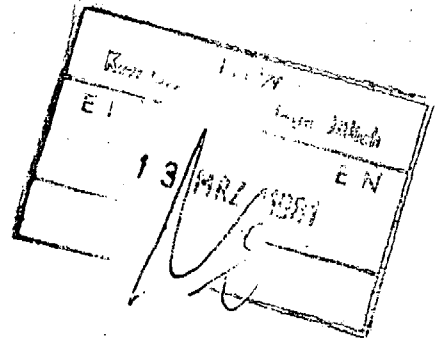




BIBLIOTHEK

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Reaktorentwicklung

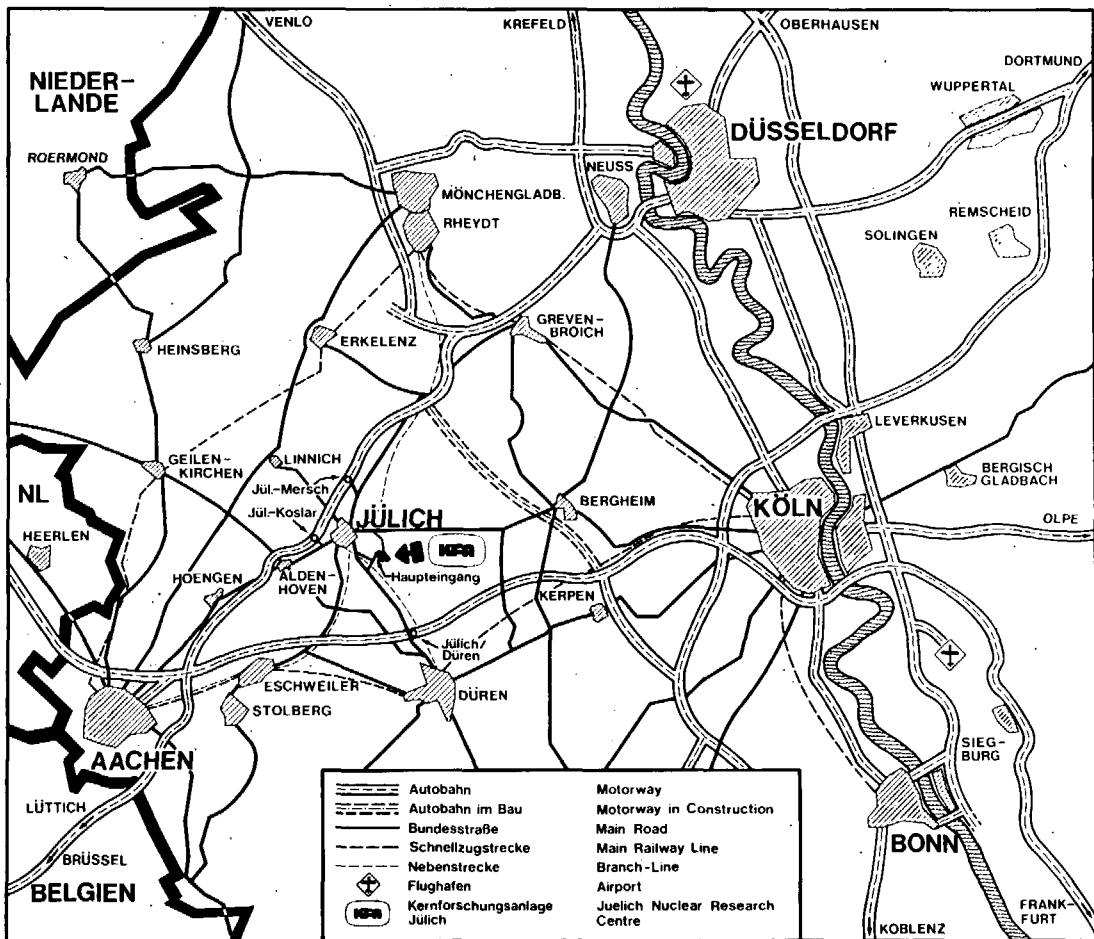


Spaltproduktverhalten -Speziell Cs-137- in HTR-TRISO-Brennstoffteilchen

von

H.-J. Allelein

Jül - 1695
Dezember 1980
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1695

Institut für Reaktorentwicklung Jül – 1695

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/611 · Telex: 833 556 kfa d

Spaltproduktverhalten -Speziell Cs-137- in HTR-TRISO-Brennstoffteilchen

von

H.-J. Allelein

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

FISSION PRODUCT BEHAVIOUR
- in particular Cs-137 -
in HTR-TRISO-COATED PARTICLE FUEL

by

H.J. Allelein

ABSTRACT

This work is performed between 1977 and 1979. The main task is to determine a temperature dependent diffusion coefficient of the fission product Cs-137 in the silicon carbide interlayer of HTR particles.

The raw material is also presented as the used measuring techniques and computer codes. The results are discussed in detail and some critical remarks are made about the efficiency of the silicon carbide interlayer to retent fission products including Ag-110m, Sr-90, and Ru-106, which temperature dependent diffusion coefficient is also been determined.

SPALTPRODUKTVERHALTEN
- speziell Cs-137 -
in HTR-TRISO-BRENNSTOFFTEILCHEN

von
H.J. Allelein

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit ist in den Jahren 1977 - 79 durchgeführt worden. Ziel ist die Bestimmung eines temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten des Spaltprodukts Cs-137 in SiC-Schichten von HTR-Brennstoffteilchen.

Der Werkstoff SiC wird ebenso vorgestellt wie die benötigten Meßtechniken und Rechenprogramme. Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert und die Wirksamkeit der SiC-Schicht als Spaltproduktbarriere unter Einbeziehung anderer Spaltprodukte wie Ag-110m, Sr-90 und Ru-106, für das ebenfalls ein temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient angegeben werden kann, kritisch beleuchtet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. EINFÜHRUNG	1-23
A EINLEITUNG	1-3
B PARTIKEL	4-7
C SILIZIUMKARBID	7-23
1. Vorbemerkung	7
2. Allgemeines über SiC	8-9
3. Herstellung von SiC	9-11
4. Eigenschaften von pyrolytischem SiC	11-13
a) Gitterstruktur und Kristallgröße	11-12
b) Stöchiometrie	12
c) Dichte	12-13
5. Einfluß der Temperatur	14-18
a) Veränderung der Dichte und der Kristallgröße durch Glühen	14
b) Oberflächenveränderung nach Glühen	15-16
c) Beziehung zwischen Oberflächenstruktur und mechanischen Größen	16-18
6. Mögliche Schadensmechanismen bei Bestrahlung	18-23
a) Unterschiedliche thermische Expansionskoeffizienten	18
b) Mangelnde Druckbeständigkeit	18-20
c) Amöbenangriff	20-21
d) SiC-Korrosion	22
e) Durch Bestrahlung erzeugte Gitterfehler und ihr Einfluß auf Expansion und thermische Leitfähigkeit	22-23

	Seite
II. GRUNDLAGEN ZUR BESTIMMUNG DES TEMPERATUR- ABHÄNGIGEN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON Cs-137 IN DER SiC-BESCHICHTUNG VON TRISO-PARTIKELN	24-58
A BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS	24-26
B DER LASER	27-40
1. Beschreibung der Apparatur	27-30
2. Intensitätsverteilung in einem Laser-gebohrten Loch	30-33
3. Anwendungsbeispiele	33-39
4. Begleitende Arbeitsgänge	39-40
C GLOHUNGEN	41-49
1. Ofen	41-43
2. Bestimmung des Wirkungsgrades	43-46
3. Kontrollversuch zur Bestimmung des Wirkungsgrades	46-48
4. Kontamination	48-49
D SLIPPER-PROGRAMMEINGABE	49-58
1. Unverändert bleibende Eingabegrößen	50-51
2. Von den Bestrahlungsexperimenten abgeleitete Eingabegrößen	52-53
3. Von der Partikelsorte abhängige Eingabegrößen	53-55
4. Vom individuellen Partikel abhängige Eingabegrößen	55-57
5. Besonderheiten der Eingabe für die Nachrechnung von Glühexperimenten	58

	Seite
III. MESSUNGEN	59-93
A VORBEMERKUNGEN	59-64
1. Anwendbarkeit der Laser-Methode für die Messung von Cs-137-Konzentrationsprofilen	59-63
a) Leistungsnachweis	59
b) Nachweisgrenze	59-61
c) Fehlerrechnung	61-63
2. Fehlerbetrachtung für die Glühprozesse und die daraus abgeleiteten "Fractional Release"-Werte	63-64
B KONZENTRATIONSPROFILE UND GLOHUNGEN	64-93
1. Statistik der durchgeführten Messungen	64-65
a) Konzentrationsprofile	64
b) Glühungen	65
2. FRJ2 - P14	65-70
3. FRJ2 - P18	70-74
4. FRJ2 - P19	74-81
5. FRJ2 - P20	81-89
6. BR2 - P15	90-93
IV. RECHNUNGEN	94-107
A NACHRECHNUNGEN DER GRUNDPROFILE UND FREISETZUNGSCHARAKTERISTIKEN	94-100
1. FRJ2 - P14	94-96
2. FRJ2 - P18	96-97
3. FRJ2 - P19	97-99
4. FRJ2 - P20	99-100
5. BR2 - P15	100
B BERECHNUNG DES FREQUENZFAKTORS UND DER AKTIVIERUNGSENERGIE FÜR DIE Cs-DIFFUSION IN DER SiC-SCHICHT	101-102

	Seite
C VERIFIKATION DES TEMEPRATURABHÄNGIGEN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN	103-107
1. Grundprofile	103-105
2. Glühprofile	105-107
 V. ANDERE SPALTPRODUKTE	 108-130
A Cs-134	108-122
1. Vorbemerkungen	108-109
2. Das Verhältnis Cs-137 zu Cs-134 bei Konzentrations- und Freisetzungsmessungen	109-116
a) FRJ2 - P19	109-110
b) FRJ2 - P20	110-111
c) BISO-Partikel	111-112
d) Einfluß des Neutronenflusses auf das Verhältnis der beiden Cs-Isotope	112-115
e) Verhältnis der Cs-Isotope in den Partikelbeschichtungen	115-116
3. Einfluß der Cs- bzw. Xe-Diffusion auf das Verhältnis der Cs-Isotope	117-122
a) Die verschiedenen Beiträge zum Gesamtinventar der Beschichtungen	117
b) Verhältnis des aus dem Kern frei- gesetzten Xe-137 zu Xe-133	118-120
c) Verhältnis der aus der Cs- bzw. Xe-Diffusion stammenden Anteile des Beschichtungsinventars	120-122
4. Anmerkungen	122
a) Zusammenhang zwischen dem Verhält- nis der Cs-Isotope und der Qualität der SiC-Schicht	122
b) Messungen des Cs-Isotopen-Verhält- nisses bei Glühungen	122

B	Ru-106	123-130
	BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN MIT HILFE DER RANDKONZENTRATION UND DER FREIGESetzten AKTIVITÄT	
	1. Einführung	123
	2. Mathematisches Modell	123-125
	3. Prinzipielle Aufbereitung der Meßwerte für das mathematische Modell	126-127
	a) Verwertung der auf PyC bezogenen Meßwerte für die SiC-Schicht	126-127
	b) Beziehungen zwischen Meßwerten und Modellgrößen	127
	4. Berechnung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten	127-130
	a) Auswertung der Partikel	127-128
	b) Least-Squares-Fit	129-130

VI. ABSCHLIESSENDE DISKUSSION 131-148

A	DER BESTIMMTE DIFFUSIONSKOEFFIZIENT DES SPALTPRODUKTS Cs-137 IN SiC-SCHICHTEN VON HOBEG-TRISO-PARTIKELN IM VERGLEICH MIT ANDEREN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN	131-136
	1. Vergleich mit Diffusionskoeffizienten für Cs-137 in PyC-Schichten	131-133
	2. Vergleich mit Diffusionskoeffizienten für andere Spaltprodukte in SiC- Schichten	133-136
B	BEZUG ZWISCHEN INFORMATIONEN AUS ATZSCHLIFF- ANALYSE UND DEN EXPERIMENTELLEN BEFUNDEN	136-142
	1. D0 576-578 t	137-140
	2. E0 561-567 t	140
	3. D0 475 kt	140-141
	4. E0 249-251 t	141
	5. Kommentar	141-142

Seite

C	REPRÄSENTATIVITÄT DER ERMITTELTEN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN	142-146
D	EIGNUNG DER TRISO-PARTIKEL FÜR EINEN ZUKÜNFTIGEN REAKTOREINSATZ	147-148

ANHÄNGE

I. EINFÜHRUNG

A EINLEITUNG

Der Weltenergiebedarf ist in den letzten Jahrzehnten sprunghaft gestiegen (1950: $2-3 \cdot 10^9$ t SKE⁺, derzeit ca. $8,8 \cdot 10^9$ t SKE). Will man den augenblicklichen Lebensstandard in den Industrieländern zumindest halten bzw. in den Ländern der sogenannten dritten und vierten Welt verbessern, so muß auf Dauer neben den Energieträgern Kohle, Erdöl, Gas und anderen auch die Kernenergie nutzbar gemacht werden. Die in letzter Zeit auch in der breiten Öffentlichkeit heftig geführten Diskussionen über den Kernenergieeinsatz zeigen den verstärkten Wunsch nach Sicherheit und Umweltfreundlichkeit. Gerade unter diesen Aspekten könnte unter den verschiedenen Kernreakortypen dem Hochtemperaturreaktor (HTR) erhöhte Bedeutung zukommen.

Die drei Versuchsreaktoren - Peach Bottom (USA), Dragon (Großbritannien) und AVR (BRD) - haben mit ihrem erfolgreichen Betrieb über jeweils etwa ein Jahrzehnt bestätigt, daß Kernkraftwerke vom HTR-Typ ein günstiges Betriebsverhalten zeigen und eine hohe Verfügbarkeit erreichen /1/.

Das hohe Sicherheitspotential des HTR beruht wesentlich auf seinen grundsätzlichen Eigenschaften:

- systembedingte Rückhaltebarrieren

Die Freisetzung von Spaltprodukten an die Umgebung bei Normalbetrieb und Auslegungstörfällen ist durch Barrieren (Abb. 1), wie das Reaktorschutzgebäude, den den Primärkreislauf umschließenden Druckbehälter, die Graphitmatrix der Brennelemente, den Kern der Brennstoffteilchen und deren Beschichtungen, auf Werte begrenzt, die weit unterhalb der gesetzlich zulässigen Grenzen liegen;

- Helium als Kühlmittel

Helium ist chemisch neutral und bleibt unter allen Betriebs- und Störfallbedingungen gasförmig;

⁺ 1 t SKE: 1 t Steinkohleneinheit, entspricht der Verbrennungsenergie von 1 t Steinkohle

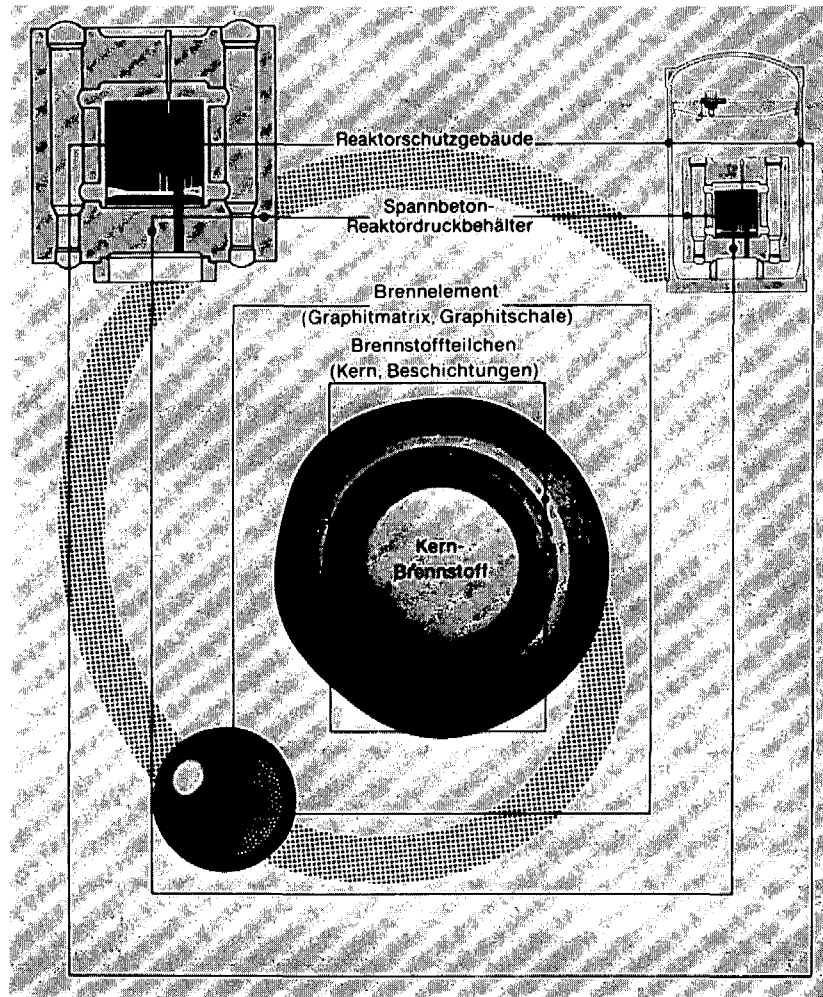


Abb. 1: Systembedingte Rückhaltebarrieren des Hochtemperaturreaktors /1/

- sichere Selbststeuerung

Während des Reaktorbetriebs stabilisiert sich die Reaktorleistung aufgrund des negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktivität beim vorgesehenen U-Th-Zyklus;

- träges Störfallverhalten

Bei einem Ausfall der Kühlsysteme wirken sich die niedrige Leistungsdichte sowie der Aufbau des Reaktorkerns, der Reflektoren und weiterer Einbauten des Primärkreislaufs aus Graphit günstig aus, da Graphit ein Werkstoff mit hoher thermischer Stabilität ist, der erst bei ca. 3500°C sublimiert, d.h. bis zu dieser Temperatur bleibt der Reaktorkern kühlfähig /1/.

Diese Arbeit soll einen ersten Beitrag zur Beurteilung der Wirksamkeit eines speziellen Gliedes in der Kette der systembedingten Rückhaltebarrieren liefern, nämlich des für künftige Reaktoreinsätze mehr und mehr in den Vordergrund tretenden TRISO-Brennstoffteilchens mit SiC-Zwischenschicht.

Wichtiges Ziel ist die Bestimmung eines Cs-137-Diffusionskoeffizienten in SiC, daneben soll möglichst systematisch das Bestrahlungsverhalten verschiedener TRISO-Partikelvarianten erfaßt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen mit dazu beitragen, zu einer gesicherten Abschätzung über die Freisetzung von Spaltprodukten auch aus TRISO-Partikeln zu gelangen.

B PARTIKEL

In der Reihe der systembedingten Rückhaltebarrieren stehen die sphärischen Brennstoffteilchen an erster Stelle. Jedes Partikel (Abb. 2) besteht aus einem Spalt- bzw. Brutstoff enthaltenden Kern, der von verschiedenen Schichten aus pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff unterschiedlicher Dichte oder zusätzlichem Siliziumkarbid umgeben ist. Der Durchmesser der Partikel variiert zwischen 0,5 und etwa 1 mm.

Bei Verwendung des Uran-Thorium-Zyklus stehen für den Einsatz des Spalt- bzw. Brutstoffs zwei Partikelkonzepte zur Verfügung:

- die Mischoxidpartikel mit einem Kern aus $(U,Th)O_2$;
- die "feed-/breed"-Partikel, bei denen hinsichtlich der Wiederaufarbeitung eine Trennung von Spalt- und Brutstoff vorgesehen ist, mit einem "feed"-Kern aus UC_2 oder UO_2 und einem "breed"-Kern aus ThO_2 /3/.

Ein "feed"-Partikel soll etwa dieselbe Menge U-235 enthalten wie ein Mischoxidpartikel, weshalb aus Gründen der hohen Leistungsdichte, der daraus resultierenden hohen Spaltprodukt-dichte und starken Wärmeentwicklung zwecks Niedrighaltung des Temperaturgradienten für das "feed"-Partikel ein kleiner Kerndurchmesser von etwa 200 μm gewählt wird. Mischoxidpartikel und Brut-Partikel sollen ein hohes Thorium-Inventar erhalten und werden daher mit einem großen Kernvolumen, d.h. einem Kern von 400 - 600 μm Durchmesser, vorgesehen /4/.

Allen Partikeln gemeinsam ist die den Kern umgebende poröse Pufferschicht. Die Aufgabe dieser bis etwa 100 μm starken Pyrokohlenstoff-(PyC) Schicht aus abgeschiedenem Azetylen (C_2H_2) besteht in der Bereitstellung von Porosität zur Aufnahme des abbrandbedingten Kernschwellens und der aus dem Kern freigesetzten Spaltprodukte. Außerdem soll die Pufferschicht das direkte Eindringen der von der Kernoberfläche durch Rückstoß (recoil) beim Spaltungsprozeß wegfliegenden Spaltfragmente in die nächst äußere Schicht verhindern.

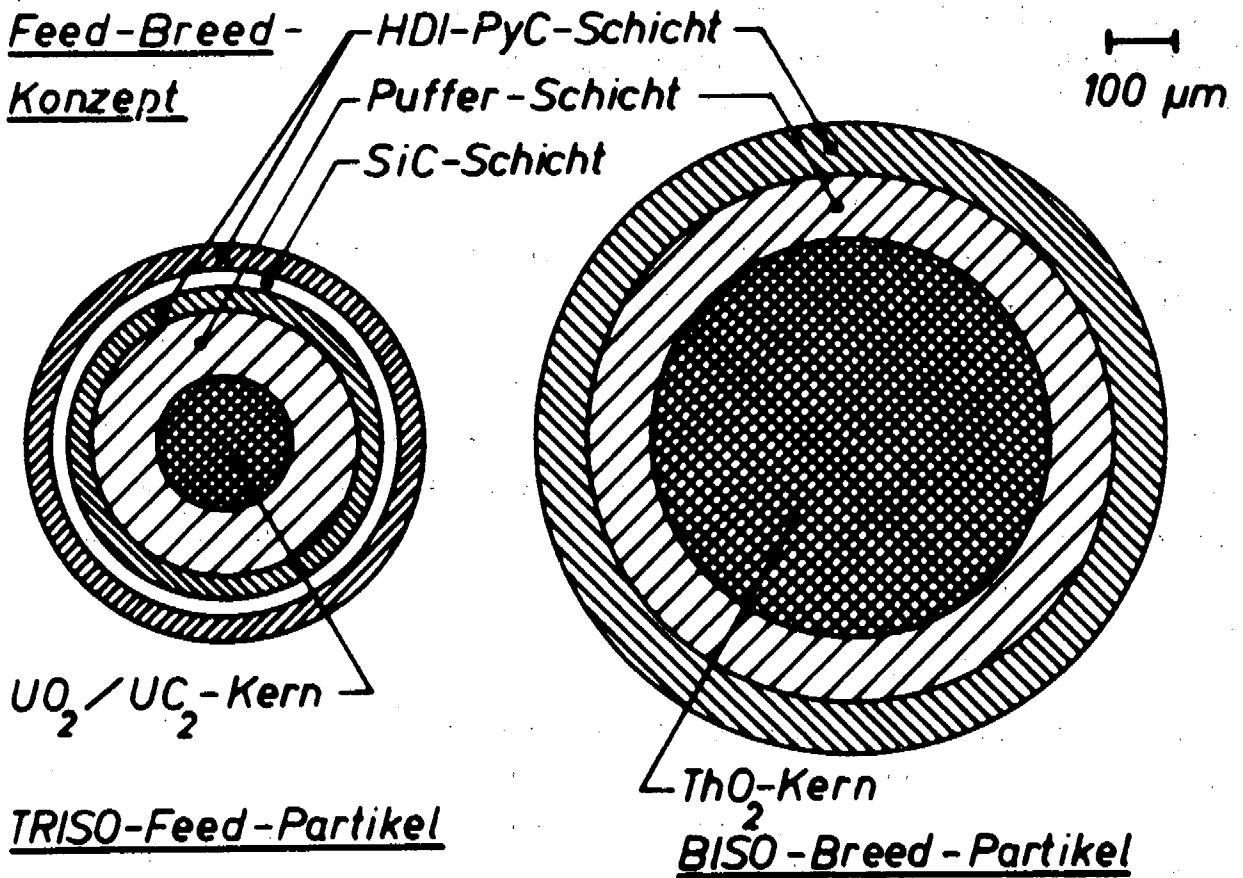


Abb. 2: Prinzipieller Partikelbau am Beispiel des "Feed-Breed"-Konzepts /2/

Auf die Pufferschicht sind eine oder mehrere PyC-Schichten hoher Dichte und Isotropie aufgebracht mit einer jeweiligen Stärke von 40 μm bis maximal etwa 100 μm . Die Aufgabe dieser Schichten besteht in einer Druckkesselfunktion für die gasförmigen Spaltprodukte und die entstehenden CO/CO₂-Gase oxidischer Kerne sowie als Diffusionsbarriere für feste Spaltprodukte.

Partikel, deren Kerne von poröser Pufferschicht und dichtem PyC umgeben sind, werden allgemein als BISO-Partikel bezeichnet (s. Abb. 2). Für zunehmende Abbrände bzw. Bestrahlungszeiten und hohe Temperaturen wird auch der dichte PyC der BISO-Partikel für einige feste Spaltprodukte wie z.B. Cäsium mehr und mehr durchlässig. Dieser Umstand macht eine weitere Diffusionsbarriere notwendig, wie sie eine zusätzliche 25 - 35 μm dicke Schicht aus Siliziumkarbid (SiC) darstellen soll. Partikel mit dieser zusätzlichen SiC-Schicht werden als TRISO-Partikel bezeichnet. TRISO-Partikel haben folgenden prinzipiellen Aufbau (s. Abb. 2): auf den Brennstoffkern und die poröse Pufferschicht folgt eine hochdichte PyC-Schicht, dann die SiC-Zwischenschicht und wiederum eine Schicht aus hochdichtem PyC.

Die für den Einsatz in den geplanten HTR-Projekten (HHT-Demonstrations- und PNP-Prototypanlage) vorgesehenen Partikel sind bis auf eine Ausnahme vom Typ TRISO /5/, was die Notwendigkeit intensiver SiC-Untersuchungen deutlich unterstreicht. Bei beiden Projekten ist an die Verwendung des Th-U-Kreislaufs mit hochangereichertem Uran (high-enriched-uranium) gedacht. Als Alternative wird derzeit der Th-U-Zyklus mit niedrigangereichertem Uran (low-enriched-uranium) weiterverfolgt. Die verschiedenen Partikelvarianten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

	H E U (Referenz)				L E U
	Variante 1	Variante 2	Variante 3		
<u>Partikeln</u>					
Kerndurchmesser (μm)	400	500	200	500	500
Kernzusammensetzung	(Th,U) O_2	(Th,U) O_2	$\text{UC}_2(\text{U-C-O})$	ThO_2	UO_2
Pufferschicht- dicke (μm)	80	90	100	90	90 - 130
Beschichtung	20 μ Seal 85 μ HTI	40 μm iLTI	35 μm SiC	35 μm oLTI	
Umhüllungsdicke (μm)	100	200	250	150	---

Tabelle 1: Für den Einsatz in geplanten HTR-Projekten in Frage kommende Partikelvarianten /5/

C SILIZIUMKARBID

1. Vorbemerkung

Die das Freisetzungsverhalten der TRISO-Partikel wesentlich beeinflussende Größe ist deren Siliziumkarbid-(SiC) Zwischenschicht. Die Kenntnis wichtiger Eigenschaften des Werkstoffs SiC ist somit Voraussetzung für das Verständnis des gesamten Partikelverhaltens.

Die Zusammenstellung wichtiger Eigenschaften soll nicht eine Ansammlung von Meßergebnissen möglichst vieler Experimente sein, sondern neben der Vorstellung des Materials ein erster Versuch, verschiedene, bei Reaktorbetrieb auftretende Einflüsse auf einige Eigenschaften aufzuzeigen. Mit der Arbeit von Price /6/ steht dem Interessenten an Zahlenmaterial eine ausführliche Sammlung zur Verfügung.

2. Allgemeines über SiC

Technisches Siliziumkarbid (Carborundum) ist wegen vorhandener Verunreinigung dunkel gefärbt, während reines SiC farblose Kristalle bildet. Es zersetzt sich erst oberhalb von 2200°C und wird von konzentrierten Säuren nicht angegriffen. Seine Härte kommt der des Diamanten nahe. SiC kristallisiert in der Struktur der Zinkblende (Abb. 3), die der Diamantstruktur nahe verwandt ist, die sowohl Kohlenstoff C als auch Silizium Si besitzen. Die SiC-Gitterkonstante beträgt $4,35 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-4} \mu\text{m}$).

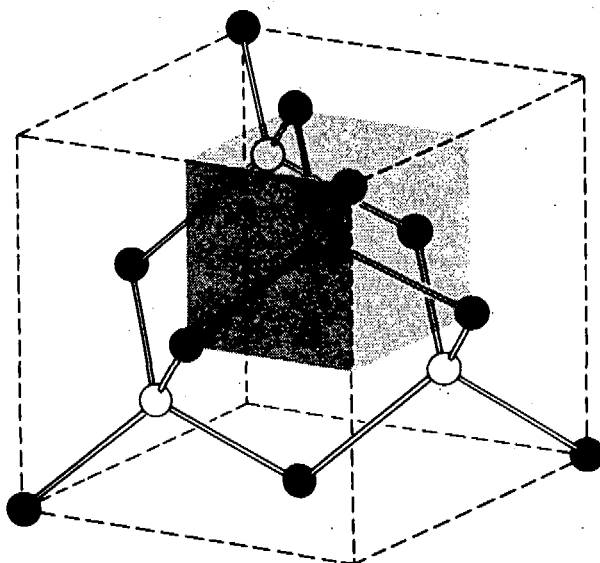


Abb. 3: Struktur der Zinkblende, in der SiC kristallisiert

Diese Kurzbeschreibung, die man in der herkömmlichen Literatur über SiC findet, zeigt bereits dessen wesentliche Vorzüge, auf Grund derer es sich für die Verwendung als Hochtemperaturwerkstoff eignet:

- seine hohe thermische Stabilität,
- seine Festigkeit, die verglichen mit Metallen bei Raumtemperatur nicht überragend ist, aber bei hohen Temperaturen nur wenig absinkt,
- seine außerordentliche Härte,
- seine verhältnismäßig geringe Wärmeausdehnung, die gute Voraussetzungen für eine ordentliche Temperaturwechselbeständigkeit bietet, und

- seine chemische Beständigkeit.

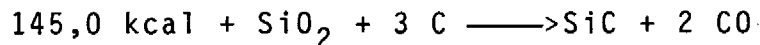
In Tabelle 2 sind einige Anwendungsbeispiele für großtechnisch produzierte SiC-Materialien auf Grund ihrer

- Heißfestigkeit (HF),
- Härte (H),
- Wärmeleitfähigkeit (WLF),
- Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) und
- chemischen Beständigkeit (chB)

zusammengestellt.

3. Herstellung von SiC

Während die Herstellung von großtechnisch verwendetem SiC relativ einfach durch Erhitzen eines Gemischs aus Quarzsand und Koks auf etwa 2000⁰ C entsprechend der endothermen Reaktion



vor sich geht, ist die Ablagerung der SiC-Schicht von TRISO-Partikeln ein kompliziertes Verfahren, von dem weitgehend die Qualität der Schicht in bezug auf Bestrahlungsverhalten abhängt. Als Quelle für SiC bei der pyrolytischen Abscheidung wurden bei früheren Experimenten Mischungen zweier Gase benutzt, wovon das eine C und das andere Si enthielt. Bei neueren Arbeiten wird eine einzelne Komponente bevorzugt, die beide Elemente enthält. Als Quellen für die pyrolytische SiC-Ablagerung seien angeführt:

- C₃H₈ (Propan) + SiH
- C₆H₅·CH₃ (Toluol) + SiCl₄
- C₆H₆ (Benzol) + SiCl₄
- CH₃SiCl₂H (Monomethylchlorosilan)
- CH₃SiCl₃ (Methyltrichlorosilan)

Bevorzugt wird heute Methyltrichlorosilan verwendet, und zwar wegen seiner Verfügbarkeit, seines bequemen Siedepunktes, seiner chemischen Stabilität und weil es eine "Ein-Komponenten-Quelle" mit Si und C in gewünschtem atomarem Verhältnis ist. Der Vorgang der Methyltrichlorosilan-Pyrolyse selbst ist noch nicht sicher gedanklich nachvollziehbar. Ein allgemein akzeptiertes Modell nimmt einfach die direkte Elimination des HCl an, um ein SiC-Monomer zu bilden, das dann an jeder verfügbaren Oberfläche polymerisiert, wobei dann entweder ein unorganisiertes mikrokristallines Wachstum oder ein epitaxiales Kristallwachstum entsprechend Konzentration und Temperatur stattfindet. Ein alternativer Mechanismus postuliert eine vollständige Trennung in einzelne Si- und C-Atome oder -Ionen, der eine direkte Rekombination an der Oberfläche folgt. Beide Erklärungen scheinen eine zu starke Vereinfachung zu sein. Die SiCl-Bindung ist stark polarisiert, was die Möglichkeit heterolytischer Spaltung möglich erscheinen läßt. In der Reaktionskette wird neben H_2 , CH_4 , SiH_4 , S_2H_4 und C_2H_6 eine komplexe Mischung hochmolekulargewichtiger Organsilano-Zusammensetzungen gebildet, die meistens kreisförmig sind. Ein derartiger komplexer Reaktionsweg hat einige Konsequenzen, die bei experimentellen Untersuchungen bestätigt worden sind: mit der Spaltung der Si-C-Bindung kann keine exakte Stöchiometrie mehr vorliegen, sie variiert entsprechend den Reaktionsbedingungen; komplexe Zwischenzustände lassen sich aus der während des Herstellungsprozesses herrschenden Atmosphäre bei hoher Gasflußrate und schnellem Abkühlen isolieren.

4. Eigenschaften von pyrolytischem SiC

a) Gitterstruktur und Kristallgröße

Entsprechend den beiden Möglichkeiten, zu einer dichtest gepackten Kugelanordnung zu gelangen, kristallisiert pyrolytisch abgeschiedenes SiC nicht nur wie großtechnisch verwendetes SiC im kubisch-flächenzentrierten Gitter der Zinkblendenstruktur als β -SiC, sondern auch im hexagonalen Gitter als α -SiC. Die Röntgenstrahlbeugung zeigt, daß der überwiegende Teil der

Ablagerung aus β -SiC besteht. Bei hohen Abscheidetemperaturen T_A ist kaum α -SiC vorhanden, bei T_A bis zu 1250°C allerdings bis zu 30%. Die Größe der Kristalle variiert von rund 100 \AA bei $T_A < 1250^\circ\text{C}$ und geringer Reaktanten-Konzentration und einigen 1000 \AA für $T_A > 1625^\circ\text{C}$.

b) Stöchiometrie

Bei $T_A < 1450^\circ\text{C}$ liegt ein Si-Überschuß von ca. 8% vor.

c) Dichte

Die Dichte der SiC-Schicht hängt sowohl von der Abscheidetemperatur als auch von der Reaktanten-Konzentration ab, wie Abb. 4 zeigt.

Die theoretische Dichte von SiC beträgt $3,217\text{ g/cm}^3$. Erfolgt die Abscheidung im Bereich $1550^\circ\text{C} - 1700^\circ\text{C}$ bei geringer CH_3SiCl -Konzentration, so kommt die Ablagerung diesem Wert recht nahe. Ist die Abscheidetemperatur kleiner als 1600°C , nimmt die Dichte ebenso wie bei Temperaturen über 1700°C ab.

Die Reaktanten-Konzentration und damit die Ablagerungsrate hat bei $T_A < 1500^\circ\text{C}$ kaum einen Einfluß auf die Dichte, reduziert diese aber bei höheren Temperaturen um so stärker.

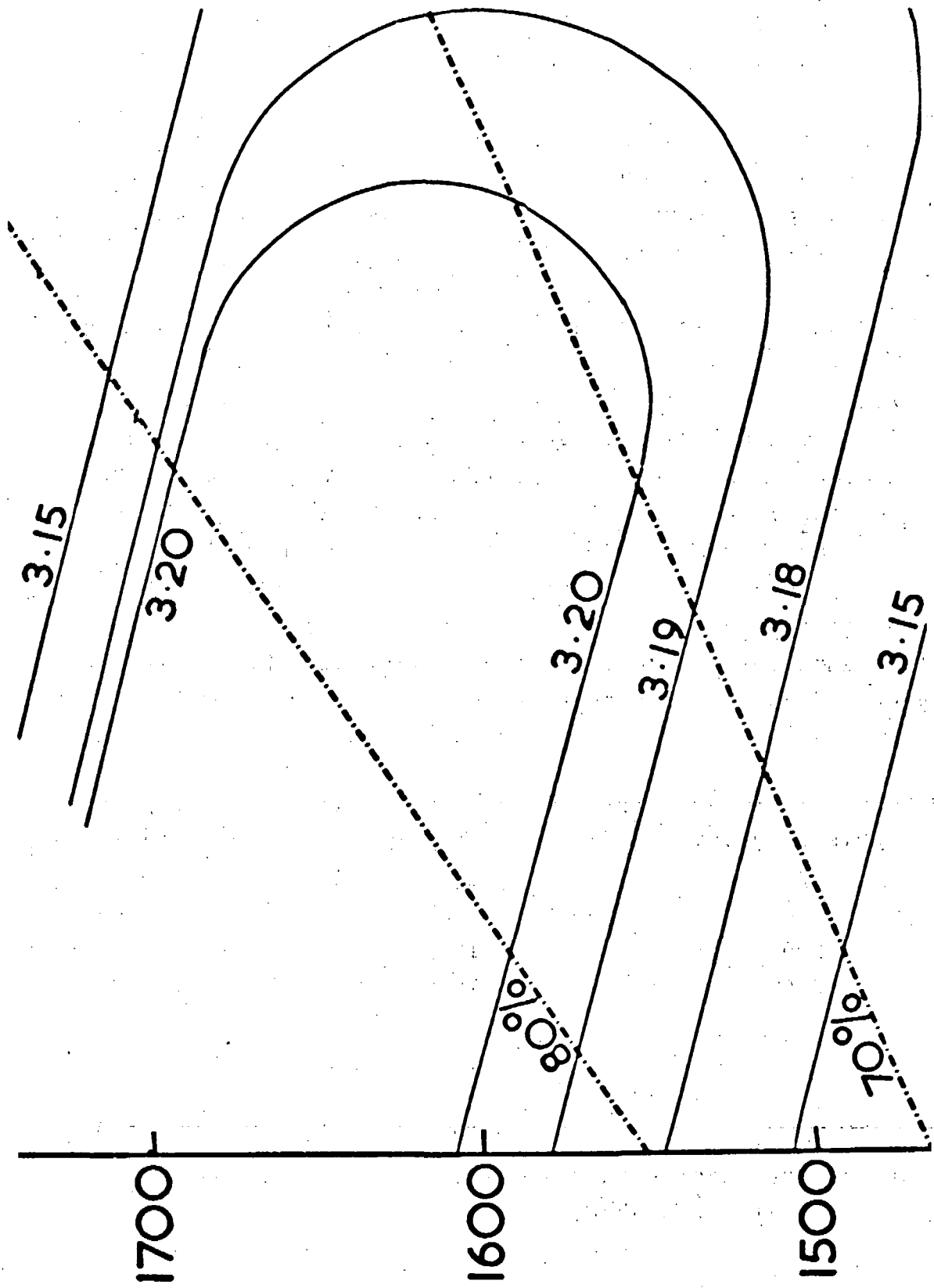


Abb. 4: SiC-Dichte in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur und Reaktanten-Konzentration

5. Einfluß der Temperatur

Da die SiC-Beschichtung der TRISO-Partikel sowohl in der Zeit, in der die äußere PyC-Schicht aufgebracht wird, als auch bei einer Hochtemperaturbehandlung vor dem Reaktoreinsatz (1800°C , 1 Std.) und natürlich während des Reaktoreinsatzes selbst recht hohen Temperaturen ausgesetzt ist, liegt es nahe, die durch Temperatureinwirkung verursachten Veränderungen einiger Eigenschaften zu untersuchen.

a) Veränderung der Dichte und der Kristallgröße durch Glühen

Der Zusammenhang zwischen der Dichte und der Kristallgröße ist an SiC-Proben untersucht worden, die auf Graphitplättchen durch die an sich nicht sehr gebräuchliche Pyrolyse von SiCl_4 und HCO_3 mit H_2 als Transportgas bei 1200°C abgeschieden wurden. Diese Proben wurden über verschiedene Zeitspannen bei 1600°C geglüht. Die Veränderung der Kristallgröße und der Dichte der Proben zeigt Tabelle 3.

Mit zunehmender Glühzeit nimmt die Kristallgröße bis zu einem Faktor 2,5 zu, was die Abnahme der Dichte zur Folge hat.

Kristallgröße [Å]	Dichte [g·cm ⁻³]	Glühzeit [h]
200	3,19	--
380	3,18	50
470	3,18	264
490	3,17	696
500	3,17	1246

Tab. 3: Veränderung der Kristallgröße und der Dichte mit der Glühzeit

b) Oberflächenveränderung nach Glühen

SiC-Proben sind eine Stunde lang bei 2100°C gegläht worden. Obwohl das Experiment mit 2100°C um mindestens 500°C höher liegt als die SiC-Pyrolyse, sind die Ergebnisse bezüglich der Oberflächenstruktur repräsentativ, da diese von einem unter anderer Fragestellung durchgeführten Experiment bestätigt werden, bei dem SiC-Proben bei 1600°C 50 Stunden lang gegläht wurden. Bei nicht geglähtem SiC sieht man eine feine, stark verzweigte Struktur entlang der Ablagerungsrichtung. Das bei tiefen Temperaturen abgeschiedene SiC zeigt die Riefenstruktur ausgeprägter als das bei höheren Temperaturen abgeschiedene SiC, dessen Kristalle recht kompakt angeordnet sind. Abb. 5 bestätigt dies an Proben, die bei 1250°C und 1750°C aus Methyltrichlorosilan abgeschieden worden sind.

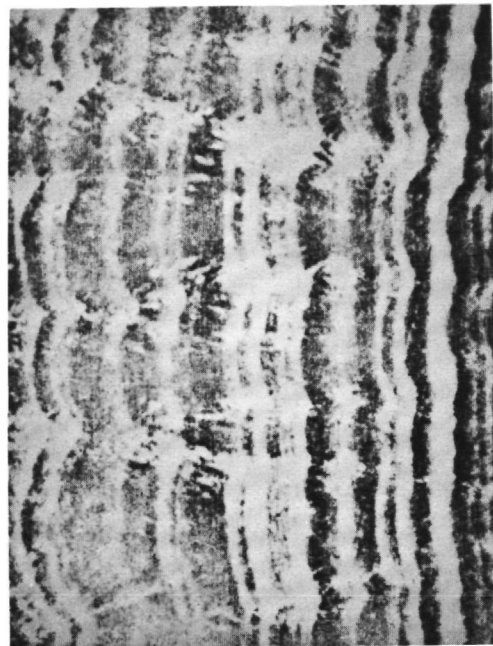
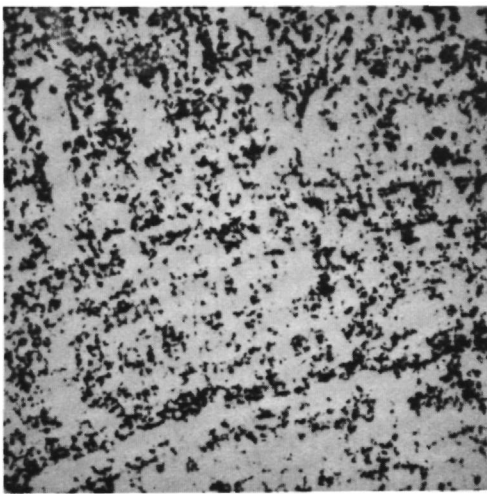


Abb. 5: SiC-Proben vor Glühen
 links: $T_A = 1750^{\circ}\text{C}$;
 rechts: $T_A = 1250^{\circ}\text{C}$

Abb. 6 zeigt dazu im Vergleich die Oberflächenstruktur adäquater Proben nach dem Glühvorgang. Bei den bei 1250°C abgeschiedenen Proben ist die vor dem Glühen vorhandene durchgehende geriefte Oberfläche durch eine hochporöse Ansammlung großer Kristalle ersetzt, während bei den bei 1750°C abgeschiedenen Proben Rekristallisation zu erkennen ist.

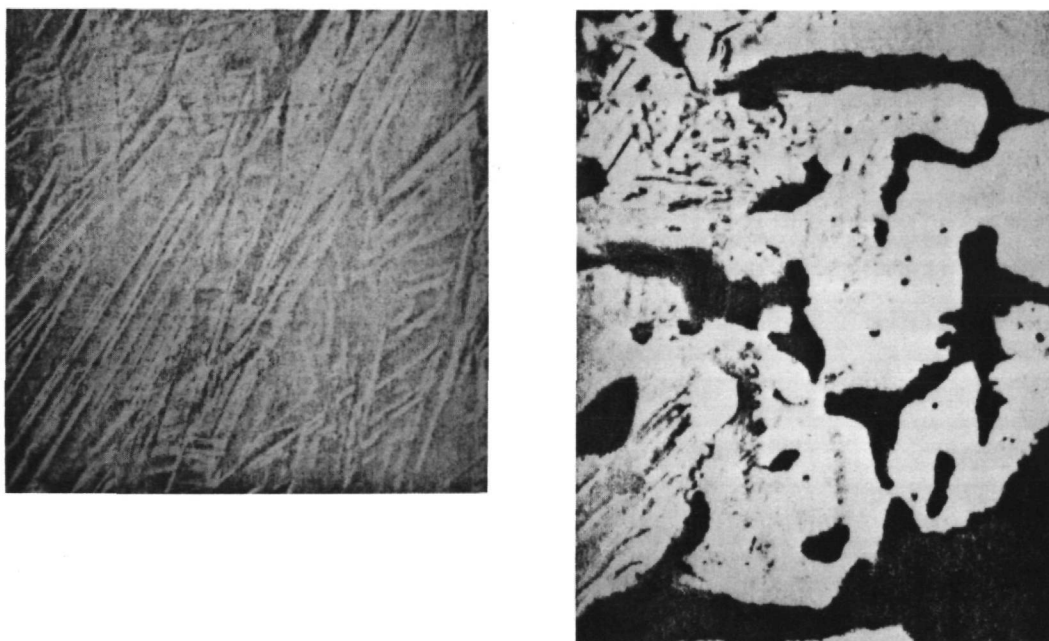


Abb. 6: SiC-Proben nach Glühen
 links: $T_A = 1750^{\circ}\text{C}$;
 rechts: $T_A = 1250^{\circ}\text{C}$

c) Beziehung zwischen Oberflächenstruktur und mechanischen Größen

Die Analyse von Festigkeitsdaten zeigt, daß ein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Glätte der äußeren Oberfläche von SiC-Beschichtungen besteht. Beschichtungen, die im keramographischen Schnitt eine glatte äußere Oberfläche haben, die frei von Vertiefungen und Auswüchsen ist, erreichen mehr als doppelt so hohe Werte als diejenigen mit einer weniger regelmäßigen äußeren Oberfläche.

An den bereits im vorigen Abschnitt beschriebenen SiC-Proben ist bei 1600°C auch die Veränderung der Biegespannung und des Elastizitätsmoduls als Funktion der Glühzeit untersucht worden.

Abb. 7 zeigt, daß sowohl die Biegespannung als auch der Elastizitätsmodul mit der Glühzeit schnell auf den jeweiligen Maximalwert anwachsen und dann allmählich abfallen. Mit der Dauer der Glühung ist auch eine Veränderung der Oberfläche zu beobachten: die zunächst feine, stark verzweigte Struktur entlang der Ablagerungsrichtung ist nach 50 Stunden Glühzeit einer teilweisen Rekristallisation neuer großer Kristalle gewichen. Nach 264 Stunden ist die stark verzweigte Struktur nur noch schwach sichtbar, aber nicht vollständig verschwunden. Mit Anwachsen der Glühzeit über 264 Stunden hinaus wird keine weitere Strukturänderung beobachtet.

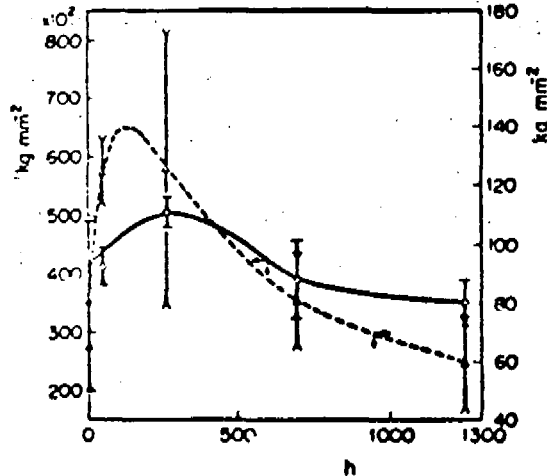


Abb. 7: Biegespannung und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Glühzeit

Als Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen Biegespannung, E-Modul und Oberflächenstruktur zu erklären, wird angenommen, daß die größeren neuen Kristalle der Ausdehnung von Brüchen

entlang der verzweigten Struktur vorbeugen und ein Anwachsen der Spannungsfestigkeit verursachen. Die den Maxima folgende Abnahme könnte durch die durch Verdampfen von überschüssigem Si verursachte Porosität erklärt werden.

6. Mögliche Schadensmechanismen bei Bestrahlung

Das als Beschichtung der TRISO-Partikel im Reaktor eingesetzte SiC unterliegt verschiedenen bestrahlungsspezifischen Einflüssen. Diese können wiederum Veränderungen des SiC bewirken, die zum Versagen des Partikels als Spaltproduktbarriere führen. Auf die wesentlichsten bekannten Versagensmechanismen wird im folgenden kurz eingegangen.

a) Unterschiedliche thermische Expansionskoeffizienten

Eine Ursache für das Versagen nicht nur von Partikeln des Types TRISO ist die auch schon während des Herstellungsprozesses stattfindende mechanische Wechselwirkung von Kern und den verschiedenen Beschichtungen. Die thermischen Expansionskoeffizienten von dichtem PyC und SiC sind ähnlich, aber etwa um einen Faktor 2 kleiner als die von Uranoxid oder Urancarbid. Dieses Mißverhältnis in der thermischen Ausdehnung kann zu hohen Spannungen in den Beschichtungen führen.

b) Mangelnde Druckbeständigkeit

Als Folge des Aufbaus eines inneren Gasdrucks mit wachsendem Abbrand bauen sich in den Beschichtungen beachtliche Spannungen auf. Dadurch machen sich Anisotropien und Inhomogenitäten der Beschichtungen ungünstig bemerkbar. Im Prinzip läßt sich dieser Problembereich durch Spannungsmodelle beschreiben, aber Datenunsicherheiten und auch einige notwendige rechnerische Näherungen machen Modellrechnungen recht unsicher.

Mit Hilfe eines wohl allgemein anerkannten Computer-Programms sind die Spannungs- und Dimensionsänderungen der Beschichtungen während eines Reaktoreinsatzes bei 950⁰ C berechnet worden. Die in Abb. 8 dargestellten Resultate zeigen sehr deutlich den Einfluß der SiC-Schicht.

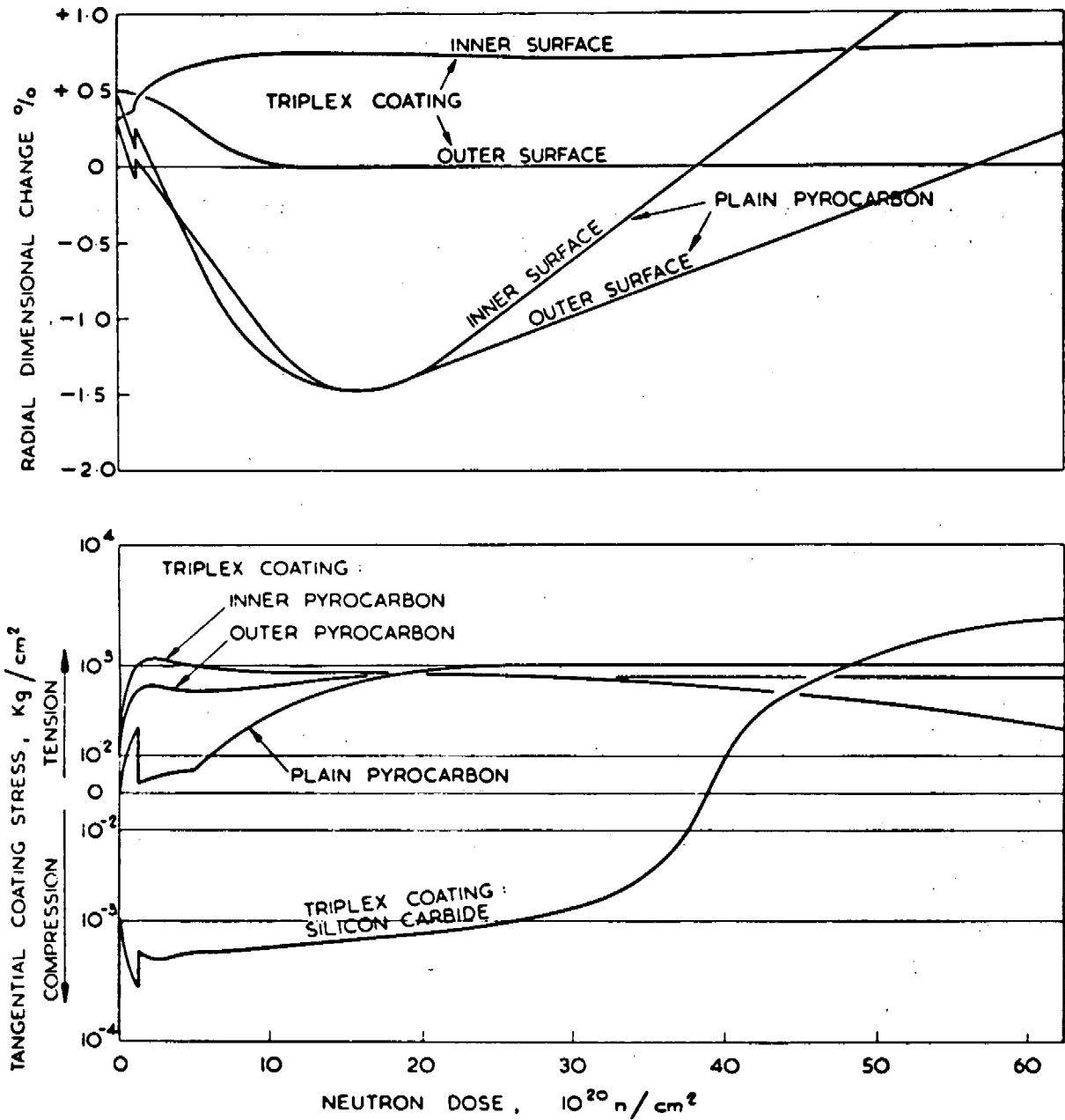


Abb. 8: Spannungs- und Dimensionsänderung in Abhängigkeit der Fluenz

Die Dimensionsstabilität der TRISO-Partikel zeigt deutliche Vorteile gegenüber den BISO-Partikeln bei steigender Neutronendosis und damit verbundenem höheren Abbrand. Ursache dafür ist die SiC-Schicht, die die Hauptlast der Spannung trägt und bei einer Neutronendosis von rund $3,5 \cdot 10^{21}$ n/cm² einer starken Änderung der tangentialen Spannung unterworfen ist. Diese Aussage der Modellrechnung steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, nach denen der Einfluß von Neutronenstrahlung auf die Spannungsfestigkeit und den Elastizitätsmodul pyrolytischen SiCs bis zu einer Neutronendosis von $2,8 \cdot 10^{21}$ n/cm² bei 1030° C vernachlässigbar ist.

Voraussetzung für die Fähigkeit, hohen inneren Drücken zu widerstehen, ist die SiC-Abscheidung auf geometrisch einwandfreie Substrate.

c) Amöbenangriff

Im Inneren oxidischer Partikel entsteht beim Abbrand des Brennstoffes freier Sauerstoff, der zur Bildung eines CO/CO₂-Gasgemisches führt. Unter dem Einfluß eines Temperaturgradienten transportiert dieses Gemisch den Kohlenstoff, den der Kern enthält, von der heißeren zur kühleren Seite des Partikels. In dem Maße wie der Kohlenstoff von der heißeren Seite wegtransportiert wird, kann der Kern in den freien Raum nachstoßen. Auch die SiC-Schicht kann diesen Prozeß nicht aufhalten, sondern wird ebenfalls zerstört (Abb. 9).

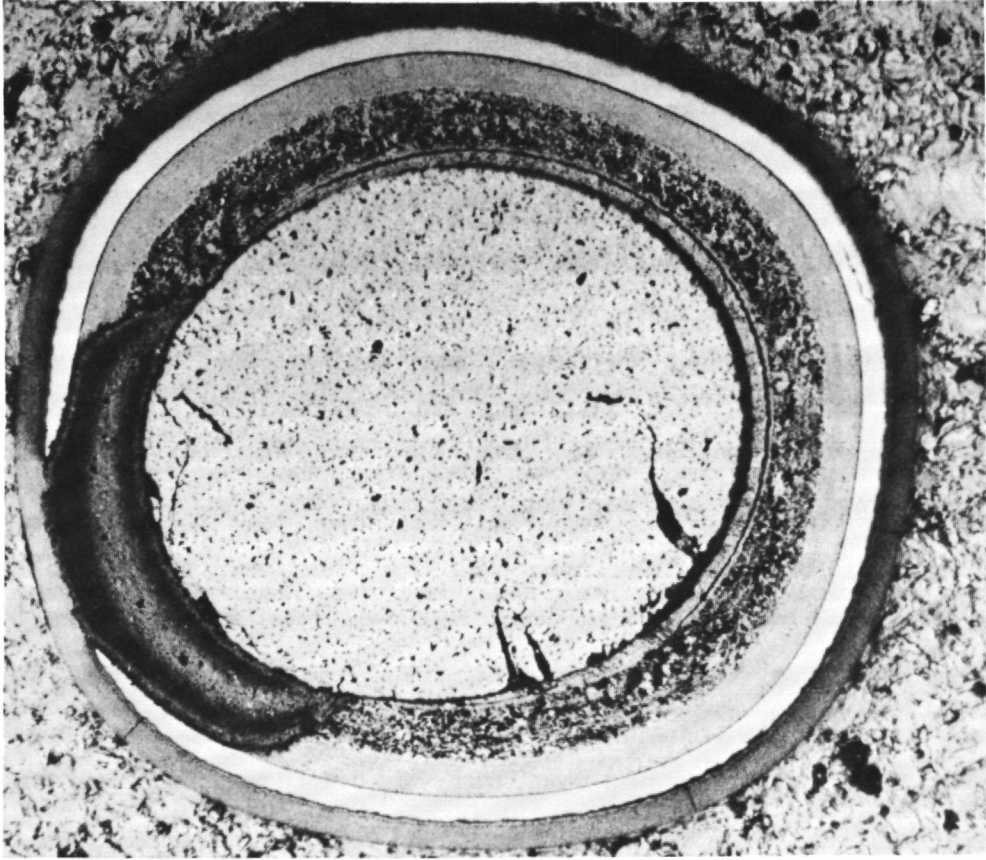


Abb. 9: Durch Amöbeneffekt zerstörtes Partikel

d) SiC-Korrosion

In karbidischem Brennstoff wird Korrosion durch Lanthaniden-Spaltprodukte festgestellt, die durch die innere PyC-Schicht in Form von Karbiden diffundieren. Die chemische Bindung der Lanthaniden-Karbide scheint relativ schwach zu sein, so daß eine Reaktion der Lanthanide mit SiC unter Silizid-Bildung vonstatten gehen kann. Im allgemeinen wird dieser Korrosionsvorgang in oxidischem Brennstoff nicht beobachtet, da die Lanthaniden in den Kernen - augenscheinlich als stabile Oxide - zurückgehalten werden.

Die SiC-Korrosion in oxidischem Brennstoff wird durch die Oxidation der SiC-Schicht durch ein CO/CO₂-Gemisch erklärt, das auch am bereits erwähnten Amöbenangriff beteiligt ist. Eine neuere Arbeit macht für die SiC-Korrosion in oxidischen und karbidischen Partikeln die Anwesenheit von Chlor verantwortlich. Bei der Ablagerung der SiC-Schicht durch Pyrolyse von CH₃SiCl₃ werden größere Mengen kurzlebiger Chlorverbindungen produziert, die durch die mehr oder weniger permeable PyC-Schicht in das Partikelinnere gelangen können. Das bei Bestrahlungsbeginn vorhandene Chlor verbindet sich mit wachsendem Abbrand zu den chemisch recht stabilen Chloriden der Seltenen Erden, der Alkalimetalle und des Zirkons. Diese flüchtigen Verbindungen können entlang eines Temperaturgradienten durch die PyC-Schicht bis zur SiC-Schicht gelangen und diese korrodieren. Für diesen Korrosionsmechanismus spricht, daß man an der kühlen Seite der inneren SiC-Oberfläche eine Anhäufung von Spaltprodukten nachweisen konnte.

e) Durch Bestrahlung erzeugte Gitterfehler und ihr Einfluß auf Expansion und thermische Leitfähigkeit

In unter 1000⁰ C bestrahltem SiC wird durch die Bestrahlung eine Schädigung durch fortlaufende Erzeugung von Zwischengitteratomen und Leerstellen verursacht, während durch thermische Aktivierung ihre Rekombination bewirkt wird. Weil die Dilatation um ein Zwischengitteratom größer als die Relaxation um eine Leerstelle ist, ist eine Expansion des Gitters und damit der

gesamten Probe die Folge. Sättigung in der Ausdehnung liegt vor, wenn die Rekombinationsrate gleich der Produktionsrate von Zwischengitteratomen und Leerstellen ist. Bei hohen Dosen sind die Fehlstellen in Form von Ketten angeordnet.

Steigen die Bestrahlungstemperaturen über 1000°C , geht ein radikaler Wechsel in der Art der SiC-Schädigung vonstatten.

Es bilden sich Lücken, deren mittlere Durchmesser je nach Bestrahlungsbedingungen 3,5 - 8,4 nm [$1\text{ nm} = 10\text{ \AA}$] erreichen.

Man kann Lücken als dreidimensionale Leerstellenanhäufungen ansehen, die scheinbar eine bevorzugte stabile Konfiguration für Leerstellen darstellen. Als Folge der Lückenbildung werden SiC-Proben mit wachsender Dosis größer, wobei Änderungen der Gitterparameter vernachlässigbar gering sind. Eine Sättigung der Expansion wird nicht beobachtet. Lineare Expansion bis zu 0,5% wurde bei Proben beobachtet, die einer Dosis bis zu $5 \cdot 10^{25}\text{ n/m}^2$ ausgesetzt waren.

Die thermische Leitfähigkeit von SiC wird überwiegend durch Phononentransport bewirkt. Die oben beschriebenen, durch Bestrahlung verursachten Gitterfehler sind effektive Streuzentren für Phononen. Als Folge davon ist die thermische Leitfähigkeit nach Bestrahlung wesentlich kleiner, von 30 - 70 $\text{W/m}^{\circ}\text{K}$ im unbestrahlten Zustand sinkt sie nach Bestrahlung bei 1100°C auf $18\text{ W/m}^{\circ}\text{K}$.

II. GRUNDLAGEN ZUR BESTIMMUNG DES TEMPERATURABHÄNGIGEN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON CS-137 IN DER SiC- BESCHICHTUNG VON TRISO-PARTIKELN

A BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Das in diesem Abschnitt beschriebene Verfahren der Bestimmung des Cs-137-Diffusionskoeffizienten in der Siliziumkarbidschicht von TRISO-Partikeln ist - bis auf einige spezifische, von Isotop und Material abhängigen Abweichungen - charakteristisch für die im Institut für Reaktorentwicklung etablierte Vorgehensweise /17/. Das Verfahren läßt sich in drei große Abschnitte gliedern:

- die experimentelle Datengewinnung,
- die Nachrechnungen und
- die Verifikation und Beurteilung der gewonnenen Resultate.

Zur experimentellen Datengewinnung:

Zum einen wird mit der in Abschnitt II B näher erläuterten Laserbohrtechnik die Cs-137-Konzentration in Abhängigkeit des Partikelradius bestimmt, zum anderen werden Partikel zwischen etwa 800 und 1700⁰ C isotherm geglüht und die Partikelfreisetzung in Abhängigkeit der Glühzeit gemessen (Abschnitt II C).

Zu den Nachrechnungen:

Sowohl die Nachrechnungen der Profile als auch der Freisetzungen erfolgen mit dem für diese Belange in der KFA-Jülich entwickelten Rechenprogramm SLIPPER (Abschnitt II D). Bei der Profilmachrechnung ist das Ziel, das gemessene Konzentrationsprofil mit dem berechneten in möglichst gute Übereinstimmung zu bringen, wohingegen dies bei den Freisetzungsrechnungen mit gemessener und berechneter Freisetzung geschehen soll. Für die Programmeingabe werden die jeweiligen experimentellen Fakten zugrunde gelegt. Für die Diffusionskoeffizienten des Kerns, des Puffers und der Pyrokohlenstoffschichten werden sowohl für den Frequenzfaktor als auch für die Aktivierungsenergie Standard-

werte benutzt, die in einem gewissen vorgegebenen und notwendigen Rahmen den experimentellen Gegebenheiten angepaßt werden. Der einzige freie Parameter zur Anpassung der Rechnungen an die entsprechenden Messungen ist der effektive Diffusionskoeffizient der SiC-Schicht.

Als Ergebnis der Freisetzungsnachrechnungen auf der Basis der nachgerechneten Grundprofile - Profile von Partikeln, die nach ihrem Einsatz in einem Bestrahlungsexperiment nicht zusätzlich geglüht worden sind - erhält man effektive Diffusionskoeffizienten zu einer zugehörigen Temperatur. Diese Werte werden mit dem routinemäßig benutzten Programm ARRHFIT /18/ in einem Arrheniusdiagramm dargestellt und für einen "least squares fit" herangezogen, dessen Ergebnis Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie für die Cs-137-Diffusion in der SiC-Schicht sind.

Zur Verifikation und Beurteilung der gewonnenen Resultate:

Die Verifikation der gewonnenen Diffusionsdaten geschieht ebenfalls mit Hilfe von Nachrechnungen mit dem Programm SLIPPER. Es werden sowohl die bereits erwähnten Grundprofile als auch Glühprofile - Profile von Partikeln, die nach ihrem Einsatz in einem Bestrahlungsexperiment zusätzlich isotherm geglüht worden sind - mit den entsprechenden, bereits bei den vorhergegangenen Rechnungen erstellten Programmeingaben nachgerechnet. Im Gegensatz zu den früheren Rechnungen wird für die SiC-Schicht kein frei variabler effektiver Diffusionskoeffizient verwendet, sondern die gefundenen Werte für Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie. Grundlage für die Beurteilung dieser neuen Werte ist das Maß der Obereinstimmung der Messungen und Rechnungen, sowohl in bezug auf die Profile als auch die Freisetzungen.

Das gesamte, kurz umrissene Verfahren ist zur Verdeutlichung als Diagramm in Abb. 10 schematisch dargestellt.

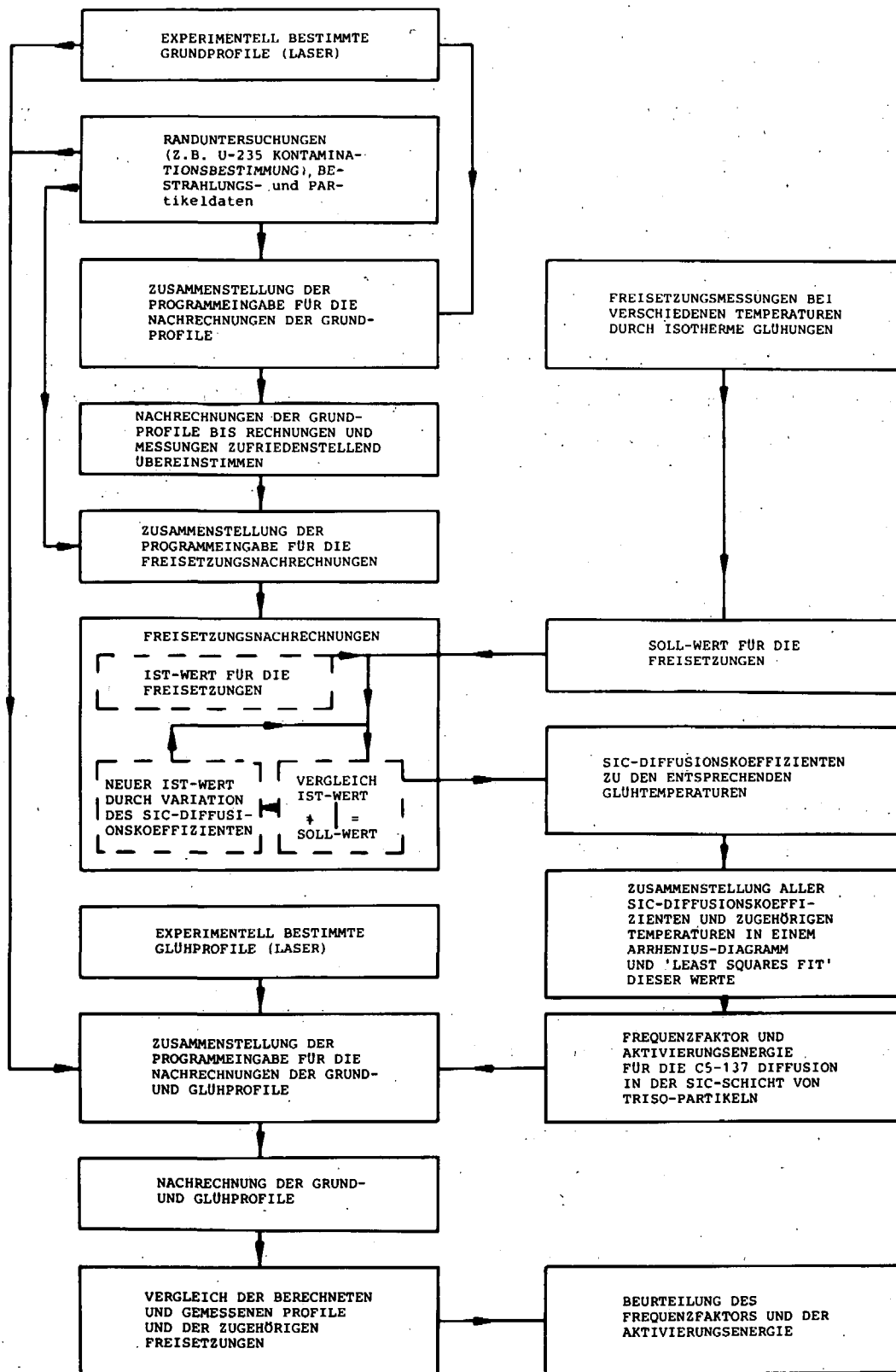


Abb. 10: Verfahren zur Bestimmung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten

B DER LASER

Die Möglichkeit, Konzentrationsprofile in der SiC-Schicht der TRISO-Partikel ohne verfälschenden Einfluß der Temperatur während der Messung (wie z.B. bei Verfahren, bei denen Schmelzen verwendet werden /19/) zu bestimmen, ist erst seit der Entwicklung eines speziellen Laser-Systems gegeben. Die Apparatur und die dazugehörige Physik sind in der Arbeit von Max /20/ ausführlich beschrieben worden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle nur auf die für das weitere Verständnis notwendigen Fakten und einige Ergänzungen zu /20/ eingegangen.

Die für diese Arbeit genutzte Möglichkeit, Spaltprodukt-Konzentrationsprofile zu messen, stellt bei weitem nicht die einzige Gelegenheit für einen Einsatz der Laser-Apparatur dar. Die Möglichkeit, Proben für die Analyse α -Teilchen emittierender Isotope in bestrahltem HTR-Brennstoff herzustellen, wird in /21/ beschrieben; in /22/ wird ein zusammenhängender Überblick über die Apparatur, das Entstehen tiefer Bohrlöcher sowie über serienmäßig durchgeführte Arbeiten gegeben.

1. Beschreibung der Apparatur

Das Laser-System (Abb. 11) ist in modularer Bauweise erstellt, so daß jede optische oder elektronische Komponente relativ leicht ausgetauscht werden kann.

Das System besitzt einen 4-Niveau-Festkörperkristall aus Yttrium-Aluminium-Granat, dotiert mit Neodym (Nd^{3+} : YAG). Die Wellenlänge des Laserstrahls beträgt $1.06 \mu\text{m}$. Der Kristall ist zusammen mit der Blitzlampe in jeweils einer Brennpunktlinie einer hochreflektierenden Kavität mit elliptischem Querschnitt (Abb. 12) fixiert.

Der Laserstrahl wird in Richtung des Kristalls emittiert, also senkrecht zu der in Abb. 12 gezeigten Ebene. Der Kristall und die Blitzlampe sind von optisch transparenten Leitungen umgeben, in denen nahezu ionenfreies Kühlwasser fließt. So bleibt die Oberflächentemperatur des Kristalls gleichmäßig konstant, und

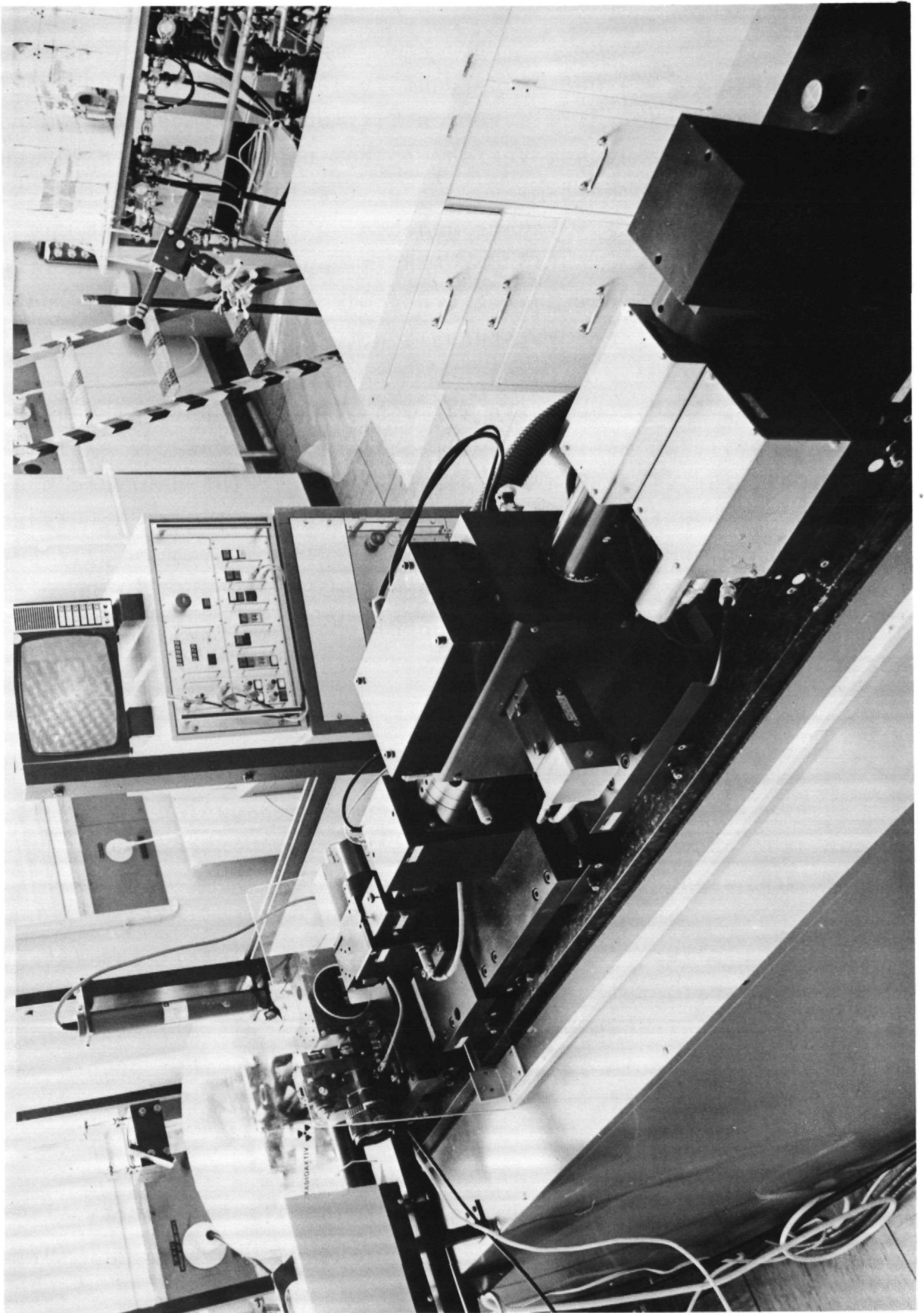


Abb. 11: Ansicht der Laser-Anlage

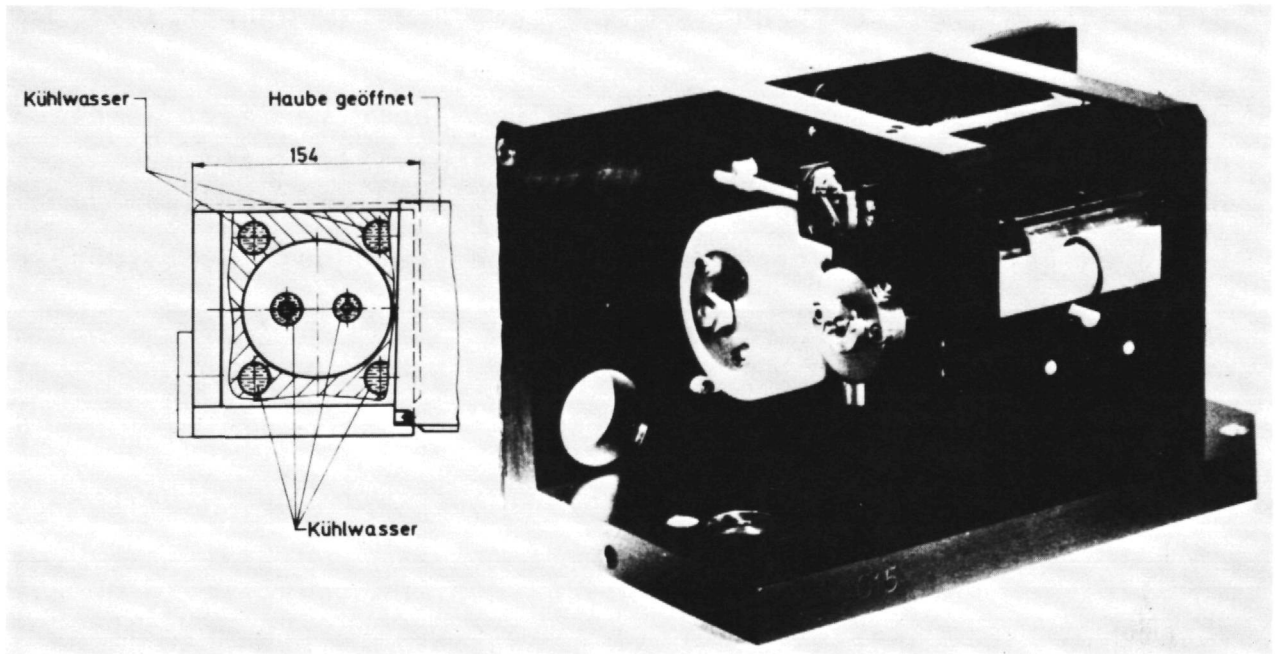


Abb. 12: Querschnitt der Kavität /22/
 links: schematisch, rechts: photographiert
 linke Brennlinie: Blitzlampe,
 rechte Brennlinie: Laserstab

thermische Deformationen werden auf ein Minimum reduziert. Diese Deformationen haben ihren Ursprung in der nicht homogenen Ausleuchtung des Kristalls. Die Anregung höherer transversaler Moden wird durch die Kühlung weitgehend verhindert. In der reinen TEM_{00} -Mode arbeitend, erfüllt der "Fabry-Perot-Resonator" sehr gut die Forderung nach geringer Halbwertsbreite des Pulses (30 - 50 ns), Unterdrückung axialer und radialer Moden und guter Reproduzierbarkeit der Pulse in einem großen Energiebereich. Der "Fabry-Perot-Resonator" ist durch zwei ebene Spiegel begrenzt, die in der Anfangszeit des Betriebes 60 bzw. 99,5% des Laserstrahls reflektierten, jetzt aber nach einigen Einstellungsveränderungen für den Dauerbetrieb jeweils nur noch 60%. Der Resonator wird durch einen elektro-optischen Schalter ("Q-Switch") und einen "Brewster-Polarisator" so ge-

schaltet, daß nur ein räumlich und zeitlich gaußförmiger Laserpuls bei jedem Pumpuls der Blitzlampe emittiert wird. Die emittierten Laserpulse werden optimal reproduziert, wenn die Blitzlampe mit einer Frequenz von 5 oder 6 Hertz arbeitet.

Die Pulsenergie kann von 10^{-7} bis $3 \cdot 10^{-3}$ Joule variiert werden. Die maximale Leistungsdichte liegt bei etwa 10^{11} Watt/cm². Die Pulsenergie läßt sich mit Hilfe verschiedener Filterkombinationen und geeigneter zeitlicher Ansteuerung des "Q-Switchs" stufenlos regeln.

Die Resonatorseite des Systems ist vom Arbeitsbereich durch einen elektro-mechanischen Schalter getrennt. So ist es möglich, daß der Resonator weiterarbeiten kann, auch wenn der Arbeitsbereich frei von Laserpulsen sein soll, z.B. wenn die Probe in eine neue Position gebracht werden muß. Der Laserstrahl wird mit Hilfe eines Objektivs auf die präparierte Probenoberfläche (siehe hierzu II B 3) fokussiert. Die Probe befindet sich in einer Vakuumkammer in einer x-y-r-ψ-Positioniervorrichtung. Jeder Punkt der Oberfläche kann mit einer lokalen Auflösung von $\pm 1 \mu\text{m}$ erreicht werden. Bevor der Laserstrahl die Probenoberfläche trifft, durchdringt er eine Glasplatte, die als Sammelvorrichtung des verdampften Materials dient, das anschließend spektrometrisch untersucht wird. Die Probenoberfläche wird durch einen He-Ne-Laser ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) beleuchtet, so daß die Oberfläche mit Hilfe einer Fernsehkamera und eines Monitors beobachtet werden kann.

2. Intensitätsverteilung in einem Laser-gebohrten Loch

Um zu ausreichendem Materialabtrag von der zu untersuchenden Probe für die anschließenden spektrometrischen Untersuchungen zu gelangen, ist es unerläßlich, Löcher mit einer derartigen Tiefe zu bohren, die nur durch eine größere Anzahl Laserpulse (SiC-Schicht: bis zu 120 Pulsen pro Loch) auf ein und dieselbe Stelle der Probe zu erreichen ist.

Während die ersten auf die ebene Oberfläche einer keramischen Probe fallenden Pulse zur Ausbildung einer Art Mulde führen, die wegen des Profils des einfallenden Strahls bereits den nahezu unverändert bleibenden Lochdurchmesser besitzt, bewirken die nachfolgenden Pulse ein Anwachsen der Lochtiefe. Dieses Anwachsen der Lochtiefe läßt sich durch den geometrischen Einfluß des bereits ausgebildeten Bohrlochs auf den einfallenden Strahl erklären.

Der einfallende Laserstrahl fällt auf ein Flächenelement dF_1 der Lochwandung (Abb. 13 linke Seite). Man kann die Reflexionskoeffizienten mit Hilfe der "Fresnel-Gleichungen" berechnen, so daß man die Leistungsdichte des in dF_1 absorbierten bzw. reflektierten Teils des einfallenden Strahls angeben kann /23/.

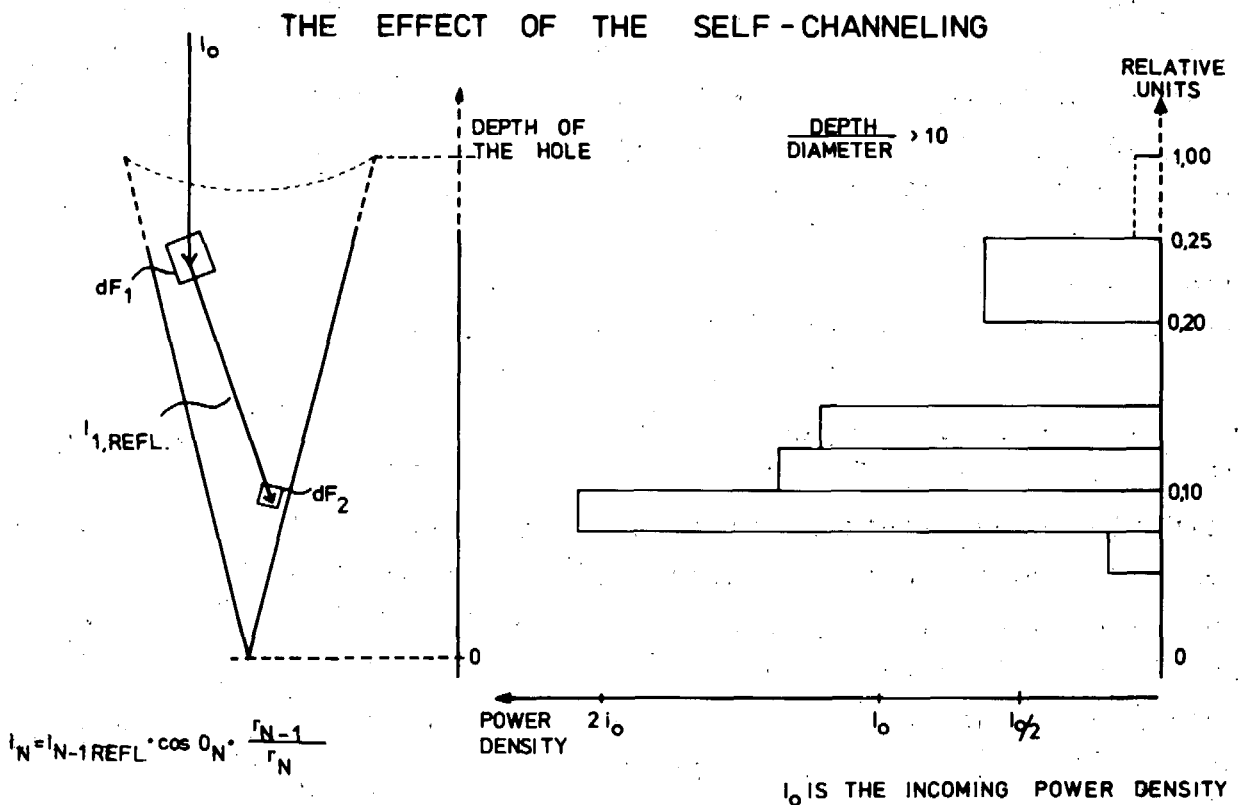


Abb. 13: links: Vereinfachte Darstellung der Reflexion eines Strahls in einem bereits ausgebildeten Loch
rechts: Verteilung der Leistungsdichte in einem Bohrloch für einen einfallenden Strahl, der sich durch eine zeitliche δ -Funktion und eine räumlich zirkuläre δ -Funktion beschreiben läßt

Der reflektierte Teil des Strahls fällt in ein tieferes Flächenelement dF_2 entsprechend den allgemein bekannten Reflexionsbedingungen. Unter Berücksichtigung der Verhältnisse der Flächen, die nacheinander vom betrachteten Strahl getroffen werden, erhält man für die Leistungsdichte des in das Flächenelement dF_N reflektierten Strahls:

$$I_N = I_{N-1, \text{ refl.}} \cdot \cos \phi_N \cdot \frac{r_{N-1}}{r_N}$$

Dabei ist $I_{N-1, \text{ refl.}}$ der vom Flächenelement dF_{N-1} reflektierte Teilstrahl, ϕ_N der Winkel, unter dem der Strahl das Flächenelement dF_N trifft, und r_{N-1} bzw. r_N die zu dF_{N-1} bzw. dF_N gehörenden Radien.

Der durch die Geometrie verursachte Einfluß wird an einem einfachen Modell verdeutlicht: ein durch eine zeitliche δ -Funktion und eine räumlich zirkulare δ -Funktion beschriebener Strahl fällt in ein bereits ausgebildetes Bohrloch. Die Leistungsdichte des Strahls, die die Bohrlochwandung sieht, ist auf der rechten Seite der Abb. 13 für ein optisch transparentes Material dargestellt, wobei der Wechsel der Polarisationsrichtung des Strahls nicht berücksichtigt ist. Es ist augenscheinlich, daß die Leistungsdichte in tiefen Lochregionen diejenige des einfallenden Strahls um ein Vielfaches übersteigt.

Die Wirkung dieses sogenannten "Self-Channeling"-Effekts /24/, /25/ ist in Abb. 14 für die realen Bedingungen während der durchgeführten Experimente an einem Beispiel dargestellt. Ausgehend vom gaußförmigen Querschnittsprofil des Laserstrahls, dem tensoriellen Reflexions- und dem intensitätsabhängigen komplexen Brechungskoeffizienten, wird die berechnete, durch Vielfachreflexion an der Wandung eines Lochs mit einem Tiefe/Durchmesser-Verhältnis > 10 zustande gekommene und in die Probenoberfläche projizierte Leistungsdichte gezeigt /25/. Der Kraterrand entspricht dabei dem Lochdurchmesser. Durch die Fokussierung der Leistungsdichte in der Bohrlochspitze wird dort der Materialabtrag begünstigt, was zu weiterem Anwachsen der Lochtiefe führt.

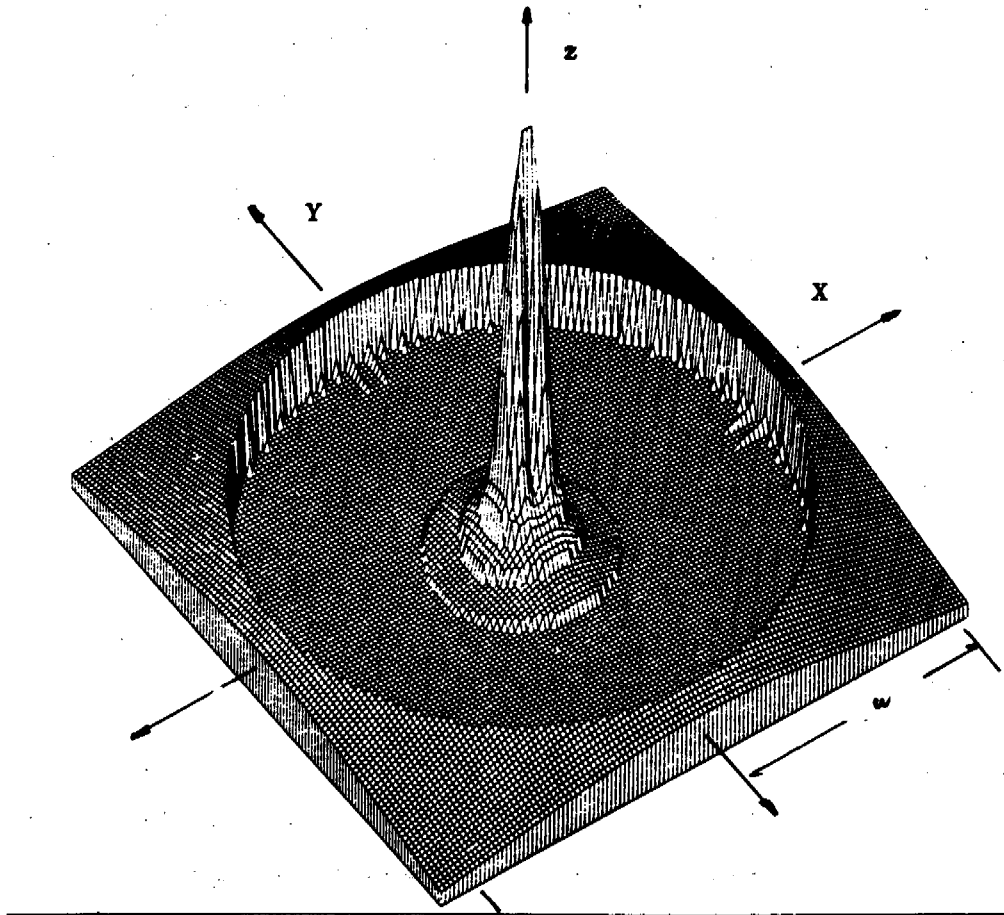


Abb. 14: Computer-Zeichnung der Leistungsdichteverteilung zur Darstellung des Einflusses des "Self-Channeling"-Effekts /22/

3. Anwendungsbeispiele

Voraussetzung für die Anwendbarkeit für umfangreichere Versuchsreihen über längere Zeiträume ist die Reproduzierbarkeit der Bohrlöcher in relativ engen Toleranzen. Diese Grundvoraussetzung wird erfüllt durch die Verwendung eines Q-Pulses mit geringer Halbwertsbreite und die Unterdrückung aller von der reinen TEM_{00} -Mode abweichenden axialer und radialer Moden durch die im Resonator angeordnete Modenblende.

Das Probenmaterial, das von einem Laserpuls mit einer Energie von 10^{-3} Joule pro Puls getroffen wird, verdampft und tritt mit einer Geschwindigkeit von 3-5 km/s aus. Im Bereich der Spitzenintensität eines normalen, nicht Q-Pulses mit einer Halbwertsbreite von 500 ns tritt der Laserstrahl mit dem verdampften Material bereits 3 mm oberhalb der Probenoberfläche in Wechselwirkung, was zur Defokussierung des Strahls führt /25/.

Abweichungen von der reinen TEM_{00} -Mode führen nicht nur zu unsymmetrischen Löchern, deren Volumina so gut wie nicht bestimmbar sind, sondern verschlechtern auch die Halbwertsbreite des Pulses, was die Reproduzierbarkeit der Löcher beeinträchtigt, wie im vorigen Absatz aufgezeigt ist.

In Abb. 15a ist ein Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Bohrlöcher innerhalb einer Versuchsreihe zu sehen. Die Löcher mit einem Durchmesser von $12\ \mu\text{m}$ sind in der PyC-Schicht eines im Äquatorialschliff vorliegenden Partikels gebohrt worden (Partikelpräparation, siehe IIB 4). Der in Abb. 15b gezeigte Ausschnitt aus zwei Serien in SiC gebohrter Löcher macht deutlich, welche Begleitumstände die Versuchsdurchführung in diesem Material erschweren: zum einen das farbige Anlaufen der Probenoberfläche, zum anderen das teilweise Ausbrechen des Materials. Durch das Anlaufen der weiteren Umgebung des Loches wird die Beobachtung des Bohrvorgangs fast unmöglich und damit eine sinnvolle Veränderung des Brennpunkts durch Verfahren des Objektivs parallel zur Strahlrichtung zum Ausgleich lokaler Unregelmäßigkeiten der Probenoberfläche erschwert. Der in Abb. 15b gezeigte Probenausschnitt ist gründlich mit Äthanol gereinigt worden, aber Reste der Anlaufprozesse sind nicht zu beseitigen. Das in Abb. 15b auch erkennbare Ausbrechen des SiC-Materials wird in Abb. 15c besonders deutlich. Die in Teil c der Abb. 15 gezeigte Schnittebene liegt senkrecht zur der in den Teilen a und b gezeigten Ebene. Der Vergleich des Lochs in der hellen SiC-Schicht mit dem in der dunklen PyC-Schicht macht deutlich, daß die Lochform im spröden SiC-Material bei weitem nicht so scharf konturiert ist wie im PyC.

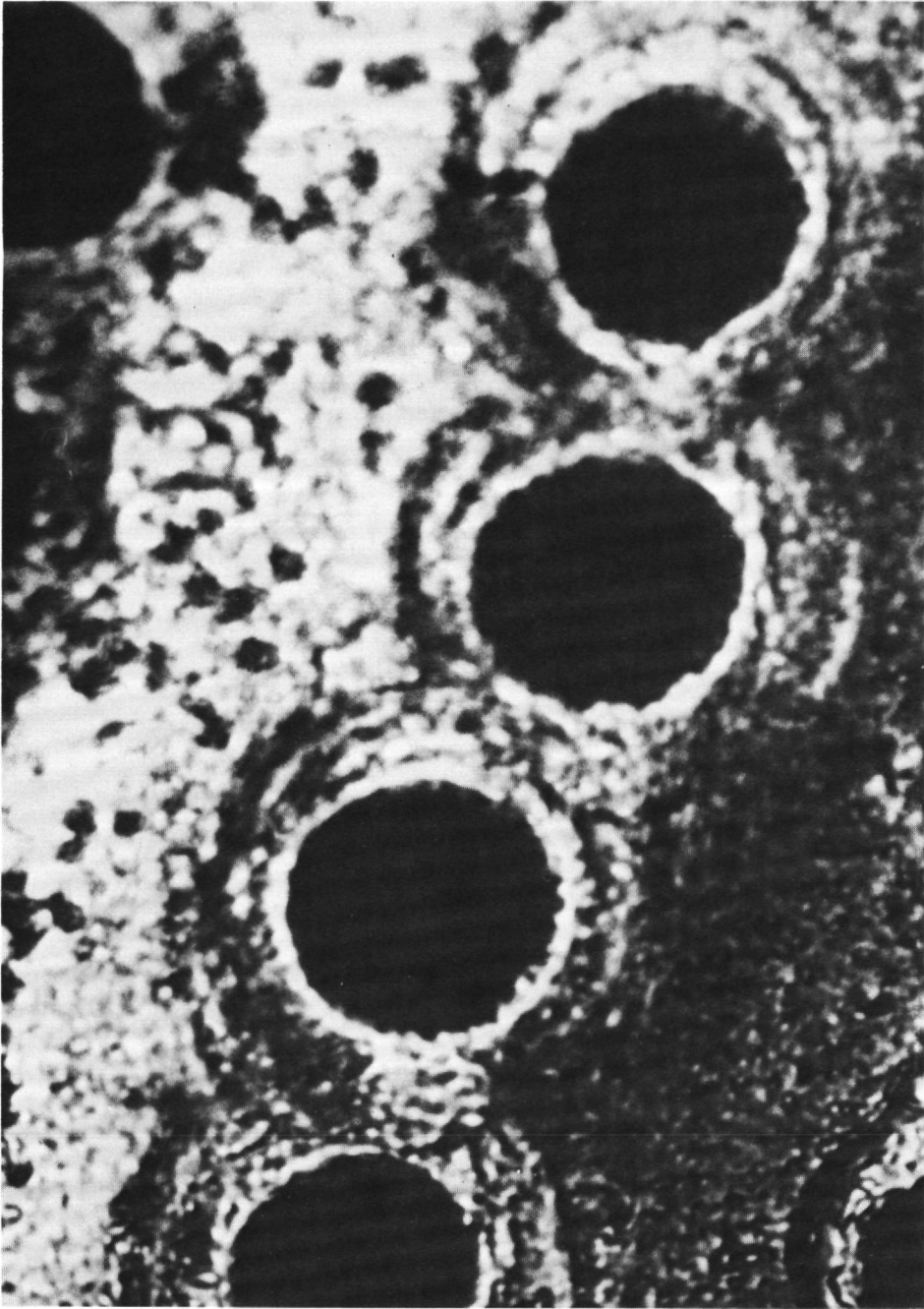


Abb. 15a: Löcher im PyC; tatsächlicher Durchmesser: 12 μm ;
Vergrößerung: 2750-fach

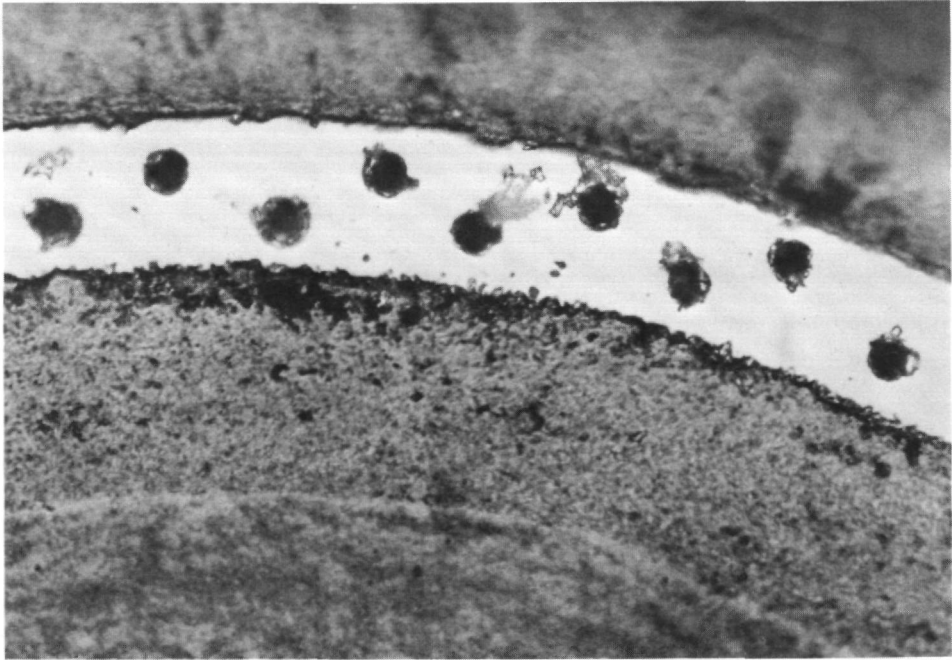


Abb. 15b: Lochserien in SiC; tatsächliche Durchmesser: 10 μm ; Vergrößerung: 400-fach

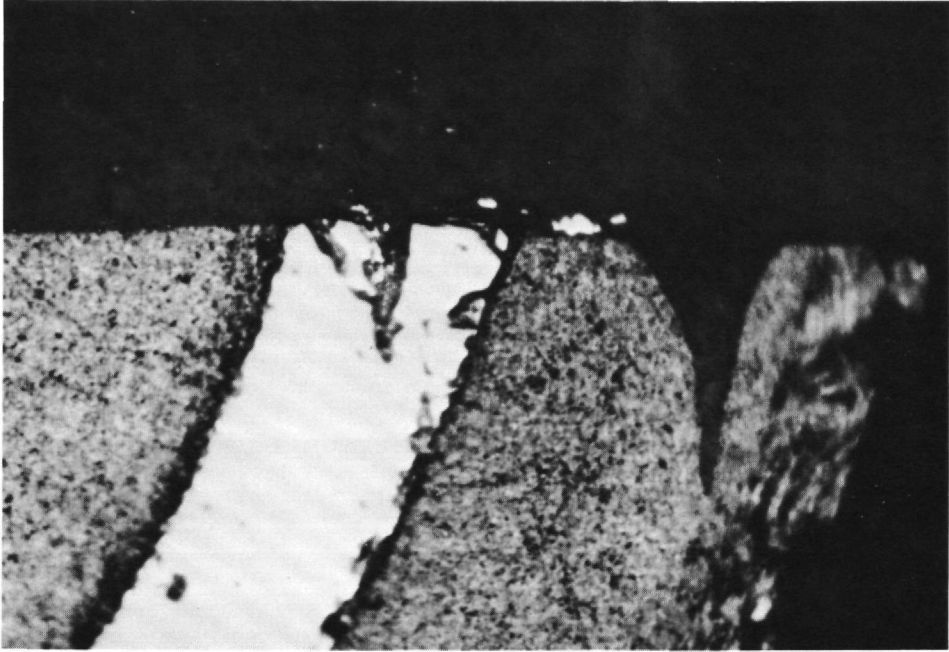
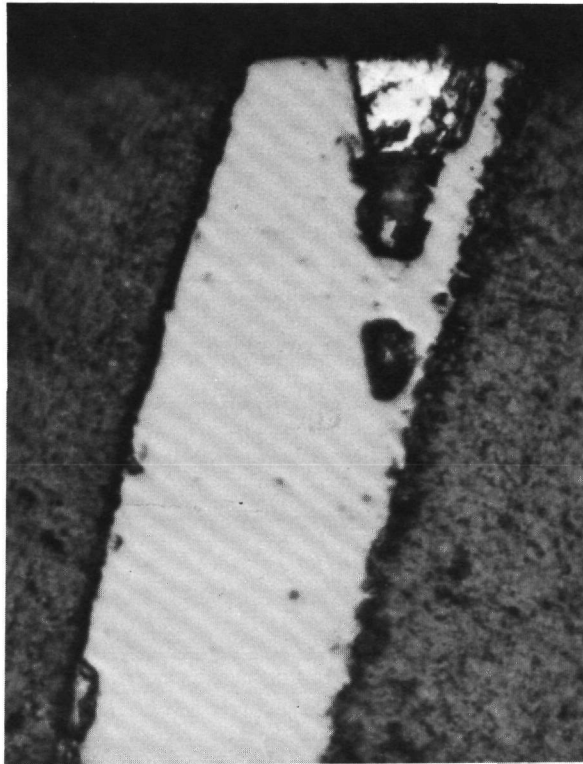


Abb. 15c und d: Löcher in SiC und PyC;
SiC-Lochrand nachgezeichnet zur
Unterscheidung eines versetzt
angeordneten weiteren Lochs;
Vergrößerungen: 800- bzw. 1800-fach



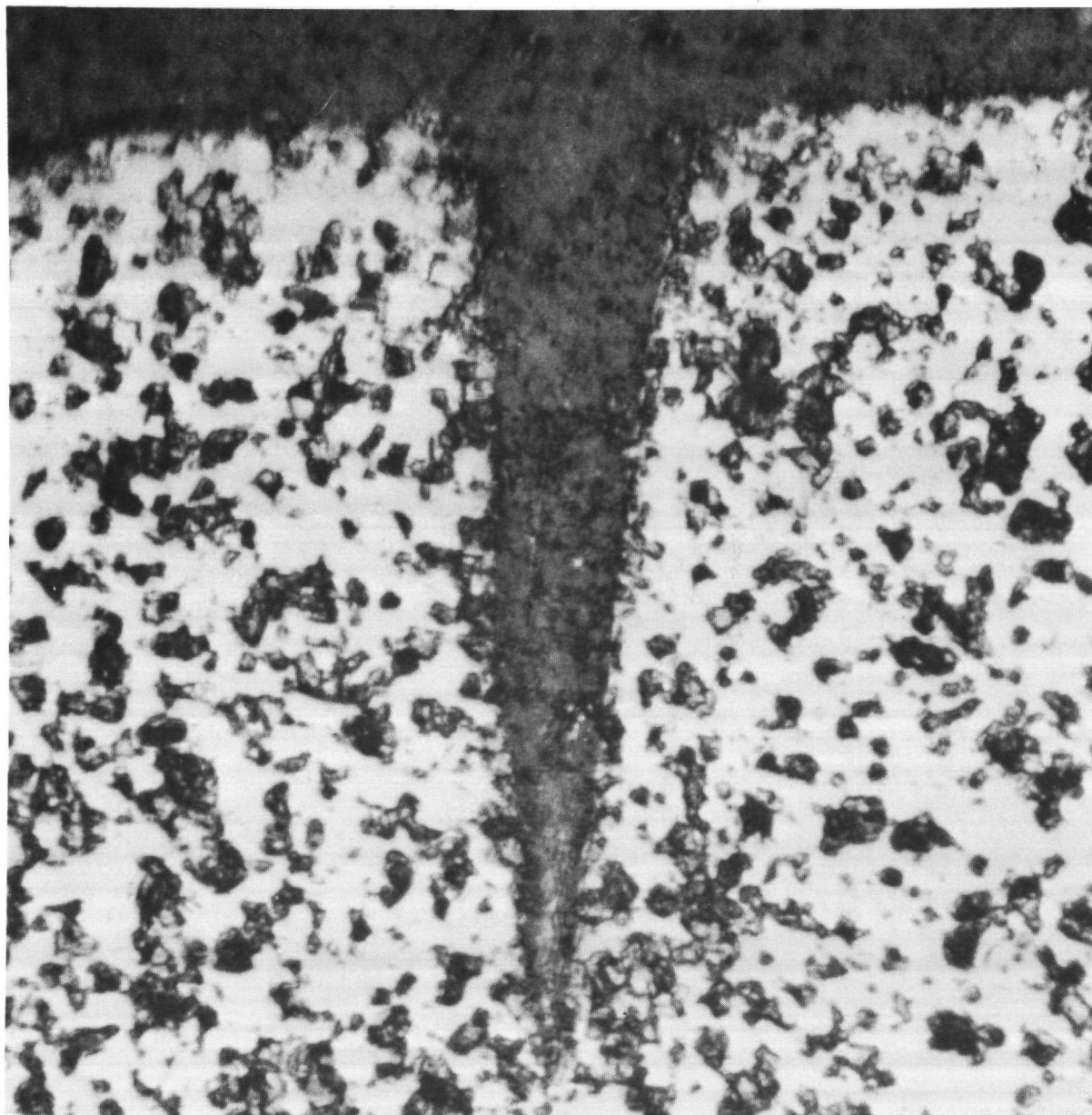


Abb. 15e: Loch in einem Mischoxidkern;
Vergrößerung: 200-fach

Die in Abb. 15c und d gezeigten Löcher sind ein gutes Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Bohrlochgeometrie über eine längere Zeitspanne hinweg. Zwischen dem Bohren beider Löcher liegt etwa 1 Jahr, in dem unter anderem der Laserkristall ausgetauscht worden ist. In Abb. 15e ist ein Loch in Th/U-Kernmaterial mit einem Tiefe/Durchmesser-Verhältnis größer als 4 zu sehen.

4. Begleitende Arbeitsgänge

Um Partikel mit dem Laser bearbeiten zu können, sind ebenso wie für die spätere Auswertung der Messungen einige begleitende Arbeitsgänge notwendig, die wegen der großen Partikelzahl zum Teil in den "Heißen Zellen" der KFA durchgeführt werden.

Das Partikel, das in Form eines Kügelchens vorliegt, wird im Zentrum des Bodens einer zylindrischen Form positioniert und diese mit einer sogenannten Einbettmasse gefüllt. Nach Trocknen dieser Masse wird die Form entfernt. Dann wird der Coupon geschliffen, und zwar so, daß die Stirnfläche mit dem fest eingebetteten Partikel die Schliefffläche darstellt. Dieser Vorgang ist beendet, wenn das Partikel in etwa bis zu seinem Äquator abgeschliffen ist. Anschließend wird der Coupon poliert, um bei der Laserbearbeitung möglichst gute optische Oberflächenverhältnisse vorliegen zu haben. Durch häufige Wechsel der Schleif- und Polierscheiben sowie abschließende Ultraschallbehandlung mit Athanol als Medium wird eine Oberflächenkontamination durch Verschmierungen, etwa vom Kern zu Beschichtungen, weitgehend verhindert.

Es konnte experimentell nachgewiesen werden, daß eine durch die gerade beschriebene Präparationsweise verursachte Kontamination nur im äußeren Bereich der Partikelbeschichtungen vorliegt. Ein Vergleich der Spaltproduktkonzentration von Material, das aus Oberflächenbereichen stammt, mit demjenigen entsprechender tieferer Regionen bringt mit Ausnahme für die Randbereiche keine Diskrepanzen zu Tage, die auf präparationsbedingte Kontamination schließen lassen.

Der verfälschende Einfluß der Präparation führt zu unverhältnismäßig hohen Konzentrationswerten im Randbereich, auf die bereits in /20/ hingewiesen wird. Um diesen Einfluß auszuschalten, wird der Schleifvorgang bei den meisten Partikeln erst dann abgebrochen, wenn der Äquator der Partikel etwas überschritten ist und der Kern in aller Regel von selbst herausfällt. Bei dieser Vorgehensweise ist es zwar nicht möglich, Spaltproduktkonzentrationen im Partikelkern zu messen, aber dieser Nachteil wird mehr als ausgeglichen durch unverfälschte Werte im äußeren PyC der Partikel, worauf bei einer rechnerischen Auswertung der Profile nicht verzichtet werden kann.

Zur späteren Bestimmung der Spaltproduktkonzentration ist die Kenntnis des Bohrlochvolumens notwendig. Man präpariert dazu ein nicht bestrahltes "kaltes" Partikel der Charge, aus der das eigentlich interessierende bestrahlte "heiße" Partikel stammt, so wie eben beschrieben. Mit derselben Pulszahl und vergleichbaren Pulsenergie, mit der das "heiße" Partikel bearbeitet wird oder wurde, wird in einem Bereich des "kalten" Partikels in jede Schicht eine größere Anzahl Löcher gebohrt. Anschließend wird der Coupon senkrecht zu der primären Schliffebene so weit geschliffen, bis die ersten Löcher im Längsschnitt sichtbar sind, wie z.B. in Abb. 15c. Unter der Voraussetzung, daß die Löcher rotations-symmetrisch sind, was durch das zeitliche und räumliche Gaußprofil des Laserpulses gerechtfertigt ist, kann das Volumen der Bohrlöcher mit Hilfe des Mikroskops direkt bestimmt werden. Beim Weiterschleifen des Coupons werden Längsschnitte neuer Löcher sichtbar, und so kann man für jede Schicht des Partikels eine Statistik bezüglich der Lochvolumina erstellen. Zur Kontrolle der gefundenen Werte werden in halbjährlichem Abstand auch die Volumina an einem "heißen" Partikel bestimmt. Dabei hat sich bisher herausgestellt, daß ein Bestrahlungseinfluß auf die Lochvolumina nicht feststellbar ist.

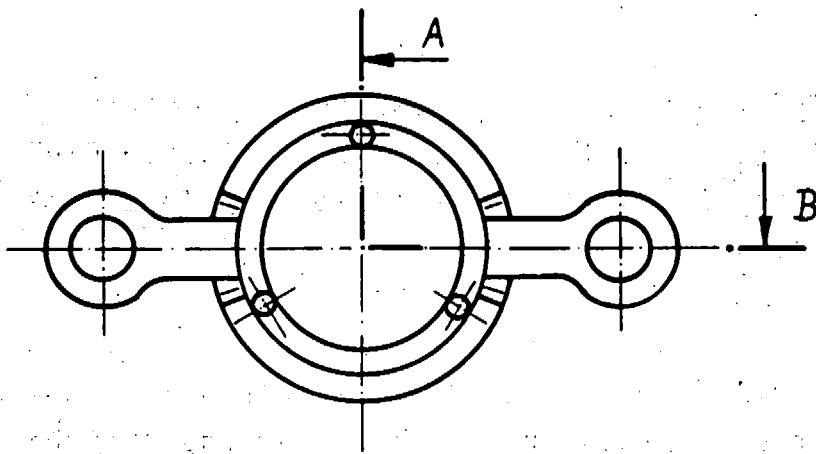
C GLOHUNGEN

Grundlage für die Bestimmung eines von der Temperatur abhängigen Diffusionskoeffizienten sind isotherme Glühungen einer Reihe einzelner Partikel bei verschiedenen Temperaturen (s. Abb. 10).

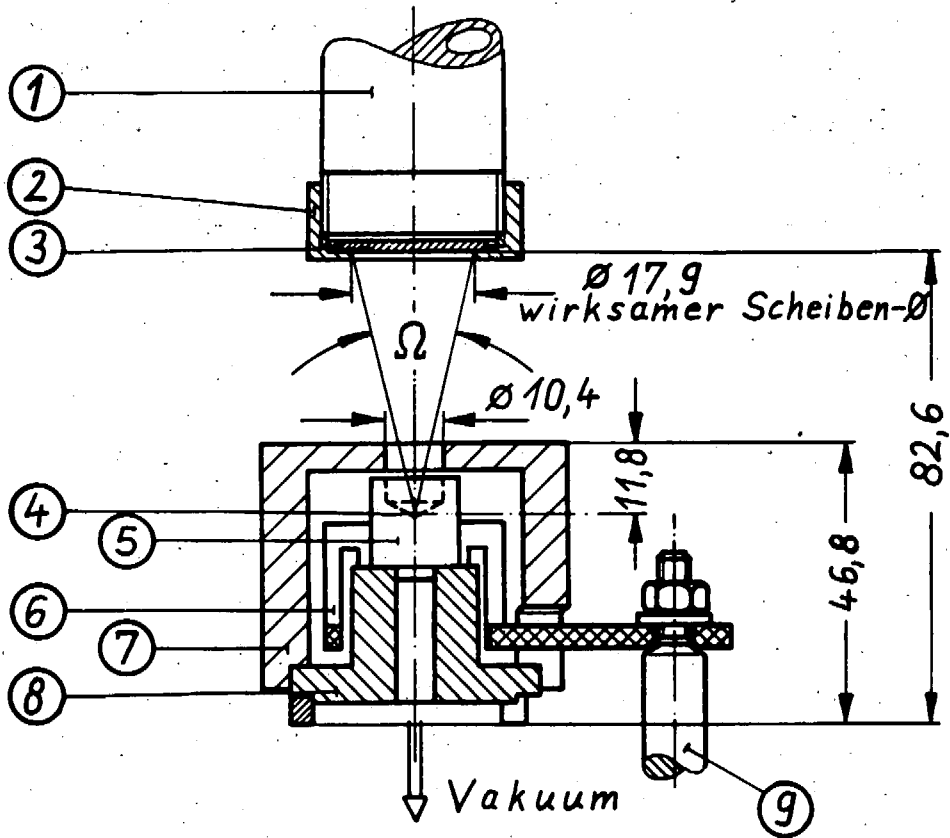
Voraussetzung für diese Methode ist, daß sich die zu untersuchenden Partikel mit gleicher Bestrahlungsvergangenheit bezüglich Stabilität, Spaltproduktinventar und -verteilung etc. in gleichen oder zumindest ähnlichen Zuständen befinden. Es ist unbedingt notwendig, immer einmal vorkommende "Ausreißer" als solche zu identifizieren und für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten auszusondern. Ursache solcher "Ausreißer" kann das Zusammentreffen herstellungs- und bestrahlungsbedingter Umstände sein, wie extrem dünne SiC-Schichten in TRISO-Partikeln und extreme Temperaturgradienten, denen diese SiC-Schichten ausgesetzt sind.

1. Ofen

Die in dieser Arbeit ausgewerteten Partikel sind bis auf zwei Ausnahmen in einem Ofen geglüht worden, der aus vier identischen Einheiten besteht, die vier voneinander unabhängige Glühvorgänge zulassen. Abb. 16 zeigt eine Ofeneinheit im Maßstab 1:1. Das Partikel liegt auf einem kugelförmigen Tantalblech, mit dem der Boden eines zylindrischen Graphittiegels ausgelegt ist. Durch die Kugelform ist die Lage des Partikels während des Glühvorgangs fixiert und reproduzierbar, wenn es zwecks γ -spektrometrischer Kontrolle aus dem Ofen genommen werden muß. Die Wärmezufuhr erfolgt elektrisch über eine Graphitwendel, ein Wärmeschutzzyylinder aus leichtem, aufgeschäumtem Graphit vermindert die Verlustleistung. Die Aufheizung der Partikel erfolgt mit etwa 15-20⁰/min bis zur Erreichung der Endtemperatur. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem optischen Pyrometer mit einer Genauigkeit von $\pm 20^{\circ}$ C. Der größte Teil der vom Partikel freigesetzten Spaltprodukte tritt fokussiert durch die Tiegelwände nach oben durch die Tiegelöffnung aus,



Schnitt A-B



- | | | | |
|---|------------------------|---|----------------------|
| ① | Kühlfinger | ⑥ | Heizwendel (Graphit) |
| ② | Oberwurfmutter | ⑦ | Wärmeschutzzyliner |
| ③ | Kupferscheibe (Target) | ⑧ | Tiegelhalterung |
| ④ | Brennstoffteilchen | ⑨ | Stromzuführung |
| ⑤ | Tiegel aus Graphit | | |

Abb. 16: Einbauten einer Ofeneinheit im Maßstab 1:1 /25/

und ein Bruchteil davon schlägt sich auf einer gekühlten Kupferscheibe ab, die in einem Abstand von knapp 5 cm oberhalb des Partikels senkrecht zur Tiegelachse angeordnet ist.

Durch Wechseln der Kupferscheiben ist die Messung der Partikelfreisetzung in zeitlichen Intervallen möglich.

2. Bestimmung des Wirkungsgrades

Für die genaue quantitative Auswertung der Glühversuche ist von geradezu entscheidender Bedeutung, wieviele der insgesamt in einem Zeitintervall von dem Partikel freigesetzten Spaltprodukte sich auf der Kupferscheibe niederschlagen und γ - bzw. β -spektrometrisch ausgewertet werden können. Das Verhältnis

der Scheibenaktivitäten $\sum_{s=1}^n A_s$ zur Partikelfreisetzung ΔA bezüglich eines Isotops innerhalb der Glühintervalle 1 bis n ergibt - multipliziert mit dem Faktor 100 - den sogenannten Wirkungsgrad η :

$$\eta (\%) = \frac{\sum_{s=1}^n A_s}{\Delta A} \cdot 100$$

Erst die Kenntnis des Wirkungsgrades ermöglicht die Auswertung der Glühprozesse, bei denen die Partikelfreisetzung ΔA den Meßfehler der γ - bzw. β -Spektrometrie nicht deutlich übersteigt. Bei einem Meßfehler von $\pm 5\%$ /27/ bei der γ -Messung der Cs-137-Aktivität ist dies bei einem typischen Partikelinventar von 80 μC bei Freisetzungen aus intakten Partikeln ausschließlich der Fall.

Eine Möglichkeit, den Wirkungsgrad experimentell zu bestimmen, haben Wolke /26/ und andere /28/ für Sr-90 beschrieben. Mit γ -aktivem Sr-85 dotierte Kerne sind bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1500°C geglüht worden, wobei man bemüht gewesen ist, jeweils eine möglichst große prozentuale Freisetzung zu erhalten. Bei dieser Methode ist neben anderen Annahmen auch vorausgesetzt worden, daß sich der Wirkungsgrad nicht mit der Freisetzungsrates ändert.

Die Gültigkeit dieser Annahme ist zumindest für die Isotope Cs-137 und Cs-134 nicht gerechtfertigt und darf auch für Sr-85 bzw. Sr-90 angezweifelt werden. Bei den in Tabelle 4 aufgeführten Meßergebnissen ist die Differenz der Cs-137-Aktivitäten der Partikel vor und nach einem oder mehreren Glühabschnitten deutlich größer als der mögliche Meßfehler von $\pm 5\%$ der γ -Spektrometrie.

ΔA (μC)	$\sum_{s=1}^n A_s$ (μC)	$\eta(\%)$	$\sum_{s=1}^n A_s/t_n - t_1$ ($\mu\text{C/s}$)	T_G ($^{\circ}\text{C}$)
5,0	$6,32 \cdot 10^{-3}$	0,13	$9,75 \cdot 10^{-6}$	1000
22,8	$3,13 \cdot 10^{-2}$	0,14	$3,26 \cdot 10^{-5}$	1200
10,6	$4,22 \cdot 10^{-2}$	0,40	$2,71 \cdot 10^{-4}$	1400
10,6	$1,91 \cdot 10^0$	18,2	$7,95 \cdot 10^{-3}$	1200
0,4	$1,79 \cdot 10^1$	35,52	$9,94 \cdot 10^{-2}$	1400

Tab. 4: Gegenüberstellung des direkt bestimmten Wirkungsgrades mit charakteristischen Größen des Glühprozesses

Die Spanne der in Tab. 4 aufgeführten Wirkungsgrade von mehr als zwei Größenordnungen ist zu weit, um noch von einem festen Wirkungsgrad für den benutzten Ofen ausgehen zu können. Eine Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der totalen Freisetzung ΔA ist ebensowenig erkennbar wie der Einfluß von Temperatur, Zeit, Partikelgröße etc. oder irgendwelcher Verknüpfungen der aufgeführten Größen. Dagegen wird die Tendenz deutlich, daß mit zunehmenden Scheibenaktivitäten bzw. ihren auf die Glühzeit bezogenen Werten auch der Wirkungsgrad zunimmt.

In Tab. 5 sind von allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen die Wirkungsgrade η , die zugehörigen Werte der aktivsten Scheibe A_s^{max} , die aufsummierten Scheibenaktivitäten $\sum_{s=1}^n A_s$ und diese bezogen auf die Glühdauer $\sum_{s=1}^n A_s/t_n - t_1$ von den

Glühabschnitten zusammengestellt, bei denen die über die Partikelaktivität bestimmte Freisetzung mindestens 1 μC beträgt.

η (%)	A_s^{\max} (μC)	$\sum_{s=1}^n A_s$ (μC)	$\sum_{s=1}^n A_s / t_n - t_1$ ($\mu\text{C}/\text{s}$)
0,13	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$9,75 \cdot 10^{-6}$
0,14	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-5}$
0,18	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$
0,21	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$
0,40	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$8,34 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-6}$
0,40	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$4,22 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$
0,48	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
1,73	$8,42 \cdot 10^{-1}$	$8,83 \cdot 10^{-1}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$
1,78	$7,59 \cdot 10^{-1}$	$8,53 \cdot 10^{-1}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$
18,02	$1,91 \cdot 10^0$	$1,91 \cdot 10^0$	$7,95 \cdot 10^{-3}$
19,42	$2,07 \cdot 10^0$	$1,10 \cdot 10^1$	$1,10 \cdot 10^{-1}$
26,39	$1,65 \cdot 10^0$	$1,90 \cdot 10^0$	$1,81 \cdot 10^{-2}$
35,52	$1,32 \cdot 10^1$	$1,79 \cdot 10^1$	$9,94 \cdot 10^{-2}$

Tab. 5: Gegenüberstellung des direkt bestimmten Wirkungsgrades mit zugehörigen Scheibenaktivitäten

Die Gegenüberstellung des Wirkungsgrades mit der Summe aller im betreffenden Glühschritt aufgefangenen Scheibenaktivitäten bzw. aller dieser Werte pro entsprechender Glühzeit zeigt keinen deutlichen Zusammenhang. Es läßt sich nur ein Schnitt für Wirkungsgrade größer bzw. kleiner 1 legen. Während für $\eta < 1$ wegen der geringen Freisetzungen keine weitere erkennbare Abhängigkeit erwartet werden darf, sollte für $\eta > 1$ eine klare Abhängigkeit erkennbar sein, was aber nicht der Fall ist. Vergleicht man dagegen den Wirkungsgrad mit dem Wert der aktivsten Scheibe, so ist zumindest für größere, recht klar begrenzte Intervalle ein eindeutiger Zusammenhang ersichtlich. Dies legt nahe, für die Festlegung des Wirkungsgrades in den Fällen, in denen er nicht durch ausreichende Aktivitätsänderung des Partikels während des Glühvorgangs bestimmt werden kann, von den

Scheibenaktivitäten auszugehen. Basierend auf dem Zusammenhang zwischen maximaler Scheibenaktivität und Wirkungsgrad werden die in Tab. 6 aufgeführten Relationen angenommen:

A_S^{\max} (μC)	η (%)
$< 10^{-1}$	0,4
$10^{-1} - 10^0$	1,8
$10^0 - 10^1$	21,3
$> 10^1$	direkt bestimmbar

Tab. 6: Relationen zwischen maximaler Scheibenaktivität und Wirkungsgrad

In einer zukünftigen Untersuchung ist zu klären, ob die dargelegte Abhängigkeit des Wirkungsgrades von den Scheibenaktivitäten nicht durch eine Korrelation zwischen Wirkungsgrad und den im Ofeninnenraum jeweils vorliegenden Partialdrücken erklärt werden kann.

3. Kontrollversuch zur Bestimmung des Wirkungsgrades

Zur Kontrolle der in Tab. 6 aufgeführten Relationen ist ein Experiment zur direkten quantitativen Bestimmung des Wirkungsgrades durchgeführt worden. Die wichtigsten Einbauten des Ofens und das Material, mit dem die nicht ausbaubaren Teile gereinigt worden sind, sind je nach Beschaffenheit chemisch aufbereitet und anschließend γ -spektrometrisch ausgewertet worden. Bei der experimentellen Aufbereitung des Ofenmaterials kann ein Verlust an Aktivität nicht ausgeschlossen werden, das heißt, der so bestimmte Wirkungsgrad stellt einen oberen Grenzwert dar.

In Tab. 7 sind die Aktivitäten der wichtigsten Ofenteile zusammengestellt.

Ofenteil	A (μC)
Heizwendel	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Wärmeschutz- zylinder	$1 \cdot 10^{-2}$
Oberwurfmutter	$1,66 \cdot 10^{-1}$
Ofenwandung	$3,85 \cdot 10^0$
Ofenboden	$1,07 \cdot 10^{-1}$
diverse Klein- teile	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	$\sum 4,164 \cdot 10^0$
Kupferscheiben (Targets)	$2,64 \cdot 10^{-1}$
Gesamtaktivität	$4,428 \cdot 10^0$

Tab. 7: Aktivitäten der wichtigsten Ofenteile

Vom Absolutwert hat sich an der Ofenwandung, auf dem Ofenboden und der Oberwurfmutter, also an den kühlfsten Ofenteilen, die meiste Cs-137-Aktivität niedergeschlagen. Bezieht man die Aktivität allerdings auf die Oberfläche der einzelnen Bauteile, so ergibt sich der weitaus größte Wert für die Oberwurfmutter.

Die Summe der Aktivitäten aller Kupferscheiben beträgt $2,64 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$, die Gesamtaktivität aller Ofeneinbauten $4,43 \mu\text{C}$, damit ergibt sich ein Wirkungsgrad von 5,96%. Dieser Wert ist einer maximalen Scheibenaktivität von $1,16 \mu\text{C}$ zuzuordnen. Demgegenüber wird für eine solche Scheibenaktivität entsprechend Tab. 6 ein Wirkungsgrad von 1,8% angenommen.

Berücksichtigt man, daß bei den in Tab. 6 für A_s^{max} gefundenen Relationen die übrigen Scheibenaktivitäten eines Glühvorgangs nicht berücksichtigt sind, erscheint eine Korrektur der Bezie-

hungen aus Tab. 6 für alle Scheibenaktivitäten $< 10^0 \mu\text{C}$ durchaus angebracht. Für $A_s > 10^0 \mu\text{C}$ können die für die Wirkungsgradbestimmung zugrunde gelegten Aktivitätsmessungen als so gesichert angesehen werden, daß eine Korrektur nicht notwendig ist. Die in Tab. 7 aufgeführten Relationen sind letztlich ein Kompromiß zwischen den Relationen aus Tab. 6 und dem Ergebnis des Kontrollversuchs.

A_s (μC)	η (%)
$< 10^{-1}$	1,0
$10^{-1} - 10^0$	4,5
$10^0 - 10^1$	21,3
$> 10^1$	direkt bestimmbar

Tab. 8: Korrigierte Relationen zwischen Scheibenaktivität und Wirkungsgrad

Die in Tab. 8 zusammengestellten Beziehungen werden für die Auswertung all der Glühungen herangezogen, bei denen eine direkte Bestimmung des Wirkungsgrades nicht möglich ist. Bei stark unterschiedlichen Scheibenaktivitäten werden konsequenterweise für die Freisetzungsbestimmung eines Partikels auch unterschiedliche Wirkungsgrade angenommen.

4. Kontamination

Ein weiterer Punkt, der einer sorgfältigen Beachtung bedarf, ist die Kontamination des Ofens durch vorhergehende Glühungen. Obwohl der Ofen vor jedem ersten Glühschritt eines Partikels gründlich gereinigt wird, die wesentlichsten Ofeneinbauten ausgewechselt werden und der Ofen ohne Partikel eine Zeitlang bei Maximaltemperatur sowie anschließend bei der Glühtemperatur "gefahren" wird, treten hin und wieder Kontaminationseffekte auf. Bei Scheibenaktivitäten kleiner $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}$ ist

der Einfluß der Kontamination in jedem Einzelfall abzuschätzen, was mit Hilfe der durchgeführten Glühungen ohne Partikel möglich ist.

D SLIPPER-PROGRAMMEINGABE

Für die Nachrechnungen der Bestrahlungs- (Grundprofile) und Glühexperimente (Freisetzungsrechnungen und Glühprofile) steht das Rechenprogramm SLIPPER /29/ zur Verfügung. SLIPPER ist ein in FORTRAN V geschriebenes Programm, welches die Diffusion von Spaltprodukten durch numerische Lösung der eindimensionalen Fickschen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D(T) \cdot \Delta(r,t) + Q(r,t) - \lambda \cdot C(r,t)$$

beschreibt; dabei sind

- $C(r,t)$ die orts- und zeitabhängige Spaltproduktkonzentration,
- $D(T)$ der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient,
- $Q(r,t)$ der orts- und zeitabhängige Quellterm und
- λ die Zerfallskonstante des Spaltprodukts.

Als Randbedingungen gelten für das Partikelzentrum bei nicht verschwindenden Diffusionskoeffizienten

$$\text{grad } C_0(r,t) \Big|_{r=0} = 0$$

und für den äußeren Rand einer das Partikel umgebenden Zusatzzone

$$D_z \text{ grad } C_z(r,t) \Big|_{r=r_z} = 0 \quad ,$$

was gleichbedeutend ist mit der Annahme endlicher Spaltproduktkonzentration im Partikelzentrum und von den übrigen Partikeln unbeeinflusster Freisetzung /2/. Sowohl bei den Nachrechnungen der Bestrahlungs- als auch der Glühversuche wird der

jeweiligen Partikelumgebung formal durch eine zusätzliche Hilfszone Rechnung getragen. Für die Nachrechnungen der Bestrahlungsexperimente wird eine Graphitzusatzzone angenommen, in die das Partikel eingebettet ist, für die Nachrechnungen der Glühexperimente eine imaginäre Zone mit beliebig großem Diffusionskoeffizienten, die dem Vakuum im Ofen entspricht. Für alle Zonengrenzen im Partikel und den Übergang Partikel/Zusatzzone werden Stetigkeit und stetige Differenzierbarkeit der Spaltproduktkonzentration gefordert. Benutzt wird die SLXII-Version mit dem Stand Ende 1978/Anfang 1979.

Da über SLIPPER detaillierte Beschreibungen vorliegen, braucht an dieser Stelle nur auf die speziellen, für die durchgeführten Nachrechnungen notwendigen Eingabegrößen eingegangen zu werden. Unterscheiden läßt sich zwischen Größen, die bei allen Eingaben unverändert bleiben, und denen, die vom Bestrahlungs- bzw. Glühexperiment, der Partikelsorte und dem individuellen Partikel abhängen. Da sich die Eingaben für die Nachrechnungen der Bestrahlungs- und Glühexperimente nur in wenigen Punkten unterscheiden, werden die Eingabegrößen zunächst nur für die Nachrechnungen der Bestrahlungsexperimente behandelt und erst am Ende dieses Kapitels die Abweichungen für die Glühexperimente.

1. Unverändert bleibende Eingabegrößen

In Tab. 9 sind die Werte für die unverändert bleibenden Eingabegrößen Wärmeleitfähigkeiten /30/ und Recoilreichweiten /2/, sowie die Ausgangswerte für die Diffusionskoeffizienten /31/ der einzelnen Partikelbereiche zusammengestellt.

	Kern	Puffer	PyC	SiC
Wärmeleitfähigkeit (W/cm Grd)	2,1·D-2 ⁺	1,7·D-2	4,2·D-2	4,2·D-2
Recoilreichweite (cm)	8·D-4	15·D-4	10·D-4	6-8·D-4 ⁺⁺
Diffusionskoeffizienten D_0 (cm ² /s) Q	siehe folgenden Text	1·D-8 0	1,88·D-2 60 754	variabel ⁺⁺⁺

Tab. 9: Wert der unverändert bleibenden Eingabegrößen

+ D-2 bedeutet: 10^{-2} etc.

++ wird aus promgrammtechnischen Gründen mit der Zonenbreite variiert

+++ ist der Parameter, mit dessen Variation die Rechnungen den Messungen angepaßt werden

Der in Tab. 9 aufgeführte Wert für den Diffusionskoeffizienten des Puffers bleibt fest, der des PyC wird im allgemeinen nur im Rahmen der in /31/ angegebenen Grenzen verändert. Anders verhält es sich mit dem Kern-Diffusionskoeffizienten: die in /31/ angegebenen Werte

$$D_0 = 4,75 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{und} \quad Q = 18589 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$$

werden als Ausgangsbasis verwendet. Bei den Rechnungen zeigt sich, daß der mit D_0 und Q vorgegebene Startwert für den Diffusionskoeffizienten unter Umständen bis zu zwei Größenordnungen variiert werden muß, um die Spaltproduktverteilung zwischen Kern und Beschichtung zufriedenstellend wiederzugeben. Die große Breite, in der die Diffusionskoeffizienten der Kerne streuen, überrascht nicht, bedenkt man, daß die gewählten Ausgangswerte für D_0 und Q das Ergebnis eines "least squares fit" sind, bei dem Werte von Partikeln unterschiedlichster Abbrände gemeinsam ausgewertet worden sind. Im zugehörigen Arrhenius-Diagramm /30/ streuen die Werte über insgesamt vier Größenordnungen.

2. Von den Bestrahlungsexperimenten abgeleitete Eingabe- größen

Bei der Auswahl der Bestrahlungsexperimente ist neben der Verfügbarkeit einer genügenden Anzahl Partikel und der Einbettung in das Programm anderer Arbeiten die Dokumentation des Bestrahlungsexperiments von Bedeutung. Im Mittelpunkt systematischer Untersuchungen stehen die TRISO-Partikel aus den Bestrahlungsexperimenten FRJ2-P18, -P19 und -P20, dagegen werden die Partikel aus FRJ2-P14 und BR2-P15 nur punktuell behandelt.

Während eines Bestrahlungsexperiments bleiben weder die Temperatur noch die Zunahme des Abbrandes konstant. Deshalb ist es notwendig, das gesamte Experiment in zeitliche Intervalle zu unterteilen, für die bezüglich Temperatur und Abbrand Durchschnittswerte angenommen werden können, die in ihrer Gesamtheit das Experiment zufriedenstellend beschreiben. Aufgrund einer umfangreichen Temperatur-Abbrand-Rechnung /30/ liegen für die Bestrahlungsexperimente FRJ2-P18, -P19 und -P20 gesicherte Durchschnittswerte vor. Eine ähnliche Temperatur-Abbrand-Rechnung hat sich wegen nicht ausreichender Dokumentation für die Bestrahlungsexperimente FRJ2-P14 und BR2-P15 nicht durchführen lassen, weshalb für diese Experimente ein einziger Zeitschritt mit einem Wert für Abbrand und Temperatur angenommen wird.

In Tab. 10 sind die für die Programmeingabe verwendeten Zeiten, Temperaturen und Abbrände für die einzelnen Bestrahlungsexperimente zusammengefaßt.

	FRJ2-P18	FRJ2-P19	FRJ2-P20	FRJ2-P14	BR2-P15
Anzahl der Zeitintervalle	3	4	5	1	1
Zeit (Volllasttage)	22,28/13,56 22,76	23,21/7,00 23,06/24,36	29,00/27,00 5,00/25,00 25,2	186	360
Temperatur (°C)	1220/1190 1120	1035/937 1168/1080	1197/1200 912/1230 1239	1200	max 1300
Abbrand (%FIMA)	14,0/7,0 8,8	0,845/0,345 1,04/0,96	1,74/1,39 0,29/1,32 1,26	50,2	11,2
Schnelle Dosis ($10^{21} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,67	0,57	1,3	1,6	11

Tab. 10: Aus den Bestrahlungsexperimenten abgeleitete Eingabegrößen

Da Tab. 10 die für die Bestrahlungsexperimente charakteristischen Daten enthält, sind zusätzlich die Schnellen Dosen ($E > 0,1 \text{ MeV}$) angegeben, die allerdings für die Programmeingabe nicht benötigt werden.

3. Von der Partikel-sorten abhängige Eingabegrößen

Für die Dichte der verschiedenen Partikelbereiche, die Zusammensetzung der Partikelkerne und deren Anreicherung werden die in den Datenblättern der Partikelhersteller angegebenen Durchschnittswerte verwendet; sie sind Tab. 11 zu entnehmen.

Eine weitere von der Partikel-sorten abhängige Eingabegröße ist die herstellungsbedingte Uran-Kontamination der einzelnen Partikelschichten. Für die in FRJ2-P14 eingesetzte TRISO-Partikel-sorten D0576-578t sind nach dem Beschichtungsvorgang integral 100 Partikelbeschichtungen mechanisch abgetragen worden. Ausgehend von dem so gewonnenen U-Konzentrationsprofil ist rechnerisch der Einfluß der vor dem eigentlichen Bestrahlungsexperiment durchgeführten einstündigen Hochtemperaturbehandlung (1800° C) auf die U-Verteilung in den Beschichtungen nachvollzogen worden. In Tab. 12 ist die am Beginn des Bestrahlungs-

Partikel-sorten	D0576-578t	E0 561-567t	D0 475kt	E0 249-251t
Bestrahlungsexperiment	FRJ2-P14	FRJ2-P18	FRJ2-P19 FRJ2-P20	BR2-P15
Kernzusammensetzung	UO ₂	UO ₂	(U/Th)O ₂	UO ₂
Anreicherung mit U-235 %	89,14	93,07	89,16	9,49
Kerndichte (g/cm ³)	10,79	10,77	9,04	10,3
Dichten der Beschichtungen (g/cm ³)	1,1/1,86 3,195/1,95	0,9/1,90 3,18/1,91	0,9/1,84 3,21/1,80	-, - 3,19/1.935

Tab. 11: Datenblättern /32/ entnommene Eingabegrößen

	Kontamination (U-Atome/U-Atome gesamt)
Puffer	5,4 · D-04
IPyC ⁺	1,6 · D-04
SiC	4,6 · D-06
APyC ⁺	1,7 · D-04

Tab. 12: Kontamination der Beschichtungen der Partikel-sorten D0 576-578t nach Hochtemperaturbehandlung /2/

⁺ IPyC (APyC) wird als Abkürzung für die innere (äußere) PyC-Schicht der TRISO-Partikel verwendet.

experiments FRJ2-P14 vorliegende U-Kontamination für die einzelnen Schichten der Partikelsorte D0 576-578t angegeben. Wegen der hohen U-Kontamination der äußeren PyC-Schicht, die bei intakter SiC-Schicht die Spaltproduktfreisetzung der Partikel wesentlich beeinflusst, ist der Hersteller bestrebt gewesen, die Kontamination beim Herstellungsprozeß drastisch zu senken. Aus diesem Grund ist mittels Aktivierungsanalyse die U-Kontamination der äußeren PyC-Schicht der Partikelsorte D0 475 kt bestimmt worden, die neueren Herstellungsdatums ist. Ausgewertet worden sind die Gammaübergänge der Isotope Ba-140, J-131, La-140 und Zr-95. Es ergab sich ein Wert $< 2 \cdot 10^{-6}$ (U-Atome/U-Atome gesamt), der um zwei Größenordnungen kleiner ist als der entsprechende Wert von Tab. 12. Bei der Rechnung werden die auf experimenteller Basis ermittelten Kontaminationswerte für die Startläufe verwendet und vor allem in der SiC- und äußeren PyC-Schicht bei Folgeläufen den Gegebenheiten des gemessenen Cs-137-Konzentrationsprofils angepaßt.

4. Vom individuellen Partikel abhängige Eingabegrößen

Für die Bestrahlungsnachrechnungen wirkt sich eine Eigenheit der Laser-Methode besonders positiv aus: die im Äquatorial-schliff (siehe II B 4) vorliegenden Partikel erlauben, für alle Partikelzonen die tatsächlichen Dimensionen für die Programmeingabe zu verwenden. Festzustellen bleibt aber, daß auch die gemessenen Partikeldimensionen immer nur als Durchschnittswerte anzusehen sind, da die Partikel von der Idealform als Kugel z.T. erheblich abweichen.

Wie wichtig die möglichst genaue Erfassung der Partikeldimensionen ist, zeigt eine Parameterrechnung, bei der eine große Partikelvariante einer kleinen gegenübergestellt wird. Der wesentliche Unterschied beider Varianten besteht in der unterschiedlichen SiC-Schichtdicke, während die übrigen Partikelbereiche sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Die beiden Varianten der Partikelsorte D0 475kt sind in Tab. 13 gegenübergestellt.

	große Partikelvariante	kleine
Kern	0 - 310 μm	0 - 300 μm
Puffer	310 - 410 μm	300 - 395 μm
IPyC	410 - 448 μm	395 - 430 μm
SiC	448 - 474 μm	430 - 450 μm
APyC	474 - 511 μm	450 - 484 μm

Tab. 13: Dimensionen der in einer Parameterrechnung gegenübergestellten Partikelvarianten

Der Einfluß der Dimensionen wird sowohl bei Profil- als auch Freisetzungsrechnungen deutlich. Da er sich bei letzteren tabellarisch wesentlich einfacher erfassen läßt, werden diese für die Parameterrechnung herangezogen. Als Ausgangskonzentration wird das Grundprofil des entsprechenden Partikels der Sorte DO 475kt aus FRJ2-P19 zugrunde gelegt (siehe Abb. 23). Außer den Dimensionen sind die Eingabegrößen für beide Varianten gleich, speziell die Diffusionskoeffizienten (siehe Tab. 9); der SiC-Diffusionskoeffizient wird variiert. In Tab. 14 sind für verschiedene SiC-Diffusionskoeffizienten die Freisetzungsverhältnisse der großen zur kleinen Partikelversion bei einer Temperatur von 1200⁰ C nach 10, 25 und 40 Tagen verzeichnet.

SiC-DK	Verhältnis der Freisetzungen der kleinen zur großen Partikelversion nach		
	10 Tagen	25 Tagen	40 Tagen
1 D - 15	9,67	3,50	2,26
1 D - 14	15,27	4,00	2,47
1 D - 13	21,16	4,69	3,17
1 D - 12	44,80	25,91	19,23

Tab. 14: Verhältnis der Freisetzungen der kleinen zur großen Partikelversion

Der nicht zu unterschätzende Einfluß der Schichtdicke auf die Freisetzung wird besonders drastisch bei schlechter Rückhalte-eigenschaft (großem Diffusionskoeffizienten) des für die Freisetzung der TRISO-Partikel entscheidenden SiC. Mit der Zeit wird der Unterschied zwischen der Freisetzung eines großen und kleinen Partikels zwar kleiner, aber gerade bei einer kurzfristigen Temperaturerhöhung, die zu einem größeren Diffusionskoeffizienten führt, ist die Freisetzung aus der größeren Variante mit der dickeren SiC-Schicht wesentlich geringer.

Die in der Praxis z.T. recht unterschiedlichen Dimensionen ein und derselben Partikelsorte wirken sich auf eine weitere Eingabegröße aus, nämlich die Partikelanzahl. Die in ein Bestrahlungsexperiment eingesetzte Menge U-235 wird von den Experimentatoren für jede Kapsel genau angegeben. Mit den Datenblattwerten für den U-Gehalt der Durchschnittspartikel läßt sich dann die Zahl der in einem Bestrahlungsexperiment eingesetzten Partikel berechnen. Unterscheidet sich die Geometrie des Partikels, dessen gemessene Cs-137-Verteilung nachgerechnet werden soll, stark von den Durchschnittswerten des Datenblattes, wird aus der Gesamtmenge U-235 und den Dimensionen des rechnerisch zu behandelnden Einzelpartikels, speziell des Partikelkerns, eine korrigierte Partikelanzahl berechnet und für die Programmeingabe verwendet. Diese korrigierte Partikelanzahl beschreibt die Uranaufteilung also unter der Annahme, daß alle Partikel ähnliche Dimensionen haben wie das zu behandelnde Einzelpartikel. Mit der Eingabe dieser korrigierten Partikelzahl läßt sich für "high-enriched"-Partikel das Cs-137-Inventar, quasi Maß für die Richtigkeit der eingegebenen Partikelzahl, bis auf wenige Prozent genau berechnen. Bei den "low-enriched"-Partikeln E0 249-251t aus BR2-P15 wird die Partikelanzahl ohne Bezug zur Kerndimension so lange variiert, bis das von SLIPPER berechnete Cs-137-Inventar in etwa mit dem gemessenen übereinstimmt, denn die verwendete SLIPPER-Version ist bei der Inventarberechnung hinsichtlich der "low-enriched"-Partikel noch nicht optimiert.

5. Besonderheiten der Eingabe für die Nachrechnung von Glühexperimenten

Bei der Nachrechnung von Glühexperimenten (Freisetzungsberechnungen) ist eine Dimensionsangabe aller Partikelbereiche nicht möglich. Da aber bei der Partikelwahl immer darauf geachtet worden ist, daß die für Freisetzungs- und Profilmessungen verwendeten Partikel aus dem entsprechenden Bestrahlungsexperiment ähnliche Gesamtgröße gehabt haben, kann ausgehend von den im Äquatorialschliff vorliegenden Partikeln auf die Dimensionen der Schichten geglühter Partikel durch Interpolation geschlossen werden.

Bei jedem Glühexperiment wird für die Partikelanzahl der Wert 1 eingegeben, dementsprechend auch nur der Urgehalt eines einzigen Partikels. Die Anzahl und die Länge der Zeitschritte werden durch die Zahl und die Länge der Glühabschnitte festgelegt. Für den Abbrand wird jeweils der Wert 0 eingegeben.

Als zusätzliche Eingabegröße kommen die Cs-137-Konzentrationen der einzelnen Partikelbereiche hinzu, die zu Beginn des Glühvorgangs vorliegen. Die Werte werden aus dem Cs-137-Konzentrationsprofil des Partikels aus dem entsprechenden Bestrahlungsexperiment abgeleitet. Die Eingabe des vorzugebenden Konzentrationsprofils erfolgt zonenweise, was gerade wegen der ausgeprägten Konzentrationsgradienten in der SiC-Schicht bei der Bewertung der nachgerechneten Glühprofile zu berücksichtigen ist.

III. MESSUNGEN

A VORBEMERKUNGEN

1. Anwendbarkeit der Laser-Methode für die Messung von Cs-137-Konzentrationsprofilen

a) Leistungsnachweis

Der Vergleich eines Cs-137-Konzentrationsprofils, das mit Hilfe der in II B beschriebenen Laser-Methode gemessen ist, mit einem, das mit der konventionellen Atztechnik /17/ bestimmt worden ist, zeigt eindeutig die volle Leistungsfähigkeit der damit als etabliert anzusehenden Laser-Technik. Die in Abb. 17 gezeigten Profile sind an HTI-BISO-Partikeln gleicher Sorte gemessen worden, die bezüglich Bestrahlungsgeschichte eine identische Vergangenheit aufweisen. Die beiden Profile zeigen eine weitgehende Übereinstimmung. Beachtung bei der Laser-Methode verdient die Konzentration am Partikelrand, die im Gegensatz zu den von /20/ gezeigten Profilen nicht anormal hoch, sondern dem gesamten Profilverlauf angepaßt ist. Bei der Präparation ist, wie in II B 4 beschrieben, der Kern herausgelöst worden.

b) Nachweisgrenze

Für die Diskussion der gemessenen Profile, vor allem ihrer äußeren Randwerte, ist die Kenntnis der Nachweisgrenze der Laser-Methode notwendig. Maßgebliche Einflußgröße darauf ist wiederum die Nachweisgrenze der γ -Spektroskopie. Nachdem bei Beginn der Untersuchungen die Schwelle der einwandfrei nachweisbaren Aktivität bei $2 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}$ gelegen hat, ist sie durch verbesserte Abschirmungen der Ge-Li-Detektoren und meßtechnischer Änderungen auf $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{C}$ gesenkt worden, wobei die Meßzeit im allgemeinen rund 24 Stunden beträgt und nur in Einzelfällen auf 48 und mehr Stunden ausgedehnt wird.

Geht man davon aus, daß im APyC für eine Lochserie rund

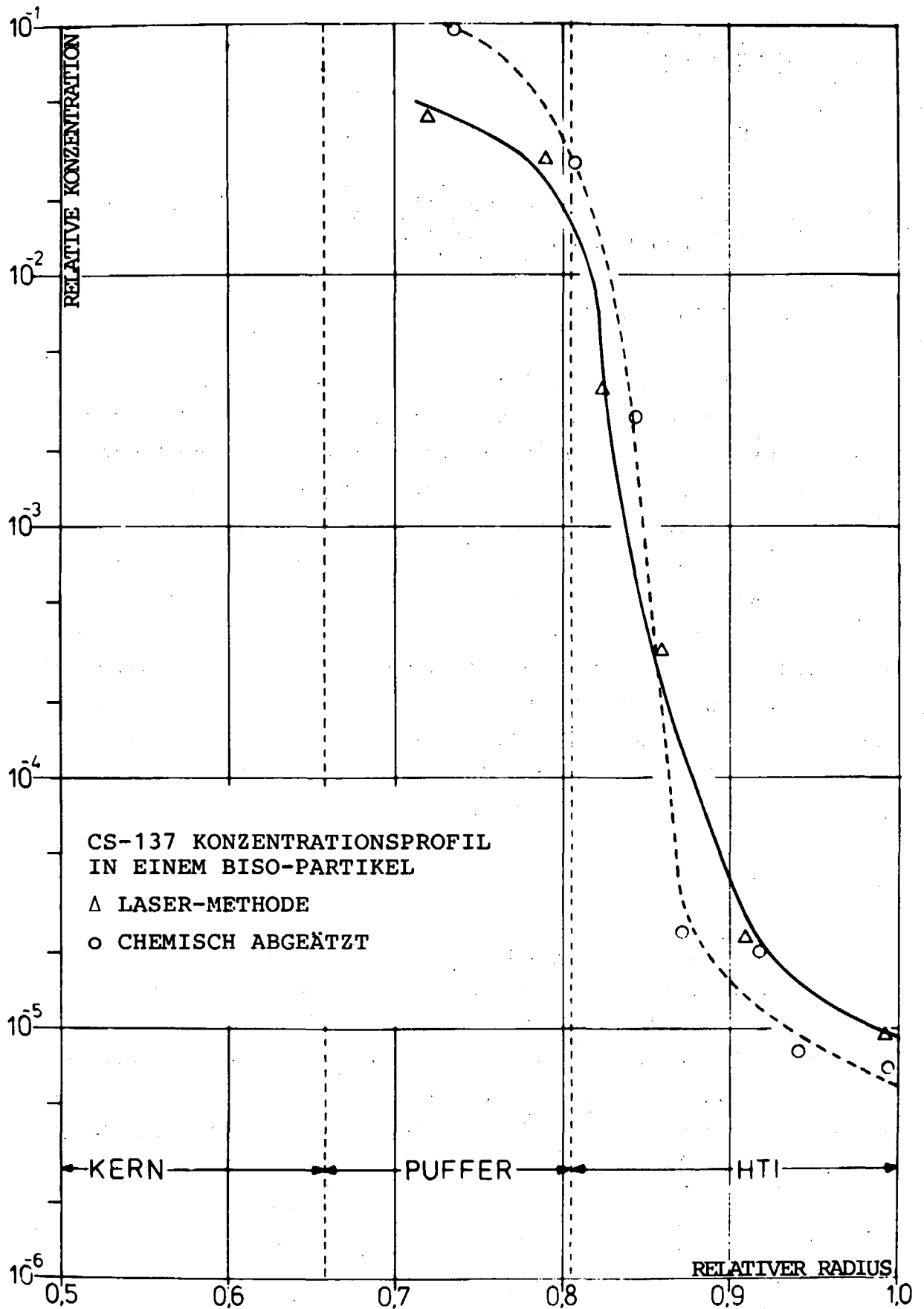


Abb. 17: Konzentrationsprofile an HTI-BISO-Partikeln

48 Löcher mit einem Gesamtvolumen von $2,1 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$ applizierbar sind, dann liegt die Nachweisgrenze bei $1,2 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm³. Bei durch Desintegration beschädigtem APyC - wie bei den Partikeln aus BR2-P15 - oder beim Versuch, mehrere Lochserien in dieser Schicht anzubringen, sinkt die mögliche Lochanzahl pro Serie und damit das Gesamtvolumen, wodurch sich die Nachweisgrenze zu einer höheren Schwelle verschiebt, was ebenfalls bei einem Anwachsen der Nachweisgrenze der γ -Spektroskopie geschieht. Für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen kann man davon ausgehen, daß die Nachweisgrenze jeweils in einem Bereich von $1 - 2,5 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm³ liegt.

b) Fehlerrechnung

Die untersuchten Partikel unterscheiden sich in ihren Ausmaßen und ihren Bestrahlungsgeschichten zum Teil wesentlich.

Um die Messungen an verschiedenartigen Partikeln miteinander vergleichen zu können, werden bei der Profildarstellung die Cs-137-Konzentration und der Partikelradius als relative Größen angegeben, d.h. auf die jeweilige Kernkonzentration und den jeweiligen Partikelradius normiert.

Eine einheitliche Fehlergröße kann für den Radius nicht berechnet werden, sondern muß für jede Lochserie individuell bestimmt werden. Zum einen muß der Durchmesser, der zu einer Serie gehörenden Löcher berücksichtigt werden, zum anderen die Abweichung der Lochmittelpunkte von einem festen Radius, die hauptsächlich durch Unrundheit der Partikel verursacht ist.

Die relative Konzentration berechnet sich nach

$$C_N = \frac{A_n}{V_n} \cdot \left(\frac{A_p}{V_k} \right)^{-1},$$

dabei sind

- A_n die Gesamtaktivität einer Lochserie,
- V_n das Gesamtvolumen einer Lochserie,
- A_p die Aktivität des Partikels und
- V_k das Volumen des Partikelkerns.

Der relative Fehler von C_n ergibt sich nach /33/ zu

$$\frac{\Delta C_n}{C_n} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_n}{A_n}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta A_p}{A_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_k}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta V_n}{V_n}\right)^2}$$

Die prozentualen Fehler der Aktivität und des Gesamtvolumens einer Lochserie übersteigen diejenigen der Partikelaktivität und des Kernvolumens zum Teil wesentlich. Bei der Bestimmung des Gesamtvolumens einer Lochserie muß erfahrungsgemäß maximal ein Fehler in Größe eines Drittels des Gesamtbetrages angenommen werden. Für die Gesamtaktivität einer Lochserie reicht für Werte, die die Nachweisgrenze deutlich übersteigen, die Annahme von 5% als Fehler, wogegen für Werte in der Gegend der Nachweisgrenze mit einem Fehler von etwa 25% gerechnet werden muß. Demgegenüber braucht für die Aktivität des Partikels und das Volumen des Partikelkerns nur ein jeweiliger Fehler von 5% in Betracht gezogen zu werden. Damit wird der relative Fehler für C_n zu

$$\frac{\Delta C_n}{C_n} = \begin{cases} 34,1\% & \text{für } A_n \gg \text{Nachweisgrenze} \\ 42,0\% & \text{für } A_n \approx \text{Nachweisgrenze} \end{cases}$$

Bei den aufgeführten Fehlern muß man zwischen denjenigen unterscheiden, die für alle Meßpunkte des Konzentrationsprofils eines Partikels gleich sind, wie die für die Normierung herangezogenen Werte für Partikelaktivität und Kernvolumen, und solchen Fehlern, die jeden Meßpunkt individuell betreffen, wie die Aktivitäten der Lochserien. Letztere Fehler beeinflussen die Lage der Meßpunkte relativ zueinander, während erstere nur zu einer Gesamtverschiebung des Profils führen. Die maximal 33% des Fehlers für das Gesamtvolumen einer Lochserie wirken sich auf beide Gruppen aus. Der weitaus größte Teil mit rund 25% ist für ein Profil einheitlich. Er wird durch die unterschiedlichen Schliffqualitäten, die davon wesentlich abhängige, für jedes Loch individuell vorzunehmende Einstellung der Brennebene und die Unsicherheit bei der Bestimmung des Volumens verursacht. Die restlichen 8% sind individuelle Abweichungen jeder einzelnen

Lochserie, die ihren Ursprung in Schwankungen der Strahlparameter haben. Damit ergibt sich für den Fehler, der die relative Lage der Meßpunkte eines Profils zueinander beeinflusst:

$$\frac{\Delta C_n}{C_n} \Big|_{\text{rel.}} \approx \begin{cases} 9,4 \% & \text{für } A_n \gg \text{Nachweisgrenze} \\ 26,25 \% & \text{für } A_n \approx \text{Nachweisgrenze} \end{cases}$$

Bei den in dieser Arbeit gezeigten Profilen wird für die Fehlerbalken der Fehler der relativen Konzentration

$\frac{\Delta C_n}{C_n} \Big|_{\text{rel}}$ zugrunde gelegt. Die Fehler, die die Gesamtlage der Profile betreffen, werden nicht berücksichtigt, da sie, wie bereits erwähnt, nur zu einer Gesamtverschiebung der Profile führen, die auf die Berechnungen der für diese Arbeit interessierenden Größe keinen wesentlichen Einfluß nimmt, wohl aber z.B. auf den Kerndiffusionskoeffizienten.

2. Fehlerbetrachtung für die Glühprozesse und die daraus abgeleiteten Fractional Release-Werte

Die Nachweisgrenze der Glühungen ist durch die Kontamination des Ofens gegeben, die es nicht erlaubt, gemessene Aktivitäten kleiner $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}$ ohne weiteres als Partikelfreisetzung anzusehen. Deshalb wird vor Beginn einer neuen Partikelglühung eine sogenannte Leerglühung ohne Partikel mit sämtlichen Ofeneinbauten durchgeführt, die bei der folgenden Glühung verwendet werden.

Die Leerglühungen erfolgen entweder für 24 Stunden bei der möglichen Maximaltemperatur des Ofens oder für die Zeit, die für die ersten Glüh Schritte vorgesehen ist, bei der entsprechenden Glüh temperature. Liegt die gemessene Aktivität der zu der Glühung bei Maximaltemperatur gehörenden Scheibe deutlich über $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}$, wird der Ofen sowohl neu gereinigt, werden die Ofeneinbauten ausgewechselt, als auch erneut eine Leerglühung bei Maximaltemperatur durchgeführt. Das Vorgehen beschränkt sich auf den letzten Prozeß, falls die Scheibenaktivität im Bereich von $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}$ liegt. Bei allen Glühungen, die geringe Partikelfreisetzungen und daraus resultierend niedrige Scheibenwerte erwarten lassen, wird zusätzlich eine Leerglühung bei der entsprechenden Glüh temperature durchgeführt,

die bei der späteren Auswertung der Scheibenaktivitäten den Einfluß der Kontamination abschätzen hilft.

Auf den Meßwert des Fractional Releases wirken sich nicht nur die Ofen-Kontamination, sondern auch die Fehler der γ -Spektroskopie und vor allem des für den jeweiligen Glühprozeß zugrunde gelegten Wirkungsgrades aus. Sämtliche Fehler variieren von Glühprozeß zu Glühprozeß, so daß auf eine Fehlerrechnung verzichtet wird. Die beiden maßgeblichen Fehlerquellen, die Ofen-Kontamination und der Wirkungsgrad, werden jeweils so abgeschätzt bzw. zugrunde gelegt, daß der danach berechnete Wert des Fractional Releases auf der pessimistischen Seite liegt.

B KONZENTRATIONSPROFILE UND GLOHUNGEN

1. Statistik der durchgeführten Messungen

a) Konzentrationsprofile

In Tab. 15 ist eine Zusammenstellung der Partikel gegeben, von denen Cs-137-Konzentrationsprofile gemessen worden sind.

	FRJ2-P				BR2-P 15
	14	18	19	20	
Grundprofil	X	X	X	XX	X
Glühprofil $T_G = 1200^\circ \text{C}$	-	X	X	XX	(X)
$T_G = 1400^\circ \text{C}$	-	-	X	(X)	-

X vollständiges Profil

(X) Teilprofil

- kein Profil

Tab. 15: Zusammenstellung der gemessenen Konzentrationsprofile

Sämtliche gemessenen Profile sind in Anhang A sowohl als relative Konzentration als auch in der Dimension "Atome/cm³" numerisch aufgelistet.

b) Glühungen

Die durchgeführten Glühungen, deren Fractional Release-Werte ebenfalls in Anhang A zusammengefaßt sind, sind in Ab. 16 zusammengestellt.

	FRJ2-P14	FRJ2-P18	FRJ2-P19	FRJ2-P20	BR2-P15
> 1700° C	480 Std. 480 Std.				
1600° C	480 Std.		144 Std.		1500° C: 225 Std.
1400° C	1248 Std. 1248 Std.	97 Std. n.z.	132 Std. 335 Std.n.z. 120 Std.n.z.	336 Std. 144 Std. 335 Std.n.z.	205 Std.
1200° C		480 Std. 180 Std.n.z. 842 Std.n.z.	960 Std. 1248 Std. 180 Std.n.z. 832 Std.n.z.	960 Std. 180 Std.n.z. 832 Std.n.z.	242 Std. 245 Std.
1000° C		648 Std. 1200 Std.	1200 Std. 240 Std.n.z.	1680 Std.	
800° C		180 Std.	144 Std.	144 Std.	

n.z.: nicht zyklisiert geblüht

Tab. 16: Zusammenstellung der durchgeführten Glühungen

2. FRJ2-P14

Das Partikel, an dem das Grundprofil (Abb. 18) gemessen worden ist, ist mit Kern präpariert worden, was der Grund für den erhöhten Wert des äußeren Meßpunkts ist. Der Kernrand und der Puffer weisen dieselbe Konzentrationshöhe auf, der Profilverlauf im IPyC zeigt einen deutlichen Gradienten, der sich insgesamt gesehen über die SiC-Schicht fortsetzt und für den APyC zu relativ tiefen Werten kleiner 10^{-5} führt.

FR J2 - P14

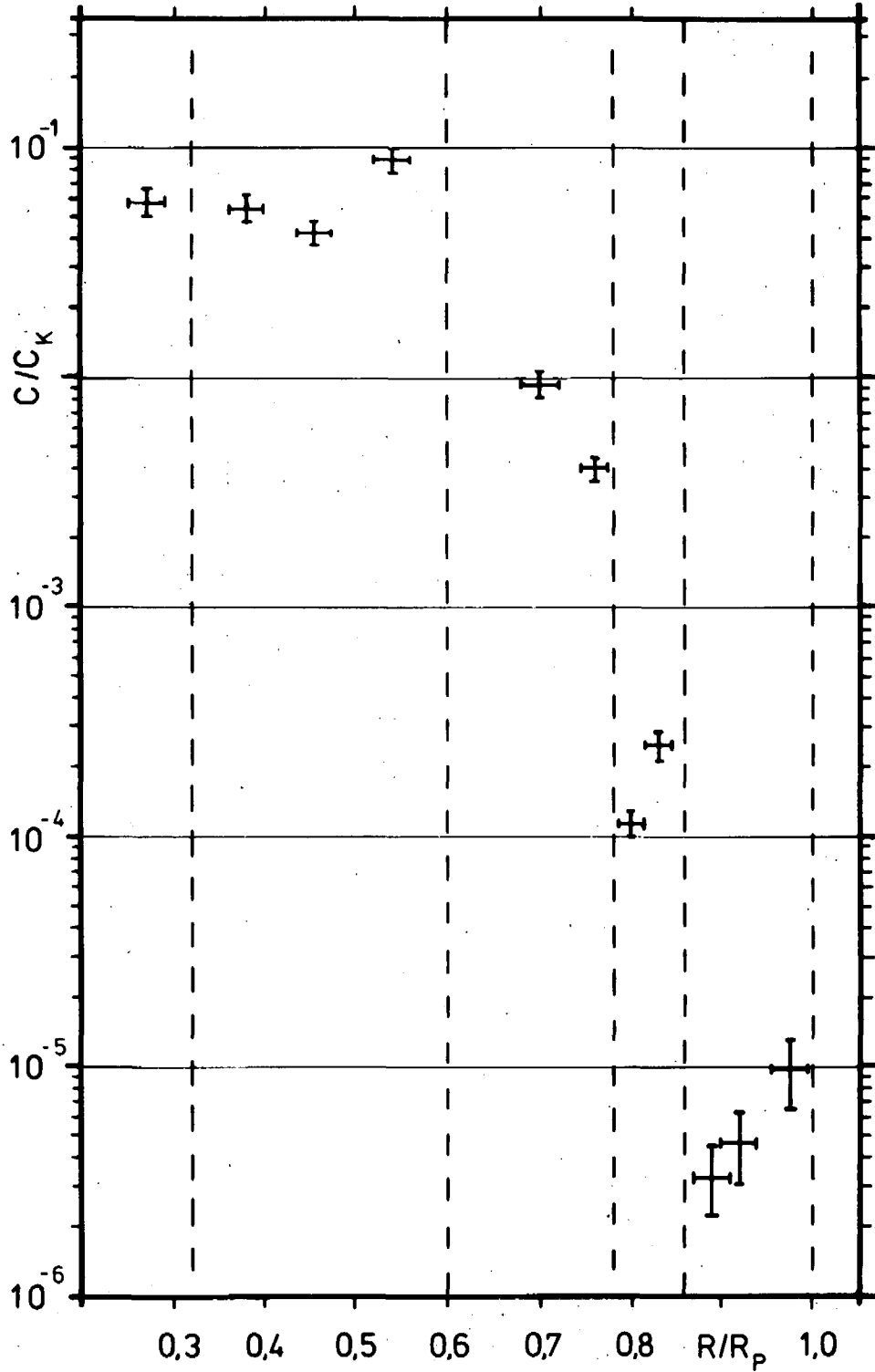


Abb. 18: Grundprofil

Auffallend ist, daß der äußere Wert der SiC-Schicht um etwa den Faktor 2,5 höher liegt als der innere. Meßfehler, vor allem solche, die auf Kontamination der Schlifffläche beruhen, sind auszuschließen, da SiC als härtestes Partikelmaterial nach dem Präparieren leicht wellig vorsteht. Die theoretische Möglichkeit der Kontamination an den Übergängen PyC/SiC, die relativ zur SiC-Schicht tiefer liegen, ist dann aber am Übergang IPyC/SiC-Schicht sehr viel wahrscheinlicher als am Übergang SiC-Schicht/APyC, da die Kontamination nur vom innen gelegenen Kern kommen kann. Beide Meßpunkte sind ferner so gewählt, daß kein Material aus den Bereichen eventuell möglicher Kontamination mitgemessen worden ist. Ob Strukturänderungen im äußeren Bereich oder am Zonenübergang SiC-Schicht/APyC dieses Verhalten verursachen, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Der Gradient im IPyC deutet darauf hin, daß die SiC-Schicht keine undurchdringliche Barriere darstellt und der IPyC relativ gute Rückhalteeigenschaften hat. Das aus dem IPyC in die SiC-Schicht hineindiffundierende Cs-137 bildet nicht wie erwartet eine monoton fallende Diffusionsfront, sondern verteilt sich in der gesamten Schicht. Das niedrige APyC-Niveau macht deutlich, daß die APyC-Freisetzung in die Partikelumgebung (Graphit) im Vergleich zur Freisetzung der SiC-Schicht in den APyC größer ist.

Dem in Abb. 18 gezeigten Profil, das mit Hilfe des Lasers bestimmt worden ist, wird ein zweiteiliges, mit der Mikrosonde gemessenes Profil zum Vergleich gegenübergestellt. Die Mikrosonde bietet zwar die Möglichkeit, an einem einzelnen Partikel mehrere Profile zu messen und so eventuelle Abweichungen von isotropem Verhalten festzustellen, man muß aber den Nachteil einer hohen Nachweisgrenze von etwa $1 \cdot 10^{18}$ Atomen/cm³ (zum Vergleich: Lasernachweisgrenze $1-2,5 \cdot 10^{15}$ Atome/cm³) in Kauf nehmen, was die Mikrosondentechnik für eine Untersuchung intakter TRISO-Partikel ungeeignet macht. In Tab. 17 sind die wichtigsten Konzentrationswerte der Mikrosondenmessung /2/ und des Laserprofils gegenübergestellt.

	Mikrosonde	Laser
Außerer Kernrand	$2-5 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{20}$
Puffer	$0,5-1,5 \cdot 10^{20}$	$0,75-1,5 \cdot 10^{20}$
IPyC	$0,5-1,5 \cdot 10^{20}$	$0,7-1,6 \cdot 10^{19}$
IPyC, äußerer Rand	$5 \cdot 10^{19}$	$7 \cdot 10^{18}$
SiC, innerer Rand	$7 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{17}$
SiC und APyC	$5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{17}$

Tab. 17: Gegenüberstellung der wichtigsten Cs-137-Konzentrationswerte der Mikrosondenmessung und des Laserprofils

Der höhere Wert der Kernrandkonzentration des Mikrosonden-Partikels gegenüber dem Laser-Partikel läßt auf ein deutlich höheres Gesamtinventar schließen. In der Tat zeigt ein Vergleich des Inventars des Laser-Partikels mit einer Reihe in Seibersdorf/34/ gemessener Partikelinventare, daß das Laser-Partikel über ein verhältnismäßig niedriges Inventar verfügt. Die Pufferkonzentration beider Partikel ist ziemlich gleich, aber im IPyC und in der SiC-Schicht ist die Konzentration des Laser-Partikels wiederum deutlich niedriger. Die Diffusionsfront scheint im Mikrosonden-Partikel weiter nach außen fortgeschritten zu sein als im Laser-Partikel, wie die Gleichheit der Konzentrationen am inneren SiC-Rand des Mikrosonden-Partikels und äußeren IPyC-Rand des Laser-Partikels vermuten lassen.

Insgesamt sind fünf Glühungen vorgenommen worden, zwei bei Temperaturen über 1700°C , eine bei 1600°C und zwei bei 1400°C . Weitere Glühungen konnten nicht durchgeführt werden, da keine Partikel aus Kapsel 4 zur Verfügung standen. Die Partikel, die bei 1600°C und mehr geglüht worden sind, zeigen bereits nach 12 Stunden einen Anstieg in der Freisetzung auf dermaßen hohe Werte, die nur den Schluß zulassen, daß die Partikel "defekt" gewesen oder geworden sind. Die Freisetzungen der bei 1400°C geglühten Partikel (Abb. 19) unterscheiden sich im prinzipiellen Verlauf kaum, bis zu rund 500 Stunden unterscheiden sich die Freisetzungen um etwa einen Faktor 3, danach erfolgt bei beiden Partikeln ein drastischer Anstieg, so daß nach

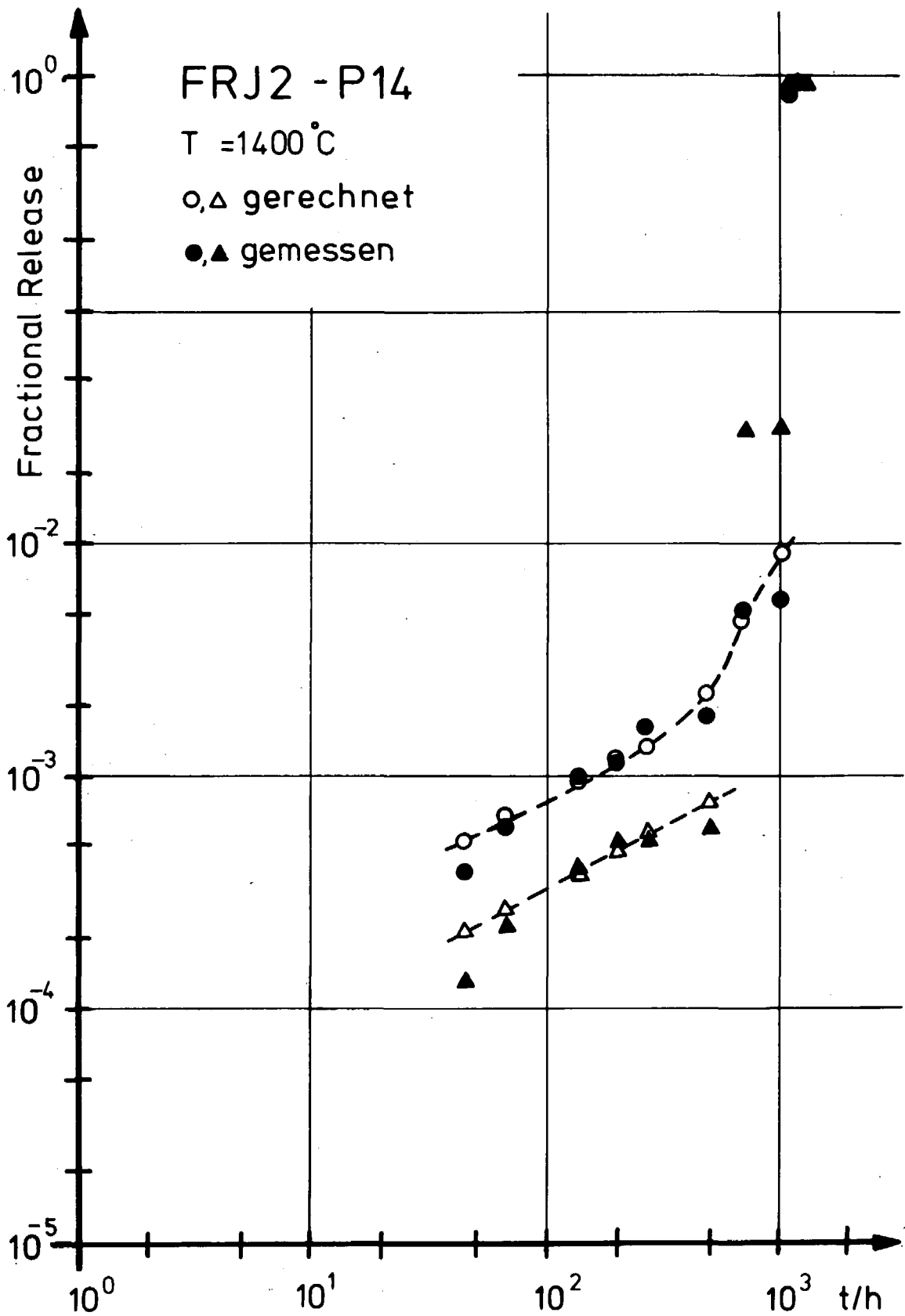


Abb. 19: Freisetzungskarakteristiken

ca. 1000 Stunden das gesamte Inventar freigesetzt ist.

3. FRJ-P18

Das in Abb. 20 gezeigte Grundprofil weist für Puffer und IPyC ein ziemlich gleichbleibendes Niveau auf, das relativ niedrig liegt, was auf geringe Kernfreisetzung schließen läßt. In die SiC-Schicht ist nicht viel Cs-137 vom IPyC hineindiffundiert, denn der Konzentrationsunterschied zwischen äußerem IPyC und innerer SiC-Schicht beträgt etwa einen Faktor 20 und der zwischen innerem und äußerem Bereich der SiC-Schicht sogar einen Faktor 30. Die Diffusionsfront fällt also in der SiC-Schicht steil ab, im Prinzip so, wie man es als Folge der Wirksamkeit der SiC-Schicht erwartet. Die Konzentration des APyC liegt etwa auf der Höhe des Wertes des äußeren Bereichs der SiC-Schicht und wird wohl wesentlich von der U-235-Kontamination beeinflusst.

Von einem 180 Stunden ohne Unterbrechung geglühten Partikel ist auch ein Profil gemessen worden (Abb. 21). Puffer und IPyC haben wie beim Grundprofil etwa gleiche Konzentrationshöhe, das Niveau ist aber damit verglichen um den Faktor 5 höher. Die Qualität des Schliffs hat nur zugelassen, die integrale Konzentration der SiC-Schicht zu messen. Sie ist kaum höher als der Mittelwert der beiden SiC-Werte des Grundprofils, d.h. durch die Glühung ist die Diffusionsfront in der SiC-Schicht nicht wesentlich verändert worden. Das Inventar des APyC, das durch Abätzen der gesamten Schicht bestimmt worden ist, ist um eine Größenordnung niedriger als beim Grundprofil. Bei der Glühung hat die SiC-Schicht kaum Cs-137 in den APyC freigesetzt und als Folge der - verglichen mit der SiC-Schicht - höheren Freisetzung des APyC nimmt dessen Inventar im Verlaufe der Glühung ab.

Insgesamt sind sieben Partikel des Bestrahlungsexperiments FRJ2-P18 geglüht worden, vier Partikel mit Messung der Zeitabhängigkeit, drei Partikel ohne oder höchstens mit einer Unterbrechung. In Abb. 22 sind die Freisetzungen zweier bei 1000^o C geglühter Partikel und eines bei 1200^o C geglühten

FR J2 - P18

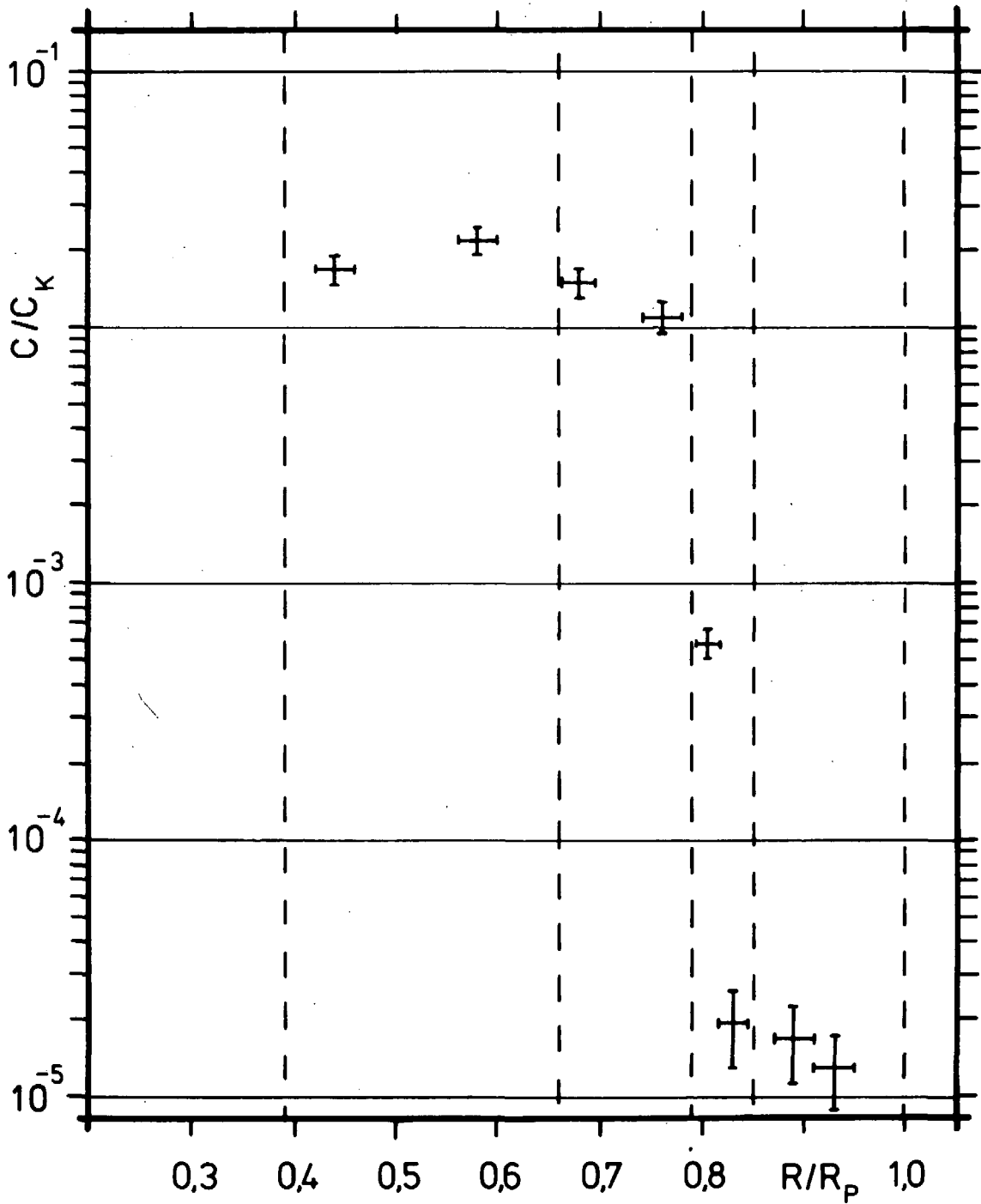


Abb. 20: Grundprofil

FRJ2 - P18

 $T_G = 1200^\circ\text{C}$

180 h

(Intervall)

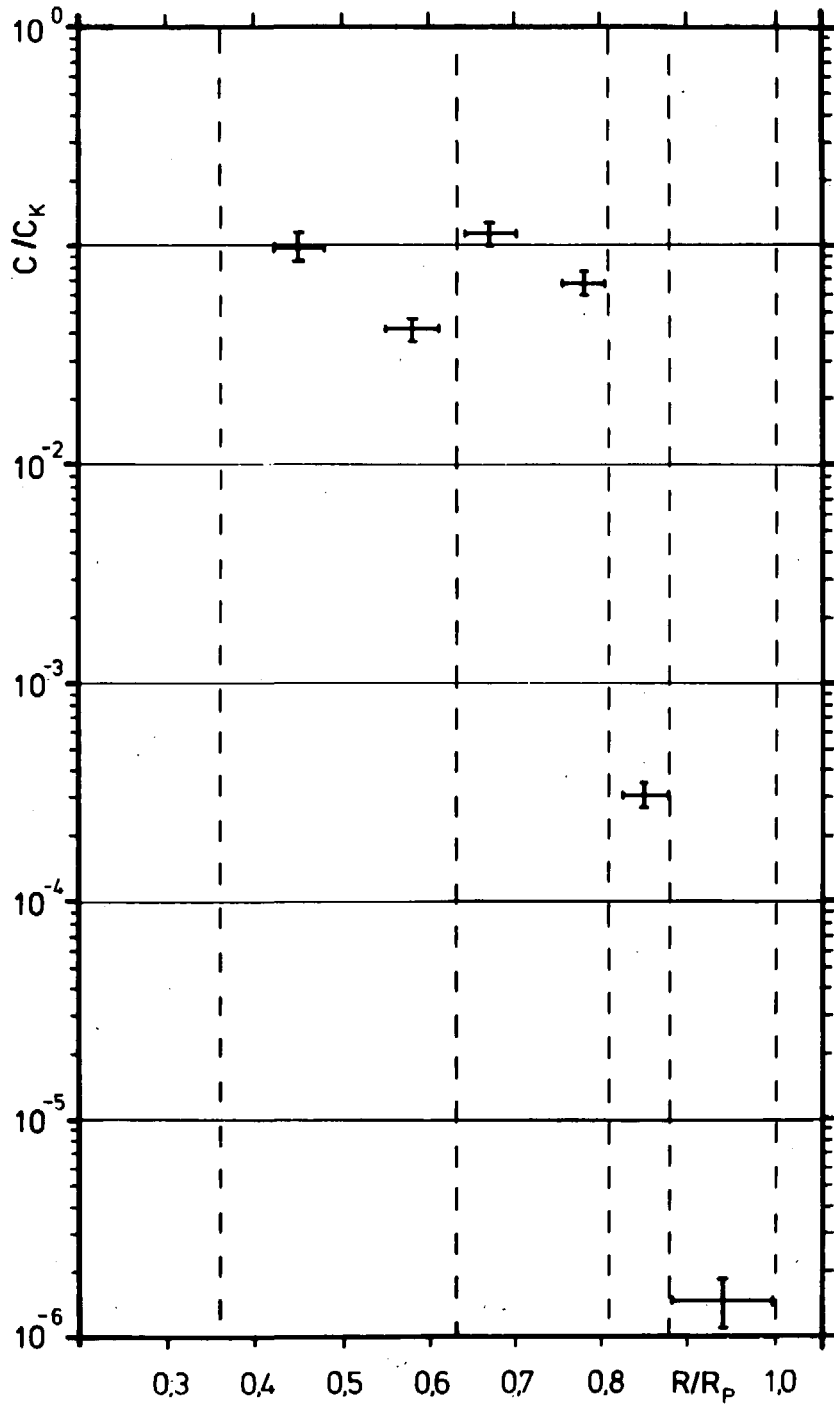


Abb. 21: Glühprofil

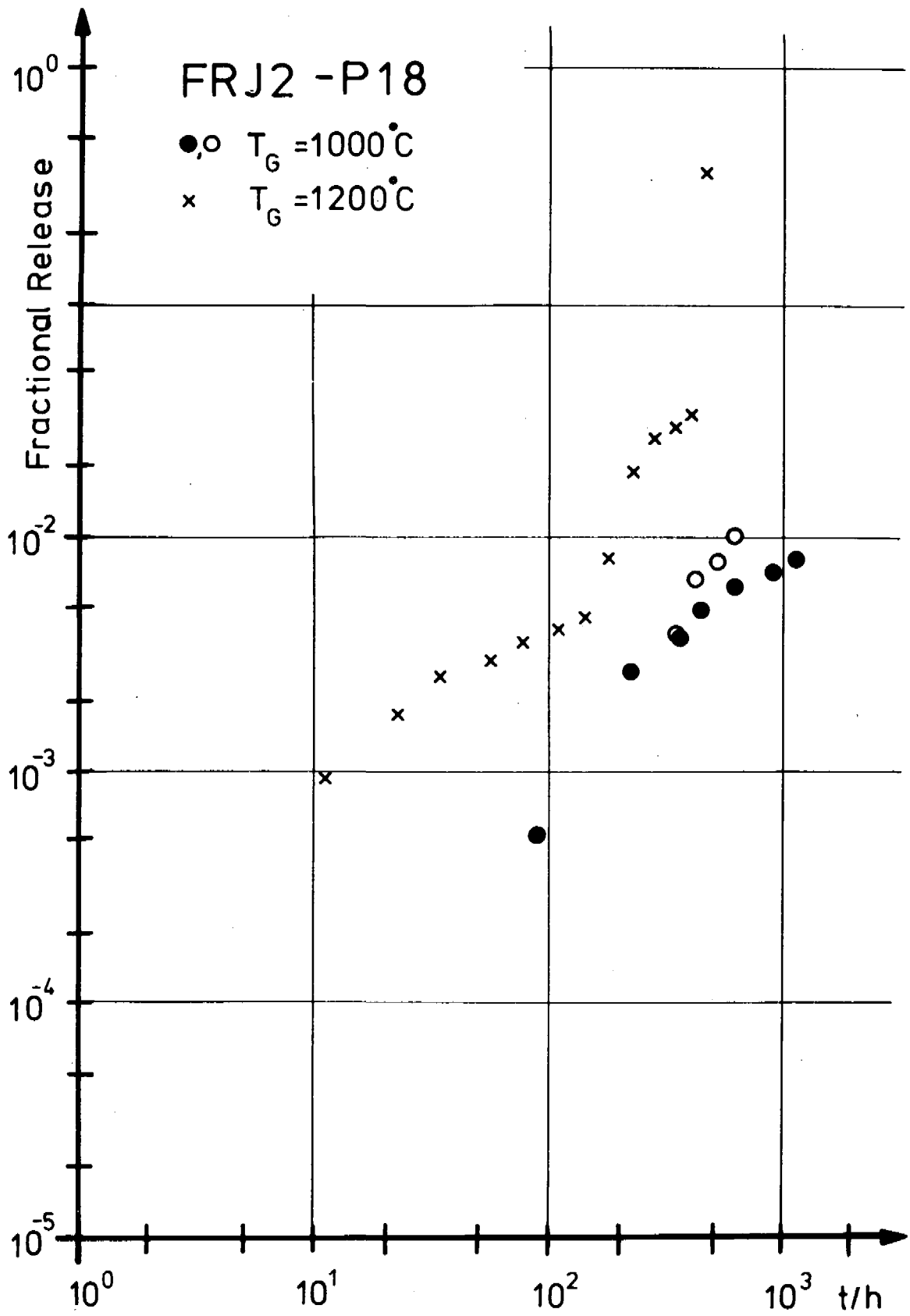


Abb. 22: Freisetzungskarakteristiken

Partikels in Abhängigkeit der Zeit gezeigt. Alle drei Glühungen zeigen übereinstimmend nach rund 500 Stunden eine in bezug zu Grund- und Glühprofil unerwartet hohe relative Freisetzung von nahezu 10^{-2} oder mehr. Bereits nach 200 Stunden beginnt bei der 1200°C -Glühung der starke Anstieg in der Freisetzung, der den Durchbruch der Diffusionsfront durch die SiC-Schicht des Partikels anzeigt.

In Tab. 18 sind für alle sieben geglühten Partikel die Freisetzung nach 5 bzw. 30 Tagen zum Vergleich zusammengestellt. Zu diesem Vergleich werden auch die nicht zyklisiert geglühten Partikel herangezogen.

	zyklisiert geglüht	nicht zyklisiert geglüht
	Freisetzung nach 5 Tagen	
800°C	$3,6 \cdot 10^{-3}$	---
1000°C	nicht meßbar	$1,4 \cdot 10^{-3}$
1200°C	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$[2,9 \cdot 10^{-4}]^{\text{P}}$
1400°C	---	$[1,0 \cdot 10^{-1}]$
	Freisetzung nach 30 Tagen	
800°C	---	---
1000°C	$[1,1 \cdot 10^{-2}]$	---
	$6,0 \cdot 10^{-3}$	---
1200°C	---	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Tab. 18: Freisetzung nach 5 und 30 Tagen

Die Werte in eckigen Klammern sind durch Interpolation gewonnen

P ---- Konzentrationsprofil gemessen

Die in Tab. 18 zusammengestellten Freisetzung zeigen überhaupt kein einheitliches Verhalten. So ist z.B. die Freisetzung der nicht zyklisiert durchgeführten 1200°C -Glühung nach 5 Tagen etwa um einen Faktor 5 bzw. 15 niedriger als die 1000°C -Glühung ohne bzw. die 1200°C -Glühung mit Zyklisierung. Die 1400°C -

Glühung mit ihrer Freisetzung von 10^{-1} läßt auf eine nicht intakte Beschichtung schließen. Nach 30 Tagen unterscheiden sich die Freisetzungen der beiden zyklisiert durchgeführten 1000°C -Glühungen um etwa einen Faktor 2 (siehe auch Abb. 22), was z.B. in der unterschiedlichen Dicke der SiC-Schicht begründet sein kann (siehe II D 4). Verglichen mit diesen beiden Glühungen ist die Freisetzung des nicht zyklisiert geglühten 1200°C -Partikels um einen Faktor 2 bzw. 4 niedriger. Die Freisetzung des bei 800°C geglühten Partikels ist derart hoch, daß sie nicht in den übrigen Rahmen paßt.

Nach Tab. 18 kann man die Partikel dieses Bestrahlungsexperiments in zwei Gruppen einteilen: eine mit allem Anschein nach intakten Beschichtungen und eine mit offensichtlich defekten Beschichtungen. Zur ersten Gruppe gehören das Grundprofil-Partikel und die beiden bei 1200°C nicht zyklisiert geglühten Partikel; an einem von ihnen ist das Glühprofil gemessen worden.

Bei den in diesem Bestrahlungsexperiment eingesetzten TRISO-Partikeln handelt es sich um eine homogenisierte Charge, die sich offensichtlich aus qualitativ nicht gleichwertigen Anteilen zusammensetzt.

4. FRJ2-P19

In Abb. 23 ist das zu FRJ2-P19 gehörende Grundprofil abgebildet. In der Pufferschicht ist die Konzentration im kernnahen Bereich um den Faktor 5 höher als im äußeren Bereich, dessen Niveau auch die IPyC-Konzentration besitzt. Die Konzentration in der SiC-Schicht fällt um gut zwei Größenordnungen ab, was dafür spricht, daß die Diffusionsfront in der SiC-Schicht noch nicht allzu weit fortgeschritten ist. Der verglichen mit dem Übergang IPyC schwache Abfall von der SiC-Schicht zum APyC um den Faktor 5 ist wahrscheinlich nicht "echt", sondern durch Erreichen der Nachweisgrenze für die Konzentrationsmessung zustande gekommen. Die beiden APyC-Konzentrationen entsprechen jeweils Werten von etwa $1,5 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm³, liegen also in dem in III A 1b als Nachweisgrenze angegebenen Bereich von

FR J2 - P19

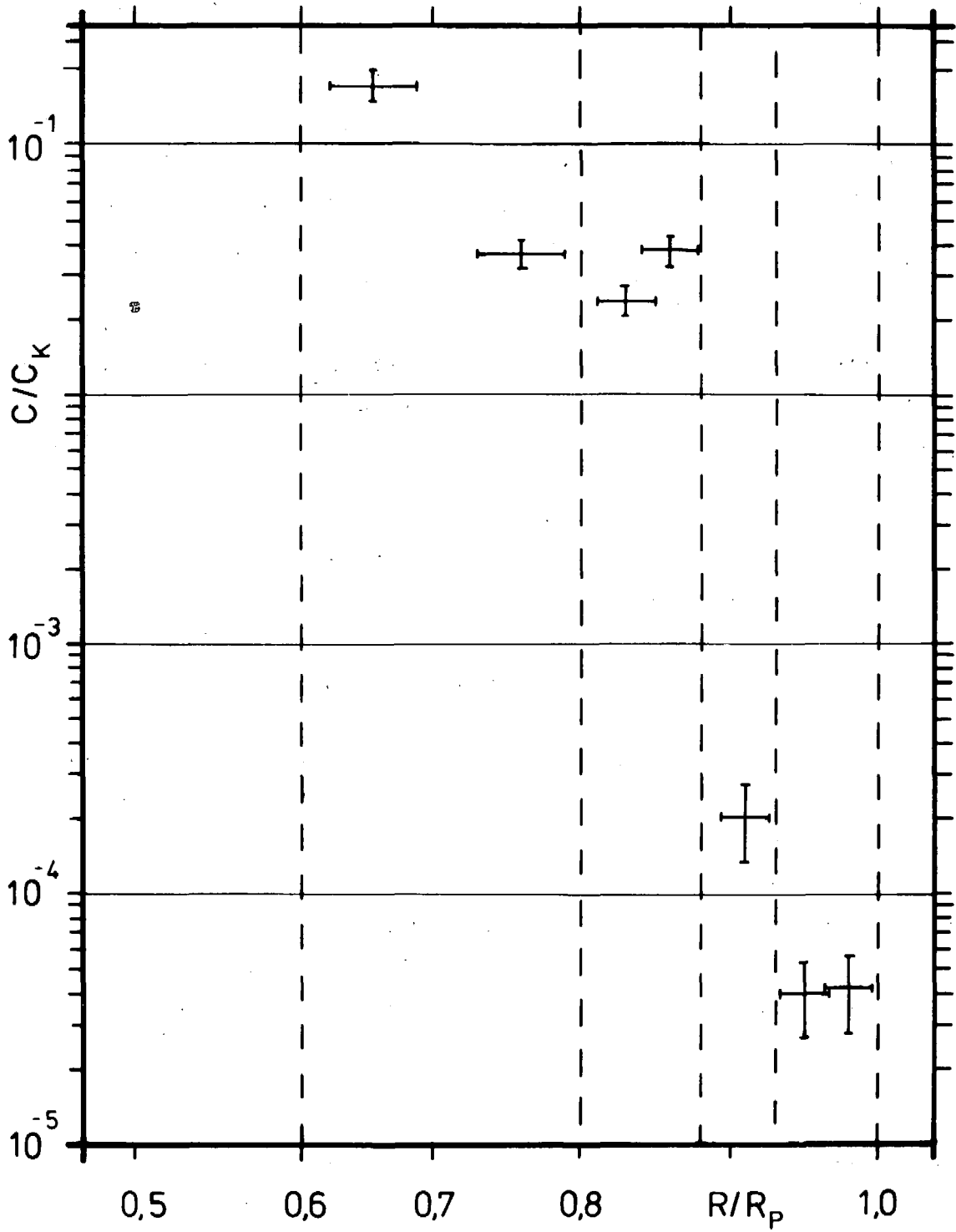


Abb. 23: Grundprofil

$1-2,5 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm³.

Von zwei geglühten Partikeln sind ebenfalls Konzentrationsprofile (Abb. 24) gemessen worden. Eines der Partikel ist 832 Stunden in zwei Intervallen bei 1200° C geglüht worden, das andere 335 Stunden ohne Unterbrechung bei 1400° C. Bei beiden Glühprofilen ist ebenso wie beim Grundprofil in der SiC-Schicht ein ausgeprägter Konzentrationsgradient zu ersehen. Die Konzentration des 1400° C-Partikels ist im Puffer und IPyC deutlich höher (eine halbe bis ganze Größenordnung) als beim 1200° C-Partikel, in der SiC-Schicht ist noch ein Faktor 5 als Unterschied zu erkennen, während die APyC-Niveaus beider Partikel gleich sind. Bei den Werten des APyC bestehen hinsichtlich des Erreichens der Nachweisgrenze keine Bedenken, denn sie wird um eine Größenordnung übertroffen. Die unterschiedliche Höhe in Puffer und IPyC ist auf die unterschiedliche Kernfreisetzung zurückzuführen, die natürlich wesentlich von der Temperatur abhängig ist. Die Glühtemperatur von 1200° C verursacht im Vergleich zum Grundprofil keinen wesentlichen Inventarzuwachs im Puffer und IPyC, sondern nur eine geringfügige Umverteilung (statt eines Gradienten im Puffer beim Grundprofil einen solchen im IPyC). Der Anstieg der Konzentration in der SiC-Schicht um einen Faktor 2 läßt kein starkes Fortschreiten der Diffusionsfront erwarten, wohingegen bei der 1400° C-Glühung eine merkliche Änderung eingetreten sein wird. Die Gleichheit der Konzentrationen im APyC der beiden geglühten Partikel, die verglichen zum Grundprofil um mindestens eine Größenordnung höher liegen, läßt auf eine gewisse "Speicherfähigkeit" des APyC schließen, was gänzlich im Gegensatz zu dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verhalten des APyC des entsprechenden Partikels steht.

Fünf Glühungen sind im Temperaturbereich 1000° C - 1600° C mit Messung der Freisetzungseigenschaften durchgeführt worden, die in Abb. 25a,b zu sehen sind, weiterhin eine Glühung bei 800° C. Es zeigt sich bei sämtlichen fünf Glühungen nach etwa 50 Stunden, daß mit steigenden Glühtemperaturen auch die Freisetzungen steigen, ein Defekt irgendeines dieser Partikel also mit großer

FR J2 - P19

 $\text{---} \perp \text{---} T_G = 1200^\circ\text{C}$

832 h (2 Intervalle)

 $\text{---} \perp \text{---} T_G = 1400^\circ\text{C}$

335 h (1 Intervall)

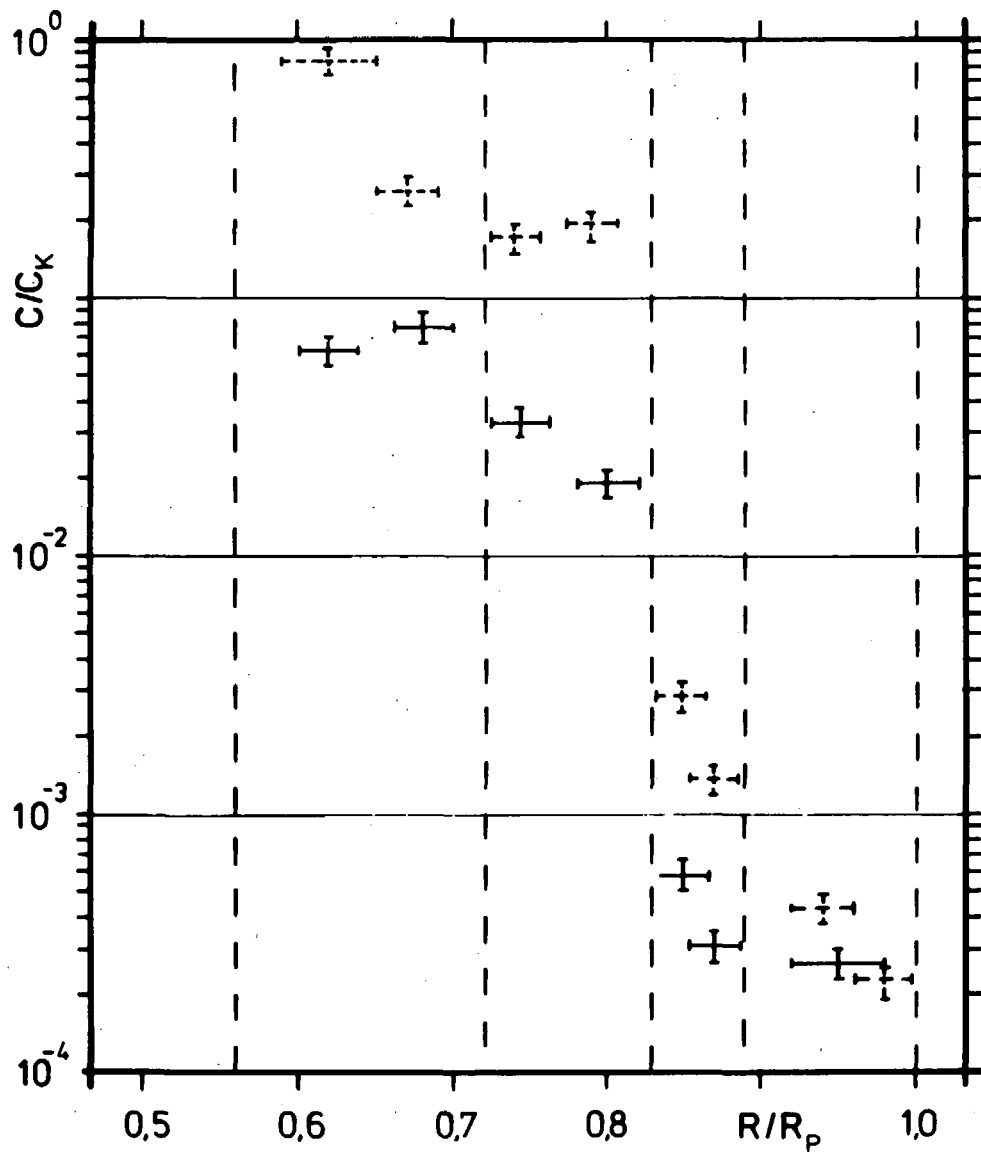


Abb. 24: Glühprofile

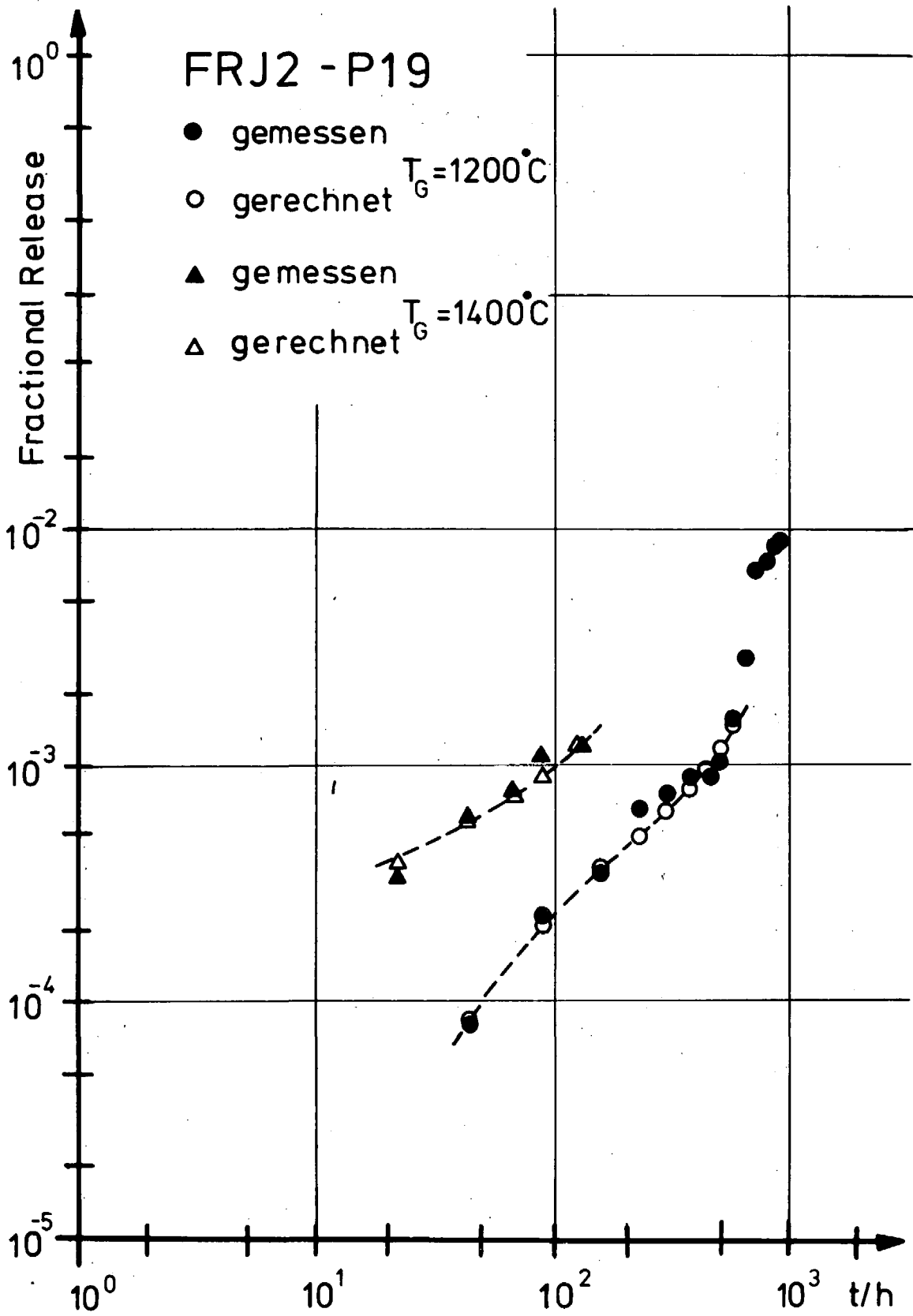


Abb. 25a: Freisetzungskarakteristiken

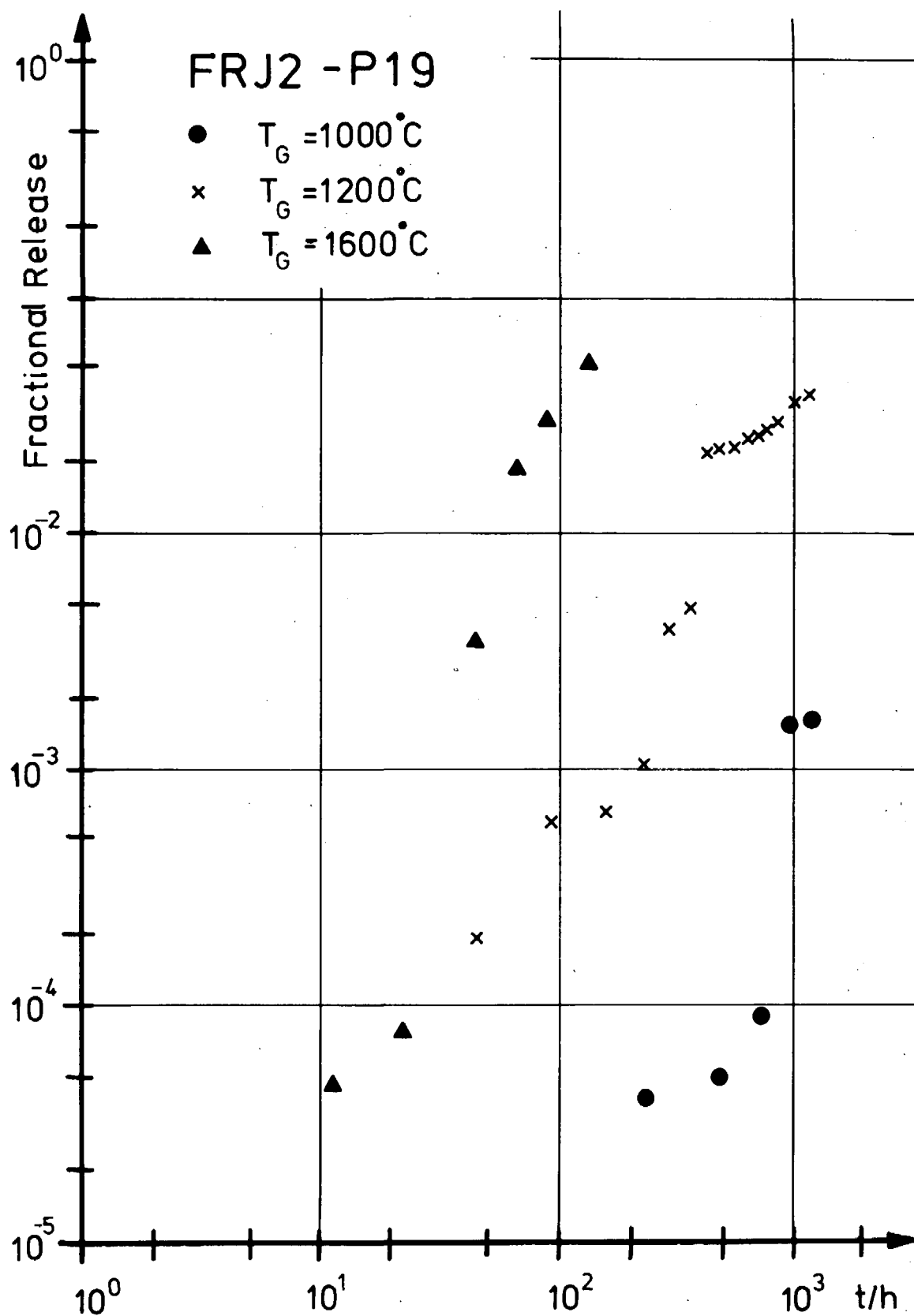


Abb. 25b: Freisetzungskarakteristiken

Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann. Bei vier Partikeln wird ein plötzlicher Anstieg der Freisetzung um eine bis zwei Größenordnungen beobachtet. Zeitpunkt und Ausmaß des Anstiegs sind von der Glüh-temperatur abhängig; je höher die Glüh-temperatur ist, desto früher und ausgeprägter ist der Anstieg. Das Partikel, das bei 1400° C geglüht worden ist, hätte wahrscheinlich ein ähnliches Verhalten gezeigt, aber ein plötzlicher Lufteinbruch in den Ofen hat ein Fortführen der Messung verhindert. In dem Zeitschritt, in dem sich der Vorfall ereignet hat, sind rund 20% des Partikelinventars freigesetzt worden. Der Vergleich der Freisetzungen zu Beginn der 1400° C- und 1600° C-Glühung zeigt, daß die anfängliche Höhe nicht nur von der Glüh-temperatur abhängt, sondern auch vom Inventar des APyC beein-flußt wird.

In Tab. 19 sind die Freisetzungen sämtlicher Partikel, auch der zyklisiert geglühten, nach 5 bzw. 30 Tagen zusammengestellt.

	zyklisiert	nicht zyklisiert
	geglüht	
	Freisetzung nach 5 Tagen	
800° C	2,3 10 ⁻³	---
1000° C	---	[1,95 10 ⁻⁵ 1,35 10 ⁻⁴]
1200° C	[2,8 10 ⁻⁴ 6,4 10 ⁻⁴]	[6,0 10 ⁻⁵ 5,2 10 ⁻³]
1400° C	[1,2 10 ⁻³ 4,5 10 ⁻²]	---
1600° C		
	Freisetzung nach 30 Tagen	
800° C	---	---
1000° C	8,7 10 ⁻⁵	---
1200° C	[5,5 10 ⁻³ 2,7 10 ⁻²]	[2,7 10 ⁻³] P

Tab. 19: Freisetzungen nach 5 und 30 Tagen

Die Werte in eckigen Klammern sind durch Interpolation gewonnen

P----- Konzentrationsprofil gemessen

Im wesentlichen läßt sich feststellen, daß die Freisetzung erwartungsgemäß mit der Glühtemperatur steigt und die Freisetzungen nicht zyklisiert geglühter Partikel niedriger als die entsprechender, in Intervallen geglühter Partikel sind. Beide Feststellungen gelten nicht ausnahmslos: die Freisetzung der 800° C-Glühung ist anormal, sie übersteigt selbst die Freisetzung der 1400° C-Glühung um nahezu den Faktor 2; ebenfalls bei 1400° C ist die Freisetzung nach 5 Tagen des nicht zyklisiert geglühten Partikels mehr als viermal so hoch wie die des entsprechenden, zyklisiert geglühten Partikels. Die Ursache dafür dürfte genauso wie für die unterschiedlichen Freisetzungen der beiden 1000° C-Partikel nach fünf Tagen in den unterschiedlichen Inventaren der jeweiligen äußeren PyC-Schichten zu suchen sein. Dagegen ist die um den Faktor 5 unterschiedliche Freisetzung der beiden 1200° C-Glühungen nach 30 Tagen auf die unterschiedliche Rückhaltefähigkeit der Beschichtungen zurückzuführen, da mit zunehmender Glühzeit der Einfluß der APyC-Inventare auf die Freisetzung abnimmt.

5. FRJ2-P20

Von diesem Experiment sind zwei Grundprofile (Abb. 26) bestimmt worden. Obereinstimmend zeigen beide Profile auch für die äußeren Partikelbereiche Konzentrationswerte in der Gegend von 10^{-2} . Während bei einem Partikel der Gradient des Profils inmitten der Pufferschicht verläuft und dann in den äußeren Beschichtungen nur noch leicht abfällt, bleibt das Profil bei dem anderen Partikel im Puffer und IPyC gleich hoch und fällt dann in der SiC-Schicht und dem APyC ab. Grund für den Gradienten in der Pufferschicht des einen Partikels dürfte die ausgeprägte Verdichtung in einem weiten Teil des kernnahen Bereichs sein. Obwohl sich beide Profile im Inneren des gesamten Beschichtungsbereichs bis zu einer Größenordnung unterscheiden, bleibt festzustellen, daß an beiden Beschichtungsrandbereichen, der Pufferinnenseite und dem APyC, auffallende Obereinstimmung beider Profile besteht.

FRJ2 - P20

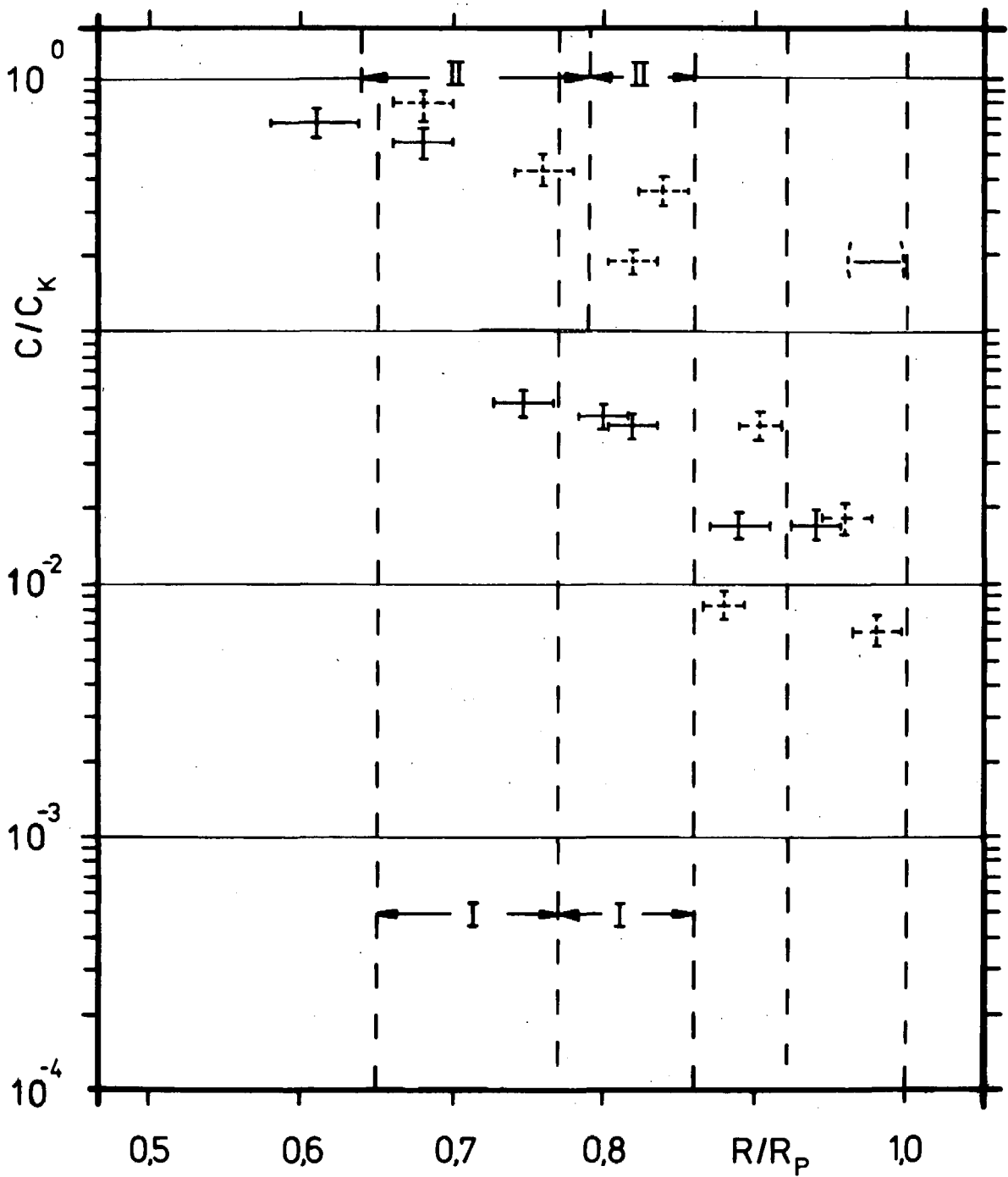


Abb. 26: Grundprofile

Zu erwähnen sind zwei "Anomalien" der Profile: zum einen ist der äußere Randwert eines Profils unverhältnismäßig hoch, was sich durch die Präparation mit Kern erklären läßt, zum anderen das bereits beim Grundprofil von FRJ2-P14 festgestellte Phänomen, daß im äußeren Bereich der SiC-Schicht die relative Konzentration deutlich höher als im inneren Bereich ist. Dem gesamten Profilverlauf nach paßt der äußere Wert in den Rahmen der übrigen Meßpunkte, der innere Wert dagegen nicht. Aus diesem Grund ist die entsprechende Messung an der Innenseite der SiC-Schicht mit dem Ergebnis wiederholt worden, daß sich die beiden Messungen um weniger als 10% unterscheiden, der relativ niedrige Wert also bestätigt wird.

Neben den beiden Grundprofilen sind auch zwei komplette Profile (Abb. 27) von Partikeln, die bei 1200°C geglüht worden sind, aufgenommen worden. Ein Partikel ist 960 Stunden (= 40 Tage) in insgesamt vierzehn Intervallen geglüht worden, das andere 832 Stunden (≈ 35 Tage) in lediglich zwei Intervallen. Die beiden Äquatorialschliffe zeigen, daß beide Partikel nicht nur im Gesamtdurchmesser, sondern auch in der Geometrie von Kern und Beschichtung übereinstimmen, so daß von daher optimale Vergleichsmöglichkeiten vorliegen. Auch die Aktivitäten der beiden Partikel unterscheiden sich nur um weniger als 1%; man kann also davon ausgehen, daß sie sich vor Beginn der Glühungen in ähnlichen Zuständen befanden.

Die beiden Profile stimmen im Puffer nahezu überein, wohingegen im IPyC die Konzentration des zyklisierten Partikels um den Faktor 2 höher liegt. In der SiC-Schicht beträgt der Unterschied bereits eine volle Größenordnung. Das Niveau im APyC liegt bei dem nicht zyklisierten geglühten Partikel auf gleicher Höhe wie in der SiC-Schicht. Demgegenüber ist das Niveau im APyC des zyklisierten geglühten Partikels um rund vier Größenordnungen niedriger als in der zugehörigen SiC-Schicht, der APyC ist also "leer gelaufen".

Der "Fractional Release" des zyklisierten geglühten Partikels beträgt am Ende der Glühzeit $6,0 \cdot 10^{-2}$, der des nicht zyklisierten geglühten Partikels aber nur $3,2 \cdot 10^{-3}$. Der Unterschied in der Freisetzung um einen Faktor 20 kann sicher weder durch die län-

FR J2 - P20

 $T = 1200^{\circ}\text{C}$

+ 832h (2 Intervalle)

+ 960h (14 Intervalle)

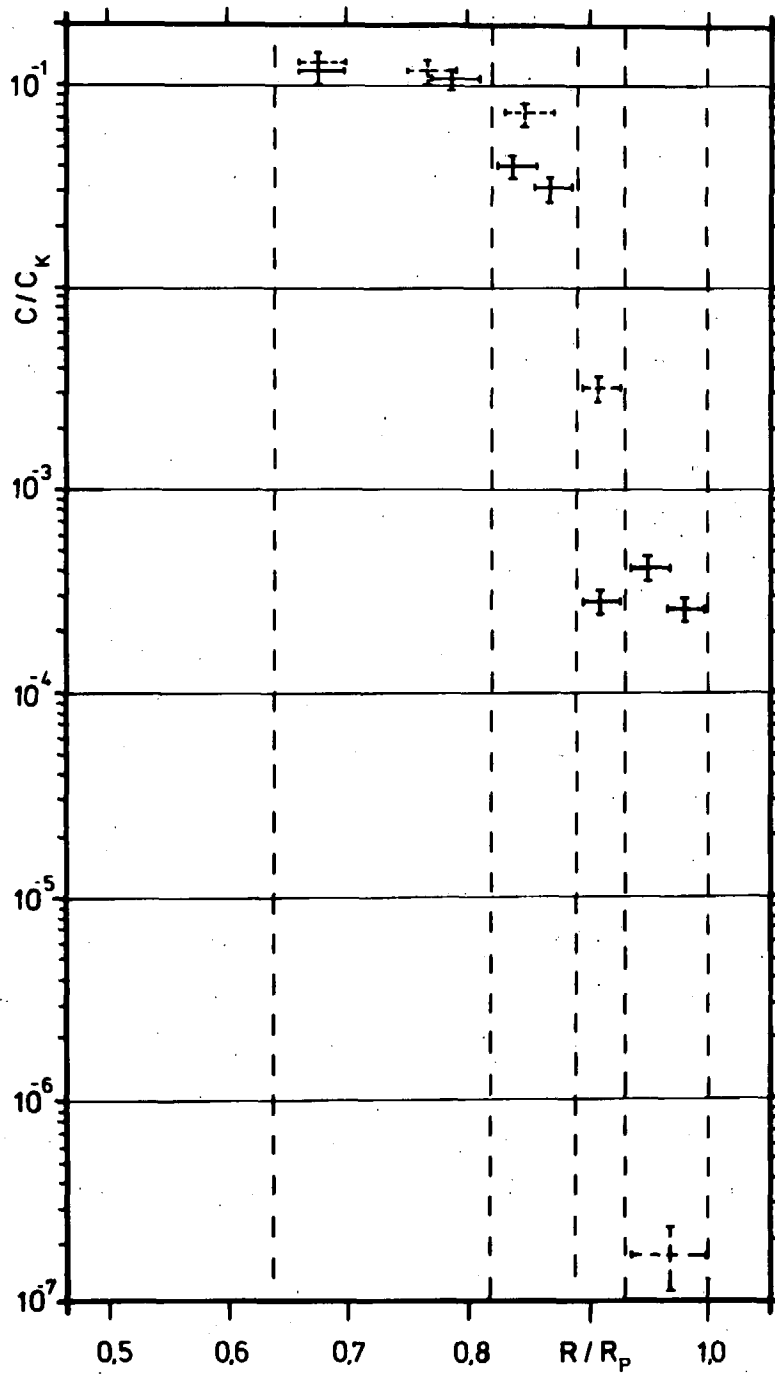


Abb. 27: Glühprofile

gere Glühdauer von fünf Tagen, noch durch die Differenz der APyC-Inventare erklärt werden.

Die Ursache ist wohl in einem anderen Faktum zu sehen, das sich im Äquatorialschliff des zyklisiert geglühten Partikels als Riß durch die Beschichtung (Abb. 28) darstellt. Man erkennt deutlich, wie der im Puffer beginnende Riß sich versetzt im IPyC und von dort geradlinig durch die SiC-Schicht fortsetzt. Ob sich der Riß auch durch den APyC fortgesetzt hätte, ist nicht festzustellen, da der gesamte APyC vor Schleifen und Polieren abgeätzt worden ist. Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß der Riß während des Präparierens entstanden ist. Begünstigt wird sein Entstehen durch das Fehlen des APyC. Das Entstehen solcher Risse bei der Präparation steht immer in Zusammenhang mit starken Spannungen, denen vor allem die SiC-Schicht ausgesetzt ist /35/. Man kann annehmen, daß die Spannungen dort zu Rissen führen, wo ohnehin eine Schwachstelle im Beschichtungsmaterial vorliegt. Für diese Annahme spricht das Ergebnis der Cs-137-Messung in der unmittelbaren Umgebung des Risses. Dabei stellt sich heraus, daß die Konzentration dort um einen Faktor 7-8 höher ist als in der "intakten" SiC-Schicht. Die Konzentration rückt also in Nähe des IPyC-Niveaus.

Es ist zu vermuten, daß die sogenannten Schwachstellen in den Beschichtungen für die Spaltprodukte einen relativ leicht durchdringbaren Kanal nach außen hin darstellen und so zu verstärkter Freisetzung führen.

Bei den nicht zyklisiert geglühten Partikeln ist ebenso wie bei den Partikeln aus FRJ2-P19 eine gewisse "Speicherfähigkeit" des APyC zu beobachten. Diese Fähigkeit scheint durch das Zyklisieren vollkommen verloren zu gehen, und da der APyC-Diffusionskoeffizient im Vergleich zu demjenigen der SiC-Schicht sicher schlechter ist, nimmt das APyC-Inventar im Verlaufe der Glühung drastisch ab.

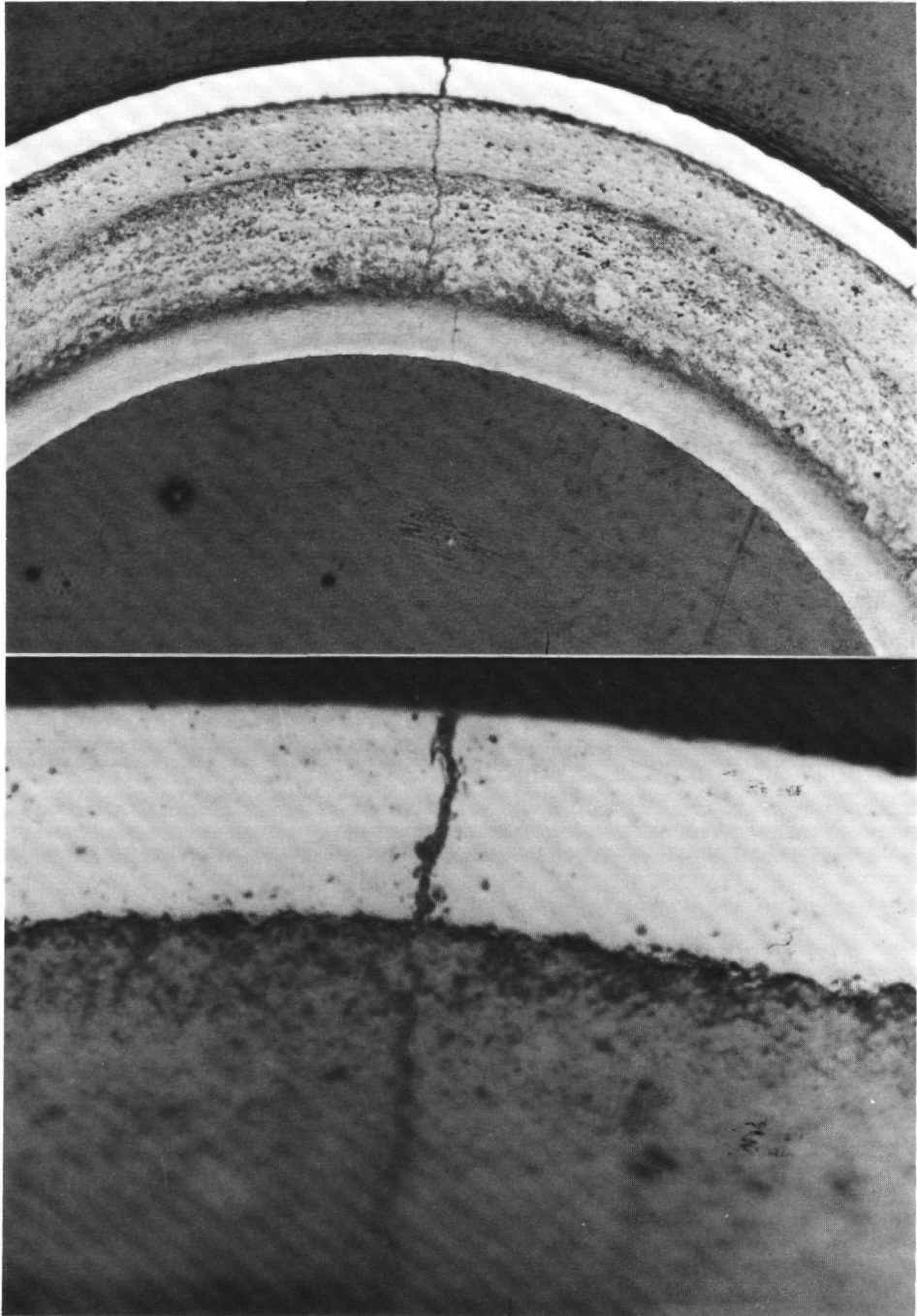


Abb. 28: Riß in Beschichtung
oben: Vergrößerung 200-fach
unten: Vergrößerung 1250-fach

Ein weiteres Partikel ist 335 Stunden (≈ 14 Tage) ohne Unterbrechung bei 1400°C gegläht worden. Insgesamt konnten nur vier Meßpunkte für das Konzentrationsprofil bestimmt werden. Die Messung der Freisetzung ist aus technischen Gründen nicht möglich gewesen. Die relativen Konzentrationen sind in Tab. 20 den entsprechenden Werten des nicht zyklisiert geglähten 1200°C -Partikels gegenübergestellt.

	$T = 1200^{\circ}\text{C}$	$T_G = 1400^{\circ}\text{C}$
APyC	$3,5 \cdot 10^{-4}$	--
SiC	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$
IPyC	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Puffer	$1,2 \cdot 10^{-1}$	--

Tab. 20: Gegenüberstellung der integralen Beschichtungskonzentrationen der bei 1200°C bzw. 1400°C nicht zyklisiert geglähten Partikel

Das um den Faktor 2 niedrigere IPyC-Niveau des bei 1400°C geglähten Partikels pflanzt sich über die SiC-Schicht nach außen hin verstärkt fort. Vom Profil her ist der SiC-Schicht auch für 1400°C noch eine wirksame Rückhaltefähigkeit zuzuschreiben.

Neben den Partikeln, von denen Profile aufgenommen worden sind, sind weitere vier Partikel zyklisiert und drei nicht zyklisiert gegläht worden. Die zeitlichen Abhängigkeiten der Freisetzungen sind in Abb.29 zusammengestellt. Einheitlich steigt mit der höheren Glühtemperatur die Freisetzung. Die beiden 1400°C -Glühungen machen deutlich, wie sich das unterschiedliche APyC-Inventar nur zu Beginn der Glühungen in der unterschiedlichen Freisetzungshöhe bemerkbar macht und sein Einfluß im Laufe der Zeit schnell verschwindet. Die beiden 1400°C -Glühungen, die bis auf die anfänglichen Unterschiede nahezu gleichartiges Freisetzungsverhalten erkennen lassen, und die 1200°C -Glühung differieren nicht stark voneinander, aber die Freisetzung der

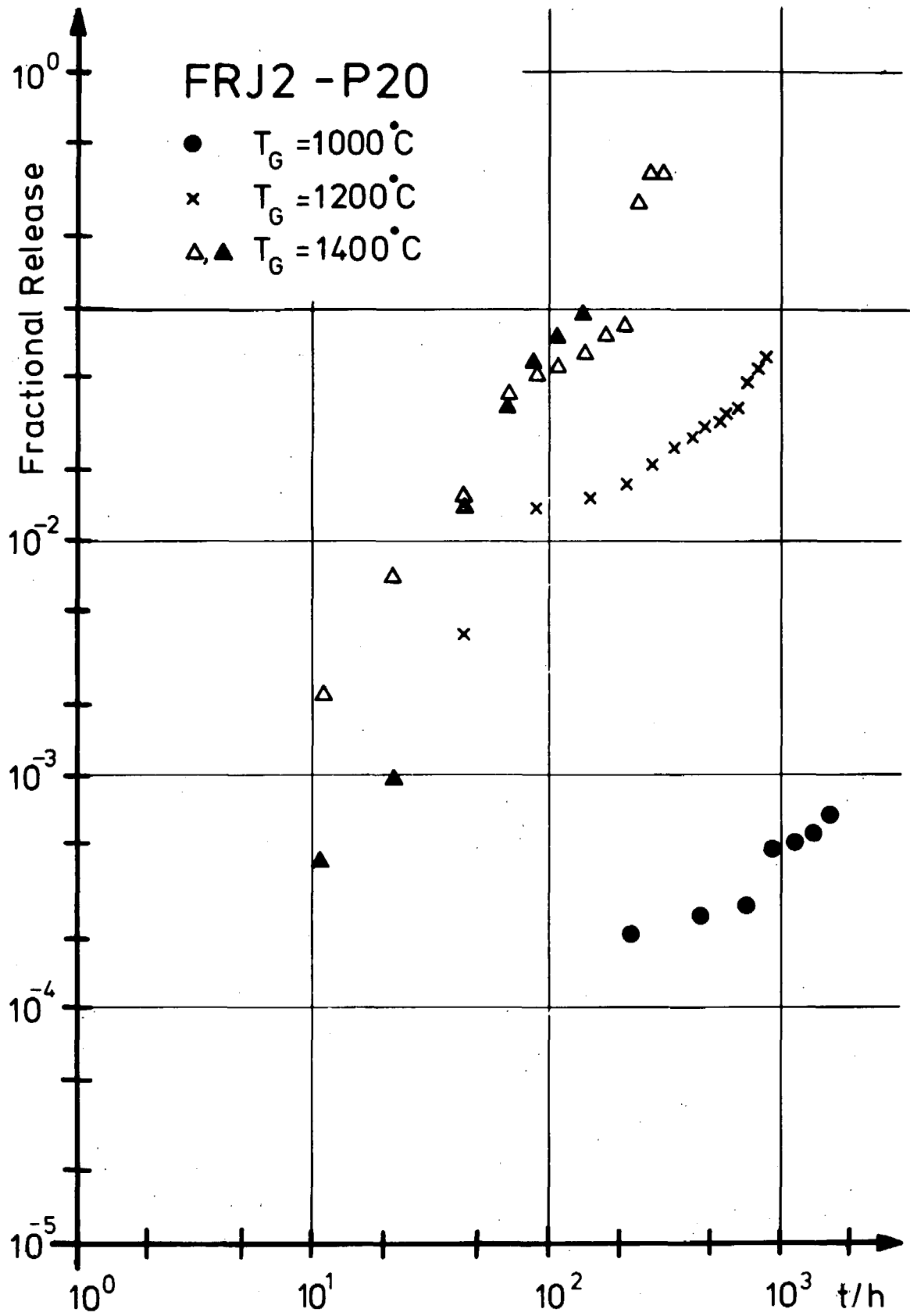


Abb. 29: Freisetzungskarakteristiken

1000° C-Glühung liegt deutlich tiefer. Die 1200° C-Glühung stammt von dem Partikel, dessen Konzentrationsprofil in Abb. 27 gezeigt ist.

	zykliert	nicht zykliert
	geglüht	
	Freisetzung nach 5 Tagen	
800° C	$3,8 \cdot 10^{-4}$	
1000° C		$1,1 \cdot 10^{-4}$
1200° C	$1,4 \cdot 10^{-2}$ P	$4,5 \cdot 10^{-4}$
1400° C	$6,4 \cdot 10^{-2}$	
	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	Freisetzung nach 30 Tagen	
1000° C	$2,75 \cdot 10^{-4}$	---
1200° C	$3,6 \cdot 10^{-2}$ P	$1,7 \cdot 10^{-3}$ P

Tab. 21: Freisetzungen nach 5 und 30 Tagen
 Die Werte in eckigen Klammern sind durch
 Interpolation gewonnen
 P---- Konzentrationsprofil gemessen

In Tab. 21 sind zum Vergleich wieder die Freisetzungen nach 5 und 30 Tagen zusammengestellt. Schließt man die an anderer Stelle besprochene 800° C-Glühung aus, lassen sich zwei Fakten feststellen: ausnahmslos steigt die Freisetzung mit der Glüh-temperatur, was als Zeichen dafür angesehen werden kann, daß die Partikel zumindest zu Beginn keine makroskopischen Defekte aufgewiesen haben, die zwangsläufig zu uneinheitlichen Freisetzungen geführt haben müßten. Weiterhin wird deutlich, daß die Freisetzungen der nicht zykliert geglühten Partikel in allen Fällen, bei denen ein Vergleich möglich ist, um mehr als einen Faktor 20 geringer sind als bei den entsprechenden in Intervallen geglühten Partikeln.

6. BR2-P15

Das in Abb. 30 gezeigte Grundprofil weist in sämtlichen vier Beschichtungsbereichen eine ungewöhnlich hohe relative Konzentration auf. Das Pufferniveau von $5 \cdot 10^{-1}$ läßt keinen Abfall des Profils am Kernrand, sondern einen durchgehenden Verlauf vom Partikelkern zur Pufferschicht erwarten, was auf einen schlechten Kerndiffusionskoeffizienten schließen läßt. Die Konzentration des IPyC ist um mehr als eine Größenordnung niedriger als die des Puffers und die SiC- und APyC-Konzentration wiederum eine Größenordnung niedriger als die des IPyC. Bemerkenswert an diesem Profil ist, daß dessen Gradient nicht wie erwartet in der SiC-Schicht verläuft, sondern im IPyC. Ob das Profil an beiden Randzonen des IPyC abfällt und in ihm selbst ziemlich waagrecht verläuft oder gleichmäßig vom Puffer zur SiC-Schicht abfällt, kann mit den vorliegenden Meßpunkten nicht geklärt werden. Der APyC des untersuchten Partikels ist bei der Desintegration derart stark beschädigt worden, daß nur eine integrale Messung der Cs-137-Konzentration vorgenommen werden konnte.

Vier Partikel, die in Hinblick auf Messung der Ag-110 m-Freisetzung in kurzen zeitlichen Intervallen geglüht worden sind, sind auch hinsichtlich Cs-137 ausgewertet worden. An einem bei 1200° C geglühten Partikel ist auch die Konzentration im IPyC, in der SiC-Schicht und im APyC bestimmt worden. Die insgesamt vier Werte sind in Tab. 22 zum Vergleich den entsprechenden Werten des Grundprofils gegenübergestellt.

	Grundprofil	Glühprofil
APyC	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
SiC	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
IPyC	--	$2,1 \cdot 10^{-1}$
Puffer	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-1}$
	$6,0 \cdot 10^{-1}$	--

Tab. 22: Gegenüberstellung der Konzentrationen von Grund- und Glühprofil

BR 2 - P 15

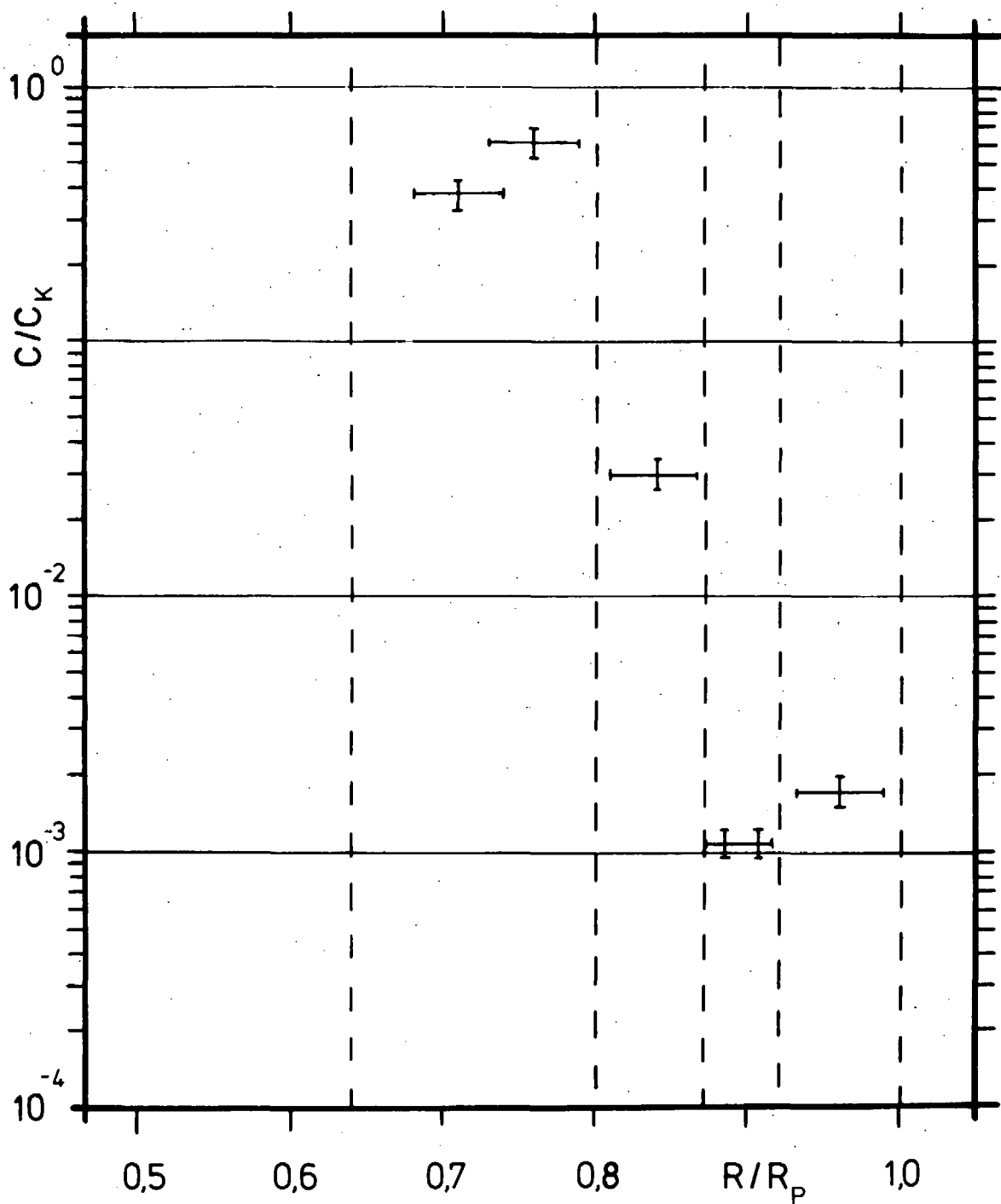


Abb. 30: Grundprofil

Die 242-Stunden-Glühung bei 1200°C hat für die SiC-Schicht und den APyC keine großen Veränderungen bewirkt. Deutlich höher ist aber die IPyC-Konzentration des geglühten Partikels. Obwohl die Glühtemperatur in der Gegend der Bestrahlungstemperatur gelegen hat und die Glühzeit verglichen mit der Bestrahlungstemperatur kurz gewesen ist, hat sich die hohe Konzentration des Puffers beim Grundprofil in den IPyC des Glühprofils nach außen vorgeschoben. Die anormal hohen Konzentrationswerte lassen gravierende Veränderungen im Kernmaterial vermuten. Die gleiche Profilhöhe im APyC und der SiC-Schicht bei Grund- und Glühprofil zeigt das Erreichen eines stationären Zustandes an.

In Abb. 31 sind die zeitabhängigen Freisetzungen dreier bei 1200°C bzw. 1500°C geglühter Partikel zu sehen. Die vierte Glühung bei 1400°C zeigt nach 20 Stunden einen "Fractional Release" von $1,8 \cdot 10^{-1}$. Die anfänglichen krassen Unterschiede der Freisetzungen, die keine Abhängigkeit von der Temperatur erkennen lassen, haben sich nach rund 100 Stunden so ausgeglichen, daß kaum mehr als ein Faktor 4 als Unterschied festzustellen ist. Das Freisetzungsverhalten scheint von der Höhe der Glühtemperatur kaum beeinflußt zu werden.

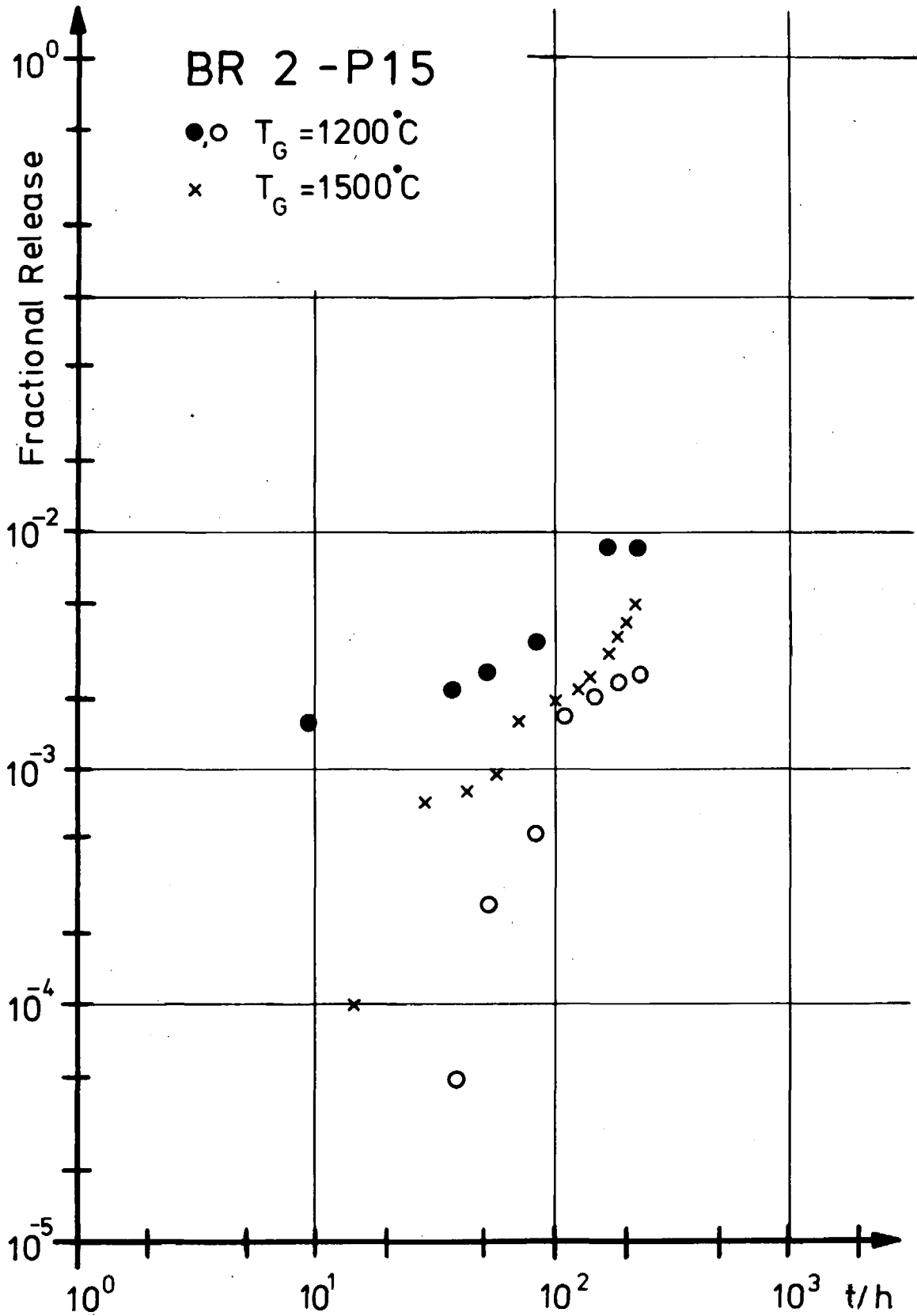


Abb. 31: Freisetzungskarakteristiken

IV. RECHNUNGEN

A NACHRECHNUNGEN DER GRUNDPROFILE UND FREISETZUNGS-CHARAKTERISTIKEN

1. FRJ2-P14

Die Bestrahlungsnachrechnung (Grundprofil) führt zu einem qualitativ wie quantitativ zufriedenstellenden Ergebnis. Der Rechnung, deren Ergebnis bezüglich der Cs-137-Verteilung im Partikel nach der Bestrahlung in Abb. 32a graphisch dargestellt ist, liegen für Diffusionskoeffizienten und Kontamination die in Tab. 9 und 12 zusammengestellten Werte zugrunde. Um den auffallenden Gradienten im inneren PyC auch rechnerisch nachzuvollziehen, ist für diesen Schichtbereich eine Verbesserung gegenüber dem Standardwert aus Tab. 9 um mehr als eine Größenordnung notwendig. Bei den übrigen Partikelbereichen sind die Standardwerte höchstens in den von den Autoren vorgegebenen Bereichen variiert worden. Die Abweichung von Rechnung und Messung im äußeren PyC ist durch die präparationsbedingte Kontamination erklärbar.

Die beiden Meßpunkte in der SiC-Schicht lassen zwar einen waagerechten Profilverlauf mit extremen Gradienten an den beiden PyC-SiC-Übergängen vermuten, doch wird bei der Nachrechnung ein durchgehender Gradient zugrunde gelegt, dessen Steilheit wesentlich von den Profilhöhen der inneren und äußeren PyC-Schicht bestimmt wird. Der SiC-Diffusionskoeffizient von $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei einer mittleren Temperatur von 1203° C befriedigt zwar nicht die Meßpunkte, doch entspricht er der effektiven Rückhaltefähigkeit der SiC-Schicht.

Die Rechnung ergibt für die Partikelfreisetzung einen Wert von $3,5 \cdot 10^{-4}$. Er ist mit dem experimentellen Wert zu vergleichen, der sich aus der Freisetzung aller Partikel in die Graphithülse, die Stahlkapsel und die Graphitteile der Compacts zusammensetzt. Bei zwei Meßreihen haben sich nach /2/ zwei stark unterschiedliche Ergebnisse von $5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $7 \cdot 10^{-3}$ ergeben, was nicht verwundert, da nur Teile der jeweiligen Experimenteinbauten untersucht und anschließend auf die Gesamtheit umgerechnet wurden.

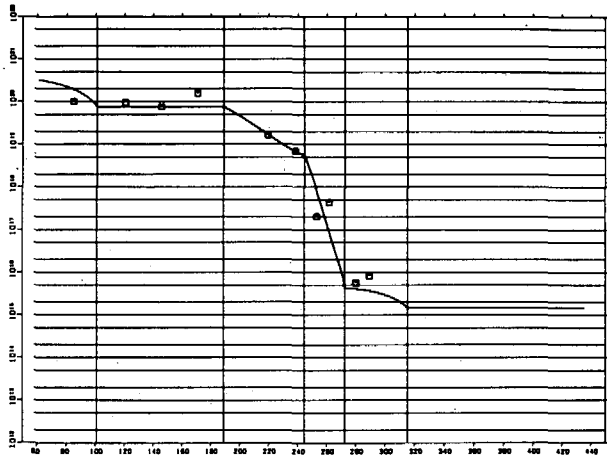


Abb. 32a: FRJ2-P14

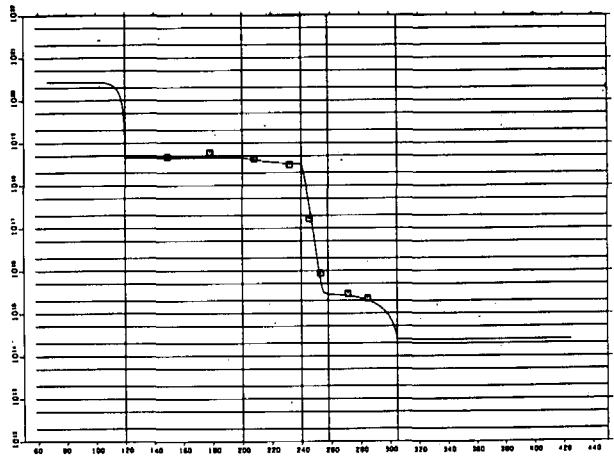


Abb. 32b: FRJ2-P18

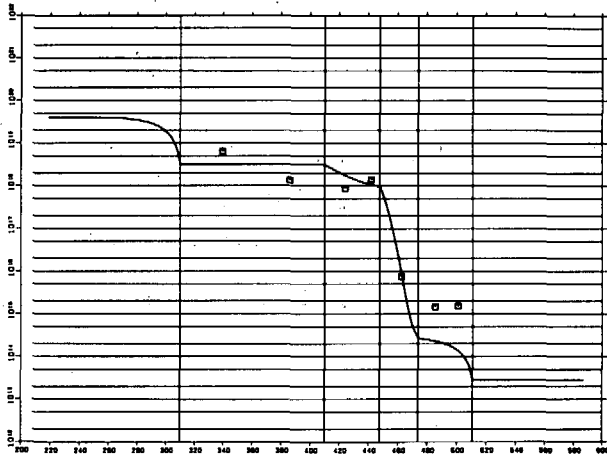


Abb. 32c: FRJ2-P19

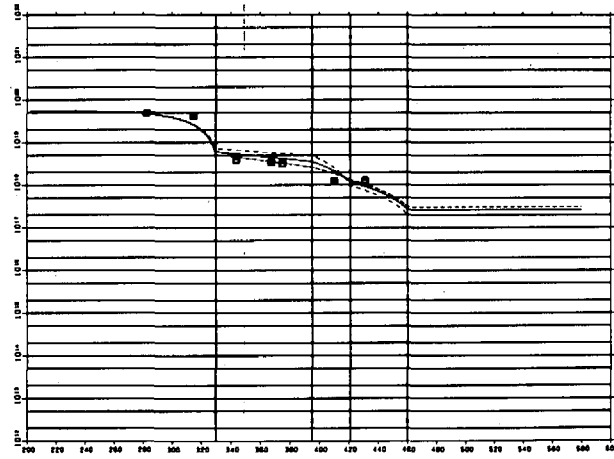


Abb. 32d: FRJ2-P20

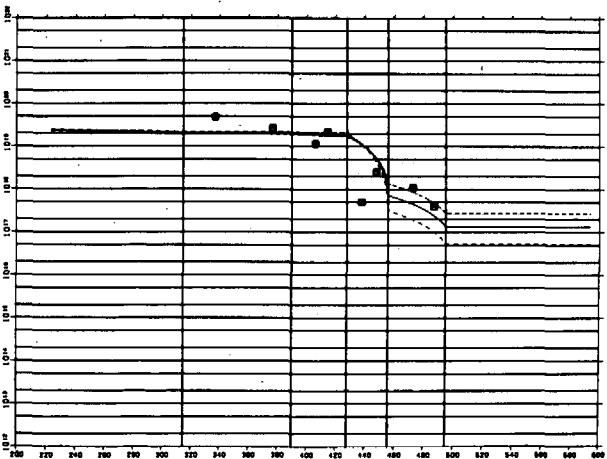


Abb. 32e: FRJ2-P20

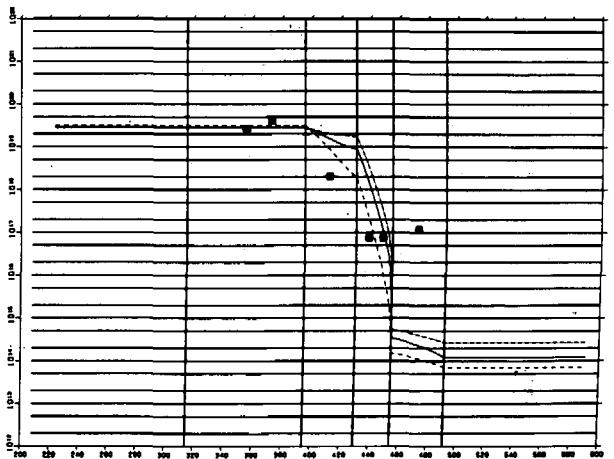


Abb. 32f: BR2-P15

Abb. 32a-f: Mit dem SLIPPER-Code nachgerechnete Grundprofile

— Rechnungen
 □ Meßpunkte

Nach /2/ entsprechen die Freisetzungen von $5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $7 \cdot 10^{-3}$ einmal einer intakten SiC-Schicht der Partikel mit einem Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und zum anderen einer im Sinne der Rückhaltung defekten SiC-Schicht mit $4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ als Diffusionskoeffizient. Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Partikel bedeuten die jeweiligen mittleren Werte für den Diffusionskoeffizienten und die Freisetzung, daß dieses einzelne Partikel als repräsentativer Vertreter der Gesamtheit der im Bestrahlungsexperiment FRJ2-P14 eingesetzten TRISO-Partikel anzusehen ist.

Basierend auf dem nachgerechneten Grundprofil lassen sich die Freisetzungskurven der beiden bei 1400° C geglühten Partikel nachrechnen. Dies gilt natürlich nur für die Teile, die vor dem jeweiligen drastischen Anstieg in der Freisetzung liegen. Auch ein verhältnismäßig leichter Anstieg kann durchaus nachgerechnet werden, wie die obere Kurve von Abb. 19 zeigt. Die SiC-Diffusionskoeffizienten betragen 2 bzw. $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$, für die anderen Partikelbereiche werden Standardwerte verwendet.

2. FRJ2-P18

Bei der Nachrechnung des Grundprofils muß der Kerndiffusionskoeffizient um etwa den Faktor 20 gegenüber dem Standardwert verbessert werden, um der verhältnismäßig guten Kernrückhaltung Rechnung zu tragen. Die allgemein gute Obereinstimmung zwischen Meßwerten und Rechnung (Abb. 32b) kommt mit PyC-Standardwerten und einem SiC-Diffusionskoeffizienten von $2,25 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ zustande. Die mittlere SiC-Temperatur beträgt 1177° C . Die Partikelfreisetzung des Partikels von $7,75 \cdot 10^{-5}$ stimmt mit der von /30/ auf der Basis von Messungen der "Heißen Zellen" hochgerechneten Freisetzung aller Partikel in die Graphit- und Metallteile der Bestrahlungseinrichtung von $5,1 \cdot 10^{-3}$ überhaupt nicht überein. Diese Tatsache paßt in das Bild, das sich bereits im Anschluß an die Analyse der Glühungen in III B 3 bot, daß ein Teil der homogenisierten Partikelcharge über eine bezüglich der Rückhaltung intakte SiC-Schicht verfügt, der andere Teil der Charge dagegen nicht.

Die Freisetzungskurven (Abb. 22) sind sämtlich nicht nachrechenbar, denn das geringe Inventar des äußeren Partikelbereichs des Grundprofils ist nicht vereinbar mit den hohen Freisetzungen bereits zu Beginn. Selbst ein hypothetisches Profil mit höheren äußeren Konzentrationen führt nicht zum Erfolg, denn bei Erreichen der Anfangshöhe geht der Einfluß des SiC-Diffusionskoeffizienten verloren.

Nachrechnen lassen sich dagegen die Endwerte zweier nicht zyklisiert geglühter Partikel bei 1200⁰ C. Ein Fit auf einen Endwert ist problematisch, doch im vorliegenden Fall sind die Freisetzungen nach relativ langen Zeiten bekannt, so daß anfängliche Unterschiede in den Konzentrationsverteilungen kaum eine Rolle spielen. Die Freisetzungen der beiden Partikel werden zunächst gemeinsam gefittet und ausgehend von diesem Kompromiß für beide Partikel werden die Freisetzungen jedes einzelnen Partikels berechnet. Das Ergebnis dieser Prozedur sind für die SiC-Schicht die Diffusionskoeffizienten $1,25 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ pro sec bzw. $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ pro sec.

3. FRJ2-P19

Das Grundprofil dieses Bestrahlungsexperimentes läßt sich für alle Partikelbereiche mit den Standardwerten für die entsprechenden Diffusionskoeffizienten nachrechnen (Abb. 32c). Eine merkliche Diskrepanz zwischen Messung und Rechnung tritt in der äußeren PyC-Schicht zutage. Die tatsächliche äußerst niedrige Konzentration ist wegen des Erreichens der Nachweisgrenze der Laser-Methode nicht richtig gemessen worden, was bereits bei der Diskussion der Messung in III B 4 vermutet worden ist. Der Diffusionskoeffizient der SiC-Schicht beträgt $5,25 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$, ihre mittlere Bestrahlungstemperatur 1085⁰ C. Die Freisetzung des Partikels von $6,4 \cdot 10^{-6}$ liegt deutlich unter der von /30/ hochgerechneten Freisetzung aller Partikel in die Graphit- und Metallteile von $3,0 \cdot 10^{-4}$. Dies führt zu dem Schluß, daß einige wenige Partikel eine deutlich höhere Freisetzung gehabt haben. Das nach der Grundprofilnachrechnung zu erwartende zufriedenstellende Partikelverhalten bestätigt sich bei den Nachrechnun-

gen der Freisetzungskurven. Bis auf die 1200° C-Glühung der Abb. 25b sind sie alle für die Gewinnung eines SiC-Diffusionskoeffizienten brauchbar. Die 1200° C- und 1400° C-Verläufe (Abb. 25a) sind problemlos nachrechenbar. Die 1000° C-Kurve (Abb. 25b) läßt für den Fit zwar nur drei Meßpunkte zu, aber diese reichen wegen der großen Zeiten. Nur für die 1600° C-Glühung (Abb. 25b) ist ein direkter Fit nicht möglich, da für ihn nur zwei Meßpunkte bei kleinen Zeiten zur Verfügung stehen. Über einen Umweg gelangt man auch in diesem Fall zu einem brauchbaren Wert. Man bestimmt mit Hilfe der Durchbruchzeit den Diffusionskoeffizienten entsprechend /36/†

$$D_{DB} = \frac{l^2}{6t}$$

wobei l [cm] die Schichtdicke und t [sec] die Glühzeit ist. Dasselbe macht man für sämtliche Partikel, deren zeitlicher Verlauf der Freisetzung mit SLIPPER nachrechenbar ist. Aus der Diskrepanz zwischen D_{SL} und D_{DB} wird ein mittlerer Korrekturfaktor bestimmt, der auf den obigen Diffusionskoeffizienten für die 1600° C-Glühung angewandt zu einem brauchbaren Wert führt. Insgesamt ergeben sich für dieses Bestrahlungsexperiment vier Werte, die in Tab. 23 zusammengestellt sind.

T_G [°C]	Diffusionskoeffizient [cm ² /sec]
1000	$1,0 \cdot 10^{-14}$
1200	$3,0 \cdot 10^{-13}$
1400	$8,0 \cdot 10^{-13}$
1600	$4,25 \cdot 10^{-12}$

Tab. 23: Diffusionskoeffizienten
aus Nachrechnungen der
Freisetzungskurven
(FRJ2-P19)

† Die Beziehung gilt strenggenommen nur bei konstanter Freisetzungsrage, deshalb ist im vorliegenden Fall eine Korrektur vorzunehmen!

Die bei FRJ2-P18 angewandte Methode zur Gewinnung von Diffusionskoeffizienten aus der Nachrechnung der Freisetzung nicht zyklisiert geglühter Partikel ist nicht durchführbar, da die Freisetzungen mehrerer Partikel zu einer Temperatur keinen brauchbaren Kompro- miß als Ausgangsrechnung zulassen.

4. FRJ2-P20

Die Nachrechnung der beiden Grundprofile führt nur zu mäßiger Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung. Das erste Profil (Abb. 32d) weist im Puffer einen deutlichen Gradienten auf, der auf eine verdichtete Pufferschicht zurückzuführen ist. Da der innere Wert der Puffer-Konzentration gleich hoch wie die Kon- zentration am Kernrand ist und der äußere Wert dem Niveau des inneren PyC entspricht, wird die Pufferschicht bei der Rechnung jeweils zur Hälfte dem Kern und dem inneren PyC zugeschlagen, so daß formell statt der üblichen fünf nur vier Partikelbereiche vorliegen. Während für den Kern und die beiden PyC-Schichten nur Standardwerte verwendet werden, werden für den SiC-Diffusions- koeffizienten drei Werte gegenübergestellt, und zwar $5 \cdot 10^{-12}$ cm^2/sec (--), $1 \cdot 10^{-11}$ cm^2/sec (—) und $2 \cdot 10^{-11}$ cm^2/sec (-.). Mit dem letzten Wert ergibt sich ein von innen nach außen flach abfallendes Profil, das mit den Meßpunkten in etwa übereinstimmt.

Im Gegensatz zum ersten Partikel zeigt der Kern des zweiten Partikels überhaupt keine Rückhaltung, weshalb der Kern-Diffu- sionskoeffizient gegenüber dem Standardwert um zwei Größen- ordnungen verschlechtert werden muß. Neben den Standardwerten für die PyC-Schichten werden wiederum drei Rechnungen mit ver- schiedenen SiC-Diffusionskoeffizienten miteinander verglichen (Abb. 32e). Einen Einfluß auf den Profilverlauf in der SiC- Schicht haben diese unterschiedlichen Werte von $5 \cdot 10^{-13}$ (--), $1 \cdot 10^{-12}$ (-) und $2 \cdot 10^{-12}$ cm^2/sec (-.) kaum, wohl aber auf die Konzentrationshöhe in der äußeren PyC-Schicht. Für sie führt der letztere Wert zu einer durchaus zufriedenstellenden Ober- einstimmung zwischen Rechnung und Messung, von der man auch in der Puffer- und inneren PyC-Schicht sprechen kann, in der SiC- Schicht aber nur bedingt. Die Nachrechnung macht deutlich, daß

der innere SiC-Meßwert mit den übrigen Meßpunkten nicht vereinbar ist. Die in beiden Fällen schlechten SiC-Diffusionskoeffizienten sind im Vergleich zu den übrigen Ergebnissen mit der mittleren SiC-Bestrahlungstemperatur von 1207°C nicht vereinbar.

Auf einen Vergleich der Partikelfreisetzungen laut Rechnung mit der experimentell bestimmten Freisetzung wird verzichtet, da für letztere keine gesicherten Werte vorliegen und zudem die Berücksichtigung eines Anteils von vornherein mit in das Bestrahlungsexperiment eingesetzter "Defektpartikel" zu erheblicher Unsicherheit führt.

Sämtliche Freisetzungskarakteristiken lassen sich nicht so nachrechnen, daß durch Variation des SiC-Diffusionskoeffizienten eine Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung geschaffen werden kann. Vielmehr führen die hohen Inventare der äußeren PyC- und der SiC-Schicht zwar zu den geforderten Anfangsfreisetzungen, doch hat dann selbst die Veränderung des SiC-Diffusionskoeffizienten um eine volle Größenordnung keinen nennenswerten Einfluß auf die berechnete Freisetzung.

5. BR2-P15

Wie die Messungen des Grundprofils und der Freisetzungskarakteristiken erwarten lassen, ist die jeweilige Nachrechnung erfolglos. Als Beispiel der vergeblichen Nachrechnungen des Grundprofils ist in Abb. 32f ein Versuch gezeigt, bei dem der Diffusionskoeffizient der inneren PyC-Schicht deutlich besser als derjenige der SiC-Schicht ist. Variiert wird die Bestrahlungstemperatur, deren deutlich unterschiedliche Werte von 1150°C , 1225°C und 1300°C auf die Diskrepanz von Messung und Rechnung keinen grundsätzlichen Einfluß haben.

B BERECHNUNG DES FREQUENZFAKTORS UND DER AKTIVIERUNGSENERGIE
FÜR DIE Cs-137-DIFFUSION IN DER SiC-SCHICHT

Die ursprüngliche Absicht, für jedes der fünf Bestrahlungsexperimente gesondert Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie zu bestimmen, muß wegen der "mageren" Ausbeute an auswertbaren Glühungen fallengelassen werden. Auf einen Vergleich zwischen den Diffusionskoeffizienten von Mischoxid- und reinen Uranoxid-Partikeln muß ebenso verzichtet werden wie auf die Untersuchung einer eventuellen Abbrandabhängigkeit.

In Tabelle 24 sind die Temperaturen und Diffusionskoeffizienten der nachrechenbaren Glühungen zusammengestellt.

T_G [°C]	Diffusionskoeffizient [cm ² /sec]	Bestrahlungsexperiment
1000	1,00 · E-14	FRJ2-P19
1200	5,00 · E-14	FRJ2-P18
1200	1,25 · E-13	FRJ2-P18
1200	3,00 · E-13	FRJ2-P19
1400	2,00 · E-13	FRJ2-P14
1400	3,00 · E-13	FRJ2-P14
1400	8,00 · E-13	FRJ2-P19
1600	4,25 · E-12	FRJ2-P19

Tab. 24: Temperaturen und Diffusionskoeffizienten der nachgerechneten Glühungen

Die Werte aus Tab. 24 werden in einem Arrhenius-Diagramm (Abb. 33) dargestellt und für sie wird ein "least-squares-fit" /18/ durchgeführt, dessen Ergebnis

$$D_{Cs-137}(T) = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp \left\{ - \frac{42100}{RT} \right\}$$

ist.

Mit diesen Werten für den Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie ist die Gerade in Abb. 33 berechnet worden. Die beiden Kurven, die sogenannten "95% confidential lines", begrenzen den Bereich, in dem 95 von 100 zukünftigen Meßpunkten erwartet werden können, falls die Anzahl der Basiswerte für die Anforderungen der Statistik ausreichend ist /40/. Da immerhin für FRJ2-P19 durch Freisetzungsnachrechnungen Diffusionskoeffizienten zu vier verschiedenen Temperaturen vorliegen (siehe Tab. 24), ist dafür ein gesonderter "least-squares-fit" mit dem Ergebnis

$$D_{\text{Cs-137}}^{(19)}(T) = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp \left\{ - \frac{46000}{RT} \right\}$$

durchgeführt worden.

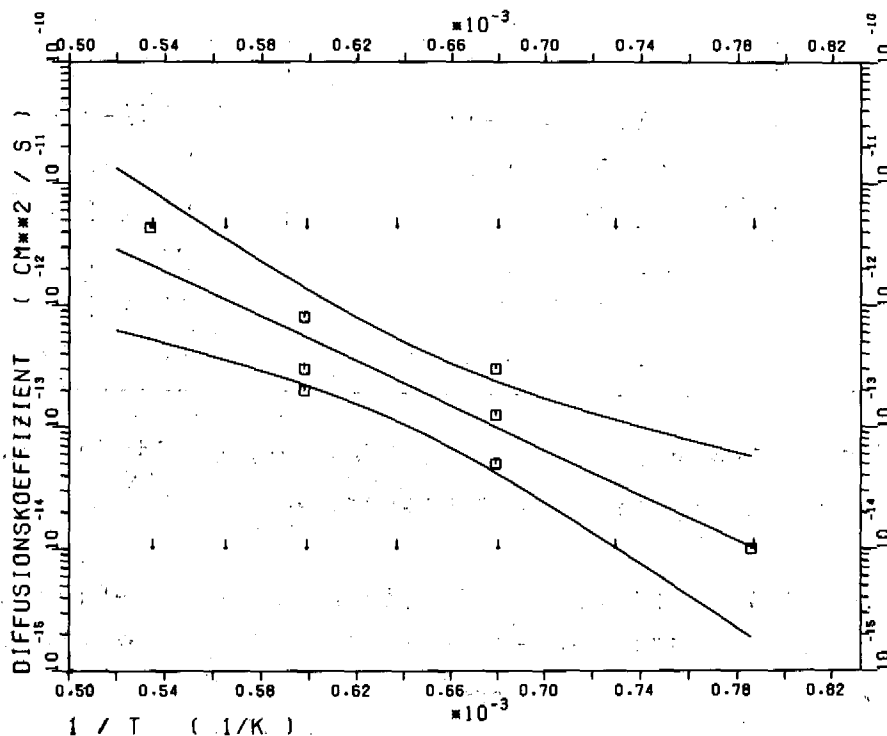


Abb. 33: Arrhenius-Diagramm der in Tab. 24 zusammengestellten Werte für Cs-137 und "least-squares-fit"-Gerade mit "95% confidential lines"

C VERIFIKATION DES TEMPERATURABHÄNGIGEN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

1. Grundprofile

Zunächst werden die Grundprofile mit dem temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten nachgerechnet, wobei die daraus resultierenden Profile (--) den in IV. A mit fixen SiC-Diffusionskoeffizienten berechneten Profilen (-) gegenübergestellt werden.

Die mit $D(T)$ berechneten Grundprofile unterscheiden sich von den mit D_{fix} berechneten nicht allzu drastisch (Abb. 34a-c). Bei den Partikeln aus FRJ2-P14 und -P18 ist die $D(T)$ -Diffusionsfront weiter fortgeschritten, bei FRJ2-P19 bleibt sie dagegen etwas zurück hinter der mit D_{fix} berechneten Front. Für die Partikel aus FRJ2-P14 bzw. -P18 ist das Inventar der äußeren PyC-Schicht etwas größer, für das FRJ2-P19-Partikel unverändert. Bis auf die Meßpunkte in der SiC-Schicht des FRJ2-P18-Partikels ist auch zwischen den Rechnungen mit $D(T)$ und den Messungen die Übereinstimmung zufriedenstellend.

Die fixen SiC-Diffusionskoeffizienten sind über der mittleren SiC-Bestrahlungstemperatur in das Arrhenius-Diagramm der aus Freisetzungsnachrechnungen gewonnenen Werte eingetragen (Abb.35). Die Werte der beiden Uranoxid-Partikel aus FRJ2-P14 und -P18 liegen am unteren Rand des 95%-Bereichs, der Wert des Mischoxid-Partikels oberhalb der "least-squares-fit"-Geraden. Ein gravierender Unterschied scheint zwischen den SiC-Diffusionskoeffizienten von Mischoxid- und Uranoxid-Partikeln nicht zu bestehen, doch kann man feststellen, daß die an Mischoxid-Partikeln gewonnenen Werte oberhalb der "least-squares-fit"-Geraden liegen, die an Uranoxid-Partikeln gewonnenen Werte bis auf eine Ausnahme unterhalb.

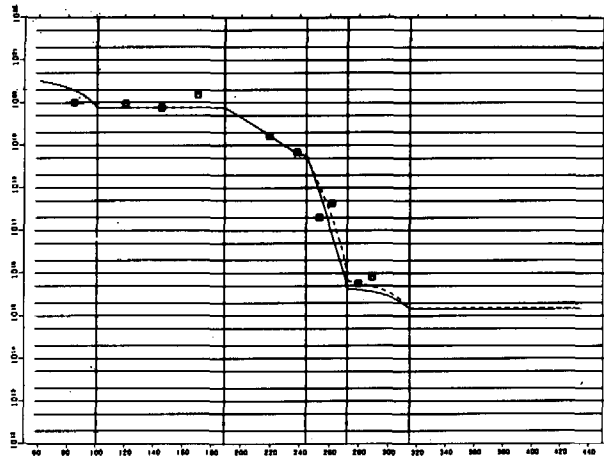


Abb. 34a: FRJ2-P14

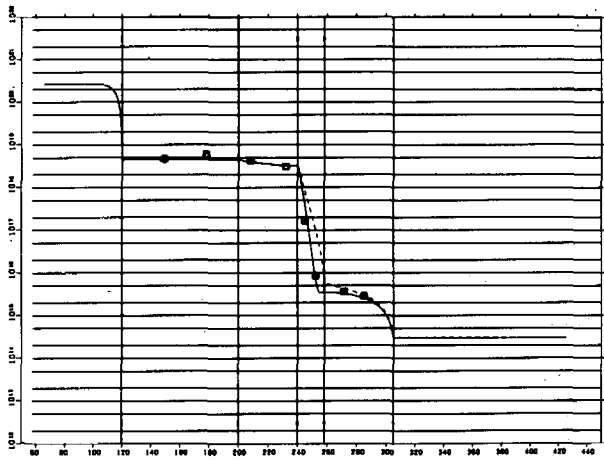


Abb. 34b: FRJ2-P18

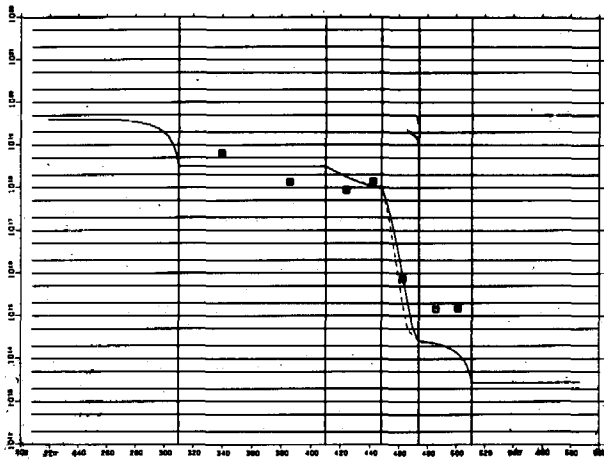


Abb. 34c: FRJ1-P19

Abb. 34a-c: Mit dem "SLIPPER"-Code
nachgerechnete Grundprofile

- Diffusionskoeffizienten wie für die in Abb. 33 gezeigten Rechnungen
- Rechnungen mit $D(T)$ für die SiC-Schicht

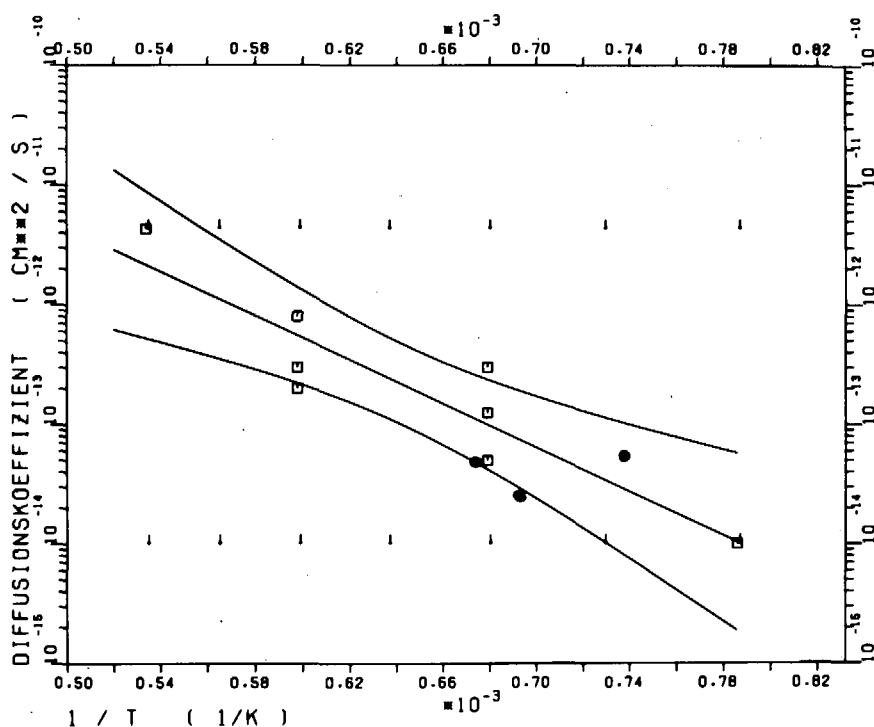


Abb. 35: Arrhenius-Diagramm wie in Abb.33, jedoch mit SiC-Diffusionskoeffizienten (•) für die Nachrechnungen der Grundprofile (Abb. 32a-c)

2. Glühprofile

Die Nachrechnung der Glühprofile ist bei zonenweiser Vorgabe der Ausgangskonzentrationen recht problematisch.

Das Profil des bei 1200⁰ C geglühten Partikels aus FRJ2-P18 läßt sich zufriedenstellend nachrechnen (Abb. 36a). Der Kern-diffusionskoeffizient ist um zwei Größenordnungen gegenüber dem Standardwert verschlechtert worden, sonst sind nur Standardwerte benutzt worden. Der SiC-Diffusionskoeffizient (-) ist um den Faktor 3 verbessert (-•) und verschlechtert (--) worden. Die gerechnete Freisetzung von $2,4 \cdot 10^{-4}$ läßt sich gut mit der gemessenen Freisetzung von $4,3 \cdot 10^{-4}$ nach 180 Stunden vereinbaren.

Die Glühprofile der Partikel aus FRJ2-P19 und -P20 lassen sich nicht zufriedenstellend nachrechnen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Konzentration der SiC- und äußeren PyC-Schicht nicht gleichzeitig nachrechenbar sind. Als Beispiel sind die Profile der bei 1200°C (Abb. 36b) und 1400°C (Abb. 36c) geglühten Partikel aus FRJ2-P19 angeführt. Entweder werden die Meßpunkte in der SiC-Schicht mit der Rechnung in Obereinstimmung gebracht, dann liegen die berechneten Konzentrationen in der äußeren PyC-Schicht deutlich unter den gemessenen Werten, oder Messung und Rechnung stimmen in der äußeren PyC-Schicht überein, dann ist die berechnete Diffusionsfront wesentlich weiter fortgeschritten als die Meßpunkte erkennen lassen. Diese Schwierigkeit tritt auch bei einem bei 1200°C geglühten Partikel aus FRJ2-P20 zutage. Wie bereits in Zusammenhang mit der Diskussion der Messungen erwähnt, scheinen die äußeren PyC-Schichten nicht zyklisiert geglühter Partikel der Sorte D0 475kt über unverhältnismäßig hohe Inventare zu verfügen, die dem Diffusionskoeffizienten nicht entsprechen. Diese "Speicherfähigkeit" der äußeren PyC-Schicht ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt, daß die Glühungen im Vakuum durchgeführt worden sind.

Als Konsequenz dieser "Speicherfähigkeit" erwartet man, daß die zugehörigen berechneten Freisetzungen größer als die tatsächlich gemessenen sind, doch genau das Gegenteil ist der Fall. Die um rund zwei Größenordnungen höher liegenden gemessenen Freisetzungen lassen sich nicht durch Diffusion erklären. Vermutlich liegt die Ursache in einer Art "Schwachstellen" in der SiC-Schicht, die bereits im Zusammenhang mit der Diskussion der Profil- und Freisetzungsmessungen des bei 1200°C zyklisiert geglühten Partikels aus FRJ2-P20 erwähnt worden sind und sich im Schliffbild in Rissen in der Beschichtung deutlich gemacht haben.

Auch für das Profil des zuletzt erwähnten Partikels ist eine Nachrechnung durchgeführt worden. Die berechnete Konzentration der äußeren PyC-Schicht ist deutlich höher als die experimentell bestimmte, für die Freisetzung gilt dasselbe wie für die anderen untersuchten Partikel aus FRJ2-P19 und -P20.

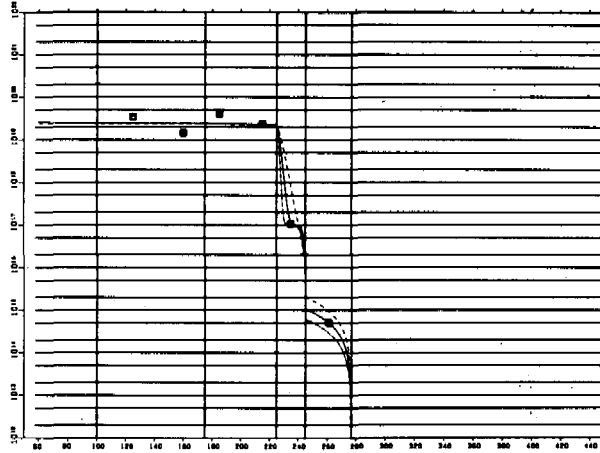


Abb. 36a: FRJ2-P18 ($T_G = 1200^\circ \text{C}$)

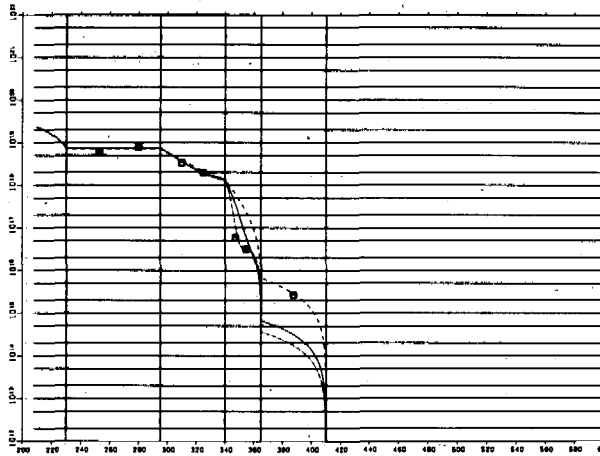


Abb. 36b: FRJ2-P19 ($T_G = 1200^\circ \text{C}$)

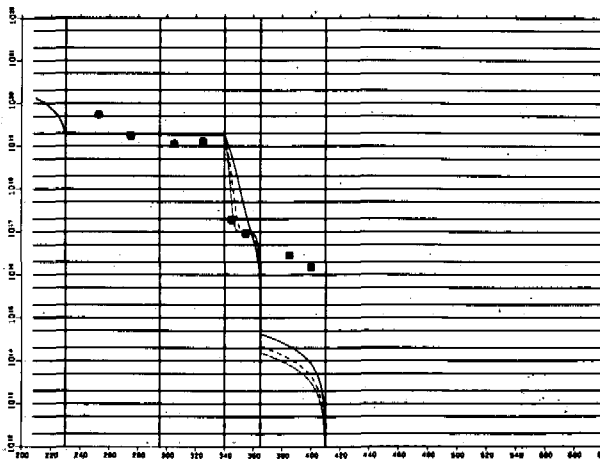


Abb. 36c: FRJ2-P19 ($T_G = 1400^\circ \text{C}$)

Abb. 36a-c: Glühprofile

V. ANDERE SPALTPRODUKTE

A Cs-134

1. Vorbemerkungen

Neben dem in dieser Arbeit primär behandelten Isotop Cs-137 wird auch Cs-134 als weiteres Spaltprodukt nachgewiesen. Cs-137 ist neben seiner Bildung aus der direkten Spaltung ein Zerfallsprodukt des kurzlebigen Edelgases Xe-137 ($\tau \approx 3,8$ m). Cs-134 entsteht durch Neutroneneinfang aus dem stabilen Cs-133, das wiederum das Edelgas Xe-133 ($\tau \approx 5,27$ d) als direkten Vorläufer hat. Die rund $2 \cdot 10^3$ größere Halbwertszeit des Xe-133 gegenüber Xe-137 bedingt bei der Cs-134-Diffusionsrechnung die Berücksichtigung des Xe-Gasvorläufers. Darauf kann für Cs-137 verzichtet werden, da nur ein äußerst geringer Teil des Xe-137-Gleichgewichtsinventars als Edelgas freigesetzt wird, beim AVR z.B. nur der 10^{-6} te Teil /37/.

Eine weitere Schwierigkeit tritt bei der γ -Messung zutage. Während Cs-137 eine einzige γ -Linie aufweist, verfügt Cs-134 über insgesamt 18 γ -Linien, die jeweils relativ schwach sind. Da die untersuchten Partikel aus Bestrahlungsexperimenten stammen, die bereits vor einigen Jahren beendet worden sind, macht sich auch die wesentlich kürzere Halbwertszeit des Cs-134 mit 2,1 a gegenüber 29,8 a des Cs-137 derart bemerkbar, daß die Cs-134-Aktivität sehr viel schneller abnimmt als die des Cs-137. Die Folge davon ist, daß bei den gemessenen Profilen, die teilweise niedrigen Aktivitäten in der SiC-Schicht und dem APyC nicht mehr nachweisbar sind. Aber gerade die Glühungen der Partikel aus den Bestrahlungsexperimenten, deren Partikel Grundprofile mit außen niedrigen Konzentrationen aufweisen, sind für die Bestimmung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten geeignet, wie sich bei den Rechnungen für Cs-137 herausgestellt hat. Da die Behandlung des Cs-134 alles in allem nur zu relativ wenigen zusätzlichen Werten für die Bestimmung eines Cs-Diffusionskoeffizienten führen würde, wird darauf von vornherein verzichtet.

Statt dessen soll auf eine Tatsache hingewiesen werden, die auf den ersten Blick nicht in direktem Zusammenhang mit dem Thema dieser Arbeit steht. Partikel der Bestrahlungsexperimente FRJ2-P19 und -P20 sind im Rahmen anderer Untersuchungen "geknackt" worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß bei sämtlichen Kernen das Verhältnis Cs-137 zu Cs-134 deutlich höher ist als das der gesamten Partikel, also der Kerne plus Beschichtungen. Daraufhin sind sämtliche Konzentrations- und Freisetzungsmessungen der beiden Bestrahlungsexperimente hinsichtlich des Cäsium-Isotopen-Verhältnisses⁺ untersucht worden.

2. Das Verhältnis Cs-137 zu Cs-134 bei Konzentrations- und Freisetzungsmessungen

a) FRJ2-P19

Sämtliche zwanzig Partikelinventare weisen ein CIV von (4,1 - 4,3):1 auf, wohingegen von vier Kernen Werte von (6,7 - 7,3):1⁺⁺ gemessen werden. Von zwei der drei gemessenen Profile sind nur die Werte vom IPyC und Puffer zuverlässig bestimmbar, da die mit dem Laser verdampfte Masse für einen Cs-134-Nachweis nicht ausreicht. Das CIV der drei Profile ist in Tab. 24 zusammengestellt.

Deutlich wird, wie durch die verstärkte Kernfreisetzung durch Glühen, bei der entsprechend dem CIV des Kerns mehr Cs-137 freigesetzt wird, in den inneren Beschichtungen das Verhältnis der beiden Isotope zu Gunsten des Cs-137 zunimmt. Die Auswertung der Scheibenaktivitäten der elf geglühten Partikel zeigt, daß das CIV im Bereich 0,7 - 4,9 liegt, wobei eine Häufung im Bereich 0,8 - 1,2 festzustellen ist.

⁺ Im folgenden Text wird zur Vereinfachung die Abkürzung CIV für Cäsium-Isotopen-Verhältnis verwendet

⁺⁺ Der Nenner des CIV, also der Wert für die Cs-134-Aktivität, wird immer auf 1 normiert

	Grundprofil	Glühprofil	
		$T_G = 1200^{\circ} \text{ C}$	$T_G = 1400^{\circ} \text{ C}$
APyC	--	--	1,6
	--	--	1,7
SiC	--	--	1,9
	--	--	2,4
IPyC	1,1	--	5,3
	0,4	2,9	3,2
Puffer	2,5	2,6	3,25
	2,3	2,7	3,3

Tab. 25: CIV der an Partikeln aus FRJ2-P19 gemessenen Profile

b) FRJ2-P20

Das CIV der achtzehn gemessenen Partikelinventare schwankt zwischen 2,7 und 2,8, das CIV der beiden separierten Kerne liegt bei 3,1. Da die Cs-137-Profile (Abb. 26 und 27) auch in den äußeren Partikelbereichen hohe Konzentrationen aufweisen, läßt sich das CIV auch für diese Bereiche relativ gesichert angeben. Das CIV der insgesamt fünf Profile kann man Tab.26 entnehmen.

Die CIV der einzelnen Bereiche differieren bei weitem nicht so stark wie bei den Werten der Partikel aus FRJ2-P19 (Tab.25). Der ebenfalls bei FRJ2-P19 beobachtete Einfluß der Glüh-temperatur auf das CIV ist in Tab. 26 nicht erkennbar. Die bereits deutlich von den Kernen während der Bestrahlung beeinflussten Werte in den Beschichtungen (mehr als 40% Kernfreisetzung) haben sich als Folge davon ziemlich einheitlich entwickelt und die durch die Glühungen zusätzlich hervorgerufene Beeinflussung durch die Kernfreisetzung kann sich kaum bemerkbar machen. Ein von den übrigen Werten deutlich abweichendes CIV

	Grundprofil		Glühprofil		
			$T_G = 1200^\circ\text{C}$		$T_G = 1400^\circ\text{C}$
			nicht zykl.	zykliert	
APyC	2,0	2,3	2,1	0,9	--
	2,0	2,5	2,9	1,5	--
SiC	2,0		--		--
		2,3		2,15 ⁺	
IPyC			--		--
	2,1	2,0			2,1
Puffer	2,5	2,1	2,0	2,1	2,0
	2,5	2,1	2,1	2,1	X
	2,1	2,3	2,15	2,1	X
Kern	X	2,6	X	X	X

Tab. 26: CIV der an Partikeln aus FRJ2-P20 gemessenen Profile

X ... kein Meßpunkt

--... Cs-134 nicht nachweisbar

+ ... in Rißnähe 2,12

wird im APyC des bei 1200°C zyklert geglühten Partikels (Partikel mit Riß, siehe Abb. 28 und zugehörigen Text) gefunden.

Zeigen die Beschichtungen ein weitgehend einheitliches CIV, so uneinheitlich sieht es bei den Scheibenaktivitäten der Glühungen aus. Genauso wie bei den Glühungen der Partikel aus FRJ2-P19 streut das CIV in einem weiten Bereich von 0,8 - 7,0.

c) BISO-Partikel

Zum Vergleich der CIV bei BISO- und TRISO-Partikeln stehen sechzehn BISO-Partikel aus den Bestrahlungsexperimenten FRJ2-P18, -P19 und -P20 zur Verfügung, von denen sowohl die Aktivitäten der gesamten Partikel als auch der separierten Kerne gemessen worden sind /30/. Bei einer Ausnahme ist das CIV der Kerne

durchgehend größer als das der gesamten Partikel, und zwar im Schnitt etwa 10%. Die Ähnlichkeit der Verhältnisse der BISO-Partikel und der TRISO-Partikel aus FRJ2-P20 läßt die Vermutung zu, daß die SiC-Schicht dieser TRISO-Partikel das CIV im äußeren Beschichtungsbereich kaum beeinflußt.

d) Einfluß des Neutronenflusses auf das Verhältnis der beiden Cs-Isotope

Das während eines Reaktoreinsatzes entstehende Cs-137 läßt sich nach

$$A_{137} = \eta_{137} \cdot \Sigma_f \cdot \phi$$

berechnen, dabei ist

η_{137} ---- Die Spaltausbeute für Cs-137,
 Σ_f ---- der makroskopische Spaltquerschnitt von
 U-235 und
 ϕ ---- der Neutronenfluß /38/.

Anders ist die Situation des Cs-134, das durch Neutroneneinfang des Cs-133 entsteht. Für das gebildete Cs-133 gilt analog zu Cs-137.

$$A_{133} = \eta_{133} \cdot \Sigma_f \cdot \phi$$

Das entstehende Cs-134 berechnet sich nach

$$A_{134} = \sigma_{133}^a \cdot A_{133} \cdot \phi$$

wobei σ_{133}^a der Einfangquerschnitt des Cs-133 für Neutronen ist.

Nach Einsetzen der vorletzten in die letzte Gleichung ergibt sich

$$A_{134} = \sigma_{133}^a \cdot \eta_{133} \cdot \Sigma_f \cdot \phi^2$$

Das Verhältnis der im Reaktor entstandenen Cäsium-Isotope wird damit zu

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} = \frac{\eta_{137} \cdot \Sigma_f \cdot \phi}{\sigma_{133}^a \cdot \eta_{133} \cdot \Sigma_f \cdot \phi^2}$$

$$= a_1 \frac{1}{\phi} .$$

Der Neutronenfluß ist mit der Leistungsdichte über die Beziehung /38/

$$L = \epsilon \cdot \Sigma_f \cdot \phi$$

verknüpft, wobei ϵ die pro Spaltung freigesetzte Energie ist. Mit

$$L = a_2 \cdot \phi$$

wird

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} = a_1 \cdot a_2 \frac{1}{L} .$$

BIBLIOTHEK

Je größer die Leistung pro Partikel ist, desto mehr verschiebt sich das CIV zu Gunsten des Cs-134.

Das CIV der beiden Bestrahlungsexperimente FRJ2-P19 und -P20 wird zu

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{19} = \frac{1}{L_{19}} ,$$

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{20} = \frac{1}{L_{20}}$$

denn wegen des geringen Unterschieds der Neutronenflüsse beider Experimente heben sich die Faktoren a_1 und a_2 heraus. Da in beiden Experimenten dieselbe Partikelsorte interessiert, kann wegen der gleichen Dichte des U-235 und der identischen Volumenverhältnisse ohne weitere Umrechnung von der Leistungsdichte zur Leistung pro Partikel übergegangen werden, die der Rechencode

SLIPPER bei den Bestrahlungsnachrechnungen (Nachrechnung der Grundprofile) im Output direkt angibt, also

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{19} = \frac{\ell_{20}}{\ell_{19}}$$

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{20}$$

Nach SLIPPER sind die Leistungen pro Partikel

$$\ell_{19} \approx 0,1143 \frac{\text{Watt}}{\text{Partikel}}$$

und

$$\ell_{20} \approx 0,1574 \frac{\text{Watt}}{\text{Partikel}}$$

damit ergibt sich

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{19} \approx 1,38$$

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{20}$$

Nach 2a,b sind die CIV der Partikel aus FRJ2-P19 und -P20 durchschnittlich zum einen 4,2 und zum anderen 2,75, womit

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{19} \approx 1,53$$

$$\frac{A_{137}}{A_{134}} \Big|_{20}$$

wird. Die aus den Leistungen pro Partikel und den Aktivitätsmessungen der Partikel berechneten Werte stimmen mit etwa 10% Abweichung recht gut überein, d.h. die unterschiedlichen CIV der Partikel lassen sich durch die unterschiedlichen Leistungen pro Partikel erklären. Ein Grund für die Abweichung liegt in der Vernachlässigung der unterschiedlichen Zerfälle während der

Bestrahlung, vor allem des kurzlebigen Cs-134, was den aus den Leistungen pro Partikel berechneten Wert wegen der längeren Bestrahlungsdauer von FRJ2-P20 etwas zu niedrig werden läßt; ein anderer Grund ist die z.T. nicht unerhebliche Partikelfreisetzung während der Bestrahlungsexperimente, deren Berücksichtigung das CIV hauptsächlich zu Gunsten des Cs-137₂₀ verändern und damit den experimentell ermittelten Wert von 1,53 verkleinern würde.

e) Verhältnis der Cs-Isotope in den Partikelbeschichtungen

Nachdem das unterschiedliche CIV der Partikel aus FRJ2-P19 bzw. FRJ2-P20 durch die unterschiedliche Leistung pro Partikel erklärt werden kann, interessiert auch, ob die gemessenen CIV der Beschichtungen mit den CIV der entsprechenden Kerne und der gesamten Partikel verträglich sind. Für die Beschichtungen der FRJ2-P19-Partikel wird darüber hinaus eine Aussage über das durchschnittliche CIV in den äußeren Bereichen, der SiC-Schicht und dem APyC, erwartet.

Das gesamte Partikelinventar setzt sich aus dem Inventar des Kerns und der Beschichtungen zusammen, also

$$\frac{p^{137}}{p^{134}} = \frac{K^{137} + B^{137}}{K^{134} + B^{134}}$$

mit $p^{137,134}$	---	Cs-137 bzw. Cs-134	Partikelinventar,
$K^{137,134}$	---	"	Kerninventar,
und $B^{137,134}$	---	"	Beschichtungsinventar,

Die Verhältnisse $\frac{p^{137}}{p^{134}}$ und $\frac{K^{137}}{K^{134}}$ sind aus direkten Messungen zugänglich, aus den gemessenen Cs-137-Profilen und den zugehörigen SLIPPER-Nachrechnungen ist das Verhältnis $\frac{B^{137}}{K^{137}}$ auch recht genau bestimmbar. Das CIV der Beschichtungen läßt sich dann nach

$$\frac{B^{137}}{B^{134}} = \frac{\frac{p^{137}}{p^{134}}}{1 + \frac{1}{\frac{B^{137}}{K^{137}}} - \frac{p^{137}/p^{134}}{\frac{B^{137}}{K^{137}} \cdot \frac{K^{137}}{K^{134}}}}$$

berechnen. Für die Partikel aus FRJ2-P19 ist im Mittel $\frac{p^{137}}{p^{134}} \approx 4,2$, $K^{137}/K^{134} \approx 7,0$ und $B^{137}/K^{137} \approx 0,16$, da die Beschichtungen rund 14% des Gesamtinventars Cs-137 enthalten. Damit erhält man für das CIV der Beschichtungen

$$\frac{B^{137}}{B^{134}} \approx 1,2.$$

Für die FRJ2-P20-Partikel ist im Mittel $p^{137}/p^{134} \approx 2,75$, $K^{137}/K^{134} \approx 3,135$ und $B^{137}/K^{137} \approx 0,67$, denn die Beschichtungen enthalten rund 40% des gesamten Cs-137. Das CIV der Beschichtungen wird zu

$$\frac{B^{137}}{B^{134}} \approx 2,3.$$

Das durchschnittliche CIV von 1,2 für die Beschichtungen der FRJ2-P19-Partikel weicht deutlich von den Profilwerten für den IPyC und den Puffer (Tab. 25) ab. Diese Diskrepanz läßt sich nur erklären, wenn man für die SiC-Schicht und den APyC ein CIV annimmt, das deutlich zu Gunsten des Cs-134 aussieht, also einen sehr kleinen Wert. Das CIV der Beschichtungen der Partikel aus FRJ2-P20 stimmt dagegen recht gut mit den gemessenen Werten (Tab. 26) überein.

3. EINFLUSS DER Cs- BZW. Xe-DIFFUSION AUF DAS VERHÄLTNISS DER Cs-ISOTOPE

a) Die verschiedenen Beiträge zum Gesamtinventar der Beschichtungen

Zu Beginn dieses Kapitels ist behauptet worden, daß für Bestrahlungsnachrechnungen für Cs-134 im Gegensatz zu Cs-137 die Berücksichtigung des Xe-Gasvorläufers notwendig ist. Der Einfluß der Xe-Gasvorläufer auf die Beschichtungsinventare soll nun näher betrachtet werden.

Das Inventar der Beschichtung setzt sich aus drei Anteilen zusammen: dem Anteil, der durch die Cs-Diffusion sowohl während der Bestrahlung als auch der eventuellen Glühung aus dem Kern freigesetzt wird, demjenigen, der durch die Xe-Diffusion während der Bestrahlung in die Beschichtung gelangt, und dem Anteil, der durch die U-235-Kontamination der Beschichtung entsteht. Es ist damit

$$\frac{B^{137}}{B^{134}} = \frac{(C+U)^{137} + X^{137}}{(C+U)^{134} + X^{133}},$$

dabei ist $B^{137, 134}$ ---- das Cs-137- bzw. Cs-134-Beschichtungsinventar,
 $(C+U)^{137, 134}$ ---- der zusammengefaßte Anteil, der durch Cs-137- bzw. Cs-134-Diffusion aus dem Kern und durch U-235-Kontamination der Beschichtung entsteht,
 und $X^{137, 133}$ ---- der Anteil, der durch Xe-137- bzw. Xe-133-Diffusion während der Bestrahlung aus dem Kern freigesetzt wird.

b) Verhältnis des aus dem Kern freigesetzten Xe-137 zu Xe-133

Zunächst gilt es, das Verhältnis $\dot{X}^{137}/\dot{X}^{133}$ zu bestimmen, wobei von der Gleichung /39,S.38/

$$\frac{R_{\text{Kern}}}{B_{\text{total}}} = f_{\text{Recoil}}^{\text{Kern}} \cdot F_{\text{Rückdiff.}}^{\text{Kern}} + f_{\text{Kerndiff.}}^{\text{Kern}}(T)$$

ausgegangen wird, die die gesamte Spaltgasfreisetzung aus einem Brennstoffkern beschreibt, die sich aus der Recoil-Freisetzung und der temperaturabhängigen Diffusionsfreisetzung zusammensetzt. Unter Vernachlässigung der Rückdiffusion wird mit

$$f_{\text{Recoil}}^{\text{Kern}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{R}{R_K}$$

$$\text{und } f_{\text{Kerndiff.}}^{\text{Kern}}(T) = 3 \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{Kern}}(T)}{\lambda \cdot a_{\text{Kern}}^2}}$$

dabei ist R ----- die Recoil-Reichweite im Kernmaterial,

R_K ----- der Radius des Brennstoffkerns,

D_{Kern} ----- der Diffusionskoeffizient des Spaltgases im Brennstoffkern,

λ ----- die Halbwertszeit des Spaltgases

und a_{Kern} ----- der mittlere Radius der Brennstoffkörner /39/.

Es ist

$$\begin{aligned} \frac{\dot{X}^{137}}{\dot{X}^{133}} &= \frac{\left(\frac{R_{\text{Kern}}}{B_{\text{total}}}\right)_{\text{Xe-137}}}{\left(\frac{R_{\text{Kern}}}{B_{\text{total}}}\right)_{\text{Xe-133}}} \\ &= \frac{\frac{3}{4} \cdot \frac{R_{\text{Xe-137}}}{R_K} + 3 \sqrt{\frac{D_{\text{Kern}}^{\text{Xe-137}}(T)}{\lambda_{\text{Xe-137}} a_{\text{Kern}}^2}}}{\frac{3}{4} \cdot \frac{R_{\text{Xe-133}}}{R_K} + 3 \sqrt{\frac{D_{\text{Kern}}^{\text{Xe-133}}(T)}{\lambda_{\text{Xe-133}} a_{\text{Kern}}^2}}}; \end{aligned}$$

mit $R_{Xe-137} = R_{Xe-133} = 7,5 \mu\text{m}$,

$$\sqrt{D_{\text{Kern}}^{Xe-137} (1200^\circ \text{C})} = \sqrt{D_{\text{Kern}}^{Xe-133} (1200^\circ \text{C})} \approx 2,9 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

$$R_K = 300 \mu\text{m},$$

$$a_{\text{Kern}} = 6 \mu\text{m},$$

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda_{Xe-137}}} \approx 18,1 \text{ sec}^{1/2}$$

und

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda_{Xe-133}}} \approx 810,5 \text{ sec}^{1/2}$$

erhält man

$$\frac{\dot{x}_{137}}{\dot{x}_{133}} \approx 1,57 \cdot 10^{-1}$$

$$\approx \frac{1}{6,37}$$

Gesucht ist aber nicht $\dot{x}_{137}/\dot{x}_{133}$, sondern x_{137}/x_{133} .

Es ist

$$\frac{x_{137}}{x_{133}} = \frac{\int \dot{x}_{137} dt}{\int \dot{x}_{133} dt}$$

$$= \frac{\int R_{137}(t) dt}{\int B_{137}(t) dt} \cdot \left(\frac{\int R_{133}(t) dt}{\int B_{133}(t) dt} \right)^{-1}$$

Unter der Annahme, daß die zeitliche Abhängigkeit des Release- bzw. Birthterms separierbar ist, also

$$R(t) = R \cdot f_1(t)$$

und

$$B(t) = B \cdot f_2(t)$$

und daß wegen der gegenüber den Halbwertszeiten langen Bestrahlungsdauer näherungsweise

$$f_1^{137}(t) \approx f_1^{133}(t)$$

bzw.

$$f_2^{137}(t) \approx f_2^{133}(t)$$

gilt, wird

$$\frac{X_{137}}{X_{133}} \approx \frac{\dot{X}_{137}}{\dot{X}_{133}}$$

Die Kernfreisetzung des Xe-133 übersteigt also die des Xe-137 um mehr als das Sechsfache.

c) Verhältnis der aus der Cs- bzw. Xe-Diffusion stammenden Anteile des Beschichtungsinventars

Vernachlässigt man den Einfluß der U-235-Kontamination gegenüber der Cs-Diffusion aus dem Kern, so ist

$$\begin{aligned} \frac{(C+U)^{137}}{(C+U)^{134}} &\approx \frac{C^{137}}{C^{134}} \\ &\approx \frac{K^{137}}{K^{134}} \end{aligned}$$

Damit läßt sich das Verhältnis der durch Cs-Diffusion und Xe-Diffusion bewirkten Anteile am Beschichtungsinventar für das Isotop Cs-137 nach

$$\frac{C^{137}}{X^{137}} \approx \frac{1 - \frac{\frac{B^{137}}{B^{134}}}{\frac{X^{137}}{X^{133}}}}{\frac{\frac{B^{137}}{B^{134}}}{\frac{K^{137}}{K^{134}}} - 1}$$

berechnen; für Cs-134 ist

$$\frac{C^{134}}{X^{133}} \approx \frac{\frac{X^{137}}{X^{133}} - \frac{B^{137}}{B^{134}}}{\frac{B^{137}}{B^{134}} - \frac{K^{137}}{K^{134}}}$$

Für ein durchschnittliches Partikel aus FRJ2-P19 wird mit $B^{137}/B^{134} \approx 1,2$ und $K^{137}/K^{134} \approx 7,0$

$$\frac{C^{137}}{X^{137}} \approx 8,0 \quad \text{und} \quad \frac{C^{134}}{X^{133}} \approx 0,2$$

für ein durchschnittliches Partikel aus FRJ2-P20 mit

$$\frac{B^{137}}{B^{134}} \approx 2,1 \quad \text{und} \quad \frac{K^{137}}{K^{134}} \approx 3,135 \quad \text{wird}$$

$$\frac{C^{137}}{X^{137}} \approx 38,6 \quad \text{und} \quad \frac{C^{134}}{X^{133}} \approx 1,9$$

Bei den Partikeln des Bestrahlungsexperiments FRJ2-P19 stammt der überwiegende Anteil des Cs-137 in der Beschichtung aus der

Cs-Diffusion, während bei Cs-134 die Xe-Freisetzung aus dem Kern dominiert, die im Verlauf der Bestrahlung stattgefunden hat. Bei den Partikeln aus FRJ2-P20 überwiegt bei beiden Isotopen der durch die Cs-Diffusion verursachte Anteil. Bei Cs-137 spielt der Xe-Anteil überhaupt keine Rolle, bei Cs-134 macht er immerhin noch rund 35% aus. Dieses Ergebnis zeigt, daß für eine korrekte Durchführung der Bestrahlungsnachrechnungen für Cs-134 unbedingt die Berücksichtigung des Xe-133 notwendig ist.

4. ANMERKUNGEN

- a) Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Cs-Isotope und der Qualität der SiC-Schicht

Das CIV in den Beschichtungen der TRISO-Partikel steht in direktem Zusammenhang mit der Rückhaltefähigkeit der SiC-Schicht für Cäsium. Hohe Werte in den inneren Beschichtungen (Puffer und IPyC) und niedrige Werte in den äußeren Bereichen (SiC-Schicht und APyC) drücken die wirksame Rückhaltefähigkeit der SiC-Schicht für Cs aus. Innen wird das CIV sowohl von Cs- als auch Xe-Freisetzung aus dem Kern bestimmt, während außen hauptsächlich das durch die Xe-Freisetzung während der Bestrahlung bewirkte Verhältnis vorliegt.

Weisen sämtliche Beschichtungsbereiche eines Partikels ähnliche CIV auf, überwiegt die Cs-Freisetzung des Kerns diejenige des Xe. Dies gilt auch für die Freisetzung durch die SiC-Schicht in den APyC und zeigt die nachlassende Barrierenwirkung der SiC-Schicht bezüglich Cs an.

- b) Messungen des Cs-Isotopen-Verhältnisses bei Glühungen

Die weite Streuung des CIV bei den Scheibenwerten der Glühungen läßt sich selbst für Partikel mit stark unterschiedlichen CIV in den inneren und äußeren Beschichtungsbereichen nicht erklären. Sicherlich verfälschen sowohl die Ofen-Kontamination, deren CIV in aller Regel in der Gegend von 2 liegt, als auch Unsicherheiten bei der Cs-134-Messung die tatsächlichen Werte.

B) RU-106

BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN MIT HILFE DER RAND-KONZENTRATION UND DER FREIGESetzten AKTIVITÄT

1. Einführung

Bei der Versuchsreihe zur Klärung der Frage, ob eventuell nachweisbare Makrorisse in der SiC-Schicht das Freisetzungverhalten von TRISO-Partikeln beeinflussen, wurde überraschend Ru-106 in extremer Häufigkeit gefunden. Als verwertbare Meßgrößen stehen zur Verfügung:

- Inventarmessung des Partikels vor und nach dem Glühprozeß,
- Leachwert des gesamten Partikels,
- Inventar der äußeren PyC-Schicht,
- Leachwert des Restpartikels (nach Abätzen des APyC).

Durch Knacken des Restpartikels und Separieren des Kerns ist dessen Inventar bestimmbar und damit auch eine Zusatzinformation über das Inventar von Puffer und IPyC zu bekommen.

2. Mathematisches Modell

Ziel ist, eine Möglichkeit zu finden, die es erlaubt, aus den vorhandenen experimentellen Daten einen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Die Diffusion von Spaltprodukten durch ein homogenes Medium wird durch die Differentialgleichung

$$(2-1) \quad \frac{\partial w}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right) - \lambda w$$

(2. Ficksches Gesetz, formuliert für Kugelgeometrie)

beschrieben. Da die gemessenen Aktivitäten für die äußeren PyC-Schichten recht hoch sind, scheint es gerechtfertigt zu sein, die stationäre Lösung von (2-1) zu suchen, also

$$(2-2) \quad \frac{\partial w}{\partial t} = 0.$$

Die zu lösende Differentialgleichung nimmt damit die Form

$$(2-3) \quad 0 = \frac{\partial^2 n_v}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial n_v}{\partial r} - \frac{\lambda}{D} n_v$$

an.

Die Lösung der obigen Differentialgleichung lautet

$$n(r) = \frac{1}{r} \left(A \cdot \cosh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} r + B \cdot \sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} r \right)$$

und mit den Randbedingungen

$$n(r_1) = n_1 \quad \text{und} \quad n(r_2) = n_2$$

erhält man

$$n(r) = \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{\sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r_1)} \cdot$$

(2-4)

$$\cdot \left(n_2 r_2 \cdot \sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r - r_1) + n_1 r_1 \cdot \sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r) \right).$$

Für die aus dem Medium austretenden Atome ist nach dem
1. Fickschen Gesetz

$$q = -D \cdot \frac{\partial n_v}{\partial r}$$

(2-5)

$$= -D \cdot \varrho \cdot \frac{\partial n_m}{\partial r}$$

wobei die Atomanzahl pro Volumeneinheit in die Atomanzahl pro
Masseneinheit umgerechnet ist. Aus (2-4) läßt sich der Gradient

$$\left. \frac{\partial n_m}{\partial r} \right|_{r=r_2}$$

bestimmen und in (2-5) einsetzen, womit man für die Anzahl der
Atome, die pro Zeiteinheit die äußere kugelförmige Oberfläche
mit dem Radius r_2 eines Mediums der Dichte ϱ verlassen, die
Beziehung

$$(2-6) \quad q = - 4\pi r_2^2 \cdot D \cdot S \cdot$$

$$\cdot \left\{ -\sqrt{\frac{\lambda}{D}} \cdot n_1 \cdot \frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{1}{\sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r_1)} + n_2 \left(-\frac{1}{r_2} + \sqrt{\frac{\lambda}{D}} \cdot \frac{\cosh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r_1)}{\sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r_1)} \right) \right\}$$

erhält.

Die in (2-6) vorkommenden Größen mißt man zweckmäßiger Weise in folgenden Einheiten:

q ---- Anzahl der während des gesamten Glühvorgangs die betrachtete Schicht verlassenden Atome, umgerechnet pro Sekunde $\left[\frac{\mu C}{\text{sec}} \right]$,

r_1, r_2 ---- Innen- bzw. Außenradius der Schicht [cm],

D ---- Diffusionskonstante des betrachteten Isotops in der Schichtsubstanz $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$,

S ---- Dichte der Schichtsubstanz $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$,

λ ---- Zerfallskonstante des betrachteten Isotops $\left[\frac{1}{\text{sec}} \right]$,

n_1, n_2 ---- Anzahl der Atome an der Schichtinnen- bzw. -außenseite $\left[\frac{\mu C}{\text{g Schichtsubstanz}} \right]$.

3. Prinzipielle Aufbereitung der Meßwerte für das mathematische Modell

a) Verwertung der auf PyC bezogenen Meßwerte für die SiC-Schicht

Um die Diskrepanz zwischen den auf PyC bezogenen Meßwerten und dem für die SiC-Schicht benutzten mathematischen Modell auszuschalten, wird die Stetigkeitsbedingung der Spaltproduktverteilung an den Schichtgrenzen PyC-SiC herangezogen, die sich wie folgt formulieren läßt:

In einer beliebig klein wählbaren Volumeneinheit am äußeren (inneren) Rand des inneren (äußeren) PyC befinden sich genauso viele Atome wie in der genauso großen Volumeneinheit am inneren (äußeren) Rand des SiC, also

$$\frac{w_{SiC}}{V_E} = \frac{w_{PyC}}{V_E} \longrightarrow \frac{w_{SiC}}{m_{SiC}} = \frac{S_{PyC}}{S_{SiC}} \cdot \frac{w_{PyC}}{m_{PyC}}$$

Bezieht man beide Massen auf jeweils 1g, so erhält man

$$\frac{w_{SiC}}{[1g]} = \frac{S_{PyC}}{S_{SiC}} \cdot \frac{w_{PyC}}{[1g]}$$

Damit nimmt (2-6) die für die vorliegenden Meßwerte brauchbare Form an:

$$(2-7) \quad q = -4\pi r_2^2 \cdot D \cdot \left\{ -\sqrt{\frac{\lambda}{D}} \cdot \tilde{n}_1 \cdot S_{IPyC} \cdot \frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{1}{\sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r_1)} + \tilde{n}_2 \cdot S_{APyC} \cdot \left(-\frac{1}{r_2} + \sqrt{\frac{\lambda}{D}} \cdot \frac{\cosh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r_1)}{\sinh \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (r_2 - r_1)} \right) \right\}$$

dabei sind

S_{IPyC} bzw. S_{APyC} ---- die Dichte des inneren bzw. äußeren PyC $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$ und

\tilde{n}_1, \tilde{n}_2 ---- die Anzahl der Atome an der Außenseite (Innenseite) des inneren (äußeren) PyC $\left[\frac{\mu C}{g_{PyC}} \right]$.

b) Beziehungen zwischen Meßwerten und Modellgrößen

q ---- Die aus der SiC-Schicht freigesetzte Menge eines Isotops ergibt sich aus der Differenz des Partikelinventars vor und nach dem Glühvorgang und dem Inventar der äußeren PyC-Schicht, vermindert um den Betrag, der bereits vor Glühbeginn in der äußeren PyC-Schicht nachgewiesen werden konnte (2 Leachwerte des jeweiligen ganzen Partikels und 2 bzw. 3 Ätzwerte).

\tilde{n}_1 ---- Inventar des äußeren PyC (2 Ätzwerte und 1 Leachwert des Restpartikels)

\tilde{n}_2 ---- Man kann annehmen, daß die gemessene Aktivität NH für den Bereich Kern-Puffer-IPyC angenommen werden kann; die Inventare SiC und APyC sind vernachlässigbar.

Für jedes Reaktorexperiment liegen auch Kerninventare vor, so daß für Puffer- und IPyC-Inventar der Wert NH minus Kern anzusetzen ist. Für Partikel ohne direkte Kerninventarmessung ist der Wert durch Vergleich innerhalb eines Experimentes abschätzbar. Der Wert "NH-Kern" soll sich in Puffer und IPyC gleichmäßig verteilen, damit ist das Inventar des IPyC bekannt.

4. Berechnung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten

a) Auswertung der Partikel

Insgesamt stehen acht Partikel für die Auswertung entsprechend Gleichung (2-7) zur Verfügung, jeweils vier aus den Bestrahlungsexperimenten FRJ2-P19 und -P20. Wegen der Halbwertszeit des Ru-106 von ca. einem Jahr können Partikel aus älteren Bestrahlungsexperimenten nicht mehr für die Auswertung herangezogen werden. Die jeweiligen Meßwerte werden wie in Abschnitt 3 dieses Kapitels beschrieben für die numerische Lösung von (2-7)

aufbereitet. Dieses erfolgt mit Hilfe eines kleinen Rechenprogramms, in dem der Diffusionskoeffizient D solange variiert wird, bis er (2-7) genügt.

Um die in diesem Kapitel vorgestellte Methode zur Berechnung eines Diffusionskoeffizienten auf ihre Tauglichkeit zu überprüfen, wird sie auf ein Partikel angewandt, für das auch der Cs-137-Diffusionskoeffizient nach der etablierten Methode unter Zuhilfenahme des Rechencodes "SLIPPER" bestimmt worden ist. Gleichung (2-7) wird von $D \approx 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ erfüllt, während mit "SLIPPER" $D \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ gefunden wird.

Der nicht gravierende Unterschied beider Werte rührt daher, daß die Annahme des stationären Zustands für Cs-137 sicher weniger gerechtfertigt ist als für Ru-106.

Das Ergebnis der Auswertung der acht Partikel ist in Tab. 27 zusammengestellt.

T_G [°C]	t_G [Std.]	B^+	Diffusionskoeffizient [cm ² /sec]
1000	240	19	1,1 10^{-13}
		20	9,2 10^{-14}
1200	180	19	6,9 10^{-13}
		20	2,4 10^{-13}
	960	19	9,0 10^{-13}
		20	1,1 10^{-12}
1400	120	19	9,7 10^{-12}
		20	1,5 10^{-12}

Tab. 27: Partikelauswertung bezüglich Ru-106

⁺ 19 bzw. 20 stehen für FRJ2-P19 bzw. -P20

b) Least-Squares-Fit

Die in Tab. 27 zusammengestellten Werte werden gemeinsam in einem Arrhenius-Diagramm (Abb. 37) dargestellt.

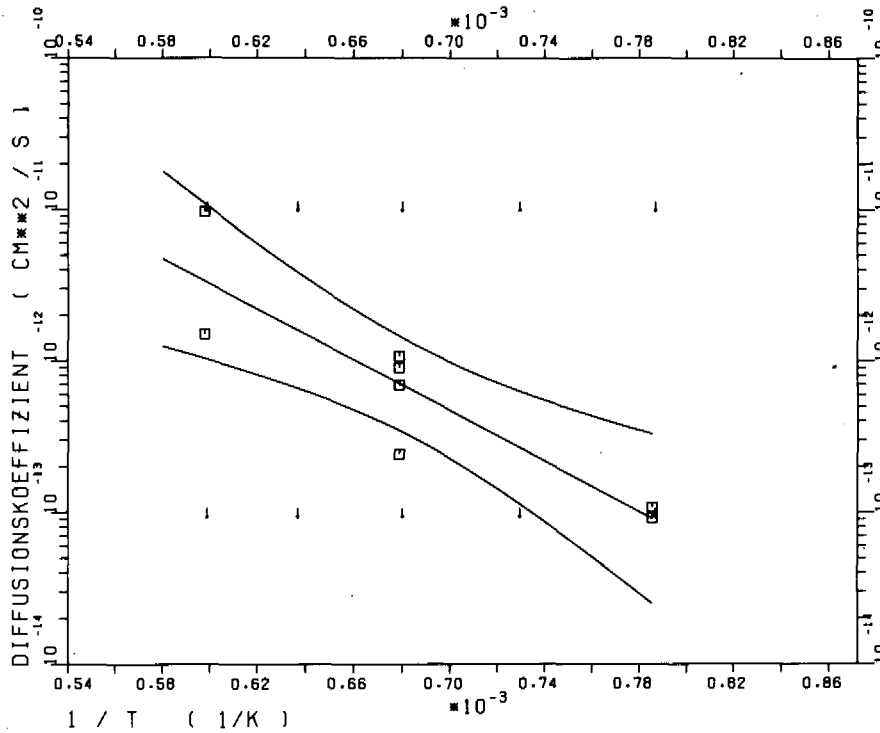


Abb. 37: Arrhenius-Diagramm der in Tab. 27 zusammengestellten Werte und "Least-Squares-Fit"-Gerade mit "95% Confidential Lines"

Die Gerade ist das Ergebnis eines "Least-Squares-Fit" und die beiden Kurven begrenzen den 95%-Vertrauensbereich. Das numerische Ergebnis des "Least-Squares-Fit", der gesuchte temperaturabhängige Diffusionskoeffizient für Ru-106, lautet

$$D_{\text{Ru-106}}(T) = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp \frac{38250}{RT}$$

Ru-106 liefert zur Gesamtaktivität eines thermischen Reaktors ($20 \text{ MW}_{\text{th}} \cdot \text{t}^{-1}$) nach 10^3 Tagen mit etwa $5,4 \cdot 10^4 \text{ Ci} \cdot \text{t}^{-1}$ allein aus der U-235-Spaltung einen vergleichbaren Beitrag wie Cs-137

und Sr-90 mit $6,4$ bzw. $6,1 \cdot 10^4 \text{ Ci} \cdot \text{t}^{-1}$. Doch gerade die Ru-106-Aktivität wird noch deutlich erhöht durch den Anteil, der aus der Spaltung des mit der Zeit aus dem U-238 gebildeten Pu-239 stammt /47/. Verglichen mit den Halbwertszeiten von Cs-137 und Sr-90 (etwa 30 bzw. 28 Jahre) ist die Halbwertszeit des Ru-106 von ca. 1 Jahr recht kurz, doch sind nach einer Reaktorbetriebspause von drei Monaten (typische Revisionsdauer) noch immer 84% der Ru-106-Aktivität vorhanden.

VI ABSCHLIESSENDE DISKUSSION

A DER BESTIMMTE DIFFUSIONSKOEFFIZIENT DES SPALTPRODUKTS Cs-137 IN SiC-SCHICHTEN VON HOBEG-TRISO-PARTIKELN IM VERGLEICH MIT ANDEREN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

Die primäre Aufgabe dieser Arbeit, die quantitative Bestimmung eines temperaturabhängigen Cs-137-Diffusionskoeffizienten in SiC-Schichten der TRISO-PARTIKEL, wird mit dem Ergebnis

$$D_{\text{Cs-137}}^{\text{SiC}}(T) = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp\left(-\frac{42100}{RT}\right)$$

erfüllt. Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß dieser Wert an Material der Firma HOBEG, das in den Jahren 1970/71 hergestellt wurde, bestimmt worden ist und auch nur dafür Gültigkeit besitzt.

1. Vergleich mit Diffusionskoeffizienten für Cs-137 in PyC-Schichten

Da die diffusionsbedingte Cs-137-Freisetzung aus TRISO-Partikeln im wesentlichen von der SiC-Schicht abhängt, die Freisetzungen aus BISO-Partikeln aber von der dichten PyC-Schicht, liegt es nahe, die Diffusionskoeffizienten dieser Beschichtungsmaterialien miteinander zu vergleichen, was in Abb. 38 graphisch geschieht. Beim PyC der Partikelbeschichtungen unterscheidet man entsprechend der Abscheidetemperatur zwischen sogenanntem LTI-PyC (low-temperature-isotropic) und HTI-PyC (high-temperature-isotropic). Gegenüber dem Diffusionskoeffizienten des LTI-PyC stellt der SiC-Diffusionskoeffizient eine deutliche Verbesserung dar; verglichen mit dem Diffusionskoeffizienten des HTI-PyC ist er zwar oberhalb 1370° C kleiner, aber gerade im unterhalb dieser Temperatur liegenden, für künftige Einsätze in Leistungsreaktoren interessanten Bereich wird er mit abnehmender Temperatur rasch deutlich schlechter als der HTI-Koeffizient. Alles in allem bringt der SiC-Diffusionskoeffizient nicht die von vielen Experten erwartete

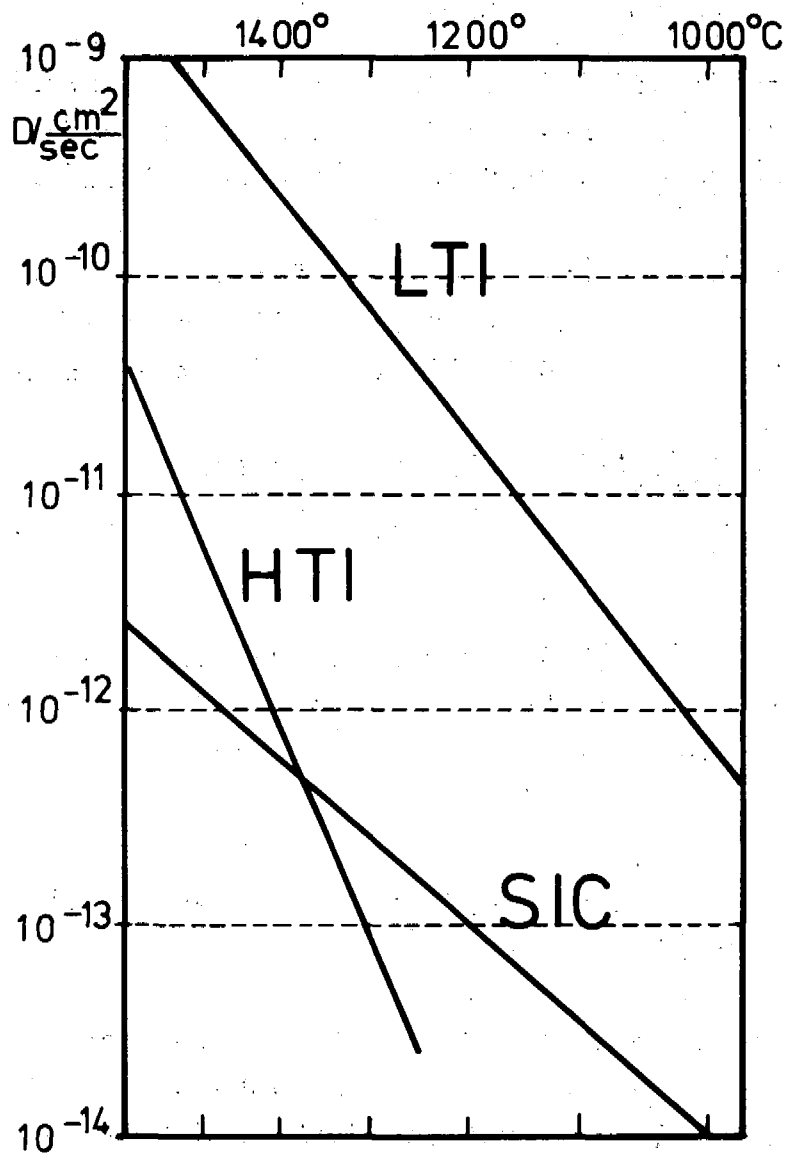


Abb. 38: Arrheniusgeraden für Cs-137
Vergleich SiC mit HTI- bzw. LTI-PyC

bzw. erhoffte Verbesserung.

2. Vergleich mit Diffusionskoeffizienten für andere Spaltprodukte in SiC-Schichten

Wie in V A 1 eingehend begründet worden ist, ist auf die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten für Cs-134 verzichtet worden. Da der Unterschied zwischen den Atomgewichten des Cs-134 und Cs-137 vernachlässigbar gering ist, kann für die Cs-134-Diffusion derselbe Diffusionskoeffizient wie für Cs-137 angenommen werden.

Das bei den zyklisch durchgeführten Glühungen angefallene Material läßt sich auch für die Auswertung von Sr-90 verwenden. Die zeitlich zuerst vorliegenden Meßergebnisse sind von /26/ in der auch dort beschriebenen Vorgehensweise ausgewertet worden. Die Resultate der Auswertung sind in Tab. 28 zusammengestellt.

T_G [°C]	D_{Eff} [cm ² ·sec ⁻¹]	Bestrahlungsexperiment
1200	2,6 · E-12	BR2-P15
1400	1,3 · E-11	
1500	3,85 · E-12	
1400	6,4 · E-13	FRJ2-P14
1400	3,1 · E-13	

Tab. 28: Effektive Diffusionskoeffizienten für Sr-90 in SiC-Schichten nach /26/

Der Unterschied der Diffusionskoeffizienten für die beiden Bestrahlungsexperimente ist gravierend. Da die Bruchrate der insgesamt untersuchten Partikel der Sorte E0 249-251 t aus BR2-P15 sehr hoch gewesen ist und die Freisetzung für Cs-137, wie Abb. 31 zu entnehmen ist, kaum temperaturabhängig ist, entsprechen die von /26/ für BR2-P15 angegebenen Diffusionskoeffizienten zwar rechnerisch der gemessenen Freisetzung, aber

beschreiben sicher nicht alleine den diffusionsbedingten Anteil der Freisetzung, der bei diesem Bestrahlungsexperiment von anderen Freisetzungsmechanismen (z.B. Risse!) kaum separierbar ist.

Die beiden angegebenen Diffusionskoeffizienten für FRJ2-P14 dürften dagegen nur die diffusionsbedingte Freisetzung beschreiben, denn bei Sr-90 werden nach derselben Glühzeit wie bei Cs-137 starke Anstiege in der Freisetzung, die Bruch andeuten, beobachtet und für die Auswertung nicht herangezogen. Nimmt man zu den Werten von Tab. 28 einen von /2/ für ein Partikel der Sorte DO 576-578 t aus FRJ2-P14 angegebenen Wert von $2,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für 1150° C hinzu, so ist für die Sr-90-Diffusion eine niedrige Aktivierungsenergie und ein kleiner Frequenzfaktor, also eine nur schwache Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten, zu erwarten. Bei den zu erwartenden Diffusionskoeffizienten größer als $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für $T > 1000^\circ \text{ C}$ wird die Partikelfreisetzung bezüglich Sr-90 bei TRISO- ebenso wie bei BISO-Partikeln im wesentlichen durch die Kernrückhaltung bestimmt.

Für HOBEG-Material ist von /41/ ein Ag-110 m-Diffusionskoeffizient für SiC-Schichten veröffentlicht worden und im Rahmen dieser Arbeit ist es auch gelungen, einen Diffusionskoeffizienten für Ru-106 zu bestimmen:

$$D_{\text{Ag-110m}}^{\text{SiC}}(T) = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp \left\{ - \frac{57350}{RT} \right\} ,$$

$$D_{\text{Ru-106}}^{\text{SiC}}(T) = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp \left\{ - \frac{38250}{RT} \right\} .$$

Die zu den Diffusionskoeffizienten für Cs-137, Ag-110m und Ru-106 gehörenden Arrheniusgeraden sind in Abb. 39 graphisch gegenübergestellt.

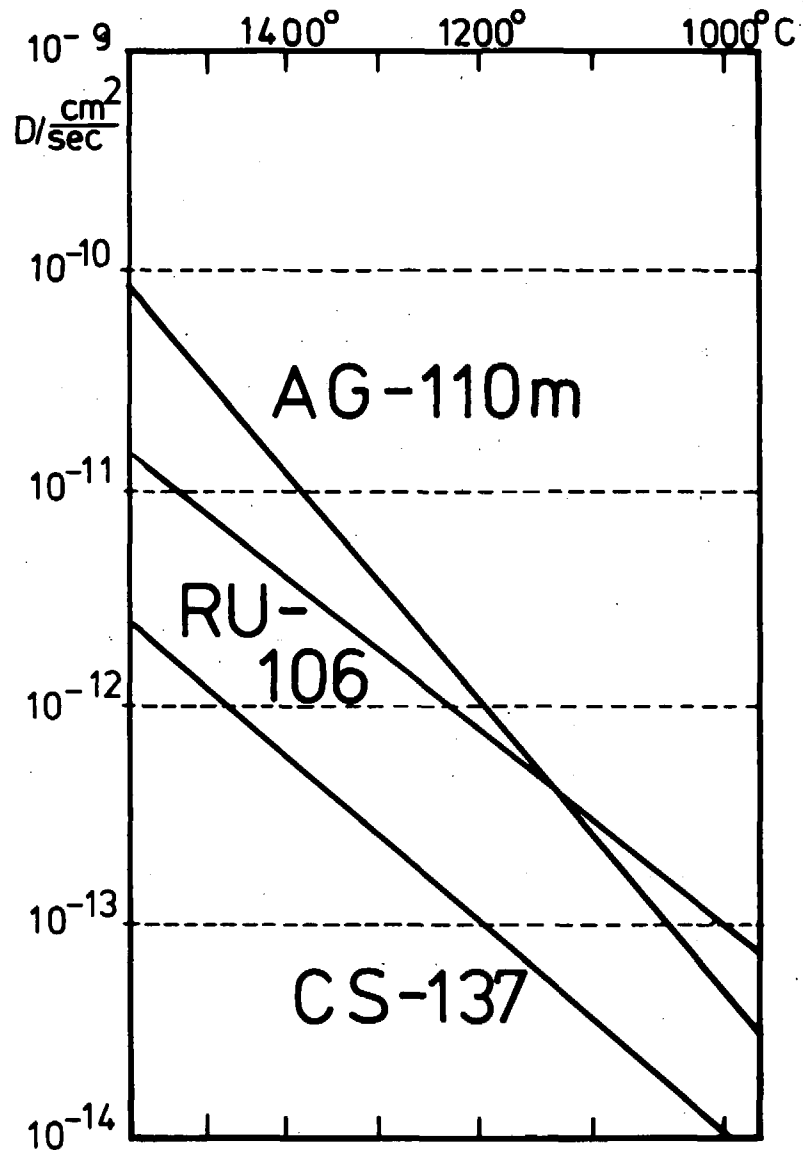


Abb. 39: Arrheniusgeraden für Cs-137, Ag-110m und Ru-106 in SiC

Obwohl die Gerade für Ag-110m im interessierenden Temperaturbereich z.T. deutlich oberhalb derjenigen für Cs-137 liegt (bei 1200° C eine volle Größenordnung), bringt der Ag-110m-Diffusionskoeffizient eine spürbare Verbesserung der TRISO-Partikel gegenüber BISO-Partikeln, bei denen überhaupt keine Ag-110m-Rückhaltung festzustellen ist.

Die Ru-106-Rückhaltung der SiC-Schichten ist ebenfalls nicht als gut zu bezeichnen, aber ähnlich wie beim Sr-90 ist das Angebot wegen der guten Kernrückhaltung relativ gering, so daß die Partikelfreisetzung in Grenzen bleibt. Bei BISO-Partikeln durchdringt Ru-106, wie sich bei früheren Messungen gezeigt hat, die Beschichtung nahezu ungehindert /42/. Die "Beinahe"-Parallelität der Arrheniusgeraden für Cs-137 und Ru-106 läßt auf einen Zusammenhang zwischen der Diffusion dieser beiden Spaltprodukte schließen. Bei ORNL⁺ wird eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, die den Einfluß verschiedener Spaltprodukte auf die Rückhaltefähigkeit der SiC-Schichten behandeln, wobei Ru eine wesentliche Rolle spielt. Nach Ansicht von /43/ besteht durchaus die Möglichkeit, daß zunächst das Ru-106 die SiC-Schicht korrodiert und durchdringt und dann Cs-137 wie das Cs-134 dem Ru-106 folgt.

B BEZUG ZWISCHEN INFORMATIONEN AUS ATZSCHLIFFANALYSEN UND DEN EXPERIMENTELLEN BEFUNDEN

Da sich nur relativ wenige der untersuchten Partikel für die rechnerische Auswertung als brauchbar erweisen (überhaupt kein Partikel aus FRJ2-P20 und BR2-P15), ist nur eine globale Berechnung des Diffusionskoeffizienten für das insgesamt auswertbare Material möglich. So ist ein eventuell bestehender Zusammenhang zwischen SiC-Diffusionskoeffizient und Abbrand, Fluenz oder anderen das Bestrahlungsexperiment kennzeichnenden Größen ebensowenig feststellbar wie zwischen SiC-Diffusionskoeffizient und charakteristischen Partikelgrößen wie SiC-Dichte, Schichtdicken etc.. Selbst die Feststellung, daß der SiC-Diffu-

⁺ Oak-Ridge-National-Laboratories

sionskoeffizient der untersuchten Uranoxid-Partikel mit kleinen Kerndurchmessern etwas kleiner als derjenige der Mischoxid-Partikel mit großen Kerndurchmessern ist, kann ohne weitere experimentelle Stützung nicht verallgemeinert werden.

Es verbleibt die Möglichkeit, die Information aus SiC-Ätzschliffen, die einen äußerst wichtigen Bestandteil der SiC-Materialcharakterisierung darstellen, auf einen Bezug zu den experimentellen Befunden zu untersuchen. Vom Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA-Jülich freundlicherweise zur Verfügung gestellte Ätzschliffbilder der vier untersuchten Partikelsorten sind in Abb. 40 zusammengestellt.

1. DO 576-578 t

Das Ätzschliffbild der Partikelsorte DO 576-578 t (Abb. 40a), die im Bestrahlungsexperiment FRJ2-P14 eingesetzt gewesen ist, läßt keine allzu gute Spaltproduktrückhaltung erwarten. Man erkennt zwei deutlich unterschiedliche Bereiche; das äußere Viertel der Schicht ist vom inneren Teil durch eine Art Spalt getrennt. Im größeren inneren Bereich sind eine Reihe recht großer Löcher sichtbar, in denen eine konzentrierte Ansammlung der Spaltprodukte erwartet werden kann. Die Löcher entstehen im SiC durch das überschüssige Si, das beim Tempern der Partikel entweicht /44/. Der äußere Bereich der Schicht dagegen sollte für eine ordentliche Rückhaltung der Spaltprodukte geeignet sein.

Die Cs-137-Verteilung in der SiC-Schicht des Grundprofils (Abb. 18) läßt sich durch die teilweise "Durchlöcherung" erklären. Sie bewirkt, daß zwischen den Aktivitäten in den Bereichen der beiden Meßpunkte kein gravierender Unterschied besteht. Wegen der inneren höheren Lochkonzentration ist dort der mit dem Laser erfolgte Materialabtrag geringer, denn mit dem Zuwachs der Inhomogenitäten wird das Volumen der lasergebohrten Löcher kleiner. Da bei der Auswertung aber für beide Meßpunkte dasselbe Standardvolumen zugrunde gelegt wird, ist die Konzentration innen gegenüber außen so zu niedrig bestimmt.

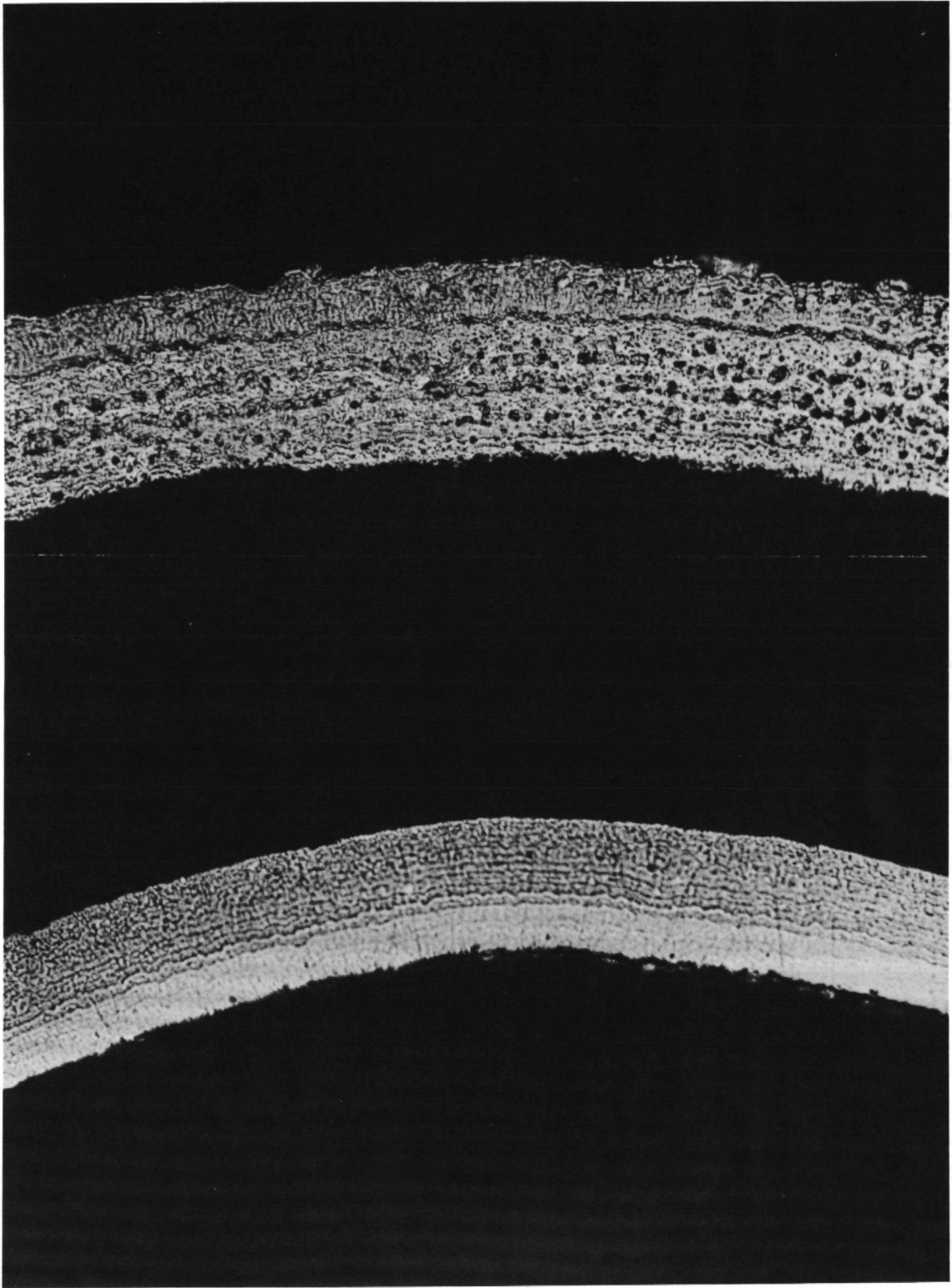


Abb. 40 a (oben) : D0 576-578 t
40 b (unten) : E0 561-567 t

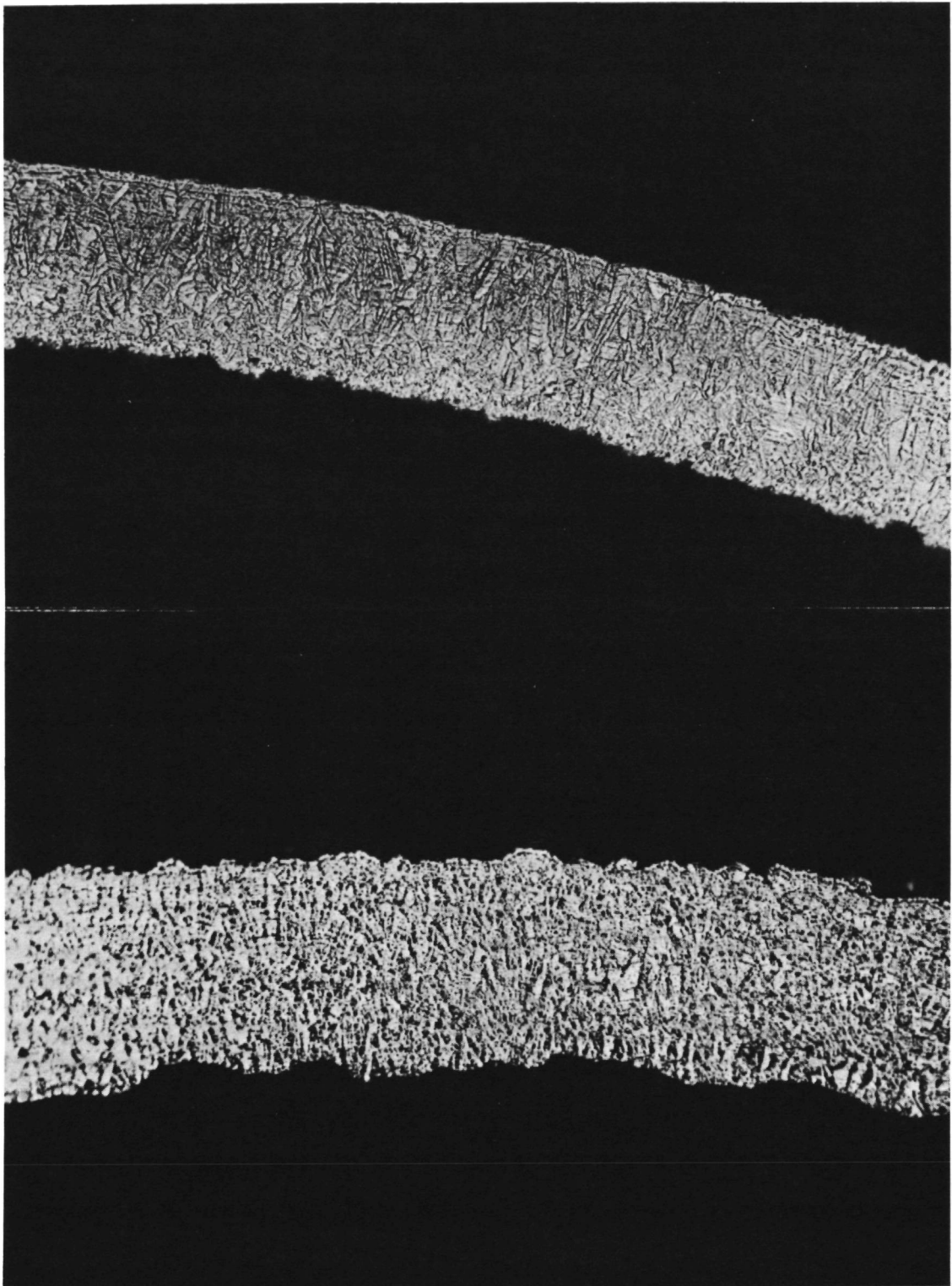


Abb. 40c (oben) : D0 476 kt

40d (unten) : E0 249-251 t

Abb. 40 a-d : Ätzschliffbilder der SiC-Schichten
der untersuchten Partikelsorten

Die Glühungen bei 1400⁰ C zeigen übereinstimmend nach rund 500 Stunden verstärkte Freisetzung, die Durchbruch der Diffusionsfront durch die SiC-Schicht bedeutet. Nach der Formel

$D = \frac{l^2}{6T}$ ergibt sich bei einer effektiv wirksamen SiC-Schichtdicke von insgesamt nur 12 µm ein Diffusionskoeffizient von $1,3 \cdot 10^{-13}$ cm²/sec, d.h. gute Übereinstimmung mit den mit dem SLIPPER-Code durchgeführten Nachrechnungen.

2. E0 561-567 t

Die im Ätzenschliffbild der Partikelsorte E0 561-567 t (Abb. 40b) aus FRJ2-P18 erkennbare Bandstruktur des SiC läßt ebenfalls keine gute Rückhaltung erwarten. Wiederum sind durch überschüssiges Si verursachte Löcher erkennbar, wenngleich auch in geringerem Maße als bei der Sorte D0 576-578 t. Das unterschiedliche Aussehen des inneren Drittels und der restlichen Schicht läßt auf uneinheitliche Beschichtungsbedingungen schließen. Der in Abb. 40b gezeigte Ätzenschliff ist wohl dem Anteil der homogenisierten Charge zuzuordnen, der bei den Glühungen nicht durch Diffusion erklärbar Freisetzungen zeigt.

3. D0 475 kt

Obwohl das Ätzenschliffbild der Partikelsorte D0 475 kt (Abb. 40c) nur zum Teil recht große Körner zeigt, ist von solcher SiC-Qualität eine verhältnismäßig gute Rückhaltung zu erwarten. Dieses bei 1600⁰ C abgeschiedene SiC zeigt in etwa die gewünschten Eigenschaften eines Materials mit großen dichtgepackten Körnern und ohne durch überschüssiges Si, das beim Tempern der Partikel entweicht, verursachte Löcher. Während die Partikel diese positive Erwartung bei ihrem Einsatz im Bestrahlungsexperiment FRJ2-P19 erfüllen, ist ihr totales Versagen in FRJ2-P20 dagegen unverständlich. Die Ursache für ihr Versagen nur im verglichen mit FRJ2-P19 rund doppelt so hohen Abbrand (6% FIMA), der mehr als 100⁰ C höheren mittleren Temperatur (1200⁰ C) und der etwa

⁺ Die Beziehung gilt streng genommen nur bei konstanter Freisetzung, führt aber erfahrungsgemäß für die quantitative Erfassung der plötzlichen verstärkten Freisetzung von TRISO-Partikeln zu einem brauchbaren Anhaltspunkt für D.

30 Tage länger dauernden Bestrahlung (111 Tage) zu sehen, scheint nicht gerechtfertigt, wenn man bedenkt, daß dieselbe Partikelsorte im Bestrahlungsexperiment BR2-P8 bei insgesamt 350 Volllasttagen immerhin ca. 250 Tage Temperaturen über 1200°C ausgesetzt gewesen ist und der Abbrand mehr als 12% FIMA betragen hat /45/. Berücksichtigt man, daß die Profile zumindest eines Teils der BISO-Partikel aus FRJ2-P20 ebenfalls auf erhöhte Freisetzung hinweisen /30/, scheint die Ursache für das Partikelversagen in irgendeinem Vorgang während der Bestrahlung (z.B. abrupte Temperaturänderung) zu liegen, den die Dokumentation des Bestrahlungsexperiments zwar nicht erfaßt, der aber auf das Partikelverhalten einen entscheidenden Einfluß gehabt hat.

4. EO 249-251 t

Das Ätzenschliffbild der SiC-Schicht der Partikelsorte EO 249-251 t (Abb. 40d), die im Bestrahlungsexperiment BR2-P15 eingesetzt gewesen ist, deutet ebenso wie die niedrige Abscheidetemperatur von 1450°C auf schlechte Rückhaltefähigkeit hin, was die Messungen der Konzentrationsprofile und Glühungen bestätigen. Die SiC-Struktur ähnelt zwar derjenigen der Sorte DO 475 kt, doch ist der Lochanteil deutlich höher. Eine Ursache für das häufige Platzen der Partikel kann nicht erkannt werden.

5. Kommentar

Die kurze Analyse der Ätzenschliffbilder der untersuchten Partikelsorten zeigt, daß die Ätzenschliffe erste Hinweise auf die Tauglichkeit der SiC-Schichten liefern können. Deutlich wird aber auch, daß die vom Partikelhersteller angegebene SiC-Dichte als Charakterisierungsgröße für sich alleine betrachtet unbrauchbar ist, da sie nichts über Größe und Anordnung der Körner und über die Lochanzahl aussagt. Die angegebene Beschichtungstemperatur kann zwar ebenfalls einen ersten Hinweis über die SiC-Qualität liefern (Beschichtungstemperaturen kleiner 1500°C führen zu unbrauchbarem SiC), doch auch die maßgeblichen Einflüsse der Abscheiderate und der Wirbelbettgröße müssen berücksichtigt werden. Die gemeinsamen Einflüsse dieser und anderer

Parameter (wie Partikeldimensionen etc.) auch quantitativ in den Griff zu bekommen, ist eine wichtige zukünftige Aufgabe für eine zuverlässige SiC-Charakterisierung.

C REPRÄSENTATIVITÄT DER ERMITTELTEN DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

Obwohl bereits an anderer Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen worden ist, soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten für Cs-137 und Ru-106 an 1970/71 hergestellten HOBEK-Materialien gewonnen worden sind und nur für diese volle Gültigkeit besitzen. Da die Meß- und Auswertemethode Einfluß auf den numerischen Wert eines Diffusionskoeffizienten haben können, den der Herstellungsprozeß und die Geometrie der Präparate sicher haben, wird auf einen Vergleich mit den ohnehin spärlich vorhandenen Werten anderer Autoren bewußt verzichtet.

Die ersten Ergebnisse der Untersuchungen über das SiC-Mikrogefüge, die im Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA-Jülich mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung durchgeführt werden, begründen die Hoffnung, daß in Zukunft zwischen Struktur und Diffusionsverhalten auch quantitative Zusammenhänge erfaßbar werden /46/.

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Abb. 41 a,b) zweier untersuchter Partikelsorten zeigen die Uneinheitlichkeit der SiC-Innen- bzw. Außenseite des Materials. Die Innenseiten sind feinkörnig und mit Zwischenräumen versehen, wogegen die Außenseite einen schwammigen Eindruck macht. Die Struktur der Innenseite wird stark geprägt von der Außenseite des inneren PyC, auf dem die SiC-Abscheidung erfolgt. SiC mit einer Struktur, wie sie die Innenseiten zeigen, ist für die Spaltproduktrückhaltung ungeeignet, d.h. die wirksame SiC-Schichtdicke ist einige μm kleiner als die ohnehin teilweise nur knapp über 20 μm messende geometrische Dicke, die selbst bei ein und derselben Partikelsorte starken Schwankungen unterliegt. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten, die jeweils einen mittleren Wert für die gesamte Schicht darstellen, bilden also eine Obergrenze für das

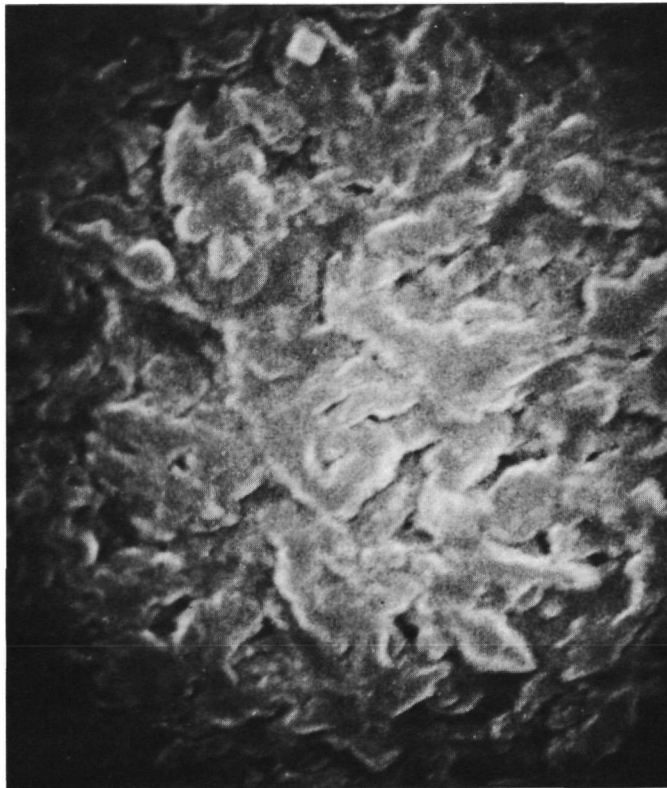
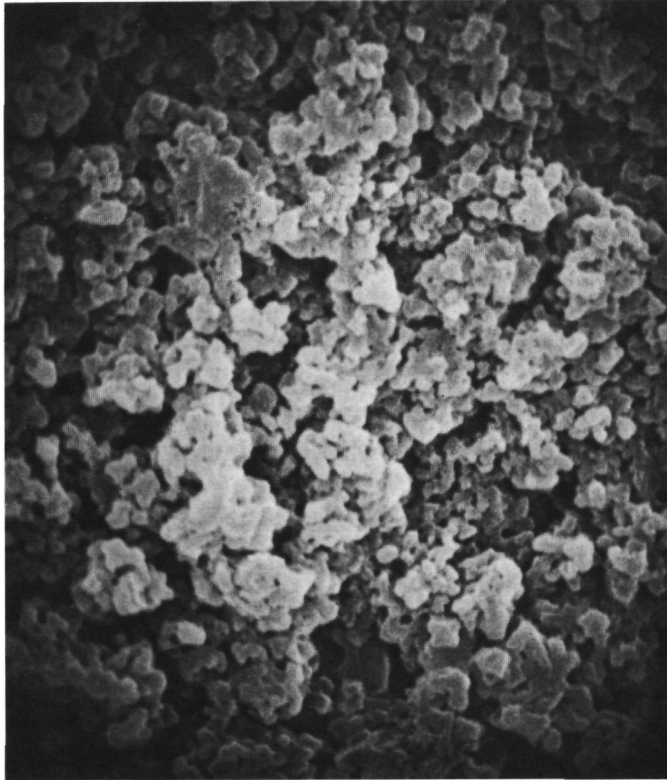


Abb. 41a: Rasterelektronenmikroskop-
aufnahmen der SiC-Schicht
der Partikelsorte D0 576-578 t
Vergrößerung: 10 000fach
oben : SiC-Innenfläche
unten : SiC-Außenfläche

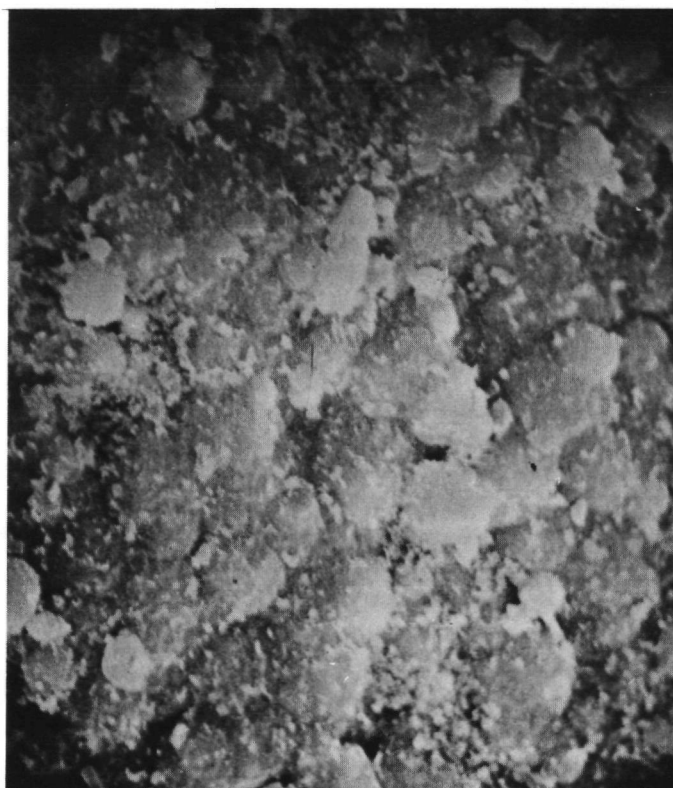
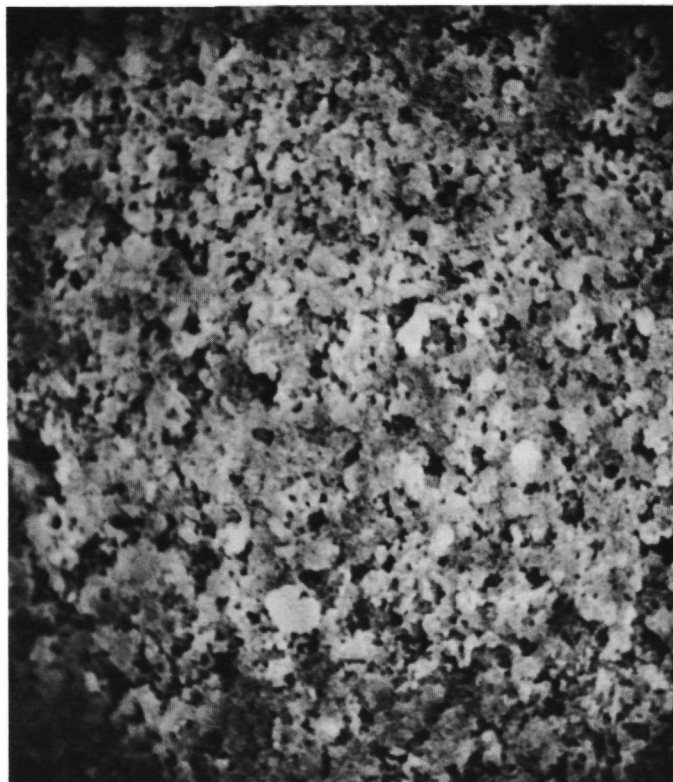


Abb. 41b: Rasterelektronenmikroskop-
aufnahmen der SiC-Schicht
der Partikelsorte E0 249-251 t
Vergrößerung: 3000fach
oben : SiC-Innenfläche
unten : SiC-Außenfläche

effektiv wirksame SiC.

Wie groß der Unterschied zwischen dem untersuchten HOBEG-Material und SiC ist, von dem nach ersten Untersuchungen gute Rückhalteeigenschaften zu erwarten sind, zeigt der Vergleich der in Abb. 41 dargestellten Außenseiten und Abb. 42, wo ein hochkristallines Material mit großen Körnern zu sehen ist.

Die Frage, ob die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente die Werte der Diffusionskoeffizienten verfälschen, darf verneint werden. Die im Vakuum durchgeführten Glühungen können für die Partikel durchaus eine extreme Belastung darstellen, da jede Stützung durch umgebendes Matrixmaterial im Gegensatz zu einem realistischen Einsatz in einem Leistungsreaktor fehlt. Die Lage der drei aus den nachrechenbaren Grundprofilen gewonnenen Cs-Diffusionskoeffizienten stimmt ordentlich überein mit den aus Freisetzungsnachrechnungen gewonnenen Werten (Abb. 35). Diese Übereinstimmung spricht auch dafür, daß die sicher nicht unproblematische Auswertung der Glühungen mit Hilfe eines quantitativ schwer erfaßbaren Wirkungsgrades insgesamt recht zuverlässig gewesen ist. Ein Einfluß auf die spätestens nach ca. 1000 Stunden unabhängig von der Glühtemperatur einsetzende verstärkte Freisetzung, die nicht mehr durch Diffusion erklärt werden kann, mag dagegen durchaus bestehen. Die Tatsache, daß die Freisetzungen der zyklisch durchgeführten Glühungen deutlich höher sind als die in einem oder zwei Intervallen durchgeführten Glühungen, ist durch die Alterung des Materials zu erklären, die sich bei den gegebenen experimentellen Bedingungen sicher auswirkt.

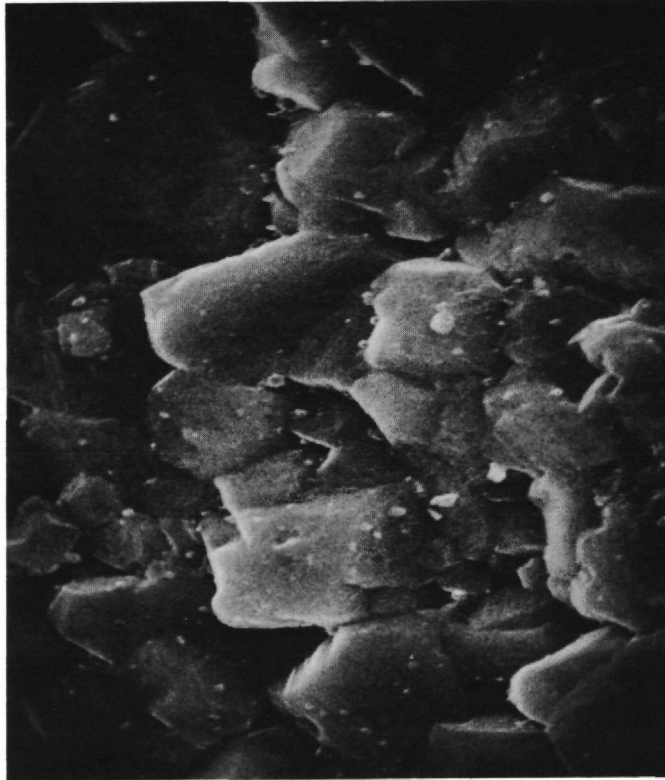


Abb. 42: Rasterelektronenmikroskop-
aufnahme der SiC-Schicht
der Sorte SMAUTO 475 (KFA-IRW)
Vergrößerung: 3000fach
SiC-Außenfläche

D EIGNUNG DER TRISO-PARTIKEL FÜR EINEN KÜNFTIGEN REAKTOR-EINSATZ

Obwohl sich gezeigt hat, daß entgegen aller Erwartung Cs in die SiC-Schicht diffundiert, spricht der Cs-137-Diffusionskoeffizient nicht gegen einen Einsatz in einem Leistungsreaktor. Berücksichtigt man daneben die im Vergleich zu BISO-Partikeln erheblich bessere Rückhaltung des Ag-110m und den Umstand, daß die Freisetzung von Sr-90, Ru-106 und anderen Spaltprodukten wie z.B. Ce-144 weitgehend vom jeweiligen Partikelkern abhängt, muß von der Gesamtheit der Diffusionskoeffizienten her betrachtet ein deutlicher Vorteil der TRISO-Partikel gegenüber den BISO-Partikeln konstatiert werden. Außerdem kann die diffusionsbedingte Freisetzung der TRISO-Partikel herabgesetzt werden, falls es gelingt, für eine Partikelart eine einheitliche Schichtdicke zu garantieren. Sie sollte nicht wie bei den untersuchten Sorten um bis zu 25% von den Datenblattwerten abweichen und sollte mindestens 30-35 µm dick sein, da, wie die Ätzschliffe und Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zeigen, der innere Schichtbereich als Barriere nicht voll wirksam sein dürfte.

Gegen einen Reaktoreinsatz spricht das durchgehend schlechte Verhalten der TRISO-Partikel bei Glühungen. Ihre Stabilität bei den durchgeführten Glühexperimenten ist deutlich schlechter als die von BISO-Partikeln bei vergleichbaren Versuchen. Von daher muß durch Bestrahlungsexperimente nachgewiesen werden, daß als Folgerung aus dem schlechten Bruchverhalten bei Glühexperimenten nicht zwangsläufig auch ein unzulässig hoher Bruchanteil bei einem Reaktoreinsatz angenommen werden muß. Es wird wohl so sein, daß ihre Freisetzung dominant nicht vom Diffusionsmechanismus, sondern vom Partikelbruch bestimmt wird.

Ein Vorschlag zur Verbesserung vor allem der mechanischen Eigenschaften der TRISO-Partikel soll an dieser Stelle dem Hersteller unterbreitet werden: das Ersetzen des inneren LTI-PyC (Abscheidung aus Propan bei Temperaturen $< 1500^{\circ}\text{C}$) durch HTI-PyC (Abscheidung aus Methan bei Temperaturen $> 1500^{\circ}\text{C}$), wobei

der äußere PyC unverändert aus LTI-Material bestehen soll. Die technische Möglichkeit, die innere Beschichtung aus HTI-PyC herzustellen, ist gegeben, denn bei den ersten TRISO-Varianten bestanden bekanntlich beide PyC-Schichten aus HTI-Material. Der innere PyC aus HTI-Material führt sicher zu einer Herabsetzung der SiC-Korrosion und damit zu einer verbesserten Wirksamkeit der SiC-Schicht insgesamt. Vorteilhaft wirkt sich dann ebenfalls das bessere Diffusionsverhalten des HTI-PyC (Abb. 38) gegenüber LTI-PyC aus, das den Nachteil der höheren U-235-Kontamination mehr als wettmachen sollte, die sich ohnehin nur zu Beginn des Reaktoreinsatzes auswirkt.

Nur bei einem gegenüber dem im Rahmen dieser Arbeit bei Glühexperimenten gefundenen deutlich verbesserten Bruchverhalten kommt der diffusionsbedingte Vorteil der TRISO-Partikel zum Tragen und erst dann ist ihr Reaktoreinsatz zu verantworten.

ANHANG A

Tabellen zu den durchgeführten Messungen

1. FRJ2-P14

a) Profil

Schicht= grenze	absoluter Radius	Teilchen zahldichte	relative Konzentration
315,0	-	-	[9,84E-6]
	289,1	8,14E+15	4,70E-6
	279,7	5,73E+15	3,31E-6
272,3			
	261,6	4,33E+17	2,50E-4
	252,9	2,00E+17	1,16E-4
244,3			
	238,1	6,84E+18	3,95E-3
	219,2	1,64E+19	9,45E-3
189,0			
	170,6	1,53E+20	8,84E-2
	145,5	7,49 ₅ E+19	4,33E-2
	120,4	9,47E+19	5,47E-2
100,8			
	84,6	1,00E+20	5,78E-2

A (1.1.1977): 65,6 μC

b) Glühungen

t_G [Std.]	FR	
	1. Partikel	2. Partikel
24	Kont.	Kont.
48	3,83E-4	1,35E-4
72	6,00E-4	2,37E-4
144	9,60E-4	4,14E-4
216	1,11E-3	5,32E-4
288	1,63E-3	5,42E-4
528	1,79E-3	6,17E-4
768	5,10E-3	3,12E-2
1008	5,76E-3	3,16E-2
1128	0,88	0,92
1248	0,98	0,94

Glühtemperatur: jeweils 1400 °C

2. FRJ2-P18

a) Profile

Grundprofil:

Schicht= grenze [μm]	Radius [μm]	Teilchen= zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
305	284,8 ₅	3,64 E+15	1,31 E-5
	271,4	4,73 E+15	1,70 E-5
258	253,0	5,50 E+15	1,98 E-5
	245,5	1,62 E+17	5,83 E-4
240	232,0	3,06 E+18	1,10 E-2
	208,0	4,23 E+18	1,52 E-2
200	178,2	6,01 E+18	2,16 E-2
	149,1	4,64 E+18	1,67 E-2
120			

A (1.1.1977): 32,8 μC

Glühprofil:

Schicht= grenze [μm]	Radius [μm]	Teilchen zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
277	-	5,11 E+14	1,47 ₅ E-6
245	235	1,06 E+17	3,07 E-4
225	215	2,40 ₅ E+19	6,95 E-2
	185	3,97 ₅ E+19	1,15 E-1
175	160	1,44 E+19	4,16 E-2
	125	3,43 E+19	9,91 E-2
100			

Glühtemperatur: 1200 $^{\circ}\text{C}$

Glühdauer: 180 Std.

b) Glühungen

t_G [Std.]	$T_G = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	t_G [Std.]	$T_G = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	t_G [Std.]	$T_G = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR
12	1,5 E-4	86		12	8,7 E-4
24	2,6 E-4	182	Kont.	24	1,6 ₅ E-3
36	7,4 E-4	254		36	2,5 E-3
48	1,2 E-3	374	3,7 E-3	60	2,8 E-3
60	1,3 E-3	446	6,5 ₅ E-3	84	3,5 E-3
72	1,4 E-3	556	7,8 ₅ E-3		
84	1,7 E-3	648	1,00 E-2	120	4,0 E-3
96	3,0 E-3			156	4,5 E-3
108	3,3 E-3	t_G	$T_G = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$		
120	3,6 E-3	[Std.]	FR	192	8,1 E-3
132	3,8 E-3	240	2,8 ₅ E-3	240	1,8 E-2
144	3,9 E-3	480	4,8 E-3	300	2,7 E-2
156	4,2 E-3	720	6,0 E-3	360	2,9 ₅ E-2
168	5,1 E-3	960	7,0 E-3	420	3,3 E-2
180	5,3 E-3	1200	8,0 E-3	480	3,8 E-1

nicht zyklisiert durchgeführte Glühungen

$T_G \text{ } [^\circ\text{C}]$	$t_G \text{ [Std.]}$	FR
1200	180	4,3 E-4
1200	670	2,9 E-3 (Glühprofil!)
	842	4,0 ₅ E-3
1400	97	8,4 E-2

3. FRJ2-P19

a) Profile

Grundprofil:

Schichtgrenze [μm]	Radius [μm]	Teilchenzahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
511	501,0	1,51 E+15	4,15 E-5
	485,7	1,46 E+15	4,02 E-5
474	462,6	7,45 E+15	2,05 E-4
448	442,2	1,40 E+18	3,85 E-2
	424,2	8,67 E+17	2,38 E-2
410	386,0	1,36 E+18	3,72 E-2
		6,44 E+18	1,76 E-1

A (1.1.1977): 90,0 μC

Glühprofile:

Schichtgrenze [μm]	Radius [μm]	Teilchenzahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
410	387,5	2,68 E+16	2,66 E-4
365	355,0	3,13 E+16	3,11 E-4
	347,5	5,84 E+16	5,81 E-4
340	325,0	1,93 E+18	1,92 E-2
	310,0	3,33 E+18	3,31 E-2
295	280,0	7,84 E+18	7,79 E-2
	252,5	6,38 E+18	6,34 E-2

230

Glühtemperatur: 1200 $^{\circ}\text{C}$

Glühdauer: 832 Std.

Schicht= grenze [μm]	Radius [μm]	Teilchen= zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
410	400,0	1,48 E+16	2,23 E-4
	385,5	2,87 E+16	4,34 E-4
365	355,0	9,13 E+16	1,38 E-3
	345,0	1,90 E+17	2,87 E-3
340	325,0	1,27 E+19	1,92 E-1
	305,0	1,14 E+19	1,72 E-1
295	275,0	1,72 E+19	2,59 E-1
	252,5	5,44 E+19	8,22 E-1
230			

Glühtemperatur: 1400 °C

Glühdauer: 335 Std.

b) Glühungen

t_G [Std.]	$T_G = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$	t_G [Std.]	$T_G = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$
	FR		FR
12	7,2 E-4	240	3,9 E-5
24	1,2 E-3	480	4,9 E-5
36	1,4 E-3	720	8,7 E-5
48	1,6 E-3	960	1,5 E-3
60	1,7 E-3	1200	1,6 E-3
72	2,1 E-3		
84	2,1 ₅ E-3		
96	2,2 E-3		
108	2,2 E-3		
120	2,3 E-3		
132	2,3 E-3		
144	2,3 E-3		

t_G [Std.]	$T_G = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	t_G [Std.]	$T_G = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR
48	8,1 E-5	48	2,0 E-4
96	2,4 E-4	96	6,1 E-4
168	3,5 E-4	168	7,0 E-4
240	6,9 E-4	240	1,1 E-3
312	7,9 E-4	312	4,1 E-3
384	9,0 E-4	384	5,0 E-3
456	9,4 E-4	456	2,3 E-2
528	1,1 E-3	528	2,4 E-2
600	1,6 E-3	600	2,4 ₅ E-2
672	2,9 E-3	672	2,6 E-2
744	6,8 E-3	744	2,7 E-2
816	7,5 E-3	816	2,8 E-2
888	8,4 E-3	888	2,8 E-2
960	9,4 E-3	936	3,0 ₅ E-2
		1008	3,1 E-2
		1080	3,7 E-2
		1176	3,9 E-2
		1248	4,0 E-2

t_G [Std.]	$T_G = 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	t_G [Std.]	$T_G = 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR
24	3,4 E-4	12	4,9 E-5
48	6,1 E-4	24	8,1 E-5
72	7,9 E-4	48	3,6 E-3
96	1,1 E-3	72	2,0 E-2
132	1,3 E-3	96	3,2 ₅ E-2
		144	5,7 E-2

nach plötzlichem Lufteinbruch
drastischer Anstieg
des FR

nicht zyklisiert durchgeführte Glühungen:

T_G [°C]	t_G [Std.]	FR
1000	240	2,7 E-4
1200	180	9,0 E-5
1200	670	2,4 E-3
	842	3,3 ₅ E-3
1400	335	3,9 E-2
1400	120	5,2 E-3

d) FRJ2-P20

Grundprofile:

Schichtgrenze [μm]	Radius [μm]	Teilchenzahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
460			1,88 E-1
	431,0	1,27 E+18	1,74 E-2
421			
	410,0	1,25 E+18	1,70 E-2
395			
	375,0	3,17 E+18	4,33 E-2
	367,5	3,35 E+18	4,57 E-2
355			
	343,7 ₅	3,83 E+18	5,22 E-2
	315,0	4,10 E+19	5,59 E-1
300			
	282,5	4,89 E+19	6,68 E-1

A (1.1.1977): 155,5 μC

Schichtgrenze [μm]	Radius [μm]	Teilchenzahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
495			
	487,0	3,89 E+17	6,47 E-3
	472,7 ₅	1,09 ₅ E+18	1,82 E-2
456			
	448,0	2,54 E+18	4,24 E-2
	438,0	5,00 E+17	8,32 E-3
428			
	414,5	2,19 E+19	3,63 E-1
	406,0	1,15 E+19	1,91 E-1
390			
	376,7 ₅	2,66 E+19	4,43 E-1
	337,2 ₅	4,77 E+19	7,94 E-1
315			

A (1.1.1977): 152,6 μC

Glühprofile:

Schicht= grenze [μm]	Radius [μm]	Teilchen= zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
484	475	1,60 E+16	2,64 E-4
	460	2,60 E+16	4,30 E-4
450	440	1,77 E+16	2,93 E-4
430	420	1,96 E+18	3,22 E-2
	405	2,55 E+18	4,20 E-2
395	380	6,96 E+18	1,15 E-1
	330	7,49 E-18	1,23 E-1

Glühtemperatur: 1200 °C

Glühdauer: 832 Std.

Schicht= grenze [μm]	Radius [μm]	Teilchen= zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
484	467,0	9,51 E+12	1,71 E-7 abgeätzt
450	440,0	1,84 E+17	3,31 E-3
430	412,5	4,25 E+18	7,64 ₅ E-2
395	372,0	6,95 E+18	1,25 E-1
	327,5	7,74 E-18	1,39 E-1
310			

Glühtemperatur: 1200 °C

Glühdauer: 960 Std.

b) Glühungen:

t_G [Std.]	$T_G = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	t_G [Std.]	$T_G = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	t_G [Std.]	$T_G = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR
48	5,5 E-5	240	2,2 E-4	48	4,0 E-3
60	8,9 E-5	480	2,5 E-4	96	1,3 ₅ E-2
72	9,5 E-5	720	2,75 E-4	168	1,5 E-2
84	3,2 E-4	960	4,9 E-4	240	1,8 E-2
96	3,3 ₅ E-4	1200	5,1 E-4	312	2,2 E-2
108	3,6 E-4	1440	5,7 E-4	384	2,5 E-2
120	3,8 E-4	1680	6,8 E-4	456	2,8 E-2
144	4,7 E-4			528	3,0 E-2
				600	3,2 E-2
t_G [Std.]	$T_G = 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	t_G [Std.]	$T_G = 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ FR	648	3,4 E-2
12	2,4 E-3	12	4,8 E-4	720	3,6 E-2
24	7,8 E-3	24	1,0 E-3	792	4,7 E-2
48	1,7 E-2	48	1,6 E-2	888	5,4 E-2
72	4,6 ₅ E-2	72	4,3 E-2	960	6,0 E-2
96	5,8 E-2	96	6,5 ₅ E-2		
120	6,5 E-2	120	8,4 E-2		
156	7,1 E-2	144	1,0 E-1		
192	8,4 E-2				
228	9,2 ₅ E-2				
264	3,3 E-1				
300	4,1 E-1				
336	4,1 E-1				

nicht zyklert durchgeführte Glühungen:

$T_G \text{ } [^\circ\text{C}]$	$t_G \text{ [Std.]}$	FR
1200	180	6,8 E-4
1200	670	1,5 E-3
	842	2,2 E-3
1400	120	2,8 E-3
1400	335	nicht erfaßt

Schicht= grenze [μm]	Radius [μm]	Teilchen= zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
APYC		5,15 E+15	7,03 E-5
SIC		7,22 E+15	9,85 E-5
		1,62 E+18	2,22 E-2
IPYC		1,02 E+18	1,39 E-2

Glühtemperatur: 1200 °C

e) BR2-P15

Grundprofil:

Schicht= grenze [μm]	Radius [μm]	Teilchen= zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
492			
	472,8 ₅	1,17 ₅ E+17	1,74 E-3
455			
	448,3 ₅	7,43 E+16	1,10 E-3
	438,5 ₅	7,48 E+16	1,11 E-3
430			
	411,6	2,04 E+18	3,03 E-2
395			
	372,4	4,08 E+19	6,05 E-1
	349,0	2,57 E+19	3,81 E-1
315			

Glühprofil:

Schicht	Radius [μm]	Teilchen= zahldichte [Atome/ cm^3]	relative Konzentration
APYC		1,28 E+17	1,07 E-3
SIC		2,30 E+17	1,93 E-3
IPYC		2,54 E+19	2,13 E-1
Puffer		1,03 E+20	8,60 E-1

ANHANG B

GLOHUNGEN BEI 800° C

Jeweils ein Partikel der Bestrahlungsexperimente FRJ2-P18, -P19 und -P20 ist bei 800° C geglüht worden. Ziel ist dabei nicht gewesen, wie bei den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Glühungen, durch Nachrechnung der Freisetzungskennlinien einen SiC-Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, sondern zum einen soll geprüft werden, ob durch häufiges Zyklieren der Partikel auch bei relativ niedrigen Temperaturen irgendwann ein steiler Anstieg in der Freisetzung beobachtet werden kann, und zum anderen wird erwartet, die Ofen-Kontamination (siehe II C 4) überprüfen zu können. Der Ofen ist vor jedem Glühprozeß gründlich gereinigt worden und bei maximaler Temperatur ohne Partikel "gefahren" worden. Die Ofeneinbauten sind bis auf die Oberwurfmutter, die routinemäßig selten erneuert oder dekontaminiert wird, unbenutzt gewesen. Die Scheibenaktivitäten der in jeweils zwölfstündigen Intervallen durchgeführten Glühungen sind in Tab. 29 zusammengestellt.

Ein Ergebnis der 800° C-Glühungen ist, daß beim Zyklieren bei relativ niedrigen Temperaturen kein Anstieg in der Freisetzung beobachtet wird.

Die Scheibenaktivitäten sind zu Beginn der Glühungen durchweg höher als gegen Ende, zwischendurch treten aber einige im Vergleich zu ihren Nachbarwerten auffallend hohe Aktivitäten auf, deren Obergrenze in Obereinstimmung mit (II C4) bei etwa $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}$ liegt. Nimmt man die gemessenen Scheibenaktivitäten als Grundlage für die Berechnung der Partikelfreisetzung an, so ergäben sich immerhin "Fractional Release"-Werte $> 10^{-3}$.

$\sum t_G$ [Std.]	FRJ-2 - P18 A_s [μC]	FRJ2 - P19 A_s [μC]	FRJ2 - P20 A_s [μC]
12	$4,0 \cdot E-5$	$5,5 \cdot E-4$	--
24	$3,0 \cdot E-5$	$3,8 \cdot E-4$	--
36	$1,3 \cdot E-4$	$1,5 \cdot E-4$	--
48	$1,2 \cdot E-4$	$1,4 \cdot E-4$	$6,8 \cdot E-5$
60	$3,1 \cdot E-5$	$6,8 \cdot E-5$	$4,2 \cdot E-5$
72	$2,2 \cdot E-5$	$3,0 \cdot E-5$	$8,0 \cdot E-6$
84	$7,9 \cdot E-5$	$4,7 \cdot E-5$	$2,8 \cdot E-4$
96	$3,5 \cdot E-4$	$2,6 \cdot E-5$	$1,8 \cdot E-5$
108	$9,0 \cdot E-5$	$2,2 \cdot E-5$	$3,0 \cdot E-5$
120	$9,2 \cdot E-5$	$4,8 \cdot E-5$	$3,1 \cdot E-5$
132	$3,5 \cdot E-5$	$1,9 \cdot E-5$	$1,1 \cdot E-4$
144	$3,9 \cdot E-5$	$3,0 \cdot E-5$	
156	$7,5 \cdot E-5$	--	--
168	$2,5 \cdot E-4$	--	--
180	$4,6 \cdot E-5$	--	--
FR	$5,3 \cdot E-3$	$2,3 \cdot E-3$	$4,7 \cdot E-4$

Tab.29 : Scheibenaktivitäten und formal bestimmter
"Fractional Release" der bei $800^{\circ} C$ geglähten
Partikel

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ 'Warum Hochtemperaturreaktoren?', Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Mannheim, Februar 1977

- /2/ P. Zoller: 'Das Transportverhalten der Spaltprodukte Cäsium und Strontium in beschichteten Brennstoffteilchen für Hochtemperatur-Reaktoren unter Bestrahlungsbedingungen', Jül.-Rep.-1324, Juli 1976

- /3/ G. Mielken, Kerntechnik, Heft 6 1974, S. 266-272

- /4/ H. Nickel, E. Balthesen, L. Graham, and H. Hick: Preprints BNES Intern. Conf. on High-Temperature Reactor and Process Applications, London, November 1974, paper 24

- /5/ Projektbericht 1978, Projektleitung Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf, S. 54

- /6/ R. J. Price: 'Properties of Silicon Carbide for Nuclear Fuel Particle Coatings', nuclear technology, Vol 35 No 2, September 1977

Die in IC weiterhin verwendete Literatur ist an den entsprechenden Stellen im Text nicht angeführt, damit seine Geschlossenheit gewahrt bleibt. Die entsprechenden Zitate (7-16) sind an dieser Stelle in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt:

- /7/ P.L. Allen, L.H. Ford, J. U. Shennan: 'Nuclear Fuel Coated Particle Development in the Reactor Fuel Element Laboratories of the U. K. Atomic Energy Authority', nuclear technology, Vol. 35 No 2, September 1977

- /8/ W. Bremen, A. Naoumidis and H. Nickel: 'Siliziumkarbid als Korrosionsschutzschicht auf grafitischen Werkstoffen für den HTR', Jül.-Rep.-1422, Juni 1977
- /9/ V. Coen, E. Erben, D. Quataert: 'Interaction between silicon carbide, caesium and strontium', Performance Nuclear Fuel, Oktober 1973
- /10/ E. Gugel: 'Siliziumkarbid enthaltende feuerfeste Konstruktionsstoffe', Vortrag, gehalten am 3. Juni 1969 im Rahmen der Tagung 'Keramische Sonderwerkstoffe in der Industrie', Sprechsaal, 103. Jahrgang
- /11/ H. Grübmeier, A. Naoumidis, B. Thiele: 'Silicon Carbide Corrosion in HTGR Fuel Particles', Jül.-Rep.-1883, Januar 1977
- /12/ H. Hick, L.W. Graham, H. Nabielek, P.R. Rowland, R.L. Faircloth, P.E. Brown: 'Fission Product Retention And Fuel Development For Advanced HTRs', IAEA-SM-200/81, 1975
- /13/ Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin 1964, 57.-70. Auflage
- /14/ Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München-Wien 1969, 2. verbesserte Auflage
- /15/ K. Ogawa, K. Fukuda, K. Iwamoto: 'On relation between strength and microstructure of pyrolytic Sic', Journal Materials Science 11, Letters, 1976

- /16/ E.H. Voice, D.N. Lamp: 'The Deposition And Structure of Pyrolytic Silicon Carbide',
D.P.-Report 677, October 1969
- /17/ D. Stöver, M. Rückert: 'Ergebnisse zur Cs-Diffusion in BISO-Teilchen', Beitrag in Jül.-Rep. 1421, Juni 1977
- /18/ M. Rückert: PL1-Programm 'ARRHFIT'
- /19/ K. Fukuda, K. Iwamoto and N. Mitsuishi: 'Diffusion behaviour of fission products in pyrolytic silicon carbide', Journal of Nuclear Materials, 1977/78
- /20/ A. Max: 'Entwicklung und Erprobung eines LASER-Systems zur Bestimmung der Spaltprodukt-Freisetzung und -Verteilung beschichteter Brennstoffteilchen, Jül.-Rep. 1496, März 1978
- /21/ M. Helmbold, H.J. Allelein, H. R. Koch: 'The Combination of Laser Micro Boring and High Resolution α -Spectroscopy for the Analysis of α -emitting Isotopes in Irradiated High-Temperature-Reactor Fuel', to be published
- /22/ H.J. Allelein, R. Hecker, A. Max, Th. Overhoff, and D. Stöver: 'Laser system for boring and sampling in coated-particle fuel', Journal of Applied Physics, 1979
- /23/ Anlagenbeschreibung der Firma LASAG, Thun (Schweiz)
- /24/ A. Max, Th. Overhoff: LASER 77 Conference Proceedings, IPC Science and Technologie Press Ltd. (1977), S. 267-274

- /25/ Th. Overhoff: 'Lasersonde als Hilfsmittel bei der Spurenanalyse, physikalisch-technische Grundlagen und Vergleich mit anderen Methoden zur Bestimmung des Spaltprodukttransports', Beitrag in Jül.-Rep.-1421, Juni 1977
- /26/ K. Wolke: 'Die Freisetzung von SR-90 aus bestrahlten Brennstoffteilchen für Hochtemperaturbrennelemente', Diplomarbeit am Lehrstuhl für Reaktortechnik der RWTH Aachen, Sommersemester 1978
- /27/ D. Stöver: persönliche Mitteilung, September 1978
- /28/ W. Amian, M. Helmbold, D. Stöver, K. Wolke, R. Hecker: 'Messungen und Berechnungen zur SR-90-Freisetzung aus HTR-Brennstoffelementen, Jül.-Rep.-1580, Februar 1979
- /29/ L. Uhlenbusch: 'Vorläufige Eingabebeschreibung zum SLIPPER-Diffusionsprogramm, SLX-Version', Oktober 1976
- /30/ P. Biedermann: persönliche Mitteilungen, 1977-79
- /31/ D. Stöver, P. Biedermann: 'Cäsium-Diffusion in BISO-Teilchen', Compact der Reaktortagung 1977, Mannheim, S. 586-589
- /32/ Datenblätter zu den Partikelsorten D0 576-578 t, E0 561-567 t, D0 475 kt und E0 249-251 t, HOBEG, Hanau
- /33/ Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Verlag Walter-de-Gruyter
Berlin 1970, Band I, S. 8

- /34/ E. Proksch, G. Falta, K. Knotik, P. Müllner, G. Stolba:
'Nachbestrahlungsuntersuchungen an Brennstoffteilchen
aus dem Experiment FRJ2-P14', SGAE Ber. No. 2267,
CH-131/74, Seibersdorf, April 1974
- /35/ H. Hoven: persönliche Mitteilung, 1979
- /36/ J. Crank: 'The Mathematics of Diffusion', Oxford, 1975
- /37/ J. Weber: 'Einbeziehung der Spaltproduktfreisetzung in
die numerische Simulation des AVR-Abbrand-Umwälzge=
schehens und Vergleich mit den VAMPYR-Resultaten',
Jül.-Rep. 1570, Januar 1979
- /38/ D. Schmidt: 'Reaktortechnik', Verlag G. Braun, Karls=
ruhe, 1976, Band 2
- /39/ A. Müller: 'Freisetzung gasförmiger Spaltprodukte
(Kr, Xe, J) aus Brennelementen für gasgekühlte
Hochtemperaturreaktoren', Jül.-Rep.-1295, Mai 1976
- /40/ M. Rückert: persönliche Mitteilung, September 1979
- /41/ M. Helmbold, W. Amian, D. Stöver und R. Hecker:
'Metallic Fission Product Releases From HTR-Spherical
Fuel Elements', paper presented at the 'International
Meeting On Nuclear Power Reactor Safety', Brussels,
16.-19. Oct. 1978
- /42/ K. W. Baurmann: persönliche Mitteilung, August 1979
- /43/ R.L. Pearson (Oak Ridge National Laboratories):
persönliche Mitteilung, 1979
- /44/ E. Gyarmati: persönliche Mitteilung, August 1979

- /45/ E. Gyarmati, K. Bongartz, A.-W. Mehner, B. Thiele:
'Bericht über das Bestrahlungsexperiment BR2-P8',
Interner Bericht, KFA-IRW-IB-10/76, April 1976
- /46/ P. Krautwasser: persönliche Mitteilungen, August
und September 1979
- /47/ UNITED NATIONS: 'Ionizing Radiation: Levels and
effects', Volume I, Table 54, New York, 1972

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Hecker für die Möglichkeit, diese Arbeit im Institut für Reaktor-entwicklung der KFA-Jülich durchführen zu können. Sein jederzeit förderndes Interesse ist die Grundlage für das Gelingen der Arbeit gewesen.

Für die freundliche Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. H. Nickel.

Herrn Dr. D. Stöver gebührt mein Dank für seine stete Bereitschaft zu fruchtbarer Diskussion und manchmal notwendiger Hilfestellung.

Herr DI P. Biedermann hat mir durch Hinweise mannigfaltiger Art sowie durch Einführung in die Handhabung des Rechencodes "SLIPPER" geholfen.

Herrn H. Peters möchte ich für seine praktische Unterstützung während der Durchführung der Experimente danken. Sein persönlicher Einsatz ist weit über das übliche Maß der Mitarbeit hinausgegangen.

Mein Dank gilt weiterhin

Herrn T. Floßdorf für die sorgfältige Präparation der Partikel (KFA-IRW)

Frl. H. Hermanns für ihre Bemühungen beim Anfertigen der Bilder,

Frau Ch. Sauer für das sorgfältige Schreiben der Arbeit,

Frl. U. Sausen, die einen erheblichen Teil der Zeichnungen angefertigt hat,

Herrn H. Brück für die gewissenhafte Durchführung der γ -Messungen (alle KFA-IRE)

den Herren

Dr. E. Gyarmati (KFA-IRW), H. Hoven (KFA-IRW),
G. Mengelers (KFA-IRE), Dr. P. Krautwasser (KFA-IRW),
Dr. H. Reichel (Fa. INTERATOM), Dr. E. Ruppert
(Fa. INTERATOM) und R. Smolka (KFA-IRE).

Bei ihnen und den zahlreichen namentlich nicht
genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern möchte
ich mich für ihre kollegiale Zusammenarbeit bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Frau, die den
Verzicht auf viele gemeinsame Stunden verständnis-
voll hingenommen hat, und meinen Eltern.