Chemische Probleme bei Kernreaktoren

Von P. Graf
Reaktor AG, Würenlingen

Einleitung

Als es im Dezember 1942 einer Gruppe von Wissenschaftern unter der Leitung von Professor Fermi an der University of Chicago gelang, die von Hahn und Strassmann 1938/1939 entdeckte Spaltung von Urankernen mit gebremsten sogenannten thermischen Neutronen im ersten Urankernreaktor in kontrollierter Kettenreaktion aufrechtzuerhalten, bildeten vor allem die Probleme der Neutronenphysik und Reaktortheorie die praktischen Hauptunbekannten. Heute, bei der Entwicklung von Leistungsreaktoren zur ökonomischen Energieerzeugung, sind ein großer Teil der zu überwindenden Schwierigkeiten chemischer und metallurgischer Natur. Vor allem die Strahlungswirkung auf Brennstoffelemente, Moderatorstoffe und Konstruktionsmaterialien sowie die Korrosion in den Kühlkreisläufen stellen den Kerntechniker vor schwere Aufgaben.

Aus der großen Zahl chemischer Probleme, die mit Kernreaktoren in unmittelbarer Beziehung stehen, seien hier die Strahlenwirkungen auf die Moderatormaterialien Wasser und Graphit mit einigen der sich daraus ergebenden Konsequenzen auf den Bau und Betrieb von Urankernreaktoren herausgegriffen.

Der Moderator dient im Kernreaktor dazu, die bei der Spaltung eines Urankerns freiwerdenden Neutronen durch Zusammenstöße mit andern Atomen zu verlangsamen, d. h. die mittlere Energie der nativen Neutronen von 2 MeV wird auf die mit der Umgebungstemperatur gesetzmäßig verknüpfte kinetische Energie sogenannter thermischer Neutronen von 0,025 eV herabgesetzt. Als Moderatoren kommen Elemente niederen Atomgewichts in Frage, die einen möglichst großen Neutronenstreuquerschnitt (σ_s) aufweisen und deren Absorptionsvermögen für Neutronen (σ_a) sehr gering ist. Wie Tabelle 1 zeigt, beschränkt sich die Auswahl der Moderatormaterialien auf Wasser (H_2O), schweres Wasser (D_2O) Beryllium (Be) und Graphit (C), von denen D_2O mit einem Moderierungswert von über 10000 den besten Moderator bildet.

Wasser als Moderator und Kühlmittel in Kernreaktoren

Der Moderator Wasser kann reinstes Wasser der natürlichen Isotopenzusammensetzung sein (^1H: 99,985 %; ^2D: 0,015 %; ^{16}O: 99,759 %; ^{17}O: 0,037 %; ^{18}O: 0,204 %), wie z. B. beim Swimming-Pool-Reaktor «Saphir» (Reaktor AG, Würenlingen). Der etwas zu hohe Neutronenabsorptionsquerschnitt des H-Kerns verlangt allerdings, daß das Uran der Brennstoffelemente von 0,7 % ^{235}U auf 20 % angereichert werden muß, damit ein solcher Reaktor die kritische Größe erreicht. Bei natürlichem

Tab. 1. Kernphysikalische Eigenschaften von Moderatoren

Element	σ_a (barn)	σ_s (barn)
Wasserstoff	0,33	20 bis 80
Deuterium	0,00046	5,4
Helium	praktisch 0	0,8
Lithium	70	1,4
Beryllium	0,009	7
Bor	750	4
Kohlenstoff	0,0045	4,8
Stickstoff	1,8	10
Sauerstoff	0,0002	4,2
Fluor	0,009	4,1
Neon	2,8	2,4

Moderator	ξ	n	$\xi \Sigma_s$	$\xi \frac{\Sigma_s}{\Sigma_a}$
H_2O	0,927	19	1,53	70
D_2O	0,510	35	0,77	12000
He	0,525	43	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	83
Be	0,209	86	0,16	150
C	0,158	114	0,063	170

σ_a = Mikroskopischer Neutronenabsorptionsquerschnitt
Σ_a = Makroskopischer Neutronenabsorptionsquerschnitt $= \sigma_a \cdot \frac{\varrho \cdot N}{A}$
σ_s = Mikroskopischer Neutronenstreuquerschnitt
Σ_s = Makroskopischer Neutronenstreuquerschnitt $= \sigma_s \cdot \frac{\varrho \cdot N}{A}$
ξ = $\ln \frac{E_1}{E_2}$, wobei E_1 und E_2 die Energie des Neutrons vor und nach dem Zusammenstoß mit dem betreffenden Atom bedeuten
n = Anzahl zur vollständigen Thermalisierung notwendiger Zusammenstöße
$\xi \Sigma_s$ = Moderierungsvermögen
$\xi \frac{\Sigma_s}{\Sigma_a}$ = Moderierungswert

Uran (^{234}U: 0,006 %; ^{235}U: 0,715 %; ^{238}U: 99,28 %) als Kernbrennstoff muß als Moderator schweres Wasser mit einem D_2O-Gehalt von > 99 % verwendet werden, wie dies beim Forschungsreaktor «Diorit» (Reaktor AG, Würenlingen) der Fall sein wird. Wegen des hohen Preises des durch kostspielige Austausch-, Destillations- oder Elektrolyseprozesse aus natürlichem Wasser angereicherten schweren Wassers (der billigste Lieferant ist zurzeit die Atomic Energy Commission der USA, Preis: Fr. 266.–/kg) bedürfen die aus der strahleninduzierten Zersetzung, der Rekombination und der Reinigung des Wassers erwachsenden technischen Probleme bei Schwerwasserreaktoren besonders sorgfältiger Bearbeitung.

Zersetzung des Wassers durch Kernstrahlung[1-5]

Das schwere Wasser erleidet als Folge der Molekelanregung und der Ionisationswirkung der Kernstrahlungen im Reaktor eine Zersetzung in die Elemente. Die durch Molekelanregung ausgelösten Vorgänge sind noch wenig geklärt, etwas mehr weiß man über den Reaktionsmechanismus des Ionisationsprozesses. Nach der chemischen Reaktionsgleichung I bilden sich atomarer Wasserstoff (D) und ungesättigte Hydroxylradikale (OD) sowie unabhängig parallel dazu auf dem Reaktionsweg II gasförmiger Wasserstoff (D_2) und Wasserstoffperoxyd (D_2O_2):

$$\text{I} \quad D_2O = D + OD$$
$$\text{II} \quad 2D_2O = D_2 + D_2O_2$$

Diese Gleichungen müssen selbstverständlich als Bruttoreaktionsformeln mehrerer aufeinanderfolgender Elementarprozesse angesehen werden.

So besteht die erste Ionisationsstufe der Reaktion I in der Abspaltung eines Elektrons von einem D_2O-Molekül; diese freien Elektronen werden sofort von andern D_2O-Molekülen unter Bildung negativer Ionen aufgenommen; die beiden ionisierten Molekeln D_2O^+ und D_2O^- zerfallen dann spontan unter Bildung der reaktionsfähigen Radikale D und OD:

$$\begin{array}{lll}
(1) & D_2O \xrightarrow{\gamma} & D_2O^+ + e^- \\
(2) & D_2O + e^- \longrightarrow & D_2O^- \\
(3) & D_2O^+ \longrightarrow & D^+ + OD \\
(4) & D_2O^- \longrightarrow & OD^- + D \\
\hline
\text{I} & D_2O \xrightarrow{\gamma} & D + OD
\end{array}$$

Während die Reaktion II zum unmittelbaren Auftreten von Knallgas ($D_2 + \frac{1}{2}O_2$) führt, indem das entstandene Wasserstoffperoxyd bei den in Reaktoren herrschenden Temperaturbedingungen ziemlich schnell in Wasser und Sauerstoff zerfällt:

$$(5) \quad D_2O_2 \longrightarrow D_2O + \tfrac{1}{2}O_2,$$

gehen die aus der Reaktion I hervorgegangenen reaktionsfähigen Radikale D und OD eine große Zahl von chemischen Reaktionen mit der Umgebung ein:

$$\begin{array}{lll}
(6) & D + D_2O_2 \longrightarrow D_2O + OD & \left.\right\} \text{Kettenreaktion} \\
(7) & OD + D_2 \longrightarrow D_2O + D & \\
(8) & OD + D_2O_2 \longrightarrow D_2O + DO_2 & \left.\right\} 2DO_2 \longrightarrow \\
(9) & D + O_2 \longrightarrow DO_2 & \quad D_2O_2 + O_2 \\
(10) & D + D \longrightarrow D_2 & \\
(11) & OD + D \longrightarrow D_2O & \\
(12) & OD + OD \longrightarrow D_2O_2 &
\end{array}$$

Die Reaktionen (6) und (7) wirken, da sie in einer Kettenreaktion D_2O-Molekel zurückbilden, der Wasserzersetzung entgegen. Die besonders bei hoher Ionisationsdichte auftretende Selbstrekombination der Radikale nach Gleichungen (10) und (12) und die Reaktionen mit Ionen und Molekeln, die leicht D- und OD-Radikale ab-

[1] A. O. Allen, *Nucl. Eng.* 2 (1954) 238; *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 738.

[2] T. J. Barendregt *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 2 (1955) S. 888.

[3] J. Chenouard *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 9 (1955) S. 348.

[4] P. I. Dolin und B. V. Ershler, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 679.

[5] R. F. S. Robertson, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 7.

fangen, vor allem Halogen- und Schwermetallionen, fördern dagegen die Wasserzersetzung.

Als Folge der zwei möglichen Primärreaktionswege und der Mannigfaltigkeit von Sekundärreaktionen hängt die D_2O-Zersetzung von der Ionisationsdichte der Kernstrahlung und von der Reinheit des Wassers ab. Die Anteile von Reaktion I und II zur Wasserstoffbildung sind je nach der Art und der Energie der einwirkenden Strahlung verschieden:

	% Anteil I	% Anteil II
Fission-Rückstoßkerne . .	< 10	> 90
α-Strahlen.	10	90
β- und γ-Strahlen	80	20
Reaktormischstrahlung . .	~ 50	~ 50

Der in der Strahlenchemie gebräuchliche *G*-Wert, der bei der Wasserzersetzung die Zahl gebildeter D_2-Molekel pro 100 eV absorbierter Strahlung angibt, beträgt bei fortwährendem Abfangen der Radikale und vollständiger Unterdrückung der Rückreaktionen (6), (7) und (11):

	G-Wert
Fission-Rückstoßkerne	> 2
α-Strahlen.	1,8
β- und γ-Strahlen.	0,6
Reaktormischstrahlung	~ 1

Bei dem im Kernreaktor herrschenden Gemisch von Kernstrahlungen: schnelle Neutronen, Rückstoßatome von Spaltungs- und Einfangprozessen, α-, β- und γ-Strahlen von radioaktiven Spaltprodukten und Kernreaktionen, würden, entsprechend dem *G*-Wert von 1, etwa 8 Liter Wasserstoffgas (STP) je kWh absorbierter Reaktorstrahlung freigesetzt. Die Reaktionen (6) und (7), die D_2O-Molekel zurückbilden, bewirken, daß dieser Maximalwert in heterogenen Schwerwasserreaktoren nicht eintritt. Nur bei homogenen Reaktoren, wie dem HRE (Oak Ridge National Laboratory, USA), bei dem der Kernbrennstoff als Uranylsulfat im Moderatorwasser gelöst ist, entstehen bis zu 11,5 Liter H_2 (STP) je kWh Reaktorleistung, als Folge des weitgehend vollständigen Abfangens der Radikale in Redoxreaktionen mit Uranylionen und der hohen Ionisierungsdichte des überwiegenden Anteils der Fission-Rückstoßkerne.

Größte Bedeutung muß vor allem bei heterogenen Reaktoren der Reinheit des Moderatorwassers geschenkt werden, damit möglichst wenig D- und OD-Radikale von Fremdsubstanzen abgefangen werden und für die Rückbildung von D_2O verlorengehen. Besonders schlimm wirken sich verunreinigende Ionen aus, die sich leicht oxydieren und reduzieren lassen, wie die Halogene und die Übergangselemente:

$$Br^- \underset{D}{\overset{OD}{\rightleftharpoons}} Br; \quad Fe^{2+} \underset{D}{\overset{OD}{\rightleftharpoons}} Fe^{3+}$$

In derselben Richtung wirken organische Verunreinigungen, z. B. Fette und Schmieröle. Im Reaktor EL-2 (CEA Saclay, Frankreich) betrug vor dem Einbau einer Reinigungsanlage die Zersetzung des schweren Wassers mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $7{,}4 \cdot 10^4$ Ohm/cm 120 cm^3 (STP) D_2 je kWh Reaktorleistung[3], das sind etwa 2,4 Liter D_2 je kWh absorbierter Strahlung, während im NRX (AECL Chalk River, Kanada) bei einem spezifischen Widerstand von $2 \cdot 10^6$ Ohm/cm bloß 0,04 bis 0,25 cm^3 (STP) D_2 je kWh absorbierter Strahlung entstehen[5]. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der D_2O-Zersetzung von der Wasserreinheit im Reaktor EL-2. Man sieht, daß bei einer spezifischen Leitfähigkeit zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mhos die D_2-Bildung stark ansteigt. Der lineare Zusammenhang zwischen Chloridgehalt und D_2-Entwicklung steht im Einklang mit dem Radikalmechanismus und zeigt die blockierende Wirkung der Chloridionen auf die Rückbildung von D_2O durch Abfangen der OD- und D-Radikale.

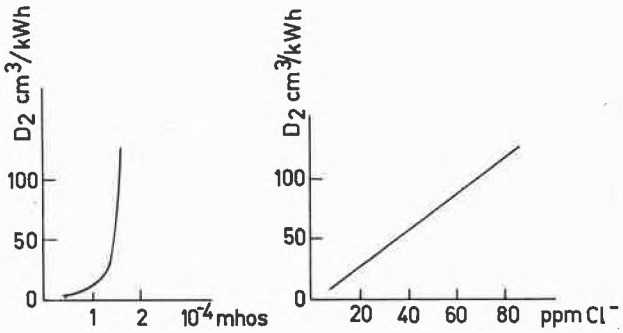

Abb. 1. Abhängigkeit der D_2O-Zersetzung von der spezifischen Leitfähigkeit und dem Chloridgehalt des Moderators im Reaktor EL-2 (Saclay)[3]

Die Rekombination[6] des in Schwerwasserreaktoren als Folge der strahleninduzierten Wasserzersetzung auftretenden Knallgases erfolgt durch kontinuierliches Überleiten des Heliums, das als Gaspuffer im Reaktortank dient, über einen Kontaktkatalysator aus 0,3 % Pt oder Pd auf Al_2O_3-Pastillen. Da die Explosionsgrenze von Knallgas in Helium bei ungefähr 8 % Wasserstoff liegt, muß die Strömungsgeschwindigkeit so reguliert werden, daß die Knallgaskonzentration im Reaktortank einen Wert von 4 bis 6 % D_2 und 2 bis 3 % O_2 nie übersteigt. Zur Steuerung lassen sich empfindliche Analysengeräte verwenden, die auf der Messung der thermischen Leitfähigkeit der Gase beruhen oder das paramagnetische Verhalten des Sauerstoffs ausnutzen. In homogenen Reaktoren erfolgt die katalytische Rekombination von D_2 und O_2 in Lösung durch Zusatz von Kupferionen in das Moderatorwasser.

Reinigung des schweren Wassers im Reaktorkreislauf

Der mengenmäßig größte Anteil von Verunreinigungen, die sich im Wasser der Reaktorkühlkreisläufe an-

[6] L. D. P. King *et al.*, *Nucleonics 2*, Nr. 9 (1953) 25.

sammeln, entfällt auf die Korrosionsprodukte der Umhüllungen der Brennstoffelemente. Im «Diorit», dessen Uranstäbe mit einer 1,5 mm dicken Aluminiumschicht überzogen sind, wird sich die zu erwartende Korrosionsrate von Aluminium nach den Betriebserfahrungen mit ähnlichen Schwerwasserreaktoren auf 0,3 bis 1 mg/dm² je Tag belaufen, d. h. bei der Gesamtaluminiumfläche im Reaktortank von rund 300 m² werden 10 bis 30 g Al je Tag abgetragen. Vergleichbare Korrosionsversuche von Al[7] in reinem Wasser ohne und mit Einwirkung der Kernstrahlung im Reaktor zeigen, daß die Korrosionsrate unter Bestrahlung merklich größere Werte annimmt. Dafür sind wenigstens teilweise die energiereichen Kernpartikel und Rückstoßatome der sich in der Aluminiumumhüllung abspielenden Kernreaktionen, z. B. $^{27}Al\ (n, \alpha)\ ^{24}Na^*$, verantwortlich, die den schützenden Oberflächenoxydfilm in der Umgebung ihrer Bahn verletzen; diese sogenannten «hot-spots» können sich je nach Masse und Energie der Partikel über Bezirke von 100 bis mehrere 1000 Atome erstrecken. Das in Lösung übergetretene Al scheidet sich bei dem im Moderator aufrechtzuerhaltenden *p*H von 5,0 bis 6,5 größtenteils als ein Gemisch von Al-Hydroxyd und Al-Oxyhydraten aus; unangenehm ist die oft eintretende Bildung von Kolloiden.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, fallen die Korrosionsprodukte rostfreier Stahlkörper, wie Pumpen u. ä., bedeutend weniger ins Gewicht. In vollständig demineralisiertem Wasser fördern Chloridionen schon in Mengen von 10 bis 20 p.p.m. auf unberechenbare Weise die Spannungskorrosion rostfreier austenitischer Stähle. Sie haben ihren Ursprung in Chloridverunreinigungen im Al-Oxydfilm, vor allem als Folge der Zersetzung der in der Metallindustrie zu Entfettungs- und Reinigungszwecken häufig verwendeten chlorierten Kohlenwasserstoffe, wie Trichloräthylen. Im Kernreaktorbau werden deshalb mehr und mehr nur noch völlig chlorfreie Entfettungs- und Reinigungsmittel gebraucht. Der im Wasser gelöste Stickstoff bildet unter Einfluß der Strahlung Ammoniak oder Salpetersäure[8], was unbeliebte *p*H-Schwankungen im Moderatorwasser nach sich zieht. In den neuen Schwerwasserreaktoren wird deshalb Helium als Puffergas im Reaktortank verwendet; dieses Helium wird kontinuierlich oder periodisch über Aktivkohle bei −196 °C gereinigt.

Tab. 2. Analyse des schweren Wassers in Schwerwasserreaktoren

	EL-2 (Saclay) (Februar 1955)	EL-2 (Saclay) (Mai 1955)	JEEP (Norwegen) (Januar 1954)
spezifischer Widerstand (Ohm/cm)	$8{,}2 \cdot 10^3$	$7{,}4 \cdot 10^3$	$5{,}9 \cdot 10^4$
Al (p.p.m.)	180	280	9
Mg	1	5	
Ca			0,05
Si	1	1	1,1
Cu			0,15
Fe	0,5	1	3,5
Cr			0,1
Ni	0,3	0,5	0,15
Mn	0,3	1	
Cl^-	14	30	
SO_4^{--}	22	12	
ND_4^+	5	5,10	
NO_3^-	14	9	10
D_2O_2	24	29	18
^3H (μC/ml)	26	39,5	

[7] R. A. U. Huddle und N. J. M. Wilkins, *AERE-Report* M/R 1669 (1955), M/R 1669 A (1956).

Viele der im Moderator- und Kühlwasser gelösten Verunreinigungen werden durch Neutroneneinfang radioaktiv, z. B. $^{27}Al\ (n, \gamma)\ ^{28}Al^*$; $^{54}Fe(n, \gamma)\ ^{55}Fe^*$. Den Hauptaktivitätsanteil bilden jedoch radioaktive Rückstoßatome von Kernreaktionen der Al-Atome der Uranumhüllungen mit schnellen Neutronen: $^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na^*$; $^{27}Al(n,p)^{27}Mg^*$ und von Kernspaltungen des ^{235}U der Uranverunreinigungen im Aluminium der Brennstoffelemente. Das im Wasser des «Saphirs» auftretende ^{24}Na ($T\frac{1}{2} = 15$ h) erreicht bei 1000 kW Reaktorleistung eine Aktivität von 5,8 μC/sec, d. h. $1{,}7 \cdot 10^{10}$ ^{24}Na-Atome treten pro sec in den Moderator über, das sind $1{,}7 \cdot 10^4$ je sec und cm² Aluminiumoberfläche. Die bei der Spaltung eines ^{235}U-Atoms wegfliegenden Fissionatome haben in Aluminium eine mittlere Reichweite von 28 μ. Nach Messungen im Wasser des «Saphirs» beträgt die Aktivitätsrate für das Spaltprodukt ^{133}I ($T\frac{1}{2} = 20{,}8$ h) 0,16 μC/sec, d. h. es werden total $2 \cdot 10^4$ Fissionatome je sec und cm² Aluminiumoberfläche in den Moderator geschleudert, herrührend von der allgemein gefundenen natürlichen Uranverunreinigung von 1 bis 2 p.p.m. im Aluminium und von 3 bis 5 p.p.m. oberflächlicher Uranverunreinigung von der Fabrikation der Brennstoffelemente.

Die Reinigung des schweren Wassers[2, 3, 5, 10–13] von den Korrosionsprodukten und den radioaktiven Rückstoßatomen geschieht kontinuierlich durch Ionenaustauscherharze[9]; ungefähr 1% des Kühlkreislaufes werden in die Reinigungsanlage (Abb. 2) abgezweigt. Das Al-Hydroxyd, das durch Absorption und Mitfällung einen erheblichen Teil der Radioaktivität mitführt, wird durch vorgeschaltete Zentrifugen oder Filter (am besten bewähren sich Filter aus gesintertem rostfreiem Stahl) vor der Austauschersäule entfernt. Als Ionenaustauscherharze werden hoch gereinigte, stark basische Kationenaustauscher (z. B. Amberlite IR-120, Dowex 50) und quaternäre Aminharze als Anionenaustauscher (z. B. Amberlite IRA 400 oder 401, Dowex 1) im Misch-

[8] J. Wright *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 445.

[9] M. Sivetz und C. H. Scheibelhut, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 1020.

[10] W. H. McCorkle und W. H. Zinn, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 2 (1955) S. 859, 861.

[11] W. H. Zinn *et al.*, *Nucl. Sci. Eng. 1* (1956) 420.

[12] R. K. Winkleblack, *ANL-Report* 5431.

[13] *AECL-Report 507*/CRE-681.

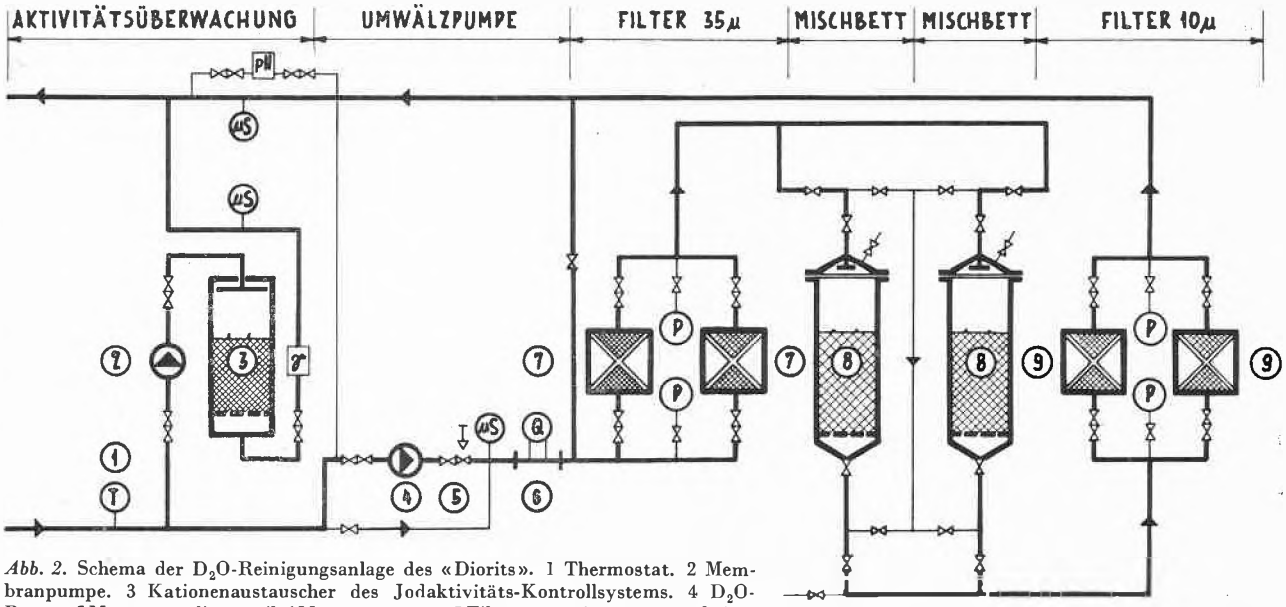

Abb. 2. Schema der D_2O-Reinigungsanlage des «Diorits». 1 Thermostat. 2 Membranpumpe. 3 Kationenaustauscher des Jodaktivitäts-Kontrollsystems. 4 D_2O-Pumpe. 5 Mengenregulierventil. 6 Mengenmessung. 7 Filter aus gesintertem rostfreiem Stahl. 8 Mischbettionenaustauscher. 9 Filter aus gesintertem rostfreiem Stahl. μS Leitfähigkeitsmessung. *P* Druckmessung. *p*H *p*H-Meßzelle

bettverfahren verwendet. Das Mengenverhältnis muß so gewählt werden, daß das *p*H des gereinigten Wassers zwischen 5 und 6,5 liegt; allgemein beträgt es etwa 1:1 bei einer Kapazität von 2 mäq/ml des Kationenaustauschers und 1 mäq/ml des Anionenaustauschers.

Zur Verhinderung einer Isotopenverdünnung des D_2O durch austauschbare H-Atome des Harzes muß das Harz vorgängig deuteriert werden. In einem Austauscherharz finden sich verschiedenartig gebundene Wasserstoffatome mit unterschiedlicher Beweglichkeit: die H-Atome des Gerüstpolymers sind infolge der homöopolaren C–H-Bindung unbeweglich; die H-Atome der Sulfonsäure- und der Amingruppen sind als H^+- bzw. OH^--Ionen leicht beweglich und vollständig austauschbar; das Hydratwasser der ionogenen Wirkgruppen ($-SO_3^-$, $\equiv N^+$) und der gebundenen Ionen (H^+, OH^-) sowie das in die Poren des Gerüstpolymers eingelagerte Quellwasser sind beweglich und müssen durch D_2O ersetzt werden. Die Deuterierung des Austauscherharzes erfolgt am besten durch langsames Verdrängen des leichten Wassers der gepackten Harzsäule mit schwerem Wasser von unten. Die Verdrängungsgeschwindigkeit muß sehr klein gewählt werden, damit die Grenzfläche bei dem geringen Dichteunterschied zwischen D_2O (ϱ_4^{20} = 1,1053) und H_2O (ϱ_4^{20} = 0,9982) möglichst wenig verwischt wird und damit die Austauschreaktionen und Diffusionsvorgänge im Harz vollständig verlaufen können; der Durchsatz beträgt 25 ml/min dm².

Von einer Regeneration der erschöpften Harzmasse wird meist abgesehen, aus Gründen der Radioaktivität und der Kapazitätseinbuße[14, 15] des Harzes durch die Strahlenwirkung; bei den widerstandsfähigsten Kationenaustauschern vom Typ Polystyrolsulfonsäure nimmt die Austauschkapazität bei β,γ-Bestrahlung bis 10^9 rad auf 85 % ab, bei den besten Anionenaustauschern indessen auf 30 %[16]. Durch Ausheizen oder durch Verdrängen mit leichtem Wasser werden jedoch das im Harz festgehaltene D_2O und die austauschbaren D-Atome zurückgewonnen.

Manche Gründe sprechen dafür, anorganische Ionenaustauscher[17–20], z. B. synthetische Zeolithe, zur Reinigung des Wassers in Reaktorkreisläufen anzuwenden: bessere Temperaturbeständigkeit (die organischen Anionenaustauscher können nur bis etwa 35 bis 40 °C im Dauerbetrieb verwendet werden), überlegenere Widerstandsfähigkeit gegen Kernstrahlungen, geringere Wasseraufnahme und fehlendes Quellvermögen. Die allgemein kleineren Austauschkapazitäten, vor allem für Anionen, und das Fehlen genügender Betriebserfahrung haben bisher die Verwendung von anorganischen Ionenaustauschern in Kernreaktoren noch stark eingeschränkt.

Die Strahlenwirkung auf Graphit[21–23]

Graphit sehr hoher Reinheit wurde bei den ersten Reaktoren als Moderator verwendet, und die in England entwickelten, gasgekühlten Leistungsreaktoren mit natürlichem oder schwach angereichertem Uran, wie sie

[14] G. I. Cathers, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 743.

[15] I. Higgins, *ORNL-Report* 1325.

[16] K. A. Nater, JENER (Norwegen), persönliche Mitteilung.

[17] R. H. Barrer, W. Buser und W. F. Grütter, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 518.

[18] K. A. Kraus *et al.*, *Nature 177* (1956) 1128.

[19] D. W. Brech *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5963, 5972.

[20] K. A. Kraus und H. O. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 249, 694.

[21] W. K. Woods *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 746.

[22] G. H. Kinchin, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 442.

[23] G. R. Henning und J. E. Hove, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 751.

im Atomkraftwerk von Calder Hall zur elektrischen Energieerzeugung betrieben werden, benützen Graphit zur Moderierung der Neutronen. Aber auch in Schwerwasserreaktoren braucht man große Graphitmengen als Reflektormantel für übertretende Neutronen.

Aus theoretischen Überlegungen der Festkörperphysik ließ sich voraussehen, daß der Graphit in Kernreaktoren durch die intensive Bombardierung des geordneten Kristallgitters durch schnelle Neutronen während des Moderierungsvorganges tiefgreifende Änderungen der physikalischen Eigenschaften in sich ansammeln wird. Nach den einschlägigen Arbeiten von WIGNER wird das Phänomen der Strahlenwirkung auf den Graphit, insbesondere die Energieaufspeicherung, allgemein mit Wigner-Effekt bezeichnet.

Graphit hat eine hexagonale Schichtenstruktur (Abb. 3) mit homöopolaren Bindungen der kurzen C–C-Abstände (1,42 Å) in den dicht besetzten Schichten, in denen die Kohlenstoffatome infolge Resonanz der Bindungselektronen an den Ecken regelmäßiger Sechsecke sitzen, und schwachen van der Waalsschen Bindungen zwischen den Schichten, die im Abstand von 3,35 Å übereinandergelagert sind. Dieser Kristallgitteraufbau bewirkt die einzigartigen charakteristischen Eigenschaften des Graphits, z. B. die tiefschwarze Farbe infolge starker Lichtabsorption durch die Resonanzelektronen, außerordentliche thermische und elektrische Leitfähigkeit, Schmiervermögen usw.

Durch Zusammenstöße der Gitteratome mit schnellen Neutronen werden Kohlenstoffatome aus ihren festen Gitterplätzen herausgeschlagen, so daß sich in den

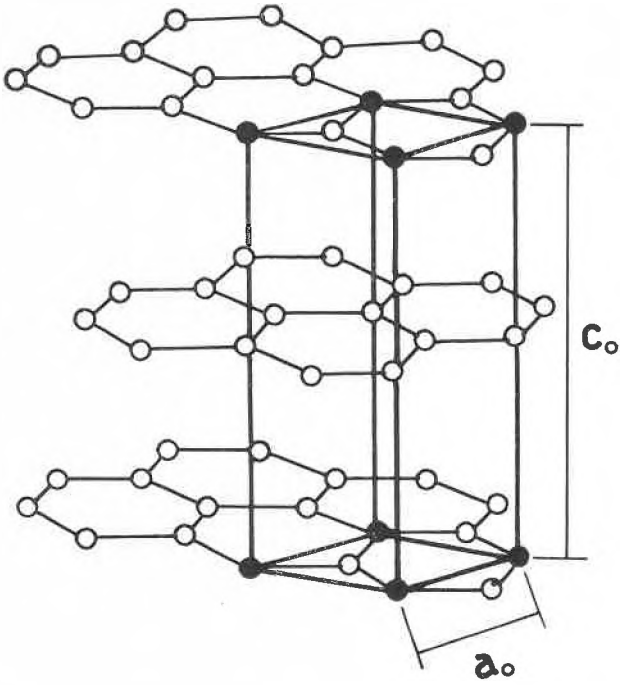

Abb. 3. Kristallstruktur von Graphit:
Dimensionen der Elementarzelle $a_0 = 2{,}46$ Å, $c_0 = 6{,}70$ Å

Schichtnetzebenen Löcher, sogenannte Leerstellen, bilden und C-Atome sich zwischen den Schichten als sogenannte Zwischengitteratome oder Interstitials regellos einlagern. Bei dem in Urankernreaktoren herrschenden hohen Neutronenfluß von $10^{12} - 5 \cdot 10^{14}$ Neutronen/

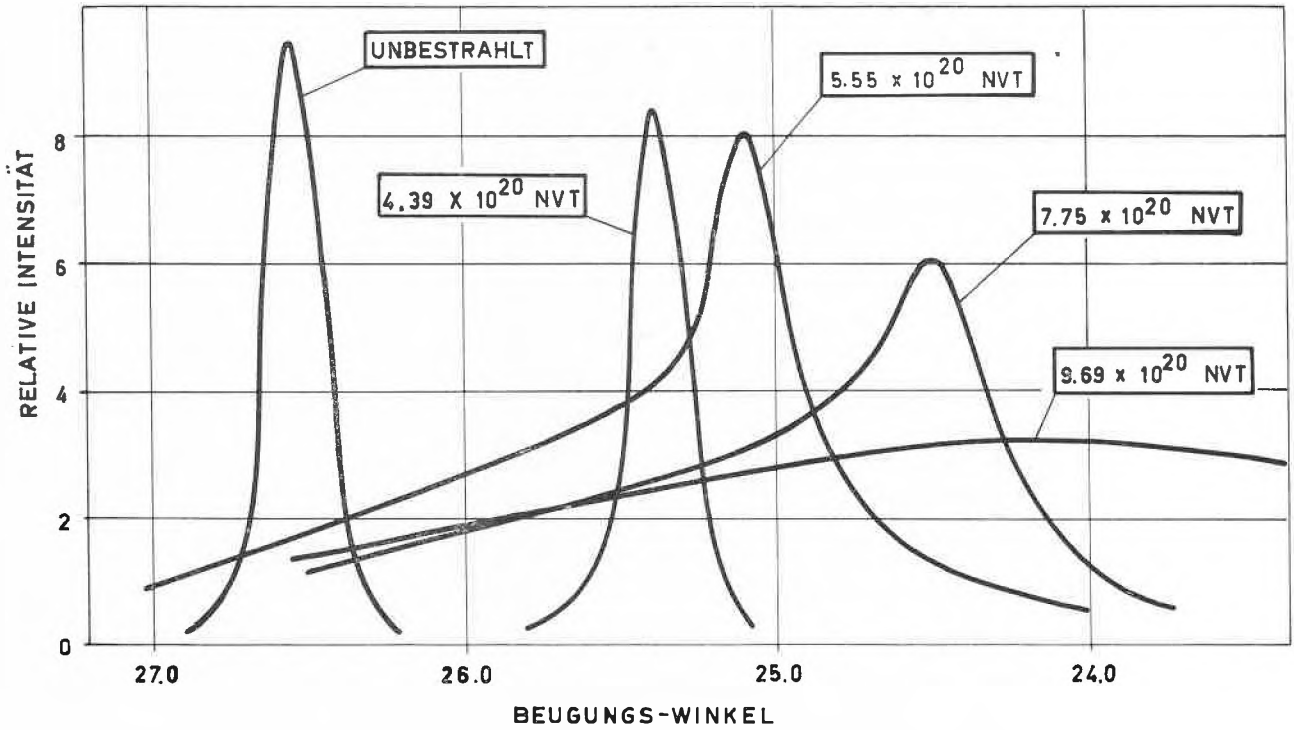

Abb. 4. Verschiebung des 002-Reflexes des Röntgenbeugungsdiagrammes von Graphit unter Neutronenbestrahlung bei tiefer Temperatur[21]

sec cm² nimmt die Anzahl aus ihren Gitterplätzen verschobener Atome makroskopische Werte an: bei einer Gesamtbestrahlung mit 10^{20} Neutronen werden 1 bis 2% der Kohlenstoffatome im Graphit zu Zwischengitteratomen umgewandelt mit der Bildung von ebensoviel Leerstellen. Gleich wie schnelle Neutronen wirken auch die sogenannten sekundären Kohlenstoffatome, das sind durch Neutronenstoß im Gitter herumfliegende C-Atome, nur ist ihre zerstörende Wirkung auf das Kristallgitter infolge der höhern Masse und des größern Atomdurchmessers bedeutender. Diese Gitterfehlordnungen ergeben natürlich starke Änderungen der physikalischen Eigenschaften.

Als unmittelbarste Folge der Leerstellen und der eingelagerten Zwischengitteratome ändern sich die Gitterabstände; es findet eine Kontraktion des *a*-Abstandes und eine mit der Bestrahlung zunehmende Vergrößerung des *c*-Abstandes statt: unbestrahlter Graphit $c_0 = 6{,}70$ Å; nach Bestrahlung mit $20 \cdot 10^{20}$ Neutronen: $c = 8{,}0$. Abb. 4 zeigt die Verschiebung des 002-Reflexes nach kleinern Beugungswinkeln, entsprechend der Zunahme des Schichtabstandes mit höhern Strahlendosen; die starke Fehlordnung des Gitters zieht eine Verbreiterung der Röntgenreflexe bis zu diffusen Zonen nach sich, wie man sie bei Röntgenbeugungsaufnahmen von Ruß erhält.

Infolge der Änderungen der Kristallgitterabmessungen verändern sich auch die makroskopischen Dimensionen des Graphits unter Neutronenbestrahlung: es findet ein Wachstum in der *c*-Richtung und ein Schrumpfen in der *a*-Richtung statt. Die Ausdehnung von Graphit in der Querrichtung zur Achse bevorzugter Kristallorientierung kann je nach der Herstellung des Graphits und seinem Orientierungsgrad bei Strahlendosen von über 10^{21} Neutronen 25 % und mehr betragen (vgl. Abb. 5). Dieser erheblichen Expansion des Graphits im Moderatorblock oder Reflektormantel muß beim Reaktorbau Rechnung getragen werden.

Von geringerer Auswirkung für den Bau und Betrieb von Kernreaktoren sind die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften von bestrahltem Graphit. Ganz allgemein entsteht, verbunden mit der Gitterunordnung, ein härteres Material mit erhöhter mechanischer Festigkeit, aber auch größerer Sprödigkeit; die Bearbeitbarkeit von bestrahltem Graphit nimmt mit zunehmenden Neutronendosen stark ab.

Die Strahlenschädigung des Kristallgitters verschlechtert die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Graphits (vgl. Abb. 6). Die Abnahme der Wärmeleitung des Moderators bewirkt eine Verschlechterung der Wärmeabfuhr vom Graphitblock durch das Kühlmittel. Wäre es nicht möglich, durch periodisches Ausheizen die Gitterfehlstellen im Graphit wenigstens teilweise zu beheben und seine thermische Leitfähigkeit dadurch wieder zu verbessern, so wäre der langzeitige Betrieb von Graphitreaktoren infolge Versagens der Kühlung in Frage gestellt. Je höher die Betriebstemperatur des Reaktors, um so geringer ist die Abnahme der Wärme-

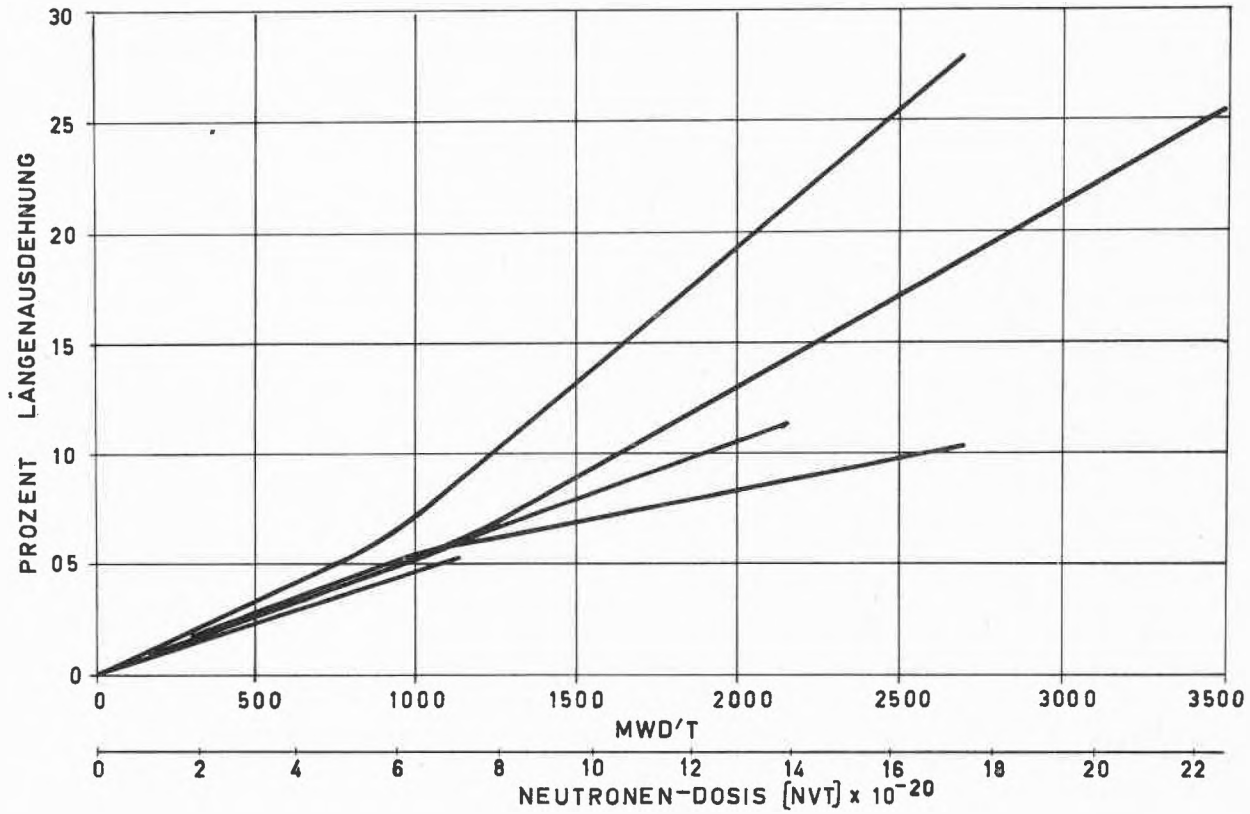

Abb. 5. Ausdehnung verschiedener Graphitproben unter Neutronenbestrahlung[21]

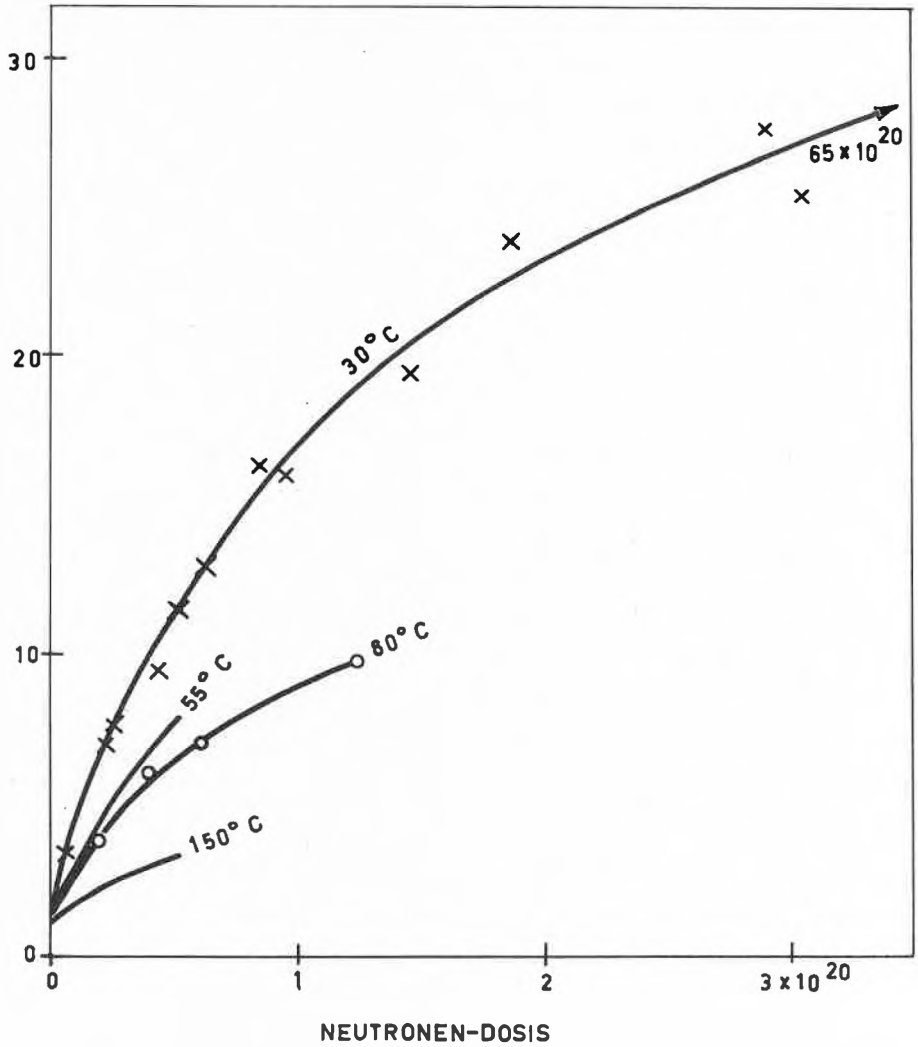

Abb. 6. Zunahme des thermischen Widerstandes K_0 von neutronenbestrahltem Graphit bei verschiedenen Temperaturen[22]

leitung im Graphit, da ein großer Teil der Gitterfehlstellen bei erhöhter Temperatur durch Wanderung von Zwischengitteratomen nach Gitterleerstellen von selbst ausheilen (sogenanntes self-annealing).

Wohl die interessanteste Auswirkung der Neutronenstrahlung auf den Graphit ist die Energiespeicherung im Moderator, die für den Betrieb von Graphitreaktoren von größter Bedeutung ist. Die kinetische Energie der im Graphit gebremsten schnellen Neutronen wird in potentielle Energie in Form von Gitterleerstellen und Zwischengitteratomen verwandelt, da zur Erzeugung eines Interstitials die chemische Bindungsenergie in der Schichtnetzebene gebrochen und das Kristallgitter deformiert werden muß. Ein C-Atom auf einem Zwischengitterplatz bedeutet rund 10 eV gespeicherte Energie, d. h. bei einer Strahlendosis von 10^{20} Neutronen beträgt die gespeicherte Energie etwa 20 cal/g Graphit. Bei der spezifischen Wärme des Graphits von nur 0,25 bis 0,5cal/g°C ist bei dieser Strahlendosis so viel Energie im Gitter aufgespeichert, daß der Graphit sich um 400 bis 800°C aufheizt, falls die gesamte Energie befreit würde, d. h. wenn alle Zwischengitteratome in Gitterleerstellen zurückfielen. Bei der Rückformierung des Kristallgitters müssen Zwischengitteratome und Löcher wandern; für diese Festkörperdiffusionsprozesse, die stark temperaturabhängig sind (Funktion von $e^{-Q/kT}$), braucht es indessen eine minimale Anregungsenergie. Die Zwischengitteratome sind bereits oberhalb Zimmertemperatur bis etwa 200°C beweglich; die Gitterlöcher beginnen erst in der Höhe von 1000°C zu wandern, da in den Schichtnetzebenen bei der Diffusion immer starke homöopolare Bindungen gelöst und wieder hergestellt werden müssen, so daß die aufzuwendende Aktivierungsenergie bedeutend größer ist als bei den schwachen Zwischengitterbindungen.

Abb. 7 zeigt die Energieabgabe beim langsamen Erwärmen von bestrahltem Graphit. Sofern alle Zwischengitteratome bei ihrer Diffusion durch das Gitter auf Löcher stoßen, geben sie ihre Energie vollständig ab (Kurve 1); dabei wird das Kristallgitter durch Erwär-

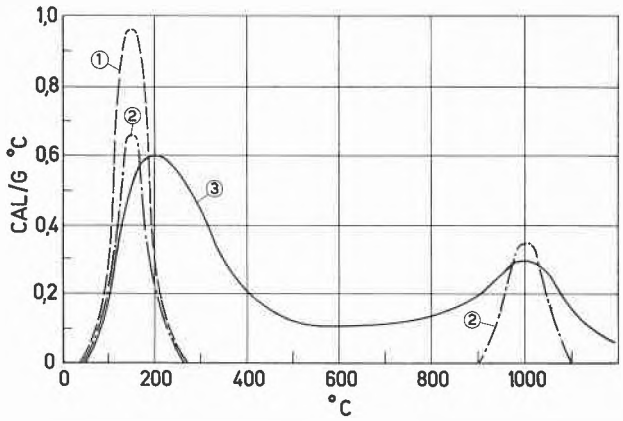

Abb. 7. Wärmeabgabe von bestrahltem Graphit in Abhängigkeit von der Temperatur

men auf 200 bis 300°C wieder vollständig regeneriert, und die durch die Gitterschäden bedingten Eigenschaftsänderungen werden rückgängig gemacht. Die Zwischengitteratome können sich jedoch auf ihrer Wanderung auch an Korngrenzen anlagern, wobei die Energie nur teilweise frei wird, da die dem Interstitial entsprechende Gitterleerstelle in der Schichtnetzebene bestehen bleibt; es ist also noch Lochwanderung oberhalb 1000 °C zur vollständigen Neuordnung des Gitters notwendig (Kurve 2). Da als weiterer Vorgang die Zusammenlagerung von diffundierenden Zwischengitteratomen zu ungeordneten Schichtbezirken zwischen den ursprünglichen Schichtnetzebenen stattfindet, ergibt sich Kurve 3. Diese sogenannten Clusters haben zur Folge, daß die Abgabe der gespeicherten Energie beim Erwärmen des Graphits sich über ein weites Temperaturgebiet erstreckt und daß die Strahlenschädigungen durch Ausheizen nur teilweise rückgängig gemacht werden können. Während die thermische Leitfähigkeit durch Tempern (annealing) sich weitgehend wiederherstellen läßt, bleibt die äußere Deformation zu einem guten Teil irreversibel bestehen.

Es ist klar, daß bei erhöhter Bestrahlungstemperatur fortlaufendes Selbstannealing von Gitterfehlstellen eintritt, so daß die nach Zahl und Art der eingefrorenen Fehlstellen im Graphit gespeicherte Energie stark von den lokalen Temperaturbedingungen abhängt. Dieser Umstand macht das in Graphitreaktoren notwendige periodische kontrollierte Ausheizen des Graphits zur Wiederherstellung der guten Wärmeleitung und zur Verhinderung lokaler unkontrollierter Überhitzung infolge Selbstannealings mit spontaner Energiebefreiung zu einer schwierigen Operation. Zuerst muß man den Graphit sich genügend aufheizen lassen oder von außen Wärme zuführen, um die Anregungsenergie zur Fehlstellendiffusion aufzubringen. Beim Verschmelzen von Zwischengitteratomen mit Gitterleerstellen heizt sich dann der Graphit durch die freiwerdende Energie je nach Menge und Art der Fehlordnung von selbst weiter auf; durch genaue Temperaturmessungen an zahlreichen Stellen im Moderatorblock und entsprechende abgestufte Beheizung oder Kühlung des Reaktors muß dieses Ausheizen (Wigner-Release) unter Kontrolle gehalten werden.