

Institut für Reaktorwerkstoffe  
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
des Landes Nordrhein-Westfalen-e.V.

**BEITRAG ZUR SAUERSTOFFBESTIMMUNG  
IN URANCARBIDEN**

von

H. Nickel, J. Rottmann, H. J. Stöcker und A. Köster-Pflugmacher

**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 247**

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül – 247 – RW

Dok.: Uranium Carbides - Oxygen Impurities

DK: 669.822.621 : 546.21 : 539.219.1

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

*Sonderdruck*  
aus „Zeitschrift für analytische Chemie“, 209. Band, 1. Heft (1965) 226  
*Arbeitstagung über Moderne Methoden der anorganischen Analyse*  
*5. bis 7. Oktober 1964 in Düsseldorf*

---

*Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York*  
*J. F. Bergmann, München*

Aus dem Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich  
und dem Institut für Anorganische und Elektrochemie der  
Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen

## **Beitrag zur Sauerstoffbestimmung in Urancarbiden**

Von

**H. NICKEL, J. ROTTMANN, H. J. STÖCKER und A. KÖSTER-PFLUGMACHER**

Mit 6 Textabbildungen

*(Eingegangen am 27. Oktober 1964)*

Die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes in Urancarbiden ist ähnlich wie die Sauerstoffbestimmung in hochschmelzenden Metallen bzw. Carbiden nicht befriedigend gelöst. Bevor jedoch auf die bisher veröffentlichten Arbeiten<sup>3,5,15,16</sup> und die eigenen Beobachtungen bei der Entwicklung einer brauchbaren Bestimmungsmethode für Urancarbide

Tabelle 1

Brennstoffart	Schmelzpunkt [°C]	Gitterstruktur	Dichte		Wärmeleitfähigkeit $\lambda \cdot 10^3$ [cal/cm · sec · °C]			Möglicher Einsatz f. Leistungsreaktoren 1. Moderator 2. Hüllmaterial 3. Kühlmittel
			g/cm <sup>3</sup>	gU/cm <sup>3</sup>	25°C	400°C	1000°C	
U-Metall	1132	$\alpha$ -U bis 668°C Orthorb. $\beta$ -U 668—775 Tetrag. $\gamma$ -U 775—1132 Kub.rz.	19,4 18,11 18,06	19,4 18,11 18,06	6,5	8,2	~15	z. B. Calder-Hall-Typ 1. Graphit 2. Mg-Legierung 3. CO <sub>2</sub>
UO <sub>2</sub>	etwa 2800	Kub. flz. (CaF <sub>2</sub> ) keine Umwandlung	10,97	9,6	2,36	1,38	0,82	z. B. Siedewasser bzw. Druckwasserreaktoren 1. H <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O 2. leg. Stahl oder Zircaloy-2 3. H <sub>2</sub> O oder D <sub>2</sub> O
UC	etwa 2450	Kub. flz. (NaCl) keine Umwandlung	13,63	12,97	6,5	5,1	4,8	1. Na-Graphit oder organ. Flüssigkeiten 2. leg. Stahl 3. Na oder organ. Fl.
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	—	Kub. rz. (Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) > 1700°C Zerfall in UC und UC <sub>2</sub>	12,88	11,97				
UC <sub>2</sub>	etwa 2500	< 1800°C Tetrag. rz. > 1800°C Kub. flz.	11,68	10,60				1. Graphit 2. Graphit 3. He

15\*

1965

Sauerstoffbestimmung in Urancarbiden

227

Tabelle 2

Material	Heißextraktions-Methode	Badmaterial	Extraktions-temperatur [°C]	Genauigkeit	Literatur
UC Coated Particles	Trärgas	ohne Bad	2400—2800	$\sigma_{rel}$ (75 ppm O <sub>2</sub> ) $\pm$ 12% (bei 15 Proben) $\sigma_{rel}$ (etwa 1000 ppm O <sub>2</sub> ) $\pm$ 10% (79 Proben)	15
UC	Vakuum	Pt	2200	$\sigma_{rel}$ (3140 ppm O <sub>2</sub> ) $\pm$ 6,5% (8 Proben) $\sigma_{rel}$ (8190 ppm O <sub>2</sub> ) $\pm$ 3,1% (8 Proben)	16
UC	Vakuum	Pt	1960	Extraktionszeit 10—15 min Probengewicht 40—80 mg $\sigma_{rel}$ etwa $\pm$ 5%	3
UC	Trärgas	Pt	2120	Probengewicht 100 mg bei O <sub>2</sub> -Gehalten von 500—5000 ppm $\sigma_{rel}$ $\pm$ 2,6%	5

eingegangen wird, soll kurz über den derzeitigen Stand der Kernbrennstoffentwicklung und die Bedeutung des Sauerstoffeinflusses auf die Beständigkeit von Urancarbidern berichtet werden.

Im Zuge der Entwicklung von Leistungsreaktoren haben neben dem Uran und verschiedenen Uranlegierungen einige hochschmelzende Kernbrennstoffe Bedeutung erlangt. Von den bekannten keramischen Uranverbindungen wird zur Zeit vor allem das UO<sub>2</sub> als Brennstoff eingesetzt. Seit geraumer Zeit gilt jedoch auch dem Gebiet der Carbide besonderes Interesse. Dies ist vor allem auf ihr günstiges Temperaturverhalten (Schmelzpunkt, Wärmeleitfähigkeit) zurückzuführen. Die Urancarbidverbindungen sind allerdings im Gegensatz zum UO<sub>2</sub> wegen ihrer hohen Oxydations- und Korrosionsanfälligkeit in wassergekühlten Reaktoren, die den Hauptanteil der Energiereaktoren mit keramischen Brennstoffen stellen, nicht zu verwenden. Ihre Zukunft liegt vielmehr in Reaktoren mit Gas-(He) bzw. Flüssigmetallkühlung (Na). In Tab. 1 sind eine Reihe vergleichender Daten über Gitterparameter, Dichte, Wärmeleitfähigkeit sowie Beispiele über die Verwendung einiger Uranverbindungen zusammengefaßt.

Als Urancarbide sind UC,  $U_2C_3$  und  $UC_2$  bekannt. Wie sich aus Untersuchungen<sup>2,6,7,10</sup> ergab, ist der Sauerstoffgehalt für die Grenzen der Stabilitätsbereiche dieser Phasen von besonderer Bedeutung. So wird z. B. die  $UC_2$ -Phase durch Sauerstoff stabilisiert. Es genügen dabei Gehalte von einigen Hundert ppm, um die Bildung von  $U_2C_3$  zu unterdrücken. Nimmt andererseits der Sauerstoffwert auf etwa 100 ppm ab, zerfällt  $UC_2$  bei Temperaturen unterhalb von 1500–1600°C in  $U_2C_3$  und C. Zur endgültigen Klärung des Sauerstoffeinflusses auf diese Zusammenhänge ist deshalb die Kenntnis der genauen  $O_2$ -Gehalte unumgänglich. Diese Forderung gilt in ähnlicher Form auch für den Stickstoffgehalt, da die Phasenstabilität durch Stickstoff ebenfalls beeinflusst wird.

Genauere Sauerstoffwerte sind weiterhin aus folgendem Grunde wichtig. Da der Sauerstoff als  $UO_2$  gebunden in der Carbidmatrix oder als U(C, O)-Mischkristall vorliegt, ist bei hohen Arbeitstemperaturen im Innern des Brennelementes eine Reaktion der oxidischen Komponente mit den Urancarbiden bzw. mit der Graphithülle zu CO möglich. Als Folge wäre eine Beschädigung des Hüllmaterials durch die Bildung von unterstöchiometrischem UC denkbar.

Die Bestimmung des Sauerstoffes in den Urancarbiden erfolgte vor allem nach den konventionellen Heißextraktionsverfahren, wie Tab. 2 zeigt. Hierbei wurde in allen Fällen die Platinbadmethode angewendet, sieht man von der  $O_2$ -Analyse sogenannter coated particles ab (mit pyrolytischem Graphit umhüllte Brennstoffpartikel), wo die badlose Methode benutzt wurde. Die eigenen Versuche unter Verwendung der Badmethode begannen wir aus kostentechnischen Gründen (Platin: Bad- und Kapselkosten) gemäß nachfolgender theoretischer Überlegungen mit den Übergangsmetallen als Bädern, weil die Methode zum Serviceanalyseverfahren ausgebaut werden soll. Außerdem ist geplant, das Verfahren auch auf die  $O_2$ -Bestimmung in UC-ZrC-Mischkristallen auszuweiten, bei denen Pt- und Fe-Bäder wegen unvollständiger Auflösung der Proben unbefriedigende Ergebnisse lieferten<sup>11</sup>.

## A. Versuchsbedingungen

### 1. Probenvorbereitung

Als Probenmaterial verwendeten wir in allen Fällen geschmolzene Urancarbide ( $\sim 4,9$  w/o C). Da Urancarbide sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind, mußten alle vorbereitenden Arbeiten, besonders das Pulverisieren der Substanz, unter Inertgas durchgeführt werden. Wir benutzten dazu eine Glovebox, die längere Zeit mit Reinstargon gespült wurde. Nach 20 min Pulverisieren des in Form kompakter Stücke gelieferten Carbid in einem Achatmörser wurde gesiebt und die Fraktion zwischen 62 und 105  $\mu$  für alle Pulverproben zur Analyse benutzt. Neben den Pulverproben wurde eine gleiche Anzahl von UC-Proben in Form kleiner Stückchen (d. h. mehrere Stückchen je Probe) hergestellt.

Die Analysensubstanz füllten wir in kleine Kapseln aus Silberstahl (5 mm  $\varnothing$  11 mm Länge, 1 mm Wandstärke, Gewicht etwa 1 g), die wegen ihres geringen Gehaltes an Sauerstoff und dessen homogener Verteilung im Material als Probenbehälter gut geeignet waren. Der Deckel der Kapseln hatte einen konischen Sitz, so daß nach sorgfältigem Verschließen Luftdichtigkeit gewährleistet war. Das Gewicht der zu analysierenden Proben lag zwischen 50 und 150 mg bei einem Sauerstoffgehalt der Carbide von 2000–2500 ppm. Die Einwaage wurde durch Differenzwägung festgestellt.

## 2. Apparatur

Für die Analysen stand eine Apparatur der Fa. Ströhlein zur Verfügung, mit der beide üblichen Extraktionsverfahren durchgeführt werden konnten. (Leistung des Transduktors für die Kohle-Widerstandsheizung 15 KVA; Coulometer Modell 6A, Gaschromatograph mit Präzisionsazotometer nach JANÁK.)

Die Apparatur war betriebsbereit, wenn:

1. für das Argon-Trägergasverfahren nach dem Ausheizen der Graphittiegel bei 2000°C (gewöhnlich nach 2 Std) ein Blindwert von höchstens  $4 \cdot 10^{-4}$  ml  $O_2$ /min erreicht war,
2. für die Vakuumheißeextraktionsmethode nach dem Ausheizen bei gleicher Temperatur (nach etwa 3 Std der Leerwert unter  $8 \cdot 10^{-4}$  ml  $O_2$ /min gesunken war, und nach dem Entgasen der Bäder bei den entsprechenden Arbeitstemperaturen wiederum obige Leerwerte erreicht wurden.

## B. Theoretische Betrachtungen und Diskussion der Ergebnisse

### 1. Thermodynamische Berechnungen

Bei den Heißeextraktionsverfahren, also sowohl bei der Vakuum- als auch der Inertgasmethode, wird der oxidisch gebundene Sauerstoff durch thermochemische Reaktionen in einem kohlenstoffgesättigten Metallbad bei Temperaturen zwischen 1700 und 2000°C in Kohlenoxid überführt. Dieses CO wird beim Vakuumverfahren nach der Extraktion und chromatographischen Trennung von den Begleitgasen volumetrisch bestimmt, während sich bei der Trägergasmethode nach der Oxydation zu  $CO_2$  eine coulometrische Analyse anschließt.

Bei der Entwicklung einer Heißeextraktionsmethode zur Bestimmung der Sauerstoffverunreinigungen in den Urancarbidten spielt die Wahl des geeigneten Metallbades die ausschlaggebende Rolle. An dieses Metall werden dabei folgende Forderungen gestellt:

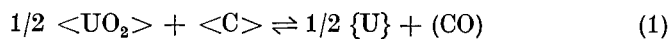
1. Geringere Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff als Uran,
2. hohe Löslichkeit für Kohlenstoff (keine Bildung beständiger Carbide),
3. schnelle Auflösung der Carbidproben unter Bildung einer Uranlegierung mit niedrigem Dampfdruck (Vermeidung von Getterung).

Da die unter Punkt 1 und 2 genannten Forderungen vor allem von den Übergangselementen Eisen, Kobalt und Nickel erfüllt werden, deren Schmelzen deshalb neben der von Platin fast ausschließlich bei den Heißeextraktionsverfahren Verwendung finden, sollte ihre Brauchbarkeit auch für das vorliegende Problem untersucht werden.



Über die Reaktionen der einzelnen Metallbäder mit den Urancarbid sind im Zusammenhang mit den Heißextraktionsmethoden bisher keine Untersuchungen veröffentlicht worden. Es sollen deshalb zuerst die hierbei möglichen Reaktionen des  $\text{UO}_2$  mit Kohlenstoff thermodynamisch diskutiert werden. Sie wurden im wesentlichen in einer Publikation von SLOMAN, HARVEY u. KUBASCHEWSKI behandelt. In dieser Arbeit sind die grundlegenden Reaktionen und deren thermodynamische Daten für eine Reihe von Oxidsystemen zusammengefaßt<sup>12,14</sup>. Für das Uranoxid dürften vor allem folgende Reaktionstypen in Frage kommen:

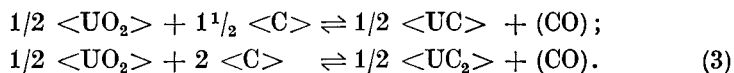
1. Das  $\text{UO}_2$  reagiert mit dem Kohlenstoff im Metallsumpf unter Bildung von Kohlenmonoxid und flüssigem Uranmetall nach folgender Gleichung:



2. Die Reaktion verläuft wie unter 1. Das flüssige Uranmetall wird jedoch zusätzlich in der geschmolzenen Badflüssigkeit gelöst:



3. Das Oxid reagiert mit Kohlenstoff unter Bildung von CO und UC bzw.  $\text{UC}_2$  nach:



In Abb. 1 sind zu jeder dieser Reaktionen der jeweilige Partialdruck  $p_{\text{CO}}$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei der Berechnung der möglichen Carbidbildung wurde nur die Reaktion zu  $\text{UC}_2$  berücksichtigt, da die thermodynamischen Daten von UC und  $\text{UC}_2$  im betrachteten Temperaturbereich ähnlich sind. Außerdem konnte aus Mangel an entsprechenden Literaturwerten die Reaktion 2 nur für den Fall der Legierungsbildung mit Eisen diskutiert werden.

Wie die Ergebnisse (Abb. 1) zeigen, werden die höchsten CO-Partialdrucke bei den Reaktionen 2 und 3 erhalten. Die freie Reaktionsenthalpie ist also sowohl bei der Lösung des flüssigen Urans im Fe-Bad als auch bei der Carbidbildung stark negativ. Welche der einzelnen Reaktionen tatsächlich abläuft, läßt sich natürlich nur vermuten. Aufgrund der thermodynamischen Beziehungen wird beim Angebot von genügend Kohlenstoff die Reaktion im Fe-Bad bis zur Bildung des Carbides ablaufen. Dieses liegt dann bei den herrschenden Arbeitsbedingungen ( $> 1700^\circ\text{C}$ , eisenreiche Schmelze) im Fe-Sumpf gelöst vor, wie das Phasendiagramm des Dreistoffsystems U-C-Fe zeigt<sup>1</sup>. Im Gegensatz zum Eisen bildet sich bei der Reaktion der Urancarbid mit Nickel die intermetallische Verbindung  $\text{UNi}_5$ , d. h. im Nickelbad kann vermutlich mit einer besonders schnellen Auflösung der Carbidmatrix und einem dadurch be-

begünstigten Abbau des  $\text{UO}_2$  mit kurzen Analysenzeiten bei der Sauerstoffbestimmung gerechnet werden. Das Kobalt sollte sich nach den Phasendiagrammen ähnlich wie das Nickel verhalten.

Aufgrund dieser Überlegungen dürfte — je nach vorliegendem Badmetall — bei der  $\text{O}_2$ -Bestimmung entweder die Reaktion 2 oder 3 bevorzugt ablaufen. Wie sich dabei aus den entsprechenden  $\text{CO}$ -Partialdrücken

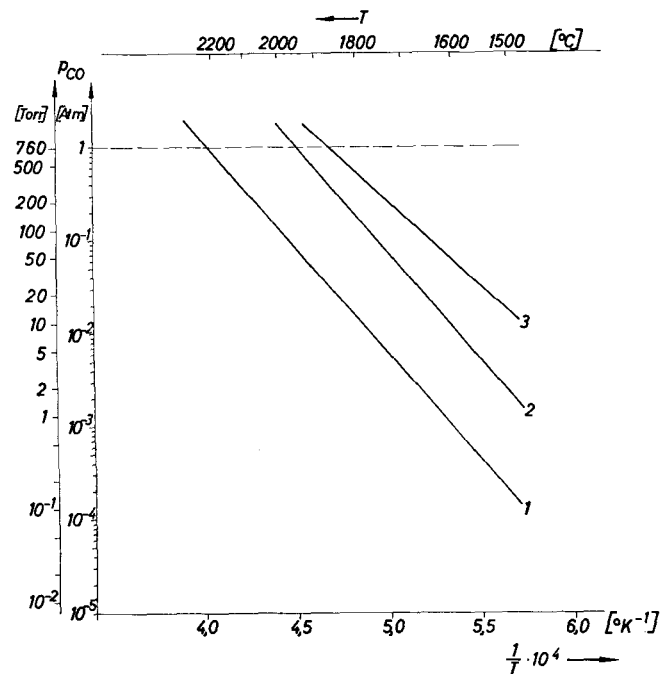


Abb. 1. Der Partialdruck  $p_{\text{CO}}$  als Funktion der Temperatur. 1  $\frac{1}{2} \langle \text{UO}_2 \rangle + \langle \text{C} \rangle \rightleftharpoons \frac{1}{2} \langle \text{U} \rangle + \langle \text{CO} \rangle$ ; 2  $\frac{1}{2} \langle \text{UO}_2 \rangle + \langle \text{C} \rangle \rightleftharpoons \frac{1}{2} \langle \text{U} \rangle_{\text{Fe}} + \langle \text{CO} \rangle$ ; 3  $\frac{1}{2} \langle \text{UO}_2 \rangle + 2 \langle \text{C} \rangle \rightleftharpoons \frac{1}{2} \langle \text{UC}_2 \rangle + \langle \text{CO} \rangle$

ergab, sollte eine Arbeitstemperatur von nur  $1800^\circ\text{C}$  eine schnelle, vollständige Entgasung der Proben nicht ermöglichen. Tatsächlich ist das auch der Fall, wie die durch Heißextraktion gewonnenen Sauerstoffgehalte in den Tab. 3 und 4 zeigen.

Das gilt besonders für die Trägergasmethode, da eine schnelle Entgasung durch Bildung von Gasblasen nur dann vor sich geht, wenn der Gleichgewichtsdruck  $p_{\text{CO}}$  in der Schmelze den außen herrschenden Gesamtdruck um mehr als 10 Torr übersteigt<sup>8</sup>.

Legt man eine Arbeitstemperatur von  $2000^\circ\text{C}$  zugrunde, so beträgt der Partialdruck  $p_{\text{CO}}$  bei den Reaktionen 2 und 3 mehr als 1 atm. Bei dieser Temperatur liegt allerdings der Dampfdruck der verwendeten Badmetalle bereits bei 3–4 Torr. Im Hochvakuum ist deshalb mit der

Tabelle 3. Trägergasverfahren

Metallbad	Entgasungstemperatur [°C]	UC-Stückchen ( $\varnothing \sim 1,5-2,5$ mm)				UC-Pulver ( $\varnothing 62-104 \mu$ )			
		Entgasungsdauer [min]	O <sub>2</sub> -Mittelwert $\bar{x}^*$ [ppm]	$\sigma_{rel}$ [%]	Gasausbeute nach 2 min [%]	Entgasungsdauer [min]	O <sub>2</sub> -Mittelwert $\bar{x}^*$ [ppm]	$\sigma_{rel}$ [%]	Gasausbeute nach 2 min [%]
Fe	2000	11	2419	$\pm 3,6$	96,1	11	2386	$\pm 2,8$	92,7
	1900	18	2516	4,4	87,0	23	2297	4,2	82,2
	1800	25	2301	15,2	70,9	20	2265	9,2	80,9
Ni	2000	15	2411	6,7	92,9	7	2098	4,3	96,9
	1900	20	2412	7,6	73,5	9	1828	8,7	96,3
	1800	24	1867	4,1	52,7	14	2476	4,1	91,4
Co	2000	10	2552	3,1	96,5	10	2383	3,8	93,6
	1900	11	2447	6,2	93,8	11	2135	2,5	94,5
	1800	15	2269	4,5	79,4	16	2042	4,6	86,7

 $\bar{x}^*$  aus 5–6 Meßwerten.

Tabelle 4. Vakuumverfahren

Metallbad	Entgasungstemperatur [°C]	UC-Stückchen ( $\varnothing \sim 1,5-2,5$ mm)				UC-Pulver ( $\varnothing 62-104 \mu$ )			
		Entgasungsdauer [min]	O <sub>2</sub> -Mittelwert $\bar{x}^*$ [ppm]	$\sigma_{rel}$ [%]	Gasausbeute nach 2 min [%]	Entgasungsdauer [min]	O <sub>2</sub> -Mittelwert $\bar{x}^*$ [ppm]	$\sigma_{rel}$ [%]	Gasausbeute nach 2 min [%]
Fe	2000	< 12	2897	$\pm 3,6$	97,8	< 12	2624	$\pm 4,5$	93,6
	1900	< 12	2940	2,6	76,8	< 12	2515	2,3	97,4
	1800	< 12	2901	5,1	42,3	< 12	2958	2,0	81,4
Ni	2000	< 12	3094	2,9	94,1	< 12	2784	2,3	94,3
	1900	< 12	2826	3,1	81,2	< 12	2774	5,5	98,3
	1800	< 12	2878	4,3	71,3	< 12	2892	6,5	88,5
Co	2000	< 12	3179	2,2	91,7	< 12	2954	3,9	98,3
	1900	< 12	3071	2,9	87,7	< 12	3017	6,5	94,1
	1800	< 12	3052	10,5	66,3	< 12	3105	3,1	80,6

 $\bar{x}^*$  aus 5–6 Meßwerten.

Verdampfung dieser Elemente und der Bildung von Metallfilmen an kalten Stellen des Extraktionsgefäßes zu rechnen, wodurch die Gefahr einer Getterung der Reaktionsgase erhöht wird. Die Beeinflussung der Meßwerte durch den ausgezeichneten Getter Uran darf man im vorliegenden Fall vernachlässigen, weil der Dampfdruck des Uranmetalls bei 2000°C um den Faktor 100 geringer ist als der der Übergangsmetalle. Hinzu kommt, daß die Uranverdampfung aus den sich bildenden Uranlegierungen noch wesentlich geringer ist.

*2. Der Einfluß der Badzusammensetzung, der Entgasungstemperaturen und der Korngröße der UC-Matrix auf die Sauerstoffwerte*

a) **Ergebnisse bei der Argon-Trägergasmethode.** Für unsere Versuche verwendeten wir sowohl pulverförmiges Material als auch Uran-carbidstückchen, um den Einfluß der Korngröße auf die Auflösungs-geschwindigkeit zu erfassen. Die Bestimmungen wurden dabei mit den genannten Bädern bei Arbeitstemperaturen von 1800, 1900 und 2000°C vorgenommen. In Tab.3 sind die nach der Trägergasmethode aus je 5—6 Einzelmessungen erhaltenen Mittelwerte der Sauerstoffgehalte in ppm, der entsprechenden relativen Standardabweichung in Prozent und der Entgasungsdauer in Minuten aufgetragen. Außerdem sind in der Tabelle die Gasausbeuten in Prozent aufgeführt, die jeweils nach einer konstanten Extraktionszeit von 2 min registriert wurden. Diese Werte und die Ergebnisse der Gesamtzeiten für die vollständige Entgasung verdeutlichen, mit welcher Geschwindigkeit das Carbid gelöst und damit das  $UO_2$  bzw.  $U(C, O)$  abgebaut wurden. Man sieht, daß sowohl bei den Pulvern als auch den Carbidstückchen in allen Metallbädern mit abnehmender Arbeitstemperatur die Extraktionsausbeute und damit die Auflösengeschwindigkeit sinkt. Die günstigsten Ausbeuten nach 2 min Extraktionszeit und die kürzeste Dauer für die Gesamtentgasung erhielten wir bei Verwendung von Kobalt als Badflüssigkeit. Diese Ergebnisse fanden sich hierbei auch unabhängig von der Korngröße des eingesetzten Carbidmaterials, während in Eisen- und Nickelbädern normalerweise die pulverförmigen Proben schneller abgebaut wurden. Die zusammengehörigen Daten aus der 2 min-Ausbeute und Gesamtentgasungsdauer zeigen bei Fe und Ni, daß hier Auflösungs-geschwindigkeiten und  $UO_2$ -Abbau entgegen den theoretischen Überlegungen ähnlich sind. Bei diesen wurde allerdings nicht die unterschiedliche Kohlenstofflöslichkeit in den Metallen berücksichtigt, die den gesamten Reaktionsablauf maßgeblich beeinflusst.

Betont sei hier, daß sich bei den Ergebnissen in Tab.3 jeweils nur  $O_2$ -Werte einer Badflüssigkeit vergleichen lassen, weil hier bei jedem Metall ein anderes Analysenmaterial verwendet wurde.

Bei der Betrachtung der angeführten mittleren Sauerstoffgehalte fällt auf, daß bei Verringerung der Entgasungstemperaturen weniger Sauerstoff gefunden wird, ausgenommen beim Analysieren von UC-Stückchen in Fe- bzw. Ni-Bad bei 1900 und 2000°C. Aus der Zusammenstellung wird außerdem deutlich, daß bei der Untersuchung von Stückchen bei den Arbeitstemperaturen von 2000 und 1900°C stets höhere O<sub>2</sub>-Werte ermittelt wurden als beim Einsatz der entsprechenden pulverförmigen UC-Proben. Bei 1800°C ist das Ergebnis dagegen meist gegenläufig.

Man sieht daraus, daß bei den hohen Entgasungstemperaturen bei den Pulverproben starke O<sub>2</sub>-Verluste auftreten; vermutlich werden nach dem Aufschmelzen der Kapseln durch Konvektion beträchtliche Pulvermengen vor dem Auflösen an die Oberfläche des Bades transportiert, von wo sie durch Versprätzen bzw. durch das Trägergas an die Tiegelwände gelangen und sich so der Analyse entziehen. Arbeitet man dagegen bei niedrigen Extraktionstemperaturen, steigen wegen der höheren Viscosität der Schmelzen die Oxidteilchen langsamer an die Oberfläche, wobei sie weitgehend gelöst werden.

Derartige Verluste sind bei UC-Stückchen nicht zu beobachten. Vermutlich sinken größere Teilchen aufgrund ihres Gewichtes sofort in der Schmelze ab und lösen sich auf. Die erhaltenen O<sub>2</sub>-Werte sind hier bei 1900 und 2000°C Badtemperatur ähnlich, allerdings ist die relative Standardabweichung jeweils bei 2000°C — unabhängig vom Badmetall — am günstigsten. Beim Analysieren größerer Stückchen wird bei einer Arbeitstemperatur von 1800°C das Material nur unvollständig gelöst, wie die Ergebnisse beweisen.

**b) Ergebnisse bei der Vakuumheißextraktionsmethode.** Grundsätzlich gilt für die Ergebnisse nach der Vakuummethode (Tab.4) die gleiche Tendenz wie für die diskutierten Werte aus dem Argonverfahren. Kobalt als Badmetall eignet sich am besten für das vorliegende Problem. Deutlich wird auch, daß die über einen konstanten Zeitraum extrahierten Sauerstoffgehalte mit der Entgasungstemperatur abnehmen. Bei einer Arbeitstemperatur von 2000°C konnten ebenfalls die höchsten O<sub>2</sub>-Werte bei günstiger relativer Standardabweichung ermittelt werden. Die Analyse von pulverförmigen Proben bot das gleiche Bild. Die mittleren Sauerstoffergebnisse lagen bei 2000 und 1900°C stets unterhalb der entsprechenden Daten, die von der Analyse der UC-Stückchen geliefert wurden. Bei 1800°C stellt man eine gewisse Angleichung der Werte fest.

Interessant ist ein Vergleich der O<sub>2</sub>-Ergebnisse, die nach beiden Analysenverfahren im Kobaltbad registriert wurden. Dieser Vergleich ist hier möglich, da das Analysenmaterial aus dem gleichen UC-Probenmaterial stammte und am selben Tag vorbereitet wurde. Danach liegen die mittleren O<sub>2</sub>-Werte bei der Trägergasmethode bis zu 20% unterhalb der entsprechenden Daten, die das Vakuumverfahren lieferte. Innerhalb

der Vakuummethode sind aus dem oben angeführten Grunde (gleiche UC-Fraktion usw.) die Analysenwerte, die mit Co- und Ni-Bädern erhalten wurden, vergleichbar.

Zusammenfassend bestätigen die diskutierten Ergebnisse den eindeutigen Vorteil der Vakuumheißextraktion unter Verwendung von Kobalt als Badmetall bei der Sauerstoffanalyse von Urancarbid in Stückchenform.

Für die Analyse von pulverförmigem UC-Material soll die Fluxmethode auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden.

c) Beobachtungen über Graphitabscheidungen in der Schmelze. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die unterschiedliche Kohlenstofflöslichkeit der Badmetalle den gesamten Analysenvorgang maßgeblich beeinflusst. In Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoff-

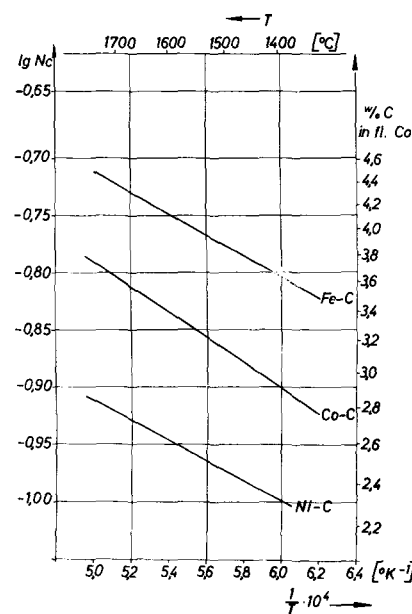


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoff-sättigung in flüssigem Fe, Co, Ni (nach SCHENCK, FROHBERG u. STEINMETZ<sup>13</sup>)

sättigung in flüssigem Fe, Co und Ni aufgezeichnet, die einer Arbeit von SCHENCK, FROHBERG u. STEINMETZ<sup>13</sup> entnommen wurde. Man sieht, daß die Kohlenstofflöslichkeit vom Eisen zum Nickel abnimmt. Wegen des Zusammenhanges dieser C-Löslichkeit mit der Ordnungszahl wird vermutet, daß Valenzelektronen und Lücken in unvollständig besetzten Schalen für die Aktivitäten der Lösungspartner und ihre gegenseitige Beeinflussung von großer Bedeutung sind. So nimmt auch parallel zur Elektronenauffüllung des 3 d-Niveaus bei den vorliegenden Metallen die C-Löslichkeit ab.

Aufgrund des Verlaufes der C-Sättigungskurven bis 1750°C (Abb. 2) darf man annehmen, daß sich die entsprechenden Werte für die diskutierten Zweistoff-

systeme bis zu 2000°C extrapolieren lassen. Der Zusatz weiterer Elemente bedingt natürlich eine Veränderung der Aktivitäten und damit der Kohlenstofflöslichkeit. Das gilt auch für den vorliegenden Fall, da wir z. B. schon beim Eisen durch den Zusatz des Urancarbides im ternären System arbeiteten. Da jedoch die maximale UC-Konzentration bei unseren Versuchen nicht über etwa 7 w/o U ansteigt, ist der

Einfluß des Urans auf die Lösung von Kohlenstoff vernachlässigbar. (Bei Co wird durch 7 w/o U die Löslichkeit nur um etwa 0,1% erhöht)<sup>13</sup>.

Anders liegen die Bedingungen bei unseren Kobalt- und Nickelbädern; hier werden durch die Verwendung von Fe-Kapseln im Laufe einer Analysenserie je nach Anzahl der Einzelbestimmungen die Bäder

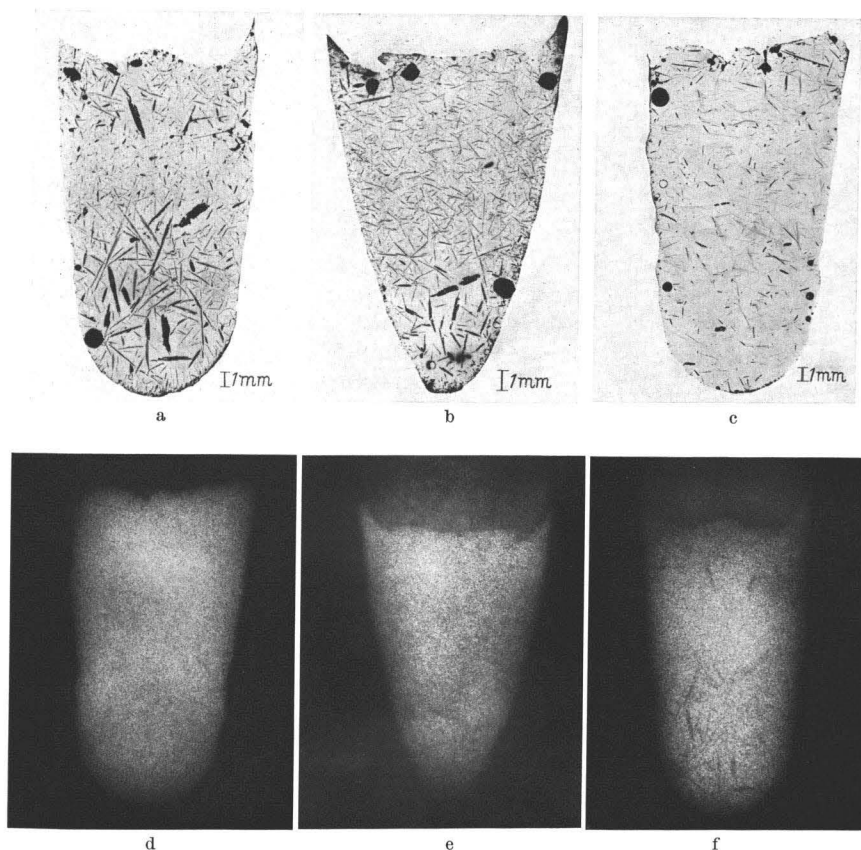


Abb. 3a—f. Schnittbilder vom Regulus einer Fe-, Co- und Ni-Schmelze im Graphittiegel. a Schliffbild des Fe-Bades; b des Co-Bades; c des Ni-Bades; d Autoradiographie von Schliff a; e von Schliff b, f von Schliff c. Die <sup>59</sup>Fe-dotierte UC-Pulverprobe wurde 30 min nach Erreichen der Versuchstemperatur von 2000°C in das Metallbad eingebracht und nach 20 min Entgasungszeit die Badheizung abgeschaltet

bis zu 40 w/o mit Eisen verdünnt. Im Co wird die C-Löslichkeit durch Zusatz von U und Fe erhöht<sup>13</sup>, für das Ni dürfte dies deshalb auch der Fall sein, d. h. die Kohlenstofflöslichkeit des jeweiligen Gesamtsystems nimmt zu.

Wie verschiedene Autoren<sup>4,9</sup> berichten, sind bei Eisenbädern nach längerer Arbeitszeit im oberflächennahen Bereich der Schmelze starke

Graphitabscheidungen zu beobachten, da hier wegen der Wärmeabstrahlung die Temperatur niedriger als in der übrigen Schmelze ist. Dadurch wird die Zähigkeit des Bades stark erhöht und die freie Konvektion der Schmelze herabgesetzt. Dies führt dazu, daß einmal die Reduktion der Oxide langsamer erfolgt und zum anderen die Strömung

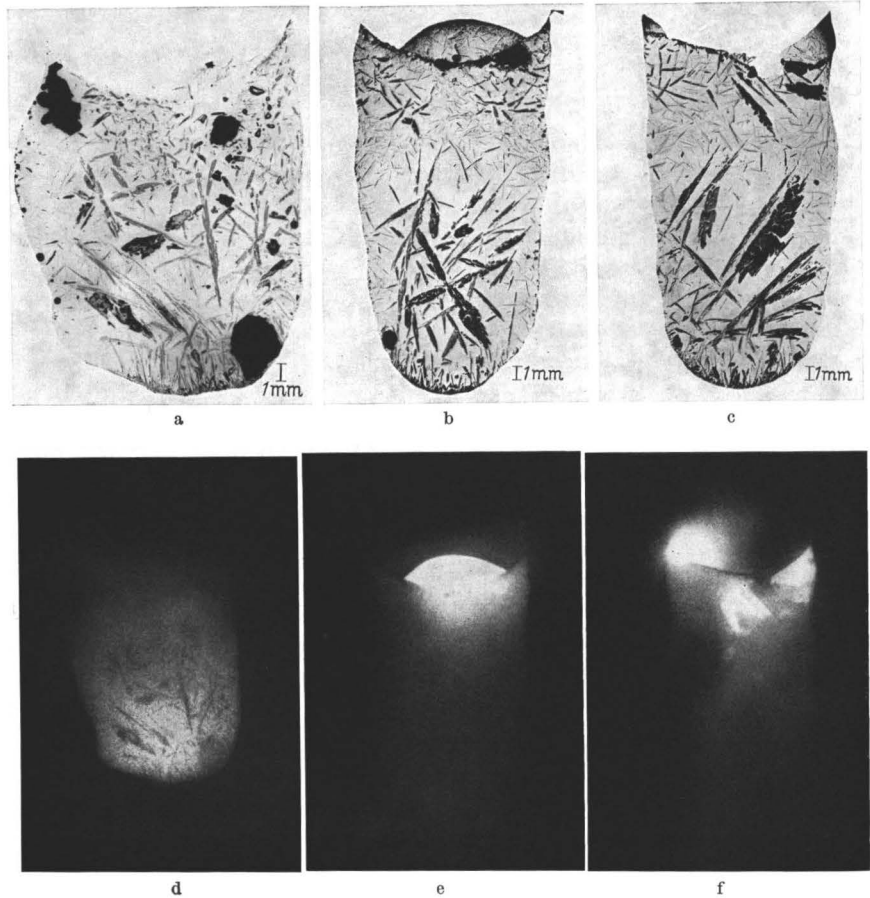


Abb. 4 a—f. Schnittbilder vom Regulus einer Fe-, Co- und Ni-Schmelze im Graphittiegel. a Schliffbild des Fe-Bades; b des Co-Bades; c des Ni-Bades; d Autoradiographie von Schliff a; e von Schliff b; f von Schliff c. Die  $^{59}\text{Fe}$ -dotierte UC-Pulverprobe wurde 7 Std nach Erreichen der Versuchstemperatur von  $2000^\circ\text{C}$  in das Metallbad eingebracht und nach 20 min Entgasungszeit die Badheizung abgeschaltet

an den aufsteigenden Gasblasen bei hohen Zähigkeiten nicht mehr dem quadratischen Widerstandsgesetz, sondern dem Stokeschen Gesetz gehorcht, wodurch die Gasabgabe verzögert wird<sup>8</sup>.

Die Abb. 3 a—c und 4 a—c enthalten die Schliffbilder von Schnitten durch den Regulus einer Fe-, Co- und Ni-Schmelze. Im ersteren Fall



wurde in die Schmelze jeweils 30 min nach Erreichen der Versuchstemperatur von 2000°C eine UC-Pulverprobe, die mit  $^{59}\text{Fe}$  dotiert war, eingebracht und nach 20 min Extraktionszeit der Ofen abgeschaltet. Die Wartezeit zwischen Erreichen der Arbeitstemperatur und Einbringen der Probe diente zum Entgasen des Bades. Bei den Proben in Abb.4 erfolgte hingegen die Zugabe der  $^{59}\text{Fe}$ -enthaltenen Carbidproben in die Schmelze erst nach 7 Std Wartezeit. Anschließend wurde wie vorher nach 20 min abgeschaltet. Die Ofentemperatur betrug ebenfalls 2000°C.

Die Schlibbilder in Abb.3a–c zeigen in allen Metallreguli freien, fein verteilten Graphit, so daß bereits 30 min nach dem Erreichen der Badtemperatur von 2000°C die Voraussetzung eines Kohlenstoffüberschusses zum vollständigen  $\text{UO}_2$ -Abbau in der Schmelze gegeben ist. In den Bildern 3d–f sind die Autoradiographien der darüberliegenden Schlibbe zu sehen. Aus den Aufnahmen wird deutlich, daß 20 min nach dem Probeneinwurf das Material vollkommen homogen in der Schmelze verteilt vorliegt, und zwar unabhängig vom Badmetall.

Die vergleichenden Bilder in Abb.4 lassen hingegen klar den Einfluß der langen Entgasungszeit von 7 Std auf die Veränderung der Schmelze erkennen. So zeigen die metallographischen Schlibbe starke Graphitausscheidungen in Form kompakter teilweise verästelter Nadeln. Diese sind normalerweise über den ganzen Regulus verteilt. Bei den Co- und Ni-Bädern ließen sich außerdem in der Nähe der Oberfläche noch kleine Carbidzusammenballungen feststellen. Von besonderem Interesse sind die entsprechenden Autoradiographien. War in der ersten Versuchsreihe 20 min nach dem Probeneinwurf bei sämtlichen Bädern das eingeführte Probenmaterial völlig homogen verteilt, so sind hier durch die Veränderung der Bäder infolge der Graphitausscheidung die Ergebnisse grundlegend verschieden. Beim Co- und Ni-Sumpf befindet sich in beiden Fällen die zu analysierende Probe nach 20 min Entgasungszeit wegen der hohen Viscosität der Schmelze noch immer auf der Oberfläche des Bades. Ein schnelles Auflösen der UC-Matrix, sowie eine verlustfreie Reduktion des Uranoxides ist dabei auf keinen Fall durchführbar. Wesentlich günstiger sind die Ergebnisse bei Fe-Bädern, wie verschiedene Versuche übereinstimmend zeigten. Hier ist das  $^{59}\text{Fe}$  über das Bad verteilt. Eine völlig homogene Mischung wie in Abb.3d liegt allerdings auch hier nicht vor, wie ein Intensitäts-Schwerpunkt in der unteren Tiegelhälfte beweist.

Wie erwähnt, nimmt mit zunehmender Arbeitszeit die Viscosität der Schmelze zu und damit die freie Konvektion stark ab. Anfangs sind die Schmelzen so dünnflüssig, daß eine gute Durchmischung des Probenmaterials im Metallsumpf erfolgen kann. Bei der zweiten Versuchsserie hingegen ist durch die starken Graphitausscheidungen die Viscosität der Schmelzen so angestiegen, daß das Eintauchen der Kapseln mit dem

UC-Pulver bei den Co- und Ni-Bädern ganz verhindert und beim Fe-Bad zumindest eindeutig erschwert wird. Tatsächlich entsprachen diese extremen Bedingungen beim Arbeiten mit Co- und Ni-Sumpf nicht ganz

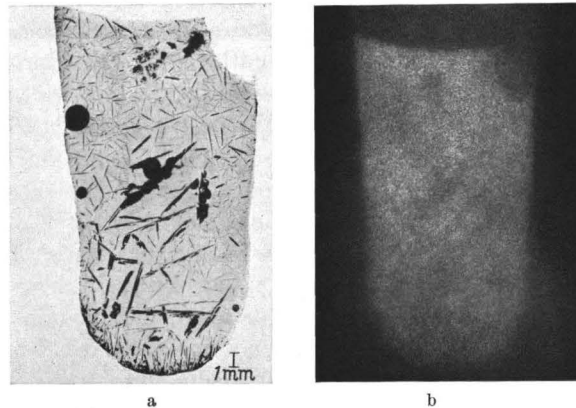


Abb. 5 a u. b. Schnittbilder vom Regulus einer UC- und Fe-verdünnten Ni-Schmelze ( $\sim 4$  w/o UC,  $\sim 36$  w/o Fe). a Schliffbild; b Autoradiographie. Arbeitstemperatur:  $2000^\circ\text{C}$

unseren Versuchsbedingungen, da normalerweise die entsprechenden Bäder durch das Einführen der Fe-Kapseln mit Eisen verdünnt werden. Eisen dürfte dabei wegen seiner größeren Kohlenstofflöslichkeit durch teilweises Wiederlösen des ausgeschiedenen Graphits eine Herabsetzung

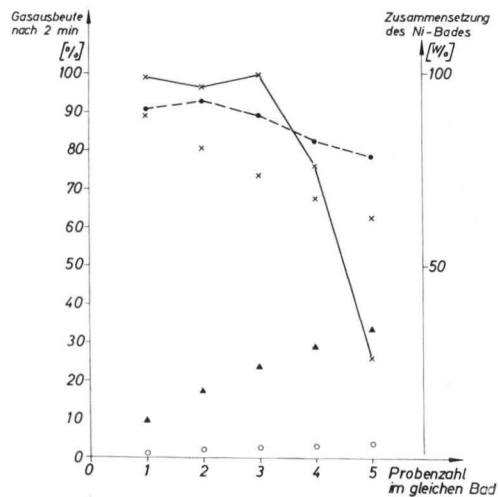


Abb. 6. Einfluß zunehmender Kohlenstoffausscheidung im Fe- bzw. Nickelbad auf die Gasausbeute bei 2 min Entgasungszeit ●---● UC-Stückchen im Fe-Bad (Badtemperatur  $1900^\circ\text{C}$ ); ×—× UC-Pulver im Ni-Bad (Badtemperatur  $1900^\circ\text{C}$ ); × w/o Ni; ▲ w/o Fe; ○ w/o UC

der Zähflüssigkeit der Co- und Ni-Bäder bewirken. Für diese Vermutung spricht die autoradiographische Aufnahme (Abb. 5) vom Regulus einer Ni-Schmelze nach der Analyse einer Reihe von UC-Proben in Stückchenform bei  $2000^\circ\text{C}$ . Man sieht daraus, daß 1. beim Arbeiten mit UC-Stückchen und 2. durch die Verdünnung des Ni-Bades durch Eisen eine zufriedenstellende Verteilung des Urans im Bad erreicht wird.

Dieser positive Einfluß ist allerdings auch nur

begrenzt wirksam, wie das Beispiel in Abb. 6 veranschaulicht. Hier analysierten wir einmal je 5 Proben im Fe-Bad (UC-Stückchen) und zum anderen im Ni-Bad (UC-Pulver) bei 1900°C. Das Ergebnis zeigt, daß selbst beim Arbeiten im Fe-Sumpf mit zunehmender Arbeitszeit, d. h. beim Analysieren einer ganzen Probenreihe ein Absinken der Extraktionsausbeute (bezogen auf 2 min Entgasungszeit) zu beobachten ist. Im Nickelbad wird das Ergebnis bei den am Schluß einer Reihe eingesetzten Proben noch ungünstiger.

### Zusammenfassung

Es wurden vergleichbare Versuche über die Bestimmung von Sauerstoff in Urancarbiden nach der Heißextraktionsmethode sowohl unter Vakuum als auch mit Hilfe des Trägergasverfahrens durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß für unsere Zwecke die Vakuumextraktion der Trägergas-methode überlegen ist. Von den untersuchten Badmetallen Eisen, Kobalt und Nickel lieferte das Kobalt bei Temperaturen von 1900 und 2000°C die besten Ergebnisse. Das Analysengut wurde in Stückchen in die Bäder gegeben. Die Verwendung von Pulvern erwies sich als ungünstig. Durch metallographische und autoradiographische Untersuchungen konnte dieses Verhalten u. a. durch Graphitausscheidungen in den Bädern erklärt werden. Thermodynamische Abschätzungen stimmten mit den Experimenten überein.

### Summary

Comparable experiments on the analysis of oxygen impurities in uranium carbides by vacuum-fusion and inertgas-fusion methods have been performed, using various temperatures and bath compositions (iron, cobalt, and nickel). The latter fusion method proved to be unsatisfactory. Best results were obtained by the vacuum-fusion method, using a cobalt bath at 1900–2000°C. Thermodynamic evaluations were in good agreement with the experimental results. Metallographic and autoradiographic investigations explained that the unfavourable behaviour of powdered samples compared to massive samples was above all due to the increasing graphite precipitation in the bath.

Fräulein U. HAARMANN und Frau E. POPIEN danken wir für die tatkräftige Mithilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

### Literatur

<sup>1</sup> BRIGGS, G., J. GUHA, J. BARTA, and J. WHITE: Trans. Brit. Ceramic Soc. **62**, 221 (1963). — <sup>2</sup> CHUBB, W., and R. F. DICKERSON: Ceramic Bulletin **41**, 564 (1962). — <sup>3</sup> COLOMBO, A.: EUR 204 i (1963). — <sup>4</sup> EHRlich, G., u. K. FRIEDRICH: Neue Hütte **8**, 27 (1963). — <sup>5</sup> EMRICK, E. R., R. J. JAWOROWSKI, and J. R. POTTS: PWAC-367 (1962). — <sup>6</sup> HENNEY, J., D. T. LIVEY, and N. A. HILL: AERE-R 4176 (1963). — <sup>7</sup> IMOTO, S., T. SANO, Y. TAKADA, K. YAMAMOTO, K. WATANABE,

T. ISODA, and H. UCHIKOSHI: Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell, 5.–7. 11. 1963, Paper A 10. — <sup>8</sup> KRAUS, TH.: Schweiz. Arch. angew. Techn. **28**, 452 (1962). — <sup>9</sup> KRAUS, TH., M. G. FROBERG u. A. GERHARDT: Arch. Eisenhüttenwes. **35**, 39 (1964). — <sup>10</sup> LEITNAKER, J. M., and W. G. WITTEMAN: J. chem. Physics **6**, 1445 (1962). — <sup>11</sup> LIEBMANN, B., L. SCHÄFER u. G. SPENER: IAEA-Conference on New Nuclear Materials Technology, Prag, 1.–5. 7. 1963, Paper 34. — <sup>12</sup> RAND, M. H., and O. KUBASCHEWSKI: AERE-R 3487 (1960). — <sup>13</sup> SCHENCK, H., M. G. FROBERG u. E. STEINMETZ: Kobalt Nr. 23, 74 (1964). — <sup>14</sup> SLOMAN, H. A., C. A. HARVEY, and O. KUBASCHEWSKI: J. Inst. Metals **80**, 391 (1951/52). — <sup>15</sup> SMITH, M. E., J. M. HANSEL, R. B. JOHNSON, and G. R. WATERBURY: Analyt. Chemistry **35**, 1502 (1963). — <sup>16</sup> TAYLOR, B. L., and H. A. PRIOR: AERE-R 4216 (1963).

Dr. H. NICKEL, Kernforschungsanlage Jülich,  
Arbeitsgruppe: Institut für Reaktorwerkstoffe, 517 Jülich, Kernforschungsgelände