

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

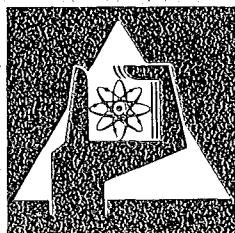
Dezember 1975

KFK 2227

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

**Zur Bestimmung der Zusammensetzung verschiedener
Corium-Schmelzen**

H. Schneider, Ch. Gosgnach



**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

KFK 2227

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

Zur Bestimmung der Zusammensetzung verschiedener Corium-Schmelzen

H.Schneider, Ch.Gosgnach

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es werden Bestimmungsmethoden für Kohlenstoff, Sauerstoff und die metallischen Bestandteile von Coriumschmelzen: Fe, Cr, Ni, U, Zr neben den vom Tiegelmaterial bzw. den Elektroden stammenden Elementen mitgeteilt. Für die Bestimmung der metallischen Elemente in Gegenwart geringer Mengen Thorium werden zwei verschiedene Methoden beschrieben. Bei beiden erfolgt die Bestimmung über die Messung der Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung der einzelnen Elemente in Lösung. Bei der zuerst beschriebenen Methode handelt es sich um eine Mikromethode, bei der als Lösungsmittel Borax verwendet wird, bei der zweiten Methode werden wässrige Lösungen nach Durchführung eines kombinierten Löse-Aufschlussverfahrens zur Messung eingesetzt. Für die Bestimmung der metallischen Bestandteile in Gegenwart von Wolfram oder Tantal wird ein Löseverfahren unter Verwendung von HF-HNO₃ beschrieben. Die Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgt auch hier über die Messung der Intensität ihrer Röntgenfluoreszenzstrahlung. Es werden Angaben über die Reproduzierbarkeiten gemacht und Analysenergebnisse mitgeteilt.

On the determination of the composition of various corium-melts

Abstract

Methods are given for the determination of carbon, oxygen and the metallic components of corium melts, Fe, Cr, Ni, U, Zr in presence of elements coming from crucible and electrode materials. For the determination of metallic elements in presence of thorium two different methods are described. In both cases the intensity of the X-ray-fluorescence radiation is measured in solution. The first method describes a micro-method and uses borax as solvent. The second method uses the hydrous solution after carrying out a combined solving-fusion procedure for measurement. For the determination of metallic components in presence of W or Ta, a solvent procedure is described using fluoric and nitric acid as solvents. The determination of the elements is also carried out by measurement of their X-ray intensity. Data on reproducibility and some results are given.

| <u>Inhaltsverzeichnis</u> | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Bestimmung der metallischen Bestandteile | 1 |
| 2.1 Auswahl der Methode | 1 |
| 2.2 Bestimmung der metallischen Gehalte in Gegenwart geringer Mengen Thorium | 2 |
| 2.2.1 Durchführung der Corium-Analysen mit Hilfe der Boraxscheibenmethode | 3 |
| 2.2.2 Analyse der Coriumproben mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie nach Anwendung eines kombinierten Löse- Aufschlussverfahrens | 5 |
| 2.3 Bestimmung der metallischen Gehalte in Gegenwart von Wolfram oder Tantal | 9 |
| 3. Die Bestimmung des Kohlenstoffs | 12 |
| 4. Die Bestimmung des Sauerstoffs | 12 |
| 5. Diskussion der Ergebnisse | 13 |
| Literatur | 14 |

Als Manuskript eingereicht am 14.11.1975

1. Einleitung

Im Rahmen des Projektes Nukleare Sicherheit werden innerhalb des Unterprojektes Coreschmelzen von LWR Schmelzversuche mit den drei Komponenten Brennstoff, Hüll- und Strukturmaterial durchgeführt. Dies sind bei den Leichtwasserreaktoren UO_2 als Brennstoff, Zircaloy als Hüllrohrmaterial und Stahl als Strukturwerkstoff. Dabei geht man von zwei Modellmischungen aus, und zwar von "Corium A" und von "Corium E", wobei sich diese Mischungen hauptsächlich im Stahlanteil unterscheiden. Bei "Corium A" wird der Stahlanteil hauptsächlich durch die Brennelement-Trageplatte bestimmt. Bei weiter fortschreitendem Schmelzprozess werden auch die Reaktorcoreeinbauten miteingefasst ("Corium E") /1/:

| | Gew.% Stahl | Gew.% UO_2 | Gew.% Zircaloy |
|----------|-------------|--------------|----------------|
| Corium A | 17 | 65 | 18 |
| Corium E | 55 | 35 | 10 |

Es werden mit diesen beiden Corium-Sorten Schmelzversuche unter unterschiedlichen Bedingungen, vor allem auch in unterschiedlicher Atmosphäre durchgeführt /2/. Es muss nun die Zusammensetzung der so erhaltenen Corium-Schmelzen bestimmt werden, da nur ein Vergleich der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials mit der Zusammensetzung der Schmelze Rückschlüsse auf die während der unterschiedlichen Schmelzprozesse erfolgten Veränderungen erlaubt. Dabei kommt neben der Kenntnis der Gehalte an metallischen Bestandteilen und Kohlenstoff dem Gehalt an Sauerstoff besondere Bedeutung zu.

Im folgenden soll nun auf die Bestimmung der metallischen Bestandteile, des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs näher eingegangen werden.

2. Bestimmung der metallischen Bestandteile

2.1 Auswahl der Methode

In den Corium-Schmelzen ist es erforderlich, neben den Stahlbestandteilen Fe, Cr und Ni auch Uran und Zirkon zu bestimmen. Ausserdem gelangt während des Schmelzvorgangs mitunter Tiegelmateriale oder Material der Elektroden in die Schmelze, so dass es auch erforderlich werden kann,

Elemente wie Thorium, Wolfram oder Tantal bestimmen zu müssen. Nach konventionellen Methoden ist eine Bestimmung der einzelnen Elemente nicht nur sehr zeitraubend, sondern es wäre auch für die Bestimmung jedes einzelnen Elementes eine gesonderte Einwaage erforderlich. Dies ist bei Vorliegen einer begrenzten Probenmenge (<1 g) nicht durchführbar. Ausserdem muss das Material nicht homogen sein. Es ist daher anzustreben, möglichst alle metallischen Bestandteile aus einer Einwaage zu bestimmen. Dies ist z.B. mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie möglich, wenn es gelingt, eine definierte Lösung des Materials herzustellen. Es kann sich dabei um eine feste Lösung z.B. in Borax oder um eine wässrige Lösung mit definiertem Chemikaliengehalt handeln.

Das anzuwendende Löseverfahren hängt von der Zusammensetzung des Materials bzw. von den während des Schmelzprozesses in die Schmelze gelangten Elementen ab. Bei der Herstellung der Corium-Schmelzen in ThO_2 -Tiegeln ist der Thoriumanteil in der Schmelze gering. Bei Verwendung von TaC-Tiegeln bzw. bei Verwendung von Wolfram-Elektroden gelangen mitunter sehr grosse Mengen an Tantal bzw. Wolfram in die Schmelze.

Im folgenden wird nun zuerst auf die Analyse von Coriumproben eingegangen, die in ThO_2 -Tiegeln erschmolzen wurden und anschliessend wird ein Löseverfahren für Ta- und W-haltige Coriumproben beschrieben.

2.2 Bestimmung der metallischen Gehalte in Gegenwart geringer Mengen Thorium

Wir haben die Analyse dieser Coriumproben zuerst mit Hilfe einer Boraxscheibenmethode, bei der mit Abnahmen entsprechend max. 2 mg Einwaage gearbeitet wird, durchgeführt /2/. Da sich Messungenauigkeiten bei der Bestimmung hochprozentiger Anteile bei Einsatz sehr geringer Substanzmengen sehr stark auswirken, haben wir anschliessend ein kombiniertes Löse-Aufschlussverfahren entwickelt und die so erhaltenen Lösungen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie analysiert. Nachfolgend soll über beide Methoden berichtet werden, wobei auf das letztere Verfahren näher eingegangen wird.

2.2.1 Durchführung der Corium-Analysen mit Hilfe der Boraxscheiben-
methode

Die Boraxscheibenmethode beim Einsatz geringer Substanzmengen ist an oben zitiertes Stelle ausführlich beschrieben. Wir haben sie angewandt, da wir bei dem langandauernden Löseprozess der Coriumproben mit Schwefelsäure und Salpetersäure keine konstanten Chemikalienkonzentrationen vorliegen hatten und daher die Lösungen nicht direkt messen konnten. Im einzelnen sind wir wie folgt vorgegangen:

Einwaagen von ca. 0,5 g Corium wurden in 200 ml H_2SO_4 1+1 unter wiederholter Zugabe von HNO_3 gelöst (Die grosse Säuremenge ist erforderlich, da Zirkon zum Hydrolisieren neigt). Der Lösevorgang dauert viele Stunden und in vielen Fällen war es nicht möglich, die Probe vollständig zu lösen. Der ungelöste Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat in einem Messkolben auf 500 ml aufgefüllt. Davon wurde 1 ml mit einer sehr fein unterteilten Stechpipette abgenommen und in einem Platintiegel (Geräteplatin II) Gr.105 bis zur Trockene abgenebelt und anschliessend mit 1 g wasserfreiem Borax p.a. aufgeschmolzen. Die erhaltene Scheibe wurde anschliessend zur Messung eingesetzt.

Der abfiltrierte unlösliche Rückstand wurde in einem Platintiegel verascht, die ausgefallene Kieselsäure mit Flußsäure verflüchtigt und von dem noch verbleibenden Rückstand von einer Einwaage von ca. 2 mg auch eine Boraxscheibe hergestellt. Die Messung der Boraxscheiben erfolgte bei einer Anregung mit 2 kW unter folgenden Messbedingungen:

| Element | Messlinie | Röhre | Vakuum/Luft | Detektor | Zählzeit |
|---------|--------------|-------|-------------|----------|----------|
| Fe | K α | Au | Luft | FlC | 1 min |
| Cr | K α | AU | Luft | FlC | 1 min |
| Ni | K α | AU | Luft | SZ | 1 min |
| U | L α 1 | Cr | Luft | SZ | 40 sec |
| Zr | K α | AU | Luft | SZ | 40 sec |
| Th | L α 1 | Cr | Luft | SZ | 1 min |

Nachfolgend als Beispiele zwei Analysenergebnisse:

| | Ausgangsmaterial Corium E | geschmolzen unter Argon ThO ₂ -Tiegel | davon im Rückstand |
|------|---------------------------|--|--------------------|
| % Fe | 37,6 | 52,7 | |
| % Cr | 10,1 | 13,5 | |
| % Ni | 6,1 | 7,8 | |
| % U | 29,7 | 20,2 | |
| % Zr | 10,9 | 6,8 | 0,2 |
| % Th | - | 1,9 | 1,1 |
| % O | 4,51/4,52 | 0,15/0,13 | |
| % C | 0,03/0,04 | 0,12/0,12 | |

Summiert man die erhaltenen Gehalte, so sieht man, dass man im Falle des Ausgangsmaterials auf 99%, im Falle der unter Argon geschmolzenen Probe auf ca. 103% kommt. Es ist natürlich nicht ideal für die Bestimmung von Hauptbestandteilen eine Methode mit einer sehr geringen Einwaage anzuwenden, da der Fehler der Methode in einem solchen Fall multipliziert wird. Ein Abnahmefehler von 0,01 ml verursacht z.B. bereits einen Fehler von 1%.

Ausserdem haben wir für verschiedene Elemente die Reproduzierbarkeit bestimmt und folgende Werte gefunden:

| | |
|----|---------------|
| Fe | 32,6 ± 0,5 % |
| Cr | 8,7 ± 0,35 % |
| Ni | 9,3 ± 0,6 % |
| Zr | 8,0 ± 0,8 % |
| U | 30,0 ± 1,4 %. |

Eine weitere Fehlerquelle liegt darin, dass bei unterschiedlich langem Aufschmelzen im Platintiegel während des Schmelzvorganges unterschiedlich viel Gold aus dem Tiegel herausgelöst werden kann.⁺⁾ Die Thorium L α 1-Linie fällt mit der Gold Ly 5 zusammen und auch in unmittelbarer Nähe der Uran-Messlinie liegt eine Goldlinie 1.Ordnung, so dass die Messwerte von Thorium und Uran unkontrollierbar verfälscht werden können.

^{+) Geräteplatin II enthält 95% Pt und 5% Au}

2.2.2 Analyse der Coriumproben mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie nach Anwendung eines kombinierten Löse-Aufschlussverfahrens

Da die bei Anwendung der Boraxscheibenmethode erreichte Analysengenauigkeit vom chemisch-analytischen Standpunkt aus nicht ganz befriedigend war, wurden Versuche durchgeführt, die Coriumproben in wässriger Lösung zu messen. Da bereits bei Anwendung der Boraxscheibenmethode festgestellt worden war, dass es nicht möglich ist, das Material durch Behandeln mit Säuren vollständig in Lösung zu bringen, musste ein zusätzliches Aufschlussverfahren angewendet werden. Dabei musste beachtet werden, dass die Chemikalienkonzentration möglichst reproduzierbar eingehalten werden konnte, da durch unterschiedliche Chemikalienkonzentrationen die Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung unterschiedlich stark geschwächt wird. Es wurde daher Schwefelsäure als in wässriger Lösung nichtflüchtige Säure zum Lösen des Materials eingesetzt. Man ist in diesem Fall nicht an genau begrenzte Lösezeiten gebunden, wie es bei Verwendung von z.B. Salpetersäure oder Salzsäure der Fall ist. Als Aufschluss wurde ein Bisulfataufschluss in Betracht gezogen. Dabei war einerseits zu beachten, dass Zirkon mit Kaliumsulfat schwerlösliche Doppelsulfate bildet und andererseits stellte sich die Frage, ob es möglich ist, bei Einsatz eines Aufschlusses die Chemikalienkonzentration der zu messenden Lösung ausreichend reproduzierbar einhalten zu können. Bei der Durchführung eines Bisulfatausschlusses entweicht stets SO_3 in nicht reproduzierbarer Menge. Wir haben daher mit relativ stark schwefelsauren Lösungen gearbeitet (100 ml H_2SO_4 konz/250 ml) in der Annahme, dass sich bei einem so hohen Sulfatanteil geringe Schwankungen in der Konzentration infolge unterschiedlicher Verluste an SO_3 während des Aufschlusses auf die Fluoreszenzintensität nicht mehr merklich auswirken, was eine experimentelle Überprüfung bestätigte. Eine hohe Säurekonzentration war auch zur Vermeidung des Hydrolisierens von Zirkon erforderlich. Zur Vermeidung schwerlöslicher K-Zr-Sulfate wurde als Aufschlussmittel nicht das übliche Kaliumpyrosulfat verwendet, sondern Na-Bisulfat.

Arbeitsvorschrift:

0,5 g zerkleinertes Material wird in einem Becherglas in 200 ml H_2SO_4 1+1 unter gelegentlichem Verdünnen mit H_2O dest. gelöst. Sobald

sich nichts mehr löst, wird der ungelöst verbliebene Rückstand über ein Rotbandfilter abfiltriert. Die Säurekonzentration der Lösung darf nicht zu hoch sein (max. 1+1), da sonst das Filter zerstört wird. Es empfiehlt sich daher, vor dem Abfiltrieren auf alle Fälle etwas mit H_2O dest. zu verdünnen. Der Niederschlag wird gut mit heissem dest. H_2O , das mit einem Tropfen H_2SO_4 angesäuert ist, ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird in einem geräumigen Porzellantiegel verascht und anschliessend mit 25 g $NaHSO_4$, das vorher durch Aufschmelzen in einem Porzellantiegel entwässert worden war, aufgeschlossen (Wird die Entwässerung nicht vorher durchgeführt, so sind Probenverluste infolge Sprühens kaum vermeidbar). Dem Filtrat werden 2 ml H_2O_2 zugesetzt (wird die Lösung nicht oxidiert, so bildet sich nach Zugabe der Bisulfatschmelze ein schwerlöslicher Niederschlag), der Überschuss an H_2O_2 verkocht und das Filtrat etwas eingeeengt. Nach beendetem Aufschluss wird der erkaltete Schmelzkuchen im Filtrat in Lösung gebracht und dieses nach Klarkochen in einem 250 ml Messkolben übergespült und aufgefüllt. Diese Lösungen werden anschliessend in Kunststoffküvetten mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer unter folgenden Messbedingungen gemessen:

| Element | Röhre | Anregung | Messlinie | Detektor | Zählzeit | Kollimator |
|---------|-------|-------------|-----------|----------|----------|------------|
| Fe | Au | 50 kV/16 mA | Ka | F1 + S | 20 sec | fein |
| Cr | Au | 50 " /16 " | Ka | F1 + S | 1 min | grob |
| Ni | Au | 50 " /16 " | Ka | F1 + S | 20 sec | fein |
| U | Cr | 40 " /14 " | La 1 | F1' + S | 40 sec | fein |
| Zr | Cr | 40 " /14 " | Ka | F1 + S | 40 sec | fein |
| Th | Cr | 40 " /14 " | La 1 | F1 + S | 40 sec | fein |

Anmerkung: Evtl. ausgefallene Kieselsäure wurde vor der Messung über ein trockenes Filter abfiltriert

Aufstellung der Eichkurven:

Für die Aufstellung der Eichkurven wurden acht Eichmischungen mit unterschiedlichen Gehalten an den zu bestimmenden Elementen in den zu erwartenden Konzentrationsbereichen, wie in der Arbeitsvorschrift be-

schrieben, gelöst und gemessen. Die Elemente Fe, Cr, Ni und Zr wurden in metallischer Form eingewogen, Uran und Thorium als Oxide. Die unter den obenangeführten Bedingungen gemessenen Intensitäten wurden gegen die jeweilig eingesetzte Menge aufgetragen. Die sich so ergebenden Kurven waren in allen Fällen Geraden.

Da sich in der Nähe der Messlinie Zr, $K\alpha$ eine Uran-Linie Lb 6 erster Ordnung befindet, wurde überprüft, ob durch gleichzeitig anwesendes Uran die Zirkonintensität verfälscht wird. Es zeigte sich, dass dies erst bei Urankonzentrationen über 50% der Fall ist. Die Beeinflussung wurde gemessen und bei der späteren Messung der Proben berücksichtigt.

Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze der Methode:

Mit Hilfe von Modellösungen wurde die Reproduzierbarkeit der Methode in Hinblick auf die Elemente Fe, Cr, Ni, U und Zr überprüft und aus jeweils fünf Messwerten folgende Standardabweichungen errechnet:

| | |
|-----|-------------|
| Fe: | 30% ± 0,5 % |
| Cr: | 10% ± 0,28% |
| Ni: | 10% ± 0,15% |
| Zr: | 10% ± 0,2 % |
| U: | 30% ± 0,36% |

Die Nachweisgrenzen wurden aus der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes bestimmt. Aus fünf Messwerten ergaben sich folgende Nachweisgrenzen:

Fe = 0,3%, Cr = 0,2%, Ni = 0,05%, Zr = 0,25%, U = 0,6%, Th = 0,66%.

Ergebnisse:

Unter Anwendung der beschriebenen Methode wurden zahlreiche Corium-Proben untersucht und bei Parallelbestimmungen z.B. folgende Werte gefunden:

Corium E teilweise oxidiert (Zircaloy als ZrO_2 eingesetzt) Lichtbogen geschmolzen:

| | S c h m e l z e | |
|------|-----------------|-------------|
| | innen | aussen |
| % Fe | 71,9 / 70,1 | 1,5 / 1,0 |
| % Cr | 15,3 / 15,4 | 2,3 / 2,2 |
| % Ni | 10,7 / 10,8 | 0,2 / 0,2 |
| % U | < 0,6 | 61,6 / 61,8 |
| % Zr | < 0,25 | 20,2 / 20,2 |
| % O | 0,2 - 0,4 | 13,5 - 15,0 |
| % C | < 0,05 / 0,02 | < 0,01 |

Corium A Lichtbogen geschmolzen:

| | S c h m e l z e | |
|------|-----------------|-------------|
| | innen | aussen |
| % Fe | 27,2 / 26,3 | 2,0 / 2,0 |
| % Cr | 6,3 / 6,2 | 0,6 / 0,6 |
| % Ni | 4,2 / 4,1 | 0,4 / 0,1 |
| % U | 44,9 / 45,4 | 67,2 / 66,5 |
| % Zr | 16,2 / 16,1 | 17,6 / 17,6 |
| % O | 1,0 - 2,0 | 11,8 - 12,3 |
| % C | 0,03/0,03 | <0,01 |

Die beiden für jedes Element angegebenen Werte stammen aus zwei verschiedenen Einwaagen von 0,5 g. Vergleicht man die aufgetretenen Differenzen mit den für die verschiedenen Elementen bestimmten Standardabweichungen, so kann man eigentlich sagen, dass diese innerhalb der Analysengenauigkeit liegen. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass das Material innerhalb der Analysengenauigkeit homogen ist.

Summiert man die gefundenen Gehalte unter Einbeziehung der Sauerstoffwerte, so werden innerhalb der Streubreite der Sauerstoffwerte 100% gefunden.

2.3 Bestimmung der metallischen Gehalte in Gegenwart von Wolfram oder Tantal

Da Tantal und Wolfram in schwefelsauren Lösungen unlöslich sind bzw. hydrolysieren, ist eine Bestimmung der metallischen Bestandteile von Corium in Gegenwart von Tantal oder Wolfram nach der unter 2.2 beschriebenen Methode nicht möglich. Für die Analyse W- und Ta-haltiger Legierungen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie in Lösung, haben sich Löseverfahren unter Anwendung von Fluss- und Salpetersäure gut bewährt /3/. Die Anwendung von HF-HNO₃ beim Lösen von Coriumproben ist nicht ohne weiteres möglich, da das im Corium enthaltene Chrom bei oxidierendem Lösen passiviert wird. Dieses Problem tritt noch verstärkt bei der Herstellung der Eichlösungen auf. Es wurde daher das Chrom zuerst mit HF allein gelöst. Ein weiteres Problem bei der Herstellung der Eichlösungen stellt Uran dar. Bei nichtoxidierendem Lösen mit HF allein, bildet sich offensichtlich ein relativ schwerlösliches Uranfluorid in dem Uran wohl eine maximale Wertigkeit von 4 hat. Daher wurde Uran in HNO₃ gelöst und nun in 6-wertiger Form der fluss-sauren Lösung zugefügt.

Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

Arbeitsvorschrift:

Etwa 250 mg der zerkleinerten Probe werden in eine Platinschale eingewogen. Nach Zugabe von 5,0 ml HF (40%ig) + 3 ml H₂O wird die Schale mit einem Pt-Deckel bedeckt und 15 min auf einem kochenden Wasserbad erhitzt. Danach nimmt man die Schale vom Wasserbad, lässt den Inhalt abkühlen und fügt anschliessend 10 ml HNO₃ (d 1,) + 5 ml H₂O hinzu und erhitzt nochmals 15 min auf dem kochenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird der Schaleninhalt in einem Messkölbchen auf 100 ml aufgefüllt und diese Lösung durch ein trockenes Filter (Blauband) in ein Polyäthylengefäss filtriert. Der auf dem Filter befindliche säure-unlösliche Rückstand wird anschliessend gut, zuerst mit etwas säurehaltigem und dann mit dest. heissem Wasser gewaschen, verascht und gewogen. Eine Einwaage von 2 mg dieses Rückstandes wird anschliessend in einen Platintiegel eingewogen, mit etwas H₂SO₄ abgeraucht und wie unter 2.2.1 beschrieben, mit 1 g wasserfreiem Borax zu einer Boraxscheibe erschmolzen.

Die Messung der Lösungen erfolgte in Kunststoffküvetten mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer unter folgenden Messbedingungen:

| Element | Röhre | Anregung | Messlinie | Detektor | Zählzeit | Kollimator |
|---------|-------|-------------|--------------|----------|----------|------------|
| Fe | Cr | 50 kV/20 mA | K α | F1 + S | 40 sec | fein |
| Cr | Au | 50 " 20 " | K α | F1 | 60 " | grob |
| Ni | Au | 50 " 20 " | K α | F1 + S | 40 " | fein |
| U | Cr | 50 " 20 " | L α 1 | F1 + S | 40 " | fein |
| Zr | Cr | 50 " 20 " | K α | F1 + S | 40 " | fein |
| W | Cr | 50 " 20 " | L α 1 | F1 + S | 40 " | fein |
| Ta | Cr | 50 " 20 " | L α 1 | F1 + S | 40 " | fein |

Die Messung der Boraxscheiben erfolgte wie unter 2.2.1 beschrieben bei den gleichen Winkeln wie die Messung der Lösungen.

Herstellung von Eichlösungen:

Die für die Herstellung der Eichlösungen verwendeten Metalle wurden in möglichst fein zerkleinerter Form eingesetzt. Es wurde wie folgt verfahren: Zuerst wurde die entsprechende Menge Chrom eingewogen und in der Platinschale mit HF gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft. Dann werden die entsprechenden Einwaagen an Fe, Ni, Zr, W oder Ta in der gleichen Platinschale nach Zugabe von 5 ml Hf und 3 ml H₂O 15 min auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Inzwischen wird die entsprechende Menge Uranmetall in einem kleinen Becherglas in 10 ml HNO₃ (d 1,) bei Zimmertemperatur vorsichtig gelöst und nach Abkühlen der flußsauren Lösung der Metalle in der Platinschale hinzugefügt. Das Becherglas wird mit 5 ml H₂O nachgespült und die Platinschale nochmals 15 min auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen füllt man die Lösung auf 100 ml auf und führt die Messung der Lösungen wie unter 2.3.1 beschrieben durch.

Reproduzierbarkeit der Methode:

Mit Hilfe von Modelllösungen wurde die Reproduzierbarkeit der Methode überprüft und aus jeweils mindestens fünf Messwerten wurden folgende

Standardabweichungen errechnet:

| | |
|-----|-------------|
| Fe: | 36% ± 0,4 % |
| Cr: | 8% ± 0,2 % |
| Ni: | 6% ± 0,12% |
| Zr: | 8% ± 0,16% |
| U: | 8% ± 0,44% |
| W: | 34% ± 0,32% |
| Ta: | 40% ± 0,4 % |

Ergebnisse:

Nachfolgend als Beispiele einige Ergebnisse:

Corium in Gegenwart von Wolfram: Fe = 37,4% / 37,9% / 37,7%

Cr = 5,7% / 5,8% / 5,4%

(Vergleichsuntersuchungen an einer im Lichtbogenofen geschmolzenen Corium-E-Probe der KWU)

Ni = 5,1% / 5,3% / 5,1%

U = 8,4% / 8,6% / 9,1%

Zr = 8,8% / 8,9% / 9,0%

W = 33,8% / 34,2% / 33,6%

O = 0,1%

C = 0,024%

Corium in Gegenwart von Ta (Corium-E in TaC Tiegeln geschmolzen):

nach 2500°C/15 min. im TaC-Tiegel nach 2500°C/3 min. im TaC-Tiegel

| | | |
|----|-----------------|--------------------------------|
| Fe | 17,1 % / 17,5 % | 25,6 % / 25,6 % |
| Cr | 3,9 % / 4,0 % | 6,4 % / 6,4 % |
| Ni | 1,7 % / 1,60% | 3,7 % / 3,7 % |
| U | 13,5 % / 13,1 % | 18,75% / 19,3 % ⁺⁾ |
| Zr | 5,5 % / 5,4 % | 7,4 % / 7,3 % |
| Ta | 55,0 % / 55,5 % | 35,1 % / 35,2 % |
| C | 2,7 % / 2,7 % | 1,6 % / 1,6 % |
| O | 0,07% / 0,07% | 1,4 % / 2,8 % |

⁺⁾ 6,0% U bzw. 6,3% U wurden im säureunlöslichen Rückstand mit Hilfe der Boraxscheibenmethode bestimmt.

3. Die Bestimmung des Kohlenstoffs

Grundlage des Verfahrens:

Das Probematerial wird mit Zuschlag im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete CO_2 coulometrisch bestimmt.

Verwendete Apparatur:

Kohlenstoffbestimmungsapparatur CTA 5 C der Fa.Schoeps.

Arbeitsvorschrift:

Einwaagen von ca. 200 mg werden in ausgeglühten Porzellanschiffchen mit 0,5 g PbO_2 und 0,5 g Zinnspänen als Zuschlag bei ca. 1350°C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die coulometrisch bestimmte CO_2 -Menge wird in Zählwerkschritten angezeigt. Nach Abzug der für den Blindwert erhaltenen Zählwerkschritte wird der C-Gehalt der Probe berechnet (Bei einer Einwaage von 0,5 g entspricht ein Zählwerkschritt 0,0001% C). Zur Bestimmung des Blindwertes werden in ein ausgeglühtes Porzellanschiffchen 0,5 g PbO_2 und 0,5 g Zinnspäne eingewogen und unter den gleichen Bedingungen wie die Probe verbrannt.

Die Eichung der Apparatur erfolgt mit Stählen der BAM mit bekannten C-Gehalten.

4. Die Bestimmung des Sauerstoffs

Grundlage des Verfahrens:

Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgte mit Hilfe der Vakuumheiss-extraktion. Das Probenmaterial wird zusammen mit Badmetall in einer Graphitkapsel im Vakuum bei einer Temperatur um 2000°C entgast und das gebildete CO anschliessend mit Hilfe Ultrarotabsorption bestimmt und auf einem Schreiber registriert.

Verwendete Apparatur:

Es wurde eine Vakuumheissextraktions-Apparatur der Fa.Balzers verwendet, und zwar ein EAO als Ofen mit dem Analysenteil des EA 1 kombiniert.

Arbeitsvorschrift:

Je nach Sauerstoffgehalt werden ca. 2 - 20 mg Probematerial in eine ausgeglühte Graphitkapsel eingewogen, 0,5 - 1 g Nickeldraht als Badmetall hinzugefügt und anschliessend in die Apparatur eingesetzt. Die Entgasung erfolgte bei Heizstufe 3 (ca. 2100°C) während einer Heizdauer von 45 sec. Die dem für CO registrierten Peak entsprechende CO-Menge wird durch Eineichen mit definierten reinen CO-Mengen genau bestimmt. Die für den Blindwert (Graphitkapsel + Badmetall) erhaltene CO-Menge wird davon in Abzug gebracht und der Sauerstoffgehalt der Probe berechnet.

Bemerkung: Da bei hohen Sauerstoffgehalten nur Einwaagen von wenigen Milligramm zur Analyse eingesetzt werden können, machen sich Inhomogenitäten des Probenmaterials sehr stark bemerkbar.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die beschriebenen Bestimmungsmethoden weisen alle eine für die Charakterisierung der Schmelzen zufriedenstellende Genauigkeit auf. Bei der Bestimmung der metallischen Bestandteile in Gegenwart geringer Mengen Thorium ist der zweiten Methode der Vorzug zu geben, da vom chemisch-analytischen Standpunkt aus die Genauigkeit der Boraxscheibenmethode in diesem Fall nicht ganz befriedigend ist. Abgesehen von Ungenauigkeiten, die durch die geringe Abnahme bzw. Einwaage verursacht werden, kann bei der Boraxscheibenmethode eine Beeinflussung der gemessenen Uran- und Thoriumwerte durch evtl. während des Aufschlusses aus dem Tiegel herausgelöstes Gold erfolgen. Die Ergebnisse zeigen, dass die durch das Schmelzen in ThO_2 -Tiegeln in die Schmelze gelangenden Mengen an Thorium durchaus tolerierbar sind, während bei Verwendung von TaC-Tiegeln bereits nach kurzer Schmelzdauer Tantal einen Hauptbestandteil der Schmelze darstellt.

Bei Verwendung von Wolframelektroden zum Aufschmelzen grösserer Coriummengen können auch so grosse Mengen an Wolfram in der Schmelze gelöst werden, dass der Charakter der Coriumschmelze grundlegend verändert wird.

Bei den in ThO_2 -Tiegeln durchgeführten Versuchen konnte mit Hilfe der chemischen Analyse der wesentliche Einfluss der Atmosphäre und der Konzentration der Komponenten auf die Zusammensetzung der entstehenden Schmelzen nachgewiesen werden.

Literatur

- /1/ M.Peehs, IAEA - SM - 190/10, Wien, 1974
- /2/ P.Hofmann, KFK 2220, 1975
- /3/ H.Schneider, Z.f.Anal.Chem. 249, S.225, 1970
- /4/ H.Schneider, Erzmetall 22, S.338, 1969