

⑤1

Int. Cl.: G 21 g, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 21 g, 21/11

⑩

Offenlegungsschrift 2164 268

⑪

⑫

Aktenzeichen: P 21 64 268.2

⑬

Anmeldetag: 23. Dezember 1971

⑭

Offenlegungstag: 29. Juni 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 23. Dezember 1970

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 100918

⑵4

Bezeichnung: Primärtarget für die Herstellung von Spaltprodukten in einem Kernreaktor und Verfahren zu seiner Herstellung

⑵1

Zusatz zu: —

⑵2

Ausscheidung aus: —

⑵1

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Jung, E., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 8000 München

⑵2

Als Erfinder benannt: Arino, Hirofumi, New Windsor, N. Y.; Cosolito, Frank Joseph, Ringwood; George, Kenneth Dudley, Boonton; N. J.; Thornton, Alfred Kirk, New Hampton, N. Y. (V. St. A.)

DT 2164268

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS
DIPL.-PHYS. DR. JURGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWALTE

8 MÜNCHEN 23,
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 345067
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-29608

2164268

U.Z.: G 583C (L/Vo/Sh)

23. Oktober 1971

DD-8335-G

UNION CARBIDE CORPORATION
New York, N.Y., V.St.A.

Primärtarget für die Herstellung von Spaltprodukten in einem
Kernreaktor und Verfahren zu seiner Herstellung

Priorität: 23. Dezember 1970, V.St.A., Nr. 100 918

Die Erfindung betrifft ein Primärtarget für die Herstellung von Spaltprodukten in einem Kernreaktor sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Ein solches Primärtarget ist insbesondere zur Gewinnung von radioaktiven Spaltprodukten wie ⁹⁹Mo in hohen Konzentrationen und in einem hohen Reinheitsgrad geeignet. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines solchen Primärtargets, welches gleichzeitig als Behälter für die Bestrahlung und die chemische Auflösung dient. Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Ablagern von uranhaltigem Material auf den Innenwänden des Behälters.

209827/0735

Neuere medizinische Untersuchungen haben gezeigt, daß $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ ein äußerst nützliches Hilfsmittel für die Diagnose darstellt. Hochreines $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ wird in erster Linie als ein Radioisotop bei einer Vielzahl medizinischer Forschungen und Diagnosen verwendet. Es ist für die Abtastung von Leber, Lunge, Blutansammlungen und Tumoren gut geeignet, und es wird anderen radioaktiven Isotopen wegen seiner kurzen Halbwertszeit vorgezogen, wodurch eine verminderte Strahlenexposition der Organe erhalten wird. Zusätzlich zu den medizinischen Anwendungen kann $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ ebenfalls bei technischen Anwendungen wie bei der Messung von Strömungsraten, der Prozeßkontrolle, in der radiometrischen Chemie verwendet werden. Da das gewünschte, einzusetzende Radioisotop eine so kurze Halbwertszeit besitzt, wird an die Anwender des Isotops üblicherweise das Mutterelement, im vorliegenden Falle radioaktives Molybdän-99 verschickt. Der Anwender extrahiert dann je nach seinem Bedarf das Technetium von dem Molybdän-99.

Für die medizinische Diagnose wird radioaktives $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ üblicherweise aus einem das Mutterelement enthaltenden Generator erhalten. Der Generator wird durch Adsorption von ^{99}Mo an einer Säule, z. B. Aluminiumoxid, hergestellt. Die Säule wird dann zum Krankenhaus verschickt, wo der Arzt die Säule auswäscht und die Technetium-99m-Lösung gewinnt, welche einem Patienten dann oral oder durch intravenöse Injektion appliziert wird. Das Technetium-99m lokalisiert sich im Gehirn, der Lunge, der Leber, der Milz oder den Knochen in Abhängigkeit von der Herstellung der $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -Lösung. Die genaue Lokalisierung kann dann durch an sich bekanntes Abtasten nachgewiesen werden. Diese keine Operation bzw. keinen Eingriff für die Diagnose erfordernde Arbeitsweise ist in den letzten Jahren sehr üblich geworden, daher vergrößert sich der Bedarf für die $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -Generatoren rasch.

Der erste $^{99}\text{Tc}^m$ -Generator wurde im Brookhaven National Laboratory entwickelt. Hierzu wurde Uran in einem Reaktor bestrahlt, und das durch den Kernspaltungsprozeß erzeugte ^{99}Mo wurde mittels Aluminiumoxidchromatographie abgetrennt. Das gereinigte ^{99}Mo wurde erneut auf eine Aluminiumoxidsäule aus einem sauren Medium absorbiert, und das $^{99}\text{Tc}^m$ in der Säule wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wiedergewonnen. Diese Methode wird jedoch derzeit nicht für medizinische Zwecke angewandt, da die Radionuklidreinheit der $^{99}\text{Tc}^m$ -Lösung aus der Brookhaven-Säule für medizinische Anwendung nicht hoch genug eingeschätzt wird. Sie enthält beträchtliche Mengen von Radioisotopverunreinigungen wie ^{103}Ru und Jodisotope.

In neuerer Zeit wurde - siehe US-Patentschrift 3,382,152 - ein medizinischer $^{99}\text{Tc}^m$ -Generator unter Verwendung von reaktorbestrahltem Molybdän anstelle des Urantargets entwickelt. Wenn Molybdän in einem Reaktor bestrahlt wird, wird ^{99}Mo mit einem hohen Grad an Radionuklidreinheit durch die (n,γ) -Reaktion erhalten. Darüberhinaus ist die chemische Verarbeitung des bestrahlten Targets einfach. Diese Methode wird gegenwärtig in großem Maßstab von Herstellern für Radiopharmazeutika angewandt.

Wenn das Mo-Target in dem Reaktor bestrahlt wird, wird jedoch nur ein äußerst kleiner Anteil des Mo durch die (n,γ) -Reaktion in radioaktives ^{99}Mo umgewandelt. Daher ist die spezifische Aktivität von ^{99}Mo , d. h. das Verhältnis der ^{99}Mo -Aktivität zu dem Gesamtgewicht von elementarem Mo, klein. Darüberhinaus werden die aktiven Adsorptionsstellen auf dem Aluminiumoxid im Grunde genommen von inaktivem Mo verbraucht, wodurch eine größere Adsorptionskapazität zum Beladen mit einer hohen ^{99}Mo -Aktivität erforderlich ist. Die spezifische Aktivität von (n,γ) - ^{99}Mo ist dem in dem Reaktor verfügbarem Neutronenfluß proportional. Obwohl auch verschiedene Untersuchungen über Adsorbentien mit einer hohen Adsorptionskapazität für Mo beschrieben wurden, begrenzen die beträchtlichen Mengen

an inaktivem Molybdän in diesem Falle die Aktivität eines $^{99}\text{Tc}^m$ -Generators nachteilig.

Für eine optimale Verwendung muß ^{99}Mo daher einen außerordentlich hohen Reinheitsgrad besitzen, und es sollte eine relativ hohe spezifische Aktivität aufweisen. Wie zuvor beschrieben bestand einer der untersuchten Wege zur Herstellung von ^{99}Mo in der Bestrahlung von Uran in einem Kernreaktor. Eines der bei der Herstellung von ^{99}Mo auf diesem Wege auftretenden Probleme besteht darin, daß mehr als 50 Elemente und mehr als 110 radioaktive Isotope durch Kernspaltung gebildet werden. Daher kann die Gewinnung einer einzelnen radioaktiven Art aus einem solchen Gemisch eine außerordentlich ^{schwierige} /Aufgabe sein. Bislang angewandte Methoden zur Gewinnung von ^{99}Mo aus bestrahltem Uran liefern ein Endprodukt, welches oft nicht ausreichend rein für die medizinische Verwendung ist, da es beträchtliche Mengen von radioaktivem Jod und Ruthenium enthält.

Neuerliche Versuche zur Herstellung radioaktiver Materialien mit hoher spezifischer Aktivität durch Bestrahlung von Uran bestehen darin, ein Target herzustellen, welches aus Uran als Legierung zwischen Aluminium in einem Schichtaufbau bzw. Sandwich besteht. Durch Bestrahlung dieses Schichtaufbaus werden die gewünschten radioaktiven Stoffe enthaltende Spaltprodukte erzeugt. Durch nachfolgende chemische Auflösung und chemische Abtrennungen werden die gewünschten radioaktiven Produkte in relativ reiner Form erhalten.

Jedoch weist die Verwendung einer Aluminiumschichtplatte als Matrix für das Uran große Nachteile für die Herstellungstechnik auf. Die Notwendigkeit, die Aluminiummatrix zur Gewinnung des Urans aufzulösen, erfordert eine beträchtliche Zeitspanne, beispielsweise mehrere Stunden des Herstellungsprozesses. Während dieser Zeit zerfallen die radioaktiven Materialien, daher

geht Endprodukt verloren. Darüberhinaus erschwert die Anwesenheit von aufgelöstem Aluminium in der Lösung zusätzlich die Abtrennstufen und macht es schwierig, reine Produkte zu erhalten. Das relativ große Volumen der für die Auflösung der großen Aluminiummasse erforderlichen Lösung ergibt entsprechend große Volumina von Lösung an radioaktivem Abfall, welche nur schwierig und in kostspieliger Weise beseitigt werden kann. Ferner erfordert diese Methode eine genaue Kontrolle verschiedener Parameter wie der Temperatur und der Konzentration, daher ist sie langsam und weitgehend unbefriedigend. Darüberhinaus ist die Reinheit des nach dieser Methode erhaltenen Radioisotops Molybdän-99 im Hinblick auf die Anforderungen der medizinischen Diagnostik nicht immer ausreichend.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Primärtarget für die Herstellung von Spaltprodukten in einem Kernreaktor zu schaffen. Diese Aufgabe wird durch ein Primärtarget gelöst, welches sich durch (a) einen an seiner Ober- und Unterseite verschlossenen, kapselförmigen, zylindrischen Metallbehälter, (b) eine den Durchtritt zum Inneren des Behälters ermöglichende Durchgangsöffnung und (c) eine dünne, kontinuierliche, gleichförmige Schicht eines Spaltmaterials, welches integral an den inneren, zylindrischen Wänden des Behälters gebunden ist, auszeichnet.

Dieses Primärtarget ist zur Herstellung von Spaltprodukten beispielsweise aus Uran oder Plutonium in einem Kernreaktor und insbesondere zur Herstellung von Molybdän-99 in hohen Ausbeuten und mit hoher spezifischer Aktivität geeignet. Darüberhinaus ist das erfindungsgemäße Primärtarget einfach zu handhaben und Radioisotope können aus ihm leicht gewonnen werden.

Aufgabe der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Primärtargets, welches Uran als Spaltmaterial enthält.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man (a) ein uranhaltiges Material auf die inneren, zylindrischen Wände des Behälters durch Elektrolyse eines aus einer Anode, dem Behälter als Kathode und einem wässrigen, mindestens ein an Uran-235 angereichertem Uranyl Salz enthaltendem Elektrolytbad mit einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 8 bestehenden Systems

abscheidet, wobei man die Elektrolyse bei einer Temperatur von etwa 50 °C bis etwa 100 °C und mit einem Strom, welcher aufeinanderfolgend von etwa 0,3 auf etwa 0,6 auf etwa 0,9 Ampere periodisch wiederholt wird, durchführt und daß man (b) Ober- und Unterseite des Behälters verschließt.

Das erfindungsgemäße Primärtarget zeigt den Vorteil der Arbeitsweise mit Aluminiumschichtkörper, nämlich den guten Wärmeübergang, vermeidet jedoch deren Nachteile. Das Spaltmaterial wird als dünne Schicht an der inneren Oberfläche des zylindrischen Behälters anhaftend angebracht. Die geringe Dicke der Schicht, die in der Größenordnung von 25 µm liegen kann, und ihr inniger Kontakt mit dem Behälter haben einen guten Wärmeübergang von der Abscheidung zu dem Kühlmittel, welches mit der äußeren Oberfläche des Behälters in Kontakt steht; zur Folge.

Durch die Verwendung des zylindrischen Behälters liegt die Oberfläche des bestrahlten Materials für eine rasche und wirksame Auflösung in der Nachbestrahlungsphase des Verfahrens frei. Die Lösung für das Auflösen kann durch die Durchgangsöffnung in einem zur Auflösung des bestrahlten Materials benötigten Volumen eingeführt werden. Durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels kann die Abscheidung bei nur geringem An-

griff auf den Behälter selbst aufgelöst werden. Die größere, exponierte Oberfläche ergibt eine rasche Auflösung, die nur einige wenige Minuten betragen kann, daher wird Arbeitszeit gespart und der Verlust von Produkt durch radioaktiven Zerfall vermieden. Die erhaltene Lösung enthält eine unerhebliche Menge des aufgelösten Behälters, wodurch die nachfolgende chemische Verarbeitung beträchtlich erleichtert wird und komplizierte, anzuwendende Trennmethode möglich gemacht werden, die hoch reine Produkte ergeben.

Im folgenden wird das Primärtarget mit Bezug auf die Zeichnung beschrieben. In der Figur ist eine perspektivische Ansicht des Primärtargets 10, welches ein an Unter- und Oberseite geschlossener Behälter ist, dargestellt. Die Oberseite ist mit einer Durchgangsöffnung 12 ausgerüstet, die den Zutritt zu dem Inneren des Behälters ermöglicht. Die in der Zeichnung weggeschnittenen Abschnitte ermöglichen die Ansicht der Schicht vom Spaltmaterial 14, welche auf der Innenwand des Targets abgeschieden und hiermit integral verbunden ist. Die Schicht reicht von den Punkten 16 bis 18 auf einer vorbestimmte Länge längs der Innenwand des Behälters.

In der Praxis kann das Targetmaterial aus praktische jedem Metall oder jeder Legierung bestehen, an welche das Spaltmaterial gebunden und nachfolgend durch Säurebehandlung mit wenig oder keinem Angriff auf den Targetbehälter selbst chemisch entfernt werden kann. Beispielsweise kann das Primärtarget aus korrosions-^{festem} Stahl, Nickel, Nickellegierungen, Zirkonium^{oder} mit Zink beschichtetem Aluminium bestehen. Korrosionsfester Stahl wurde mit Erfolg als Targetmaterial verwendet und wird bevorzugt. Die Wände des Targetbehälters müssen glatt und frei von irgendwelchen Rissen oder Fehlern sein. Dies stellt einen innigen Kontakt des Spaltmaterials mit den Innenwänden des Behälters und einen optimalen Wärmeübergang zu dem Kühlungs-

mittel während der Exposition des Primärtargets gegenüber Strahlung sicher.

Sowohl die Ober- als auch die Unterseite des Primärtargets sind mit Verschlüssen aus korrosions-^{festem} Stahl abgedichtet, die in ihrer Lage verschweißt sind. Der obere Verschuß ist mit einer Durchgangsöffnung ausgerüstet, die zur Schaffung eines vollständig abgeschlossenen Systems sowohl während der Exposition in der Neutronenquelle als auch in den verschiedenen Stufen während der Abtrennung und Gewinnung der gewünschten Isotope verschlossen werden kann. Die Verschlüsse der Ober- und Unterseite einschließlich des Durchganges und der Schweißdichtungen müssen mindestens dieselbe Beschaffenheit wie die Wände des Behälters aufweisen, um einen sicheren Betrieb während der Bestrahlung und des nachfolgenden Verarbeitens sicherzustellen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird das Primärtarget aus angelassenem (hitzebehandeltem), nahtlosem Rohr aus korrosionsfestem Stahl von etwa 46 cm Länge und einem Außendurchmesser von 2,5 bis 5 cm und einer Wandstärke von etwa 0,76 mm bis etwa 2,5 mm hergestellt. Die Oberseite ist mit einer Durchgangsöffnung ausgerüstet, die den Zugang zu dem Inneren des Behälters ermöglicht. Die Durchgangsöffnung besteht vollständig aus Metall, vorzugsweise korrosions-^{festem} Stahl, und sie muß den während der Exposition des Primärtargets mit Neutronen erzeugten Drücken und Temperaturen widerstehen können. Es wurde gefunden, daß Temperaturen bis zu etwa 300 °C während der Bestrahlung erzeugt werden. Das Primärtarget sollte Temperaturen von mindestens etwa 500 °C für mindestens 1 Stunde aushalten können.

Wie später noch ~~näher~~ erläutert werden wird, enthält das Primärtarget eine vorbestimmte Menge an spaltbarem Material, das auf seiner Innenwand abgeschieden ist. In der Praxis wurde bei einem

46 cm-Primärtarget von 2,5 cm Durchmesser gefunden, daß ein Maximalwert von etwa 10000 Ci an Radioaktivität aus einer zylindrischen Uranbeschichtung mit einer Länge von 38 cm und einer Dicke von etwa 20 mg Uran pro cm^2 erzeugt werden können. Solche Abscheidungen wiegen etwa 7 bis ^{höchstens} etwa 10 g. Uranstärken bis zu etwa 50 mg/cm^2 wurden für Primärtargets derselben Größe ebenfalls angewandt, und es wurde berechnet, daß sie annähernd 25000 Ci Radioaktivität bezogen auf eine 38 cm-Beschichtung der Länge der Innenwand eines Rohres aus korrosions-^{festem} Stahl mit einem Außendurchmesser von 2,5 cm ergeben. Solche Abscheidungen wiegen etwa 18 bis etwa 25 g.

Weitere Aufgabe der Erfindung ist die Verwendung des Primärtargets zur Herstellung und Gewinnung von Spaltprodukten. Diese Verwendung zeichnet sich dadurch aus, daß das Primärtarget sowohl als Behälter für die Bestrahlung als auch die Auflösung dient. Hierdurch ist es möglich, die Bestrahlung und Auflösung des Spaltmaterials in demselben Behälter durchzuführen, ohne dieses Material zu einem getrennten, chemischen Reaktionsgefäß für die Auflösung zu überführen. Diese Verwendung ist insbesondere bei Anwendung von Uran als Spaltmaterial bevorzugt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Abscheidung des uranhaltigen Materials auf die Innenwände des Primärtargets durchgeführt. In der Praxis kann das uranhaltige Material als Uranmetall, Uranoxid oder in einer beliebigen anderen Form abgeschieden werden, solange nur eine haftende Bindung mit den Innenwänden des Targets ausgebildet wird. Es wurde gefunden, daß Uran elektrolytisch aus einem wäßrigen Elektrolytbad, welches an dem spaltbaren Isotop angereicherte Uransalze und chemische Zusatzstoffe enthält, abgeschieden werden kann. Die Stärke der Abscheidung kann bis zu 50 mg/cm^2 betragen. Bei der Behandlung bei 500°C während 1 Stunde oder

mehr in einer Stickstoffatmosphäre wurde gefunden, daß die Abscheidung ihre Haftung und ihre Unversehrtheit beibehielt, selbst wenn sie harten Vibrationen ausgesetzt wurde.

Wie zuvor beschrieben ist das bevorzugte Behältermaterial nahtloses Rohr aus korrosions-^{festem} Stahl in Längen bis zu 46 cm und Durchmessern von 2,5 bis 5 cm. Das Rohr sollte glatt, frei von irgendwelchen Rissen bzw. Fehlern sein und eine Stärke von etwa 0,76 mm bis etwa 2,5 mm besitzen. Vor der elektrolytischen Abscheidung muß das Rohr gründlich mit Säure gereinigt werden, um eine gute Bindung des Urans an dem rostfreien Stahl sicherzustellen. Dies kann in geeigneter Weise durch Verschließen von einem Ende des Rohres mit einem Gummistopfen, Füllen des Rohres mit 25 %iger Schwefelsäure bei etwa 95 °C und Stehenlassen für mindestens 20 Minuten durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann eine zweite Säurebehandlung angewandt werden.

Es wurde gefunden, daß die bevorzugte Methode zur Sicherstellung einer optimalen Bindung des Urans an dem Rohr darin besteht, zunächst eine dünne Schicht auf den Innenwänden des Rohres abzuscheiden. Dies ermöglicht die Beobachtung, um sicherzustellen, daß elektroplattiertes Uran an dem Rohr anhaftet und dient ferner dazu, das Eigengewicht von Uran-235 zu erhalten. In der Praxis kann die bei dieser Vorplattierungsstufe abgeschiedene Schicht entweder Uran-235 oder Uran-238 sein. Jedoch besteht die anschließend abgeschiedene, übrige Schicht aus Uran-235.

Das sowohl bei der Vorplattierungs- als auch bei der Plattierungsstufe angewandte Elektrolytbad ist eine wäßrige Lösung, die mindestens eine Uranylverbindung enthält, bei welcher Uran an Uran-235 angereichert wurde. Eine große Vielzahl von Uranylverbindungen können angewandt werden, sofern sie in Wasser löslich sind. Beispiele für Uranylverbindungen sind u. a. Uranylchlorid, Uranylformiat, Uranylnitrat, Uranyloxalat, Uranylsulfat. Der pH-Wert des Bades wird auf ein pH von etwa 4

bis etwa 9, besonders bevorzugt auf ein pH von 7,2, eingestellt.

Die Konzentration der Uranylverbindung in der Lösung ist nicht notwendigerweise von Einfluß, und sie kann in Abhängigkeit von der bei dem Elektroplattieren angewandten Zeit variieren. In der Praxis wurden jedoch optimale Ergebnisse mit einem Elektrolytbad erhalten, welches 0,042 molar/ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,125 molar an $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eingestellt auf einen pH-Wert von 7,2 war.

Nachdem das Rohr mit Säure behandelt wurde, wird es mit destilliertem Wasser gespült und in senkrechter Stellung in einem Wasserbad angeordnet. Dann wird eine Kohleanode in das Rohr eingesetzt, zentriert und in ihrer Stellung fixiert. Über dem äußeren Durchmesser des Targets wird eine elektrische Verbindung für die Kathode angebracht, und Anode und Kathode^{werden} mit einer Stromquelle verbunden. Der Elektrolyt wird in einer Menge von etwa 150 bis etwa 180 ml/h in das Rohr von der Unterseite eingeführt und strömt durch das Rohr und aus dem oberen Teil. Die Elektroplattierung wird bei einer konstanten Spannung von 1,5 Volt und bei einem Strom im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 1,0 Ampere durchgeführt. Obwohl die Elektroplattierung bei Temperaturen im Bereich von etwa 50 ° bis etwa 100 °C durchgeführt werden kann, wird es vorgezogen, im höheren Temperaturbereich zu arbeiten. Wenn der das Rohr umgebende Wassermantel auf 93 °C \pm 1 °C gehalten wird, wird in der Praxis eine ausgezeichnete Vorplattierung in einer Stunde bei einem Strom von 0,9 Ampere erhalten. Nach dem Abschluß der Vorplattierung wird das Target aus dem Wasserbad entfernt, gespült, getrocknet und gewogen. Das vorplattierte Target kann unbegrenzt aufbewahrt werden. Die Endplattierung des Urans wird in ähnlicher Weise unter Verwendung derselben, in der Vorplattierungsstufe eingesetzten Apparatur durchgeführt. Bei dem Einsetzen und dem Entfernen der Kohleanode muß Sorge getragen werden,

die plattierte Oberfläche nicht zu beschädigen. Wenn die Badtemperatur $93^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ erreicht, wird das Elektroplattieren bei einem Strom von 0,3 Ampere begonnen. Um die Bläschenbildung auf ein Minimum herabzusetzen und eine gute Bindung zu erzielen, wird der Strom in Intervallen von 15 min periodisch wiederholt, wobei mit 0,3 Ampere für 15 min begonnen wird, der Strom dann auf 0,6 Ampere für die nächsten 15 min erhöht wird und dann auf 0,9 Ampere für 15 min. Der Zyklus wird dann beginnend mit 0,3 Ampere wiederholt. Das Elektroplattieren wird für eine Dauer von annähernd 9 Stunden fortgeführt. Danach wird das Target aus dem Bad entfernt, gewaschen und mit heißer Preßluft getrocknet.

Jedes Ende des Rohres wird in konzentrierte Salpetersäure bei 35°C bis zu einer Tiefe von etwa 3,8 cm für einige wenige Minuten eingetaucht. Dies entfernt die Uranabscheidung an den Enden des Rohres, wobei annähernd 38 cm an plattierter Fläche übrig bleiben. Nach dem Waschen und Trocknen wird das Target in einem Ofen 1 Stunde auf 500°C unter einem Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, erhitzt. Das Target wird dann an beiden Enden durch Anschweißen eines oberen und unteren Verschlusses an das Rohr verschlossen.

Nachdem das die Uranabscheidung enthaltende Primärtarget verschlossen und sorgfältig auf Leckstellen untersucht worden ist, ist es für das Einsetzen in den Kernreaktor fertig. Das Primärtarget wird dann in an sich bekannter Weise unter Anwendung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen und Kontrollen bestrahlt. Nach etwa 100 - 200 stündiger Bestrahlung wird das Target aus dem Reaktor entnommen und zu der Verarbeitungsstätte für die Abtrennung und Verarbeitung der Spaltprodukte überführt.

Obwohl das Verfahren der Elektroplattierung gemäß der Erfindung insbesondere auf die Herstellung von Primärtargets mit zylindrischen Konfigurationen anwendbar ist, kann es eben-

falls auf die Elektroplattierung von Uran auf Metalle von anderen Formen angewandt werden. Beispielsweise können Flachbleche aus korrosions-^{festem} Stahl oder anderen Metallen mit Uran nach dem Verfahren plattiert werden.

Es können gegebenenfalls auch andere Methoden angewandt werden, um Spaltmaterial, d. h. Uran oder Plutonium, auf die Innenwände des Behälters abzuscheiden. Beispielsweise kann das Metall auf Metalloberflächen nach bekannten Arbeitsweisen zerstäubt, ionenplattiert oder verdampft werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

Im folgenden wird die Herstellung des Primärtargets beschrieben. Ein 46 cm langes Rohr mit einem Außendurchmesser von 2,5 cm aus hitzebehandeltem, nahtlosem Rohr aus korrosions-^{festem} Stahl (No. 304/Norm MIL-T-8504A) wurde in Schwefelsäurelösung gereinigt und gewaschen. Zu 93 % an ²³⁵U angereichertes Uran wurde auf einer Länge von 38 cm innerhalb der Kapsel in Form eines gleichförmigen, dünnen Films aus Uranoxid elektroplattiert. Das Elektroplattieren wurde durchgeführt, indem zunächst ein dünner Film aus Uran auf die innere Oberfläche des Rohres aus einem wässrigen Bad, welches 0,042 molar an Uranyl-nitrat und 0,125 molar an Ammoniumoxalat war und wobei der pH-Wert auf 7,2 mittels NH₄OH eingestellt worden war, vorplattiert^{wurde}. Die Elektroabscheidung wurde 60 min bei einem Strom von 0,9 Ampere und 1,5 Volt und bei einer Temperatur von 93 ± 1 °C durchgeführt. Danach wurde der Zylinder aus der Plattierungsanordnung entfernt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die endgültige Uranabscheidung wurde aus einem gleichartigen Elektrolytbad durchgeführt, wie es in der Vorplattierungsstufe eingesetzt wurde. Die angewandte Temperatur betrug 93 ± 1 °C und die feststehende Spannung 1,5 Volt. Der Strom wur-

de mittels eines Zeitmechanismus beginnend mit 0,3 Ampere, 0,6 Ampere, dann 0,9 Ampere, dann 0,3 Ampere usw. für jeweils 15 min periodisch wiederholt. Der Elektrolyt wurde durch den Zylinder mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 ml/h zirkuliert. Die Elektroabscheidungs menge betrug annähernd 1,2 g Uranoxid/h. Nach 8 Stunden wurde der Zylinder aus der Plattierungsanordnung entfernt, gewaschen und getrocknet. Die Enden des Zylinders wurden in Salpetersäure zur Entfernung von etwa 3,8 cm der Uranabscheidung eingetaucht, um eine annähernde Länge von 38 cm Uranabscheidung in dem Rohr zu erhalten. Die erhaltene Filmstärke betrug $20 \text{ mg } ^{235}\text{U}/\text{cm}^2$ der Rohroberfläche bei einer Gesamtabscheidung von $7 \text{ g } ^{235}\text{U}$. Die Gesamturanmasse wurde gravimetrisch bestimmt. Das plattierte Rohr wurde dann bei 500°C in Stickstoff behandelt. Die Haftung des Filmes wurde in einem Schütteltest geprüft. Der Film blieb trotz der periodischen Temperaturführung zwischen Raumtemperatur und 500°C haftend, wobei die letztgenannte Temperatur weit oberhalb der erwarteten Bestrahlungstemperatur von 330°C liegt. Mit Uran plattierte Rohre wurden periodisch in ihrer Temperatur geführt und ^{ge-}schüttelt, wobei weniger als 1 % des Films als lose Pulverteilchen auftraten.

Die zwei Endkappen des Rohres wurden in ihrer Lage unter Ar-He Lichtbogen geschweißt. Die im Gesenk geschmiedeten Fittings, welche den Kapselverschluß und die Eintrittsdurchgangsöffnung bilden, bestehen aus korrosions-^{festem} Stahl No. 316 S/S. Der maximal zulässige Innenarbeitsdruck beträgt 63 at (ASME Norm für Nuklearbehälter Klasse B bei 340°C).

Der plattierte Behälter wurde dann mit etwa 1 at Helium gefüllt, verschlossen und dann mit einem Lecknachweisgerät vom Massenspektrometer-Typ auf Undichtigkeit untersucht. Das maximal zulässige Leck beträgt $10^{-8} \text{ Ncm}^3/\text{sec}$. Die Unversehrtheit des Dichtungsstopfens aus korrosions-^{festem} Stahl (und der Schweißungen) wurde bei 300°C bis zu 250 Stunden und bei Kurzzeituntersuchungen bei 500°C und ebenfalls in dem 214stündigen Target-

experiment unter Instrumenteneinsatz, während dessen das Strahlung nachweisende System keinen Primärkapselverlust anzeigte, nachgewiesen.

Beispiel II

Im folgenden wird die Bestrahlung und Gewinnung von Molybdän-99 beschrieben.

Die angewandte Reaktorbestrahlungsanordnung bestand aus einer Uran-235 enthaltenden, abgeschlossenen Primärkapsel, welche in einem dichtsitzenden Sekundärbehälter eingeschlossen war. In der Primärkapsel erzeugte Wärme wurde durch den engen Gasspalt zwischen ihr und dem Sekundärbehälter geleitet. An der Ober- und Unterseite des Sekundärbehälters eintretende Gasleitungen ermöglichten es, eine Heliumatmosphäre und einen langsamen, zu der auf der Reaktorbrücke angeordneten Überwachungseinrichtung zu führenden Gasdurchtritt herzustellen. Der Druck, die Strömungsrate und die Radioaktivität des Gases wurden überwacht. Das Austrittsgas wurde vor dem Abblasen in die Ausblasleitung des Reaktorgebäudes über ein magnetgesteuertes Abschließventil filtriert. Der Sekundärbehälter wurde in einem Tragrohr innerhalb des Reaktorkern zentriert und durch das in dem so gebildeten Kreisring fließende Primärwasser gekühlt. Die Anordnung war so ausgelegt, daß sie etwa 400 Ci ⁹⁹Mo bei der Entnahme aus dem Reaktor enthielt.

Die wie im Beispiel I hergestellte Kapsel des Primärtargets wurde dann in einer Sekundärkapsel untergebracht, welche aus Rohr aus korrosions-^{festem}Stahl Nr. 304 für sanitäre Zwecke hergestellt worden war. Zur Erleichterung der Anordnung und um sicherzustellen, daß die Anordnung nicht in dem Wasser schwimmt, wurde ein Bleigewicht angebracht. Zwei Gasleitungen (6,4 mm und 3,2 mm Außendurchmesser aus korrosions-^{festem}Stahl No. 304 S/S) wurden vorgesehen, eine in der oberen Kappe und eine in der Nähe des un-

teren Endes der Kapsel. Diese Leitungen lieferten das Heliumgas, welches als Wärmeübertragungsmedium zwischen dem Primärbehälter und dem Sekundärbehälter diente und erforderlich war, um die Temperatur des Primärtargets auf den Auslegungswert von 330 °C zu begrenzen.

Die obere Endkappe bestand aus korrosions-^{festem} Stahl "CAJON", Typ VCO, an den Kapselboden^{nach dem} TIG-Verfahren geschweißt. Diese Verbindung entstand mittels eines O-Ringes aus silberplattiertem, korrosions^{festem}-Stahl für die Abdichtung. Der O-Ring wurde nach der Benutzung entfernt. Alle Schweißungen und Durchbrechungen in dem Körper der Sekundärkapsel wurden mittels Helium Leckgeprüft.

Die die Kapsel des Primärtargets enthaltende Sekundärkapsel wurde in einem Kernhalterungsrohr angeordnet. Dieses Rohr aus Aluminium (No. 6061) lieferte den Spalt von 6,4 mm, der für die gewünschte Kühlwassergeschwindigkeit von 1 m/sec hinter der Sekundärkapsel erforderlich war. Es wurde primäres Reaktor-kühlwasser mit normaler Schwerkraftströmung verwendet. Messungen in einem Probestand zeigten, daß mindestens 1,2 m/sec erreicht wurden.

Das den Sekundärbehälter und das Primärtarget enthaltende Halterungsrohr wurde dann in einen Kernreaktor abgesetzt und bei einem Neutronenfluß von 3×10^{13} n/cm²sec während 100 Stunden bestrahlt. Danach wurde das Primärtarget in eine Einrichtung mit heißen Zellen gebracht, der Fitting vom Gesenk-Typ wurde geöffnet, und das Primärtarget mit einer selbstabdichtenden Eintrittsdurchgangsöffnung verbunden. Das Uranoxid wurde aufgelöst, indem durch die Durchgangsöffnung ein Gemisch von 15 ccm konzentrierter H₂SO₄ und 60 ccm 10 prozentigem H₂O₂ eingeführt wurden. Eventuelle abgegebene Gase in dem Primärtarget

wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Die Lösung der gemischten Spaltprodukte wurde durch eine Säule (1cm x 5cm) zur Adsorption von ^{99}Mo geleitet, welche 2 ccm mit Silber beschichtete Holzkohle mit einer Korngröße entsprechend einer Maschenweite von 0,84 bis 0,30 mm und 2 ccm Holzkohle enthielt. Die Säule wurde mit 60 ccm verdünnter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser nacheinander gewaschen. Das in der Säule zurückgehaltene ^{99}Mo wurde mit 40 ccm 0,2M NaOH eluiert. Das Elutionsmittel wurde durch eine weitere Reinigungssäule geschickt, welche 2 ccm silberbeschichtete Holzkohle im oberen Teil der Säule und 2 ccm Zirkonphosphat im unteren Teil enthielt. Zu der so erhaltenen ^{99}Mo -Produktlösung wurden 5 ccm HCl hinzugegeben, um die ^{99}Mo -Lösung in eine isotonische Salzlösung zu überführen. Die Lösung enthielt etwa 100 Ci ^{99}Mo . Ein Anteil von 0,1 ccm der isotonischen Salzlösung von ^{99}Mo wurde auf eine Woelm-Aluminiumoxidsäule (0,6 x 3 cm) gegeben, und die Säule mit isotonischer Salzlösung gewaschen. Die Adsorption von ^{99}Mo war $>99,999\%$. Nach dem Aufbau des $^{99}\text{Tc}^m$ in der Säule wurde dieses mit 10 ccm isotonischer Salzlösung eluiert, wobei $>90\%$ Prozent gewonnen wurden. Der ^{99}Mo -Gehalt in dem $^{99}\text{Tc}^m$ -Elutionsmittel lag in der Größenordnung von $10^{-4}\%$. Es wurden keine anderen radioaktiven Verunreinigungen weder mittels GeLi- noch NaI (Tl)-Kristall in Verbindung mit einem Gamma-Strahlungsanalysator festgestellt. Der Aluminiumoxid-durchbruch in dem $^{99}\text{Tc}^m$ -Elutionsmittel war sehr klein, nämlich <1 ppm. Der Gesamtgehalt an Schwermetall war <1 ppm.

Patentansprüche:

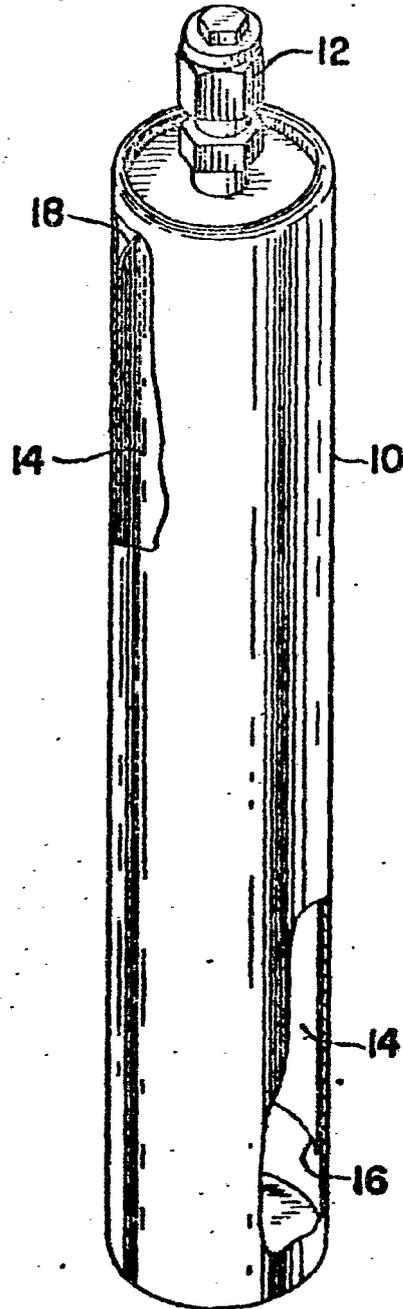
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Primärtarget für die Herstellung von Spaltprodukten in einem Kernreaktor, g e k e n n z e i c h n e t durch (a) einen an seiner Ober- und Unterseite verschlossenen, kapselförmigen, zylindrischen Metallbehälter, (b) eine den Zutritt zum Inneren des Behälters ermöglichende Durchgangsöffnung und (c) eine dünne, kontinuierliche, gleichförmige Schicht eines Spaltmaterials, welches integral an den inneren, zylindrischen Wänden des Behälters gebunden ist.
2. Primärtarget nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch einen Behälter aus korrosionsfestem Stahl.
3. Primärtarget nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch Plutonium als Spaltmaterial.
4. Primärtarget nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch Uran als Spaltmaterial.
5. Primärtarget nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch Uranoxid als Spaltmaterial.
6. Primärtarget nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch Uranmetall als Spaltmaterial.
7. Primärtarget nach Anspruch 4, g e k e n n z e i c h n e t durch Uran in einer Stärke von bis zu 50 mg/cm^2 .
8. Primärtarget nach Anspruch 5, g e k e n n z e i c h n e t durch ein Gesamtgewicht an Uranoxid bis zu 25 g.

9. Verfahren zur Herstellung des Primärtargets nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man (a) ein uranhaltiges Material auf die inneren, zylindrischen Wände des Behälters durch Elektrolyse eines aus einer Anode, dem Behälter als Kathode und einem wäßrigen, mindestens ein an Uran-235 angereichertem Uranylsalz enthaltendem Elektrolytbad mit einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 8 bestehenden Systems abscheidet, wobei man die Elektrolyse bei einer Temperatur von etwa 50°C bis etwa 100°C bei einer Spannung von etwa 1,5 Volt und mit einem Strom, welcher aufeinanderfolgend von etwa 0,3 auf etwa 0,6 auf etwa 0,9 Ampere periodisch wiederholt wird, durchführt, und daß man (b) Ober- und Unterseite des Behälters verschließt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Uranyl Nitrat als Uranylsalz verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Uranyl Sulfat als Uranylsalz verwendet.
12. Verwendung des Primärtargets nach Anspruch 1 für die Bestrahlung und Auflösung des Spaltmaterials.

20
Leerseite

21g 21-11 AT: 23.12.1971 VT: 29.6.1972



209827/0738

ORIGINAL INSPECTED