

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juni 1971

KFK 1418

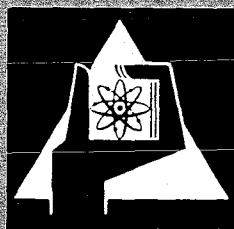
Institut für Material- und Festkörperforschung

**Spezielle Untersuchungsmethoden
auf dem Gebiet der Reaktorwerkstoffe**

Kurzfassungen von Seminarvorträgen,
gehalten im Winter 1970/71

zusammengestellt von

H. Frieser



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

Juni 1971

KFK 1418

Institut für Material- und Festkörperforschung

Spezielle Untersuchungsmethoden auf dem Gebiet
der Reaktorwerkstoffe

Kurzfassungen von Seminarvorträgen, gehalten
im Winter 1970/71

zusammengestellt von
H.Frieser

mit Beiträgen von

| | |
|-----------------|---|
| A.v. Baeckmann, | Institut für Radiochemie |
| H. Enderlein, | Reaktorbetrieb und Technik |
| H. Huber, | Institut für Material- u. Festkörperforschung |
| G. Ondracek, | " " " " |
| J. Oudar, | Universität Paris |
| H.E. Schmidt, | Institut für Transurane (EURATOM) |
| H. Schneider, | Institut für Material- u. Festkörperforschung |
| W. Stumpf, | Institut für Material- u. Festkörperforschung, Delegierter der Physical Metallurgy Div. Atomic Energy Board, Pretoria/Südafrika |

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHILOSOPHY DEPARTMENT

PHILOSOPHY 101

LECTURE NOTES

PLATO

THE REPUBLIC

THE ALLEGORY OF THE CAVE

THE DIVISION OF LABOR

THE EDUCATION OF THE GUARDIANS

THE PHILOSOPHER-KING

THE IDEAL CITY

THE NATURE OF JUSTICE

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Verzeichnis der Beiträge

| | | Seite |
|-------|---|-----------------|
| I. | Analyse plutoniumhaltiger und bestrahlter Kernbrennstoffe | A.v.Baeckmann 1 |
| II. | Untersuchungsmethoden in den heißen Zellen des Reaktorbetriebes | H. Enderlein 4 |
| III. | Untersuchungen zur Genauigkeit der Elektronenstrahlmikroanalyse | H. Huber 8 |
| IV. | Zur quantitativen mikroskopischen Gefügeanalyse | G. Ondracek 12 |
| V. | Phenomenes De Nucleation Dans Les Reactions Gaz-Metal | J. Oudar 15 |
| VI. | Untersuchungsmethoden für plutoniumhaltige Kernbrennstoffe | H.E. Schmidt 17 |
| VII. | Überblick über die im chemisch-analytischen Labor des IMF angewandten Analysenverfahren mit Schwerpunkt auf modernen Methoden | H. Schneider 21 |
| VIII. | Particle Size Measurements by Electron Microscopy in the Size Range 500 Å to 2 Microns | W. Stumpf 27 |

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author details the various methods used to collect and analyze the data. This includes both primary and secondary research techniques. The primary research involved direct observation and interviews with key stakeholders. Secondary research was conducted through a review of existing literature and industry reports.

The third section presents the findings of the study. It highlights several key trends and patterns observed in the data. For example, there was a significant increase in the use of digital services over the period studied. This shift is attributed to the convenience and efficiency offered by these technologies.

The fourth section discusses the implications of these findings for business strategy. It suggests that companies should invest in digital infrastructure to remain competitive in the market. Additionally, it notes the importance of customer experience in driving growth and loyalty.

Finally, the document concludes with a summary of the research and a list of references. The author acknowledges the limitations of the study and suggests areas for future research. The overall goal is to provide a comprehensive overview of the current state of the industry and offer practical advice for decision-makers.

I. Analyse plutoniumhaltiger und bestrahlter Kernbrennstoffe

von
A.v.Baeckmann

In der Analytischen Gruppe des IRCh werden seit 1964 routinemäßig Kernbrennstoffanalysen ausgeführt. Diese Analysen erstrecken sich sowohl auf die Untersuchung der eingehenden Kernbrennstoffe und auf die Fertigungskontrolle von Pellets als auch auf die Untersuchung bestrahlter Kernbrennstoffe im Rahmen der Bestrahlungsnachuntersuchungsprogramme. Sie umfassen:

1. Die Bestimmung von Uran- und Plutoniumkonzentrationen in unbestrahlten Kernbrennstoffen durch naßchemische Verfahren und durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie.
2. Die Bestimmung zahlreicher Spurenverunreinigungen in unbestrahlten Kernbrennstoffen durch Emissionsspektroskopie, Spektralphotometrie (B,Fe), ionenspezifische Elektroden (Cl, F) oder Coulometrie (C).
3. Die Bestimmung von Uran- und Plutonium-Isotopenzusammensetzungen durch Thermionen-Massenspektrometrie und α -Spektroskopie.
4. Die Bestimmung von Fremdaktivitäten in unbestrahlten Kernbrennstoffen durch α - und γ -Spektroskopie.
5. Die Bestimmung von Uran- und Plutoniumkonzentrationen in Kernbrennstoffen durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie oder massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse.
6. Die Bestimmung des Abbrandes bestrahlter Kernbrennstoffe über Ce-144, Cs-137 oder Nd-148.

Wegen der hohen Radiotoxizität des Plutoniums müssen die Bestimmungen in Handschuhkästen ausgeführt werden, an welche die Meßapparaturen angeschlossen sind. Obgleich die Handschuhkästen erhebliche Behinderungen darstellen, war es möglich, alle konventionellen Verfahren an die Handschuhkästentechnik anzupassen.

Neben emissionsspektrometrischen Analysen (Spurenbestimmungen und Isotopenanalysen) werden Bestimmungen durch Massenspektrometrie (Isotopenanalyse und Isotopenverdünnungsanalyse), durch Röntgenfluoreszenzspektrometrie (U-, Np-, Pu-, Am- und Cm-Analysen auch in hochaktiven Lösungen), durch Spektralphotometrie (B-, Fe-Spuren), durch γ -Spektrometrie (Zr/Nb-95, Ru-106, Pu-239, U-237) durch elektrochemische Verfahren (potentialkontrollierte Coulometrie, Potentiometrie, ionenselektive Elektroden) und durch Redoxverfahren in Handschuhboxen ausgeführt. Die Analysen bestrahlter Proben erfordern in der Regel eine Vorbehandlung (Vorabtrennung, Aliquotierung) in einer heißen Zelle oder in einer blei-abgeschirmten α -Box.

In reinen Lösungen werden die Elemente Uran und Plutonium durch potentialkontrollierte Coulometrie oder Potentiometrie mit relativen Standardabweichungen zwischen 0,05 und 0,25% ermittelt. Die relative Standardabweichung der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Bestimmungen liegt bei 0,7%. Dieses Verfahren zeichnet sich besonders durch seine Schnelligkeit aus und durch die Möglichkeit, es auch auf unreine und hochradioaktive Lösungen anzuwenden, ohne daß das zu bestimmende Element in einer definierten chemischen Form vorliegen muß. Die Bestimmung der Spurenverunreinigungen durch Emissionsspektroskopie erfolgt nach Vorabtrennung durch Verdampfen oder Anionenaustauscher in der Regel halbquantitativ mit Genauigkeiten um $\pm 20 - 50$ %.

Die Genauigkeit der Isotopenverhältnisbestimmung durch Massenspektrometrie liegt für Verhältnisse um 1 bei $\sim 0,1\%$ und für Verhältnisse um 200 bei 1%. Wegen der Belegung der Massenzahlen 238 und 241 durch Uran und Americium, ist für die Isotopenbestimmung von Plutonium eine gute Vorabtrennung erforderlich. Zur Pu-238-Bestimmung wird die α -spektrometrische Messung vorgezogen, für welche die Meßpräparate nach quantitativer chemischer Abtrennung des Am-241 durch Elektrodeposition hergestellt werden.

Zur Zeit werden im Rahmen des Projektes Spaltstoffflußkontrolle umfangreiche Entwicklungen an der Massenspektrometrie und an der Röntgenfluoreszenzspektrometrie ausgeführt mit dem Ziel, diese Verfahren möglichst vollständig zu automatisieren.

II. Untersuchungsmethoden in den heißen Zellen des Reaktorbetriebes

von

H.Enderlein

1. Allgemeines

Die Heißen Zellen des Reaktorbetriebes sind einer von 6 größeren Zellenkomplexen im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Die Einrichtung ist auf Nachuntersuchungen von bestrahlten Brennstoffen und Hüllmaterial abgestimmt, die zum größten Teil im Service-Betrieb durchgeführt werden, wobei die detaillierte Auswertung den Auftraggebern obliegt. Für 1971 verteilt sich die Versuchskapazität prozentual auf folgende Auftraggebergruppen: Projekt Schneller Brüter 70 %, Fremdfirmen 10%, GfK-Institute 4 %, GfK-VA 3 %, GfK-RB 1 %, RB-Heiße Zellen Rest. Die vorhandene Kapazität ist zur Zeit voll ausgelastet, für einzelne Untersuchungsschritte ergeben sich Wartezeiten von bis zu einem Jahr. Die Anlage selbst umfaßt zur Zeit im wesentlichen 5 hochabgeschirmte α - γ -Betonzellen mit 350 m^3 Volumen für Aktivitäten von 10^7 bzw. 10^5 Ci, 3 Bleizellen mit 110 m^3 für 100 Ci und 4 Bleizellen mit 10 m^3 für 10 Ci.

2. Untersuchungsablauf an Brennstoffprüflingen

Die Reihenfolge der Untersuchungsschritte an einem repräsentativen Brennstoffprüfling wird im Folgenden kurz beschrieben.

Prüflinge samt Bestrahlungshalterungen werden in der Regel in die stirnseitige, größte Betonzeile eingeschleust. Die Länge der Zelle von 10 m ermöglicht zusammen mit einer variablen Ausstattung von Demontagewerkzeugen und Geräten die Zerlegung beliebiger Prüflings- und Brennelementanordnungen. Visuelle Inspektionen und Dokumentationen des

ausgebauten Prüflings und erforderlichenfalls auch der Bestrahlungskapsel werden über stereoskopische Beobachtungsgeräte mit variabler, bis 15-facher Vergrößerung und einer speziell entwickelten Fotoaufnahmeeinrichtung vorgenommen. Verschiedene Dimensionskontrollen schließen sich an. Eine kontinuierliche Messung des Durchmessers über die gesamte Prüflingslänge bei ruhendem oder rotierendem Prüfling als Längs- oder Wendelschrieb erfolgt auf einer Meßbank in horizontaler oder vertikaler Stellung über induktive Wegaufnehmer. Die Meßgenauigkeit ist $\pm 3 \mu\text{m}$, die maximale Meßlänge in einem Durchgang 1500 mm. Die Durchbiegung kann im gleichen Arbeitsgang mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{m}$ mitbestimmt werden, bei langen Stäben wird eine Rasterplatte eingesetzt mit $\pm 0,5 \text{ mm}$ Genauigkeit. Längen werden mit Schieblehre, Meßuhr, Mikrometer oder elektrisch bestimmt, größte Genauigkeit $\pm 0,3 \mu\text{m}$. Eine Ergänzung zur Dimensionsmessung ist die Bestimmung des äußeren Volumens bzw. der Dichte nach der Immersionsmethode auf $\pm 1 \text{ mg/cm}^3$. Integral können damit Veränderungen des Prüflings durch die Bestrahlung je nach Prüflingsgröße um den Faktor 10 genauer als durch direkte Dimensionskontrolle festgestellt werden. Empfehlenswert für alle Dimensionsmessungen sind Untersuchungen des unbestrahlten Prüflings auf den dafür in den Heißen Zellen vorhandenen Paralleleinrichtungen. Die Verteilung der Prüflingseigenaktivität und einzelner Spaltprodukt nuklide über der Prüflingslänge läßt sich durch γ -Spektrometrie ermitteln. Hierzu steht ein 400-Kanal-IHA mit Halbleiterdetektor zur Verfügung. Eine Röntgenprüfung mit einem 15 MeV-Materialprüfbetatron schließt die zerstörungsfreien Untersuchungen ab. Stahlfilter halten hierbei die Prüflingseigenstrahlung weitgehend vom Film fern, während sie die hochenergetische Betatronstrahlung nur wenig schwächen. Nach den Ergebnissen der zerstörungsfreien Prüfungen wird ein Schnittplan aufgestellt. Vor dem

Trennen findet die Entnahme der freien Spaltgase aus dem Prüfling statt durch radiales oder axiales Anbohren der Hülle unter Vakuum; auf Wunsch wird der Prüfling, falls seine Konstruktion es erlaubt, mit Helium durchgespült. Das freie innere Prüflingsvolumen kann daraufhin mit einem Quecksilber-Eichnormal auf $\pm 20 \text{ mm}^3$ genau bestimmt werden, das sind je nach Prüflingsgröße $\pm 3 \%$. Aus den letzten beiden Versuchen resultiert rechnerisch der Spaltgasdruck.

Zur Probenherstellung wird die Brennstoffsäule mit Diamantscheiben unter Wasser oder trocken quer oder längs zertrennt, Einzelproben können anschließend zur Weiterverarbeitung mit Epoxidharz unter Vakuum gefestigt werden. Proben aus Plattenprüflingen werden ausgestanzt. Die Bestimmung der im Brennstoff fixierten Spaltgase geschieht in 2 Schritten durch Mahlen und anschließendes Auflösen des Mahlgutes. Alle Spaltgasmessungen werden gaschromatografisch vorgenommen, die untere Nachweisgrenze liegt bei 1 Nmm^3 , bei Nachweis über die Kr85-Aktivität bei $0,001 \text{ Nmm}^3$; die Genauigkeit beträgt ca. $\pm 5 \%$. Proben zur radiochemischen Abbrandbestimmung werden gelöst und im IRCh weiter bearbeitet. Die metallografische bzw. keramografische Untersuchung von Quer- und Längsproben, ergänzt durch α - und β -Autoradiografie, bildet den Abschluß der normalen Untersuchungsreihe. Es können sich Untersuchungen auf einer abgeschirmten Mikrosonde, auf einem Elektronenmikroskop, Dichtebestimmungen an Hülle und Brennstoff auf einer Mikrowaage, Röntgenfeinstrukturuntersuchungen und Rohrberstversuche anschließen. Nach Untersuchungsabschluß wird der Brennstoff z.T. im IHCh weiterverwendet, der Rest kommt zur Wiederaufbereitung oder zur Endlagerung.

3. Spezielle Untersuchungsmöglichkeiten

Weitere durchführbare Untersuchungen an bestrahlten Objekten sind Messungen von Schichtdicken an ebenen Prüflingen, Zugfestigkeitsprüfungen an brennstoffhaltigen Proben, Glühungen in Normalatmosphäre oder Vakuum, Sippingtests an defekten Brennstäben, Leck- und Druckprüfungen und elektr. Messungen an Thermo- elementen. Zur Festigkeitsprüfung von Strukturmaterialproben stehen 2 Zugfestigkeitsprüfmaschinen mit einem Schutzgas- und einem Vakuumofen bis 1200°C Temperatur, Härteprüfgeräte, sowie 15 Zeitstandprüfstränge z.T. mit Vakuumkammern zur Verfügung.

4. Weiterentwicklung

Die zur Zeit betriebene Weiterentwicklung der Anlage und ihrer Einrichtung zielt hauptsächlich auf Prüfmöglichkeiten für sehr lange Brennstäbe sowie auf die Erweiterung der Bleizellen für Strukturmaterialuntersuchung. Das Gebäude hierfür ist bereits erstellt, die Anlagen nehmen 1972 bis 1974 den Betrieb auf. Für Stäbe bis zu 4,5 m Länge befinden sich Vorrichtungen zur Durchmesserbestimmung, zur Durchleuchtung mit Betatron und Röntgenröhre sowie zum Abtasten der Prüflingseigenstrahlung in vertikaler Lage in Konstruktion, des weiteren eine Apparatur zur Entnahme von Kleinproben mittels Diamant- hohlbohrer aus Brennstoffschliffen. Eine Rohrberstanlage wird Mitte 1971 mit zunächst 10 Prüfsträngen in Betrieb genommen, eine Erweiterung auf 20 Stränge und die Möglichkeit kontinuierlicher Dehnungsmessung sind geplant.

III. Untersuchungen zur Genauigkeit der Elektronenstrahl-

Mikroanalyse

von

H.J. Huber

Der Anwendungsbereich der Elektronenstrahlmikroanalyse besteht in der qualitativen und quantitativen Analyse kleiner Bereiche einer planpolierten Probe und in der Ermittlung der Verteilung eines chemischen Elementes oder einer Phase entlang einer Linie oder über eine rechteckige Fläche. Das physikalische und gerätemäßige Prinzip wird kurz dargelegt und die Fehlermöglichkeiten aufgezeigt.

Ein einfaches Modell der Wechselwirkung zwischen erregendem Elektronenstrahl und der Probe führt zur sog. "1. Näherung" bei der quantitativen Bestimmung eines chemischen Elementes: Die 1. Näherung erhält man wie folgt: Die Massenkonzentration verhält sich zur Konzentration eines Standards bekannter Zusammensetzung wie gemessene Impulszahlen von Probe und Standard.

Ein verfeinertes Modell führt zur sog. Korrekturrechnung, wobei die 1. Näherung mit Korrekturfaktoren versehen wird, die unterschiedliche Ordnungszahlen der Komponenten, Absorption der Röntgenstrahlung und Röntgenfluoreszenzeffekte berücksichtigen. Die Grundgedanken und die Problematik der Korrekturrechnung werden einführend dargelegt. Bei Nichtbeachtung der Korrekturrechnung entsteht ein systematischer Fehler, der in besonderen Fällen vernachlässigbar ist. Z. B. erhält man von den mittels der Röntgen-K-Strahlung gemessenen Komponenten von Stählen recht gute Werte. Komponenten, die mit der L-Linie gemessen werden, ergeben zu niedrige Werte. Bei Kernbrennstoffen ergab die 1. Näherung bisher nur z. Teil befriedigende Ergebnisse. Dies ist jedoch sicher auch proben- und präparationsbedingt.

Bei der quantitativen Analyse sind folgende systematischen und zufälligen Fehler zu berücksichtigen:

- 1.) Impulsstatistik für Peak und Untergrund
- 2.) Inhomogene Oberfläche: Rauigkeit, Korrosion, Verschmutzung
- 3.) Neigung der Oberfläche
- 4.) Elektr. Aufladung, innere und oberflächliche
- 5.) Reinheit und ungenaue bekannte Zusammensetzung des Standards
- 6.) Zufällige Gerätefehler
- 7.) Systematische Gerätefehler, z. B. Totzeit, zeitliche Drift
- 8.) Korrekturrechnung für
 - a) Atomnummer
 - b) Absorption
 - c) Fluoreszenz
- 9.) Genauigkeit der Korrekturrechnung
 - a) Formeln und Verfahren
 - b) Parameter, z. B. Massenschwächungskoeffizienten, Abnahmewinkel
 - c) Nähe einer Phasengrenze und sonstige Inhomogenität
- 10.) Spektrale Linienverschiebung je nach chemischem Bindungszustand von Probe und Standard

Die Fehlerquellen werden diskutiert. Eigene Untersuchungen liegen vor über die Fehlerquellen 1) 2) 5) 6) 7) und 9). Bei der Fehleruntersuchung ergeben sich 2 Fragen:

- 1.) Wie gelangt man zu einer Abschätzung der Fehler?
- 2.) Wie kann man die Fehler durch geeignete Wahl der Meßparameter und der Probenherstellung möglichst klein halten?

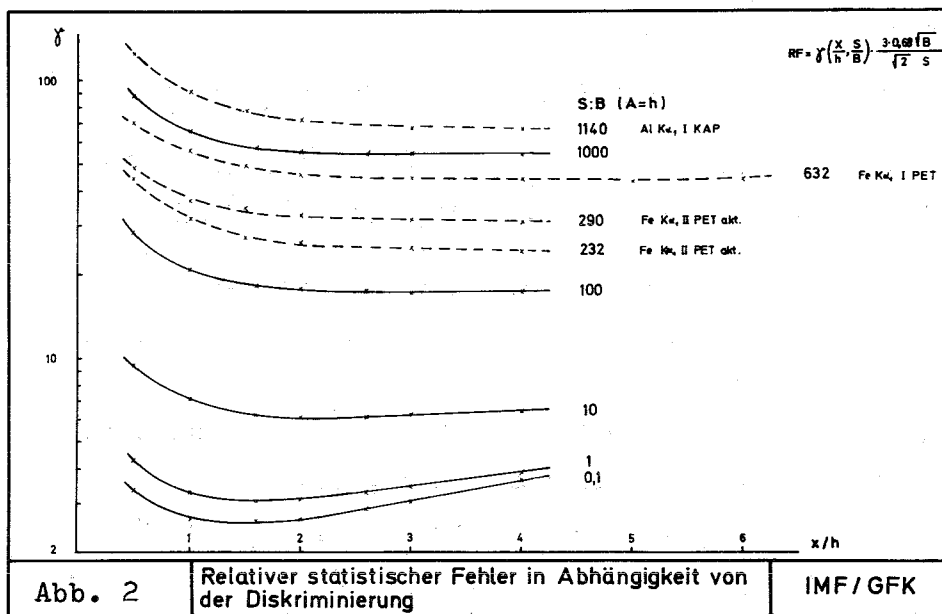
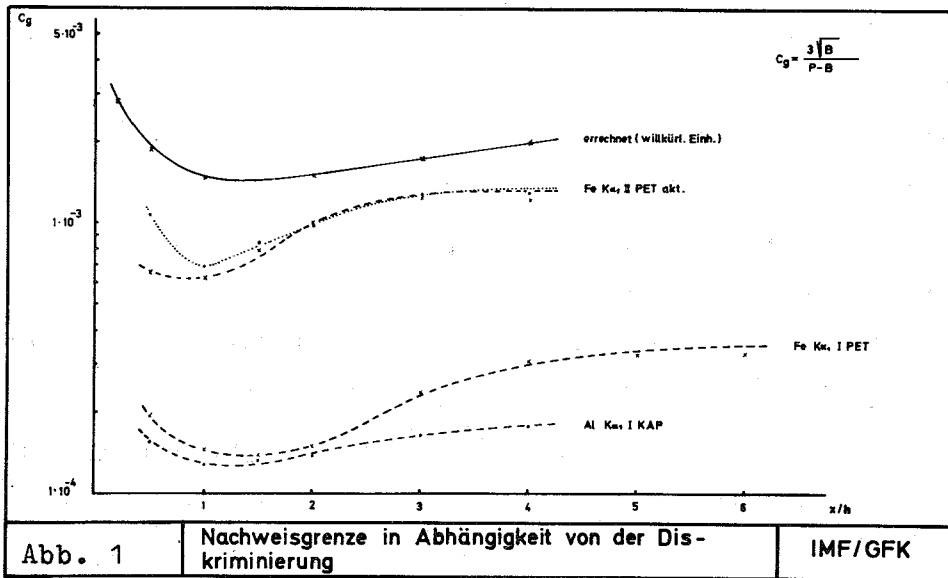
Zur Impuls-Statistik: Besonders bei der Analyse radioaktiver Proben ist der Untergrund und dessen statistischer Fehler nicht vernachlässigbar. Zwei Größen sind wichtig

a) Der relative statistische Fehler, b) die Nachweisgrenze.

Für diese beiden Größen werden Formeln abgeleitet.

Linie und Untergrund haben eine bestimmte Impulshöhen-Verteilung, die mit einem sog. Impuls-Spektroskop sichtbar gemacht werden kann. Durch geeignete elektronische Diskriminierung kann man deshalb einen Teil

des Untergrundes unterdrücken, man unterdrückt dabei aber auch einen Teil des Nutzsignals. Welche Kanalbreite ist also zu wählen, damit der rel. Fehler und die Nachweisgrenze minimal werden? Es ergibt sich die einfache Regel: Je nach Anforderung an die Langzeitkonstanz wähle man die Kanalbreite zwischen der einfachen und vierfachen Halbwertsbreite der Impulshöhenverteilung (Abb. 1 und 2. Ausgezogene Kurven berechnet, gestrichelte Kurven aus Messungen ermittelt.)



Zufällige Gerätefehler, Einfluß von Probeninhomogenitäten:

Der Vergleich von statistischem Fehler und der Standardabweichung ergibt

- 1.) Zufällige Gerätefehler sind vernachlässigbar.
- 2.) Inhomogenitäten (Rauigkeiten) der Probenoberfläche bewirken einen Fehler, der bei routinemäßigen Präparationsbedingungen in der Größenordnung des impulsstatistischen Fehlers und bei ungenügender Präparation sogar höher liegen kann.

Eine zeitliche Drift kann durch Kohlenstoffniederschlag auf der Probe und einer Instabilität des Gerätes hervorgerufen werden. Dem Kohlenstoffniederschlag weicht man am besten aus durch öfteres Wechseln der bestrahlten Probenstelle oder durch Zusatzgeräte. Die Ursache einer Geräteinstabilität ist schwerer erkennbar.

Bei der Optimierung der Hochspannung und des Elektronenstrahlstromes sind verschiedene gegensinnige Gesichtspunkte zu berücksichtigen. In Einzelfällen muß geprüft werden, welcher Fehler wesentlich ist. Ein geeigneter Kompromiß ist zu finden.

Als Literatur wurden, um die wichtigsten zu nennen, Arbeiten von R. Plesch, S. Baumgartl und K.F.J. Heinrich hinzugezogen.

IV. Zur quantitativen mikroskopischen Gefügeanalyse

von

G.Ondracek

Zusammenfassung

Der Stand der quantitativen, mikroskopischen elektronischen Gefügeanalyse wird skizziert. Nach den bisherigen Ergebnissen lassen sich drei Bereiche der quantitativen Gefügeanalyse unterscheiden:

Quantitative Untersuchungen zur Gefügepräparation

Quantitative Untersuchungen zum stereometrischen Gefügebau

Quantitative Untersuchungen zum materialbedingten Gefügebau

Zentrale Frage bei der quantitativen Gefügepräparation ist die "Kontrastierung". Diese kann durch Ätzen, Bedampfen und Einsatz optischer Hilfsmittel vorgenommen werden. Die gezielte Verwendung von Filtern für farbig geätzte Gefüge beispielsweise führt zu einer wesentlichen Kontraststeigerung.

Die stereometrische Gefügeanalyse liefert Daten über jene drei Faktoren, die die geometrische Anordnung der Phasen im Gefüge bestimmen: Die Form, Orientierung und Verteilung. Es wird die Einteilung der Formfaktoren in *d i r e k t e* und *i n d i r e k t e* und ihre Ermittlung durch Messung erläutert. Der Texturfaktor zur Beschreibung der Orientierung sowie die Erfassung der Verteilung über einen Verteilungsgrad sind Gegenstand weiterer Betrachtungen.

Abschließend wird die materialbedingte Gefügeanalyse erörtert. Sie läßt sich einteilen in die Untersuchung an Gefügen im Gleichgewicht, also Messungen zur Konstitution und an solchen im Ungleichgewicht. Zu ihnen gehören beispielsweise reaktionskinetische Betrachtungen und Verträglichkeitsfragen.

Zur Illustration folgen 3 Abbildungen, von denen die erste die Entwicklung der quantitativen mikroskopischen elektronischen Bildanalyse seit 1963 zeigt. Die Auswertung wurde anhand der bis 1968 vorliegenden Publikationen durchgeführt. Diese Publikationen sind ebenfalls in Abb. 1 auch aufgeführt auf die verschiedenen Fachgebiete sowie auf die in der Bildanalyse möglichen Grundmeßarten. Abbildung 2 zeigt ein Gefüge von Tantal mit Tantalper~~nt~~oxid (weiß). Der Kontrast dieses Gefüges entspricht idealen Verhältnissen für die Messungen. Als Beispiel für das Ergebnis von Verträglichkeitsuntersuchungen ist in Abb. 3 das durch quantitative Gefügeanalyse erhaltene Konzentrationsprofil wiedergegeben, das sich für Titanitrid-Ausscheidungen in einer Titanhülle aus Wechselwirkungen zwischen Uranmonitrid und einer Vanadintitanlegierung ergab.

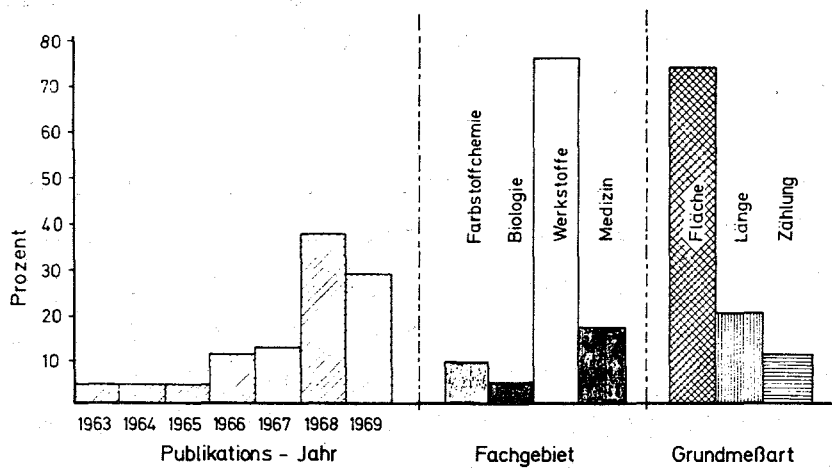
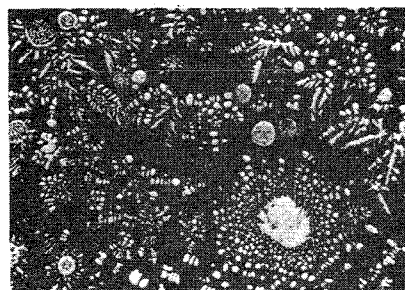
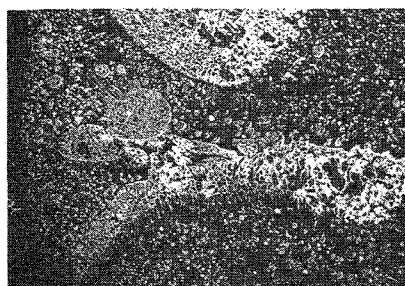


Abb. 1



UN 1/10Ti mit Ausscheidungen 500x

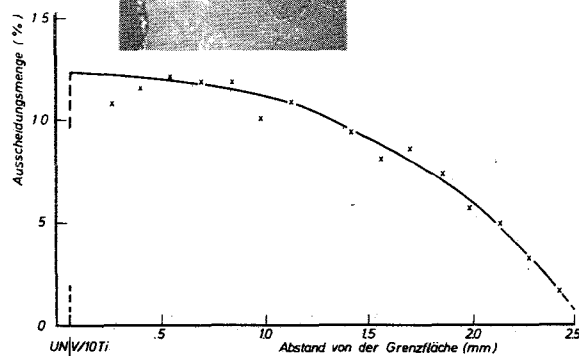


Abb. 2

Abb. 3

V. Phenomenes De Nucleation Dans Les Reactions Gaz-Metal

par

J. Oudar

Les processus de nucléation intervenant dans les réactions chimiques sur la surface d'un solide ont été découverts seulement récemment. Ils ont été observés principalement dans le cas de l'oxydation, de la sulfuration et de l'halogénéation de différents métaux. Bien que de nombreuses observations aient permis de préciser d'un point de vue phénoménologique un tel phénomène, les mécanismes fondamentaux qui le régissent sont encore mal connus. Afin de clarifier une telle situation l'étude des premiers stades de la réaction c'est à dire du phénomène d'adsorption paraissait nécessaire.

L'étude de l'adsorption chimique d'un gaz sur une surface cristallographiquement bien définie, telle qu'une surface monocristalline, est très souvent limitée par la détermination précise des quantités très faibles de matière impliquée dans la formation d'une couche d'adsorption. Cette difficulté peut être résolue dans le cas de l'adsorption du soufre; en effet, grâce à l'utilisation de soufre radioactif, on peut doser cet élément avec une très grande précision au moyen du rayonnement β qu'il émet. Une étude systématique de l'adsorption de cet élément sur les faces de grande densité d'un certain nombre de métaux, notamment le cuivre, l'argent, le nickel et le fer a donc été entreprise dans ce laboratoire.

L'étude de ce phénomène a été abordée de deux manières différentes mais cependant complémentaires. La première consiste à réaliser des conditions de chimisorption réversibles, c'est-à-dire à étudier les équilibres qui s'établissent à haute température entre une atmosphère de potentiel chimique défini et la concentration superficielle en atomes adsorbés.

Cette méthode permet d'obtenir les données thermodynamiques liées au phénomène d'adsorption, de mettre en évidence des états de saturation de la surface dûs à la formation d'une monocouche complète, de préciser le domaine de stabilité de cette monocouche en fonction du potentiel chimique de la phase gazeuse. Elle ne donne cependant que peu d'indications concernant la distribution de l'espèce adsorbée. Par contre, l'étude de l'adsorption dans des conditions irréversibles à l'aide de la technique de diffraction des électrons de faible énergie permet d'analyser le mécanisme de formation de la couche d'adsorption, de caractériser sa structure en fonction de l'orientation du substrat métallique et de préciser ainsi la nature de la liaison atome adsorbé-métal. Dans les systèmes étudiés, deux types d'adsorption bien distincts ont été mis en évidence:

1°)- un état précurseur caractérisé, lorsque la température n'est pas trop élevée, par une distribution régulière des atomes de soufre adsorbé sur les sites de coordinance maximale du métal.

2°)- un deuxième état qui succède au premier, caractérisé par la coexistence dans la couche d'adsorption d'atomes de métal et d'atomes de soufre qui échangent entre eux et avec le substrat métallique des liaisons de nature chimique. La formation de ce composé de surface ou sulfure bidimensionnel adsorbé nécessite une véritable "reconstruction" de la surface originale du métal, pour employer le terme généralement adopté pour un tel phénomène et s'effectue suivant un processus de nucléation et croissance au détriment de l'état précurseur.

La comparaison des résultats obtenus dans les différents systèmes métal-gaz montre qu'il existe une étroite parenté entre la nature de la liaison latérale soufre-métal dans le composé de surface et la nature de la liaison soufre-métal dans le sulfure tridimensionnel.

En conclusion, on constate que les phénomènes de nucléation dans les réactions gaz-métal ne sont pas strictement limités à la formation du composé chimique tridimensionnel mais peuvent également intervenir au cours de la formation de la couche chimisorbée. De nouvelles expériences sont cependant nécessaires pour une meilleure compréhension des mécanismes qui régissent le passage de l'une à l'autre de ces 2 étapes essentielles de la réaction gaz-métal.

VI. Untersuchungsmethoden für plutoniumhaltige Kernbrennstoffe

von

H.-E. Schmidt

1. Werkstoffkundliche und festkörperphysikalische Untersuchungen an Plutonium und seinen Verbindungen werden erschwert durch
 - die chemische Giftigkeit
 - die Radiotoxizität
 - die Gefahr des Kritischwerdens und
 - die pyrophoren Eigenschaften des Materials.

Das am häufigsten untersuchte Isotop Pu-239 ist ein α -Strahler mit einer Halbwertszeit von 24 400 Jahren. Die Energie der emittierten Teilchen liegt bei 5,1 MeV; ihre Reichweite beträgt einige cm in Luft, sie werden durch mm-dicke Barrieren aus PVC, Glas oder Plexiglas vollständig abgeschirmt. Die Zerfallswärme beträgt 1.9 mW/g.

2. Die - umstrittene - chemische Giftigkeit des Plutoniums ist vergleichbar mit der des Bleis. Sie ist gegenüber der Radiotoxizität dieses Materials unerheblich. Unter der Wirkung der beim Zerfall freigesetzten Rückstossatome werden von der Oberfläche einer Pu-Probe ständig Teilchen von der Größe $0,1\mu$ bis einige μ abgelöst, die als Aerosol in die Luft gehen. Gelangen diese Partikeln z.B. über die Atemwege in den menschlichen Körper, so werden sie vorzugsweise in der Nähe blutbildender Organe inkorporiert, wo ihre hohe α -Aktivität schweren Schaden anrichten kann. Die als unschädlich erachtete maximal insgesamt vom Körper aufzunehmende Menge an Pu-239 beträgt nach internationaler Konvention $0,6 \cdot 10^{-6}$ g, was einem sphärischen Teilchen von 65μ Durchmesser entspricht. Dieser Betrag ist etwa 20 000 mal kleiner als die als unschädlich erachtete Menge inkorporierten natürlichen Urans.

Der wirksame Schutz im Umgang mit Plutonium ist das absolute Containment, also Transport und Handhabung in dichten Plastiksäcken und in Handschuhkästen, sowie die Verwendung von Unterdrucksystemen, die die Ausbreitung einer möglichen Kontamination einschränken. Die Gummihandschuhe der Handschuhkästen bieten ausreichenden Schutz gegen die α -Strahlung. Die gleichfalls beim Pu-Zerfall emittierte γ -Strahlung bleibt bei laborüblichen Mengen (im g-Bereich) ungefährlich.

Bei sphärischer Geometrie genügen 510 g Pu-239 in wässriger Lösung zur Bildung der kritischen Masse. Die Folgen eines Kritikalitätsunfalls sind für Personen in mittelbarer und unmittelbarer Nähe des Unfallherdes katastrophal. Die freiwerdende Strahlendosis liegt bei 100 000 rem (bei einer Exposition mit 500 rem sterben 50 % der Betroffenen!). Schutzmaßnahmen bestehen in der Verwendung von Birdcages für Lagerung und Transport größerer Pu-Mengen, in der Verwendung von Rohren und Behältern in "eversafe"-Geometrie beim Umgang mit Lösungen sowie in der strikten Regel, pro Arbeitsplatz nie mehr als eine vorgeschriebene Menge Pu zu handhaben und aufzubewahren (220 g im TU-Institut).

Der Gefahr der Selbstentzündung begegnet man durch Arbeiten in Inert-Atmosphäre, durch sichere Aufbewahrung von Spänen und Pulvern und durch das Bereitstellen von Löschmitteln.

Arbeiten mit Pu und Pu-Verbindungen erfordern besonders ausgestattete Laboratorien, geeignete Lüftung, Schutzkleidung, Handschuhkästen und ein kompliziertes Sicherheitsüberwachungssystem. Manipulationen und Reparaturen von Geräten sind komplizierter als in "kalten" Labors, Experimente müssen sorgfältiger geplant werden als dort. Man rechnet, daß Untersuchungen an α -aktiven Proben dreimal aufwendiger sind und dreimal länger dauern als entsprechende Arbeiten an nichtstrahlendem Material. Immerhin kann man mit einigem Aufwand an Technik jede für inaktives Material erprobte Prozedur auch auf Pu-haltiges Material anwenden. Dies wurde anhand einiger Beispiele aus dem TU-Institut demonstriert (Pressen, Sinteranlagen, Röntgenapparatur, Geräte zur Messung thermodynamischer und physikalischer Größen).

Auch der Umgang mit bestrahlten Pu-Proben erfordert besondere Maßnahmen. Hier müssen zum Schutz vor α -Kontamination in den üblichen Betonzellen große Stahlbehälter (Caissons) die Rolle der Handschuhkästen übernehmen. Die Manipulatoren greifen in die Caissons und sind, bis auf das auswechselbare Greifwerkzeug, durch Gummi-"Bootings" vor Kontamination geschützt. Das Einschleusen von Arbeitern für Umbau und Dekontamination erfordert komplizierte Maßnahmen (Froschmannwagen).

3. Neben diesen evidenten Nachteilen bieten die besonderen Eigenschaften des Plutoniums auch Vorteile für den Experimentator.

Eine wichtige Methode zur Untersuchung Pu-haltiger Brennstoffe ist die Autoradiographie. Mit geeignetem Filmmaterial kann die von einer Probe emittierte Strahlung registriert werden, wodurch sich die Anwesenheit und die lokale Konzentrationsverteilung von Pu im untersuchten Objekt bestimmen lassen. Verwendet man Filme, die gegen γ -Strahlung unempfindlich sind, dann kann man (nach M. Coquerelle, TU) Pu-Konzentrationsbestimmungen auch an bestrahlten Proben mit diesem Verfahren machen. Zur Kontrolle der Pu-Verteilung in frischgefüllten Brennstoffpins macht man sich dagegen die - das cladding gerade noch durchdringende - γ -Strahlung des Plutoniums zum Autoradiographieren zunutze. C. Sari (TU) hat Autoradiogramme mikrodensitometrisch ausgewertet und so Pu-Verteilungen quantitativ mit hoher Genauigkeit ausmessen können (wichtig für Konzentrationsbestimmungen, Homogenitätskontrolle, Diffusionsexperimente).

R. Ohse (TU) hat die α -Aktivität verschiedener U- und Pu-Isotope zur optimalen spektrometrischen Analyse von Target-Depots bei Dampfdruckmessungen nach der Knudsen-Methode ausgenutzt.

Nach einem Verfahren von F. Schmitz und R. Lindner (surface degradation method) läßt sich der Konzentrationsgradient von α -emittierendem Material nach dem Eindiffundieren in eine feste Matrix durch Ausmessen des α -Spektrums oberhalb der Diffusionszone zerstörungsfrei und unter Vermeidung der bei klassischen radiometrischen Methoden (z.B. der surface depletion Methode) auftretenden Fehler bestimmen.

Die beim Zerfall von Pu-239 entstehenden Rückstoßatome (U-235) mit einer Energie von 87 KeV erzeugen laufend Gitterstörungen in einem Pu-haltigen Kristall. Man hat geschätzt, daß durch ein Zerfallereignis in metallischem Pu rund 2000 Frenkelpaare erzeugt werden. Dieser Selbstbestrahlungseffekt bewirkt Eigenschaftsänderungen, die in mehreren Stadien unterhalb 1000°C wieder ausheilen und deren Studium wichtige Aufschlüsse über die Defektstruktur und ihre physikalischen Effekte gibt. So hat R. Lallement (Fontenay-aux-Roses) durch Ausmessen selbstbestrahlungsinduzierter Widerstandsänderungen in α -Pu bei tiefen Temperaturen eine magnetische Umwandlung festgestellt, die mit anderen Mitteln nicht zu entdecken war. U. Benedict (TU) hat den Gitterparameter von PuO₂ bei Raumtemperatur als Funktion der Auslagerungszeit gemessen, der sich als Folge der Selbstbestrahlung ändert und erst nach mehr als 1000 Tagen einen Sättigungswert erreicht. H.E. Schmidt (TU) hat Änderungen der Wärmeleitfähigkeit von PuO₂ bei Raumtemperatur um etwa 60 % (nach 200 Tagen) beobachtet und diesen Effekt mit der Bildung von Fehlstellen-Agglomeraten bei anhaltender Selbstbestrahlung in Verbindung gebracht.

VII. Überblick über die im chemisch-analytischen Labor des
IMF angewandten Analysenverfahren mit Schwerpunkt auf
modernen Methoden

von

H. Schneider

Hauptaufgabengebiete des chemisch-analytischen Labors des IMF sind Analysen von Hüllwerkstoffmaterialien und von Uranverbindungen. Daneben sind Sonderprobleme der Korrosion zu lösen, die mikrochemische Arbeitsmethoden erfordern.

Die Durchführung der Analysen erfolgt teils nach konventionellen Methoden wie Gravimetrie, Maßanalyse und Photometrie, teils unter Verwendung moderner Analysengeräte, die einerseits eine Arbeitsbeschleunigung erlauben, andererseits die Durchführung von Analysen erleichtern bzw. erst ermöglichen.

Gravimetrie und Maßanalyse werden im allg. zur Bestimmung höherer Gehalte angewandt, die Fehlergrenze einer solchen Bestimmung liegt im günstigsten Fall bei 0,2 - 0,5% relativ. Photometrisch bestimmt werden meist Elemente, die in einem Konzentrationsbereich von 0,005 - 1% vorliegen, die Genauigkeit solcher Bestimmungen liegt bei ca. \pm 5% rel.

Nun die diversen Analysengeräte:

Der Polarograph dient zur Bestimmung verschiedener Elemente in Konzentrationen $< 1\%$, für die keine selektiven und genauen photometrischen Methoden vorliegen, wie z. B. Pb, Zn, Sn; bzw. lassen sich geringe Überstöchiometrien an UO_2 sehr genau polarographisch bestimmen.

Ein noch in Weiterentwicklung befindliches modernes Analysengerät, die Atomabsorption, gestattet die Bestimmung geringer Gehalte verschiedener Elemente ohne chemische Vortrennung, dient uns jedoch auch zur Bestimmung von Fe, Cr und Ni in Korrosionslösungen in höheren Konzentrationsbereichen.

Geringe Alkalimengen lassen sich sehr genau flammphotometrisch bestimmen, was für die Sauerstoff-Bestimmung in Natrium-Metall bedeutungsvoll ist.

Ein sehr vielseitig anwendbares Analysengerät ist das Röntgenfluoreszenzspektrometer. Man kann es, von den leichten Elementen abgesehen, für qualitative und quantitative Bestimmungen in den verschiedensten Konzentrationsbereichen einsetzen. Auch halbquantitative Materialidentifizierungen sind mit Hilfe von Vergleichsproben schnell möglich. Es kann auch in Lösung gearbeitet werden, wobei Genauigkeiten von $\pm 0,2\%$ rel. erreicht werden können. Wir haben dieses Gerät auch zur Lösung mikrochemischer Probleme eingesetzt. Für sehr geringe Substanzmengen haben wir eine Boraxscheibenmethode entwickelt, die max. 2 mg Einwaage erfordert. Für die Bestimmung von ppm-Verunreinigungen in Natriummetall haben wir die verschiedenen Elemente mit entsprechenden Fällungsmitteln gefällt und die über Membranfilter abfiltrierten Niederschläge mit dem RF-Gerät gemessen. Wir kamen so auf Nachweisgrenzen unter 1 ppm bezogen auf Na-Metall.

Weiter steht ein Quarzspektrograph zur Verfügung, der in Verbindung mit einer Glimmentladungslampe zur RSV für Probleme der Korrosion, Zusammensetzung von Korrosions- und Diffusionszonen, eingesetzt werden wird. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß Abtrag und Bestimmung in einem Arbeitsgang erfolgen.

Für die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel werden coulometrische Bestimmungsapparaturen verwendet. Kohlenstoff wird im Bereich von wenigen ppm bis zu mehreren Prozenten in Karbiden bestimmt. Als Standard dient bei der Bestimmung von Karbiden Wolframkarbid mit bekanntem Gehalt. Schwefelbestimmungen werden auch in verschiedenen Konzentrationsbereichen durchgeführt, von Tausendstelprozenten in hochwarmfesten Legierungen bis zu Gehalten von über 10% in Sulfiden.

Die Bestimmung der Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff erfolgt mit zwei Hochvakuumheißextraktionsgeräten, einer umgebauten Heraeus-Apparatur und dem Exhalographen der Fa. Balzers. Es werden vom Hülmaterialektor vor allem Vanadinlegierungen auf ihren Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt analysiert. Auf dem Gebiet der Uranverbindungen werden Stickstoff, Sauerstoff und nach Bedarf auch Wasserstoff unter Verwendung von Graphitkapseln mit dem Exhalographen bestimmt, wobei Nickel als Badmetall in bestimmten Mengenverhältnissen zugesetzt wird. Mit dem Exhalographen ist bei Verwendung von Graphitkapseln auch die genaue Bestimmung von Sauerstoff in Oxiden möglich.

Ein Gasanalysengerät zur Bestimmung von ppm-Verunreinigungen an H_2 , O_2 , N_2 und H_2O im Argon und Helium dient zur Kontrolle der Reinheit dieser Gase.

Am Schluß soll an einigen Beispielen das Zusammenwirken der einzelnen Methoden bei der Durchführung einer Gesamtanalyse gezeigt werden:

Inconel 625

coulometrisch

E=0,5g

C=0,028%

coulometrisch

E=1g

S=0,006%

Lösung

photometrisch

E=0,5g

Si = 0,26%

Mn = 0,07%

Co = 0,045%

Cu = 0,08%

Ti = 0,3 %

B = 0,001%

P = 0,003%

AAS

E=1g

Al = 0,13%

RFA

E=0,5-1g

Mo = 8,5%

Nb = 3,4%

Ta = 0,05%

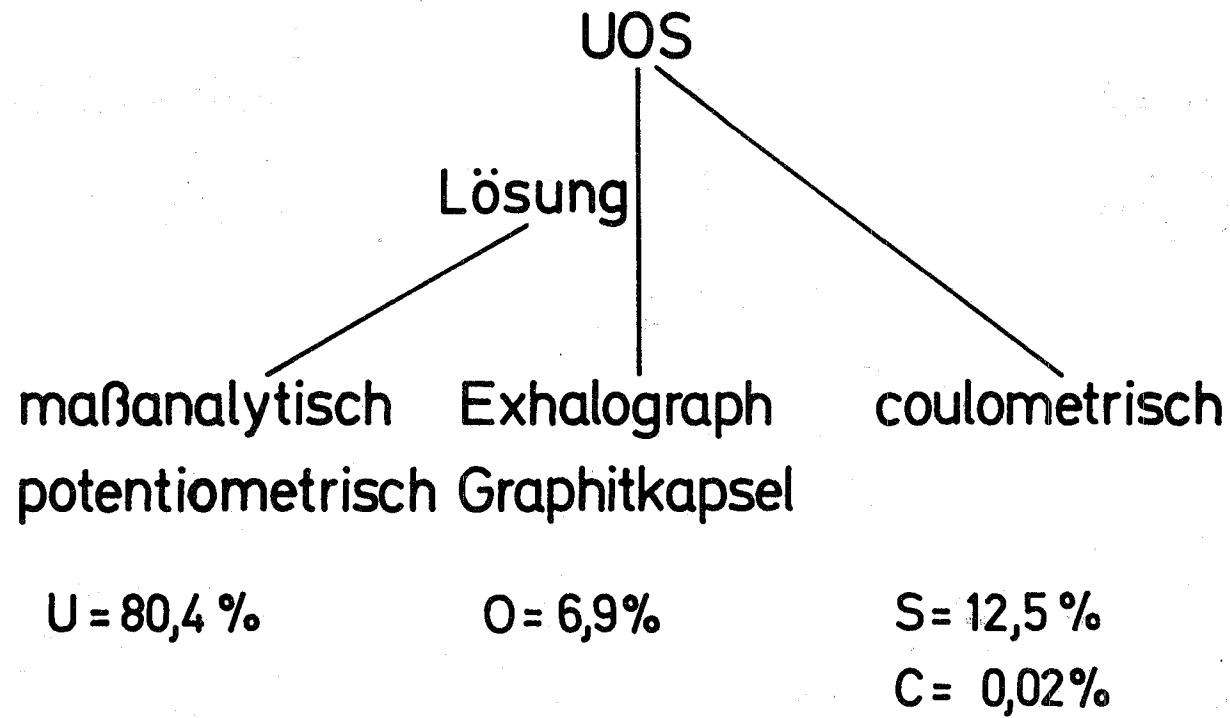
maßanalytisch

E=0,5-1g

Cr = 21,8%

N = 0,037%

Fe = 3,0%



10 mg

Boraxscheibe RFA

E = 2 mg

Nb = 55 %

Ta = 3,7%

Fe = 0,5%

Ti = 0,35%

photometrisch

E = 1 mg

Si = 6,5%

Exhalograph

E = 1,5 mg

O₂ = 18,6%

N = 1,5%

C-coulometrisch

E = 5 mg

C = 4,4

Rückstandsisolierung aus Brom-Methanol

Natrium-Metall Degussa

Fällung RFA

flammphotometr.

Fe = 2,0 ppm

K = 51 ppm

Cr = 0,3 ppm

Ni = 1-2 ppm

Co = 0,5 ppm

Cu = 1-2 ppm

Mn = 0,2 ppm

Ca = 108 ppm

Dest. Rückstand

nephelometr.

Cl = 1,5-2 ppm

photometr.

Al = 0,5 ppm

AAS

Mg = 3,35 ppm

VIII. Particle Size Measurements by Electron Microscopy
in the Size Range 500 Å to 2 Microns

von

W.E. Stumpf

Two methods for measuring precipitate particle sizes in the size range 500 Å to 2 microns were discussed, with special emphasis being on the correct preparation of the specimens.

The first was the plastic two-stage replica method, shown schemtically in fig. 1. In this method there are two ways of obtaining true particle size distribution curves. The first involves only a very shallow etch of the polished specimen and, consequently, only apparent particle diameters are measured. The apparent area distribution curve has then to be corrected by a Scheill-analysis to a true area distribution curve which, in turn, can also be transformed into a true volume distribution curve, if required. The latter transformation is carried out by the formula in fig. 1 where n_a and n_v are the number of particles per unit area and per unit volume respectively in the group i and x_i is the i -th group mean diameter. The second way involves a very deep etch so that all sectioned particles, from polishing, are eliminated. On the final replica, therefore, one half of the diameters are true and the other half are apparent. The measured distribution curve is then divided into two and the Scheill-analysis carried out on one half before being added again to the uncorrected half. Preparation errors include to deep etching in the first case, to shallow etching in the second case and the possible dissolution of particles by the etchant in the second case. The Scheill-analysis also includes a number of approximations.

The second method is the carbon extraction replica method, shown schematically in fig. 2. Here only true particle sizes are measured (if the initial etching depth is great enough) and the inaccuracies of the Scheill-analysis are avoided. Ashby and Ebeling [1] have treated the mathematical analysis of particle size distributions obtained from carbon extraction replicas, very thoroughly but did not give much attention to the errors that may arise in the preparation of the specimens. These errors were investigated [2,3] and it was shown that if care is taken with the preparation of these specimens, most of these errors can be avoided. On normal, or unshadowed, replicas these errors cannot be recognized but on replicas shadowed with a heavy metal at a known angle, all the errors can be recognized and eliminated. Briefly, the main preparation errors are the following:

1. The initial etch is too shallow and sectioned particles are, therefore, being measured. This initial etch should be greater than the radius of the largest particle in the distribution.
2. Unextracted particles can be present i.e. particles that are torn out of the carbon film at the second etch and remain behind in the alloy specimen. As these invariably belong to the larger size groups, serious errors arise if they are not included in the distribution. These can be easily recognized on shadowed replicas.
3. Particles can be dissolved by the etchant. Some polishing scratches on sectioned but unextracted particles showed that this does not occur in specimens containing chromium carbides and etched in 10% nital.
4. Particles that are etched loose during the first etch, may not be washed off and will appear on the replica as extraneous particles. These particles will all show

maximum relative shadow lengths and by analysing the shadow geometry for both spherical and ellipsoidal particles, it was found that by proper washing of the specimen after the initial etch, such extraneous particles will not arise.

5. Particles that are etched loose during the second etch and which did not originally intersect the surface after the first etch, may attach themselves loosely to the bottom of the replica. These particles will show no shadows at all and by determining the expected number of unshadowed particles from the shadow geometry (which is 31.8% for a shadowing angle of 50° for both spherical and ellipsoidal particles) and comparing this with the actual number of unshadowed particles, the presence of such extraneous particles can be established. This error was found, however, not to occur.
6. Finally, the specimen surface may become uneven during the deep first etch. This causes no errors in particle size determinations but can cause very large errors in the determination of particle numbers per unit area or the volume fraction.

It was shown that because of the latter error determinations of volume fractions from the formula $f_v = (11/6)N_s(\bar{x}_{A1}^2 + \sigma_{A1}^2)$ [here N_s is the particle density per unit area, \bar{x}_{A1} is the mean particle size of an arithmetic area distribution curve and σ_{A1} is the standard deviation of the same distribution] must be carried out by preparing two replicas. The first replica is prepared after a deep etch and is used to determine \bar{x}_{A1} and σ_{A1} while the second replica is prepared with a very shallow etch and is used to measure N_s .

The successful application of this double replica technique was illustrated in two cases where non-equilibrium conditions existed and the volume fraction of the carbides could not be determined from the chemical composition of the steel.

Finally, the use of carbon extraction replicas for the qualitative study of carburising reactions in compatibility tests of steels with uranium carbide was demonstrated.

References:

- [1] M.F. Ashby and R.Ebeling: On the Determination of the Number, Size, Spacing and Volume Fraction of Spherical Second-phase Particles from Extraction Replicas. Trans. AIME 236 (1966) 1396.
- [2] T. Mukherjee, W.E. Stumpf and C.M. Sellars: Quantitative Assessment of Extraction Replicas for Particle Size Analysis. Journ. of Mat. Science, 3 (1968) 127.
- [3] W.E. Stumpf and C.M. Sellars: Measurement of Particle Density and Volume Fraction from Extraction Replicas. Metallography, 1 (1968) 25.

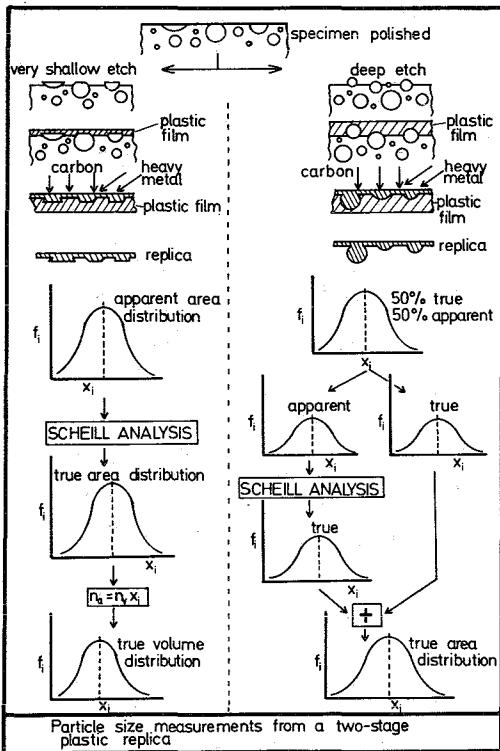


Fig. 1

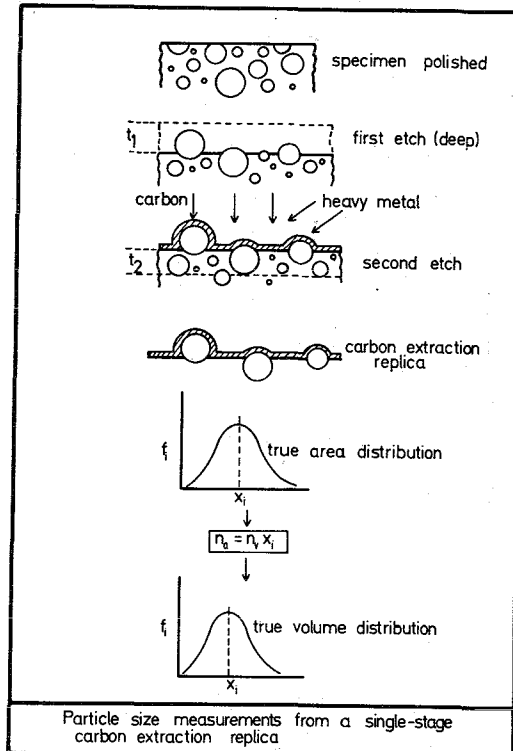


Fig. 2