

## UNTERSUCHUNGEN ZUR RÜCKHALTUNG VON TRITIUM IN HTR-BRENNELEMENTEN\*

K.H. WALTER, K.H. KIENBERGER und G. LANGE

*Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Experimentelle Abteilung, 517 Jülich, Postfach 589, Deutschland*

Eingegangen 7. Juni 1973

In einem Kernreaktor entsteht Tritium in der ternären Spaltung und einer Reihe weiterer neutroneninduzierter Kernreaktionen. Die Freisetzung des erzeugten Tritiums aus dem keramischen Brennstoff eines Hochtemperaturreaktors wurde gemessen. Brennstoffteilchen mit Pyrokohlenstoffbeschichtung (coated particles) vermögen Tritium unter Reaktorbetriebsbedingungen in hohen Mass zurückhalten. Die in reaktorbestrahlten Brennstoffteilchen gefundenen Tritiummengen entsprechen innerhalb der Fehlergrenze den berechneten Konzentrationen. Die Aktivierungsenergie des Freisetzungsfaktors für Tritium aus Brennstoffteilchen liegt im Temperaturbereich von 1400–1900°C bei 106 kcal/mol. Die Abgabe des nach  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  gebildeten Tritiums aus Reaktorgraphit wurde gemessen und die Tritiumkonzentration in Graphitproben aus dem AVR-Kernkraftwerk bestimmt.

In a nuclear reactor tritium is produced by ternary fission and a number of further neutron-induced nuclear reactions. The liberation of the tritium so produced from the ceramic fuel of a high temperature reactor was examined. Fuel particles with pyrocarbon coatings are able to retain tritium to a large extent under reactor operating conditions. The amounts of tritium found in reactor-irradiated fuel particles correspond within the limits of error with the calculated concentrations. The activation energy of the liberation factor for tritium from fuel particles is 106 kcal/mol in the temperature range 1400–1900°C. The release of the tritium found according to  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  from a reactor graphite was measured and the concentration of tritium in graphite samples from the AVR nuclear power station was determined.

Dans le coeur d'un réacteur prend naissance du tritium dans la fission ternaire et une série d'autres réactions dans le coeur se produisent par suite du flux de neutrons. Des particules de combustible recouvertes de pyrocarbone peuvent retenir en grande quantité du tritium dans les conditions d'exploitation d'un réacteur. Les quantités de tritium trouvées dans les particules du combustible irradiées dans le réacteur correspondent, dans les limites d'erreur, aux concentrations calculées. L'énergie d'activation du facteur de désorption du tritium à partir des particules de combustible a pour valeur 106 kcal/mol dans l'intervalle de températures de 1400–1900°C. La quantité de tritium formé à partir du graphite du réacteur par la réaction  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  a été mesurée et la concentration en tritium dans les échantillons de graphite de l'usine nucléaire AVR a été déterminée.

### 1. Einleitung

In einem Kernreaktor wird Tritium bei der ternären Spaltung des verwendeten Brennstoffs und durch neutroneninduzierte Kernreaktionen gebildet. So tragen die Reaktionen  ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$  (Kühlgas),  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  (Graphitverunreinigung),  ${}^{10}\text{B}(n, 2\alpha){}^3\text{H}$  und  ${}^{7}\text{Li}(n, n\alpha){}^3\text{H}$  (Regel- und Abschaltssystem) in einem

heliumgekühlten, graphitmoderierten Hochtemperaturreaktor zur Erzeugung von Tritium bei.

In einem Hochtemperaturreaktor wird der Brennstoff in Form beschichteter Brennstoffteilchen (coated particles) eingesetzt. Es handelt sich dabei um Partikeln aus dem Oxid oder Carbid des Brennstoffs, die im allgemeinen von einigen Schichten pyrolytisch abgeschiedenen Kohlenstoffs umgeben sind. Die Brennstoffteilchen werden eingebettet in eine Graphitmatrix zu Brennelementen verpresst.

Die Rückhaltefähigkeit der Brennstoffpartikeln gegenüber den Spaltgasen Krypton und Xenon ist bei

\* Die Arbeit wurde im Rahmen des NRW-Programms aus Mitteln des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführt.

Reaktorbetriebsbedingungen ausgezeichnet [1]. Über die Freisetzung des durch Spaltung entstandenen Tritiums ist jedoch bisher wenig bekannt geworden. An einer Reihe bestrahlter Brennstoffteilchen wurden deshalb Untersuchungen zur Tritiumfreisetzung durchgeführt.

In weiteren Versuchen wurde die Abgabe des durch Aktivierung von Lithiumverunreinigungen entstandenen Tritiums aus Reaktorgraphitproben gemessen.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Probenmaterial

Für die Untersuchungen wurden Brennstoffteilchen verwendet, die einen (U, Th) $O_2$ - bzw. (U, Th) $C_2$ -Kern und zwei oder drei Umhüllschichten aus Pyrokohlenstoff aufweisen (Hersteller: Fa. HOBEG). Die Partikeln waren in Bestrahlungstests hinsichtlich Temperatur und erzieltm Abbrand den im HTR herrschenden Bedingungen ausgesetzt gewesen (Tabelle 2). Weitere Partikeln wurden abgebrannten, kugelförmigen Brennelementen aus dem 15 MWe AVR-Versuchskraftwerk entnommen (Hersteller: UCC und Fa. HOBEG).

Abgaberaten von Tritium aus Graphit wurden an zylindrischen Proben (14 × 34 mm) mit einem bekannten Lithiumgehalt von 0,1 ppm gemessen, die aus gepressten Moderatorokugeln hergestellt und im Forschungsreaktor FRJ2, Jülich, bestrahlt worden waren ( $8 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ). Daneben wurden Tritiumkonzentrationen im Graphit ausgeschleuster AVR-Moderator- und Brennelementkugeln bestimmt.

### 2.2. Bestimmung des Tritiumgehaltes in bestrahlten Brennstoffteilchen und in Graphit

In einer geschlossenen Glasapparatur wurde die Pyrokohlenstoffbeschichtung einzelner bestrahlter Brennstoffteilchen mit einer kaltgesättigten Lösung von  $\text{CrO}_3$  in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $150^\circ\text{C}$  abgetragen. Der (U, Th)  $C_2$ -Kern wurde anschliessend im gleichen Reaktionsgefäss in 'Thorex'-Lösung (12m  $\text{HNO}_3$ –0,1m  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ –0,04m NaF) gelöst.

Während des Lösungsvorganges wurde das Lösungsmittel mit Helium, das 1 Vol. % Wasserstoff enthielt, durchspült,  $\text{H}_2$  über glühendem Kupferoxid zu  $\text{H}_2\text{O}$  oxydiert und dieses an  $\text{P}_2\text{O}_5$  gebunden. Das  $\text{P}_2\text{O}_5$  wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf Tritium analysiert. Auf diese Weise sollte Tritium, das während

des Auflörens der Partikeln in die Gasphase gelangt, miterfasst werden. Die Analysen ergaben, dass das Tritium zu über 90% in der Ätzlösung zurückbleibt.

Die bestrahlten Graphitproben wurden im  $O_2$ -Strom verascht und im Abgas eine quantitative Tritiumbestimmung durchgeführt.

### 2.3. Tritiumfreisetzung aus Brennstoffteilchen und Graphit

Einzelne bestrahlte Brennstoffteilchen wurden in einem Miniaturofen mit Graphitwiderstandsheizung bei Temperaturen bis  $2000^\circ\text{C}$  getempert. Dabei freigesetzte Aktivitäten wurden in einem He-Gasstrom mit 100 vpm  $\text{H}_2$  als Tritiumträger fortgeführt. Im übrigen wurde, wie unter 2.2 beschrieben, das Tritium/Wasserstoffgemisch oxydiert und entsprechend weiter verfahren.

In analoger Weise wurde die Tritiumabgabe aus bestrahlten Graphitproben durch Ausheizen im Temperaturbereich von  $500$ – $1100^\circ\text{C}$  gemessen.

### 2.4. Tritiumverteilung in beschichteten Brennstoffteilchen

Zur Bestimmung der Tritiumverteilung in bestrahlten Brennstoffteilchen wurde die Pyrokohlenstoffbeschichtung einzelner Partikeln schrittweise mit einer Lösung von 20 Gew. %  $\text{CrO}_3$  in 12m  $\text{HNO}_3$  bei  $120^\circ\text{C}$  abgetragen. Anschliessend wurde der Kern in 'Thorex'-Lösung gelöst und in allen erhaltenen Lösungen Tritium bestimmt. Dieses Verfahren der schrittweisen Abtragung der Beschichtung wird seit langem zur Aufnahme von Verteilungsprofilen fester Spaltprodukte in einzelnen Brennstoffteilchen angewandt [2]. Einige Partikeln wurden daneben mechanisch zerstört und die Bruchstücke der PyC-Beschichtung und der Kern getrennt auf Tritium analysiert.

### 2.5. Tritiummessungen

Die bei den einzelnen Verfahrensschritten angefallenen Lösungen wurden neutralisiert, destilliert und mit  $\text{Al}_4\text{C}_3$  zu Methan umgesetzt. Das Tritium enthaltende Methan wurde gereinigt, getrocknet und direkt als Zählgas in ein Gasproportionalzählrohr (Messvolumen: 500 ml) eingefüllt. In einem Teil der Proben wurde Tritium daneben in  $\beta$ -Flüssigszintil-

lationsdetektor gemessen. Beide Verfahren ergaben innerhalb der Messgenauigkeit gleiche Ergebnisse.

Die Nachweisgrenze für Tritiummessungen im Gasproportionalzählrohr lag bei der gewählten Detektoranordnung bei 0,5 nCi, die Reproduzierbarkeit der Messungen bei  $\pm 3\%$ .

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Beim Ausheizen bestrahlter, beschichteter Brennstoffteilchen konnte unterhalb  $1400^\circ\text{C}$  nach Temperzeiten von 50–60 h kein Tritium oberhalb der Nachweisgrenze ausgetrieben werden. Messbare Tritiummengen wurden ab  $1400^\circ\text{C}$  gefunden, die mit steigender Temperatur rasch zunahm. Nach dem Ausheizen wurden die Partikel gelöst und der zurückgehaltene Tritiumanteil bestimmt. Aus der Beziehung [3]

$$F_t = A_0 (1 - e^{-Et}),$$

$F_t$  = freigesetzte  $\text{H}^3$ -Menge,  $A_0$  = Ausgangsmenge im Partikel,  $t$  = Temperzeit, wurde der Freisetzungsfaktor  $E$  berechnet. In Tabell 1 ist der für den Freisetzungsfaktor  $E$  bei verschiedenen Ausheiz-Temperaturen aus mehreren Einzelmessungen abgeleitete Mittelwert aufgeführt. In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit des Freisetzungsfaktors dargestellt; eingezeichnet sind die Ergebnisse der Einzelmessungen. Aus der Steigung

Tabelle 1

Tritiumfreisetzung aus beschichteten Brennstoffteilchen bei Temperaturen von  $1400$  bis  $1900^\circ\text{C}$ .

Partikeldaten:		Kern (U, Th) O <sub>2</sub>	U:Th = 1:5
		1. Schicht PyC	d = 64 $\mu\text{m}$ , porös
		2. Schicht PyC	d = 32 $\mu\text{m}$ , $\rho = 1,6$
		3. Schicht PyC	d = 90 $\mu\text{m}$ , $\rho = 1,92$
Bestrahlungsdaten: Temperatur: $1200^\circ\text{C}$ , Abbrand: 7% fima <sup>a)</sup>			
Ausheiztemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Freisetzungsfaktor $E$ <sup>b)</sup> ( $\text{h}^{-1}$ )		
1400	$(1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$		
1500	$(3,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$		
1600	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$		
1700	$(8,5 \pm 0,8) \times 10^{-3}$		
1750	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$		
1800	$(4,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$		
1900	$(9,6 \pm 0,9) \times 10^{-2}$		

a) Fraction of initial metal atoms.

b) Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen.

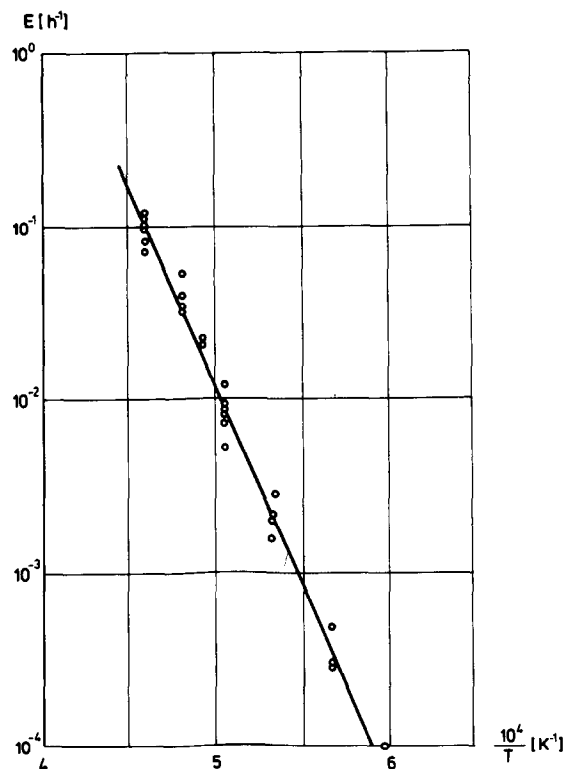


Abb. 1. Tritiumfreisetzung aus beschichteten Brennstoffteilchen. Temperaturabhängigkeit des Freisetzungsfaktors.

der nach der Methode des 'least-square fit' errechneten Ausgleichsgeraden errechnet sich nach

$$E = E_0 \exp(-Q/RT),$$

$T$  = Temperatur (K),  $R$  = allg. Gaskonstante, eine Aktivierungsenergie für den Freisetzungsfaktor von  $Q = 106$  kcal/mol. Die maximale Brennstofftemperatur im HTR wird mit  $1250^\circ\text{C}$  angenommen. Aus dem Verlauf der gemessenen Temperaturabhängigkeit des Freisetzungsfaktors ergibt sich durch Extrapolation in das Gebiet der im Reaktor herrschenden Temperaturen ( $T \leq 1250^\circ\text{C}$ ) der Freisetzungsfaktor  $E \leq 3 \times 10^{-6} \text{h}^{-1}$ . Daraus kann abgeschätzt werden [3], dass von der innerhalb eines Betriebsjahres in Brennstoffteilchen gebildeten Tritiummenge ein Anteil von weniger als 0,025 freigesetzt wird.

Um diese Aussage einer hohen Rückhaltefähigkeit der Partikel gegenüber Tritium bei Reaktorbetriebs-temperaturen zu überprüfen, wurde der Tritiumgehalt bestrahlter Brennstoffteilchen bestimmt. In Tabelle 2 sind die Mittelwerte der in einer Reihe einzelner

Tabelle 2  
Tritiumgehalt bestrahlter, beschichteter Brennstoffteilchen.

Partikelsorte	WM 517	WO 521	WO 468	WO 468	Partikeln aus AVR-BE	Partikeln aus AVR-BE
Kern U:Th = 1:5	(U, Th) C <sub>2</sub>	(U, Th) O <sub>2</sub>	(U, Th) O <sub>2</sub>	(U, Th) O <sub>2</sub>	(U, Th) C <sub>2</sub>	(U, Th) C <sub>2</sub>
1. Schicht PyC	$d = 53 \mu\text{m}$ porös	$d = 70 \mu\text{m}$ porös	$d = 64 \mu\text{m}$ porös	$d = 64 \mu\text{m}$ porös	$d \sim 30 \mu\text{m}$ porös	$d = 53 \mu\text{m}$ porös
2. Schicht PyC	$d = 91 \mu\text{m}$ $\rho = 1,94 \text{ g/cm}^3$	$d = 32 \mu\text{m}$ $\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$	$d = 32 \mu\text{m}$ $\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$	$d = 32 \mu\text{m}$ $\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$	$d \sim 70 \mu\text{m}$ $\rho \sim 2 \text{ g/cm}^3$	$d = 123 \mu\text{m}$ $\rho \sim 2 \text{ g/cm}^3$
3. Schicht		$d = 95 \mu\text{m}$ $\rho = 1,94 \text{ g/cm}^3$	$d = 90 \mu\text{m}$ $\rho = 1,92 \text{ g/cm}^3$	$d = 90 \mu\text{m}$ $\rho = 1,92 \text{ g/cm}^3$		
Bestrahlungs- temperatur	600–900°C	600–1000°C	1050°C	1250°C		
Bestrahlungszeit	264 d	264 d	94 d	102 d		
Abbrand	16,7% fima	16,8% fima	7% fima	12% fima	11% fima	9,6% fima
Tritiumgehalt einer Partikel gemessen <sup>a)</sup>	336 n Ci	483 n Ci	199 n Ci	558 n Ci	52 n Ci	359 n Ci
Tritiumgehalt einer Partikel berechnet aus Cs-137	343 n Ci	446 n Ci	193 n Ci	512 n Ci	48 n Ci	334 n Ci

a) Mittelwert aus mindestens fünf Einzelmessungen.

Partikeln gemessenen Tritiumkonzentrationen aufgeführt. Ihnen sind Tritiumwerte gegenübergestellt, die aus der Cs-137-Aktivität derselben Partikeln über Spaltausbeuten und Halbwertszeiten errechnet wurden. Von Cäsium ist bekannt, dass es die Partikeln unter den Bestrahlungsbedingungen, denen sie ausgesetzt waren, nur zu einem für diese Berechnungen vernachlässigbaren Anteil verlässt. Als Wert für die Spaltausbeute des Tritiums bei U-235-Spaltung wurde  $\phi = 0,87 \times 10^{-4}$  [4, 5] verwendet.

Sowohl der gemessene als auch der berechnete Tritiumwert sind mit einem Fehler behaftet, der sich aus Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessungen, den Standardabweichungen der verwendeten Eichpräparate, Unsicherheiten im Wert der Tritiumspaltausbeute u.ä. ergeben. Daraus erklärt sich, dass in den Partikeln teilweise höhere Tritiummengen gefunden wurden als die Berechnungen ergaben. Trotz dieser Unsicherheiten lässt sich aus den Untersuchungen ableiten, dass Tritium unter den Bedingungen in einem Hochtemperaturreaktor von den Brennstoffteilchen gut zurückgehalten wird. Die bei höheren Tempera-

turen durgeführten Ausheiztests bestätigen bei Extrapolation der Messwerte in den Bereich der maximalen Brennstofftemperatur im Reaktor diesen Befund.

Messungen der Verteilung des Tritiums im Brennstoffteilchen ergaben, dass sich der überwiegende Teil des Tritiums in der Pyrokohlenstoffschicht befand. Der (U, Th)O<sub>2</sub>-Kern enthielt in allen untersuchten Partikeln nur wenige Prozents der Gesamtritiummenge in einer Partikel (Tabelle 3).

Massgebend für die gute Rückhaltefähigkeit der Partikeln ist die Pyrokohlenstoffbeschichtung, die über 90% der Tritiummenge in einer Partikel gebunden hält, während der Oxydkern nur unwesentlich zur Rückhaltung beiträgt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Freisetzung des Tritiums aus Graphit im Temperaturbereich von 500–1100°C gemessen, das durch Aktivierung der Lithiumverunreinigungen erzeugt worden war (s. Abschnitt 2.1). Der von der Gesamtritiummenge in der Probe freigesetzte Anteil steigt bei konstanter Temperatur nahezu linear mit der Wurzel aus der Ausheizzeit an (Abb. 2).

Tabelle 3  
Tritiumverteilung in beschichteten Brennstoffteilchen.

Kern: (U, Th) O <sub>2</sub>		U:Th = 1:5				
(1) Schicht PyC		$d = 64 \mu\text{m}$ , porös				
(2) Schicht PyC		$d = 32 \mu\text{m}$ , $\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$				
(3) Schicht PyC		$d = 90 \mu\text{m}$ , $\rho = 1,92 \text{ g/cm}^3$				
$A = 7 - 12\% \text{ fima}$						
		Tritiumanteil			Gesamttritiummenge	
Bestrahlungs- temperatur	3. Schicht (%)	2.+1. Schicht (%)	Kern (%)	gemessen (n Ci)	berechnet (n Ci)	
1.050° C a)	15	79	6	300	248	
1.250° C a)	16	83	1	525	490	
1.250° C a)	17	82,6	0,4	539	556	
1.470° C a)	27	71,6	1,4	277	266	
1.470° C a)	19	79,6	1,4	253	212	
1.050° C b)		98,8	1,2	188	200	
1.470° C b)		97,8	2,2	87	98	

a) PyC-Beschichtung chemisch abgetragen.

b) Partikeln mechanisch zerstört.

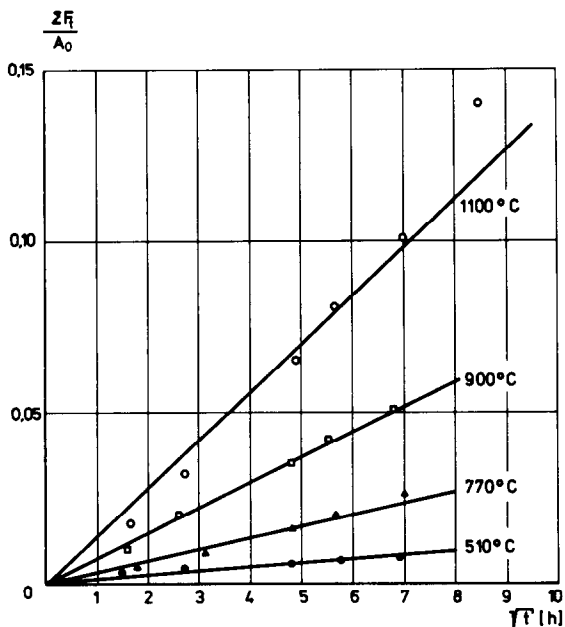


Abb. 2. Tritiumfreisetzungsisothermen aus aktivierten Graphitproben.

Dieses Verhalten lässt auf einen einfachen Diffusionsprozess schliessen. Die in der Zeiteinheit austretenden Mengen zeigen, dass das durch Aktivierung von Lithiumverunreinigungen in Graphit gebildete Tritium unter Reaktorbedingungen nur sehr verzögert freigesetzt wird.

Erste Untersuchungen wurden auch an Graphitproben aus dem AVR-Kugelhaufenreaktor vorgenommen. So wurden folgende Tritiumkonzentrationen nachgewiesen:

(a) Graphitkugel, 6 cm Durchmesser, Verweilzeit im Reaktor 950 Vollasttage:

135  $\mu\text{Ci H}^3/\text{g Graphit}$

in gleichmässiger Verteilung über das gesamte Kugelvolumen.

(b) Brennelementkugel, 6 cm Durchmesser, Graphit aus der 5 mm starken, äusseren, brennstoffteilchenfreien Zone, Abbrand 42,3% fima (fraction of initial fissionable atoms):

129  $\mu\text{Ci H}^3/\text{g Graphit}$ .

Die gemessenen Konzentrationen liegen über dem Wert, der sich aus der Grössenordnung der vorliegenden Lithiumverunreinigungen (0,05–0,1 ppm) errechnet (max. 30  $\mu\text{Ci H}^3/\text{g Graphit}$ ).

Auch gaben erste Versuche zur Tritiumfreisetzung aus diesen Proben ein uneinheitliches Bild. Während des Aufenthalts im Reaktor bei sehr unterschiedlichen Temperaturen (von 300°C im Kugelabzugkanal bis zu 1050°C in Coremitte) kann der Graphit z.B. Tritium aus der ternären Spaltung oder aus der  $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$ -Reaktion im Kühlgas durch Adsorption oder Chemisorption aufnehmen und wieder freisetzen. Derartige Vorgänge könnten diese erste Ergebnisse deuten helfen. Zur Klärung der komplexen Rolle, die der Graphit offenbar im Tritiumhaushalt eines Hochtemperaturreaktors spielt, werden weitere Untersuchungen notwendig sein.

Die bisher erzielten Versuchsergebnisse lassen den Schluss zu, dass das in einem HTR-Brennelement durch ternäre Spaltung im Brennstoff und durch Aktivierung von Verunreinigungen im Graphit erzeugte Tritium zum überwiegenden Teil im Brennelement unter Reaktorbedingungen zurückgehalten wird. Die

mit steigender Temperatur zunehmende Chemisorption von Wasserstoff an Kohlenstoff (gemessen im Bereich 80–600°C [7]) kann eine Erklärung dieses für den Reaktorbetrieb positiven Befunds sein.

### Literatur

- [1] Dragon-Project, 8. Annual Report (1966–1967).
- [2] K.H. Walter, K. Schifferstein, G. Lange und H.R. Meininghaus, *J. Nucl. Mater.* 36 (1970) 265.
- [3] G. Preinreich, D.P.-Report 539 (1967).
- [4] E.L. Albenesius und R.S. Ondrejcin, *Nucleonics* 9 (1960) 100.
- [5] J.W. Ray, R.O. Wooton und R.H. Barnes, BMI – 1787 (1966).
- [6] F.N. Sloth, D.L. Horrocks, E.J. Boyce und M.H. Studier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 337.
- [7] R.C. Bansal, V.J. Vastola und P.L. Walker, Jr., *Carbon* 9 (1971) 185.