

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

März 1972

KFK 1453
EUR 4726 d

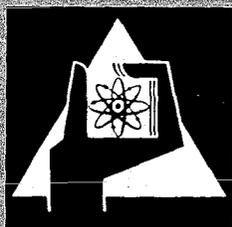
Institut für Radiochemie

**Die Nuklid ausbeuten bei einer Langzeitbestrahlung
von Plutonium im BR 2**

S. H. Eberle, H.-J. Bleyl, H. Braun, A. v. Baeckmann

L. Koch

(Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe)



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

März 1972

KFK - 1453
EUR - 4726d

DIE NUKLIDAUSBEUTEN BEI EINER LANGZEITBESTRAHLUNG
VON PLUTONIUM IM BR2

S.H. Eberle
H.-J. Bleyl
H. Braun
A. v. Baeckmann

Kernforschungszentrum Karlsruhe

L. Koch

Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe
In Zusammenarbeit mit dem Europäischen Institut für Transurane

Zusammenfassung

Die Nuklidausbeuten einer Plutoniumbestrahlung im Reaktor BR2 wurden mittels radiochemischer Methoden, Massenspektrometrie und Röntgenfluoreszenz gemessen. Die anfangs vorhandenen schweren Kerne (91% Pu-239, 8% Pu-240, 1% Pu-241/242) waren zu praktisch 100% durch Neutronenreaktionen umgewandelt, zu 91,2% in Spaltprodukte und zu 8,8% in Neutroneneinfangprodukte mit Massenzahlen von 238 bis 246. Die Hauptprodukte sind: 48 700 ppm Pu-242, 18 900 ppm Am-243, 19 500 ppm Cm-244 und 413 ppm Cm-246. Damit ergab die Bestrahlung etwa die doppelte Curiumausbeute wie bei der gleichen Dosis in den Reaktoren MTR und HFIR entstehen würde. Offenbar liegt die Cm-Ausbeute je absorbiertes Neutron im BR2 erheblich höher als in diesen Reaktoren.

Zum Vergleich wurden die Ausbeuten unter verschiedenartiger Berücksichtigung des Einflusses von Neutronenspektrum und Selbstabschirmung berechnet. Eine mittlere Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung von $\pm 1,3\%$ wird erreicht, wenn man die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von der Neutronenenergie, der thermischen Selbstabschirmung (TS) und der Resonanzselbstabschirmung (RS) nach folgenden Formeln berücksichtigt:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{eff}} &= \sigma_{\text{th}} + R \cdot I \\ \sigma_{\text{th}} &= \sigma_0 (1 + 0,45 \cdot R) \\ \text{TS} &= 1 - 0,67 \cdot D \cdot \sum \sigma_{\text{th},i} \cdot N_i \\ \text{RS} &= \left| 1 + (\text{RAK}_i \cdot N_i) / (1 + 1/D) \right|^{-1/2}\end{aligned}$$

Darin bedeuten:

- I = Resonanzintegral
- D = Targetdurchmesser in cm
- R = Spektrumsfaktor
- N_i = Atome/cm³
- RAK_i = Resonanzselbstabschirmkonstante

Der von der Bestrahlungszeit abhängige "wirksame" Wirkungsquerschnitt jedes Nuklids ergibt sich aus der Gleichung:

$$\sigma_{\text{w},i} = \sigma_{\text{th},i} \cdot \text{TS} + R \cdot I \cdot \text{RS}_i$$

Eine Tabelle der Konstanten σ_0 , I und RAK für die in der Bestrahlungsprobe nachgewiesenen Transuranisotope ist angegeben.

Summary

The nuclide yields of a plutonium irradiation in the reactor BR2 was measured by radiochemical methods, mass spectrometry and roentgen fluorescence. The initial heavy nuclides (91% Pu-239, 8% Pu-240, 1% Pu-241/242) are transformed almost by 100% by neutron reactions, 91,2% into fission products and 8,8% into neutron capture products with mass numbers from 238 up to 246. The main products are 48 700 ppm Pu-242, 18 900 ppm Am-243, 19 500 ppm Cm-244 and 413 ppm Cm-246. Thus, the irradiation resulted in formation of about twice the Cm-244 amount as would have been formed in the reactors MTR and HFIR resp. at the same neutron dose. Evidently the Cm-yield per neutron absorbed in these reactors is considerably lower than in the BR2.

The yields were also calculated with considering the influence of the neutron energy and the self-shielding in different ways and compared with the measurements.

A conformity between measured and calculated yields within 1,3% is achieved by applying the following formula for the dependence of the cross sections on the neutron energy, on the thermal self-shielding and on the resonance self-shielding:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{eff}} &= \sigma_{\text{th}} + R \cdot I \\ \sigma_{\text{th}} &= \sigma_0 (1 + 0,45 \cdot R) \\ \text{TS} &= 1 - 0,67 \cdot D \cdot \sum \sigma_{\text{th},i} \cdot N_i \\ \text{RS} &= \left| 1 + (\text{RAK}_i \cdot N_i) / (1 + 1/D) \right|^{-1/2}\end{aligned}$$

The meaning of the constants herein is:

- I : resonance integral
- D : target diameter in cm
- R : spectrum factor ($=\phi_{\text{epi}}/\phi_{\text{th}}$)
- N_i : atoms/cm³
- RAK_i : resonance self-shielding constant

The irradiation time dependent "operative" cross section of each nuclide is calculated by the equation:

$$\sigma_{w,i} = \sigma_{\text{th},i} \cdot \text{TS} + R \cdot I_i \cdot \text{RS}_i$$

A table of the constants σ_0 , I and RAK is given.

1. EINLEITUNG

Die Herstellung von Cm-244 und Cf-252 erfordert lange Reaktorbestrahlungen eines Brutstoffes wie Pu-239 oder Am-243, zu deren Planung und Optimierung eine genaue Kenntnis der effektiven Wirkungsquerschnitte erforderlich ist. Sie hängen bei den Transuranen stark vom Neutronenspektrum (1) ab und auch vom Aufbau sowie den Dimensionen des Targetstabes. Daher bildet die Ermittlung oder Berechnung dieser die erzielbare Ausbeute bestimmenden Konstanten eine wesentliche Vorarbeit für eine Transplutoniumproduktion.

Im folgenden wird über die analytische Untersuchung eines im BR2 bestrahlten Plutoniums (Experiment MOL6-A/1), über die aus den gemessenen Ausbeuten berechneten effektiven Wirkungsquerschnitte und über deren Beeinflussung durch Neutronenspektrum und Selbstabschirmung berichtet.

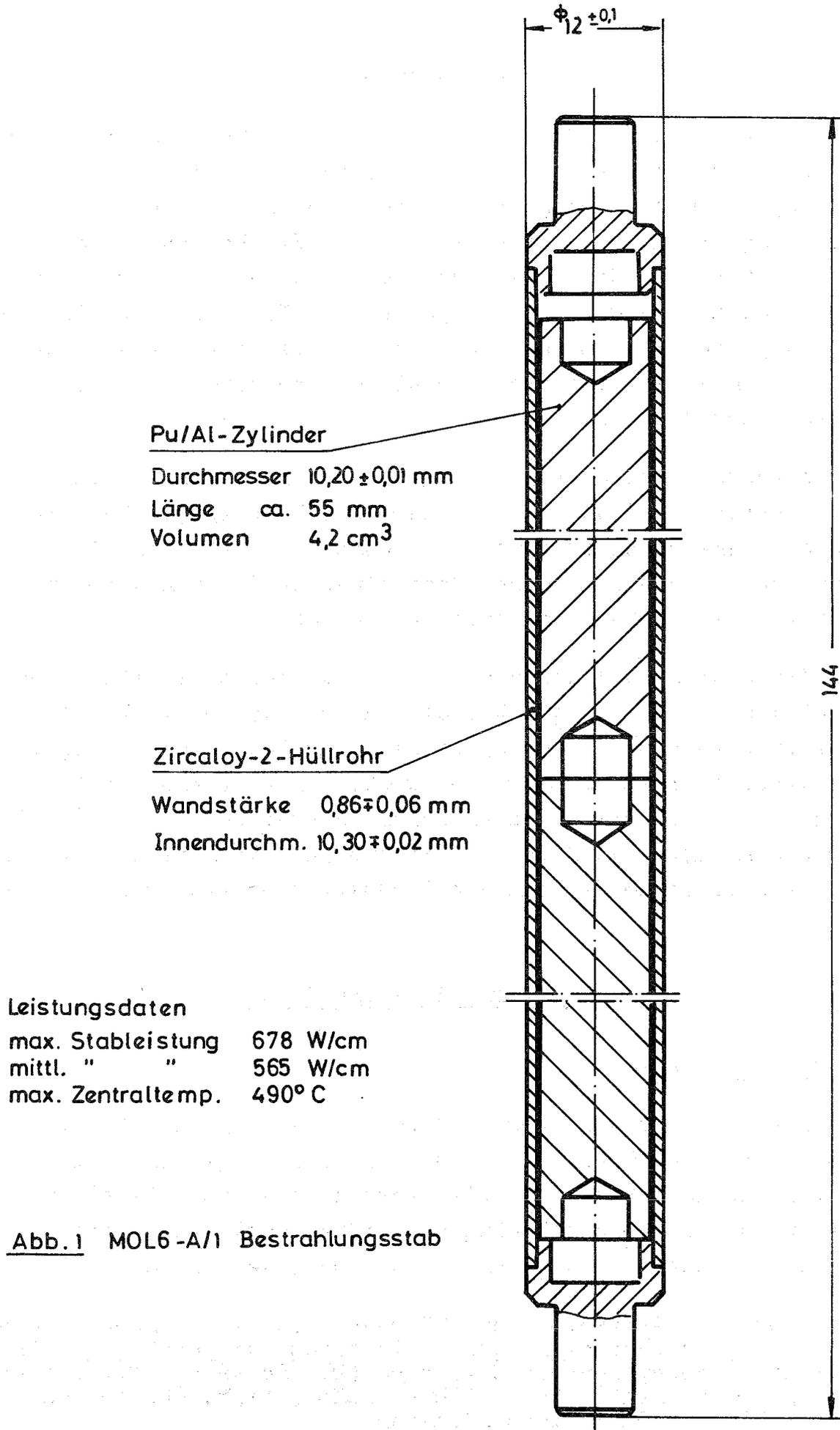
Für die Bestrahlung wurde ein neu entwickeltes leistungsfähiges Targetkonzept angewandt, bei dem das Plutonium als Pu/Al-Legierung in einem Zircaloybestrahlungsstab enthalten ist. Am Beispiel eines Experimentes mit 0,8 kg Plutonium im FR2 wurde seine Durchführbarkeit in größerem Maßstab bewiesen (2). Die aus den Analysen an MOL6-A/1 gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine realistische Planung von Produktionsbestrahlungen im BR2.

2. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Bestrahlungskapsel

Das Ausgangsplutonium (90,91 % Pu-239, 8,22 % Pu-240, 0,83 % Pu-241 und 0,04 % Pu-242) wurde als Pu/Al-Legierung mit 1,5 Gew.-% Plutoniumgehalt verwandt. Die Bestrahlungskapsel (Abbildung 1) bestand aus einem durch eingeschweißte Endstopfen verschlossenen Zircaloy-2-Rohr⁺) und enthielt zwei massive Zylinder (55x10,2 mm)

+) Entwurf, Festigkeits- und Wärmeabführungsberechnung sowie technische Abnahmeprüfungen: Institut für Reaktorentwicklung, Kernforschungszentrum Karlsruhe (DI. Bojarski, DI. Kramer, Ing. L. Schmidt). Herstellung: ALKEM, Alpha Chemie und Metallurgie GmbH, Leopoldshafen



aus der Pu/Al-Legierung. Die mittlere zulässige Stabileistung dieses Stabes im BR2 beträgt 565 Watt/cm. Das Hüllrohr bewirkt eine Schwächung des Neutronenflusses um nur 0,5 %, hat also keinen wesentlichen Einfluß auf die Neutronenökonomie.

Bestrahlung

Drei Kapseln mit insgesamt 69 g Legierung wurden nebeneinander auf etwa mittlerer Höhe der Spaltzone des BR2 bestrahlt. Im ersten Bestrahlungszyklus betrug der Fluß etwa $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$; entsprechend dem Abbrennen der spaltbaren Nuklide sowie der Verfügbarkeit wurde in Bestrahlungskanäle höheren Flusses bis zu maximal $7,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ umgesetzt (Tabelle 1). Die tatsächliche Bestrahlungszeit betrug 67 % der Gesamtzeit. Am Bestrahlungsende hatten die Kapseln eine Dosisleistung von etwa 100 rem/h in 1m Abstand. Die Flußangaben stammen von Messungen oder Berechnungen der "Groupe d'Exploitation du BR2"; Flußmonitore waren in den Bestrahlungskapseln nicht enthalten.

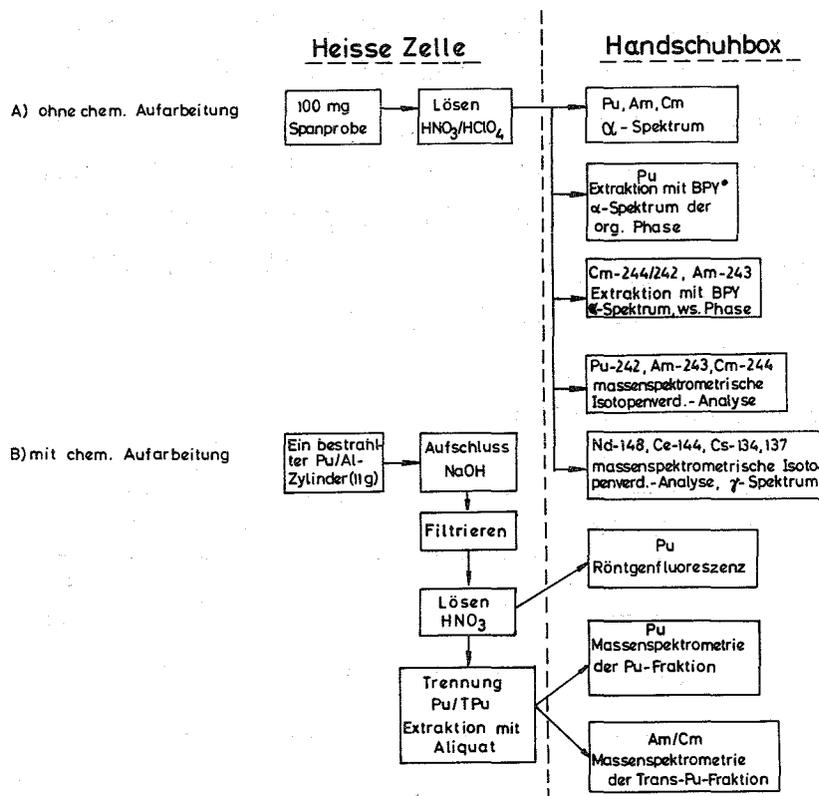
TABELLE 1 Bestrahlungsdaten

Beginn: Zyklus 1/68 (Januar)		Ende: Zyklus 6/69 (Mai)			
Kanal	Zyklen	Bestrahlungszeit Tage	Pausenzeit Tage	Neutronenfluß $10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$	integrale Neutronen- dosis 10^{21} cm^{-2}
K251	1	13,7	--	2,28	0,27
H3/30°	2	20,5	22,3	2,71	0,48
H2/270°	1	11,5	8,4	3,42	0,34
E330	5	63,8	36,2	4,28	2,36
D120	4	56,2	30,5	4,88	2,37
E330	3	35,4	20,7	4,25	1,30
E330	1	12,5	6,3	3,89	0,42
E330	1	14,1	9,1	4,0	0,49
D120	2	25,9	37,2	4,86	1,09
H1/1	2	23,7	7,4	7,62	1,56
Summe	22	277,3	178,1		10,7

Herstellung der Lösungen für die Analyse

Das Arbeitsschema der quantitativen Nuklidbestimmung ist in Abbildung 2 dargestellt. Die analytischen Stammlösungen waren:

- A) drei Lösungen von je ca. 100 mg Spänen der Pu/Al-Legierung auf ± 1 mg gewogen. Die Späne waren beim Durchsägen von zwei bestrahlten Pu/Al-Zylindern angefallen (Sägeschnitt 1 bzw. 2 cm vom Ende der Zylinder entfernt).
- B) die auf 100 ml Gesamtvolumen gebrachten Produktlösungen der Pu/Trans-Pu-Trennung eines bestrahlten Pu/Al-Zylinders.



*BPY: 4-Butyryl-1-phenyl-3-methylpyrazolon-5

ABBILDUNG 2 Arbeitsschema für die Analysen

Die Späne wurden mit ca. 10 ml $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ (40:60) in der Hitze gelöst und im Meßkolben auf 100 ml verdünnt. Das angeführte Säuregemisch löste die bestrahlte Pu/Al-Legierung ohne starke Gasentwicklung und ohne Rückstandsbildung auf, die Lösegeschwindigkeit ließ sich durch die Temperatur steuern. Mit konzentrierter Salpetersäure allein reagierte die Legierung auch in der Siedehitze nur sehr langsam.

Zur analytischen Trennung des Plutoniums von Americium und Curium diente eine einmalige Extraktion der auf 3 m HNO_3 eingestellten Lösung mit 0,1 m BPY^+) (4-Butyryl-1-phenyl-3-methylpyrazolon-5) in Diäthylbenzol. Die präparative Isolierung des Pu bei der Aufarbeitung der Legierung erfolgte durch Einstufenextraktion der 6 m salpetersauren Lösung mit 30 Vol.-% Aliquat (Tricaprylmethylammoniumnitrat) in Xylol und Rückextraktion mit 1 m HCl + 0,1 m $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (3).

α -Spektrometrie

Die in eine Handschuhbox eingebaute Meßeinrichtung für α -Strahler bestand aus einer Vakuumkammer mit dekontaminierbarem Siliziumdetektor, angeschlossen an einen außen stehenden Multikanalanalysator (FHT-400). Das Spektrometer hatte mit dieser Ausrüstung eine Energieauflösung von 80 keV. Die Zähl- ausbeute wurde mit Standardpräparaten bestimmt, sie lag bei 15 %.

Bedingt durch den Detektor waren nur schwache Zählpräparate (≈ 1000 Imp./min) zulässig. Die Stammlösungen wurden in der Heißen Zelle je nach Erfordernis ein- oder zweimal durch Einpipettieren von 0,050 ml in gewogene Mengen (10-50 ml) 0,1 m Salpetersäure (hergestellt mit doppelt destilliertem Wasser) verdünnt. Jeweils 0,050 ml der zu messenden Verdünnung wurden auf Zählschälchen aus poliertem Edelstahl pipettiert, unter der IR-Lampe eingedampft und dann ca. zwei Minuten im Elektrospiegelbrenner ($\approx 600^\circ\text{C}$) geglüht. Eine Meßprobe enthielt oder stammte aus maximal 5 μg der Legierung. Die resultierende Flächenbelegung ergab eine Energieauflösung von ca. 150 keV. Das genügt zur Unterscheidung der wichtigsten vorhandenen Nuklide im α -Spektrum, so daß das Al und die Spaltprodukte zur α -Messung nicht abgetrennt werden mußten.

+) Für die Überlassung des BPY danken wir Herrn Dr. B.S. Jensen, Atomic Energy Commission, Dänemark

Meßpipetten, Extraktions- und Verdünnungsgefäße bestanden aus Polyäthylen.

Massenspektrometrie

Die Ausführung ist in (4,5) beschrieben. Zur Bestimmung der Actiniden wurde mittels einer DOWEX 1 -X4-Säule in eine Pu- und eine Am/Cm-Fraktion getrennt und jede an einer Kationenaustauschersäule gereinigt. Der Nd-Bestimmung geht eine chromatographische Auftrennung der Spalterden voran (4). Indikator nuklide für die massenspektrometrische Verdünnungsanalyse waren Pu-239, Am-241, Cm-242 und Nd-150.

Röntgenfluoreszenz

3,00 ml der unverdünnten Meßlösung + 1,0 ml Th-Standardlösung wurden in das Meßgefäß pipettiert und nach dem in (6) beschriebenen Verfahren untersucht. Die Dosisleistung dieser Probe betrug 2,5 rem/h in 1m Abstand. Abbildung 3 zeigt als Illustration dieser für die Transurane neuen Methode das Spektrometersignal eines synthetischen Gemisches von Actiniden, aus dem hervorgeht, daß eine saubere Differenzierung der Peaks der einzelnen Elemente erreicht wird, eine chemische Trennung also nicht erforderlich ist. Zur Analyse sind 0,1 bis 1 mg des Elements erforderlich.

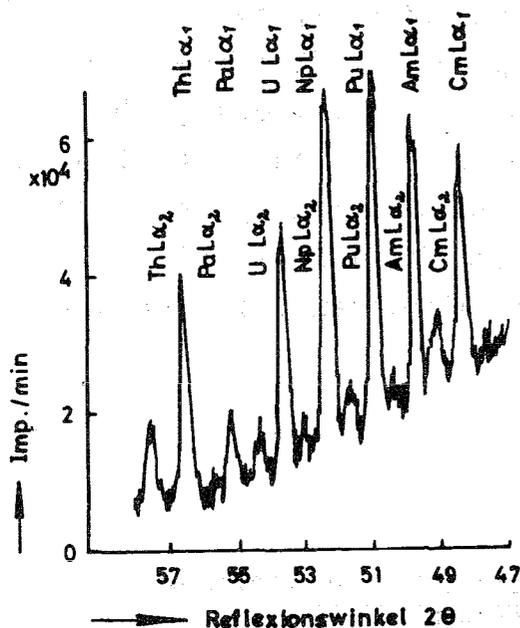


ABBILDUNG 3

Röntgenfluoreszenzspektren der Elemente Th bis Cm (L_α-Linie, LiF-Kristall)

γ-Spektrometrie

Meßproben zur Bestimmung von Cs-137 wurden durch Auftropfen der Meßverdünnung auf Filterpapier und Eintrocknen hergestellt. Die Messung erfolgte mit einem Ge-Halbleiterdetektor. Zur Eichung diente eine Stammlösung des Nuklids mit genau ($\pm 1\%$) bekanntem Gehalt, aus welcher in der gleichen Weise wie bei den Meßlösungen Zählpräparate hergestellt wurden.

Auswertung der Analysendaten

Nuklidmengen und Isotopenverhältnisse wurden aus den Peakflächen des Massenspektrums bzw. der Peakimpulssumme des γ - oder α -Spektrums berechnet. Zur Umrechnung der Zerfallsraten in "mg" verwandten wir mit Ausnahme von Am-243 die Halbwertszeiten aus "Nuklidkarte, 3. Auflage, Kernforschungszentrum Karlsruhe". Für Am-243 setzten wir 7370 Jahre ein (7). Die Röntgenfluoreszenzmethode ergibt den Gehalt an Pu-Element in Gramm/ccm. Als Fehlergrenze der Nuklidmenge ist die Summe der statistischen Fehler der Impulsraten ($\sigma_{rel} = \sqrt{I/I}$), der Volummessung und der Wägung angegeben. Dabei wird jede Pipettierung und Wägung mit $\pm 1\%$, die gewichtsmäßige Verdünnung mit $\leq 0,1\%$ und jede Volumenmessung bei der Aufarbeitung mit $\pm 3\%$ gerechnet. Bei der Berechnung des geometrischen Mittelwertes der Ausbeuten aus den einzelnen Meßwerten bekommt jeder Einzelwert das Gewicht " $1/(\text{Meßfehler in } \%)^2$ ".

3. MEßERGEBNISSE

3.1. Transurannuklide

Das α -Spektrum der analytischen Stammlösung (Abbildung 4) zeigt einen Monat nach Bestrahlungsende Cm-242 und Cm-244 (+Cm-243?) im Aktivitätsverhältnis 1:1,7; von anderen Nukliden ist nur Pu-238 als schwache Erhöhung am Fuß des Cm-244-Peaks erkennbar; die Gesamt- α -aktivität geht zu mehr als 99 % auf die beiden Curiumisotope zurück. Pu-238, Pu-240 und Pu-242 sind im Spektrum eines BPY-Extraktes zu erkennen und Am-243

zeigt sich als sehr wenig intensiver Peak am Fuß des Cm-244-Peaks im Spektrum der wäßrigen Phase dieser Pu-Extraktion. Die Menge der genannten Nuklide ließ sich aus der α -Impulsrate berechnen.

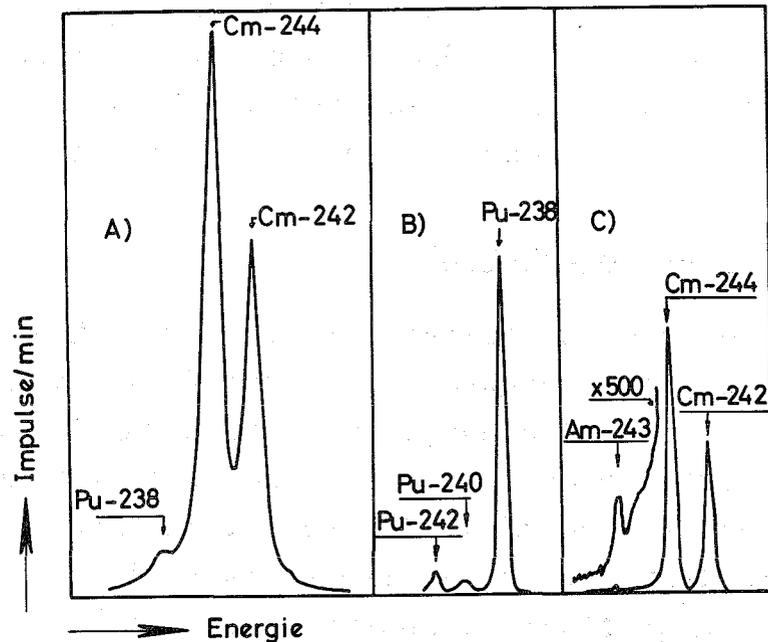


ABBILDUNG 4 Alphaspektren

- A) Lösung in $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$
- B) BPY-Extrakt (Pu-Fraktion)
- C) $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Phase nach BPY-Extraktion (Trans-Pu-Fraktion)

Das Massenspektrum (Abbildung 5) zeigt, daß Transurannuklide aller Massenzahlen von 238 bis 246 vorhanden sind. Am-242 und Cm-243 waren aus dem Massenspektrum nicht zu ermitteln, da sie von Cm-242 bzw. Am-243 verdeckt werden und eine Am/Cm-Trennung nicht ausgeführt wurde. Vermutlich ist ihre Menge sehr klein.

Die mittels der verschiedenen Bestimmungsmethoden erhaltenen Nuklidausbeuten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Röntgenfluoreszenz und α -Spektrometrie der Originallösungen ergaben im wesentlichen die gleichen Werte wie die Massenspektrometrie, bei welcher das Aluminium und die meisten Spaltprodukte abgetrennt wurden.

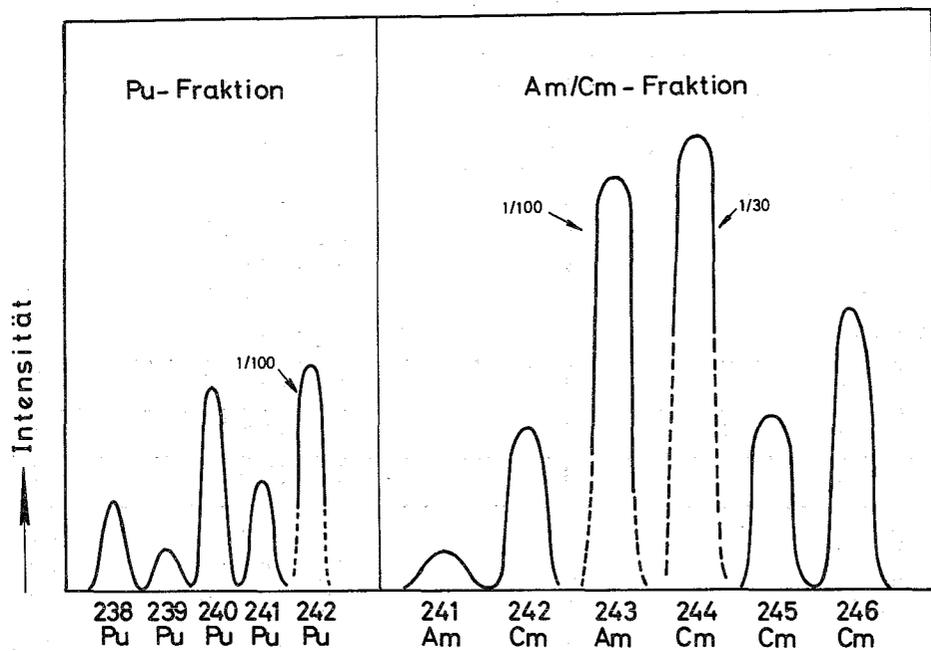


ABBILDUNG 5 Massenspektren

3.2. Ausgangsmenge Pu und Abbrand

Die zur Bestrahlung eingesetzte Plutoniummenge ist gegeben durch das Gewicht der Pu/Al-Legierung und ihren Pu-Gehalt. Dieser ist jedoch bei MOL6-A/1 nur indirekt bestimmt worden (s. Anmerkung S. 21), so daß damit die eingesetzte Menge nicht mit der gewünschten Genauigkeit berechnet werden konnte. Daher wurde die Zahl der gespaltenen Atome durch Messen der Ausbeute der Spaltprodukte Cs-137 und Nd-148 ermittelt. Meßwerte und Berechnungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Daraus ergibt sich:

schwere Kerne, gespalten nach der Bestrahlung	: $2,08 \cdot 10^{21}$
schwere Kerne nach der Bestrahlung	: $0,203 \cdot 10^{21}$
<hr/>	
schwere Kerne (Pu!) vor der Bestrahlung	: $2,28 \cdot 10^{21}$
Pu-Gewicht	: 0,910 g

TABELLE 2 Nuklidausbeuten MOL6-A/1

Nuklid	Probe	Analyse- methode ¹⁾	geschätzte Meßgenauig- keit in %	Ausbeute	
				Atome	mg
Pu-238	B	MS(Pu-242)	3	4,17E+17	0,165
	B	AS	8	3,59E+17	0,142
	A2	AS	6	3,39E+17	0,134
	A3	AS	6	5,16E+17	0,204
	Mittelwert			(4,15±0,30)E+17	0,164
Pu-239	B	MS(Pu-242)	3	2,36E+17	0,093
Pu-240	B	MS(Pu-242)	3	1,02E+17	0,403
Pu-241	B	MS(Pu-242)	3	5,50E+17	0,217
Pu-242	A1(B)	MIV(MS) ²⁾	4	1,107E+20	44,5
	B	AS	10	1,02E+20	41,0
	B	RF ³⁾	5	1,12E+20	45,04)
	A2	AS	8	1,14E+20	45,7
	A3	AS	8	1,15E+20	46,2
	Mittelwert			(1,11±0,01)E+20	44,7
	ΣPlutonium			1,13E+20	45,6
Am-241	B	MS(Am-243)	4	3,75E+16	0,0143
Am-243	A1(B)	MIV(MS) ²⁾	4	4,34E+19	17,5
	A1	AS	20	4,26	17,2
	Mittelwert			(4,31±0,17)E+19	17,4
	ΣAmericium			4,31E+19	17,4
Cm-242	B	MS(Cm-244)	3	8,19E+17	0,329
	B	AS	7	7,76E+17	0,312
	A1	AS	5	7,81E+17	0,314
	A2	AS	5	8,56E+17	0,344
	A3	AS	5	7,76E+17	0,312
	Mittelwert			(8,09±0,15)E+17	0,325
Cm-244	A1(B)	MIV(MS) ²⁾	4	4,59E+19	18,6
	B	AS	7	4,39E+19	17,8
	A1	AS	5	4,05E+19	16,4
	A2	AS	5	4,59E+19	18,6
	A3	AS	5	4,44E+19	18,0
	Mittelwert			(4,44±0,10)E+19	18,0
Cm-245	B	MS(Cm-244)	3	5,82E+17	0,237
Cm-246	B	MS(Cm-244)	3	9,42E+17	0,383
	ΣCurium			4,96E+19	18,95

1) MS(xyz): Massenspektrometrie, xyz: Bezugsisotop; AS: Alphaspektrometrie; RF: Röntgenfluoreszenz; MIV: Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse

2) Bezugsmessung für die massenspektrometrische Bestimmung der anderen Isotope dieses Elements

3) Berechnet aus dem Meßwert 45,8 mg "Plutonium" und dem massenspektrometrisch bestimmten Pu-242-Gehalt 98%.

TABELLE 3 Ergebnisse der Abbrandbestimmung

Nuklid	Meßwert am Bestr.- Ende Atome	Meßwert korrigiert Atome 1)	gewichtete Spaltausbeute 2)	gespaltene Atome
Nd-148	$3,43 \cdot 10^{19}$	$3,47 \cdot 10^{19}$	1,75%	$1,98 \cdot 10^{21}$
Cs-137 a)	$1,40 \cdot 10^{20}$	$1,42 \cdot 10^{20}$	6,70%	$2,12 \cdot 10^{21}$
Cs-137 b)	$1,43 \cdot 10^{20}$	$1,45 \cdot 10^{20}$	6,70%	$2,10 \cdot 10^{21}$
Mittelwert:				$2,08 \cdot 10^{21}$

1) Nd-148 korrigiert auf Verlust durch n, γ -Reaktion (2,5 barn) unter Annahme einer mittleren Dosis von 50% der Gesamtdosis
Cs-137 korrigiert auf rad. Zerfall unter Annahme einer mittleren Abfallszeit von 50% der Bestrahlungszeit

2) Berechnung der Spaltausbeute \bar{Y}

Aufgrund des fast vollständigen Umsatzes des Ausgangsplutoniums (>99,5%) gilt:

gespalten als Pu-239 ($\sigma_F/\sigma_a = 0,733$):

$$\begin{aligned} G_1 &= |\% \text{ Pu-239}| \cdot 0,733 \\ &= 90,91 \cdot 0,733 \\ &= 66,64 \end{aligned}$$

gespalten als Pu-241 ($\sigma_F/\sigma_a = 0,726$):

$$\begin{aligned} G_2 &= (|\% \text{ Pu-239}| \cdot (1-0,733) + |\% \text{ Pu-240}| + |\% \text{ Pu-241}|) \cdot 0,726 \\ &= (90,91 \cdot 0,267 + 8,22 + 0,83) \cdot 0,726 \\ &= 23,09 \end{aligned}$$

individuelle Spaltausbeuten nach (8)

Cs-137	aus Pu-239	Y_1	=	6,74 %
	aus Pu-241	Y_2	=	6,60 %
Nd-148	aus Pu-239	Y_1	=	1,70 %
	aus Pu-241	Y_2	=	1,89 %

gewichtete Spaltausbeute $\bar{Y} = (Y_1 \cdot G_1 + Y_2 \cdot G_2) / (G_1 + G_2)$

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{(\text{Cs-137})} &= (6,74 \cdot 66,64 + 6,60 \cdot 23,09) / 89,73 \\ &= 6,703 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{(\text{Nd-148})} &= (1,70 \cdot 66,64 + 1,89 \cdot 23,09) / 89,73 \\ &= 1,7488 \end{aligned}$$

4. AUSWERTUNG UND EFFEKTIVE WIRKUNGSQUERSCHNITTE

Ziel der Auswertung ist ein Satz von effektiven Wirkungsquerschnitten, der bei einer Umsatzberechnung mit den Bestrahlungsdaten von MOL6-A/1 Nuklidausbeuten ergibt, die möglichst genau mit den gefundenen übereinstimmen. Ferner sollte untersucht werden, ob sich diese Wirkungsquerschnitte in einfacher Weise mit dem Neutronenspektrum in Beziehung setzen lassen und welche Bedeutung der Selbstabschirmung der Legierungszyylinder zukommt.

Es ist nicht möglich, aus den gemessenen Ausbeuten direkt Wirkungsquerschnitte zu berechnen, da die mathematischen Eigenschaften der Umsatzgleichung (Bateman-Gleichung) eine Trennung der Variablen nicht zulassen, wenn die Ausgangsnuklide einerseits weitgehend abgebrannt und andererseits durch den α -Zerfall der Produktnuklide wieder nachgewachsen sind.

Das für diese Arbeit angewandte Berechnungsverfahren beruht auf dem Vergleich der gemessenen Ausbeuten mit dem Ergebnis einer Nuklidaufbaurechnung auf der Basis der bekannten Bestrahlungsdaten von MOL6-A/1. Dazu müssen Wirkungsquerschnitte vorgegeben werden. Als Maßzahl der Übereinstimmung dient die mittlere prozentuale Abweichung "MPA" für die vier Nuklide Pu-242, Am-243, Cm-244 und Cm-246.

$$\text{MPA} = 100 \sum_{i=1}^4 \left(G_i \frac{N_{B,i} - N_{M,i}}{N_{M,i}} / \sum_{i=1}^4 G_i \right)$$

$N_{B,i}$ = Atome des Nuklids "i" in MOL6-A/1, berechnet

$N_{M,i}$ = Atome des Nuklids "i" in MOL6-A/1, gemessen

G_i = Gewicht der Ausbeutemessung für die direkt gemessenen Nuklide =1, für die indirekt gemessenen $i=0,5$ (hier Cm-246).

Die eigentliche Wirkungsquerschnittberechnung erfolgt durch iterativen Angleich, d.h. schrittweise Veränderung der vorgegebenen

Werte bis der Vergleich "genügende" Übereinstimmung ergibt. Dieses Verfahren ist eine Fehlerminimalisierung durch "trial and error".

Entsprechend der Analysengenauigkeit von MOL6-A/1 wurde $MPA \leq 2,5$ als anzustrebende Übereinstimmung von Messung und Rechnung festgelegt.

Es wurden zunächst verschiedene, von anderen Autoren angegebene Wirkungsquerschnittsätze geprüft und der mit dem kleinsten MPA zum Angleich verwendet.

Der Einfluß des Neutronenspektrums und der Selbstabschirmung wurde in der Weise untersucht, daß die Wirkungsquerschnitte aufgrund einer Formel, die die Einflußgröße zahlenmäßig beschreibt, verändert und das Ergebnis dieser Maßnahme anhand von MPA kontrolliert wurde. Ein signifikant besseres MPA wird als Beweis dafür angesehen, daß der Einfluß existiert und korrekt berücksichtigt wurde.

Die Umsatzberechnung führten wir mit dem Rechenprogramm ISAR3 auf der IBM 360/85 aus, das die Batemangleichung löst. Eingabedaten sind: Konzentrationen und Isotopenverhältnisse des Ausgangsplutoniums, Neutronenfluß und Dauer der Bestrahlungszyklen sowie Halbwertszeiten und Wirkungsquerschnitte der Nuklide. Das Programm gibt die Mengen aller Nuklide der vorgegebenen Aufbaukette in Atomen sowie in ppm der Anfangsatomzahl aus.

Effektive Wirkungsquerschnitte aus Experimenten an anderen Reaktoren

Von drei Wirkungsquerschnittsätzen für Neutronenspektren mit niedrigem (8), mittlerem (9) und hohem (10) Anteil epithermischer Neutronen ergab keiner eine auch nur annähernde Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Am geringsten war der Fehler mit $MPA = 33 \%$ bei dem für mittleren epithermischen Flußanteil geltenden Satz (Tabelle 4, Spalte I). Dieser ist aus Messungen im MTR abgeleitet und wurde früher als repräsentativ für das

Neutronenspektrum des BR2 angesehen; offenbar ist das jedoch nicht der Fall.

TABELLE 4 Meß- und Rechenwerte der Nuklidausbeuten MOL6-A/1

Nuklid	Meßwert		berechnete Werte		
	mg	ppm ^{a)}	I ppm ^{a)}	II ppm ^{a)}	III ppm ^{a)}
Pu-242	44,7	48 700	59 040	48 830	48 510
Am-243	17,4	18 900	15 000	19 510	18 760
Cm-244	18,0	19 500	10 390	19 320	20 040
Cm-246	0,383	413	142	350	405
Mittlere Abweichung MPA:			35 %	3,4 %	1,3 %

a) bezogen auf Pu-Gesamtmenge vor der Bestrahlung

- I : effektive Wirkungsquerschnitte nach (9)
- II : Wirkungsquerschnitte IRCH-Satz
(Tab. 5, R = 0,050; Selbstabschirmung nicht berücksichtigt)
- III: Wirkungsquerschnitte IRCH-Satz
(Tab. 5, R = 0,057; Selbstabschirmung berücksichtigt)

Effektive Wirkungsquerschnitte durch individuelle Angleichung von einzelnen Werten eines vorgegebenen Satzes

Vom Anteil des epithermischen Flusses werden besonders stark die Reaktionsraten der nicht spaltbaren schweren Nuklide beeinflusst, viel weniger dagegen die der spaltbaren Nuklide. Ein gegebener Satz von effektiven Wirkungsquerschnitten läßt sich daher in Bezug auf MOL6-A/1 verbessern, indem man nur die Werte der nicht spaltbaren Nuklide individuell an die ermittelten Ausbeuten angleicht. Ausgehend von Wirkungsquerschnitten, die durch Pu-Bestrahlungen im MTR ermittelt wurden (11), erhielten wir so folgende Resultate:

		I	II	II:I
		MTR	MOL6-A/1	
Pu-240	$c_{,eff}$ (barn)	510	640	1,25
Pu-242	" "	50	70	1,40
Am-243	" "	150	200	1,54
MPA	%	35	8,5	

Der effektive Wirkungsquerschnitt ist also im BR2 generell größer als im MTR, allerdings für die einzelnen Nuklide in verschiedenem Ausmaß.

Ein individueller Angleich für alle bei MOL6-A/1 nachgewiesenen 11 Nuklide wurde nicht versucht; er wäre möglich, erforderte jedoch unangemessen viel Rechenarbeit.

Effektive Wirkungsquerschnitte aus Zweigruppen-Wirkungsquerschnitten

Zum zahlenmäßigen Erfassen des Einflusses des Neutronenspektrums wird eine Zweigruppennäherung angewandt, welche die Gesamtreaktionsrate in einen Beitrag der thermischen und einen der epithermischen Neutronen aufteilt (Westcott-Verfahren).

Aus praktischen Gründen legt man in der Regel die Grenze zwischen den zwei Energiebereichen auf 0,5 eV ("Cd-Grenze"). Die mathematische Formulierung erfaßt die Energieverteilung der Neutronen durch einen Spektrumsfaktor und ergibt den effektiven Wirkungsquerschnitt aus den Wirkungsquerschnitten für die beiden Energiebereiche, den Zweigruppenquerschnitten, nach folgenden Gleichungen:

$$(3) \quad -\left(\frac{dN_i}{dt}\right) = \phi_{th} \cdot \sigma_{eff} \cdot N_i$$

$$(4) \quad \sigma_{eff} = \sigma_{th} + R \cdot I$$

$$(5) \quad \sigma_{th} = \sigma_0 + 0,45 \cdot R \cdot \sigma_0$$

- R : Spektrumsfaktor ($= \phi_{\text{epi}}/\phi_{\text{th}}$)
I : Resonanzintegral ($= \sigma_{\text{epi}}$)
 σ_0 : 2 200 m/sec-Wirkungsquerschnitt

Mit Gleichung 5 korrigiert man σ_0 entsprechend der Tatsache, daß der epithermische Fluß sich bis zu etwa 0,2 eV nach unten erstreckt und sein Reaktionsbeitrag bis zur Neutronenenergie von 0,5 eV zum thermischen Anteil zu zählen ist (12).

Die Anwendung der Zweigruppennäherung setzt die Kenntnis der Zweigruppenwirkungsquerschnitte voraus. Tabelle 5 enthält die unseren Rechnungen zugrunde liegenden σ_0 - und I-Werte, die aufgrund einer vergleichenden Literaturrecherche zusammengestellt und durch Nachrechnung gemessener Bestrahlungsausbeuten geprüft wurden (1,13). Das Verfahren zur Ermittlung der effektiven Wirkungsquerschnitte für MOL6-A/1 bestand in einem Angleich durch Variation des Spektrumsfaktors.

Maximale Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung wird bei $R = 0,050$ mit $\text{MPA} = 3,4 \%$ erreicht (Tabelle 4,II). Die dabei erhaltenen effektiven Wirkungsquerschnitte sind, wie die folgenden Beispiele zeigen, etwa gleich groß wie die, welche sich beim oben beschriebenen individuellen Angleich ergaben.

	indiv. Angleich	Zweigruppen- näherung
Pu-240 $\sigma_{c,\text{eff}}$ (barn)	640	710
Pu-242 " "	70	79
Am-243 " "	200	192
Cm-244 " "	50	41

Die Zweigruppennäherung ergibt bezogen auf das erreichte MPA von den bisher beschriebenen Wegen zur Ermittlung effektiver Querschnitte aus den MOL6-A/1-Analysendaten das beste Resultat, wenn auch der erreichte Angleich die gestellte Forderung

MPA $\leq 2,5$ % noch nicht ganz erfüllt. Sie ist offenbar geeignet, den Einfluß des Spektrums durch eine einzige Variable, den Spektrumsfaktor, so genau zu erfassen, daß die Nuklidausbeute mit wenigen Prozent Fehler berechenbar ist.

TABELLE 5 Wirkungsquerschnitte

Nuklid	Zerfalls- Konstante sec ⁻¹	Reaktionsart F: Spaltung C: Einfang	σ_0 (barn)	IRCH-Satz ¹⁾		$\sigma_{\text{eff}}(\text{BR2})$ aus MOL6-A/1 (R=0,057) barn
				I	RAK	
Pu-239	9,00E-13	F	743	324	690	780
		C	266	195	410	284
Pu-240	3,33E-12	C	281	8453	26300	770
Pu-241	1,57E-09	F	1006	541	1380	1063
		C	383	166	420	402
Pu-242	5,70E-14	C	20	1180	45700	87,8
Pu-243	3,86E-05	F	210			215
		C	80			82
Am-243	2,98E-12	C	78	2250	7800	208
Am-244	4,44E-04	F	140			144
Cm-244	1,21E-09	F	0,4	30	24500	2,1
		C	8	650	24500	45,3
Cm-245	2,36E-12	F	2030	580	13700	2115
		C	340	100	2300	354
Cm-246	4,01E-12	F	1,2	121	5200	8,13

1) s. Gleichung 4 + 5

Berücksichtigung der Selbstabsorption

Die Selbstabschirmung einer zylindrischen Bestrahlungsprobe kann näherungsweise über eine Korrektur des Wirkungsquerschnittes berücksichtigt werden.

a) thermische Selbstabschirmung (14)

$$(6) \quad TS = 1 - \frac{2}{3} \cdot D \cdot \sum_i (N_i \cdot \sigma_{\text{th},i})$$

TS : über die Probenfläche gemittelte relative Absenkung des Wirkungsquerschnittes

N_i : Konzentration [Atome/cm³]

D : Probendurchmesser [cm]

b) Resonanzselbstabschirmung (15)

$$(7) \quad RS_i = \left(1 + \frac{RAK \cdot N_i}{\Sigma_s + 1/D}\right)^{-1/2}$$

RAK : Resonanzselbstabschirmkonstante.
Theoretisch der maximale Wirkungs-
querschnitt der Resonanz oder bei
mehreren Resonanzen einer "Ersatz-
resonanz".
Praktisch ein zu messender Parameter.

Σ_s : Makroskopischer Streuquerschnitt des
Matrixmaterials ($\approx 1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$)

D : Probendurchmesser in cm

c) Wirksamer effektiver Wirkungsquerschnitt

$$(8) \quad \sigma_{w,i} = \sigma_{th,i} \cdot TS + R \cdot I_i \cdot RS_i$$

Die für diese Art der Selbstabschirmkorrektur erforderlichen Resonanzselbstabschirmkonstanten der Transurannuklide wurden von R.M. Patterson (15) berechnet, in Einzelfällen liegen Messungen vor (16). Für unsere Rechnungen verwandten wir die in Tabelle 5 angeführten RAK-Werte. TS und RS hängen von der Probenzusammensetzung ab, verändern sich somit im Lauf der Bestrahlung. Daher werden in ISAR3 beide in geeigneten Dosisabständen neu berechnet.

Der Angleich unter Anwenden der Zweigruppenwirkungsquerschnitte und Berücksichtigen der Selbstabschirmung ergab MPA = 1,3 % für R = 0,057 (Tabelle 4, III), ist also um den Faktor 3 besser als bei Vernachlässigen der Selbstabschirmung. Das aufgrund der Analysengenauigkeit gestellte Ziel MPA $\leq 2,5$ ist damit erreicht und überschritten.

Die so ermittelten effektiven Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 5, Spalte 5 zusammengestellt. Sie gelten für unendlich verdünnte Proben; die "wirksamen" Wirkungsquerschnitte (σ_w)

bei endlicher Konzentration sind niedriger und ändern sich während der Bestrahlung. Die folgende Liste zeigt das für das MOL6-A/1-Experiment:

Dosis (cm^{-2})	TS	Pu-240 σ_w	Pu-242 σ_w	Am-243 σ_w	Cm-244 σ_w
0	0,934	751	86,4	203	44,7
$7,5 \cdot 10^{20}$	0,963	691 [⊕]	85,9	205	45,0
$1,9 \cdot 10^{21}$	0,978	709	83,2	207	45,1
$5,2 \cdot 10^{21}$	0,997	760	79,9 [⊕]	207	45,0
$1,07 \cdot 10^{22}$	0,999	770	81,7	207 [⊕]	44,4 [⊕]
⊕) Maximale Konzentration des Nuklids bei MOL6-A/1 [Atome/cm^3]		$1,46 \cdot 10^{19}$	$6,79 \cdot 10^{18}$	$1,93 \cdot 10^{18}$	$2,07 \cdot 10^{18}$

5. DISKUSSION

Bestrahlen von Kernbrennstoffplutonium im BR2 bis zu einer thermischen Neutronendosis von $1,07 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ergibt nach den Analysen von MOL6-A/1 folgende Ausbeuten:

- 4,95 % Plutonium (98 % Pu-242)
- 1,89 % Americium (>99,9 % Am-243)
- 2,04 % Curium (95 % Cm-244)

Im MTR erhält man nach (14) bei fast der gleichen Dosis weniger als die Hälfte Curium, die schweren Nuklide werden somit im BR2 wesentlich schneller als dort aufgebaut. Das findet seinen Ausdruck in höheren effektiven Wirkungsquerschnitten, die mittels der MOL6-A/1-Bestrahlung erstmals für den BR2 aufgrund von Messungen ermittelt wurden (Pu-239 bis Cm-246). Sie basieren auf dem von der BR2-Betriebsgruppe berechneten Neutronenfluß und erlauben somit eine realistische Planung von Bestrahlungen im BR2 (Sie enthalten allerdings ggf. den bei der Flußberechnung gemachten Fehler).

Die Geschwindigkeit des Nuklidaufbaus bei einer Reaktorbestrahlung wird, wie die MOL6-A/1-Analysen zeigen, im wesentlichen von den folgenden drei Faktoren bestimmt:

thermischer Neutronenfluß
epithermischer Flußanteil
Nuklidkonzentration.

Die ersten beiden wirken in positivem Sinn (hoher Wert = hohe Geschwindigkeit), der letzte im negativen. Das bedeutet, daß von einer gegebenen Nuklidmenge in der Zeiteinheit um so weniger umgesetzt wird je konzentrierter sie vorliegt. Der Effekt macht sich bei den Transuranen schon ab $1 \cdot 10^{19}$ Atomen/cm³ (≈ 5 mg/cm³) mit einigen Prozent Erniedrigung der Wirkungsquerschnitte bemerkbar. Für die Bestrahlungsplanung läßt sich der Einfluß der drei Faktoren mit Zweigruppenwirkungsquerschnitten und den angegebenen Näherungen für die thermische bzw. Resonanz-Selbstabsorption berücksichtigen. Es sollte sich damit eine Übereinstimmung zwischen geplanter und erzielter Ausbeute von wenigen Prozent erreichen lassen.

Der wesentliche Vorteil der Zweigruppennäherung gegenüber der durchaus möglichen exakten Berücksichtigung der Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte ist der, daß der Spektrumseinfluß durch eine einzige Zahl, den Spektrumsfaktor, erfaßt wird. Bei Kenntnis der ϕ_0 - und I-Werte reduziert sich daher das Problem der effektiven Wirkungsquerschnitte auf die Ermittlung dieser einen Zahl. Bei MOL6-A/1 wurde $R = 0,057$ als Mittelwert für die ganze Bestrahlungszeit (Tab. 1) gefunden. Von Seiten des BR2 wurden für die benutzten Kanäle folgende Spektrumsfaktoren angegeben:

E330	R = 0,093
D120	R = 0,082
H1/1	R = 0,048

Das entsprechend der Neutronendosis gewichtete Mittel ist $R = 0,082$, d.h. merklich höher als der experimentelle Wert. Daraus folgt die Notwendigkeit, den effektiven Spektrumsfaktor im BR2 durch Messung zu bestimmen. Als Meßnuklide können z.B. Pu-242 und Am-243 dienen, welche bei den Transuranen die zwei Haupttypen der Anregungsfunktion für die n, γ -Reaktion repräsentieren.

Anmerkung

Der in 2. angegebene Pu-Gehalt der Legierung (1,5 %) wurde durch Analyse der Gießköpfe ermittelt. Bei der autoradiographischen Untersuchung eines Pu/Al-Zylinders zeigte sich, daß die Pu-Konzentration in der Längsrichtung gleichmäßig ist, in der radialen Richtung jedoch ein Konzentrationsgefälle von außen nach innen besteht. Offenbar wird das Pu beim Abkühlen der Gießform in den zuerst erstarrten Zonen angereichert. Die am Gießrohling ermittelten Pu-Gehalte sind daher höher als der Gehalt des Restzylinders nach Abdrehen der äußeren Zone (ein aus 1,51 %-iger Legierung gefertigter Zylinder ergab bei der Analyse einen Pu-Gehalt von 1,43 %). Unter anderem aufgrund dieser Befunde wurde bei den Pu-Bestrahlungen FR2/53 und MOL6-A/2 der Pu-Gehalt jedes Pu/Al-Zylinders γ -spektroskopisch gemessen.

Die durch Messen von zwei Spaltprodukten und den Actiniden ermittelte Ausgangsmenge Plutonium für die drei Kapseln MOL6-A/1 ist 88,5 % der aus Legierungsgewicht und naßchemisch ermitteltem Gehalt berechneten Menge (1,03 g).

6. LITERATUR

- 1) S.H. Eberle, H.-J. Bleyl Radiochimica Acta 15, 180 (1971)
- 2) S.H. Eberle, E. Bojarsky,
H. Reiser KFK-1456, S. 57 (1971)
- 3) S.H. Eberle, S.A. Ali Radiochimica Acta 11, 149 (1969)
- 4) L. Koch, G. Cottone,
M.W. Geerlings Radiochimica Acta 10, 122 (1968)
- 5) L. Koch, M.W. Geerlings Radiochimica Acta 11, 49 (1969)
- 6) A. v. Baeckmann Siemens-Review 38, 22 (1971)
- 7) L.C. Brown, R.C. Probst J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 2591 (1968)
- 8) BNL-325 (1965)
- 9) J. Milstedt, P.R. Fields,
D.M. Metta Nucl.Appl. 1, 136 (1965)
- 10) R.P. Schuman, R.L. Tromp IDO-16571
- 11) R.P. Schuman IDO-16532, S. 39 (1959)
- 12) R.W. Stoughton, J. Halperin Nucl.Sci.Eng. 6, 100 (1959)
- 13) S.H. Eberle et al. KFK-1456, S. 51 (1971)
- 14) J.C. Stewart, P.F. Zweifel Proc.Sec.Un.Conf. PUAE 16, 650
(1958)
- 15) R.M. Patterson, R.P.
Christman, E.J. Hennelly DP-MS-69-27
- 16) W.D. Burch et al. ORNL-4376 (1968)