

4. Das Meßverfahren

4.1. Grundlagen

Es wird ein Verfahren gesucht, mit dem Korrosionsmessungen möglich sind, und es sollen Aussagen sowohl über die Art der Korrosion, als auch die Aufteilung des Gesamtstroms in Korrosionsstrom und gegebenenfalls andere Partialströme möglich sein.

4.1.1. Meßgrößen und Korrosionsgrößen

Um eine Vergleichbarkeit von Korrosionsmessungen zu gewährleisten, hat man sich nach DIN 50905 auf bestimmte Meß- und Korrosionsgrößen geeinigt. In Tabelle 9 sind die erforderlichen Größen zusammengefaßt.

Meßgröße	Formelzeichen	Einheit
korrodierende Fläche	A	cm ²
Massenverlust	Δm	g
Dichte	ρ	g/cm ³
Beanspruchungszeit	t	h

Tabelle 9: Nach DIN 50905 festgelegte Größen für Korrosionsmessungen (Jan. 1975)

Mit Hilfe der Angaben in Tabelle 9 lassen sich die folgenden Korrosionsgrößen herleiten. Für die Gültigkeit der Korrosionsgrößen ist jeweils ein gleichmäßiger Flächenabtrag Voraussetzung. Bezieht man den Massenverlust Δm auf die korrodierende Fläche A, so erhält man den flächenbezogenen Massenverlust Δm_A:

$$[\Delta m_A] = \left[\frac{\Delta m}{A} \right] = \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}. \quad 4.1$$

Die flächenbezogene Massenverlustrate υ ergibt sich nach:

$$[\nu] = \left[\frac{\Delta m_A}{t} \right] = \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{h}}. \quad 4.2$$

Daraus läßt sich schließlich eine Abtragsrate ϖ berechnen:

$$[\varpi] = \left[\frac{\nu}{\rho} \right] = \left[\frac{\Delta m_A}{t \cdot \rho} \right] = \frac{\text{cm}}{\text{h}} = 87600 \frac{\text{mm}}{\text{a}}. \quad 4.3$$

Da der Verlauf der Korrosion nicht unbedingt linear sein muß, ist es sinnvoll, in Abhängigkeit der Zeit folgende Differenzierungen zu treffen.

Wird zur Berechnung der Abtragsrate die gesamte Beanspruchungsdauer betrachtet, so erhält man die *integrale Abtragsrate*:

$$\varpi_{\text{int}} = \frac{|\Delta m_A|}{t \cdot \rho} \quad 4.4$$

Bei einem nicht linearen Verlauf der Korrosion berechnet sich die Abtragsrate zu einem Zeitpunkt als *differentielle Abtragsrate*:

$$\varpi_{\text{diff}} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d|\Delta m_A|}{dt} \quad 4.5$$

Schreitet die Korrosion linear mit der Zeit fort, so läßt sich die Korrosionsgeschwindigkeit als *lineare Abtragsrate* zwischen zwei Zeitpunkten t_1 und t_2 berechnen:

$$\varpi_{\text{lin}} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{|\Delta m_A(t_2)| - |\Delta m_A(t_1)|}{t_2 - t_1}, \quad t_2 > t_1. \quad 4.6$$

Ist der Verlauf der Korrosion linear, so kann man leicht auf längere Zeiten extrapolieren. In der Regel extrapoliert man auf ein Jahr, um verschiedene Abtragsraten miteinander vergleichen zu können.

4.1.2. Messung des Freien Korrosionspotentials

Die Messung des Freien Korrosionspotentials erfolgt stromlos über einen hohen Eingangswiderstand von $10^{10} \Omega$ zur Bezugselektrode und läuft parallel zu den Impedanzmessungen.

4.2. Die Impedanzspektroskopie (EIS)

4.2.1. Blockschema der Impedanzspektroskopie

Anhand des Blockschemas in Abbildung 15 soll der Aufbau für die Impedanzspektroskopie dargestellt werden.

In der elektrochemischen Zelle befinden sich in einer Drei-Elektroden-Schaltung je eine Arbeits-, Gegen- und Bezugs Elektrode. Mit Hilfe eines Potentiostaten wird das der Arbeitselektrode aufgezwungene Potential konstant gehalten. Ein Frequenzgenerator überlagert dieser Gleichspannung U^{\sim} eine Wechselspannung U^{\sim} mit kleiner Amplitude. Da es sich hierbei um kleine Signale handelt, werden sowohl die applizierte Wechselspannung U^{\sim} als auch die resultierende Stromantwort I^{\sim} über einen Verstärker geleitet. Nachdem die Signale durch einen AD-Wandler digitalisiert wurden, werden sie im Computer analysiert und auf dem Monitor graphisch dargestellt.

Durch Anschluß entsprechender Peripheriegeräte an den Computer lassen sich die Daten mühelos speichern oder ausdrucken.

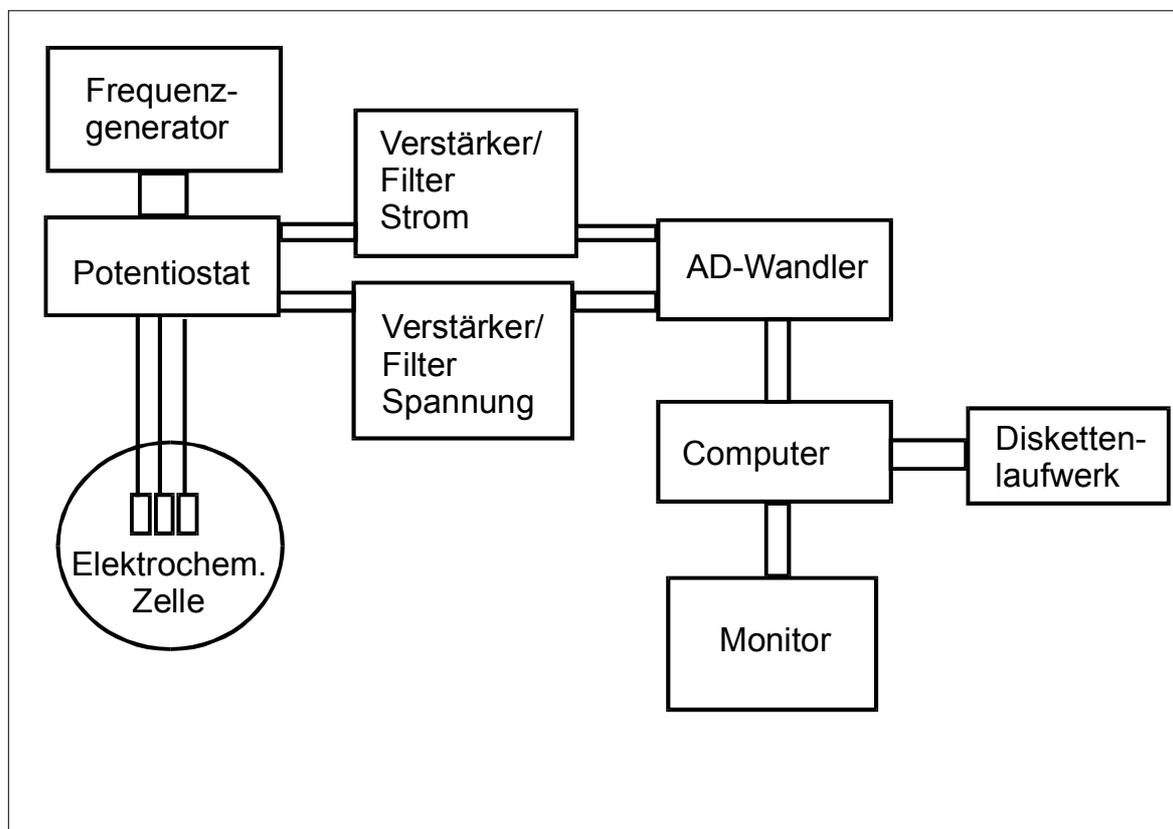


Abbildung 15: Blockdiagramm der Impedanzspektroskopie

4.2.2. Das Impedanzmeßgerät

Der vorher beschriebene schematische Aufbau der Impedanzspektroskopie vereinfacht sich insofern, als dass die gesamte Elektronik inklusive des Potentiostaten in einem Gerät zusammengefasst ist. Dadurch sind sämtliche Steuerparameter wie Sollpotential, Amplitude der Wechselspannung, zu untersuchender Frequenzbereich usw. durch das integrierte Mikroprozessorsystem kontrollierbar. Die manuelle Steuerung der Anlage geschieht über die Tastatur des Computers. Nach Angaben des Herstellers⁶⁴ bietet dieses System gegenüber getrennten Meßanordnungen entscheidende Vorteile. Der im System integrierte Potentiostat zeichnet sich durch niedriges Eigenrauschen und kurze Einschwingzeiten aus. Zur Sicherung einer hohen Meßgenauigkeit wird im System ein spezielles Verfahren angewendet, das auch bei hohen Frequenzen eine digitale Signalaufbereitung und -analyse möglich macht. Die Meßsignale werden durch Fouriertransformation analysiert. Nur der gewünschte Grundwellenanteil wird zur Ermittlung der Übertragungsfunktion herangezogen.

4.2.3. Meßzellen und Elektroden

4.2.3.1. Die Meßzelle

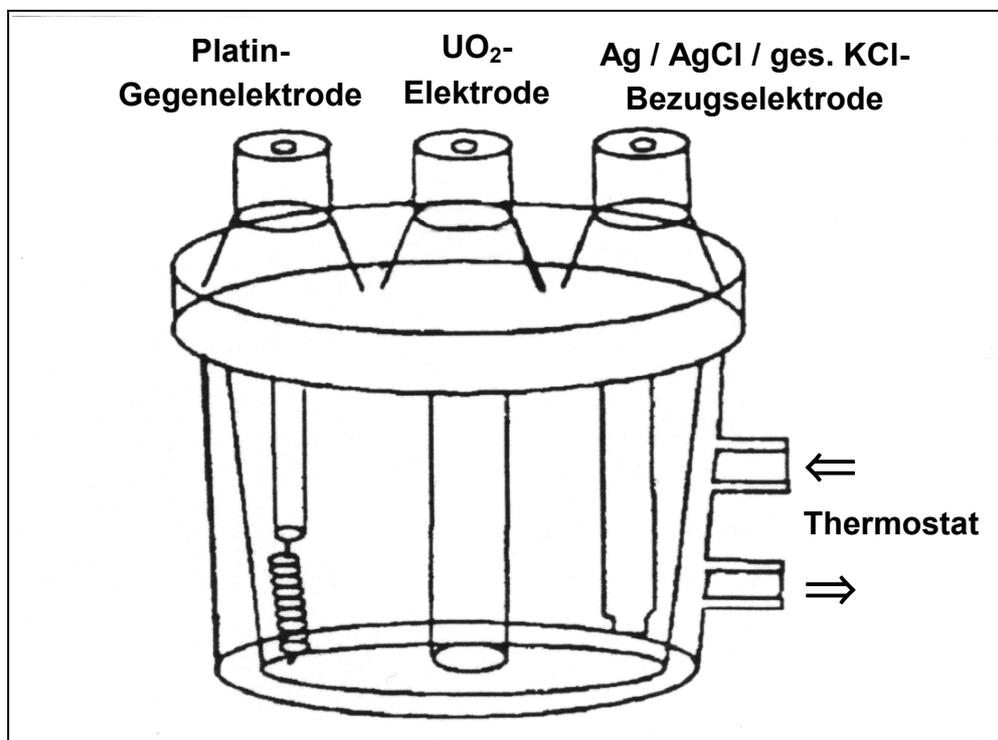


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Meßzelle

Alle Korrosionsmessungen wurden in einer Meßzelle durchgeführt, wie sie in Abbildung 16 zu sehen ist (Metrohmzelle). Sie ist aus doppelwandigem Duranglas gefertigt, um eine Temperierung des Elektrolyten zu gewährleisten. Zur Aufnahme von Elektroden und Belüftungsschlauch ist der Deckel mit Normschliffhülsen NS19 versehen. Die Meßzelle hat ein Elektrolytvolumen von 100 ml.

4.2.3.2. Bezugs elektrode

Für die Messungen wurde die Metrohm-Bezugs elektrode in Doppelkammerausführung benutzt, die aus einer Ag/AgCl-Elektrode mit wechselbarem Innenelektrolyt besteht. Als Innenelektrolyt wurde eine gesättigte KCl-Lösung verwendet. Die potentielle Gefahr, daß durch Diffusion von Cl^- -Ionen die Korrosion beschleunigt wird, ist jedoch zu vernachlässigen, da der Elektrode durch ein Doppelkammersystem das Austreten von Cl^- -Ionen nahezu unmöglich gemacht wird. Das Potential der mit einer gesättigten KCl-Lösung gefüllten Ag/AgCl-Elektrode liegt bei $\varphi_0 = + 198$ mV (NHE) bei 25°C.

4.2.3.3. Arbeitselektrode

Zur Herstellung der Arbeitselektrode wurden kommerziell gefertigte, aus Natururan bestehende UO_2 -Pellets verwendet, die vom Forschungszentrum Karlsruhe bezogen wurden. Die UO_2 -Pellets wurden mit einem elektrisch leitenden Klebstoff „EPO-TEC 415 G“ auf einen Kupferkontakt geklebt, der mit Hilfe einer Anzugschraube in den Halterumpf gezogen und elektrisch leitend mit der Abgreifvorrichtung verbunden wurde. Anschließend wurde die Pelletelektrode mit einem nichtleitenden Kunstharz in den PVC-Rumpf eingeklebt. Abbildung 17 zeigt diese Elektrodenhalterung schematisch.

Für eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse elektrochemischer Messungen sollten die Ausgangsbedingungen vor jeder Messung im Idealfall identisch sein. Um sich diesem Ideal zu nähern, wurden die Elektroden vor jeder Meßreihe einer Vorbehandlung unterzogen (siehe 4.2.4.).

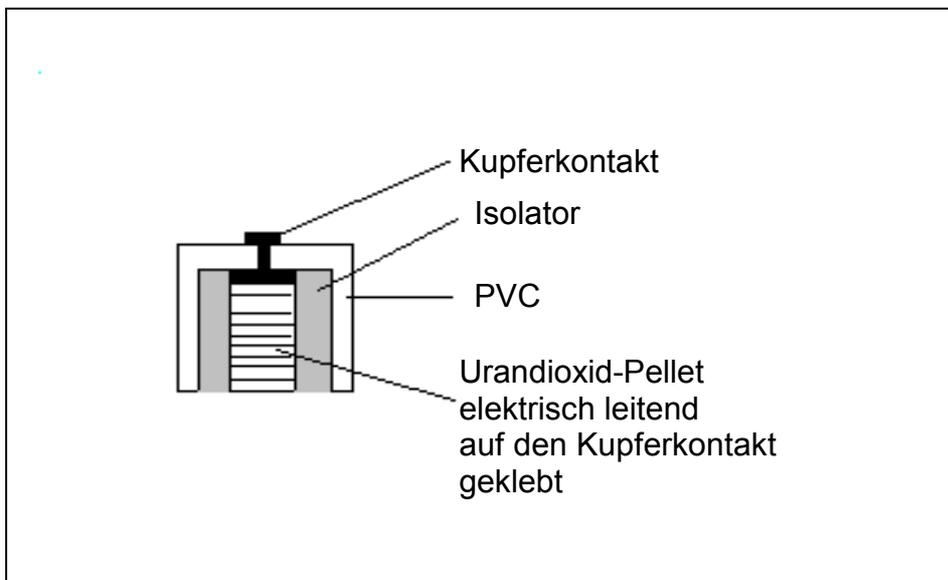


Abbildung 17: Schematische Elektrodenhalterung einer UO_2 -Pelletelektrode

4.2.3.4. Gegenelektrode

Als Gegenelektroden kommen prinzipiell Gold- und Platinelektroden in Frage. Wichtig ist, daß die Oberfläche der Elektroden möglichst groß ist. Deshalb wurde ein Platindraht in Form einer Spirale verwendet.

4.2.4. Probenvorbehandlung

Um bei elektrochemischen Untersuchungen zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen, ist es notwendig, vor jeder Messung identische Ausgangsbedingungen auf der Metalloberfläche zu schaffen. Entscheidend ist dabei die oxidische Deckschicht, die die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode bestimmt. Zur Entfernung der Deckschicht stehen prinzipiell drei verschiedene Methoden zur Verfügung: Mechanisches Schleifen bzw. Polieren, Ätzen und Elektropolieren. Da in diesem Fall nur das mechanische Schleifen und Polieren zu Anwendung gekommen ist, soll auch nur dieses beschrieben werden.

4.2.4.1. Mechanisches Schleifen und Polieren

Durch das mechanische Schleifen kann man zwar identische Ausgangsbedingungen schaffen, es wird aber die Oberfläche der Elektrode um den sogenannten Rauigkeitsfaktor größer. Da der Rauigkeitsfaktor in unserem Fall ungefähr eins ist, sind die Aussagen über die Korrosionsgeschwindigkeit und die gemessene Gesamt- und Partialstromdichte nur mit einem geringen Fehler behaftet.

Mechanisches Polieren hat den Nachteil, daß die obersten Schichten des Kristallgitters des Metalls verformt oder beschädigt werden. Darum produziert die so polierte Oberfläche ein negativeres Freies Korrosionspotential als die unpolierte.⁶⁵ Als Konsequenz wird die berechnete Korrosionsrate für die reale Oberfläche des Metalls solange höher sein als diejenige, die man bei der unpolierten Oberfläche erhält, bis die durch das mechanische Polieren beschädigte Schicht aufgelöst ist.

4.2.5. Auswertung von Impedanzspektren

Die Auswertung von Impedanzspektren erfolgt auf der Grundlage der Gesetze der Elektrotechnik. Für eine Parallelschaltung gilt:

$$\frac{1}{R_{\text{ges}}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} \quad \text{und} \quad 4.7$$

$$C_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^n C_i, \quad 4.8$$

für eine Reihenschaltung gilt:

$$R_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^n R_i \quad \text{und} \quad 4.9$$

$$\frac{1}{C_{\text{ges}}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i}. \quad 4.10$$

Ein häufig in der Impedanzspektroskopie verwendetes Impedanzelement ist eine Parallelschaltung eines Widerstandes R und einer Kapazität C. Die Gesamtimpedanz dieses Systems ist gegeben durch:

$$\frac{1}{Z_{\text{RC}}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}. \quad 4.11$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.77 und 2.79 berechnet sich die Gesamtkapazität eines RC-Gliedes Z_{RC} nach:

$$Z_{\text{RC}} = \frac{R}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R^2} - \frac{\omega \cdot C \cdot R^2}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R^2} \cdot i. \quad 4.12$$

Die Verhältnisse an einer oxidbedeckten Elektrode lassen sich durch das Schaltbild in Abbildung 18[A] beschreiben. Es zeigt den Elektrolytwiderstand, ein RC-Glied für die Helmholtz-Schicht, ein weiteres RC-Glied für die Raumladungszone des Halbleiters „Deckschicht“ und den Widerstand der oxidischen Deckschicht. Unter folgenden Voraussetzungen kann dieses Schaltbild weiter vereinfacht werden:

- Ist die Dicke der Raumladungszone d_{RLZ} gleich der Dicke der Oxidschicht d_d , entspricht $R_{RLZ} = R_d$ und $C_{RLZ} = C_d$.
- Ist der Widerstand der Deckschicht sehr viel größer als der Widerstand der Helmholtz-Schicht ($R_d \gg R_H$), leistet dieser keinen Beitrag zur Gesamtimpedanz.
- Ist die Kapazität der Deckschicht sehr viel kleiner als die Kapazität der Helmholtz-Schicht ($C_d \ll C_H$), leistet diese ebenfalls keinen Beitrag zur Gesamtimpedanz.

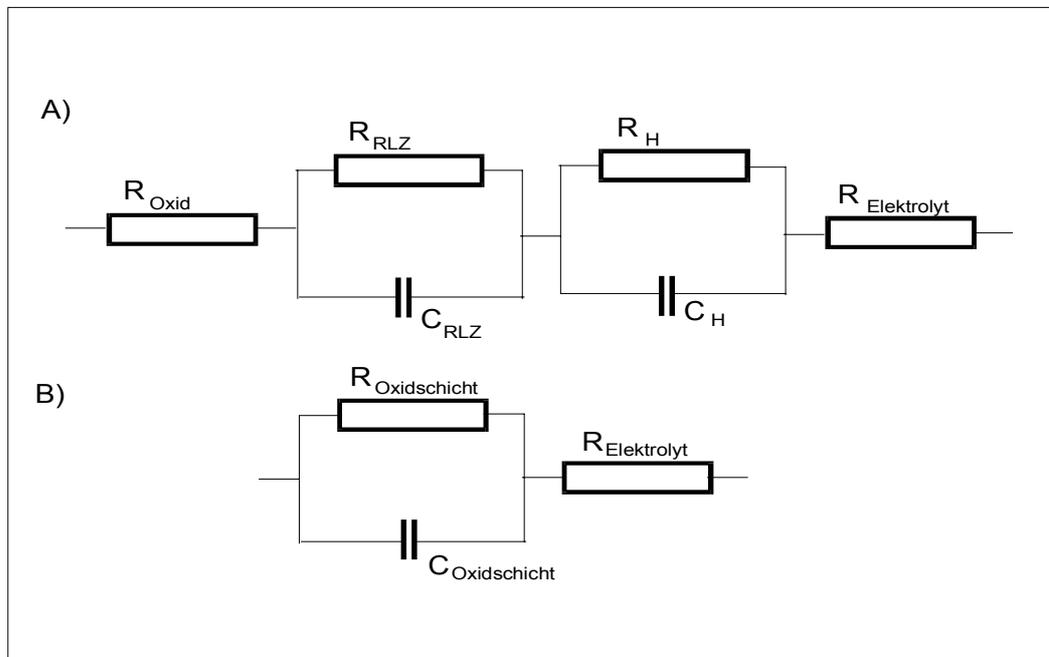


Abbildung 18: Ersatzschaltbild einer oxidbedeckten Elektrode

Damit ergibt sich ein vereinfachtes Schaltbild, das in der Abbildung 18[B] dargestellt ist. Unter Berücksichtigung von Gleichung 4.11 berechnet sich die Gesamtimpedanz für ein derartiges Schaltbild nach:

$$Z_{\text{ges}} = R_L + \frac{R_d}{1 + \omega^2 \cdot C_d^2 \cdot R_d^2} - \frac{\omega \cdot C_d \cdot R_d^2}{1 + \omega^2 \cdot C_d^2 \cdot R_d^2} \cdot i. \quad 4.13$$

Bei sehr hohen Frequenzen ($f \rightarrow \infty$; $\omega \rightarrow \infty$) entspricht die Gesamtimpedanz Z_{ges} dem Elektrolytwiderstand R_L :

$$Z_{\text{ges}} = R_L. \quad 4.14$$

Geht die Frequenz gegen Null ($f \rightarrow 0$; $\omega \rightarrow 0$), ist die Gesamtimpedanz Z_{ges} gegeben durch:

$$Z_{\text{ges}} = R_L + R_d, \quad 4.15$$

bzw. für $R_L \ll R_d$:

$$Z_{\text{ges}} = R_d. \quad 4.16$$

Damit lassen sich aus einem Bode-Diagramm bzw. der Darstellung des Impedanzbetrages $|Z|$ gegen die Frequenz f der Elektrolytwiderstand R_L und der Deckschichtwiderstand R_d direkt ablesen.

Eine bessere Übereinstimmung zu den erhaltenen Meßdaten wird erreicht, wenn die Kapazität durch eine Verlustkapazität ersetzt wird. Der charakteristische Verlauf des Impedanzbetrages und des Phasenwinkels in Abhängigkeit von der Frequenz (Bode-Diagramm) ist in Abbildung 19 dargestellt.

Die Auswertung der aufgenommenen Impedanzspektren erfolgt durch das Anfitzen der Meßwerte an ein geeignetes Schaltbild. In der Arbeitsgruppe steht dafür das Computerprogramm Impedanz V.1.7 von D. Wegen⁶⁶ zur Verfügung.

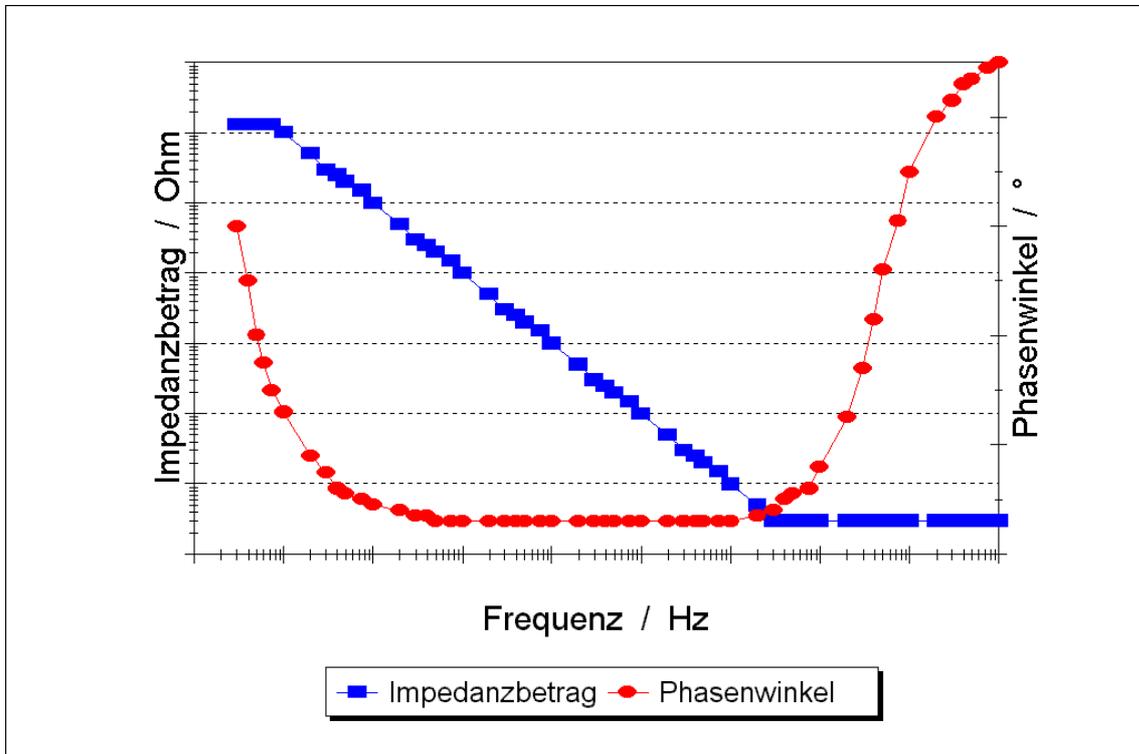


Abbildung 19: Bode-Diagramm für eine oxidbeladene Elektrode

4.3. Die Radioisotopenmethode (RIM)

Nach der Neutronenaktivierung des Werkstoffes im Kernreaktor können die Korrosionsprodukte mittels γ -Spektroskopie im Korrosionsmedium nachgewiesen werden. Ein Vorteil der γ -Spektroskopie besteht darin, daß Legierungsbestandteile selektiv nachgewiesen werden können. Dabei ist nicht nur der Nachweis der durch die (n, γ)-Reaktion mittels thermischer Neutronen erzeugten Radionuklide (isotoper Nachweis) möglich, sondern auch jener der mit schnellen Neutronen erzeugten Radionuklide (nichtisotoper Nachweis), da nur Spuren (10^{10} Atome) des betreffende Radionuklids nötig sind. Das Radionuklid dient in diesem Fall als Tracer. Die γ -Spektroskopie zeichnet sich durch eine hohe Nachweisempfindlichkeit und Selektivität aus. Sie erlaubt außerdem die separate und simultane Erfassung der einzelnen Legierungsbestandteile auch bei hohen Salzkonzentrationen.

Für die Anwendung der Radioisotopenmethode müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Elemente sollten einen großen Einfangsquerschnitt besitzen, um in einer vertretbaren Bestrahlungszeit eine hinreichend große Zahl an Radionukliden zu erzeugen.
- Für praktische Untersuchungen sind relativ kurze Halbwertszeiten von einigen Tagen oder Monaten erforderlich.

4.3.1. Apparativer Aufbau der Radioisotopenmethode

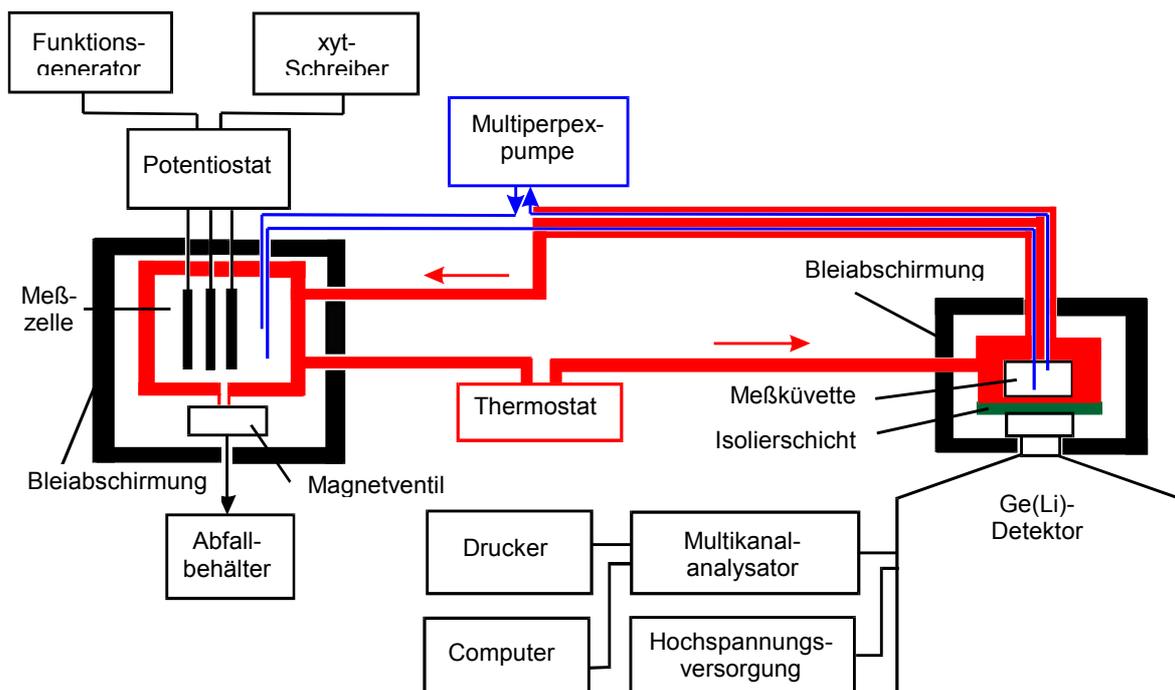


Abbildung 20: Blockschema des RIM-Meßplatzes

Die graphische Abbildung 20 verdeutlicht den schematischen Aufbau des RIM-Meßplatzes. Er stellt im Prinzip eine Kombination aus einem elektrochemischen und einem radiochemischen Meßplatzes dar.

4.3.1.1. Radiochemischer Teil der Radioisotopenmethode

Ziel der radiochemischen Messung ist die Bestimmung der Konzentration des in Lösung gegangenen Metalls. Zu diesem Zweck wird die Elektrolytlösung in der Meßzelle mittels einer Multiplexpumpe über ein PTFE-Schlauchsystem durch eine PTFE-Meßküvette gepumpt. Die Meßküvette befindet sich direkt über dem Detektorkopf eines Germanium-Lithium-Detektors.

Der prinzipielle Aufbau des Korrosionsmeßplatzes entspricht demjenigen, der schon seit einigen Jahren in der Arbeitsgruppe benutzt wird. Jedoch waren für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente einige wesentliche Veränderungen nötig.

Bei Korrosionsuntersuchungen in heißen gesättigten Salzlösungen können Probleme im Zusammenhang mit Kristallisationsvorgängen in den Schläuchen und/oder der Meßküvette auftreten. Deshalb war es erforderlich, alle Bereiche, in denen sich heiße Salzlösung befindet, zu thermostatisieren.

Zur Thermostatisierung befindet sich die Meßküvette in einem speziell angefertigten wasserdichten Behälter aus Messing. Dieser Behälter gewährleistet, daß die Küvette kontinuierlich vom Thermostatenwasser umspült wird. Die Pumpenschläuche werden durch einen dicken Polyvinylacetatschlauch geleitet. Polyvinylacetat wird genutzt, da es im Gegensatz zum Polyvinylchlorid bis 120°C heißwasserbeständig ist.

Trotz guter Wärmeisolierung und möglichst kurzen Schlauchverbindungen läßt sich ein gewisser Temperaturgradient innerhalb der Meßapparatur nicht vermeiden. Daher wird das Thermostatenwasser zuerst zur Meßküvette, dann zu den Pumpenschläuchen und als letztes zur Meßzelle geleitet. Damit kann erreicht werden, daß die Meßzelle der „kälteste“ Ort innerhalb der Apparatur ist.

Während die Meßküvette entsprechend der Versuchstemperatur thermostatisiert wird, wird der benutzte Germanium-Lithium-Detektor (GeLi) mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Um ein Aufheizen des Detektorkopfes zu vermeiden, befindet sich zwischen dem Thermostatisierbehälter der Meßküvette und dem Detektorkopf eine Isolierung aus Polystyrol. Dabei ist zu beachten, daß diese Isolierschicht einerseits dick genug sein muß, um eine Wärmeabgabe an den Detektor weitgehend zu verhindern, aber andererseits dünn sein muß, um weiterhin einen möglichst hohen Wirkungsgrad des Detektors zu garantieren.

Aus Strahlenschutzgründen wird die Meßzelle mit 5 cm dicken Bleiziegeln abgeschirmt. Zur Reduzierung der natürlichen Umgebungsstrahlung sind Meßküvette und Detektorkopf ebenfalls mit 5 cm dicken Bleiziegeln abgeschirmt.

4.3.1.1.1. Kalibrierung des Korrosionsmeßplatzes

Bei der Kalibrierung des Korrosionsmeßplatzes mit Hilfe von Relativmessungen wird den zu bestrahlenden Elektroden eine Kalibrierprobe des gleichen Materials mit einer bekannten Masse von ca. 5 – 10 mg beigelegt. Kalibrierprobe und Elektroden weisen nach der Bestrahlung dieselbe spezifische Aktivität auf.

In der Abbildung 21 ist die Kalibriergerade für den ^{95}Zr -Peak (724 keV) dargestellt.

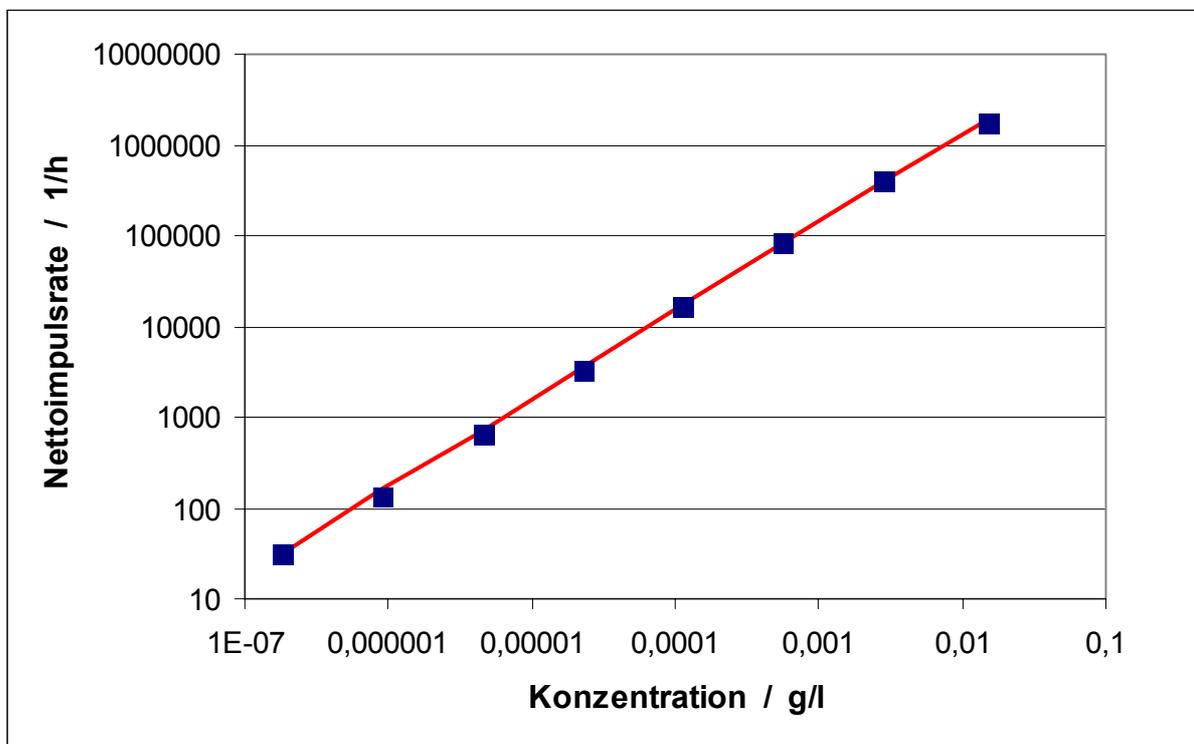


Abbildung 21: Kalibriergerade für die Zirkoniumbestimmung nach 200-stündiger Neutronenaktivierung

Zur Herstellung einer Verdünnungsreihe wird die Kalibrierprobe in ca. 5 ml Ätzlösung (Zusammensetzung: HF: HNO₃: H₂O = 1: 4: 5) in einem 100 ml Polyethylen-Maßkolben aufgelöst und anschließend mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Aus dieser Stammlösung werden durch Verdünnung weitere Kalibrierlösungen geringerer Konzentration hergestellt.

Die Kalibrierlösung wird in Abhängigkeit von der Konzentration 0,5 bis 20 Stunden kontinuierlich durch die Meßküvette gepumpt und die Nettoimpulsraten für die gegebene Meßgeometrie bestimmt. Die gemessenen Nettoimpulsraten R_N sind damit, bezogen auf einen

bestimmten Zeitpunkt (Bestrahlungsende), proportional der Elementkonzentration in der entsprechenden Kalibrierlösung:

$$\ln R_N(t_W = 0) = \ln \text{Konst.} + \ln c. \quad 4.17$$

4.3.1.2. Elektrochemischer Teil der Radioisotopenmethode

Kernstück der Apparatur ist eine aus Glas gefertigte doppelwandige Meßzelle (Abbildung 22), die im oberen Teil mit Normschliff zur Aufnahme der Elektroden, der Pumpenschläuche und eines Rückflußkühlers versehen ist. Über ein Magnetventil im unteren Teil kann die Zelle entleert werden. Der Bezugs Elektrodenraum befindet sich außerhalb des thermostatisierten Gefäßes. Von hier führt eine Haber-Luggin-Kapillare zur Arbeitselektrode.

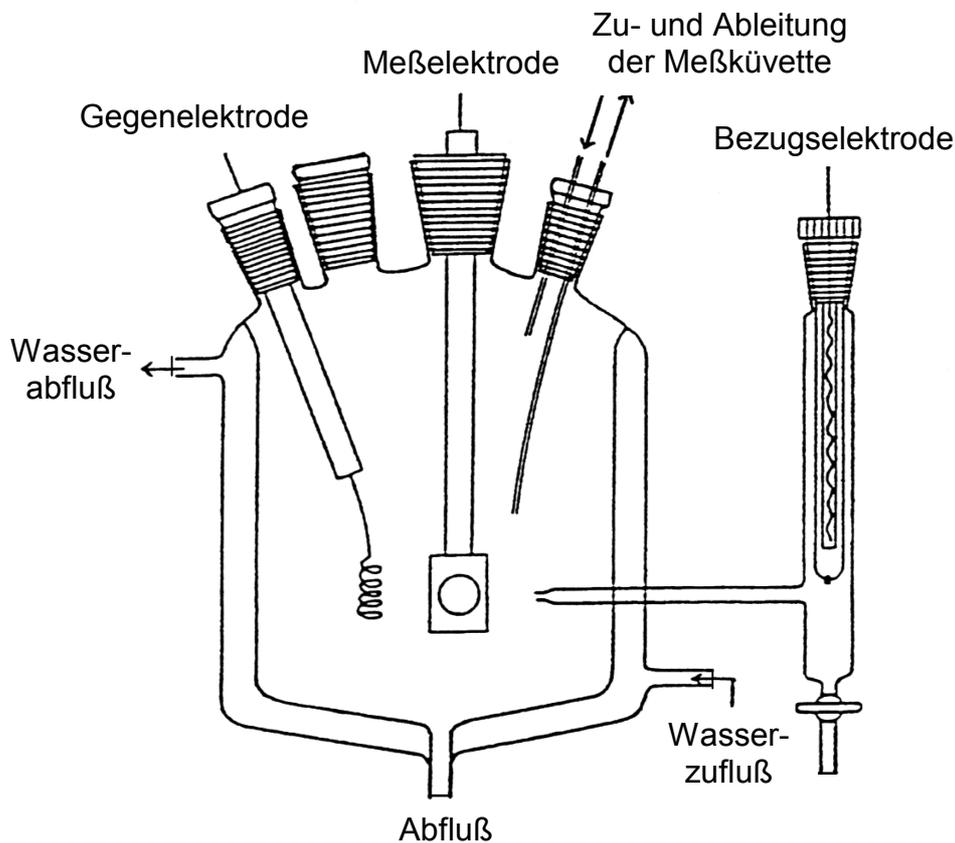


Abbildung 22: Verwendete Meßzelle

Das Arbeiten mit aktivierten Elektroden stellt an den Aufbau der Elektrodenhalterung, insbesondere aus Strahlenschutzgründen, spezielle Anforderungen. Um unnötig langes Hantieren mit dem radioaktiven Material zu vermeiden, muß schneller und unkomplizierter Ein- und Ausbau mit entsprechenden Greifwerkzeugen hinter einer Bleiabschirmung möglich sein.

Gleichzeitig muß die Elektrode vollständig abgedichtet und der elektrische Kontakt gewährleistet werden. Die in der Abbildung 23 dargestellte Elektrodenhalterung aus PTFE hat sich in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren sehr gut bewährt.

Die Elektrode wird in den Elektrodenkopf eingelegt und mittels einer Andruckschraube aus Messing oder Neusilber in einen Dichtsitz gepreßt. Der Elektrodenkopf wird mit einer Dichtschraube auf der Rückseite verschlossen. Über einen Messingstift, der durch eine Feder auf die Andruckschraube gepreßt wird, wird der elektrische Kontakt hergestellt. Die Elektrodenhalterung ist mit einem Kern NS 29 versehen, der es ermöglicht, die Elektrode in der Meßzelle derart zu positionieren, daß sie sich direkt vor der Haber-Luggin-Kapillare befindet.

Als Gegenelektrode wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine spiralförmige Platinelektrode mit einer Fläche von ca. 3 cm² und als Bezugslektrode eine Ag/AgCl/KCl_{sat.}-Elektrode der Firma Metrohm verwendet.

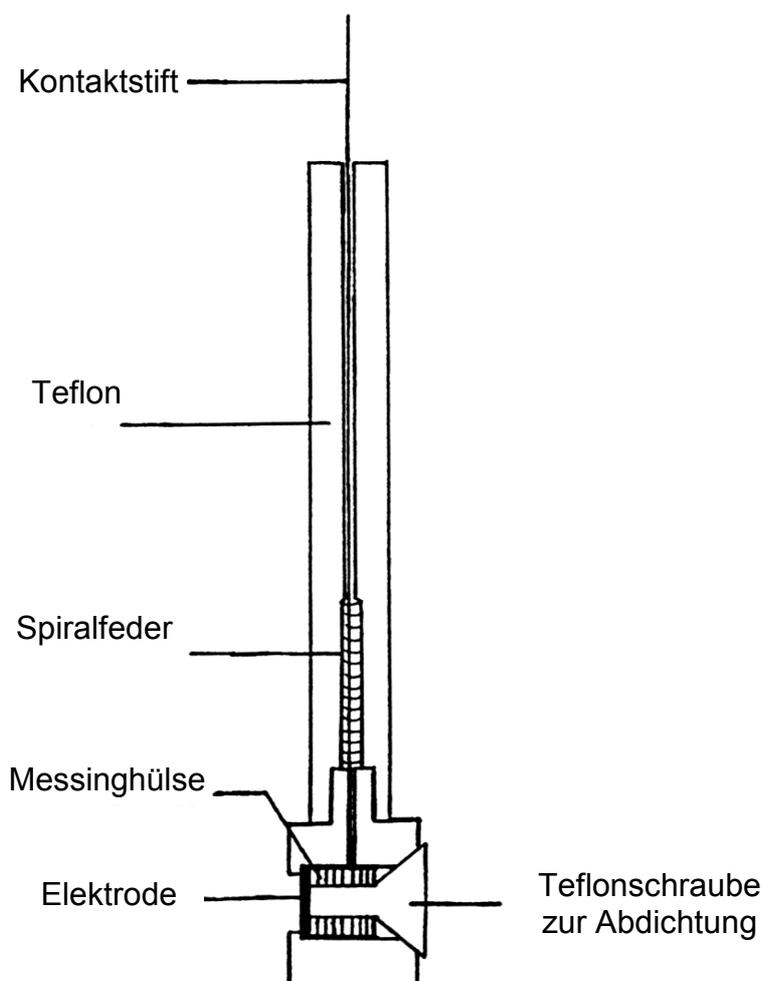


Abbildung 23: Schematische Darstellung der verwendeten Elektrodenhalterung

4.4. Messungen am Flüssigkeitsszintillationszähler (LSC)

4.4.1. Grundlagen

Ein Szintillationszähler besteht aus einer Substanz, die die Energie der auftreffenden Strahlung in Lichtquanten umwandelt, welche ihrerseits beim Auftreffen auf eine Photokathode Elektronen freisetzt, die in einem Sekundärelektronenvervielfacher (Multiplier) um den Faktor 10^5 bis 10^7 verstärkt werden (Abbildung 24). Da die Anzahl der in der Szintillatorsubstanz erzeugten Lichtquanten und damit die Zahl der in der Photokathode ausgelösten Elektronen von der Energie der einfallenden Strahlung abhängt, sind sowohl Teilchenzahl- als auch Teilchenenergiemessungen möglich.

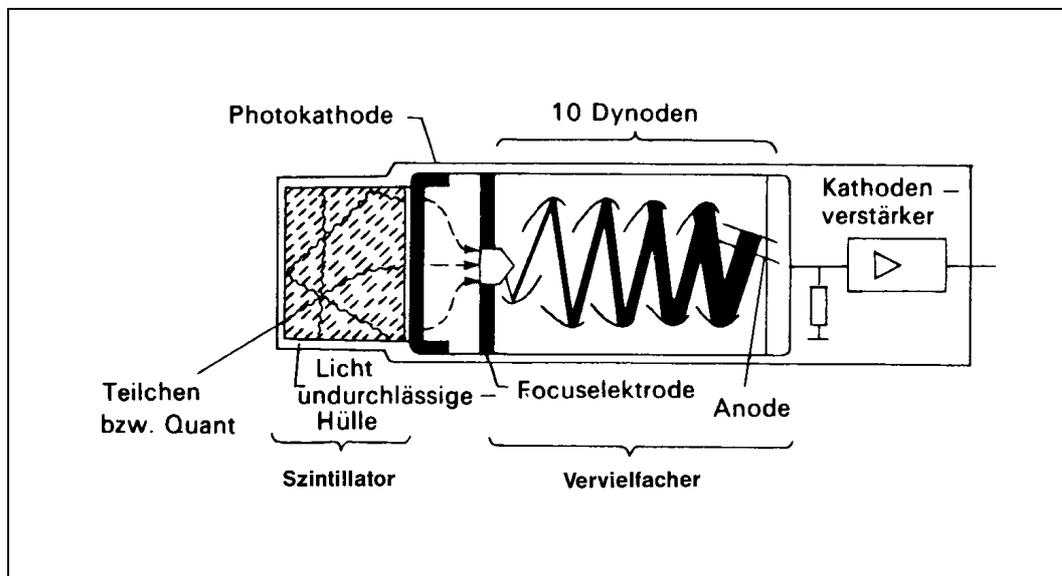


Abbildung 24: Aufbau eines Flüssigkeitsszintillationszählers

Als Szintillatoren werden organische Lösungen verwendet, wobei folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen: hohe Fluoreszenzausbeute und geringe Phosphoreszenz, Durchlässigkeit für das emittierte Licht, niedrige Lebensdauer (10^{-6} bis 10^{-9} s) der angeregten Zustände sowie eine Spektralverteilung des emittierten Lichts, die der spektralen Empfindlichkeit der Photokathode entspricht.

Ein flüssiger Szintillator besteht aus mehreren Substanzen mit folgenden Eigenschaften:

- Lösungsmittel für den Szintillator und die zu messende Substanz: Dieses muß ein guter Energieüberträger sein und darf nur wenig Licht absorbieren. Dazu zählen z. B. Toluol, p-Xylol und die umweltfreundlicheren Alkylbenzolderivate mit verzweigten seitlichen Ketten für organische Substanzen und Dioxan für wäßrige Lösungen. Wichtig ist, daß keine

Löschwirkung („Quench“-Effekt) hervorgerufen wird, d. h. die Probe darf weder die Zerfallsenergie absorbieren (chemische Löschung) noch das vom Szintillator emittierte Licht (Farblöschung). Andernfalls ist eine Löschkorrektur erforderlich.

- Ein primärer Szintillator für die Umwandlung der absorbierten Energie in Lichtquanten: Dazu gehören z. B. 2,5-Diphenyloxazol (PPO), 2-Phenyl-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBP) oder p-Terphenyl (TP).
- Ein sekundärer Szintillator (Frequenzwandler), der das Emissionsspektrum des Szintillators in den für die Photokathode geeigneten Bereich verschiebt: Dazu gehören z. B. 2,5-Di-(4-biphenyl)-oxazol (BBO) oder 1,4-Di-[2'-(5-phenyloxazolyl)]-benzol (POPOP).

Zusammensetzung	Anwendung
5g PPO und 0,3g Dimethyl-POPOP in 1l Toluol	toluollösliche Substanzen
5g p-Terphenyl und 0,5g Dimethyl-POPOP in 1l Toluol	toluollösliche Substanzen
7g PPO, 0,3g Dimethyl-POPOP und 100g Naphthalin in 1l Dioxan	wasserlösliche Substanzen

Tabelle 10: Gebräuchliche Mischungen zur Flüssigkeitsszintillationsmessung

Neben der Bestimmung niederenergetischer β -Strahler findet die Flüssigszintillation zunehmend Verwendung zur Messung von α -Strahlern (Wirkungsgrad annähernd 100 %) und hochenergetischen β -Strahlern, letztere auch in wäßrigen, szintillatorfreien Medien über den Cerenkov-Effekt. Drei typische Zusammensetzungen von Flüssig-Szintillationslösungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Da Uran und die daraus entstehenden Tochternuklide α - und β -Strahler sind, eignet sich zur radiochemischen Bestimmung der Flüssigkeitsszintillationszähler (LSC). In Abbildung 25 ist ein entsprechendes LSC-Spektrum von UO_2 -Pulver dargestellt.

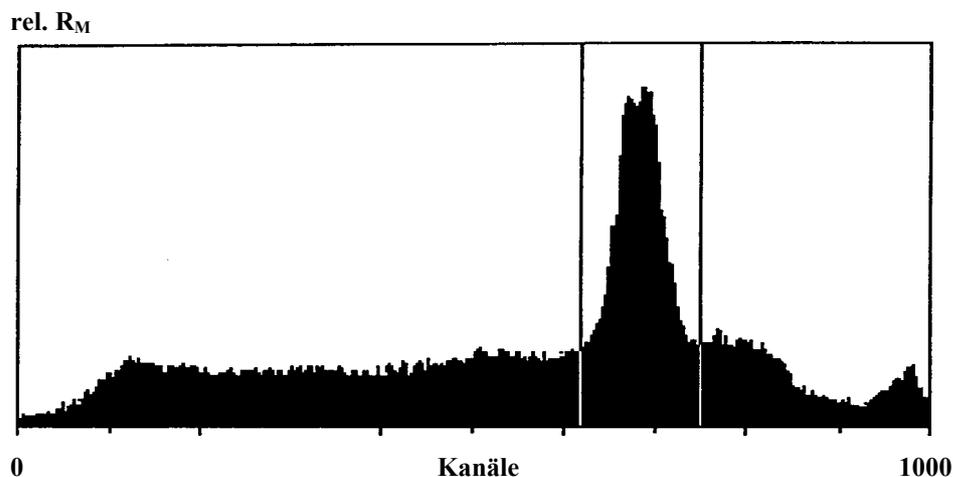


Abbildung 25: LSC-Spektrum von UO_2 -Pulver (natürliche Zusammensetzung)

4.4.2. Bestimmung der Urankonzentration

Die Schwierigkeit bei der LSC-Messung besteht in der Verwendung geeigneter Cocktaillösungen, die mit verdünnter Uransalzlösung nur eine Phase bilden.

Als Szintillationscocktail wurde Pico-flor-40 verwendet, wobei auf 2 ml der zu untersuchenden Salzlösung 10 ml Cocktail benötigt wurden. Nach kräftiger Durchmischung bildete sich daraus eine weiße Emulsion, die sich auch nach längerer Ruhephase nicht auftrennt.

Die LSC-Messungen wurden mit einem Beckmann-Gerät durchgeführt, wobei die Registrierung der Werte vom Gerät erfolgte und die Auswertung mit Hilfe eines Fit-Programmes erstellt wurde, bei dem eine Kurve an das Spektrum angefitet wurde, mit deren Hilfe die Berechnung der Fläche unter dem Peak erfolgte.

Die Aktivität der Zählrate (R_M) wird pro Minute (min^{-1}) angegeben:

$$R_M = \frac{N}{t}, \quad 4.18$$

wobei N der Anzahl der Impulse und t der Meßzeit entsprechen.

Es erfolgt keine Absolutmessung der α -Aktivität aufgrund der vielen Einflußfaktoren auf die LSC-Spektren, sondern nur eine Relativmessung zu einer vorher aufgenommenen Eichgerade.

4.4.3. Eichlösung und Eichgerade

Jede Charge des verwendeten Ausgangsmaterials besitzt eine andere spezifische Aktivität, so daß für jede Ausgangssubstanz eine eigene Eichgerade angefertigt werden muß.

In Abbildung 26 ist die Eichgerade des verwendeten UO_2 (Natururans) dargestellt, Bezugsquelle war das Forschungszentrum Karlsruhe. (Auszug aus den technischen Notizen: Ausgangsmaterial: Natururan, UO_{2+x} Nukem/Ellweiler; Isotopenanalyse: ^{234}U 0,005 %, ^{235}U 0,714 %, ^{238}U 99,281 %). Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Nr.	Verdünnung	Konzentration (g/100 ml)	Zählrate (min^{-1})
0	Stamm	5,46	104396,2
1	25: 100	1,365	31843,4
2	25: 100	0,3413	8702,2
3	25: 100	$8,531\text{E}^{-2}$	2180,8
4	25: 100	$2,133\text{E}^{-2}$	556,1
5	25: 100	$5,332\text{E}^{-3}$	138,6
6	25: 100	$1,333\text{E}^{-3}$	33,1
7	25: 100	$3,333\text{E}^{-4}$	8,4
8	25: 100	$8,331\text{E}^{-5}$	1,5

Tabelle 11: Werte der LSC-Eichgeraden des verwendeten UO_2

Für die Verdünnungsreihe zur Korrosionsbestimmung wurden 5,46 g UO_2 in 65 %iger Salpetersäure gelöst, stark eingengt, mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt und in Schritten von 1: 4 mit dest. Wasser verdünnt.

Durch Einsetzen der Meßwerte in die Geradengleichung ließen sich schließlich die Konzentrationen des Urans im Elektrolyten berechnen.

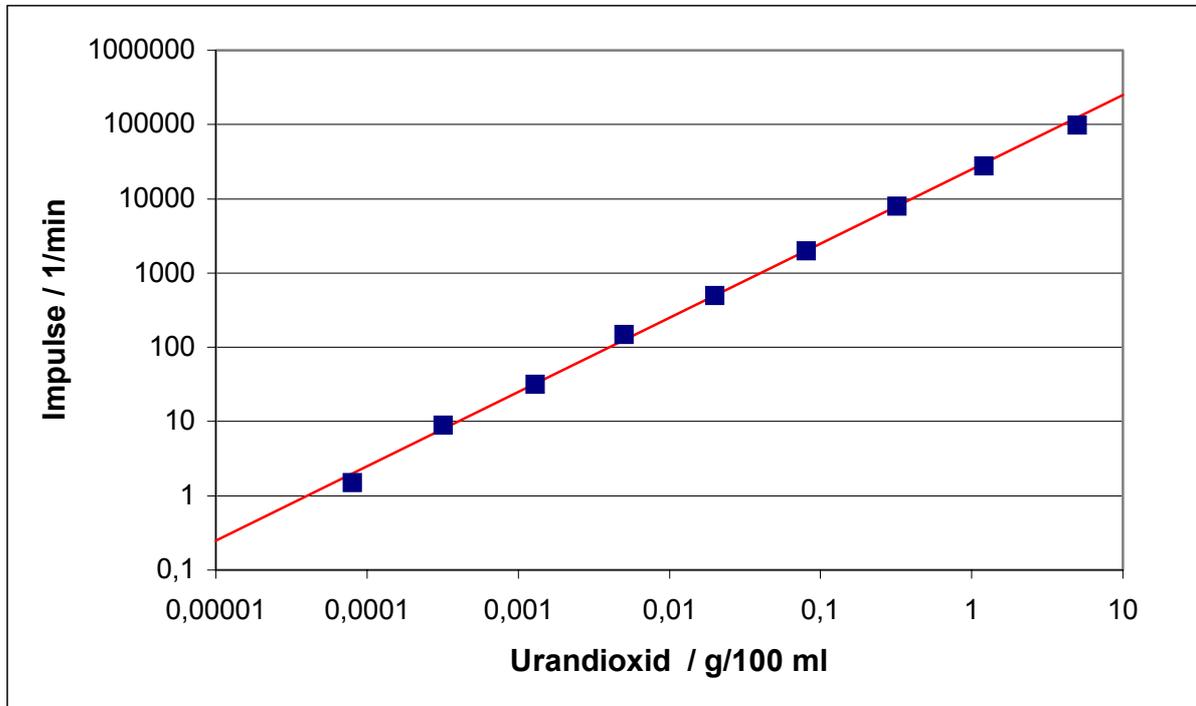


Abbildung 26: Eichgerade des Flüssigkeitsszintillationszähler für UO_2