

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

2.4.

Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Hauptabteilung Versuchstechnik  
Heiße Zellen

## **Die diffraktometrische Anlage für radioaktive Proben**

R. Pejsa  
W. Kohnert

Juni 1992

vorgelegt bei der Tagung der EURATOM-Arbeitsgruppe:  
"HOT CELL AND REMOTE HANDLING TECHNOLOGY"  
Marcoule 24./25. Juni 1992

## Inhaltsverzeichnis:

### **1. Einleitung**

Diffraktometrie - Bestandteil der werkstoffkundlichen Untersuchung

### **2. Aufbau der Anlage**

Strahlungsquelle

Goniometertisch

Probenhalter - Probeneinspannung mit dem Manipulator

Blendensysteme

Monochromator

Detektor

### **3. Meßergebnisse - Beispiele**

### **4. Zusammenfassung**

### **5. Literatur**

### **6. Abbildungen**

## 1. Einleitung

In unseren Heißen Zellen haben wir seit 1967 die Röntgendiffraktometrie als eine der Untersuchungsmethoden an bestrahltem Material praktiziert.

Zu Beginn setzten wir uns als Ziel, für die werkstoffkundliche Untersuchung, die in den herkömmlichen Laboratorien verfügbaren Methoden, auch unter den Bedingungen in den Heißen Zellen durchführen zu können. Aus dieser Überlegung entstand folgendes Schema (Abb. 1), welches unsere Untersuchungsmöglichkeit im Bereich der Materialkunde wiedergibt.

Die ersten Schritte sind die Probenentnahme und die Probenherstellung. Auch diese scheinbar einfache Schritte sind gerade in den Heißen Zellen wichtig und nicht selbstverständlich.

Als ein Beispiel steht für die metallographische Präparation ein Bild aus der TMI 2-Kernschmelze (Abb. 2). An diesem komplizierten Materialgemisch eine solche Schliff-Qualität zu erreichen erfordert ein hohes Maß an Erfahrung und Geschick.

Nach den Erkenntnissen aus den lichtmikroskopischen Abbildungen erheben sich gewöhnlich weitere Fragen über die chemische Zusammensetzung und Phasenbildung.

Zur Lösung dieser Fragen ist die Mikroröntgenspektroanalyse das geeignete Mittel. Wir haben unser Rasterelektronenmikroskop mit den beiden gängigen Methoden ausgerüstet: mit wellenlängen-dispersivem und energie-dispersivem System. Da das energiedispersive System sehr gut mit einem EDV-System gekoppelt werden kann, bietet sich hier die Gelegenheit, nicht nur eine qualitative, sondern mindestens eine halbquantitative Analyse der zu untersuchenden Phase oder des Bestandteiles durchzuführen.

Die nachfolgenden Abbildungen können belegen, wie wertvolle Informationen die Rastermikroskopie mit den dazugehörigen Elementverteilungsbildern liefern kann.

Die Abb. 3 u. 4 sind die topographischen Bilder, die Abb. 5 u. 6 lassen eindeutig die uranreichen und silberreichen Phasen erkennen.

Um welche kristalline Systeme es sich aber bei den Phasen handelt, oder wie sich die Gitterkonstanten geändert haben, kann nur durch die Röntgenbeugungsuntersuchung beantwortet werden.

Da wir im letzten Jahr eine neue Röntgenbeugungs-Anlage konzipiert und installiert haben, wollen wir sie hier demonstrieren und beschreiben.

## **2. Aufbau der Anlage**

Die diffraktometrische Anlage ist in einer abgeschirmten  $\alpha$ -dichten Box installiert (Abb. 7).

Bei Bedarf kann die Box mit inertem Gas geflutet werden.

Bei der Auslegung des Goniometers gingen wir von unseren Erfahrungen mit der zuvor installierten Anlage aus, daß ein Detektor mit schwerer Abschirmung nur ungenau verfahrbar ist. Deshalb wurden die Antriebe so geändert, daß die leichtere Strahlungsquelle die Bewegung ausführt. Dementsprechend kann der Detektor fast beliebig ausgekleidet und abgeschirmt werden. Gleichzeitig gingen wir davon aus, die Untergrundstrahlung dort zu unterdrücken, wo sie entsteht, d. h. direkt an der Probe. Zu diesem Zweck kann man eine Schutzhaube (Schutzzyylinder) aus einer Wolframlegierung, die über der Probenhalterung stationiert ist so weit abfahren, daß der Probenhalter mit Probe abgeschirmt ist (Abb. 8).

Besondere Aufmerksamkeit haben wir der Konstruktion der Probenhalterung und Probeneinspannung gewidmet. Zunächst wird die Probe in einen Probenträger mit einem Bajonettverschluß eingespannt und danach auf ähnliche Weise auf dem Diffraktometertisch befestigt (Abb. 9). Diese beiden Vorrichtungen haben sich gut bewährt und erleichtern die Manipulation erheblich.

Das Blendensystem entspricht dem herkömmlichen Aufbau, es sind nur die Griffe für den Wechsel mit den Manipulatoren angepaßt (Abb. 10).

Ebenfalls zur Standardausrüstung gehört der Monochromator (Abb. 11). Damit wird der störende beta-Anteil der charakteristischen Strahlung fast vollständig wegelenkt.

Als Strahlungsquelle stehen uns zwei verschiedene Röntgenröhren zur Auswahl: eine Kupferröhre mit der K- $\alpha_1$ -Linie von 154,06 pm und eine Molybdänröhre mit der fast doppelten Energiestärke, d. h. mit der Wellenlänge von 71,07 pm. Die Röhren sind mit den Manipulatoren ohne großen Aufwand auszuwechseln. Beim Wechsel der Röhren muß die Detektorlage verändert werden, die beiden Positionen sind aber festgelegt und justierbar.

Als Detektor haben wie früher einen Szintillationsdetektor gewählt.

### 3. Meßergebnisse - Beispiele

Die diffraktometrischen Messungen können, wie schon erwähnt, wichtige Aussagen zu zwei verschiedenen Aspekten des zu untersuchenden Materials liefern:

- a) zur Phasenidentifizierung bei unbekanntem kristallinem Zustand
- b) zu Gitterparametern bei bekanntem kristallinem Zustand

Den ersten Fall können wir an der schon zitierten Probe aus der TMI2-Kernschmelze dokumentieren.

Aus dem erstellten Diffraktogramm sind zunächst die Interferenzlinien (Peaks) zu entnehmen (s. Abb. 12 u. 12a) und diese entweder mit Hilfe von Computerprogrammen mit angeschlossener Datenbank oder rein manuell mit tabellarischen Werten zuzuordnen. Bei dieser Probe gelang es uns, von insgesamt 41 Reflexen (s. Abb. 13) 31 eindeutig zuzuordnen und dabei insgesamt 6 unterschiedliche Phasen zu bestimmen. Es erleichtert danach wesentlich die morphologische Zuordnung wie man aus der nächsten Abb. 14 ersehen kann.

Zur Gitterparameterbestimmung haben wir zahlreiche Messungen an bestrahltem Brennstoff vorgenommen und dabei die Abhängigkeit der Gitterkonstante von Abbrand, Stöchiometrie und Plutoniumgehalt verfolgt. Aus diesen Arbeiten wurden dann schließlich zwei Messungen für die JCPD-Datenbank [4] übernommen (s. Abb. 15).

Für die nächste Zukunft sollte gerade diese Art von Messungen bei der Bruteramik-Charakterisierung für den Fusionsreaktor im verstärktem Maße eingesetzt werden. Da es sich um Gitterparameteränderungen im Bereich von

10.E-4 ( $\text{\AA}^\circ$ ) handeln wird, müssen wir zunächst sehr sorgfältig unsere Meßapparatur einjustieren. Daß wir diese Meßgenauigkeit erreichen können, stellt der Vergleich unserer Messung an Siliziumstandard mit den tabellarischen Werten dar. (s. Abb. 16). Dabei liegt die Standardabweichung bei  $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^\circ$ .

#### 4. Zusammenfassung

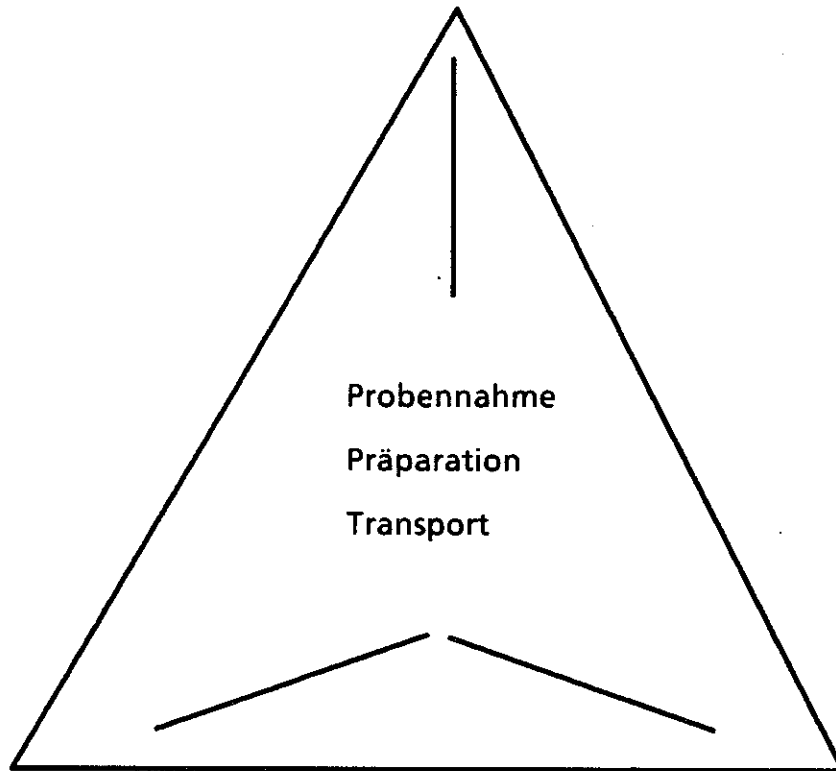
Es wurde für die diffraktometrische Untersuchung an aktiven Materialien ein Konzept ausgearbeitet und eine neue Anlage erstellt, die uns erlaubt, den größten Teil der Probeneigenstrahlung vom Detektor fernzuhalten und somit auch Proben mit sehr hoher Dosisleistung messen zu können. Eine weitere wesentliche Änderung haben wir an der Auslegung des Goniometertisches vorgenommen und sind dadurch in der Lage, Gitteränderungen signifikant im Bereich von  $2 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^\circ$  zu ermitteln. Diese Möglichkeit eröffnet auch den Weg zur Interpretation von Effekten am Gitter, die durch Neutronenbestrahlung und Kernumwandlungen hervorgerufen sind. Dies wird besonders beim Studium und bei Experimenten an Fusionsbrutkeramik eine wichtige Aufgabe sein.

#### 5. Literatur

- [1] H. D. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, S. Wiley & Sons (1974)
- [2] H. Kleykamp, R. Pejsa, Chemical and X-Ray Diffraction Analysis on Selected Samples from the TMI 2-Reactor-Core, Report KfK 4872, Mai 1991
- [3] H. Kleykamp, R. Pejsa, X-Ray Diffraction Studies on irradiated nuclear fuels, Journal of Nuclear Materials 124 (1984) 56 - 63
- [4] Powder Diffraction File, JCPDS, 1601 Park Lane, Swarthmore, 1990

#### 6. Abbildungen

Methode  
**Lichtmikroskopie**  
Probenart  
**Schliffproben**  
Untersuchungsziel  
**Gefüge, Morphologie**



Methode  
**Röntgendiffraktometrie**  
Probenart  
**Pulver oder Schliffproben**  
Untersuchungsziel  
**Phasenbestimmung oder  
Gitterparameter-  
bestimmung**

Methode  
**Rasterelektronen-  
mikroskopie**  
Probenart  
**Bruchflächen oder  
Schliffproben**  
Untersuchungsziel  
**Bruchverhalten u. chem.  
Zusammensetzung**

Abb. 1: Werkstoffkundliche Untersuchungsmethoden  
in den Heißen Zellen





Abb. 2: Metallographischer Schliff an TMI 2-Probe aus der Kernschmelze  
Lichtmikroskopisches Bild  
Vergr: ca. 5fach



Abb.3: Lichtmikroskopisches Bild - (reaktives Besputtern); Interferenzfarben;  
Farbpolaroid;  
Vergr: 160fach  
Probe - TMI 2 - Kernschmelze

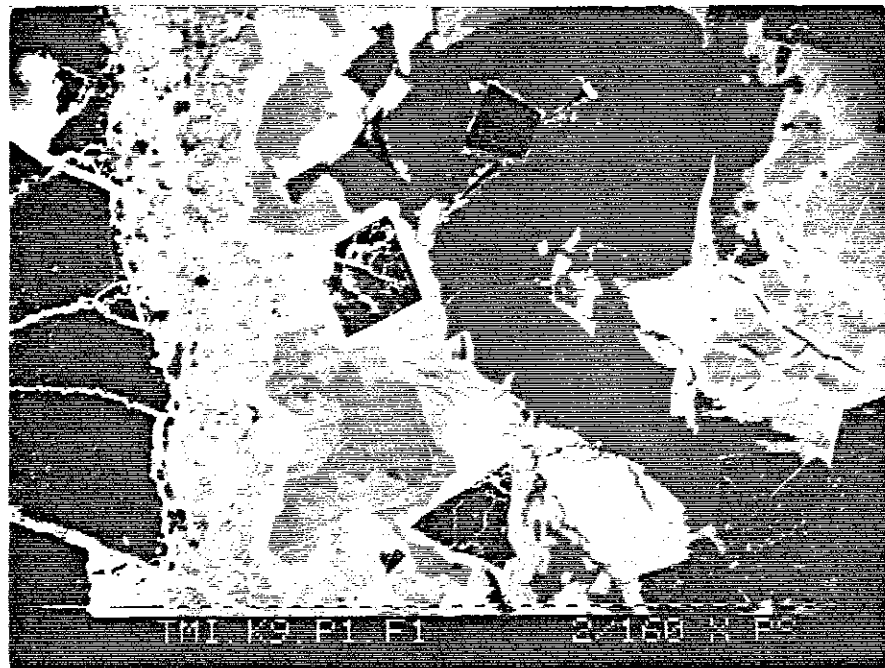


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopisches Bild - Probenstrombild  
Materialkontrast  
Vergr: 160fach

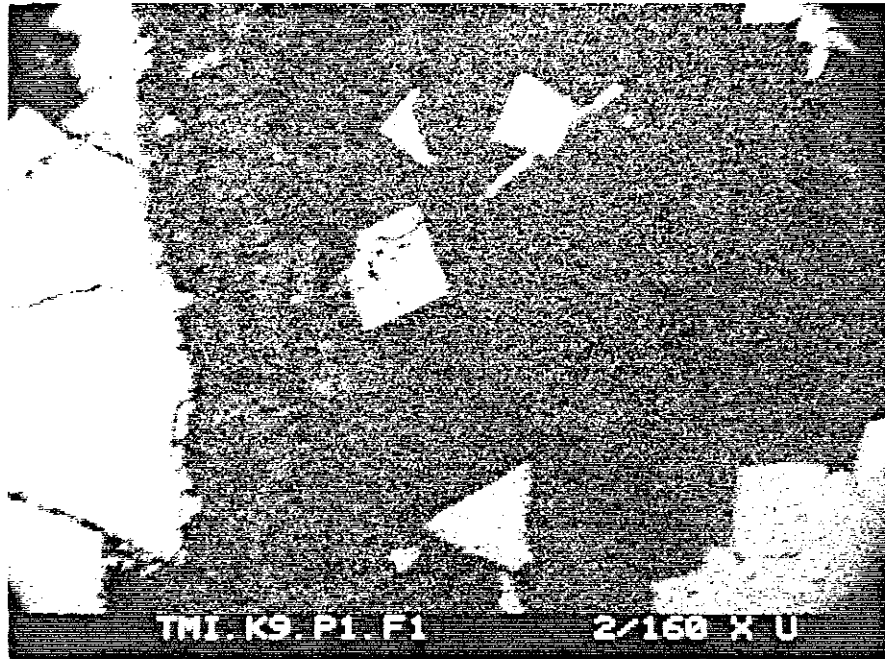


Abb.5: TMI 2-Probe, Kernschmelze  
Elementverteilungsbild - Uran  
Vergr.: 160fach

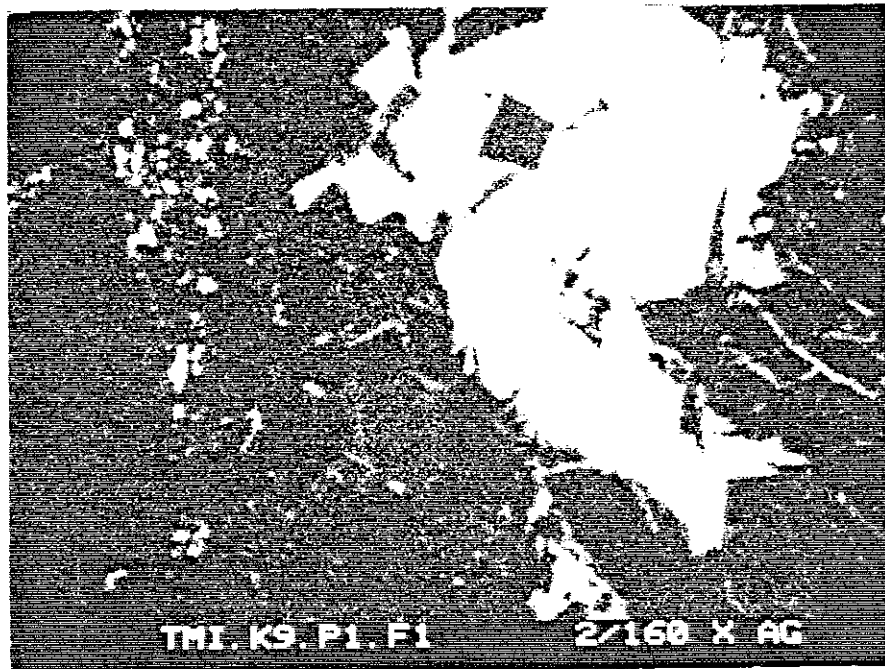
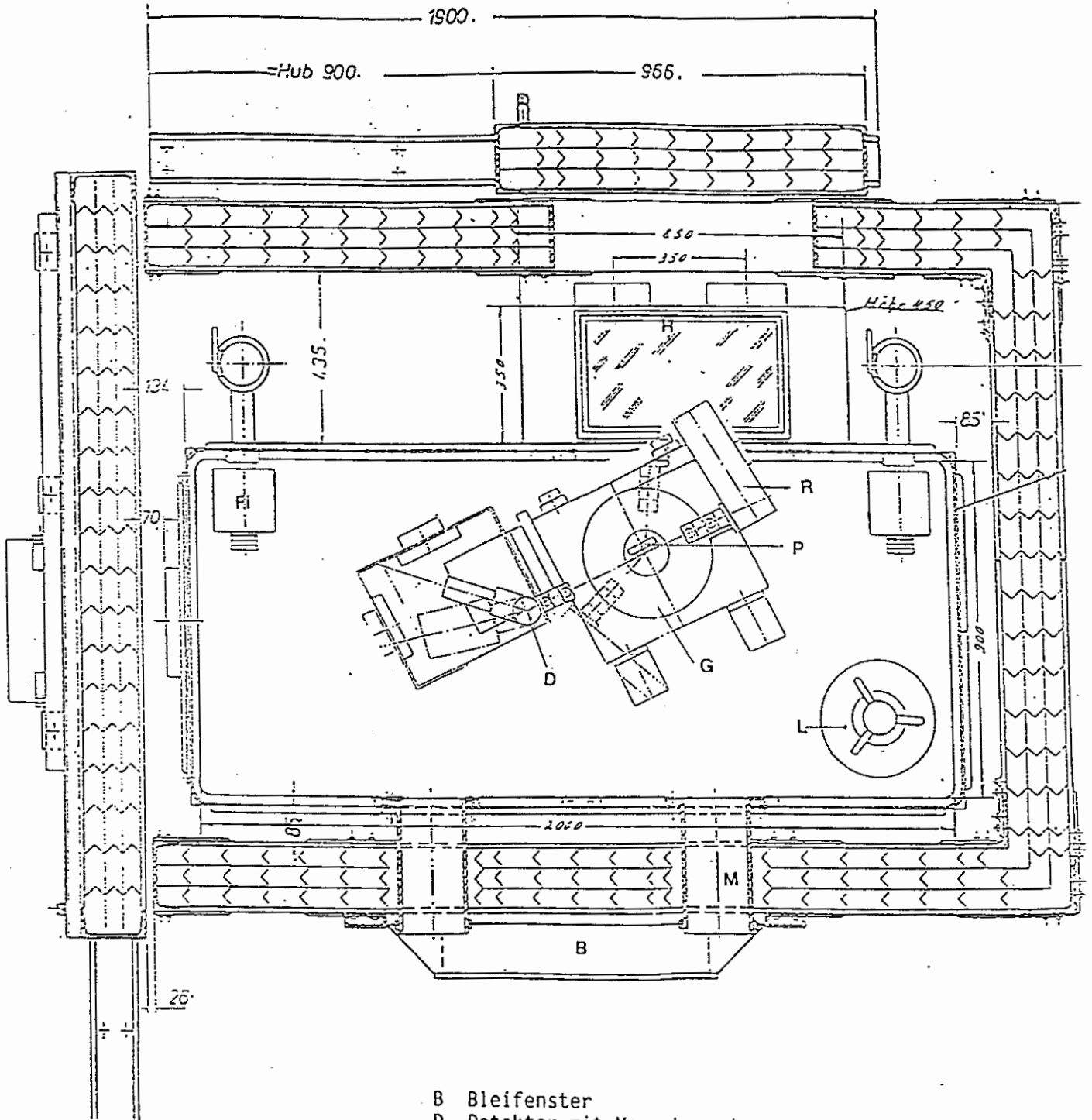


Abb. 6: TMI 2-Probe; Kernschmelze  
Elementverteilungsbild - Silber  
Vergr.: 160fach



- B Bleifenster
- D Detektor mit Monochromator (feststehend)
- Fi Zu- bzw. Abluftfilter
- G Goniometertisch
- H Handschuhbox
- L Probenlager
- M Manipulatordurchführung
- P Probenhalter mit Drehzusatz
- R Röntgenröhre (drehbar)

Abb. 7: Die abgeschirmte Zelle für das Diffraktometersystem (Ansicht von oben)

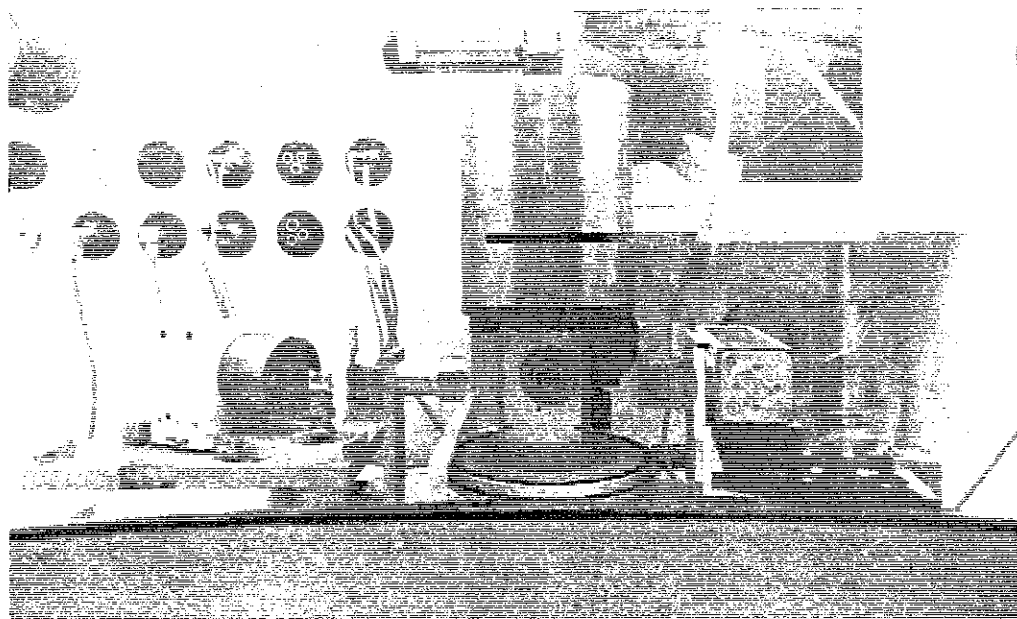


Abb.8: Die diffraktometrische Anlage mit der verfahrenen Schutzhaube (Zylinder) in der ausgefahrenen Position

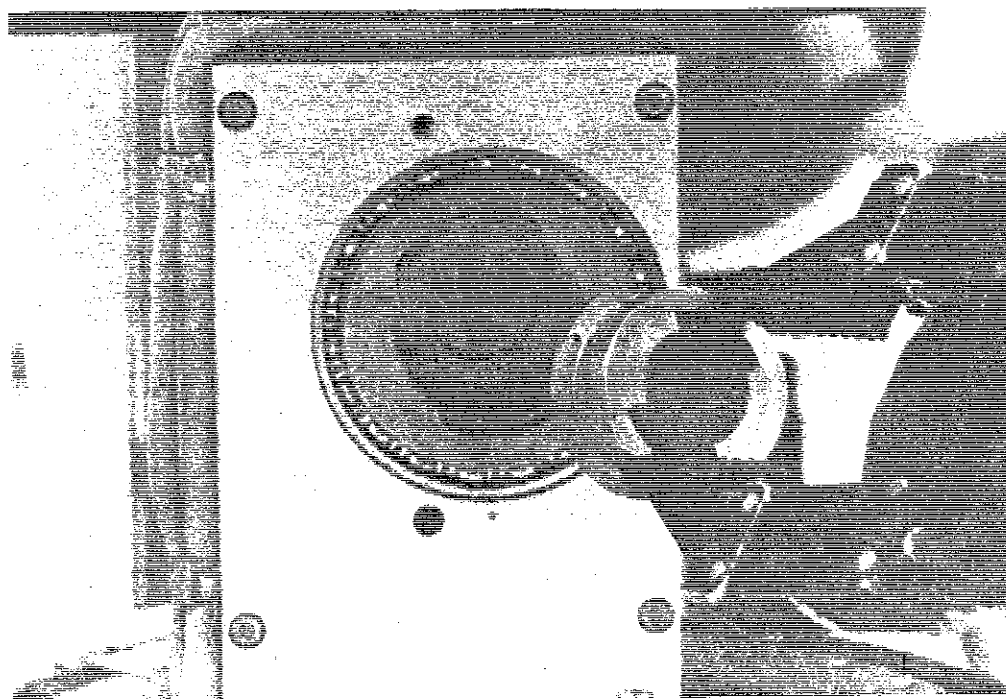


Abb. 9: Einspannung und Justage der Probe in das Goniometer

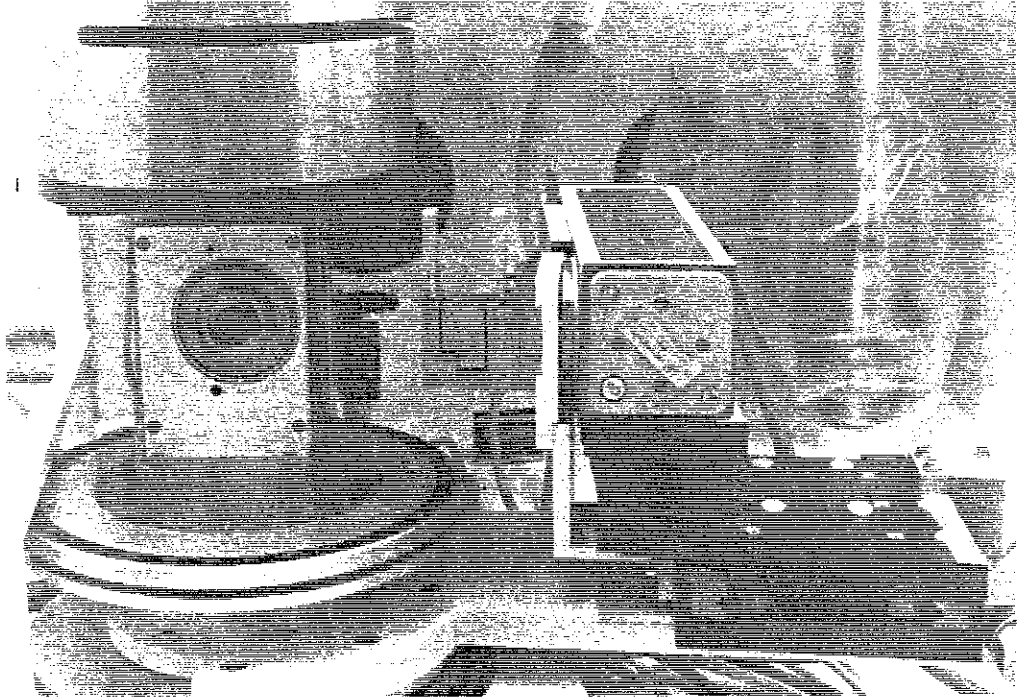


Abb. 10: Blendensystem - fernmanipulierbar

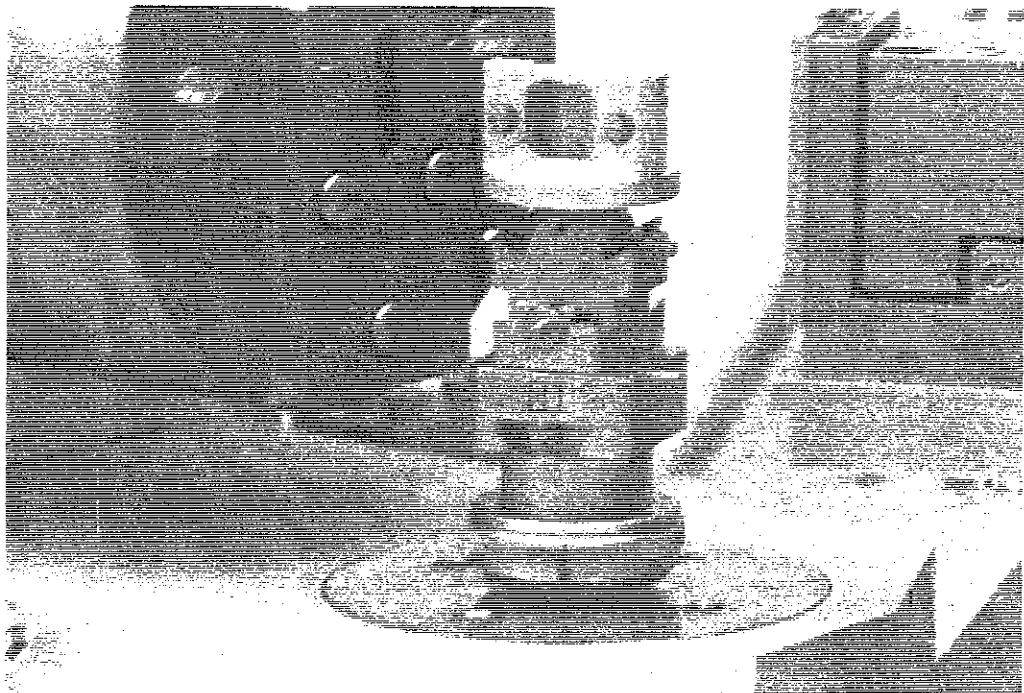


Abb. 11 Monochromator - detektorseitig

TMI2-4 interval 1, 1: 10.00 - 120.00 flags MBS smoothed 2  
file : tmi2-4 .xpa / 03 Jul 91 11:51:14  
project :  
operator : Pejsa/Kohnert  
specimen : 46m-TMI.2-K9.P1.F-1  
radiation : cu / 40 kV / 30 mA  
  
prim. slits : 3.00mm | Soller | 2.00mm  
sec. slits : ----- | Soller | 0.10mm  
comment : Uebersichtsaufnahme  
5.0 - 120.0

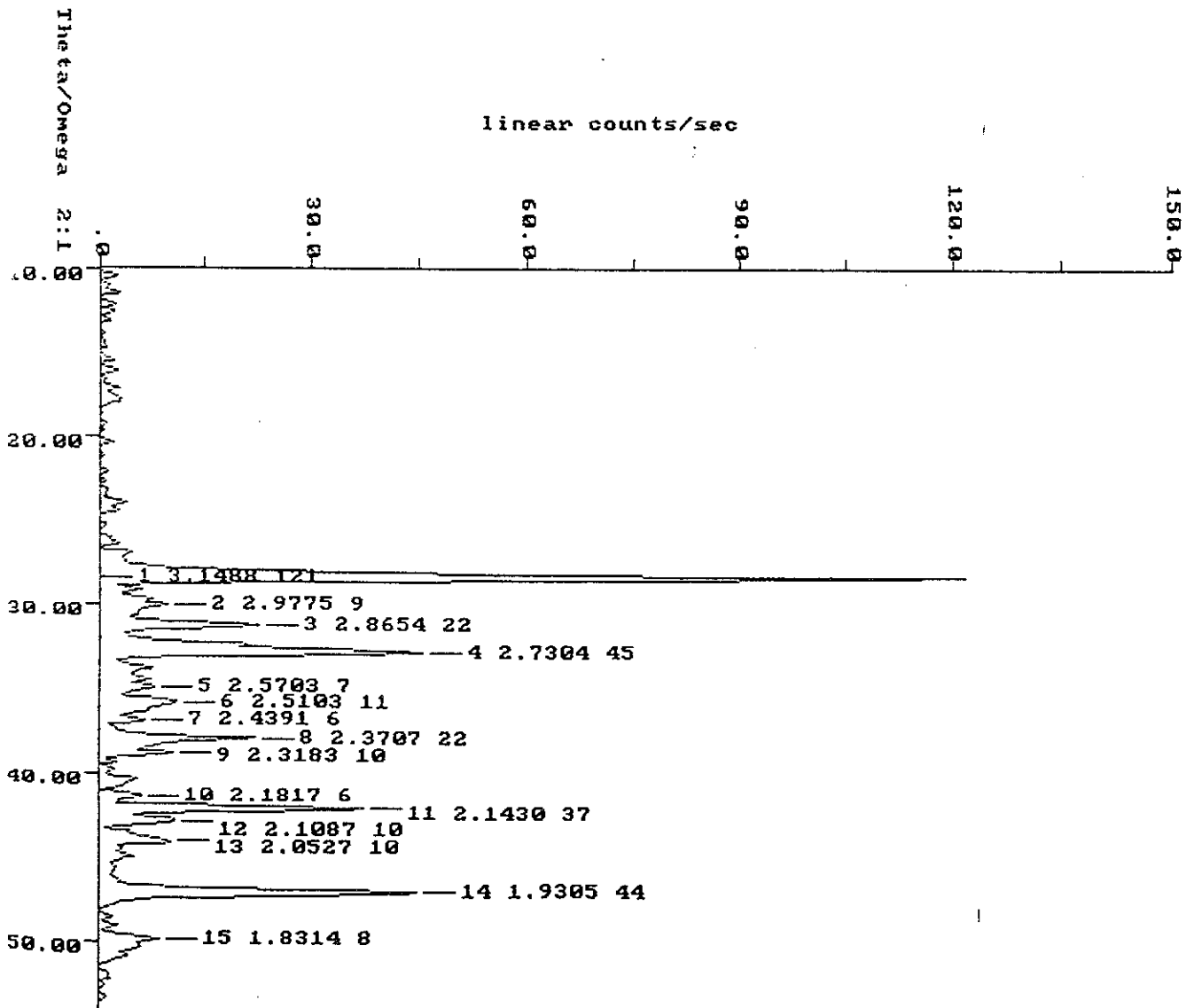


Abb. 12: Diffraktogramm  
TMI 2-Probe, Kernschmelze

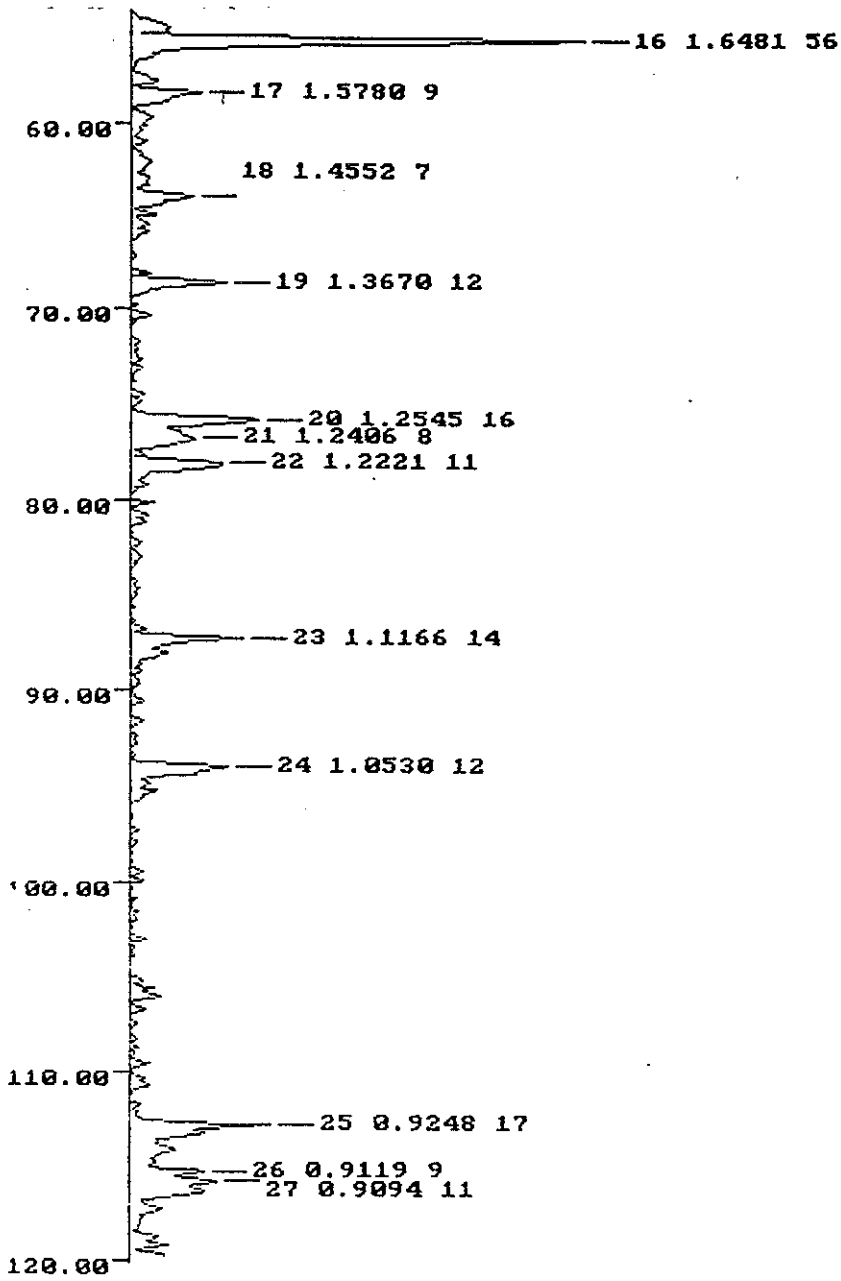


Abb. 12a: Diffraktogramm - Fortsetzung



d [Å]		d [Å]	
3,677	ZrO <sub>2</sub> - (011)	1,850	ZrO <sub>2</sub> - (022)
3,636	ZrO <sub>2</sub> - (110)	1,818	ZrO <sub>2</sub> - (220)
3,143	UO <sub>2</sub> - (111) ZrO <sub>2</sub> - (112)	1,809	ZrO <sub>2</sub> - (112) Austenit
2,971		1,698	ZrO <sub>2</sub> - (202)
2,921		1,684	
2,838	ZrO <sub>2</sub> - (111)	1,657	ZrO <sub>2</sub> - (013)
2,761		1,646	UO <sub>2</sub> - (311)
2,722	UO <sub>2</sub> - (200)	1,576	UO <sub>2</sub> - (222)
2,628	ZrO <sub>2</sub> - (002)	1,544	ZrO <sub>2</sub> - (131)
2,609	ZrO <sub>2</sub> - (020)	1,496	ZrO <sub>2</sub> - (213)
2,542	ZrO <sub>2</sub> - (200)	1,481	
2,511	- β - Zr (O)	1,440	Silber (220)
2,465	- ZrFe <sub>2</sub> - (220)	1,423	- Ferrit - (200)
2,362	Silber - (111)	1,365	
2,303		1,253	UO <sub>2</sub> - (331)
2,248		1,222	UO <sub>2</sub> - (420)
2,211	ZrO <sub>2</sub> - (211)	1,114	UO <sub>2</sub> - (422)
2,176			
2,122			
2,111	- ZrFe <sub>2</sub> - (311)		
2,085	Aust.-γ-Phase		
2,068	Silber - (200)		
2,035	- Inconel (111)		
1,928	UO <sub>2</sub> - (220)		

Abb. 13: Interferenzreflexe und ihre Phasenzuordnung  
TMI 2-Probe, Kernschmelze

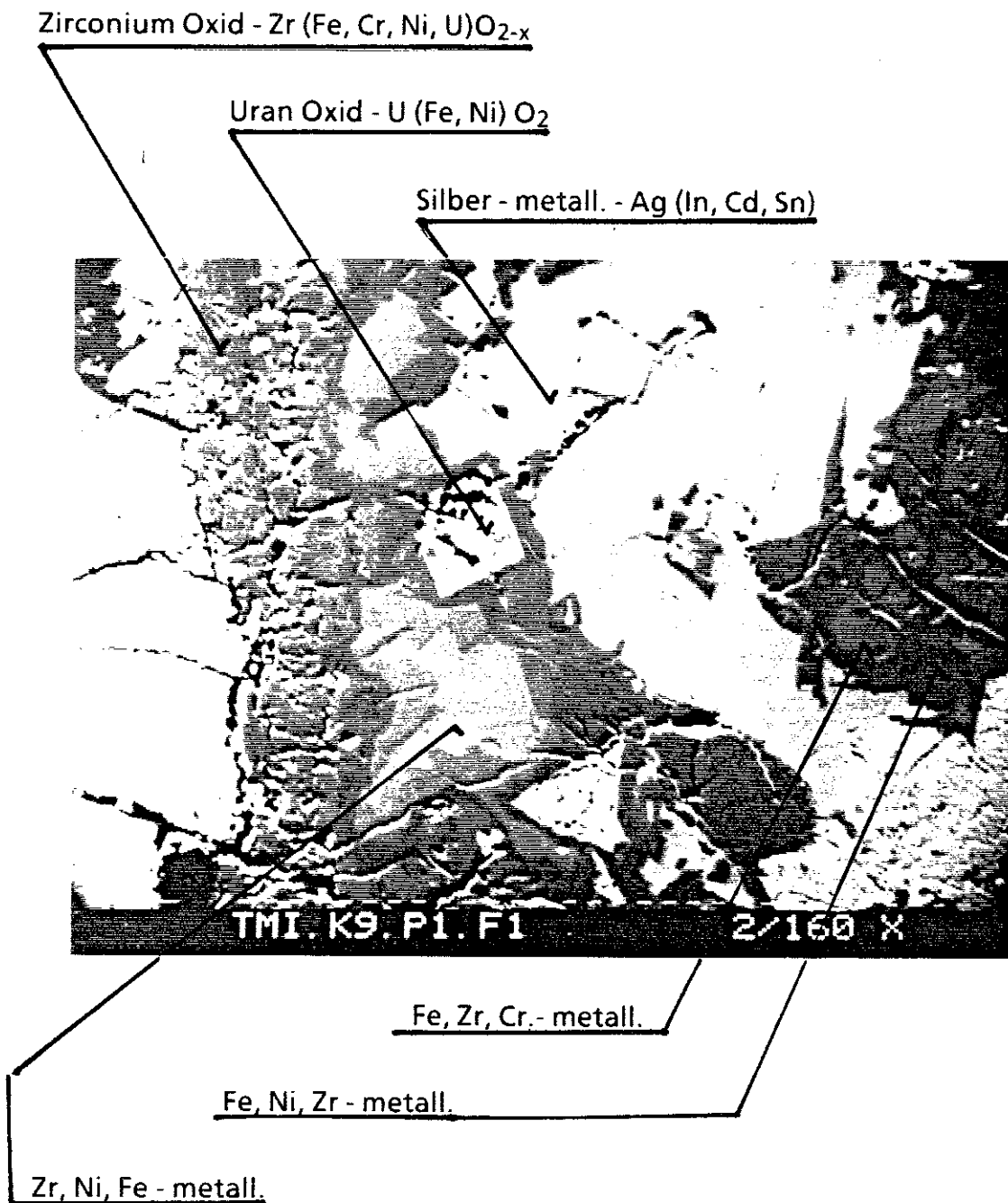


Abb. 14: Identifizierung der metallischen und keramischen Phasen auf dem lichtmikroskopischen Bild Probe TMI 2, Kernschmelze

38-1094

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1990

Quality: \*

		d Å	Int.	h	k	l
(U Pu )O 0.76 0.24 1.96						
Uranium Plutonium Oxide		3.156	100	1	1	1
		2.734	45	2	0	0
		1.931	75	2	2	0
		1.647	80	3	1	1
		1.576	20	2	2	2
Rad: CuKα	Lambda: 1.54178	Filter: Mono.	d-sp: Diff.			
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:				
Ref: Pejsta, R., Heisse Zellen, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, Private Communication, (1986)		1.365	15	4	0	0
		1.253	40	3	3	1
		1.221	30	4	2	0
Sys: Cubic	S.G.: Fm3m (225)					
a: 5.463	b:	c:	A:	C:		
A:	B:	C:	Z:	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx:	Dm:	SS/POH: F8=37(.027,8)				
ea:	ewB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
Manus, Kleykamp, H., Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels, 2-5 June, 199-209 (1981). Hypostoichiometric. Sintered pellet (AuPuC-fabrication), unirradiated. Mwt: 270.82. Volume[CD]: 163.04.						

Strong lines: 3.15/8 1.65/8 1.93/8 2.73/5 1.25/4 1.22/3 1.58/2 1.37/2

Abb. 15

JCPDS - Karte [4] - Heiße Zellen Messung  
Uranium Plutonium Oxid

	JCPDS-Daten			HZ-Messung		$\Delta \cdot 10^{-4} [\text{\AA}]$
	d [Å]	I <sub>rel</sub>	hkl	d [Å]	I <sub>rel</sub>	
1	3,1355	100	111	3,1338	100	17
2	1,9201	55	220	1,9198	62	-3
3	1,6375	30	311	1,6374	40	-1
4	1,3577	6	400	1,3577	8	0
5	1,2459	11	331	1,2459	15	0
6	1,1086	12	422	1,1086	15	0
7	1,0452	6	511	1,0452	8	0
8	0,9600	3	440	0,9601	3	+1
9	0,9180	7	531	0,9181	8	+1

Abb. 16: Tabellarische Daten und Meßdaten (HZ-Diffraktometer) am Siliziumstandard