

KfK 3619  
Dezember 1983

# **Ermittlung der Plutonium- Konzentrationsverteilung in Uran- und Plutoniumdioxiden mit Hilfe der röntgenographischen Analyse**

H. G. Riella  
Institut für Material- und Festkörperforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3619

ERMITTLUNG DER PLUTONIUM - KONZENTRATIONSVERTEILUNG  
IN URAN- UND PLUTONIUMDIOXIDEN MIT HILFE DER  
RÖNTGENOGRAPHISCHEN ANALYSE<sup>+</sup>

H.G.Riella

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

+ Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität  
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## ABSTRACT

RIELLA, HUMBERTO GRACHER

### ERMITTLUNG DER PLUTONIUM - KONZENTRATIONSVERTEILUNG IN URAN- UND PLUTONIUMDIOXIDEN MIT HILFE DER RÖNTGENOGRAPHISCHEN ANALYSE

Die Uran-Plutoniumdioxid-Mischkristalle weisen häufig wegen der begrenzten Homogenisierungszeiten eine Schwankung der Plutonium-Konzentration auf. Das an einem  $(U, Pu)O_2$ -Präparat gemessene Beugungsprofil setzt sich aus einer instrumentellen Verbreiterungsfunktion und aus dem physikalischen Profil, dessen Verbreiterung durch die begrenzte Größe der kohärent streuenden Bereiche (Domänen), die Gitterverzerrung und die Pu-Konzentrationsverteilung verursacht wird, zusammen. Die Bestimmung der linienverbreiternden Einflüsse - Größe der kohärent streuenden Bereiche, Gitterverzerrung und Pu-Konzentrationsverteilung -, die das Ziel dieser Arbeit ist, erforderte die Kenntnis der instrumentellen Verbreiterungsfunktion. Diese Apparatfunktion, die die geometrischen Parameter des verwendeten Diffraktometers wie die Horizontal- bzw. Vertikaldivergenz der Röntgenstrahlung, die Breite der Emissionslinien, die endliche Spaltweite der Detektorblende usw. enthält, wurde in dieser Arbeit theoretisch ermittelt. Die Abtrennung (Entfaltung) der Instrumentenfunktion von dem experimentell erhaltenen Beugungsprofil erfolgte im Fourierraum.

Am Beispiel der lückenlos mischbaren Oxide des Urans und des Plutoniums wurden verschiedene Auswertungsverfahren von Röntgenbeugungsprofilen zur Bestimmung der Mischkristallanteile angegeben. Die Ergebnisse der Analysen geben interessante Hinweise auf den Verlauf der Mischkristallbildung beim Sintern.

Unter Zugrundelegung der Domänengrößenfunktion und Gitterverzerrungsfunktion wurde in der vorliegenden Arbeit eine Methode entwickelt, die die Bestimmung der mittleren Domänengröße, der Gitterdehnungsverteilung innerhalb einer Domäne und der Pu-Konzentrationsverteilung gestattet. Dabei wurde angenommen, daß die Domänen konstante Pu-Konzentration enthalten. Zur Auswertung der unbekannt Einflüsse wurden die an derselben  $(U, Pu)O_2$ -Probe gemessenen (111)- bzw. (333, 511) Beugungsprofile herangezogen.

Die röntgenographischen Untersuchungen erstrecken sich über zahlreiche  $(U, Pu)O_2$ -Proben, die unterschiedliche  $PuO_2$ -Gehalte in verschiedenen Homogenisierungszuständen aufweisen.

## ABSTRACT

RIELLA, HUMBERTO GRACHER

### DETERMINATION OF THE DISTRIBUTION OF PLUTONIUM CONCENTRATION IN URANIUM- AND PLUTONIUMDIOXIDE BY X-RAY ANALYSIS

The solid solutions made of uranium-plutonium dioxide are frequently characterized by varying plutonium concentrations resulting from the limited times of homogenization. The diffraction profile measured on a  $(U, Pu)O_2$ -preparation consists of an equipment broadening function and the physical profile whose broadening is caused by the limited size of the coherently scattering domains, the lattice distortion and the Pu concentration distribution. The determination of the line broadening influences - size of the coherently scattering domains, lattice distortion and Pu concentration distribution - is the goal of this work and calls for knowledge of the instrument broadening function. This instrument function including the parameters of the diffractometer used, such as the horizontal or vertical divergence of X-rays, the width of the emission lines, the finite slit width of the detector diaphragm etc., was determined theoretically in this work. The separation deconvolution of the equipment function from the diffraction profile obtained in the experiment was performed in the Fourier space.

Using the sample of the flawless mixable oxides of uranium and plutonium, various methods have been stated for the application of X-ray diffraction profiles for the determination of the mixed crystal components. The results of the analysis yield interesting as the course of the mixed crystal formation on sintering.

Starting from the domain size function and the lattice distortion function a method has been developed in the present work which allows to determine the mean domain size, the lattice expansion distribution within a domain and the distribution of plutonium concentrations. The assumption has been made that the domains contain constant plutonium concentrations. To evaluate the unknown influences reference was made to the (111) and (333, 511) diffraction profiles, respectively, measured on the same  $(U, Pu)O_2$  sample.

The X-ray examinations covered a multitude of  $(U, Pu)O_2$  samples with different  $PuO_2$  contents in different states of homogenization.

## INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einführung und Problemstellung	1
2.	Prinzipien der unterschiedlichen röntgenographischen Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung (Literaturübersicht)	3
3.	Ermittlung des physikalischen Beugungsprofils aus dem gemessenen röntgenographischen Intensitätsverlauf	16
3.1	Grundzüge der Fourierentfaltung	16
3.2	Abtrennung des $K\alpha_2$ -Anteils von der Dublettstrahlung im gemessenen Beugungsprofil	19
3.3	Abtrennung der instrumentellen Einflüsse vom aufgenommenen Beugungsprofil	23
3.3.1	Analytische Ermittlung der instrumentellen Linienverbreiterung	23
3.3.2	Eliminierung der apparativen Einflüsse vom experimentell erhaltenen Beugungsprofil anhand einer Eichprobe	27
3.3.3	Experimentelle Durchführung der Fourierentfaltung und Diskussion der Entfaltungsprobleme anhand der Literatur	34
4.	Das Beugungsprofil eines polykristallinen Präparates mit begrenzten kohärenten Bereichen und Gitterverzerrungen	49
4.1	Einfluß der Domänengröße und Gitterverzerrung auf das gemessene Beugungsprofil	49

		Seite
4.2	Die Intensitätsverteilung der an einer polykristallinen Probe gestreuten Wellen	59
4.3	Berechnung der Domänengröße und Gitterverzerrung in Urandioxid-Proben	67
5.	Modelle zur Ermittlung von Konzentrationsprofilen in $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Mischkristallen	77
5.1	Die in einem gesinterten Mischpulver auftretenden möglichen Konzentrationsverteilungen	77
5.2	Erstes Modell: Berücksichtigung von Domänen konstanter Plutonium-Konzentration	79
5.3	Zweites Modell: Kohärente Bereiche gleicher Pu-Konzentrationsverteilung	96
5.4	Drittes Modell: Domänen konstanter Plutonium-Konzentration unter zusätzlicher Berücksichtigung der Gitterverzerrung	99
6.	Abschätzung relativer Diffusionskoeffizienten	117
6.1	Berechnung der effektiven Konzentrationsprofile	117
6.2	Bestimmung relativer Diffusionskoeffizienten	121
7.	Anwendung des ausgewählten Modells auf Proben unterschiedlicher Herkunft und Plutonium-Gehalte	126
8.	Erörterung der Ergebnisse	133
9.	Zusammenfassung	139
10.	Literaturverzeichnis	143

## 1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In schnellen Brutreaktoren wird als Brennstoff ein aus Uran-Plutoniumdioxid bestehendes Mischoxid verwendet. Bei der Herstellung von solchem Brennstoff entstehen, abhängig von Fabrikationsbedingungen, unterschiedliche Anteile von Mischkristallen.

Die Frage nach der Mischkristallbildung ist für die Beurteilung von Herstellungsprozessen im Hinblick auf die Vorgänge bei der Homogenisierung während des Sinterns von großer Bedeutung. Darüber hinaus wirken sich die plutoniumreichen Zonen im Falle von Leistungsgradienten des Reaktors und bei der Wiederaufarbeitung des bestrahlten Brennstoffes störend aus. Aus diesen Gründen ist es erforderlich, die Pu-Konzentrationsverteilung in gesinterten  $UO_2$ - $PuO_2$ -Tabletten zu bestimmen. Da dies über eine metallographische Ätztechnik nicht möglich ist, und bei der Mikrosonde sehr lange Zeiten benötigt werden um einen signifikanten Anteil der Probe zu untersuchen, ist es in diesem Falle günstiger, die Pu-Konzentrationsunterschiede in  $(U, Pu)O_2$ -Proben anhand der Röntgenbeugung zu untersuchen.

Die an  $UO_2$ - $PuO_2$ -Tabletten aufgenommenen Beugungsprofile werden außer durch die instrumentellen Verbreitungsfunktionen durch die den Gefügestand des Mischoxides bezeichnenden Einflüsse

- Pu-Konzentrationsunterschiede
- Eingeschränkte kohärent streuende Gitterbereiche (Domänen)
- Gitterbaufehler

verbreitert.

Zur Bestimmung der instrumentellen Linienverbreiterung (Apparatefunktion) werden im Rahmen dieser Arbeit zwei weitgehend gleichwertige Verfahren untersucht:

- Analytische Berechnung der Verbreiterungsfunktion aller instrumentellen Einflußgrößen, wie z.B. Horizontal- bzw. Vertikaldivergenz des Röntgenstrahls, natürliche Breite der Emissionslinien, Spaltweite der Detektorblende usw.

- Bestimmung der Apparatfunktion anhand einer Eichprobe

Die Abtrennung der bestimmten instrumentellen Linienverbreiterung vom gemessenen Beugungsprofil wird im Fourierraum durchgeführt.

Die Konzentrationsunterschiede des Zusatzelements in einem zweikomponentigen Kristallgemisch können im allgemeinen unter zwei Bedingungen vorliegen.

- Innerhalb der kohärenten Gitterbereiche, d.h. alle Domänen weisen gleiche Konzentrationsverteilung des Zusatzelements auf.

- Über mehrere Domänen, d.h. die Konzentration des Zusatzelements unterscheidet sich nur von Domäne zu Domäne.

Aus diesem Grunde werden mit Hilfe von unterschiedlichen Strukturmodellen Auswertungsmethoden hervorgebracht, mit denen die oben genannten Verbreiterungseffekte ermittelt werden können. Zur Überprüfung der erarbeiteten Theorie dient ein Computerprogramm, das aus den gemessenen Röntgenintensitäten die Ermittlung der entstehenden kohärent streuenden Bereiche, der Pu-Konzentrationsverteilung, sowie auch der aufgrund der Plutonium-Konzentrationsgradienten auftretenden Gitterverzerrungen ermöglicht.

## 2. PRINZIPIEN DER UNTERSCHIEDLICHEN RÖNTGENOGRAPHISCHEN VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER KONZENTRATIONSVERTEILUNG (LITERATURÜBERSICHT)

Die zur Feststellung des Konzentrationsprofils in Diffusionszonen erforderliche Unterscheidbarkeit der verschiedenen Atomsorten ist vom röntgenographischen Gesichtspunkt aus durch das Streuvermögen, den Schwächungskoeffizient, sowie durch die Röntgenstrahlung gegeben. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden kann man die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung zur Analyse inhomogener Mischkristalle ausnützen. Sie bieten den Vorteil der direkten Abbildung der Häufigkeitsverteilung von Gitterkonstanten als Intensitätsverteilung über dem Beugungswinkel.

Dem konzentrationsbedingten Beugungsprofil, dessen Existenzbereich zwischen den Ideallagen der Reinelementinterferenzen liegt, ist stets ein durch apparative Einflüsse sowie begrenzte Kohärenzlänge (Domänengröße) gegebener Anteil überlagert. Außerdem weisen die Präparate häufig ein beträchtliches Ausmaß an Kristallbaufehlern auf, welche ebenfalls zu einer Verbreiterung des vermessenen Beugungsprofils führen. Zur näheren Beschreibung dieser Einflüsse müssen daher Annahmen über Art und Größe dieser Effekte gemacht werden.

In der Folge werden einige Vorteile der röntgenographischen Methoden zur Ermittlung der Konzentrationsverteilung in einem zweikomponentigen Kristallgemisch angeführt:

- Die erforderliche Materialmenge zur röntgenographischen Durchführung ist gering, d.h. eine Untersuchung erfolgt mit geringem Materialaufwand.

- Eine Beobachtung des Konzentrationsunterschiedes kann in Diffusionszonen kleiner als  $0,1 \mu\text{m}$  durchgeführt werden.
- Zerstörungsfreie Untersuchungen, d.h. die Bestimmung der Konzentrationsverteilung in einem zweikomponentigen Kristallgemisch kann für unterschiedliche Wärmebehandlungszustände vorgenommen werden.

Alle röntgenographischen Verfahren leiden jedoch am Nachteil der Schwächung der verwendeten Röntgenstrahlung in der untersuchten Probe, da der Röntgenstrahl in die Probe bis in die Tiefe von etwa  $1/\mu$  eindringt.  $\mu$  ist der lineare Absorptionskoeffizient des Präparates. Das zu ermittelnde Konzentrationsprofil läßt sich daher nur bis zu dieser Tiefe  $1/\mu$  berechnen.

Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Konzentrationsprofils unterscheiden sich lediglich in den Maßnahmen, die genannte Idealisierung bestmöglich zu realisieren. Seit 1930 wurden bereits röntgenographische Untersuchungen (Elam /1/, Kirkendall /2/ und Matano /3/) zur Beobachtung des Diffusionsverlaufs in einigen Mischpulversinterkörpern durchgeführt.

Im Jahre 1960 hat Rudman /4 / eine Methode zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung in Kupfer-Nickel-Sinterkörpern entwickelt, die im folgenden kurz beschrieben werden soll. Wegen der Proportionalität zwischen der Anzahl  $N(c)$  der Elementarzellen mit einer Konzentration  $c$  des Zusatzelements im Kristallgemisch und der am Beugungswinkel  $\theta_c$  vermessenen Streuintensität  $I(\theta_c)$  folgt die Beziehung /4, 5/

$$N(c) = K \cdot I(\theta_c) \cdot F(\theta_c) / [A(\theta_c, \mu) \cdot f^2(\theta_c)]$$

$K$  ist eine Konstante.  $A(\theta_c, \mu)$  entspricht dem Absorptionsfaktor, wobei  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient der Probe ist.  $f(\theta_c)$  ist die Faktorstruktur.

$\theta_c$  entspricht dem Braggschen Beugungswinkel einer Elementarzelle, in der die Konzentration  $c$  des Zusatzelements vorhanden ist. Für ein zweikomponentiges AB-Kristallgemisch sind  $\theta_A$  bzw.  $\theta_B$  die Braggschen Beugungswinkel für die reinen A- bzw. B-Bestandteile. Durch Linearisierung der Braggschen Gleichung im Winkelbereich zwischen  $\theta_A$  und  $\theta_B$  gilt die Näherungsformel /6/

$$\theta_c = \theta_A + (\theta_B - \theta_A) \cdot c$$

Aufgrund der Vegardschen Regel besteht oft eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Gitterparameter  $a_M(c)$  des Mischkristalls und der Konzentration  $c$  des Zusatzelements im AB-Kristallgemisch

$$a_M(c) = a_A + c \cdot (a_B - a_A)$$

$a_A$  bzw.  $a_B$  sind die Gitterparameter für die A- bzw. B-Komponente.  $F(\theta_c)$  ist die erste Ableitung der oben angegebenen Funktion. Rudman hat die Beiträge der Domänengröße und Gitterverzerrung zur Verbreiterung des experimentell erhaltenen Beugungsprofils nicht berücksichtigt. Der Einfluß der Kohärenzlänge schränkt die Anwendbarkeit der Methode in vielen Fällen stark ein, da Dünnschichtproben sowie unvollständig homogenisierte Mischkristalle häufig kleine Kohärenzlänge aufweisen. Die Abhängigkeit des Absorptionsfaktors und des Elementarzellen-  
volumens von der Konzentration des Zusatzelements im Bezugsgitter wurde auch vernachlässigt. Heckel /7/ sowie Tronsdal /8/ haben dieses Verfahren zur Ermittlung des Homogenisierungsgrades der Cu-Ni-Sinterkörper angewandt, ohne die oben erwähnten Betrachtungen zu verändern.

Vollath / 9,10 / hat ein empirisches Verfahren zur Ermittlung von Mischkristallanteilen in  $UO_2$ - $PuO_2$ -Tabletten dargestellt. Das anhand der Cu-K $\beta$ -Röntgenstrahlung experimentell erhaltene Beugungsprofil wurde als lineare Überlagerung einer kontinuierlichen Häufigkeitsverteilung von Gitterkonstanten unter Voraussetzung einer konstanten Linienbreite ausgewertet. Das aufgenommene Beugungsprofil kann durch folgenden vereinfachten Ansatz dargestellt werden:

$$P(\theta) = a + b \cdot \theta + \sum_{i=1}^N \bar{\alpha}_i \cdot f_i(s, \theta)$$

$P(\theta)$  bedeutet die Intensität der unter dem laufenden Beugungswinkel  $\theta$  gemessenen Röntgenprofil.  $f(\theta, s)$  ist die Verbreiterungsfunktion und  $s$  ist die die Verbreiterung charakterisierende Konstante. Der Ausdruck  $a + b \cdot \theta$  erfaßt die Untergrundfunktion. Aufgrund der Vegardschen Regel besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten und den Plutonium-Konzentrationen.  $\bar{\alpha}_i$  bedeutet den Anteil von Mischkristallen im Konzentrationsintervall zwischen  $c_i$  und  $c_{i+1}$ , wobei  $c$  die Pu-Konzentration ist. Zur Beschreibung der apparativen Einflüsse hat Vollath eine Cauchy-Verteilung benutzt. Ausgehend von willkürlich gewählten Startwerten werden dann die Häufigkeitswerte solange variiert, bis die Fehlerquadratsumme der Differenzen zwischen angepaßter und anzupassender Funktion ein Minimum annimmt. Aufgrund der Rechenzeit wurden  $N = 10$  Stützstellen gewählt, wobei die Randwerte  $\bar{\alpha}_1$  und  $\bar{\alpha}_{10}$  die Häufigkeiten der reinen  $UO_2$ - bzw.  $PuO_2$ -Komponenten liefern. Zur Einschränkung des Freiheitsgrades der unbekannt Parameter wurde die Nebenbedingung

$$\bar{c} = \sum_{i=1}^N \alpha_i (i - 0,5) / (N \cdot \sum_{i=1}^N \alpha_i)$$

eingeführt. Hierbei ist  $\bar{c}$  die mittlere vorgegebene Konzentration des Zusatzelements im Kristallgemisch. Die Berücksichtigung einer

Cauchy-Verteilung für die Apparatefunktion sowie auch die Anwendung der  $K\beta$ -Röntgenstrahlung wirken sich nachteilig auf das Verfahren aus. Einen entscheidenden Fortschritt erzielte Vollath /11/ jedoch durch Anwendung einer  $UO_2$ -Eichprobe, um das anhand der  $K\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung vermessene Beugungsprofil von den apparativen Einflüssen zu befreien.

In /12, 13/ haben Delhez und Mitarbeiter eine Liniensimulationsmethode zur Beobachtung der Interdiffusion in gepreßten Mischpulversalzen entwickelt. Zur Beschreibung des Diffusionsprozesses in der Probe wurde ein konzentrisches Kugelmodell eingeführt. Diese Annahme beschränkt die Anwendbarkeit des Verfahrens auf spezielle Fälle, wie z.B.  $RbCl-KCl$ -Preßlingen.

Die Untersuchung und Anwendung dünner Mischkristallschichten hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die Hauptprobleme der Analyse dünner Schichten bestehen in der Begrenztheit der Kohärenzlänge und in der Änderung der Konzentration der Zusatzkomponente in sehr dünnen Diffusionszonen. Die röntgenographische Untersuchung von Dünnschichtdiffusionspaaren stößt aber sowohl auf experimentelle, als auch auf theoretische Schwierigkeiten. Zu der ersten Erschwernis zählen die von der geringen Stoffmenge abgegebenen kleinen Intensitäten im gebeugten Röntgenstrahl, sowie die Tatsache, daß meist nur niedrig indizierte Linien auftreten. In dünnen Schichten fällt die Intensität der gestreuten Welle mit wachsendem Beugungswinkel wesentlich stärker ab als in den Mosaikkristallen. Die Anwendung von Röntgeninterferenzen höherer Ordnungen wäre aufgrund der besseren Auflösung des Gitterkonstantenspektrums und der geringeren experimentellen Einflüsse auf die vermessene Röntgenlinie vorteilhaft. Ein Dünnschichtsystem weist außerdem sehr kleine Kohärenzlängen auf, so daß ein erheblicher Anteil der Linienverbreiterung durch die Kleinheit der kohärent streuenden Bereiche be-

dingt ist. Es kann bei der Herstellung dünner Schichten noch zu Vorzugsorientierungen kommen, so daß die Bedingung der Gleichverteilung aller Kristallitlagen nicht erfüllt ist. Aus diesen Gründen enthalten die bisherigen Auswerteverfahren infolge der modellhaften Simulationen deutliche Einschränkungen, wie z.B. eindimensionale Diffusionsgeometrie. Unter dieser Annahme findet die Interdiffusion lediglich senkrecht zur Oberfläche des zu untersuchenden Präparates statt, d.h. die Oberfläche der Probe besteht aus Reinelement.

Zur Auswertung des konzentrationsbedingten Profilverlaufs an Dünnschichtdiffusionspaaren entwickelten Houska u.a. / 14,15,16 / ein einfaches Verfahren. Sie haben eine eindimensionale Diffusionsgeometrie und eine Aufteilung der Diffusionszone in ebenen Schichten, parallel zur Oberfläche der Probe angenommen. In Abb. 1 ist eine schematische Darstellung der getroffenen Voraussetzungen für ein zweikomponentiges AB-Kristallgemisch gezeichnet, wobei  $a_A$  bzw.  $a_B$  die Gitterparameter der A- bzw. B-Bestandteile sind. Die in der Tiefe  $y_m$  liegende m-te Schicht, in der eine Konzentration  $c_m$  des B-Bestandteils vorliegt, enthält den Gitterparameter  $a_m$ . Die der m-ten Schicht gebeugte Intensität  $P(\theta_m)$  ergibt sich durch

$$P(\theta_m) = P_0 \cdot K \cdot LP(\theta_m) \cdot F^2(\theta_m) \cdot A_m \cdot B_m \cdot [1/V^2(\theta_m)] \cdot g_m \quad (2.1)$$

Dabei bedeuten:

$P_0$  = Intensität der Primärstrahlung

$K = r_e^2 \cdot \lambda^3$

$r_e$  = Klassischer Elektronenradius

$\lambda$  = Röntgenwellenlänge

$F(\theta_m)$  = Faktorstruktur der m-ten Schicht

$LP(\theta_m)$  = Lorentz-Polarisationsfaktor der m-ten Schicht

$V(\theta_m)$  = Elementarzellenvolumen der m-ten Schicht

$g_m$  = Orientierungsfaktor, wobei  $g = 1$  eine perfekte epitaktische Schicht bedeutet.

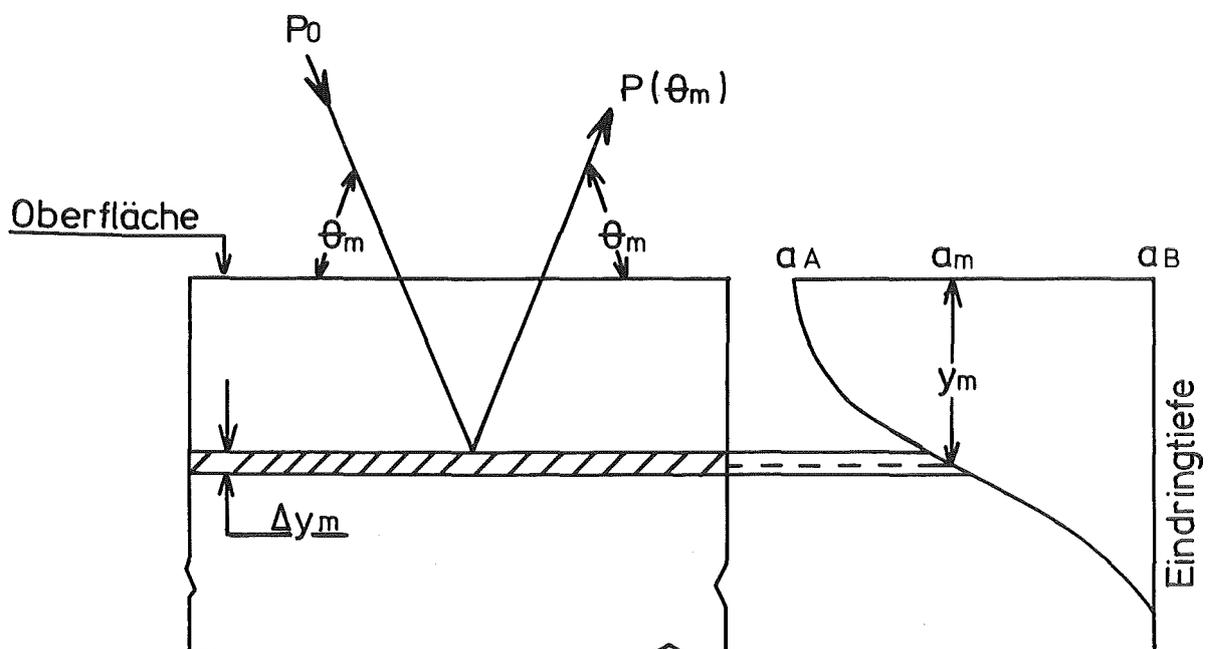


Abb. 1: Schematische Darstellung der von Houska getroffenen Annahmen

Die Absorption der Röntgenstrahlung von nicht beugenden Schichten bis zur Eindringtiefe  $y_{m-1}$  ist durch

$$A_m = \exp \left\{ (-2/\sin \theta_m) \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \mu_i \cdot \Delta y_i \right\}, \quad m = 2, 3, \dots, k \quad (2.2)$$

gegeben. Bei diesem Modell ist die zu untersuchende Probe in  $k$ -Schichten unterteilt.  $\theta_m$  ist der Beugungswinkel und  $\mu$  ist der lineare Absorptionskoeffizient jeder Schicht. Die Schwächung der Röntgenstrahlung in der  $m$ -ten Schicht wird gemäß

$$B_m = \{1 - \exp(-2\mu_m \cdot \Delta y_m / \sin \theta_m)\} / (2\mu_m)$$

mit (2.3)

$$\mu_m = \mu_A + (\mu_B - \mu_A) \cdot c_m$$

$$\Delta y_m = y_m - y_{m-1}$$

angegeben, wobei  $\mu_A$  bzw.  $\mu_B$  sind die Absorptionskoeffizienten der Bestandteile A und B. Houska und Mitarbeiter haben das Produkt  $A_m \cdot B_m$  in der Gleichung (2.1) durch

$$A_m \cdot B_m = y_m \cdot \exp \left\{ (-2/\sin \theta_m) \cdot \int_0^{y_m} \mu(y) dy \right\} / \sin \theta_m$$

approximiert. Danach werden die beiden Seiten der Gleichung (2.1) logarithmiert:

$$\ln \left[ \frac{P(\theta_m)}{Q_m / \sin \theta_m} \right] = \ln C - \left( \frac{2}{\sin \theta_m} \right) \cdot \bar{\mu}(y_m) \cdot y_m$$

$$C = P_o \cdot K \cdot \Delta y_m$$

$$Q_m = LP(\theta_m) \cdot F^2(\theta_m) \cdot g_m / V^2(\theta_m)$$

$\bar{\mu}(y_m)$  ist der lineare mittlere Absorptionskoeffizient der Probe bis in die Tiefe  $y_m$ .

$$\bar{\mu}(y_m) = \frac{1}{y_m} \cdot \int_0^{y_m} \mu(y) dy$$

Durch Anwendung mindestens zweier Ordnungen eines Beugungsprofils, z.B. (111) und (222), kann das Produkt  $\bar{\mu}(y_m) \cdot y_m$  für die m-te Schicht

$$\bar{\mu}(y_m) \cdot y_m = \ln \left[ \frac{P(\theta_{1,m})}{Q_{1,m} / \sin \theta_{1,m}} \right] - \ln \left[ \frac{P(\theta_{2,m})}{Q_{2,m} / \sin \theta_{2,m}} \right] / \left( \frac{2}{\sin \theta_{1,m}} - \frac{2}{\sin \theta_{2,m}} \right)$$

berechnet werden. Die beiden Indizes 1 und 2 sind die erste und zweite Ordnung des untersuchten Beugungsprofils. Mit Hilfe der Näherung  $\bar{\mu}(y_m) = (\mu_o + \mu_m)/2$ , wobei  $\mu_o$  bzw.  $\mu_m$  die linearen Absorptionskoeffizienten an der Oberfläche der Probe ( $m = o$ ) bzw. in der m-ten Schicht sind, können die unbekannt Parameter  $\bar{\mu}(y_m)$  und  $y_m$  durch ein iteratives Verfahren berechnet werden. Die Methode ist mehrfach angewandt worden, so daß ein Vergleich der Ergebnisse auf breiter Basis möglich ist / 17,18,19,20,21,22,23/. Delhez u.a. /24/ haben eine entscheidende Verbesserung des beschriebenen Verfahrens dargestellt, bei dem die Bestimmung des Konzentrationsprofils anhand nur einer Ordnung des untersuchten Beugungsprofils geschieht. Unter den von Houska und Mitarbeitern getroffenen gleichen Annahmen haben Delhez u.a. im Hinblick auf die Gleichung (2.1) - (2.3) den Ausdruck

$$\Delta y_m = \frac{-\sin \theta_m}{2 \cdot \mu_m} \cdot \ln \left[ 1 - \frac{P(\theta_m) \cdot V_m^2 \cdot 2 \mu_m}{P_0 \cdot K \cdot LP(\theta_m) \cdot F^2(\theta_m) \cdot A_m \cdot g_m} \right]$$

erhalten. Das Konzentrationsprofil wird schließlich mit Hilfe der Rekursionsformel  $y_m = y_{m-1} + \Delta y_m$ , ausgehend von  $y_0 = 0$  und  $A_1 = 1$ , berechnet. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Intensität der Primärstrahlung  $P_0$  bekannt sein muß.  $P_0$  kann durch eine direkte Messung gewonnen werden / 25,26 /.

Ein analytisches Verfahren zur Beschreibung der Homogenisierung von wärmebehandelten Preßlingen wurde von Wagendristel u.a. / 27 / erarbeitet. Ihre Methode stützt sich im wesentlichen auf die Ansätze von Warren und Averbach /28/, welche die Ermittlung von Domänengrößen und Gitterverzerrungen im polykristallinen Material mit einheitlichen Gitterparametern erlauben. Das am unvollständig homogenisierten Mischkristall (Kupfer-Nickel-Mischpulver) aufgenommene Beugungsprofil setzt sich dann aus einer Apparatefunktion und aus dem physikalischen Profil, dessen Verbreiterung vom Domänengrößen-, Gitterverzerrungs- und Konzentrationsverteilungseinfluß verursacht wird, zusammen. Durch Fourierentfaltung wurde die instrumentelle Verbreiterung anhand eines an der Eichprobe (Nickelfeilspänen) experimentell aufgenommenen Referenzprofils vom vermessenen Beugungsprofil abgetrennt. Die von der Apparatefunktion befreite Intensitätsverteilung wurde in eine Fourierreihe entwickelt, deren Fourierkoeffizienten durch das Produkt von den Domänengrößen-, Gitterverzerrungs- und Konzentrationsverteilungskoeffizienten

$$A(n) = A^T(n) \cdot A^V(n) \cdot A^K(n)$$

gegeben sind.

Dabei bedeuten:

$A(n)$  = Der Fourierkoeffizient des physikalischen Beugungsprofils

$A^T(n)$  = Der Fourierkoeffizient des Domänengrößeneinflusses

$A^V(n)$  = Der Fourierkoeffizient des Gitterverzerrungseinflusses

$A^K(n)$  = Der Fourierkoeffizient des Konzentrationsprofils

$n$  = Die Ordnung der Fourierkoeffizienten in der Fourierreihe

Die Tatsache ihrer multiplikativen Verknüpfung im Fourierraum bedeutet physikalisch, daß jeder Einfluß durch eine eigene Funktion darstellbar ist, deren Faltung das physikalische Beugungsprofil ergibt. Zur Vereinfachung der Auswertung der Domänengröße und des Konzentrationsprofils hat Wagendristel angenommen, daß die Gitterverzerrungen gegenüber den konzentrationsbedingten Verrückungen wesentlich geringer sind, so daß sie vernachlässigt werden können. In diesem Fall reduziert sich das Problem auf die Trennung der Fourierkoeffizienten der Domänengrößenfunktion und des Konzentrationsprofils, dessen Lösung durch eine interative Prozedur geschieht. Eine nähere Erörterung des vorliegenden Verfahrens wird später gegeben. In /6/ stellt Wagendristel die gleiche Methode dar, um die Konzentrationsverteilung eines Zusatzelements an Dünnschichtdiffusionspaaren zu erfassen. Wie bereits gezeigt wurde, wird im Absorptionsfaktor die Kenntnis des zu ermittelnden Konzentrationsprofils vorausgesetzt. Der Absorptionsfaktor, der die Schwächung der verwendeten Röntgenstrahlen bis zur Tiefe  $z(c)$  in der Probe berücksichtigt, ist durch /29/

$$A(c, \theta) = \exp \left[ - \frac{2}{\sin \theta} \cdot \int_0^{z(c)} \mu [c(z')] dz' \right]$$

gegeben.  $\mu$  ist der lineare Schwächungskoeffizient und  $\theta$  der Braggsche Beugungswinkel.  $c$  ist die Konzentration des Zusatzelements im Versuchspräparat. Für sehr dünne Schichten eines Diffusionspaares, das eine symmetrische Sandwichstruktur aufweist, kann der Absorptionsfaktor gemäß Wagendristel /6/ näherungsweise durch

$$A(\theta) = \text{Konstante} / \sin \theta$$

angegeben werden. So geht das Diffusionsprofil in den Absorptionsfaktor nicht mehr ein. Als Versuchsmaterial wurde eine Au-Cu-Dünnschichtprobe mit unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen verwendet. Dieses Verfahren ist gegenüber den von Houska und Mittemeijer beschriebenen Methoden vorteilhafter, da die Ermittlung der unbekannt Parameter nicht durch eine interaktive Prozedur geschieht.

Nach Mittemeijer und Delhez /30, 31/ kann die Variation der Konzentration des Zusatzelementes in einem Kristallgemisch, wie z.B. in AuPt-Kontaktstoffen lediglich innerhalb der kohärent streuenden Bereiche (Domänen) vorliegen. Dies weist darauf hin, daß die in der Probe vorhandenen Domänen gleiche Konzentrationsverteilung des Zusatzelements haben. Unter dieser Voraussetzung diskutiert Houska in /32, 33/ die unterschiedlichen Beiträge, d.h. Kohärenzlängen bzw. Konzentrationsunterschiede, zur Linienverbreiterung. Nach Houska trägt eine Kohärenzlänge  $< 0,1 \mu$  zur Linienverbreiterung wesentlich mehr als der in diesen Bereichen auftretende Konzentrationsunterschied bei. Der Einfluß der Änderung der Konzentration des Zusatzelements in Domänen  $> 10 \mu$  auf die Linienverbreiterung ist aber signifikanter als der Kohärenzlängeneinfluß.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle röntgenographischen Verfahren theoretische Strukturmodelle benötigen, mit denen die Konzentrationsunterschiede des Zusatzelements im Mischkristall aus dem gemessenen Beugungsprofil ermittelt werden können. Es ist daher von Fall zu Fall zu überlegen, welche der genannten Beschreibungen zielführend sind. Die Anwendung der Mikrosondenanalyse zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung des Zusatzelements in einem zweikomponentigem Kristallgemisch ist ungünstiger, da man sehr lange Zeiten benötigt, um einen signifikanten Anteil der Probe zu untersuchen. Darüber hinaus kann man wegen der doch relativ schlechten Auflösung (ca  $1\mu$ ) der Konzentrationsunterschiede nicht immer eine Aussage mit hinreichender Aussagekraft bekommen.

### 3. ERMITTLUNG DES PHYSIKALISCHEN BEUGUNGSPROFILS AUS DEM GEMESSENEN RÖNTGENOGRAPHISCHEN INTENSITÄTSVERLAUF

#### 3.1 GRUNDZÜGE DER FOURIERENTFALTUNG

Die röntgenographischen Verfahren zur Bestimmung der Domänen-  
größen, Gitterverzerrungen und der Häufigkeitsverteilung von  
Gitterkonstanten haben den Nachteil, daß eine von den verwen-  
deten Instrumenten abhängige Funktion Form und Breite des  
experimentell erhaltenen Beugungsprofils beeinflusst. Die Ab-  
trennung der instrumentellen Einflüsse von dem gemessenen Beu-  
gungsprofil wird in der vorliegenden Arbeit im Fourierraum  
durchgeführt. Dieses Verfahren ist theoretisch exakt und nu-  
merisch stabil.

Bei Beugungsinterferenzen überlagern sich zu einer resultierenden  
Intensitätsverteilung  $h(x)$  zwei Beiträge. Der die physikalische  
Aussage über das untersuchte Präparat erhaltene Beitrag  $f(x)$   
wird von der instrumentellen Verbreiterungsfunktion  $g(x)$ , dem  
zweiten Beitrag, überlagert. Der Zusammenhang zwischen den Ver-  
teilungen  $f(x)$ ,  $g(x)$  und  $h(x)$  ist durch das Faltungsintegral  
/ 34,35,36,37 /

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) \cdot g(x-y) dy \quad (3.1.1)$$

gegeben.  $y$  dient als Integrationsvariable und  $x$  ist eine vom  
Beugungswinkel  $\theta$  abhängige Variable. Diese Beziehung für  $h(x)$   
ist eine Faltung der Funktion  $g(x)$  und  $f(x)$ . Zur Berechnung  
der Faltung werden die drei Funktionen die in einem Beugungs-  
winkel intervall zwischen  $\theta_1$  und  $\theta_2$  vorliegen, in Fourier-  
reihen zerlegt:

$$h(\chi) = \sum_{n=0}^{\infty} H(n) \cdot \exp(-2\pi i n \chi) \quad (3.1.2)$$

mit

$$\chi = \frac{2}{\lambda} \cdot a \cdot (\sin \theta - \sin \theta_0)$$

Dabei bedeuten:

$$\pi = 3,1415927$$

$$i = \sqrt{-1}, \text{ Imaginäre Einheit}$$

$$n = \text{Ordnung der Koeffizienten in der Fourierreihe}$$

$$\theta = \text{Ein Beugungswinkel aus dem Meßintervall } [\theta_1, \theta_2], \\ \text{wobei } \theta_1 \leq \theta \leq \theta_2 \text{ ist}$$

$$\theta_0 = \text{Beugungswinkel bezüglich der Maximalintensität} \\ \text{des Beugungsprofils}$$

$$a = \text{Gitterparameter des zu untersuchenden Präparates} \\ \text{senkrecht zur in Betracht gezogenen Netzebene.}$$

$$\lambda = \text{Röntgenwellenlänge}$$

Die Zerlegungen von  $f(\chi)$  und  $g(\chi)$  sind analog und liefern die Fourierkoeffizienten  $F(n)$  und  $G(n)$ .

Die Fourierkoeffizienten  $H(n)$  bestimmt man aus

$$H(n) = \sum_{\chi=-k}^{+k} h(\chi) \cdot \exp(2\pi i n \chi) \quad (3.1.3)$$

Man wählt den Parameter  $k$  in der Praxis so, daß für  $|\chi| \geq k$  die gemessene Funktion im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden ist / 38,39 /.

$F(n)$  und  $G(n)$  werden analog ermittelt.

Das Faltungsintegral zweier Funktionen kann im Fourierraum durch das Produkt ihrer Fourierkoeffizienten

$$H(n) = F(n) \cdot G(n) \quad (3.1.4)$$

berechnet werden. Aus den bekannten Fourierkoeffizienten  $H(n)$  und  $G(n)$  lassen sich die Fourierkoeffizienten der gesuchten Funktion  $f(\chi)$ , nämlich  $F(n)$  bestimmen. Dazu werden die Fourierkoeffizienten  $F(n)$  in Real- und Imaginärteil zerlegt:

$$F(n) = F_r(n) + i \cdot F_i(n)$$

mit Realteil

$$F_r(n) = [H_r(n) \cdot G_r(n) + H_i(n) \cdot G_i(n)] / [G_r^2(n) + G_i^2(n)] \quad (3.1.5)$$

Imaginärteil

$$F_i(n) = [H_i(n) \cdot G_r(n) - H_r(n) \cdot G_i(n)] / [G_r^2(n) + G_i^2(n)]$$

Mit diesen Größen läßt sich das physikalische Beugungsprofil  $f(\chi)$  aus der Kenntnis des vermessenen Profils  $h(\chi)$  und der instrumentellen Verbreiterungsfunktion  $g(\chi)$  berechnen. Anschließend wird die Funktion  $f(\chi)$  durch eine Fouriersynthese ermittelt.

$$f(\chi) = \sum_{n=0}^{\infty} F(n) \cdot \exp(-2\pi i \chi n) \quad (3.1.6)$$

Falls eine Funktion, wie z.B.  $f(\chi)$ , symmetrisch zur Ordinatenachse ist, d.h.  $f(-\chi)$ , enthält ihre Fourierreihe keinen Imaginärteil. Für ein experimentell aufgenommenes, symmetrisches Beugungsprofil erübrigt sich daher die Berechnung des Imaginärteils der Fourierkoeffizienten. Das führt zu einer etwa Halbierung der Rechenzeit bei der Zerlegung des Beugungsprofils in eine Fourierreihe.

### 3.2 ABTRENUNG DES $K\alpha_2$ -ANTEILS VON DER DUBLETTSTRAHLUNG IM GEMESSENEN BEUGUNGSPROFIL

Unter den üblichen Beugungsbedingungen setzt sich die vom Brennfleck der Anode einer Röntgenröhre ausgehende Röntgenstrahlung aus der Bremsstrahlung und den  $K\alpha_{1,2}$ - bzw.  $K\beta$ -Röntgenlinien des charakteristischen Spektrums zusammen. Das  $K\alpha_{1,2}$ -Dublett hat dabei weitaus die höchste Intensität  $I(K\alpha) / I(K\beta) \approx 5/40$ . Bei den meisten Röntgenstrukturanalysen wird monochromatische Röntgenstrahlung benötigt. Mit Hilfe eines Monochromators oder eines Selektivfilters kann man die  $K\beta$ -Linie sowie einen Teil des Bremsstrahlungsuntergrundes unterdrücken. Der größte Vorzug der Filtertechnik ist die Einfachheit ihrer Anwendung. Im Gegensatz dazu erfordert die Benutzung eines Kristallmonochromators eine sehr exakte Justierung, wobei zusätzlich ein beträchtlicher Intensitätsverlust des  $K\alpha_{1,2}$ -Dubletts stattfindet. Als  $K\beta$ -Filter benutzt man für Cu-Röntgenstrahlung eine Nickelfolie mit einer Dicke von ca. 0,017 mm /41/. Das Vorliegen des Dubletts aus den beiden sehr nahe benachbarten Linien  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  stört bei einer qualitativen Analyse im allgemeinen nicht. Die Verbreiterung durch die Dublettstrahlung überwiegt jedoch häufig alle anderen instrumentellen Verbreiterungseinflüsse und bewirkt zudem eine starke Unsymmetrie des Beugungsprofils. Bei einer Abtrennung des  $K\alpha_2$ -Anteils der Dublettstrahlung durch einen Monochromator tritt ein signifikanter Intensitätsverlust der  $K\alpha_1$ -Linie auf. Es sind daher umfangreiche analytische Verfahren entwickelt worden, um den  $K\alpha_2$ -Anteil der Dublettstrahlung rechnerisch zu separieren. Ein derartiges, oft verwendetes Verfahren stammt von Rachinger /42/. Es setzt voraus, daß die  $K\alpha_1$ - bzw.  $K\alpha_2$ -Linien symmetrisch sind und das Intensitätsverhältnis  $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1) = 0,5$  beträgt. Papoulis /43/ gab ein graphisches Verfahren an, das ebenfalls eine symmetrische Form für  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Linien annimmt. Ein ähnliches Verfahren haben Anantharaman /44/ und Keating /45/ entwickelt.

Compton und Allison /46/ zeigten schließlich mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchung an einem Einkristall, daß die  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Linien keine symmetrische Intensitätsverteilung aufweisen. Das an einer Probe vermessene Beugungsprofil kann nur dann symmetrisch sein, wenn das Präparat keine Gitterfehler und auch keine Konzentrationsgradienten besitzt. Eine fehlerhafte Abtrennung der  $K\alpha_2$ -Linie hat starken Einfluß auf die Fourierkoeffizienten der resultierenden Intensitätsverteilung /47/. Gangulee /48/ hat eine einfache Methode zur Abtrennung des  $K\alpha_2$ -Anteils von der Dublettstrahlung im gemessenen Beugungsprofil erarbeitet. Er geht davon aus, daß die experimentell erhaltene Linienverbreiterung  $I(\theta)$  durch lineare Superposition der Intensitäten  $I_1(\theta)$  und  $I_2(\theta)$  der entsprechenden  $K\alpha_1$ - bzw.  $K\alpha_2$ -Linien zustande kommt. Die Intensitätsverteilungen haben die gleiche Form und unterscheiden sich nur in der Intensität um den Faktor  $R$  und um den Beugungswinkel  $\Delta\theta$ , so daß

$$I(\theta) = I_1(\theta) + R \cdot I_1(\theta + \Delta\theta) \quad (3.2.1)$$

$R$  ist das Intensitätsverhältnis  $I_2(\theta) / I_1(\theta)$  und  $\theta$  der Braggsche Winkel. Der Beitrag der  $K\alpha_2$ -Linie zu  $I(\theta)$  ist  $R \cdot I_1(\theta + \Delta\theta)$  während /49/

$$\Delta\theta = (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \tan \theta / \bar{\lambda} \quad (3.2.2)$$

dem Dublettastand entspricht.  $\bar{\lambda}$  ist die mittlere benutzte Wellenlänge und  $\lambda_1$  bzw.  $\lambda_2$  sind die Wellenlängen der  $K\alpha_1$ - bzw.  $K\alpha_2$ -Röntgenlinien.

Anhand der aus dem mit  $K\alpha_{1,2}$ -Röntgenlinien aufgenommenen Beugungsprofil berechneten Fourierkoeffizienten  $A(n)$  und  $B(n)$  lassen sich die Fouriertransformierten  $A_1(n)$  und  $B_1(n)$  des vom  $K\alpha_2$ -Anteil befreiten Beugungsprofils ermitteln:

$$\begin{aligned} \text{Realteil} & \rightarrow A_1(n) = \{a(n) \cdot A(n) + b(n) \cdot B(n)\} / \{a^2(n) + b^2(n)\} \\ \text{Imaginärteil} & \rightarrow B_1(n) = \{B(n) \cdot a(n) - b(n) \cdot A(n)\} / \{a^2(n) + b^2(n)\} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

$$a(n) = 1 + R \cdot \cos(2\pi \cdot n \cdot \chi)$$

$$b(n) = R \cdot \sin(2\pi \cdot n \cdot \chi)$$

$$\chi = 2 \cdot \frac{a}{\lambda} \cdot (\sin(\theta + \Delta\theta) - \sin \theta_0)$$

Darin ist:

a = Gitterparameter des untersuchten Präparates senkrecht zur in Betracht gezogenen Netzebene

i =  $\sqrt{-1}$ , Imaginäre Einheit

n = Ordnung der Koeffizienten in der Fourierreihe

$\theta_0$  = Beugungswinkel bezüglich der Maximalintensität des Profils

$\theta$  = Ein Beugungswinkel aus dem Meßintervall  $[\theta_1, \theta_2]$  des Beugungsprofils, wobei  $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$  ist

Bei den bisherigen röntgenographischen Untersuchungen wurde das Intensitätsverhältnis  $R = 0,5$  angenommen. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Verhältnis exakt berechnet. Nach Scofield /50/ beträgt das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für Cu-Röntgenstrahlung

$$\frac{I(K\alpha_2)}{I(K\alpha_1)} = 0,513$$

Die Absorption der Strahlung ist von ihrer Wellenlänge, der Materialdicke und dem Werkstoff (Atomnummer, Dichte) abhängig. Die Schwächung wird gekennzeichnet durch das Verhältnis der Intensität der hindurchgelassenen Strahlung  $I_1$  zur eingestrahnten Intensität  $I_0$ . Es gilt

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\mu \cdot f} \quad (3.2.4)$$

Darin ist:

$\mu$  = Linearer Schwächungskoeffizient des durchstrahlten Materials für die Wellenlänge  $\lambda$  in  $m^{-1}$

$f$  = Schichtdicke des Materials oder Atmosphäre (Luft,  $N_2$ ) in m

Nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Absorption von  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Röntgenstrahlung, wie z.B. in der Anode im Austrittsfenster der Röhre, längs des Weges der Strahlung, im Nickelfilter und im Präparat  $(U, Pu)O_2$ , wurde das Intensitätsverhältnis  $R$  berechnet, das beim Detektor vorliegt. Die Bestimmung der Absorption der Röntgenstrahlung in der Anode erfolgte nach Heinrich u.a. /51/ gemäß

$$\frac{1}{F_p} = 1 + 3 \cdot 10^{-6} \cdot (E_o^{1,65} - E_q^{1,65}) \cdot x + 4,5 \cdot 10^{-13} \cdot (E_o^{1,65} - E_q^{1,65}) \cdot x^2$$

Dabei bedeuten:

$F_p$  = Absorptionsfaktor

$E_o$  = Spannung der Elektronen in der Röntgenröhre

$E_q$  = Anregungsspannung

$x$  =  $\mu \cdot \text{cosec } \Psi$

$\mu$  = Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlung in der Anode

$\Psi$  = Abstrahlwinkel der Röntgenröhre

Bei einer Energie der Elektronen in der Röntgenröhre von 30 KeV wurde der Faktor  $R = 0,50487$  für die  $(U, Pu)O_2$ -Probe erhalten. Die verwendeten Absorptionskoeffizienten wurden aus /52/ entnommen.

### 3.3 ABTRENNUNG DER INSTRUMENTELLEN EINFLÜSSE VOM AUFGENOMMENEN BEUGUNGSPROFIL

Neben den charakteristischen Einflüssen des Versuchspräparates auf die Linienverbreiterung, wie z.B. Kohärenzlänge, Gitterverzerrung und Konzentrationsgradienten, wird das vermessene Beugungsprofil noch durch eine Reihe von apparativen Faktoren verbreitert. Die Zielsetzung der Arbeit erfordert jedoch die Ermittlung einer von den instrumentellen Einflüssen befreiten Intensitätsverteilung, um die charakteristischen Verbreiterungsfaktoren der zu untersuchenden Probe analysieren zu können. Zur Erfüllung dieser Forderung muß die Apparatefunktion vom gemessenen Beugungsprofil abgetrennt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitgehend gleichwertige Verfahren zur Abtrennung der instrumentellen Einflüsse ausgearbeitet.

#### 3.3.1 ANALYTISCHE ERMITTLUNG DER INSTRUMENTELLEN LINIEN- VERBREITERUNG

Bei der Vermessung eines Beugungsprofils können die einzelnen instrumentellen Effekte, die zu einer Linienverbreiterung führen, untersucht werden und mit Hilfe einer Verbreiterungsfunktion  $g(\theta)$  dargestellt werden. Die gesamte Verbreiterungsfunktion setzt sich bei  $N$  verschiedenen Einflußgrößen aus

$$g(\theta) = g_1 \otimes g_2 \otimes g_3 \otimes \dots \otimes g_N \quad (3.3.1.1)$$

zusammen.  $g_i \otimes g_j$  symbolisiert die Faltung der Funktionen  $g_i$  und  $g_j$ . Das experimentell aufgenommene Beugungsprofil muß dann mit der resultierten Verbreiterungsfunktion  $g(\theta)$  entfaltet werden. Die Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit berücksichtigten Einflußgrößen und deren analytische Beschreibung.

Tabelle 1 : Zur Ermittlung der instrumentellen Linienverbreiterung benützte Verbreiterungsfunktion (Angabe der Winkel in rad)

Einflußgröße	Verbreiterungsfunktion $g_i(\theta)$	Literatur
1) Intensitätsverteilung am Brennfleck der Anode	$g_1(\theta) = \exp(-k_1^2 \theta^2) \quad -\pi \leq \theta \leq \pi$ $k_1 = 1,67 / S_1$ $S_1 = \frac{S}{R} \cdot \sin \alpha$ <p>S ..... Brennfleckbreite (cm)  R ..... Diffraktometerradius  <math>\alpha</math> ..... Abstrahlwinkel der Röntgenröhre</p>	53, 54
2) Horizontaldivergenz	$g_2(\theta) =  \theta ^{-1/2} \quad \frac{-\zeta^2 \cot \theta_0}{2} \leq \theta \leq 0$ <p><math>\zeta</math> .... Horizontaldivergenz des Primärstrahles  <math>\theta_0</math> .... Braggwinkel</p>	
3) Vertikaldivergenz des Röntgenstrahles	$g_3(\theta) = f_3(\theta, \theta_0) \quad \frac{-\delta^2 \tan \theta_0}{2} \leq \theta \leq \frac{\delta^2 \cot \theta_0}{2}$ <p><math>\delta</math> ..... Vertikaldivergenz des Primärstrahles bei Verwendung einer Sollerblende, gegeben durch das Verhältnis von Folienabstand zu Folienlänge der Sollerblende.</p> <p>Es müssen die folgenden Fälle unterschieden werden:</p> <p><math>\delta</math> = Das Verhältnis zwischen Folien-Abstand und -Länge der Sollerblende</p> <p>Fall 1 : <math>0 \leq \theta \leq \frac{1}{4} \cot 2 \theta_0</math></p> $f_3(\theta) = (1 - 2  \theta  \operatorname{cosec} 2 \theta_0) \cdot \ln \left  \frac{(\sec 2 \theta_0 - \tan 2 \theta_0) \cdot [1 + (1 + 4 \theta \cot 2 \theta_0)^{1/2}]}{1 - (1 + 4 \theta \cot 2 \theta_0)^{1/2}} \right $ $- 4  \theta  \operatorname{cosec} 2 \theta_0 \cdot \ln   \sec 2 \theta_0 - \tan 2 \theta_0  $ $+   \tan 2 \theta_0   - 6  \theta  + 8 \cdot  \theta \cdot \cot 2 \theta_0 ^{1/2}$ $- (2 +   \sec 2 \theta_0  ) \cdot (1 + 4 \theta \cot 2 \theta_0)^{1/2}$	55

Einflußgröße	Verbreiterungsfunktion $g_i(\theta)$	Literatur
Fortsetzung zu Nr. 3	<p>Fall 2 : <math>\frac{1}{2} \cot \theta_0 \leq \theta \leq \pi</math></p> $f_3(\theta) = (1 + 2\theta \operatorname{cosec} 2\theta_0) \cdot$ $\ln \left  \frac{(\sec 2\theta_0 - \tan 2\theta_0) + [1 + (1 + 4\theta \cot 2\theta_0)^{1/2}]}{1 - (1 + 4\theta \cot 2\theta_0)^{1/2}} \right $ $- \tan 2\theta_0 + 2\theta - (2 - \sec 2\theta_0) \cdot (1 + 4\theta \cot 2\theta_0)^{1/2}$ <p>Fall 3 : <math>-\pi \leq \theta \leq -\frac{1}{2} \tan \theta_0</math></p> $f_3(\theta) = (1 - 2\theta \operatorname{cosec} 2\theta_0) \cdot$ $\ln \left  \frac{(\sec 2\theta_0 - \tan 2\theta_0) \cdot [1 +  1 + 4\theta \cot 2\theta_0 ^{1/2}]}{1 -  1 + 4\theta \cot 2\theta_0 ^{1/2}} \right $ $+ \tan 2\theta_0 - 2\theta - (2 + \sec 2\theta_0) \cdot  1 + 4\theta \cot 2\theta_0 ^{1/2}$	
4) Eindringtiefe der Strahlung in die Probe	$g_4(\theta) = \exp(k_4 \theta) \quad -\pi \leq \theta \leq 0$ $k_4 = 2 \mu R / \sin 2\theta_0$ <p>R .... Diffraktometerradius [cm]  <math>\mu</math> .... linearer Absorptionskoeffizient [cm<sup>-1</sup>]</p>	53, 54
5) Natürliche Breite der Emissionslinien	$g_5(\theta) = (1 + k_5^2 \theta^2)^{-1}$ $k_5 = 2 / \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan \theta_0$ <p><math>\Delta\lambda</math> ... natürliche Linienbreite</p> $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ für Cu } K\alpha_1$	46, 53, 54
6) Spaltenweite der Detektorblende	$g_6(\theta) = \begin{cases} 1 - S_6/2 \leq \theta \leq S_6/2 \\ 0 & \theta < -S_6/2 ; \theta > S_6/2 \end{cases}$ $S_6 = \frac{S}{R}$ <p>S .... Spaltweite [cm]  R .... Diffraktometerradius [cm]</p>	53, 54

Die instrumentell bedingte Linienverbreiterung ergibt sich durch Faltung bzw. durch wiederholte Anwendung der Gleichung (3.3.1.1) mit den unterschiedlichen Verbreiterungsfunktionen. Dieses Vorgehen bezeichnet man als analytisches Verfahren, es wurde von Alexander /53, 54/ zum ersten Male beschrieben.

Die geometrischen Parameter des Diffraktometers, wie z.B. Breite der verwendeten Blenden müssen nach Maßgabe der gewünschten Anforderungen bezüglich Intensität und Auflösung von Fall zu Fall experimentell festgelegt werden. Ebenso müssen die Betriebsbedingungen der Röntgenröhre den spezifischen Bedürfnissen angepaßt werden /56/ Die sich aus der experimentellen Anordnung ergebenden Fehler, wie z.B. Defokussierung und Dejustierung des Diffraktometers lassen sich so weit vermindern, daß sie für die hier zur Diskussion stehenden Genauigkeitsforderungen vernachlässigt werden können. Das Auflösungsvermögen des Diffraktometers wurde mit Hilfe eines  $\alpha$ -Quarzes festgestellt, wobei eine gute, sichtbare Auflösung der  $(203)\text{-K}\alpha_1$  und  $(301)\text{-K}\alpha_1 + (203)\text{-K}\alpha_2$ -Linien anhand der  $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung erhalten wurde. Die Einstellgenauigkeit für  $2\theta$  [ $^\circ$ ] betrug  $4 \cdot 10^{-3}$  [ $^\circ$ ]

### 3.3.2 ELIMINIERUNG DER APPARATIVEN EINFLÜSSE VOM EXPERIMENTELL ERHALTENEN BEUGUNGSPROFIL ANHAND EINER EICHPROBE

Die instrumentelle Linienverbreiterung wird bei diesem Verfahren mit der gleichen Einstellung am Diffraktometer, mit denen die Versuchsprobe ( $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Mischoxid) vermessen wird, nach Einsetzen eines Standardpräparates ermittelt. Eine solche Eichprobe soll weitgehend frei von Gitterbaufehlern sein und eine Kohärenzlänge über  $10^{-4}$  cm aufweisen. In der Praxis sind diese Forderungen natürlich nur näherungsweise erfüllbar. In vielen bisher erschienenen röntgenographischen Untersuchungen wurden als Standardsubstanzen Quarz- oder Siliziumpulver zur Bestimmung der Apparatefunktion herangezogen / 41,57 /. In der vorliegenden Arbeit wurde Siliziumpulver als Standardpräparat benutzt. Um zu überprüfen, wie weit die an eine Eichprobe zu stellenden Anforderungen von dem zur Verfügung stehenden Präparat erfüllt werden, wurden zuerst die (111)-, (222)- und (333, 511)-Beugungslinien ausgemessen und nach der in 3.3.1 dargestellten Methode die instrumentellen Einflüsse eliminiert. Die dann verbleibende Halbwertsbreite, d.h. die Breite der Intensitätsverteilung in halber Höhe des Intensitätsmaximums der entfalteten Beugungsprofile, ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Halbwertsbreiten der am Siliziumpräparat vermessenen Beugungslinien

Linien	Beugungswinkel $2\theta$ [°]	Halbwertsbreiten [°]	
		vor	nach dem Entfalten
(111)	28,440	0,068	0,0063
(222)	58,851	0,073	0,0058
(333,511)	94,943	0,086	0,0055

Wie aus der Tabelle 2 zu entnehmen ist, verbleibt nach dem Entfalten eine geringe Halbwertsbreite der Beugungsprofile, so daß die Standardprobe bzw. die verwendete Verbreiterungsfunktionen als hinreichend zuverlässig angesehen werden können. Die Unterschiede der Halbwertsbreiten von den entfaltenen Beugungsprofilen sind geringer als die Schrittweite bei der Messung, da der Abstand zweier Meßpunkte  $0,002^\circ (2\theta)$  beträgt. Ursache für die zurückbleibende Breite kann eine ungeeignete Beschreibung der apparativen Verbreiterungsfunktionen oder mangelhafte Beschaffenheit des Eichpräparates sein (Gitterbaufehler). Die Verbreiterung eines Beugungsprofils nimmt infolge der im Präparat vorhandenen Gitterverzerrung mit wachsendem Beugungswinkel zu. Die Fourierkoeffizienten der (111)-, (222)- und (333, 511)-Beugungsprofile, die mit den vom Braggwinkel abhängigen Verbreiterungsfunktionen entfaltet wurden, stimmen dann überein, wenn die Probe eine vernachlässigbare Gitterverzerrung aufweist/58/. Die Tabelle 1 zeigt die vom Braggwinkel  $\theta_0$  abhängigen Einflußgrößen - Horizontal- bzw. Vertikaldivergenz, natürliche Breite der Röntgenstrahlung und Absorptionsfunktion -. Aus diesem Grunde wurden die Fourierkoeffizienten der entfaltenen (111)-, (222)- und (333, 511)-Beugungsprofile, die am Siliziumpulver gemessen wurden, in Abb. 2 aufgetragen.

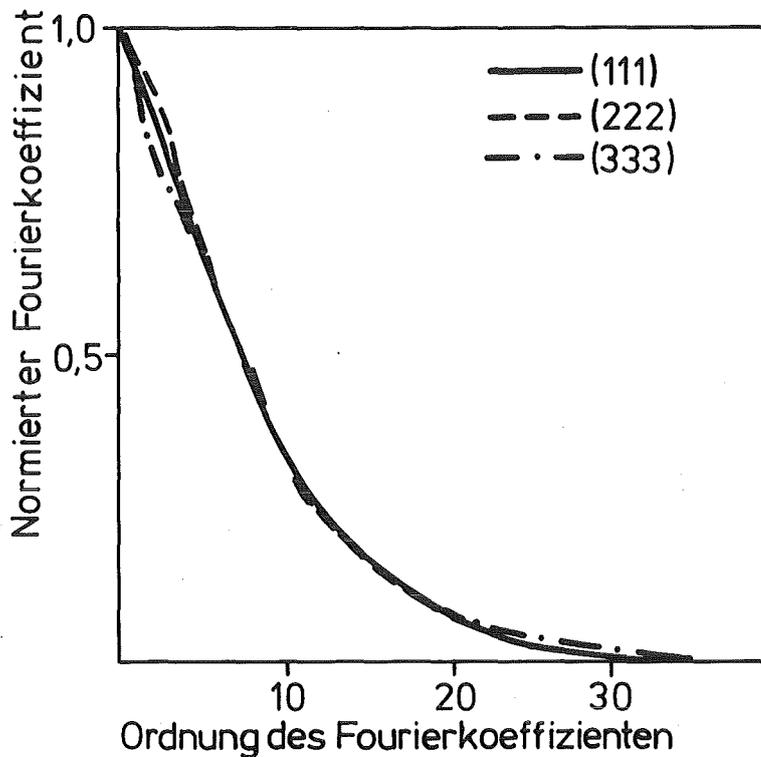


Abb. 2: Verlauf der Fourierkoeffizienten in Abhängigkeit von ihrer Ordnung für das Siliziumpulver

Die weitgehende Übereinstimmung der Fourierkoeffizienten weist darauf hin, daß in dem Siliziumpräparat nur eine geringe Gitterverzerrung vorliegt.

In der praktischen Anwendung ist demnach die tatsächliche apparative Linienverbreiterung mit Hilfe einer Standardprobe kaum zu ermitteln, da Versuchs- und Eichprobe häufig unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Dies führt zu verschiedenen apparativen Linienverbreiterungen wegen der Absorption der Röntgenstrahlung in den Proben. Darüber hinaus liegen in diesem Falle die Schwerpunkte der am Versuchs- bzw. Eichpräparat vermessenen Beugungslinien an unterschiedlichen Beugungswinkeln. In der Praxis wird die Lage einer Beugungs-

linie oft durch ihren Schwerpunkt definiert. Der resultierende Schwerpunkt einer Beugungslinie ist durch /29/

$$SP = \frac{\sum_{i=0}^L I(\theta_i) \cdot \theta_i}{\sum_{i=0}^L I(\theta_i)}$$

gegeben.  $I(\theta)$  ist die gemessene Intensität und  $\theta$  der Beugungswinkel im Meßintervall.  $L$  gibt die Anzahl der Meßpunkte an. Vor der Fourierentfaltung ist es daher notwendig, die am Eichpräparat gemessene Intensitätsverteilung in die Lage des verbreiterten Beugungsprofils zu transformieren, bei dem die Abtrennung der instrumentellen Linienverbreiterung vorgenommen werden soll. Bei dieser Transformation müssen alle in Tabelle 1 zusammengefaßten Verbreiterungsfunktionen, die vom Beugungswinkel abhängig sind, berücksichtigt werden. Aus der Tabelle 1 folgt, daß bei großen Beugungswinkeln, z.B.  $2\theta > 60^\circ$ , die Verbreiterung infolge der Horizontal- bzw. Vertikaldivergenz, sowie auch der Absorption des Strahls in der Probe, klein im Vergleich zur verbreiternden Wirkung der natürlichen Linienbreite des Primärstrahls ist /57/. Unter dieser Voraussetzung kann die oben erwähnte Transformation für die Verbreiterungsfunktionen, wie z.B. Horizontal- und Vertikaldivergenz, bei großen Beugungswinkeln vernachlässigt werden. O'Holleran u.a. /59/ haben eine Standardprobe  $Al_2O_3$  zur Abtrennung der instrumentellen Verbreiterung von den (311)- bzw. (622)-Beugungsprofilen, die an den  $(Al_2O_3-Cr_2O_3)$ -Präparaten vermessen wurden. Da die Schwerpunkte der an den  $Al_2O_3$ - und  $(Al_2O_3-Cr_2O_3)$ -Proben aufgenommenen Beugungsprofile an unterschiedlichen Beugungswinkeln liegen, trägt die natürliche Breite der angewandten Emissionslinien - die vom Beugungswinkel abhängig ist - zur Linienverbreiterung des Versuchs- bzw. Eichpräparates verschieden bei. So ist es notwendig, vor dem Entfalten die unterschiedlichen apparativen Verbreiterungen von beiden Beugungslinien zu korrigieren. Eine fehlende Korrektur, wie

in/59/ , kann infolgedessen bei der Ermittlung der im Präparat vorhandenen Gitterverzerrungen zu beträchtlichen Fehlern führen /60/. Die Verbreiterung eines Beugungsprofils infolge der natürlichen Spektrallinienbreite  $\Delta\lambda$  wird durch

$$\Delta \theta = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot \tan \theta_0 \quad (3.3.2.1)$$

berechnet.  $\theta_0$  ist der Beugungswinkel am Schwerpunkt des Profils und  $\lambda$  die angewandte Röntgenwellenlänge.  $\Delta\lambda/\lambda$  gilt für Cu -  $K\alpha_1$ -Röntgenstrahlung  $3,771 \times 10^{-4}$  /46/. Vor dem Entfalten soll daher der Einfluß der verschiedenen spektralen Verbreiterung auf die an Versuchs- und Eichprobe aufgenommenen Profile eliminiert werden. Dabei werden die Profile jeweils mit der entsprechenden spektralen Verbreiterungsfunktion (siehe Tabelle 1) entfaltet.

Die Absorption der Röntgenstrahlung in der zu untersuchenden Probe bzw. im Standardpräparat verursacht eine ungleiche Verschiebung des Schwerpunktes entsprechender Beugungsprofile, da beide Proben üblicherweise ein unterschiedliches Streuvermögen haben. Die Verschiebung des Schwerpunktes eines Beugungsprofils  $\Delta\theta$  wegen der Absorption der Röntgenstrahlung wird nach Wilson /61/ durch

$$\Delta \theta = - \sin 2 \theta_0 / 4 \mu D$$

bestimmt.  $\mu$  bezeichnet den linearen Absorptionskoeffizienten,  $D$  ist der Diffraktometerradius und  $\theta_0$  der Beugungswinkel am Schwerpunkt des Profils.

Die erforderliche Korrektur kann im Fourierraum durchgeführt werden:

$$S_K(n) = S_V(n) / S_A(n) \quad (3.3.2.2)$$

$$S_A(n) = \frac{(b - 2 \pi i n) \cdot b \cdot (1 - e^{-b/2} \cdot \cos \pi n)}{(b^2 + 4 \pi^2 n^2) \cdot (1 - e^{-b/2})}$$

$$b = 2 \cdot \mu \cdot D / (57,3 \cdot \sin \theta_0)$$

In diesen Formeln sind:

$S_K(n)$  bzw.  $S_V(n)$  = Fourierkoeffizienten des korrigierten bzw. vermessenen Beugungsprofils

$S_A(n)$  = Fourierkoeffizienten der Verbreiterungsfunktion infolge der Absorption der Röntgenstrahlung in einem Material

$n$  = Ordnung der Fourierkoeffizienten

$i$  =  $\sqrt{-1}$ , Imaginäre Einheit

Vor der Entfaltung sollen die Fourierkoeffizienten der an Versuchs- und Eichprobe gemessenen Beugungsprofile mit Hilfe der Gleichung (3.3.2.2) korrigiert werden.

In praxi wählt man ein Standardprofil, dessen Braggwinkel möglichst nahe dem zu untersuchenden Profil liegt, so daß die obengenannten Korrekturen gering werden. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit Siliziumpulver als Standardpräparat ausgewählt, um die instrumentellen Linienverbreiterungen vom am Uran-Plutoniumdioxid-Präparat vermessenen Beugungsprofile abzutrennen. In der Tabelle 3 sind einige Beugungslinien und ihre Braggwinkel für Urandioxid und Siliziumpulver gegenübergestellt.

Durch praktische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die oben erwähnten Korrekturen wegen der unterschiedlichen Braggschen Beugungswinkel bei einer Netzebene für Urandioxid und Siliziumpulver nur bei Winkeln  $2\theta > 50^\circ$  vorgenommen werden müssen.

Tabelle 3: Braggsche Beugungswinkel und die Indizierung von einigen Beugungslinien für Urandioxid /62/ Siliziumpulver /63/

Millersche Indizes (hkl)		Braggsche Beugungswinkel $2\theta$ [ $^\circ$ ]
111	UO <sub>2</sub>	28,226
	Si	28,440
200	UO <sub>2</sub>	32,715
	Si	32,956
220	UO <sub>2</sub>	46,942
	Si	47,299
311	UO <sub>2</sub>	55,683
	Si	56,118
222	UO <sub>2</sub>	58,392
	Si	58,851
333,511	UO <sub>2</sub>	94,057
	Si	94,943

### 3.3.3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG DER FOURIERENTFALTUNG UND DISKUSSION DER ENTFALTUNGSPROBLEME ANHAND DER LITERATUR

Zur Beurteilung welches Verfahren zur Abtrennung der instrumentellen Linienverbreiterung vom vermessenen Beugungsprofil heranzuziehen ist, werden die Methoden nach 3.3.1 und 3.3.2 auf  $UO_2$ - $PuO_2$ -Proben angewandt.

Die charakteristischen Daten des verwendeten Diffraktometers sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Instrumentelle Daten des Diffraktometers für die Vermessung der Beugungsprofile

Hersteller	Siemens
Diffraktometer	D-500
Diffraktometerradius	20,05 cm
Schrittweite für die Messung	0,002 °
Verwendete Strahlung	Cu - $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung
Breite des Brennflecks	0,04 cm
Abstrahlwinkel	6°
Horizontaldivergenz	1°
Vertikaldivergenz (Sollerblende)	2°
Detektorblende	0,05°
Anodespannung	30 KV
Anodestrom	30 mA
Detektor	Szintillationszähler

---

Die Abb. 3a stellt das an einem  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Präparat vermessenen Beugungsprofil dar. In Abb. 3b ist die aufgenommene Intensitätsverteilung nach dem Abtrennen des  $\text{K}\alpha_2$ -Anteils aufgetragen. In den Abb. 3c und 3d sind die nach der Beseitigung der apparativen Einflüsse entfalteten Beugungsprofile eingetragen, wobei das in Abb. 3c gezeigte Profil durch Entfaltung nach 3.3.1 und das in Abb. 3d dargestellte Profil durch Entfalten nach 3.3.2 erhalten wurde.

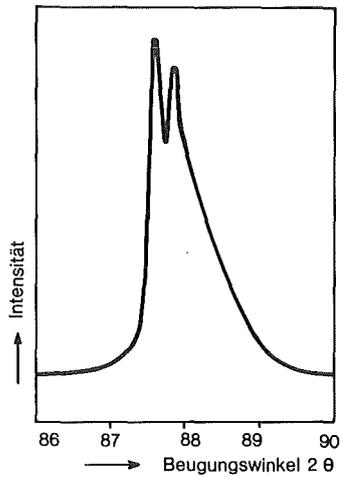


Abb. 3a: Das am  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Präparat aufgenommene Linienprofil

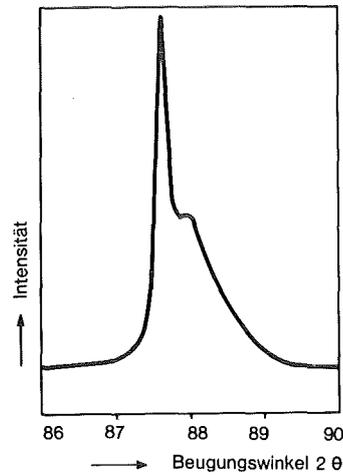


Abb. 3b: Das vom  $\text{K}\alpha_2$ -Anteil befreite Beugungsprofil

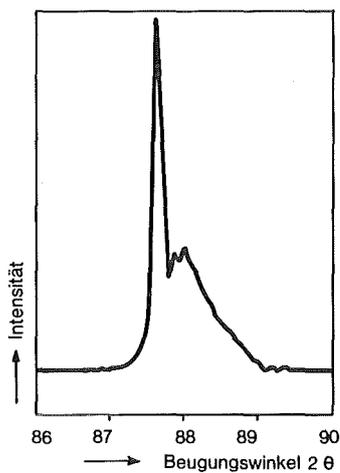


Abb. 3c: Das nach dem analytischen Verfahren entfaltete Beugungsprofil

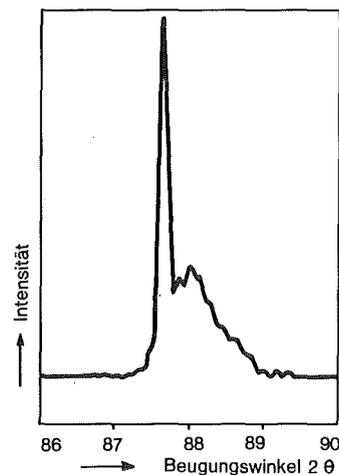


Abb. 3d: Das Profil nach Abtrennen der Apparatefunktion anhand einer Eichprobe

Aus den Abb. 3c und 3d ist ersichtlich, daß beim Entfalten anhand des an einer Eichprobe gemessenen Beugungsprofils die Untergrundoszillationen stärker sind als bei analytischer Entfaltung. Nach Stokes /35/ und auch Cheng /64/ ist die auftretende Erscheinung, d.h. daß die Beugungsprofile nach dem Entfalten nicht monoton abnehmen, sondern oszillieren, auf eine fehlerhafte Vermessung der Röntgenintensitäten am zu untersuchenden Präparat bzw. an der Eichprobe zurückzuführen. Die Meßfehler in den Intensitäten der Beugungslinien treten auch in den Fourierkoeffizienten auf, wobei man mit steigender Ordnung in der Fourierreihe einen ansteigenden Fehler beobachtet /35,65/. Nach dieser Überlegung könnten die Untergrundoszillationen dadurch beseitigt werden, daß man bei der Auswertung des Beugungsprofils nur Fourierkoeffizienten kleiner Ordnung berücksichtigt. Mitchell /66/, Rollet und Higgs /67/ sowie auch Cheng /64/ gaben ein Kriterium an, mit dem die Ordnung für den Abbruch der Fourierreihe bestimmt werden kann. Wegen der Meßgenauigkeit werden die Fourierkoeffizienten höherer Ordnung bei der Auswertung des entfaltenen Beugungsprofils vernachlässigt, weil sie zum Auftreten der Untergrundoszillationen beitragen können /35/. In dieser Arbeit wurde ein empirisches Abbruchkriterium der Fourierreihe ausgewählt. Das zu ermittelnde Beugungsprofil wird anhand der Gleichung (3.1.6) mit zunehmender Anzahl der Fourierkoeffizienten in seiner Form ausgebildet. Für eine Folge von  $n$  ( $n = 1$  bis etwa 300) liefert die kleinste Quadratsumme der Differenzen zwischen den Intensitätsverteilungen, die mit zwei aufeinander folgenden Ordnungen  $n$  und  $n + 1$  berechnet wurden, die Ordnung  $n$  für den Abbruch der Fourierreihe. Durch praktische Durchführung der Fourierentfaltung wurde festgestellt, daß trotz der Eliminierung der Fourierkoeffizienten höherer Ordnung in der Fourierreihe im Untergrund des bestimmten Beugungsprofils immer noch Oszillationen auftreten. Nach Gazzara und Mitarbeitern /68/ sollen die fast unvermeidlichen Untergrundoszillationen des von der instrumentellen Verbreiterung

befreiten Beugungsprofils vermindert werden, wenn lediglich die positiven Fourierkoeffizienten betrachtet werden. Durch dieses Kriterium für die Entwicklung der Fourierreihe wurde eine erhebliche Reduktion der Rechenzeit zur Erfassung der entfalteten Beugungslinie beobachtet, aber die Amplitude der Untergrundoszillation hat sich keineswegs verringert.

Wagner /58/ sowie Angelis /69/ meinen, daß der Imaginärteil der Fourierkoeffizienten die Untergrundoszillation hervorruft. So wird die oszillierende Funktion beseitigt, wenn der Ursprung der Fourierreihe am Beugungswinkel des entsprechenden Schwerpunktes vom Beugungsprofil liegt. Aus einer symmetrischen Intensitätsverteilung erhält man mit Hilfe der Gleichung (3.1.3) nur reale Fourierkoeffizienten, d.h. der Imaginärteil der Koeffizienten ist Null (siehe 3.1). Es scheint deshalb von Interesse zu sein, den Ursprung der Fourierreihe am Schwerpunkt des zu untersuchenden Beugungsprofils auszuwählen, um den Imaginärteil der Koeffizienten vernachlässigen zu können und damit die Rechenzeit zu reduzieren. Dagegen zeigte sich im Verlauf dieser Arbeit bei der praktischen Durchführung einer Fourierentfaltung, daß zwischen der Wahl des Ursprungs der Fourierreihe und den im Untergrund des entfalteten Beugungsprofils vorliegenden Oszillationen kein Zusammenhang besteht. Auf diese Weise kann die Wahl des Ursprungs der Fourierreihe die Amplitude der Untergrundoszillationen nicht vermindern. Häufig besteht kein Zusammenhang zwischen den in der Literatur erwähnten Maßnahmen zur Beseitigung der Untergrundoszillationen und dem im Untergrund des entfalteten Beugungsprofils erscheinenden Störeffekt. Die Faktoren, die zum Auftreten der Untergrundoszillationen im entfalteten Beugungsprofil beitragen können, sind

- hohe Meßgenauigkeiten der Intensität von gebeugten Wellen
- falsche Einschätzung des Streuuntergrundes
- kleines Verhältnis zwischen den Halbwertsbreiten der experimentell aufgewonnenen Beugungslinie und der Apparatefunktion, d.h. kleiner als 2
- zu kleines Meßintervall des untersuchten Beugungsprofils

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Aufnahme der Beugungsprofile punktweise. Die Meßzeit für jeden Meßpunkt betrug 100 Sekunden. Damit wurde eine Standardabweichung der gemessenen Intensitäten in Bezug auf die Maximalintensität von 1 %.

Infolge der weiten Ausläufer der experimentell erhaltenen Beugungsprofile ist eine Untergrundkorrektur so unsicher, daß durch eine falsche Einschätzung des diffusen Streuuntergrundes systematische Fehler in den numerischen Entfaltungsprozeß eingebracht werden können. Im folgenden werden zunächst die Wirkungen einer falschen Einschätzung des Untergrundes an einem entfalteten Beugungsprofil diskutiert. Zu diesem Zweck wurde eine Voraussetzung getroffen, die die Ableitung der Fourierkoeffizienten entsprechender Beugungsprofile ermöglicht. Der zusätzliche Streuuntergrund zu dem verbreiterten Beugungsprofil  $h(\chi)$  hat den konstanten Betrag  $H$ . Die Intensitätsverteilung  $h(\chi)$  wird dann durch die Beziehung

$$h(\chi) = h_1(\chi) + H \quad (3.3.3.1)$$

dargestellt.  $h_1(\chi)$  ist das verbreiterte Beugungsprofil ohne Einfluß des Untergrundes und entsteht durch Faltung des Profils  $f(\chi)$ , das die physikalischen Einflüsse der untersuchten Probe beschreibt, mit der instrumentellen Verbreiterungsfunktion  $g(\chi)$  gemäß

$$h_1(x) = f(x) \otimes g(x)$$

$x$  ist eine vom Beugungswinkel abhängige Variable (siehe Kapitel 3.1). Zur Berechnung der Fourierkoeffizienten der Profile  $h(x)$  und  $g(x)$  wurden als Integrationsgrenzen  $[-k, +k]$  gewählt, so daß  $h(x)$  und  $g(x)$  mit Ausnahme des Bereiches zwischen  $x = -k$  und  $x = +k$  überall null sind. So gelten folgende Formeln für die Bestimmung der Fourierkoeffizienten:

$$H(n) = \int_{-k}^{+k} h_1(x) \cdot \exp(2\pi inx) dx + H \cdot \int_{-k}^{+k} \exp(2\pi inx) dx$$

$$G(n) = \int_{-k}^{+k} g(x) \cdot \exp(2\pi inx) dx \tag{3.3.3.2}$$

wobei  $H(n)$  bzw.  $G(n)$  die Fourierkoeffizienten der Funktionen  $h(x)$  bzw.  $g(x)$  sind. Die Fouriertransformierten des entfaltenen Profils  $f(x)$  erhält man durch

$$F(n) = F_1(n) + \frac{2 \cdot H \cdot k}{G(n)} \cdot \frac{\sin(2\pi nk)}{(2\pi nk)} \tag{3.3.3.3}$$

mit

$$F_1(n) = \frac{\int_{-k}^{+k} h_1(x) \cdot \exp(2\pi inx) dx}{G(n)}$$

Der erste Term in (3.3.3.3) gibt die Fourierkoeffizienten des vom Untergrund bzw. von der instrumentellen Verbreiterung befreiten Beugungsprofils an. Der zweite Term stellt die Wirkung des Streuuntergrundes auf die Fourierkoeffizienten des entfaltenen Profils dar, der aus einer stark oszillierenden Funktion besteht. Die oszillierende Funktion fällt mit anwachsender Ordnung der Fourierkoeffizienten in der Fourierreihe um so schneller gegen Null ab, je größer  $k$  ist. Die Intensitäts-

verteilung eines entfaltenen Beugungsprofils wird in praxi durch

$$f(x) = f_1(x) + S(x) \quad -k \leq x \leq +k$$

mit

$$f_1(x) = F_{r,1}(n) \cdot \cos(2\pi n x) + F_{i,1}(n) \cdot \sin(2\pi n x) \quad (3.3.3.4)$$

$$F_1(n) = F_{r,1} + i \cdot F_{i,1}(n)$$

berechnet.  $F_{r,1}(n)$  und  $F_{i,1}(n)$  sind der Real- und Imaginärteil der Fourierkoeffizienten  $F_1(n)$ .  $S(x)$  ist die Störungsfunktion infolge einer Untergrundkorrektur im Beugungsprofil  $h(x)$  und wird durch

$$S(x) = \frac{H}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(2\pi n k)}{G_r(n) \cdot n} \{ \cos(2\pi n x) + \sin(2\pi n x) \} \quad (3.3.3.5)$$

beschrieben.  $G_r(n)$  ist der Realteil der Fourierkoeffizienten von der Apparatfunktion  $g(x)$ . Der Imaginärteil von  $G(n) - G(n) = G_r(n) + iG_i(n) -$  ist häufig null, weil die Apparatfunktion symmetrisch ist (siehe 3.1). Zum Verifizieren den Einfluß von  $S(x)$  auf die gesamte Intensitätsverteilung  $f(x)$  wurde die instrumentelle Verbreiterungsfunktion  $g(x)$  als eine Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite von  $0,05^\circ$  angesehen. Es wurde  $k = 0,1454$  gewählt und damit  $x$  variiert von  $-0,1454$  bis  $+0,1454$ . Die Abb. 4 zeigt den Verlauf der Funktion  $S(x)$  in Abhängigkeit von  $x$ . Entsprechend der Gleichung (3.3.3.4) ist die Maximalintensität von  $f(x)$  für  $x = 0$ . Für diese Rechnung wurde  $H = 0,1$  ausgewählt. Es ist zu ersehen, daß  $S(x)$  aus einer stark oszillierenden Funktion besteht.

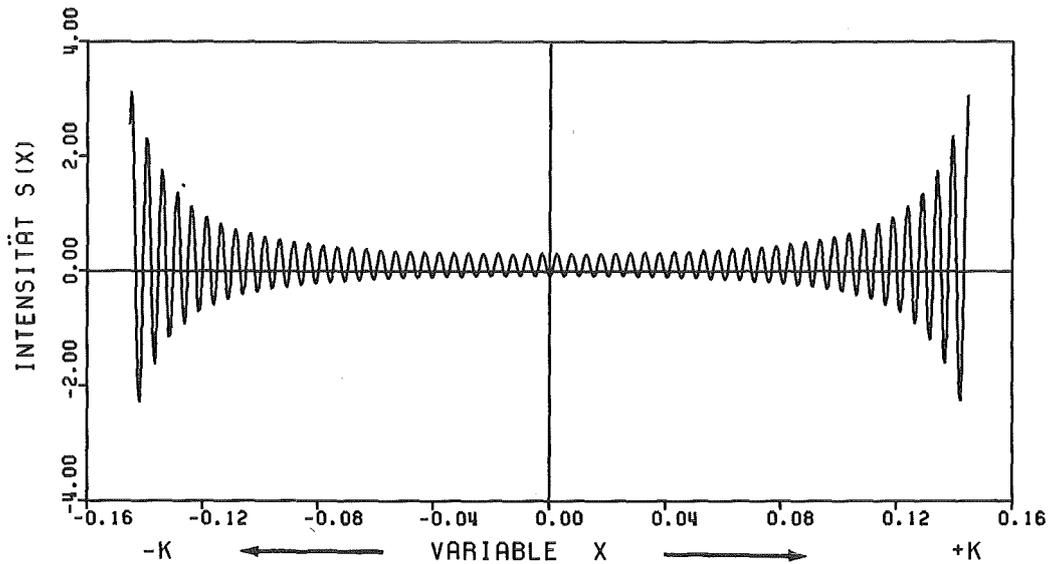


Abb. 4: Verlauf der Störungsfunktion  $S(x)$  innerhalb des Beugungswinkelintervalls  $[-k, +k]$  eines Profils

Die Störung im entfalteten Beugungsprofil hängt auch von der instrumentellen Verbreiterungsfunktion  $g(x)$  ab. Je breiter eine Beugungslinie ist, um so schneller fallen ihre Fourierkoeffizienten mit anwachsender Ordnung in der Fourierreihe ab. Da  $G_p(n)$  im Nenner der Gleichung (3.3.3.5) auftritt, muß die Apparatfunktion  $g(x)$  mit einer so kleinen Halbwertsbreite angewandt werden, daß ihre Fourierkoeffizienten mit ansteigender Ordnung sehr langsam abfallen. Auf diese Weise kann die Wirkung der Funktion  $S(x)$  auf die Intensitätsverteilung  $f(x)$  vermindert werden. Chroche und Gatineau /70/ sowie auch Young u.a. /71/ zeigen, daß zur Entfaltung eines verbreiterten Beugungsprofils mit einer Apparatfunktion das Verhältnis ihrer

Halbwertsbreiten größer als 2 betragen muß, um die Untergrundoszillationen gering zu halten. Obwohl Gaußverteilungen sich exakt entfalten lassen, wurde unter Zugrundelegung einer Gaußverteilung für das verbreiterte Profil und die Apparatefunktion in praxi festgestellt, daß die Halbwertsbreite des Profils mindestens 20 % größer als die der Apparatefunktion sein muß.

Die unvermeidbare Begrenzung des Meßintervalls, in dem ein Beugungsprofil vermessen wird, gibt ebenfalls Anlaß zum Auftreten von Untergrundoszillationen /71,72,73 / . Durch praktische Ausführung der Gleichung (3.3.3.5) wurde beobachtet, daß die Amplitude der Oszillationen mit ansteigendem Wert von  $k$  geringer werden. Aus diesem Grund sollte die experimentelle Vermessung der Röntgenintensitäten über einen hinreichend ausgedehnten Beugungswinkelbereich vorgenommen werden. In dieser Arbeit wurden die Messungen der Beugungsprofile über ein Winkelintervall  $\Delta 2\theta$  von  $8^\circ$  durchgeführt.

Da die experimentell aufgenommenen Beugungsprofile nicht mit analytischen Funktionen exakt übereinstimmen, ist eine Prüfung auf Untergrundfehlern sehr schwierig.

In der vorliegenden Arbeit wurde zum Abtrennen der Untergrundintensitäten vom vermessenen Beugungsprofil zunächst die Funktion

$$P(\theta) = A \cdot \theta^2 + B \cdot \theta + C \quad (3.3.3.6)$$

angenommen.  $\theta$  ist ein Beugungswinkel aus dem Meßintervall des untersuchten Profils.  $A$ ,  $B$  und  $C$  wurden nach Methode der kleinsten Quadrate /74/ aus den gemessenen Röntgenintensitäten, die am Anfang bzw. Ende des Beugungswinkelintervalls liegen, berechnet. Für die Untergrundkorrektur gilt dann der Ausdruck /75/

$$I_1(\theta) = I(\theta) - P(\theta) \quad (3.3.3.7)$$

In diesem Ausdruck sind

$I(\theta)$  Die experimentell erhaltene Intensitätsverteilung

$I_1(\theta)$  Die wahre Intensitätsverteilung ohne Einfluß des Streuuntergrundes

Die Untergrundfunktion kann oft in hinreichend guter Näherung als eine lineare Funktion

$$P(\theta) = B \cdot \theta + C \quad (3.3.3.8)$$

angesehen werden, denn den Parameter A nimmt in praxi oft sehr kleine Werte an. Man muß sich darüber im Klaren sein, daß die Untergrundkorrektur der vermessenen Beugungsprofile unsicher ist, weil die Röntgenintensitäten im Untergrundbereich in Abhängigkeit mit dem Beugungswinkel sehr langsam abfallen und damit die Bestimmung der Faktoren B und C fragwürdig wird.

In dieser Arbeit wurde eine entscheidende Verbesserung zur Ermittlung der Untergrundfunktion vorgenommen. Unter Annahme, daß das korrekte Abtrennen der Untergrundintensitäten vom gemessenen Beugungsprofil zu minimalen Untergrundoszillationen im entfalteten Profil führt, wurden die nach Methode der kleinsten Quadrate aus den experimentell erhaltenen Röntgenintensitäten berechneten Faktoren B und C anhand eines Computerprogramms solange variiert, bis die im Untergrund des entfalteten Beugungsprofils auftretenden Oszillationen minimal wurden.

Da ein Fehler in der Bestimmung der Untergrundfunktion eines gemessenen Beugungsprofils direkt in seine Fourierkoeffizienten eingeht, soll in der Folge der Einfluß einer Fehlabschätzung des Untergrundes bei einem Profil auf seine Fourierkoeffizienten kurz erörtert werden. Der Realteil des n-ten Fourierkoeffizienten  $H_r(n)$ , der aus einem gemessenen Beugungsprofil  $I(\theta)$  errechnet wurde, ist für  $n = 0$  proportional zur Fläche,

die vom Intensitätsverlauf  $I_1(\theta)$  und der ermittelten Untergrundfunktion  $P(\theta)$  eingeschlossen wird. Wegen der ungenauen Festlegung des Untergrundes (meist zu hoch) wird festgestellt, daß die Fouriertransformierten kleinerer Ordnung die größten Fehler enthalten. Die Abb. 5 zeigt die Fourierkoeffizienten eines experimentell aufgenommenen Beugungsprofils, das mit unterschiedlicher Festlegung des Streuuntergrundes korrigiert wurde, in Abhängigkeit von ihrer Ordnung. Zu diesem Zweck wurde die Gleichung (3.3.3.8) als Untergrundfunktion gewählt. Die Parameter B und C wurden nach Methode der kleinsten Quadrate aus den gemessenen Röntgenintensitäten, die am Anfang bzw. Ende des Meßintervalls liegen, gewonnen. Die Kurve - 2 beschreibt den Verlauf der Fourierkoeffizienten, die aus dem von der Untergrundfunktion befreiten Beugungsprofil ermittelt wurden, über ihre Ordnung. Für die Kurve - 1 wurde der berechnete Wert von C um 2% erhöht, so daß damit eine falsche Festlegung (zu hoch) der Untergrundintensitäten vorgenommen wurde. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei größeren Werten von C ein stärkerer Krümmungseffekt im Verlauf der Fourierkoeffizienten über ihre Ordnung auftritt.

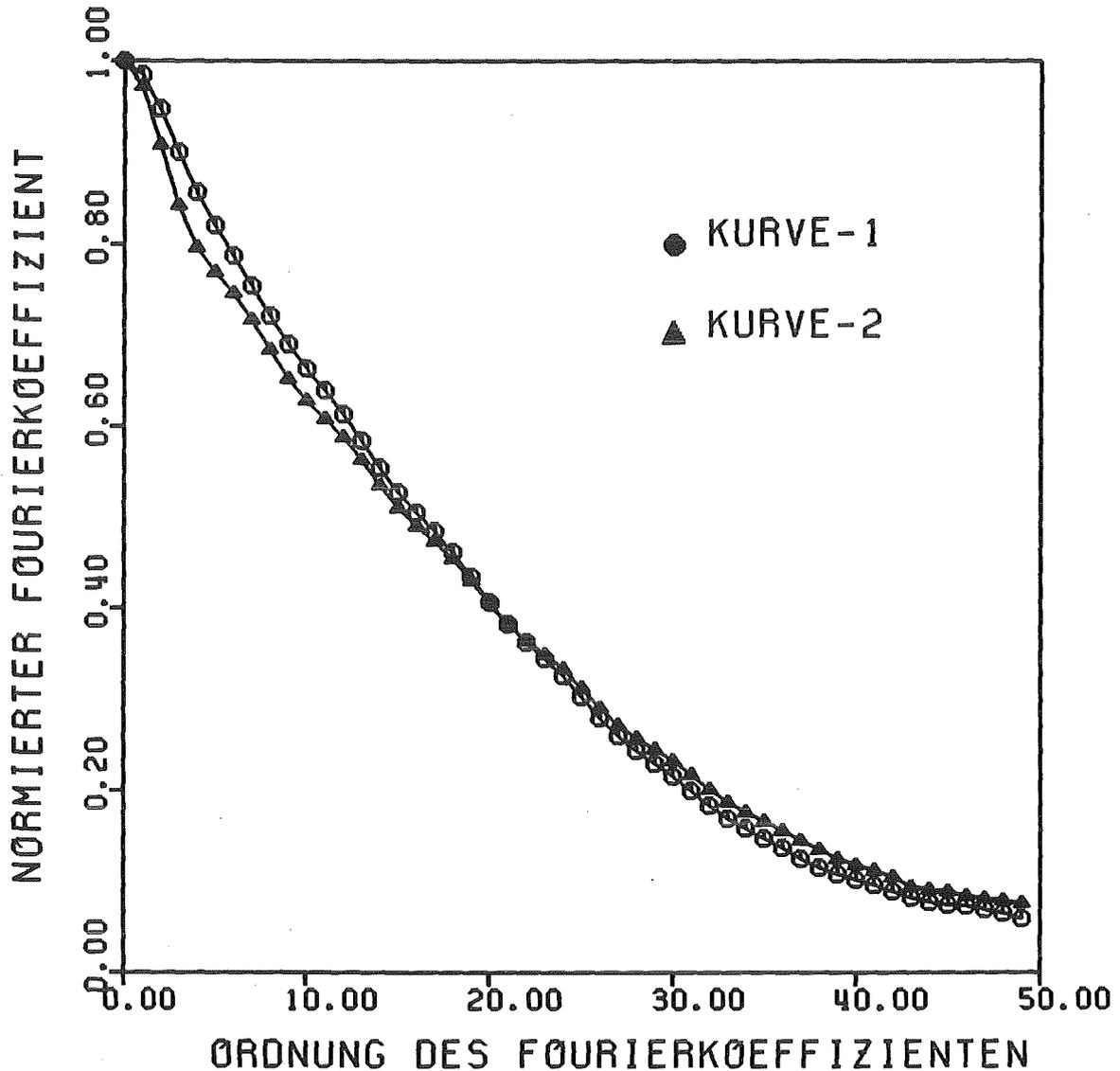


Abb. 5: Auftragung der Fourierkoeffizienten über ihre Ordnung eines mit unterschiedlichen Untergrundfunktionen korrigierten Profils

Abschließend wird ein zweites Beispiel für die Fourierentfaltung dargestellt. Die Abb. 6a zeigt das anhand eines Beugungsprofils, das mit  $\text{Cu} - \text{K}\alpha_{1,2}$  - Röntgenstrahlung an einem  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ -Präparat aufgenommen wurde. Das vom  $\text{K}\alpha_2$ -Anteil befreite Beugungsprofil ist durch Entfaltung anhand einer analytischen Linienverbreiterung (Abschnitt 3.3.1) in Abb. 6b und eines Referenzprofils (Eichprobe) in Abb. 6c dargestellt.

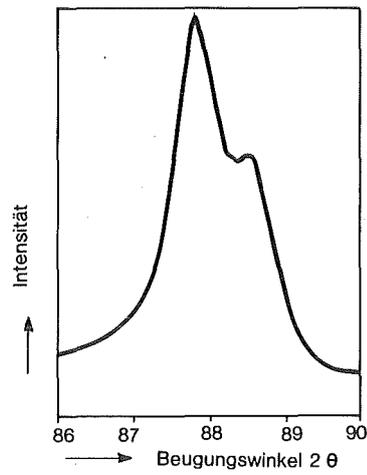


Abb. 6a: Das am  $(U, Pu)O_2$  gemessene Beugungsprofil

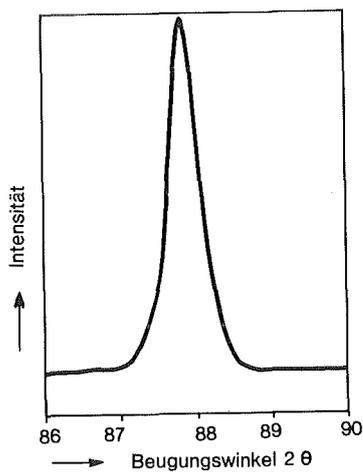


Abb. 6b: Entfaltetes Profil anhand der analytischen Linienverbreiterung

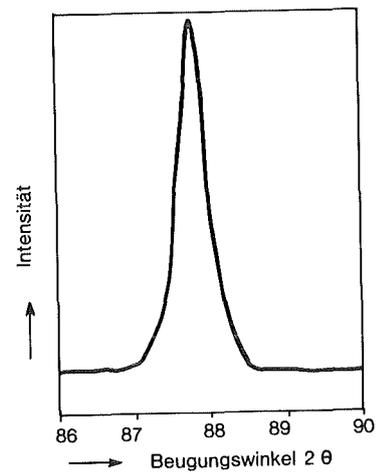


Abb. 6c: Linienprofil nach Abtrennung der Apparatefunktion mit Hilfe einer Referenzprobe

Die Übereinstimmung der in Abb. 6b bzw. 6c dargelegten Beugungslinien ist sowohl bezüglich der minimalen Untergrundoszillationen als auch der Breite der Profile hinreichend gut. Die Auftragung der Fourierkoeffizienten über der Ordnung gibt eine weitere Möglichkeit, um die analytische Linienverbreiterung und das mit einer Eichprobe experimentell erhaltene Profil gegenüberzustellen.

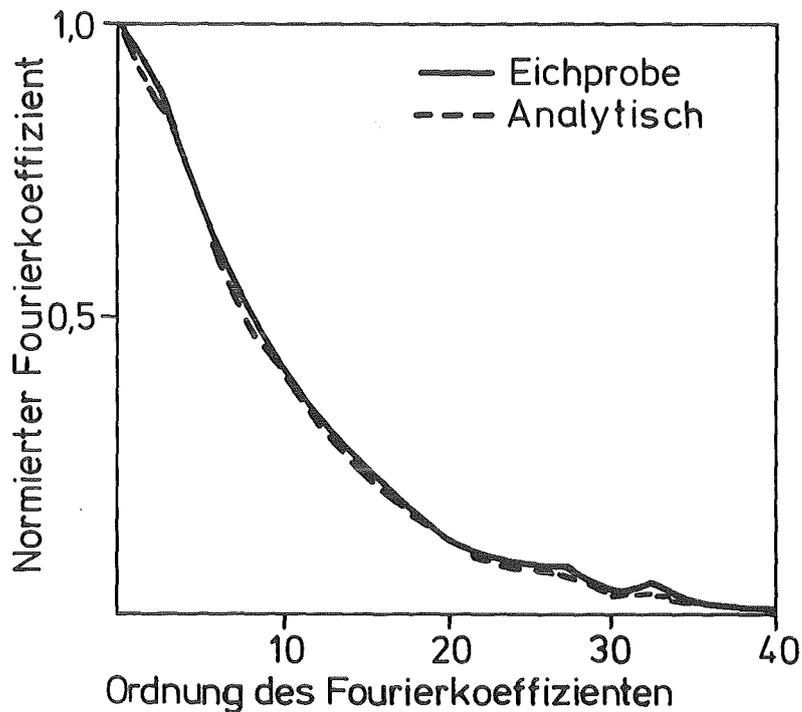


Abb. 7: Fourierkoeffizienten der nach 3.3.1 bzw. 3.3.2 entfalteten Beugungsprofile

In Abb. 7 fällt auf, daß ein geringer Unterschied zwischen dem Verlauf der beiden Fourierkoeffizienten vorliegt. Daraus kann man schließen, daß in diesem Fall beide Verfahren zur Abtrennung der instrumentellen Einflüsse vom vermessenen Beugungsprofil plausible Ergebnisse liefern. Ein wesentlicher Vorteil des analytischen Verfahrens (Abschnitt 3.3.1) besteht aber darin, daß

sich eine Untergrundkorrektur erübrigt. Dies ermöglicht eine bessere Auswertung des entfalteten Beugungsprofils, da die notwendige Korrektur nur für das am Versuchspräparat vermessene Profil durchgeführt werden muß. Bei der Anwendung eines Standardprofils, das an einer Eichprobe aufgenommen wurde, stellt sich das Problem der Untergrundabtrennung zweimal. Darüber hinaus liegen die am Standard- bzw. Versuchspräparat gemessenen Beugungsprofile an unterschiedlichen Beugungswinkeln, so daß eine Korrektur wegen der verschiedenen Lagen der Profile notwendig wird. Es hat sich als besser und günstiger erwiesen, die Abtrennung der Apparatefunktion vom vermessenen Beugungsprofil mit Hilfe einer theoretisch ermittelten instrumentellen Verbreiterungsfunktion vorzunehmen.

#### 4. DAS BEUGUNGSPROFIL EINES POLYKRISTALLINEN PRÄPARATES MIT BEGRENZTEN KOHÄRENTEN BEREICHEN UND GITTERVERZERRUNGEN

##### 4.1 EINFLUß DER DOMÄNENGRÖßE UND GITTERVERZERRUNG AUF DAS GEMESSENE BEUGUNGSPROFIL

Die röntgenographischen Untersuchungen gestatten die Erfassung von im Versuchspräparat vorliegenden Domänengrößen sowie Gitterverzerrungen. Die sogenannten Domänen entsprechen hierbei den kohärent streuenden Bereichen, innerhalb denen keine Orientierungsdifferenz zwischen den beugenden Elementarzellen vorliegt. Die Begrenzung solcher kohärenten Domänen wird vor allem durch flächenhafte Gitterstörungen, wie z.B. Kleinwinkelkorn- grenze, Zwillingsgrenze oder Stapelfehler, hervorgerufen /76, 77, 78, 79/. Wilkens u.a. /80/ haben gezeigt, daß bei Feilspanproben von messingartigen Legierungen die mittlere Kohärenzlänge dem mittleren Abstand zwischen den in der Probe vorhandenen Stapelfehlern entspricht. Komplizierter liegen dennoch die Ursachen zum Begrenzen des kohärent streuenden Bereiches, wenn die Stapelfehlerenergie des zu untersuchenden Materials gering ist, d.h. keine Neigung zur Bildung von Stapelfehlern vorliegt, und im wesentlichen nur Versetzungen als Störungen der Periodizität in Frage kommen. Als wohldefinierte Kohärenzgrenze kann man sich auch die Großwinkelkorn- grenzen vorstellen, bei denen der Orientierungswechsel von einem zum anderen Kristallbereich über Abmessungen in den Größenordnungen einiger Atomabstände erfolgt /81/. Die Domänengröße ist dann als mittlerer Abstand zwischen Großwinkelkorn- grenzen zu interpretieren. Es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, daß die z.B. von McKeehan und Warren /82/ an Wolfram und von Wagner /83, 84/ an Aluminium und Nickel anhand der Fourieranalyse gefundenen mittleren Kohärenzlängen von 200 bis 300 Å\* als Abstand zwischen den Großwinkelkorn- grenzen zu deuten sind. Warren /76/ meint, daß vorwiegend Kleinwinkelkorn-

\* 1Å = 10<sup>-8</sup> cm

grenzen als Kohärenzgrenzen wirken. Man kann aber auch als anderen idealisierten Grenzfall eine Zwillingsgrenze betrachten, vornehmlich in Materialien, die geringe Stapelfehlerenergie besitzen.

Die gemessenen Beugungsprofile an kristallinen Substanzen mit Domänengrößen kleiner als  $1000 \text{ \AA}$  weisen eine deutliche Verbreiterung auf. Scherrer /85/ fand im Jahre 1918 eine Gleichung, die eine quantitative Beziehung zwischen den mittleren Kohärenzlänge  $\bar{N}$  und der Halbwertsbreite eines Beugungsprofils  $B$  herstellt:

$$\bar{N} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_0}$$

$K$  ist ein Formfaktor der Größenordnung 1, der von der Gestalt der Domänen abhängt.  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $\theta_0$  der Braggsche Beugungswinkel. Die Gleichung weist darauf hin, daß ein meßbarer Verbreiterungseffekt in den Beugungsprofilen auftritt, der um so stärker wird, je kleiner die Domänengröße ist. In Mischpulversinterkörpern liegen aber meist kohärente Bereiche (Domänen) mit unterschiedlichen Längen vor. Quinn und Cherin /86/ sowie Louër u.a. /87/ haben daher eine Verteilungsfunktion der in der zu untersuchenden Probe vorhandenen Domänengrößen mit Hilfe der Fourieranalyse ermittelt. Man muß sich im Klaren sein, daß alle röntgenographischen Verfahren eine Größe der in der Probe vorkommenden kohärent streuenden Bereiche bestimmen, während licht- oder elektronenmikroskopische Messungen die Größe eines Kornes, das aus mehreren Domänen bestehen kann, liefern.

Einen weiteren Anlaß zur Verbreiterung des aufgenommenen Beugungsprofils geben die Gitterbaufehler, die eine Abweichung der Atomabstände von ihren Idealpositionen hervorrufen. Der Einfluß von Spannungen in einem Kristall führt dazu, daß die Elementarzellen relativ zueinander verschoben und auch manchmal

verdreht werden, wobei die Verschiebung die größere Auswirkung auf die Verbreiterung eines Beugungsprofils hat. Durch Differentiation der Braggschen Gleichung

$$2d \sin \theta_0 = \lambda$$

nach  $\theta_0$  ergibt sich ein Zusammenhang zwischen den durch die Spannungen hervorgerufenen Änderungen der Netzebenenabständen und den zugehörigen Variationen des Braggschen Beugungswinkels  $\Delta\theta$ :

$$\Delta\theta = - \tan \theta_0 \cdot \left(\frac{\Delta d}{d}\right)$$

In diesen Gleichungen sind :

- $\theta_0$  Braggscher Beugungswinkel einer zu untersuchenden Beugungslinie
- $\lambda$  Verwendete Röntgenwellenlänge
- $d$  Netzebenenabstand eines unverzerrten Gitters des Präparates
- $\Delta d/d$  Gitterdehnung
- $\Delta\theta$  Änderung des Braggschen Beugungswinkels  $\theta_0$

Eine gleichmäßige Änderung des Netzebenenabstandes wegen den über makroskopische Bereiche konstant vorhandenen Spannungen äußert sich in der erwähnten Linienverschiebung. Die nach plastischer Verformung auftretenden Gitterkonstantenänderung verursachen daher überwiegend eine Verschiebung der Röntgenlinie aus ihrer Ideallage. Über die Entstehung entsprechender Spannungen sind umfangreiche Veröffentlichungen erschienen / 78,88,89,90,91,92,93 / . Bei Mischkristallen ist der Einfluß der Gefügeheterogenität von wesentlicher Bedeutung für die Ausbildung von Spannungszuständen. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von inneren Spannungen ist schließlich die Bestrahlung des Werkstoffes mit energiereichen Teilchen (z.B. Neutronen).

Kurzperiodische Gitterstörungen bzw. Schwankungen der Atomabstände innerhalb der kohärent streuenden Bereiche wirken sich linienverbreitend aus. Statistisch verteilte punkt- und linienförmige Gitterstörungen können im Gitter Spannungszentren mit schnell abfallenden Spannungsfeldern erzeugen, was örtlich veränderliche Verzerrungen verursacht.

Spannungen, die ohne Einwirkung äußerer Kräfte in einem Werkstoff wirksam sind, werden als Eigenspannungen bezeichnet. Nach Masing /94/ kann man die inneren Spannungen rein empirisch in drei Gruppen unterteilen:

- Eigenspannungen erster Art. Sie sind über makroskopische Bereiche (mehrere Körner) nahezu homogen. Solche Spannungen treten vorwiegend nach plastischer Verformung auf und tragen vornehmlich zur Linienverschiebung bei.
- Eigenspannungen zweiter Art. Sie sind über kleine Werkstoffbereiche (ein Korn oder eine Domäne) quasihomogen. Sie bedingen vorwiegend eine Verbreiterung der gemessenen Beugungslinie.
- Eigenspannungen dritter Art sind in submikroskopisch kleinen Bereichen (mehrere Atomabstände) inhomogen. Sie treten innerhalb einer Domäne infolge statistisch verteilter Spannungszentren (z.B. Punktdefekte und Versetzungen) auf. Diese Spannungen ergeben ebenfalls eine Linienverbreiterung.

Vielfach, insbesondere in der englisch sprechenden Literatur wird nur zwischen Makro- und Mikro-Eigenspannungen unterschieden, wobei Eigenspannungen erster Art als Makro-Eigenspannungen und Eigenspannungen zweiter und dritter Art zusammen als Mikro-Eigenspannungen bezeichnet werden.

Bei nahezu allen technischen Werkstoffen treten die bisher einzeln erörterten Eigenspannungen in überlagerter Form auf,

so daß vollständige Eigenspannungsanalysen komplizierte Probleme darstellen /95/. Die in einem Präparat vorliegenden Gitterstörungen können dann sowohl eine Linienverbreiterung als auch eine Linienverschiebung gegenüber ihrer Lage bei unverzerrten Gittern hervorrufen /96, 79/. Greenough /93/ wies darauf hin, daß die Eigenspannungen zweiter Art neben einer Verbreiterung auch eine Verschiebung der Beugungslinie gegen ihre Ideallage zur Folge haben können. Wie bereits erwähnt wurde, liegen Linienverschiebungen vor, wenn eine homogene Verformung von makroskopischen Bereichen erfolgt. Nach dieser Bedingung, z.B. nach plastischer Verformung, bewirken die Spannungen eine in großen Bezirken gleiche Verschiebung der Atome aus ihrer Lage beim unverzerrten Gitter. Die Eigenspannungen zweiter Art, die nur von Korn zu Korn verschieden sind, können sich in die Körner hinein erstrecken, so daß örtliche veränderliche Netzebenenabstände ausgelöst werden. Im Falle ihres Auftretens bedingen solche Erscheinungen nur eine Linienverbreiterung. Nach Wolfstieg und Macherauch /89/ können Eigenspannungen zweiter Art entstehen, wenn bei einer Vielkristallverformung von Korn zu Korn unterschiedliche Fließspannungen auftreten. Dies kann z.B. die Folge der unterschiedlichen Streckgrenzen von Körnern sein, die relativ zur Beanspruchungsrichtung verschieden orientiert sind.

Im Laufe der Zeit sind mechanische /97/ und röntgenographische /78, 90, 92, 95, 98, 99, 100, 101/ Verfahren entwickelt worden, die entweder generell oder nur unter besonderen Bedingungen Eigenspannungen zu messen gestatten. Beiden Verfahren gemeinsam ist die Tatsache, daß Dehnungen gemessen und diesen unter Anwendung des Hookeschen Gesetzes und Berücksichtigung der Querkontraktion Spannungen zugeordnet werden. Die mechanischen Methoden messen die Änderung von Makrodehnungen an der Werkstückoberfläche. Die aus den Dehnungen berechneten Eigenspannungen sind Eigenspannungen erster Art. Die Eigenspannungen zweiter und dritter Art können nicht erfaßt werden.

Die röntgenographischen Verfahren haben den Vorteil, daß es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, zwischen Eigenspannungen erster, zweiter und dritter Art zu unterscheiden. Die Eigenspannungen erster Art sind aus der Beugungslinienverschiebung bestimmbar, während die Eigenspannungen zweiter und dritter Art aus der Beugungslinienverbreiterung berechnet werden können. Zur Auswertung der Eigenspannungen erster Art wird die Verschiebung der Beugungslinie gegenüber ihrer Lage beim unverzerrten Gitter bestimmt. Für einen zweiachsigen Spannungszustand  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , d.h.  $\tau_3 = 0$ , ist der Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung durch /98/

$$\epsilon_{\zeta, \psi} = \left( \frac{\nu + 1}{E} \right) \cdot \tau_{\zeta} \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \cdot (\tau_1 + \tau_2) \quad (4.1.1)$$

gegeben. In dieser Formel sind

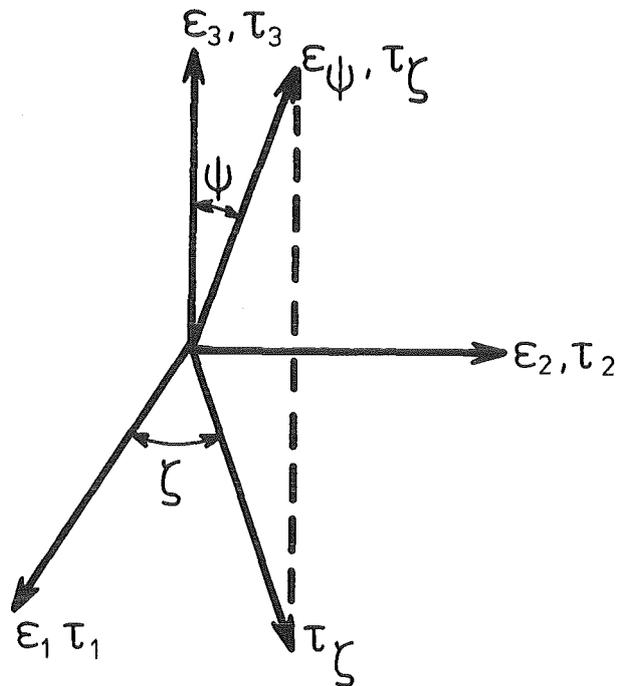
$\tau_1$	Hauptspannung in Richtung der Probeachse
$\tau_2$	Hauptspannung in Querrichtung senkrecht zur Probeachse
$\psi$	Winkel zwischen der Projektion der Meßrichtung in die Oberfläche und $\tau_1$
$\zeta$	Winkel zwischen Oberflächennormale und Meßrichtung
$\epsilon_{\zeta, \psi}$	Dehnung in einer Richtung mit Azimut $\zeta$ gegen die $\tau_1$ -Richtung und der Neigung $\psi$ gegen die Oberflächennormale
E	Elastizitätsmodul
$\nu$	Querkontraktionszahl (Poissonsche Zahl)

Eine Spannungskomponente in Richtung  $\zeta$  setzt sich aus den Hauptspannungen nach der Gleichung

$$\tau_{\zeta} = \tau_1 \cdot \cos^2 \zeta + \tau_2 \cdot \sin^2 \zeta$$

zusammen.

Die schematische Darstellung eines Spannungszustandes ist in der Folge gezeigt /98/ .



$\epsilon_1, \epsilon_2$  und  $\epsilon_3$  bzw.  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  sind die Hauptdehnungen bzw. Hauptspannungen.  $\tau_\zeta$  ist die Oberflächenspannungskomponente in Richtung  $\zeta$  ( $\psi = 90^\circ$ ).  $\epsilon_{\psi, \zeta}$  ist die Dehnung in Richtung  $\psi, \zeta$ .

Die röntgenographische Meßrichtung entspricht der Normale auf einer zur Interferenz beitragenden Gitterebene. Bei Bragg-Brentano-Fokussierung fällt die Probennormale mit der Normalen der beugenden Netzebene zusammen. So ist  $\psi = 0$  und ergibt sich für die Gleichung (4.1.1) /78/

$$\epsilon_3 = \frac{d-d_0}{d_0} = -\frac{\nu}{E} (\tau_1 + \tau_2)$$

$\epsilon_3$  ist die Dehnung senkrecht zur Probenoberfläche.  $d$  ist der Netzebenenabstand des verzernten Gitters bezüglich einer  $(hkl)$ -Gitterebene,  $d_0$  der Netzebenenabstand im spannungsfreien Zustand des untersuchten Präparates. Sämtliche Methoden der

röntgenographischen Spannungsmessung basieren auf dieser Grundgleichung.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, wird das an einer Probe experimentell aufgenommene Beugungsprofil durch die Einflüsse der Domänengrößen und der von den Eigenspannungen zweiter und dritter Art hervorgerufenen Gitterdehnungen verbreitert. Zur Auswertung von Gitterdehnungen und Domänengrößen haben sich im Laufe der Zeit zwei unterschiedliche Verfahren herausgebildet.

Über die erste eine Linienbreitemethode, wurden ausführlich theoretisch und experimentelle Untersuchungen von Kochendörfer /102/ und Hall/103/ angestellt. Die von der instrumentellen Einflüsse befreiten Beugungsprofile lassen sich durch eine Cauchy-Funktion approximieren, wenn die Domänengrößen und die Gitterverzerrungen eine Cauchy-Verteilung besitzen. In diesem Fall verhalten sich die Linienverbreiterungen zufolge des Domänengrößen- und Gitterverzerrungseinflusses additiv:

$$\beta = \beta^D + \beta^V$$

mit

$$\beta^D = \frac{\lambda}{\bar{N} \cdot \cos \theta_0}$$

und

$$\beta^V = \bar{\epsilon} \cdot \tan \theta_0$$

wird dann

$$\beta \cdot \frac{\cos \theta_0}{\lambda} = \frac{1}{\bar{N}} + \bar{\epsilon} \cdot \frac{\sin \theta_0}{\lambda}$$

Dabei bedueten:

$\beta$  = Halbwertsbreite der gemessenen Beugungslinie

$\beta^D$  = Domänengrößenverbreiterung

$\beta^V$  = Gitterverzerrungsverbreiterung

$\bar{N}$  = Mittlere Domänengröße

$\bar{\epsilon}$  = Mittlere Gitterdehnung

$\theta_0$  = Braggscher Beugungswinkel der Röntgenlinie

$\lambda$  = Röntgenwellenlänge

Wenn man für mehrere Ordnungen einer Beugungslinie, z.B. (111) und (222),  $\beta \cos \theta_0 / \lambda$  als Funktion von  $\sin \theta_0 / \lambda$  aufträgt, so erhält man eine Gerade, durch deren Ordinateachsenabschnitt  $1/\bar{N}$  und durch deren Steigung  $\bar{\epsilon}$  bestimmt ist. Es lassen sich die Beugungslinien durch eine Gauß-Verteilung annähern, wenn die Domänengrößen und Gitterverzerrungen normalverteilt sind. Es gilt dann für die Gesamtbreite  $\beta$  /95/

$$\beta^2 = (\beta^D)^2 + (\beta^V)^2$$

und damit

$$\beta^2 \cdot \frac{\cos^2 \theta_0}{\lambda^2} = \bar{\epsilon}^2 \cdot \frac{\sin^2 \theta_0}{\lambda^2} + \frac{1}{\bar{N}^2}$$

Trägt man in diesem Falle  $\beta^2 \cos^2 \theta_0 / \lambda^2$  über  $\sin^2 \theta_0 / \lambda^2$  auf, so erhält man die mittlere Gitterverzerrung aus dem Anstieg der resultierenden Gerade, während die Mittlere Domänengröße  $\bar{N}$  aus dem Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinatenachse berechnet wird. Die zur Ableitung der entsprechenden Gleichungen getroffenen Voraussetzungen lassen sich auf ihre Gültigkeit kaum nachprüfen.

Das zweite Verfahren wurde von Warren und Averbach /28,104/ entwickelt und gibt über eine Fourier-Reihenentwicklung ebenfalls Zahlenwerte für Domänengrößen und Gitterverzerrungen. Während die erste besprochene Methode nur einen experimentellen Wert, die Halbwertsbreite der ausgemessenen Beugungslinie benützt, wird im Verfahren von Warren und Averbach die Linienform, das heißt, die gesamte Intensitätsverteilung über das ganze betrachtete Winkelintervall verwertet. Im nächsten Abschnitt wird die durch Domänengrößen - bzw. Gitterverzerrungseinfluß hervorgerufene Intensitätsverteilung eines Beugungsprofils anhand der Fourieranalyse dargestellt. Dabei wird dann das von Warren und Averbach erarbeitete Verfahren eingehend diskutiert.

Der linienverschiebende Anteil der Eigenspannungen erster Art ist mit der Fourieranalyse direkt nicht zu erfassen. Dazu müssen zusätzlich die Linienverschiebung des in Betracht kommenden Materials durch Vermessung der Intensitätsverteilung des spannungsfreien und spannungsbehafteten Zustandes ermittelt werden.

Die Eigenspannungen zweiter und dritter Art wirken linienverbreitend aus. So kann man die beiden Eigenspannungen aus der Verbreiterung von Beugungsprofilen nicht unterscheiden. Eine fast vollständige Aussage über die Eigenspannungsart kann man aber mit Hilfe der Fourieranalyse erhalten, da die Gitterdehnungsverteilung innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches ermittelt werden kann. Im Hinblick auf den Verlauf der Gitterdehnungsfunktion innerhalb einer Domäne können dann folgende Aussagen gemacht werden:

- Quasihomogene Gitterverzerrungen innerhalb der Domänen werden von Eigenspannungen zweiter Art verursacht.
- Inhomogene Änderungen der Gitterkonstanten bringen die Eigenspannungen dritter Art hervor.

Da die benutzten Röntgenstrahlen wegen ihrer kleinen Eindringstufte nur die oberflächennahen Kristallschichten Werkstoffe erfassen, erhält man entsprechend dem Absorptionsgesetz gewichtete Mittelwerte der Spannungen für diese Oberflächenbereiche.

#### 4.2 DIE INTENSITÄTSVERTEILUNGEN DER AN EINER POLYKRISTALLINEN PROBE GESTREUTEN WELLEN

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen Domänengröße, Gitterverzerrung und Linienverbreiterung kurz erläutert werden.

Bei röntgenographischen Untersuchungen verformter Werkstoffe wird heute meist das Warren-Averbach-Verfahren /28,76,105/ angewandt, da es zumindest im Prinzip alle in der Intensitätsverteilung eines Beugungsprofils vorhandenen Informationen ausnutzt. Die Ergebnisse dieses Verfahrens sind die Kohärenzlänge und die Gitterverzerrungen, die in der untersuchten Probe vorhanden sind.

Warren und Averbach haben einen Ausdruck für die Intensitätsverteilung eines Beugungsprofils, das nur durch den Domänen- bzw. Gitterverzerrungseinfluß verbreitert wird, hergeleitet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die zu untersuchende Probe aus kohärent streuenden Bereichen besteht, die gegeneinander verkippt sind. Innerhalb dieser kohärenten Zonen sind von inneren Spannungen herrührende Verrückungen der Atome vorhanden. Darüber hinaus werden die Elementarzellen als Parallelepipede mit den Kantenlängen  $|\vec{a}_1|$ ,  $|\vec{a}_2|$  und  $|\vec{a}_3|$  angesehen. Die Gittervektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  definieren eine Elementarzelle und stehen senkrecht aufeinander.

Im folgenden wird eine vereinfachte Zusammenstellung der von Warren und Averbach hergeleiteten Formeln für die Bestimmung der Intensitätsverteilung eines Beugungsprofils angegeben.

Die Ideallage einer Elementarzelle im kristallographischen Gitter wird durch einen Ortsvektor

$$\vec{e}_{m_j} = \sum_{j=1}^3 m_j \cdot \vec{a}_j$$

definiert  $m_j$  ist die Anzahl der Elementarzellen in Richtung des  $j$ -ten Gittervektors.

In praxi ist eine Verschiebung der Elementarzelle aus ihrer Ideallage beim unverzerrten Gitter infolge innerer Spannungen gemäß

$$\vec{g}_{m_j} = \sum_{j=1}^3 x_{m_j} \cdot \vec{a}_j$$

zu berücksichtigen.  $x_{m_j}$  ist die Komponente der Verschiebung  $\vec{g}_{m_j}$  in Richtung des  $j$ -ten Gittervektors.

Die Lage einer Elementarzelle im verzerrten Gitter wird durch

$$\vec{r}_{m_j} = \vec{e}_{m_j} + \vec{g}_{m_j}$$

festgelegt.

Mit  $\vec{s}_0$  bzw.  $\vec{s}$  wird der Einheitsvektor in Richtung des einfallenden Strahls bzw. in Streurichtung bezeichnet. Der Winkel zwischen den beiden Richtungen ist  $2\theta$ . Damit ist  $\Delta\vec{s} = \vec{s} - \vec{s}_0$  als die Änderung des Wellenvektors aufgrund der Beugung definiert. Dies führt zu

$$\left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$\lambda$  ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung. Der Beugungsvektor kann im reziproken Raum durch

$$\Delta s / \lambda = (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) = 2 \sin \theta / \lambda$$

dargestellt werden  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  und  $\vec{b}_3$  sind Vektoren des reziproken Gitters und  $h_1$ ,  $h_2$  bzw.  $h_3$  reelle Variable.

Die Intensitätsverteilung eines Beugungsprofils als Funktion von  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  ergibt sich zu /28,76/

$$I(h_1 h_2 h_3) = I_e \cdot G^2(h_1 h_2 h_3) \prod_{j=1}^3 \sum_{m_j=0}^{N_j-1} \sum_{m'_j=0}^{N_j-1} \exp[2\pi i (h_j \vec{b}_j) \cdot (r_{m_j} - r_{m'_j})] \quad (4.2.1)$$

$I_e$  ist die Streuintensität eines einzelnen Elektrons. Ihre Bestimmung erfolgt aus der Thomsonschen Streuformel

$$I_e = I_o \cdot \frac{e^4}{D_m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Dabei bedeuten:

- $I_o$  = Intensität der Primärstrahlung
- $e$  = Ladung eines Elektrons
- $m$  = Ruhmasse eines Elektrons
- $c$  = Lichtgeschwindigkeit
- $D$  = Abstand des Detektors vom streuenden Elektron

Der Strukturfaktor  $G(h_1 h_2 h_3)$  einer Elementarzelle läßt sich durch

$$G(h_1 h_2 h_3) = \sum_{n=1}^Z f_n \exp [2\pi i (h_1 x_n + h_2 y_n + h_3 z_n)]$$

ausdrücken.  $x_n$ ,  $y_n$  und  $z_n$  sind die Koordinaten des n-ten, den Streufaktor  $f_n$  aufweisenden Atoms in einer Elementarzelle.  $Z$  gibt die Anzahl der Atome in einer Elementarzelle an.

$N_j$  entspricht der Anzahl der Elementarzellen in Richtung des j-ten Gittervektors.

Der richtungsabhängige Faktor  $1 + \cos^2 2\theta/2$ , bei dem  $2\theta$  den Winkel zwischen der Richtung des einfallenden Strahls und der Streurichtung bezeichnet, heißt Polarisationsfaktor.

Zur Kennzeichnung einer Beugungsebene werden die Millerschen Indizes (hkl) verwendet. Für ganzzahlige Werte von  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  ergibt sich  $h = h_1$ ,  $k = h_2$  und  $l = h_3$ . Die Intensitätsfunktion  $I(h_1, h_2, h_3)$  besitzt für ganzzahlige Werte von  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  ein Maximum  $28,76$ . Es wird daher die gesamte Intensitätsverteilung eines Beugungsprofils erfaßt, wenn eine Integration über  $dh_j$  von  $-1/2$  bis  $+1/2$  durchgeführt wird. Für die beobachtete Intensitätsverteilung gilt dann

$$P(h_1, h_2, h_3) = K_1 \cdot K_2(\theta) \cdot G^2(h_1, h_2, h_3) \cdot \int_{-1/2}^{+1/2} I(h_1, h_2, h_3) \cdot dh_1 \cdot dh_2 \cdot dh_3 \quad (4.2.2)$$

$$K_1 = I_0 \cdot \lambda^3 \cdot p \cdot M \cdot e^4 / (4\pi^2 c^2)$$

$$K_2(\theta) = A(\mu, \theta) \cdot (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin\theta \cdot V(\theta))$$

Es liefern alle Ebenen mit gleichem Netzebenenabstand einen Beitrag zur Intensität einer Linie. Der Flächenhäufigkeitsfaktor  $p$  gibt die Anzahl dieser Ebenen.

$V(\theta)$  gibt das Volumen einer Elementarzelle

$A(\mu, \theta)$  entspricht dem Absorptionsfaktor für ein Kristall, das den linearen Absorptionskoeffizient  $\mu$  hat

M ist die Anzahl der Kristallite im untersuchten Bereich der Probe

Anschließend ist die gesamte Intensitätsverteilung eines Beugungsprofils in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  durch /28,76/

$$P'_3(\theta) = K_1 \cdot K_2(\theta) \cdot \sum_{n=0}^{\bar{N}_3-1} \frac{N_n}{\bar{N}_3} \exp(2\pi i \bar{x}_n) \cdot \exp(2\pi i n h_3) \quad (4.2.3)$$

$$K_1 = I_0 \cdot \lambda^2 \cdot p \cdot e^4 \cdot \bar{N}_g / (32\pi \cdot D \cdot m^2 \cdot c^4)$$

$$\bar{N}_g = M \cdot \bar{N}_1 \cdot \bar{N}_2 \cdot \bar{N}_3$$

$$K_2(\theta) = P(\theta) A(\mu, \theta) \cdot G^2(\theta) / V(\theta)$$

gegeben.

Die Variable  $h_3$  hängt mit dem Beugungswinkel  $\theta$  durch die Gleichung /28/

$$h_3 = \frac{2 \cdot \sin\theta}{\lambda} |\vec{a}_3|$$

zusammen. Für ein kubisches Gitter gilt  $|\vec{a}_3| = a$ , wobei  $a$  der Gitterparameter ist.

$\bar{N}_g$  gibt die mittlere Elementarzellenzahl im bestrahlten Bereich an.

$N_n$  bezeichnet die Anzahl der Elementarzellen einer Reihe mit  $n$ -ten Nachbarn, während  $\bar{N}_1$  bzw.  $\bar{N}_2, \bar{N}_3$  die mittlere Zahl der Elementarzellen in Richtung des Gittervektors  $\vec{a}_1$  bzw.  $\vec{a}_2, \vec{a}_3$  ist.

Für den Lorentz-Polarisationsfaktor  $P(\theta)$  gilt die Beziehung

$$P(\theta) = 1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta$$

Zu dieser Herleitung haben Warren und Averbach folgendes Strukturmodell eines Teilchens zugrundegelegt: Ein Teilchen (Kristallit) ist in Säulen von Elementarzellen zusammengesetzt, die senkrecht zu den beugenden Ebenen verlaufen. Deswegen werden die Kohärenzlängen und Gitterverzerrungen nur senkrecht zur Beugungsebene ermittelt /28,76/ .

Entsprechend der Gleichung (4.2.1) wurden durch Ersetzen von  $m_3 - m_3 = n$  alle Elementarzellenpaare, die jeweils  $n$  Elementarzellenabstände voneinander entfernt sind, zusammengefaßt. Damit stellt  $x_n = x_{m_3} - x_{m_3}$  die Verschiebung eines Zellenpaares mit einem Abstand von  $n$  Elementarzellen voneinander dar. Die Gleichung (4.2.3) wurde unter der Annahme hergeleitet, daß die Verzerrungsverteilung für jede Domäne gleich ist. Dies trifft in Wirklichkeit nicht zu. Daher sind die auf Grund dieser Herleitung erhaltenen Ergebnisse stets nur Mittelwerte.

$\theta$  ist ein Beugungswinkel aus dem Meßintervall, in dem das untersuchte Profil aufgenommen wurde.  $K_2(\theta)$  ist eine sich langsam mit  $\theta$  ändernde Funktion. Sie kann für ein gegebenes Beugungsprofil als konstant angesehen werden. Als Funktion des Braggschen Beugungswinkels  $\theta_0$  einer Netzebene (hkl) ergibt sich dann

$$K_2(\theta_0) = P(\theta_0) \cdot A(\mu, \theta_0) \cdot G^2(\theta_0) / V(\theta_0)$$

wobei für kubisches Gitter die Beziehung

$$\sin \theta_0 = \frac{\lambda}{2a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

gilt.  $a$  ist der Gitterparameter der Probe.

Die Formel (4.2.3) kann in Form einer Fourierreihe dargestellt werden:

$$P_3(\theta) = K_1 \cdot K_2(\theta_0) \cdot \sum_{n=0}^{\bar{N}_3-1} A^T(n) \cdot A^V(n) \cdot \exp(2\pi i n h_3) \quad (4.2.4)$$

$$A^T(n) = N_n / \bar{N}_3$$

$$A^V(n) = \exp(2\pi i h_3 \bar{x}_n)$$

$A^T(n)$  bzw.  $A^V(n)$  sind Koeffizienten der Domänengrößen - bzw. Gitterverzerrungsfunktion in der Fourierreihe. Bertaut /106/ zeigte, daß  $A^T(n)$  für kleine Ordnungen  $n$  linear mit  $n$  abfallen sollte. Nach Kobe /107/ ergibt sich für  $A^T(n)$

$$A^T(n) = \frac{N_n}{N_3} = \frac{1}{\bar{N}_3} \sum_{j=n+1}^{\infty} (j - n) \cdot k_j$$

wobei  $k$  die Anzahl der Säulen mit  $j$  Elementarzellen ist. Für  $n = 0$  ist  $N_0 = \bar{N}_3$ , dann wird  $A^T(0) = 1/108/$ . Für  $n = 1$  gilt /107/

$$A^T(1) = 1 - \frac{1}{\bar{N}_3}$$

In erster Näherung gilt daher für kleine Werte von  $n$  /98, 99/

$$A^T(n) = 1 - \frac{n}{\bar{N}_3} \quad (4.2.5)$$

Im ungestörten z.B. versetzungsfreien Werkstoff, ist  $A^V(0) = 1$ , da keine Abweichung der Atomabstände von ihren Idealpositionen vorliegt, d.h.  $\bar{x}_n = 0$ . Aus diesen Gründen müssen die aus dem experimentell erhaltenen Beugungsprofil berechneten Fourierkoeffizienten für  $n = 0$  auf Eins normiert werden.

Wegen der Kleinheit von  $\bar{x}_n$  ändert sich die Funktion  $-\exp(2 i h_3 \bar{x}_n)$  in der Gleichung (4.2.3) - langsam mit  $h_3$ , weshalb es gestattet ist,  $h_3$  durch die Ordnung der Beugungsebene  $H$  zu ersetzen / 109,110,111 / gemäß

$$H = (h_o \cdot m)/a \quad (4.2.6)$$

mit

$$h_o = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

$a$  ist der Gitterparameter im unverzerrten Gitter  $m$  ist die Abmessung der kristallographischen Elementarzelle senkrecht zur beugenden Netzebene.  $m$  ergibt sich aus der für die praktische Auswertung des Beugungsprofils notwendigen Transformation /109,110,112/

$$m = \frac{\lambda}{4 \cdot [\sin(\theta_v + \frac{\Delta\theta}{2}) - \sin \theta_v]}$$

$\theta_v$  ist der Ursprungswinkel der Fourierreihe und  $\Delta\theta$  das berücksichtigte Winkelintervall, in dem das Beugungsprofil vermessen wird.

Dieses von Warren und Averbach entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Domänengrößen und Gitterverzerrungen beruht auf der Auswertung der Fourierkoeffizienten  $A^T(n)$  und  $A^V(n)$ . Die aus dem vermessenen Profil berechneten Fourierkoeffizienten  $A(n)$  können in diese Faktoren

$$A(n) = A^T(n) \cdot A^V(n)$$

zerlegt werden, deren einer,  $A^T(n)$  nur von der Kohärenzlänge, deren anderer  $A^V(n)$  nur von den Verrückungen und von  $H$  abhängt. Das Problem reduziert sich dann auf die Trennung der

$A^T(n)$  und  $A^V(n)$  aus den bekannten Fourierkoeffizienten  $A(n)$ . Diese Methode wurde zur Untersuchung von verformten Werkstoffen so oft benützt, daß auf eine umfangreiche Literatur verwiesen werden kann /113 - 119/.

Im nächsten Kapitel wird dieses Verfahren zur Ermittlung der Kohärenzlänge und Gitterverzerrungen in Urandioxid-Präparaten angewandt. Dabei werden unterschiedliche Möglichkeiten der Berechnung von  $A^T(n)$  und  $A^V(n)$  ausgehend von den Fourierkoeffizienten  $A(n)$  erörtert.

#### 4.3 BERECHNUNG DER DOMÄNENGRÖÖE UND GITTERVERZERRUNG IN URANDIOXID-PROBEN

Zur experimentellen Bestätigung der in 4.2 dargestellten Theorie wurden Untersuchungen an  $UO_2$ -Präparaten durchgeführt, die neben begrenzten, kohärent streuenden Bereichen linienverbreitende Gitterverzerrungen enthalten können.

Vor Beginn der röntgenographischen Messungen wurden die  $UO_2$ -Tabletten so konditioniert, daß das gesamte Uran im vierwertigen Zustand vorlag, wodurch der Einfluß von Abweichungen des Sauerstoff/Metall-Verhältnis auf das Beugungsprofil vermindert werden konnte. Die Konditionierung erfolgte durch Glühen der Proben bei  $800^\circ C$  in einer Atmosphäre, die dem stöchiometrischen  $UO_{2,00}$  entspricht. Zur Einstellung dieses Gleichgewichtes wurde  $Ar + 8\% H_2$  durch ein Wasserbad bei  $0^\circ C$  (Eiswasser) geleitet, so daß das Sauerstoffpotential in der Gasatmosphäre durch das  $H_2O/H_2$ -Verhältnis bestimmt wird. Danach wurden die Tabletten mit einer Diamantsäge getrennt und die zu untersuchende Oberfläche poliert. Alle Messungen wurden mit nickelgefilterter  $Cu - K\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung an einem Zählrohrgoniometer der Fa. Siemens durchgeführt. Die Intensitätsverteilung der Beugungsprofile wurde in einem Winkelbereich von  $8^\circ (2\theta)$  schritt-

weise ausgemessen. Der Abstand zwischen zwei Meßpunkten betrug  $0,004^\circ$  ( $2\theta$ ). Für jeden Meßwert betrug die Meßzeit 100 Sekunden. Die apparativen Einflüsse wurden vom vermessenen Beugungsprofil mit Hilfe des analytischen Verfahrens (Abschnitt 3.3.1) abgetrennt. Die Abb. 8 a zeigt das mit  $\text{Cu} - \text{K}\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung an einem  $\text{UO}_2$ -Präparat gemessene Beugungsprofil und die Abb. 8 b das von der Apparatefunktion und vom  $\text{K}\alpha_2$ -Anteil befreite Beugungsprofil. Die verbleibende Verbreiterung des sogenannten physikalischen Profils besteht aus einer Faltung der Domänengrößenfunktion mit der Verzerrungsfunktion. In Abb. 8 b fällt auf, daß die Oszillationen im Untergrund des entfalteten Profils gering sind.

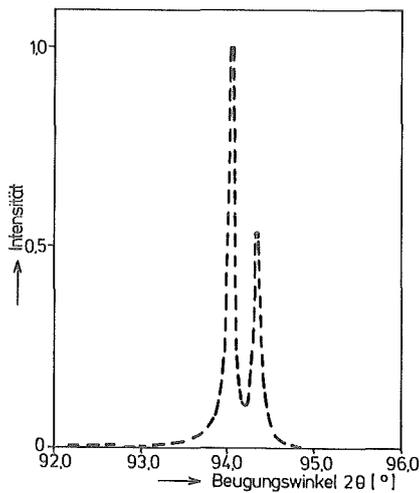


Abb. 8 a: Das experimentell bestimmte Beugungsprofil

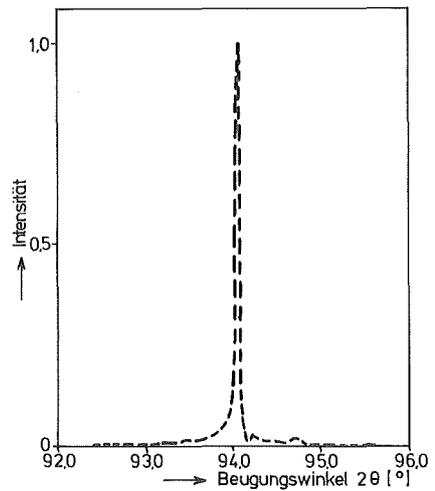


Abb. 8 b: Das von der Apparatefunktion befreite Profil

Entsprechend der Theorie im Abschnitt 4.2, ergibt sich für Realteil  $F_r(n)$  und Imaginärteil  $F_i(n)$  der Koeffizienten des entfalteten bzw. physikalischen Beugungsprofils in Abhängigkeit von ihrer Ordnung  $n$  in der Fourierreihe:

$$\text{Realteil} \quad F_r(n) = A^T(n) \cdot F_r^V(n) \quad (4.3.1)$$

$$\text{Imaginärteil} \quad F_i(n) = A^T(n) \cdot F_i^V(n) \quad (4.3.2)$$

$$\text{wobei gilt:} \quad A(n) = F_r(n) + i F_i(n) \quad (4.3.3)$$

$$A^V(n) = F_r^V(n) + i F_i^V(n) \quad (4.3.4)$$

$$F_r^V(n) = \cos(2\pi n H \bar{e}_n) \quad (4.3.5)$$

$$F_i^V(n) = \sin(2\pi n H \bar{e}_n) \quad (4.3.6)$$

$$A^T(n) = 1 - \frac{n}{\bar{N}_3} \quad (4.3.7)$$

$H$  ist die Ordnung einer Beugungslinie (siehe 4.2).  $A^T(n)$  gibt den Kohärenzlängen- und  $F_r^V(n)$  bzw.  $F_i^V(n)$  den Gitterverzerrungseinfluß auf das physikalische Beugungsprofil an.  $A(n)$  sind die Fourierkoeffizienten des von der instrumentellen Verbreiterung befreiten Beugungsprofils.  $\bar{e}_n$  entspricht der mittleren Dehnungskomponente zwischen zwei Elementarzellen, die  $n$  Zellen voneinander entfernt sind. Die eventuelle Abhängigkeit der Dehnungskomponente von der Ordnung  $n$  in der Fourierreihe ist durch den Index  $n$  angedeutet. Bei reiner Domänengrößenverbreiterung sollte die Funktion der  $F_r(n)$  gegen  $n$  in der Nähe von  $n = 0$  linear von  $n$  abhängig sein. Abweichungen von dieser Gerade für größeren Werte von  $n$  im Sinne eines flacheren Auslaufens können darauf zurückgeführt werden, daß die im Präparat vorhandene Kohärenzlänge nicht einheitlich ist. Auf Grund dieser Überlegung betrachtet man eine mittlere Domänengröße  $\bar{N}_3$ , wie im vereinfachten Ansatz (4.3.7) dargestellt ist. Die Abmessung (in Nanometer) der kohärent streuenden Bereiche erhält man durch Multiplikation von  $\bar{N}_3$  mit dem Gitterparameter  $m / 109, 110, 112, 120/$

$$\bar{D} = 0,1 \cdot \bar{N}_3 \cdot m \quad (4.3.8)$$

Die Auswertung von  $m$  wurde in 4.2 bereits gezeigt.

Die Trennung der  $A^T(n)$ - und  $F_r^V(n)$ -Koeffizienten ausgehend von den bekannten Fourierkoeffizienten  $F_r(n)$  wird mit Hilfe von Annahmen über die beteiligten Verbreiterungsfunktionen vorgenommen. Estabrook und Wilson /121/ benutzten den Anfangsverlauf der aus der Auftragung von  $F_r(n)$  über die Ordnung der Fourierkoeffizienten  $n$  resultierenden Funktion, um die Koeffizienten der Domänengrößen- bzw. Gitterverzerrungsfunktion zu bestimmen. Durch Extrapolation des angenommenen linearen Verlaufs der Funktion  $F_r(n)$  bis  $n = 0$  wird

$$\left[ \frac{dF_r(n)}{dn} \right]_{n \rightarrow 0} = - \frac{1}{\bar{N}_3} \quad (4.3.9)$$

der Schrittweite  $1/\bar{N}_3$  der im Punkt  $n = 0$  angelegten Tangente mit der  $n$ -Achse ermittelt. Diese Beziehung ist in der Praxis jedoch nicht anwendbar, da die Fourierkoeffizienten kleiner Ordnung aufgrund einer falschen Einschätzung der Untergrundfunktion und des eingeschränkten Meßintervalls vom Beugungsprofil mit großen Fehlern behaftet sein können (siehe Abschnitt 3.3.3). Wie aus den Ergebnissen von Williamson u.a. /122/ hervorgeht, haben die mit der Beziehung (4.3.9) errechneten Domänengrößen eine relativ große Ungenauigkeit, die bis 100% betragen kann.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Fourierkoeffizienten  $A^T(n)$ ,  $F_r^V(n)$  und  $F_i^V(n)$  wird durch die Potenzreihenentwicklung der Cosinus-Funktion in der Gleichung (4.3.5) gegeben, die für kleine Werte von  $e_n$  erfolgt

$$F_r^V(n) = 1 - 2 \cdot (\pi H n)^2 \cdot \bar{e}_n^2 \quad (4.3.10)$$

Unter Benutzung zweier Ordnungen  $H_1$  und  $H_2$  eines Beugungsprofils, wie z.B. (111) und (222), wobei  $F_{r,1}(n)$  und  $F_{r,2}(n)$  die entsprechenden Fourierkoeffizienten sind, ergibt sich dann

/109,113,118,122/

$$\ln A^T(n) = [H_2^2 \cdot \ln F_{r,1}(n) - H_1^2 \cdot \ln F_{r,2}(n)] / (H_2^2 - H_1^2) \quad (4.3.11)$$

$H_1$  und  $H_2$  können mit der Gleichung (4.2.6) (Abschnitt 4.2) berechnet werden.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz zur Auswertung der Kohärenzlänge und Gitterverzerrungen entwickelt. Die Division der Gleichung (4.3.1) durch die Gleichung (4.3.2) führt zu

$$\bar{e}_n = \arctan [F_i(n)/F_r(n)] / (2\pi H n) \quad (4.3.12)$$

Entsprechend den Gleichungen (4.3.1), (4.3.5) und (4.3.12) ergibt sich

$$A^T(n) = F_r(n) / \cos [\arctan (F_i(n)/F_r(n))] \quad (4.3.13)$$

Dieses Verfahren zeigt sich vorteilhafter gegenüber den anderen, denn es wird lediglich eine Ordnung des in Betracht kommenden Beugungsprofils zur Bestimmung der Fourierkoeffizienten  $A^T(n)$ ,  $F_r^V(n)$  und  $F_i^V(n)$  benötigt.

Im folgenden werden die Auswertungsergebnisse, die aus den an  $UO_2$ -Tabletten vermessenen (111)-, (222)- und (333,511) Beugungsprofilen gewonnen wurden, erläutert. Bei röntgenographischen Messungen in kubischen flächenzentrierten Gittern in [111]-Richtung, z.B. für (111)- und (222)-Netzebenen, tritt eine Erschwernis auf, weil die (311)-Beugungslinie infolge ihrer dreimal größeren Flächenhäufigkeit oft weit in die eng benachbarte (222)-Beugungslinie hineinragt. So werden die Untergrundintensitäten bei der (222)-Beugungslinie häufig zu hoch

eingeschätzt und daher sind ihre Fourierkoeffizienten mit erheblichen Fehlern behaftet (siehe 3.3.3). Die mit Hilfe der Cu-K $\alpha_1$ -Röntgenstrahlung gemessenen (222)- bzw. (311)-Beugungslinien liegen für reines UO<sub>2</sub> bei  $2\theta = 58,392^\circ$  bzw.  $55,683^\circ$  dem Bragg'schen Beugungswinkel  $/62/^\circ$ . Zur Auswertung der (222)-Röntgenlinien wurden die Intensitäten der gestreuten Wellen daher über einen Winkelbereich von  $2\theta = 51$  bis  $61^\circ$  gemessen, um die Untergrundintensitäten genügend sicher zu erhalten. In der Tabelle 5 sind die nach unterschiedlichen Auswertungsmethoden bestimmten mittleren Domänengrößen dargestellt.

Tabelle 5: Die ermittelten mittleren Domänengrößen nach Ansätzen (4.3.9), (4.3.11) und (4.3.13)

Auswertungsmethoden der Domänengrößen (nm)	Indizierung der Netzebenen (hkl)			
	(111)	(222)	(333,511)	(311)
nach Gleichung (4.3.9) /121/	178	183	165	180
nach Gleichung (4.3.11) /109,113,118,122/	150	150	150	-- *
nach Gleichung (4.3.13) (in dieser Arbeit)	136	133	140	140

\* Für die Netzebene (311) wird die Gleichung (4.3.11) nicht angewandt, da zwei Ordnungen eines Profils benötigt werden.

Es fällt deutlich auf, daß die Gleichung (4.3.9) wesentlich größere Werte liefert, als diejenigen, die man anhand der Ansätze (4.3.11) und (4.3.13) erhält. Die Ursache dafür kann man auf den zu hoch eingeschätzten Streuuntergrund des vermessenen Beugungsprofils zurückführen, denn dann werden die ersten nor-

mierten Fouriertransformierten  $H_p(n)$  und natürlich auch  $F_p(n)$  des entfalteten Profils zu groß gegenüber den durch die wirkliche Kohärenzlänge bestimmten Werten. Die Beziehung (4.3.9) besagt, daß  $F_p(n)$  als Funktion von  $n$  für  $n \rightarrow 0$  eine Gerade mit der Steigung  $-1/\bar{N}_3$  bildet. Wie vorstehend im Abschnitt 3.3.3 gezeigt wurde, lassen sich die Fourierkoeffizienten mit sehr kleinen Fourierordnungen nicht hinreichend genau ermitteln, da sie im wesentlichen von der Untergrundfunktion abhängen. Da die nach Gleichung (4.3.9) erhaltene mittlere Domänengröße offensichtlich zu groß ist, sind damit auch die Werte der Gitterverzerrungen fragwürdig. Die Anwendbarkeit der Gleichung (4.3.11) ist jedoch stark eingeschränkt, weil zur Berechnung der mittleren Kohärenzlänge mindestens zwei Ordnungen, wie z.B. (111) und (222), eines Beugungsprofils verwendet werden müssen.

Die Abmessung der kohärent streuenden Bereiche hängt häufig von der Richtung einer Normale auf eine Beugungsebene (hkl) ab. Deshalb werden zur Ermittlung der mittleren Domänengröße mit der Gleichung (4.3.11) zwei Beugungslinien, wie z.B. (111) und (222), deren Normalen gleiche Richtung hinsichtlich der Kristallachsen haben, benutzt. Die (333)- bzw. (511)-Beugungslinien überlagern sich, da sie gleiche Indexquadratsumme besitzen, aber haben bezüglich der Kristallachsen verschiedene Orientierung. Die (511)-Beugungslinie trägt aber zur gesamten Streuleistung des überlagerten Beugungsprofils wesentlich mehr bei als die (333)-Beugungslinie. Die Tabelle 5 zeigt, daß die mit der Gleichung (4.3.13) für unterschiedliche Richtungen hinsichtlich der Kristallachsen errechneten mittleren Domänengrößen hinreichend gut isotop berücksichtigt werden können, da die Differenz zwischen ihren Abmessungen geringfügig ist. Die Abb. 9 stellt die anhand der Beziehung (4.3.12) gewonnenen mittleren Gitterdehnungen  $\bar{e}_n$  innerhalb der Domänen dar.  $e_n$  entspricht der Abweichung der Atomabstände in Bezug auf das unverzerrte Gitter einer untersuchten Probe. Die Ordnung  $n$  kann von  $n = 0$  bis  $\bar{N}_3$  variieren,

so daß die Grenzen der Domänen festgelegt werden. Durch Multiplikation der Ordnung  $n$  in der Fourierreihe mit dem Faktor  $m$ , dessen Auswertung mit der Gleichung (4.2.10) geschieht, erhält man den Betrag von  $M$  (in Nanometer), d.h. Atomabstand,

$$M = 0,1 \cdot n \cdot m$$

Für  $e_n$  gilt schließlich

$$e_n = (a_n - a_0) / a_0$$

$a_0$  ist der Gitterparameter des untersuchten Präparates beim unverzerrten Gitter und  $a_n$  für eine Elementarzelle, die  $n$  Atomabstände entfernt von der Grenze einer Domäne liegt. So sind in Abb. 9 mittleren Gitterdehnungen in Abhängigkeit der Atomabstände innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches aufgeführt.

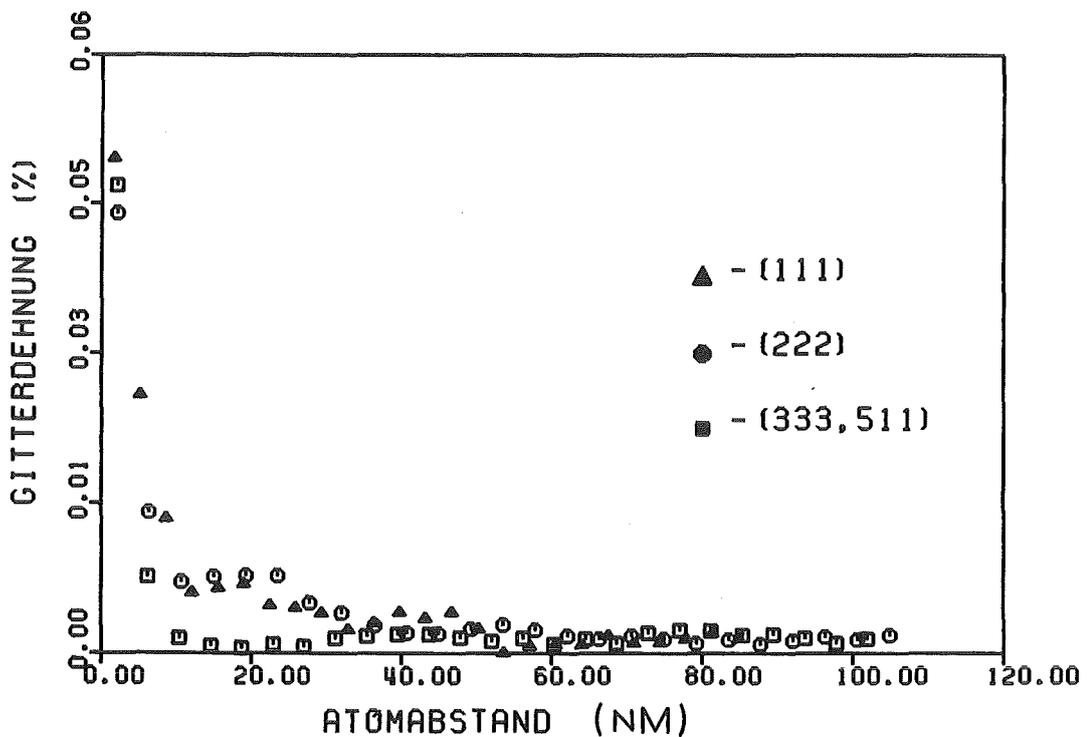


Abb. 9: Die mittleren Gitterdehnungen der Netzebenen (111), (222), (333, 511) in Abhängigkeit vom Atomabstand

Zwei Erscheinungen in Abb. 9 verdienen besondere Aufmerksamkeit. Erstens nimmt die mittlere Gitterdehnung anfänglich stark und dann langsamer mit steigender Fourierordnung  $n$  ab. Zweitens stimmen die Verläufe der aus (111)-, (222)- und (333,511)-Linien ermittelten mittleren Gitterdehnungen recht gut überein. Die Differenz zwischen den aus den in Betracht kommenden Beugungsprofilen gewonnenen mittleren Gitterdehnungen verschwindet fast vollständig für die Atomabstände größer als 10 nm. Für den kleinen Atomabstand bzw. die entsprechende Ordnung  $n$  in der Fourierreihe sind die berechneten Gitterdehnungen mit signifikanten Fehlern behaftet, weil zu ihrer Bestimmung fehlerhafte Fourierkoeffizienten angewandt werden. Die anhand der (333,511)-Beugungslinie erhaltenen mittleren Gitterdehnungen sind leicht unterschiedlich im Vergleich zu den aus den (111)- bzw. (222)-Beugungslinien bestimmten, weitgehend übereinstimmenden Mittelwerten. Ein Grund dafür kann eine anisotrope Eigenspannungsverteilung sein. Die zu ermittelnden Gitterdehnungen hängen von der Richtung des ausgemessenen Beugungsprofils ab. Man könnte aber auch die Differenz zwischen den aus den (333,511)- und (111)- oder (222)-Beugungslinien berechneten mittleren Gitterdehnungen auf eine unterschiedliche Eliminierung der instrumentellen Verbreiterung von den zu untersuchenden Beugungsprofilen zurückführen. Der Verlauf von  $\bar{e}_n$  weist darauf hin, daß für die Atomabstände größer als 10 nm die mittleren Gitterdehnungen annähernd unabhängig von  $M$  sind. Nach Berücksichtigung der Unabhängigkeit der mittleren Gitterdehnungen  $\bar{e}_n$  vom Atomabstand  $M$  innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches kann man einen neuen Mittelwert  $\bar{e}$  aus den bereits bekannten  $\bar{e}_n$  gewinnen. So beträgt der vom Atomabstand unabhängige Mittelwert  $\bar{e}$  innerhalb der kohärent streuenden Bereiche für die zu untersuchende  $\text{UO}_2$ -Probe 0,003%. Bei diesem Präparat wird nun ohne Zweifel ein wesentlicher Anteil der Linienverbreiterung durch den Domänengrößeneinfluß verursacht.

Die bisher besprochenen Befunde sagen nichts aus, ob die berechneten Gitterdehnungen durch Eigenspannungen I. oder II. Art bedingt. Definitionsgemäß scheinen die Gitterkonstantenschwankungen von Eigenspannungen II. Art hervorgerufen zu werden, da sich die Gitterdehnungen geringfügig innerhalb der Domänen ändern. Nach dieser Überlegung liegen die Spannungszentren nur an Bereichsgrenzen der Domänen und der Verbreiterungsanteil infolge der statistisch verteilten Spannungszentren innerhalb der kohärenten Bereiche scheint vernachlässigbar. Abschließend kann man sagen, daß sich die Fourieranalyse des vermessenen Beugungsprofils zur Ermittlung der mittleren Kohärenzlänge und Gitterverzerrung eignet. Es ist jedoch zu überlegen, welche der in dieser Arbeit dargestellten Beziehungen zur Berechnung der mittleren Domänengröße und Gitterdehnungen zu zuverlässigeren Resultaten führt.

## 5. MODELLE ZUR ERMITTLUNG VON KONZENTRATIONSPROFILIEN IN UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-MISCHKRISTALLEN

### 5.1 DIE IN EINEM GESINTERTEN MISCHPULVER AUFTRETENDEN MÖGLICHEN KONZENTRATIONSVERTEILUNGEN

Neben den instrumentellen Beiträgen zur Verbreiterung eines experimentell aufgenommenen Beugungsprofils gibt es noch die folgenden linienverbreiternden Einflüsse,

- Konzentrationsunterschiede
- Eingeschränkte Kohärenzlänge
- Gitterbaufehler

Zweikomponentige Kristallgemische weisen oft eine Schwankung der Konzentration des Zusatzelements in einer Diffusionszone auf. Aufgrund der Häufigkeitsverteilung der Gitterparameter treten dann mehrere nebeneinanderliegenden Beugungsinterferenzen auf, die in ihrer Gesamtheit ein verbreitertes Beugungsprofil ergeben. Wie schon mehrfach erwähnt wurde, beeinflussen die beschränkte Größe der kohärent streuenden Bereiche und das Vorhandensein von Gitterbaufehlern auch die Form und Breite des Beugungsprofils.

Die röntgenographische Untersuchung des Homogenisierungsverlaufs in zweikomponentigen, gesinterten Mischpulvern spielt vom technologischen Gesichtspunkt eine entscheidende Rolle, weil Aussagen über den Diffusionsprozeß oder die während des Sinterns stattfindenden Änderungen der Probenstruktur möglich sind. Röntgenographische Analysen werden beispielsweise für folgende Fragestellungen herangezogen:

- Untersuchung in Dünnschichtdiffusionspaare für mikroelektronische Geräte, z.B. Ag-Cu /16/.
- Ermittlung der Konzentrationsverteilung innerhalb der kohärent streuenden Bereiche, z.B. Au-Pt /30/.

- Bestimmung des Homogenisierungsgrades von Sinterkörper, z.B. Cu-Ni /4/.

Die Bestimmung der interessierenden Probenparameter, wie z.B. Domänengröße oder Konzentrationsverteilung eines Zusatzelements in einem Kristallgemisch, kann im einfachsten Fall durch numerische Approximation durchgeführt werden. Dabei werden die unbekannt Parameter solange variiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gemessenen Beugungsprofil auftritt. Bei einer weitgehenden Analyse werden theoretische Formeln für die Intensitätsverteilung der am Präparat gebeugten Wellen hergeleitet, die den experimentellen Gegebenheiten angepaßt und nach der gesuchten Größe aufgelöst werden. Dabei ist man meist zu vereinfachenden Annahmen gezwungen, um die Ergebnisse zu erhalten.

Die Konzentrationsverteilung eines Zusatzelements in einem zweikomponentigen Mischkristall kann im allgemeinen mit zwei Näherungsmodellen beschrieben werden.

- Die Variation der Konzentrationen des Zusatzelements kommt nur innerhalb der kohärent streuenden Bereiche (Domänen) vor, d.h. alle Domänen enthalten gleiche Konzentrationsverteilung /6, 30/
- Der Konzentrationsunterschied in einer Probe liegt über mehrere Domänen verteilt vor, d.h. innerhalb der Domänen ist die Konzentration der Zusatzelements annähernd konstant /4/.

Zur Bestimmung der Mischkristallanteile in  $\text{UO}_2$ -Pu  $\text{O}_2$ -Präparaten erhebt sich dann die Frage, welches der beiden Modelle zur Beschreibung der Plutonium-Konzentrationsverteilung herangezogen werden kann. Da dies a priori nicht beantwortet werden kann, wurden in der vorliegenden Arbeit beide Modelle zur Ermittlung der Pu-Konzentrationsverteilung in  $\text{UO}_2$ -Pu  $\text{O}_2$ -Tabletten verwendet. Darüber hinaus wurden die Beiträge von Kohärenzlängen und Gitterverzerrungen zur Linienverbreiterung berücksichtigt.

## 5.2 ERSTES MODELL: BERÜCKSICHTIGUNG VON DOMÄNEN KONSTANTER PLUTONIUM-KONZENTRATION

In diesem Abschnitt wird eine Methode zur Ermittlung der Mischkristallanteile in  $(U, Pu)O_2$ -Proben, die dem von Rudman /4/ erarbeiteten Verfahren ähnelt. Sie hat jedoch gegenüber dem Verfahren von Rudman den Vorteil, daß der Einfluß der im Versuchspräparat vorhandenen begrenzten Kohärenzlänge auf die Linienverbreiterung berücksichtigt wird. Darüber hinaus wird die Abhängigkeit des Elementarzellenvolumens von der Pu-Konzentration betrachtet.

Das von der Apparatefunktion befreite Beugungsprofil ist mit der Domänengrößen- bzw. Gitterverzerrungsfunktion und dem Konzentrationsprofil überlagert. Unter der Annahme, daß die in  $UO_2$ - $PuO_2$ -Proben auftretende Gitterverzerrung zu vernachlässigen ist, da sie gegenüber den anderen linienverbreiternden Effekten zur Linienverbreiterung wesentlich weniger beitragen, kann man das experimentell erhaltene Beugungsprofil durch

$$P_g(\theta) = P_A(\theta) \otimes P_D(\theta) \otimes P_K(\theta) \quad (5.2.1)$$

beschreiben. Dieser Ausdruck bedeutet physikalisch, daß jeder Einfluß auf die Linienverbreiterung durch eine eigene Funktion darstellbar ist, deren Faltung das Beugungsprofil  $P_g(\theta)$  ergibt.  $P_A(\theta)$ ,  $P_D(\theta)$  und  $P_K(\theta)$  sind die Funktionen der instrumentellen Verbreiterung, Domänengröße und der Pu-Konzentrationsverteilung. Die instrumentelle Verbreiterung wird vom gemessenen Beugungsprofil  $P_g(\theta)$  mit Hilfe vom analytischen Verfahren abgetrennt (siehe in 3.3.1). Die zurückbleibende Linienverbreiterung bzw. das physikalische Beugungsprofil  $P_f(\theta)$  ist dann die Faltung einer Domänengrößenfunktion  $P_A(\theta)$  mit einem Pu-Konzentrationsprofil  $P_K(\theta, c)$ , deren Bestimmung das Ziel ist. Aus dem Profil  $P_K(\theta, c)$  kann anschließend die Häufigkeitsverteilung  $Z(c)$  der Elementarzellen mit der  $PuO_2$ -Konzentration  $c$  berechnet werden.  $c$  ist der  $PuO_2$ -Gewichtsanteil im Mischkristall  $(U, Pu)O_2$ .

Unter Berücksichtigung der Vegardschen Regel wird eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Gitterparameter  $a(c)$  und der Konzentration  $c$  des im  $(U, Pu)O_2$ -Mischkristall vorhandenen Plutoniumdioxides durch

$$a(c) = a_{UO_2} \cdot (1 + \Delta \cdot c) \quad (5.2.2)$$

beschrieben.  $a_{UO_2}$  ist der Gitterparameter von reinem Urndioxid,  $a(c)$  ist der Gitterparameter einer Elementarzelle mit der  $PuO_2$ -Konzentration (Gewichtsanteil)  $c$ .  $\Delta$  ist durch

$$\Delta = \frac{a_{PuO_2} - a_{UO_2}}{a_{UO_2}} \quad (5.2.3)$$

gegeben.  $a_{PuO_2}$  ist der Gitterparameter von reinem Plutoniumdioxid. Die Abb.10 zeigt, daß die Vegardsche Regel für das  $(U, Pu)O_2$ -Mischkristall näherungsweise verwendet werden kann /123/

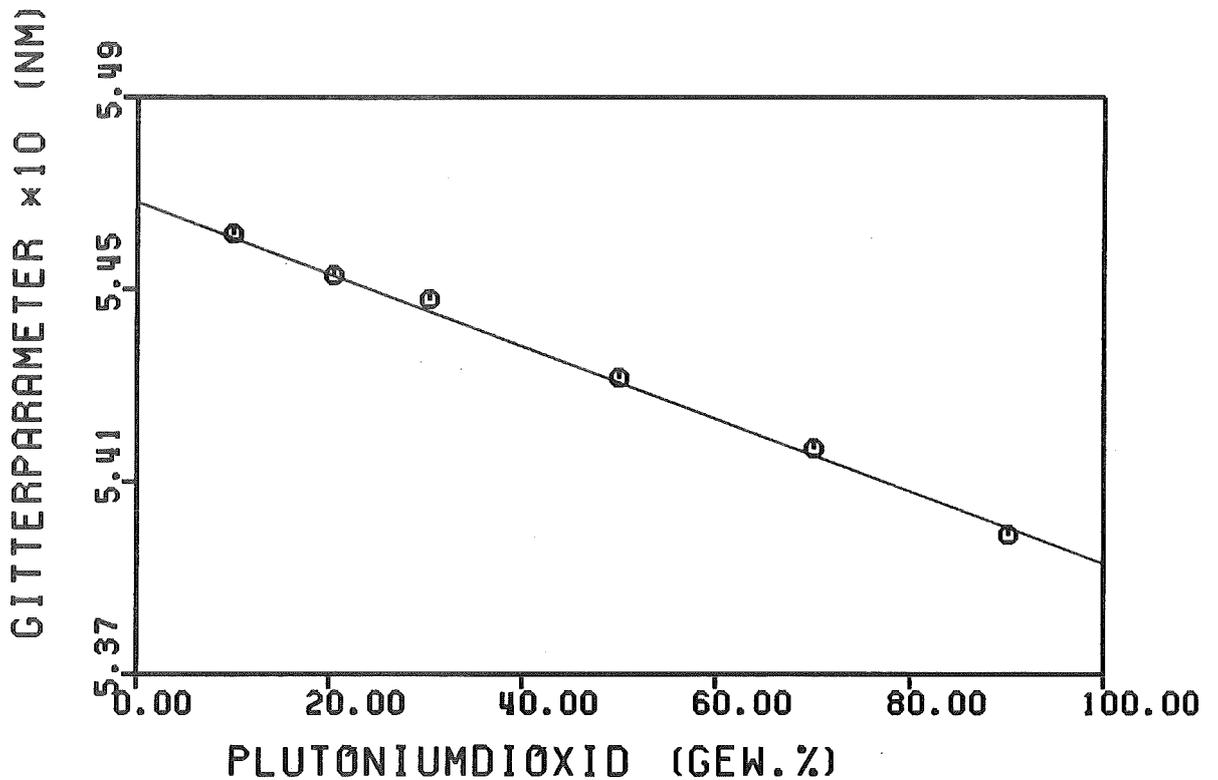


Abb.10: Variation des Gitterparameters mit dem  $PuO_2$ -Gehalt im  $(U, Pu)O_2$  /123/

Vor dem Eintreten einer Homogenisierung liegen in einem Kristallgemisch Elementarzellen mit verschiedenen Gitterparametern nebeneinander vor. Die Intensität  $P_K(\theta, c)$  der an einem Beugungswinkel  $\theta$  gebeugten Röntgenwelle ist proportional zur Anzahl  $Z(c)$  der die Konzentration  $c$  erhaltenden Elementarzellen gemäß /4/

$$P_K(\theta, c) = K \cdot LP(\theta) \cdot F^2(\theta, c) \cdot A(\mu(c), \theta) \cdot Z(c) \cdot \frac{1}{V^2(c)} \quad (5.2.4)$$

mit

$$K = P_o \cdot r_e^2 \cdot \lambda^3 \cdot p / 32\pi D$$

In diesem Ausdruck sind:

$P_o$  = Intensität des Primärstrahls

$r_e$  = Klassischer Elektronenradius

$D$  = Diffraktometerradius

$\lambda$  = Röntgenwellenlänge

$\pi$  = 3,1416

$p$  = Flächenhäufigkeitsfaktor

In praxi wird ein Beugungsprofil in einem Winkelintervall  $[\theta_1, \theta_2]$  gemessen, wobei  $\theta_1$  bzw.  $\theta_2$  der Anfangs-Endwinkel ist.  $\theta$  ist ein Winkel aus dem Meßintervall, d.h.  $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$

Das von der  $PuO_2$ -Konzentration  $c$  abhängige Elementarzellenvolumen  $V(c)$  ist durch

$$V(c) = \{ a_{UO_2} \cdot (1 + \Delta \cdot c) \}^3$$

gegeben. Der Lorentz-Polarisationsfaktor wird mit der Beziehung

$$LP(\theta) = 1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta$$

gewonnen.

$F^2(\theta, c)$  stellt die Strukturamplitude dar und regelt den Zusammenhang zwischen den Intensitäten der gebeugten Röntgenwellen und der Atomanordnung in einer Elementarzelle. Für Uran-Plutoniumdioxid gilt

$$F(\theta, c) = F_{\text{UO}_2} + c \cdot (F_{\text{PuO}_2} - F_{\text{UO}_2})$$

Die Strukturamplitude für  $\text{UO}_2$  wird durch /124/

$$F_{\text{UO}_2} = 4 \cdot f_{\text{U}} + 4 \cdot f_{\text{O}} \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\pi i}{2} (h+k+l)\right] + \exp\left[\frac{3\pi i}{2} (h+k+l)\right] \right\}$$

bestimmt.  $(hkl)$  die Millerschen Indizes der untersuchten Netzebene.  $F_{\text{PuO}_2}$  wird analog ermittelt.  $f_{\text{U}}$ ,  $f_{\text{Pu}}$  und  $f_{\text{O}}$  sind die Atomfaktoren von  $\text{U}^{+4}$ ,  $\text{Pu}^{+4}$  und  $\text{O}^{-2}$ .

Während der Röntgenstrahl durch die Probe geht, wird er durch Absorption abgeschwächt. Der Absorptionsfaktor, der die Schwächung der Strahlung bis zur Tiefe  $y(c)$  berücksichtigt, muß durch /6/

$$A(\mu(c), \theta) = \exp\left\{ \frac{-2}{\sin\theta} \int_0^{y(c)} \mu[c(y)] dy \right\}$$

berechnet werden.  $\mu(c(y))$  ist der lineare Absorptionskoeffizient eines Teilvolumens, das in der Tiefe  $y(c)$  liegt. Für den Mischkristall  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  gilt

$$\mu(c) = \mu_{\text{UO}_2} + c \cdot (\mu_{\text{PuO}_2} - \mu_{\text{UO}_2})$$

wobei  $\mu_{\text{UO}_2}$  bzw.  $\mu_{\text{PuO}_2}$  der lineare Absorptionskoeffizient für  $\text{UO}_2$  bzw.  $\text{PuO}_2$  ist. Im vorliegenden Fall sind die Präparatdicke  $e$  und die linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  so groß, daß die Bedingung  $\mu \cdot e > 2,3 \sin\theta$  erfüllt ist /125/. Dies führt zu der folgenden Vereinfachung des Absorptionsfaktors:

$$A(\mu(c)) = \frac{1}{2\mu(c)}$$

Die benützten Absorptionskoeffizienten sind in der Arbeit von Theisen u.a. /52/ entnommen.

Unter Berücksichtigung der Vegardschen Regel und der Braggschen Gleichung läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel  $\theta$  und dem Konzentrationswert  $c$  durch

$$\frac{1}{\sin\theta} = \frac{1}{\sin\theta_{\text{UO}_2}} + c \cdot \left( \frac{1}{\sin\theta_{\text{PuO}_2}} - \frac{1}{\sin\theta_{\text{UO}_2}} \right) \quad (5.2.5)$$

ausdrücken.  $\theta_{\text{UO}_2}$  bzw.  $\theta_{\text{PuO}_2}$  ist der Braggsche Beugungswinkel für reines Uran- bzw. Plutoniumdioxid. Hierbei ist  $\theta$  ein Beugungswinkel, der im Bereich zwischen  $\theta_{\text{UO}_2}$  und  $\theta_{\text{PuO}_2}$  liegt. Durch Differentiation der Gleichung (5.2.5) ergibt sich

$$\Delta\theta = \frac{-\tan\theta \cdot \Delta}{(1 + \Delta \cdot c)} \cdot \Delta c$$

Wie man daraus ersehen kann, ist für ein bestimmtes Konzentrationsintervall  $\Delta c$  das Winkelintervall  $\Delta\theta$  nicht konstant. Durch Linearisierung der Braggschen Gleichung im Beugungswinkelbereich zwischen  $\theta_{\text{UO}_2}$  und  $\theta_{\text{PuO}_2}$  erhält man die Näherungsformel

$$\theta = \theta_{\text{UO}_2} + c \cdot (\theta_{\text{PuO}_2} - \theta_{\text{UO}_2}) \quad (5.2.6)$$

Die Differentiation dieser Beziehung führt zu

$$\Delta\theta = \Delta c \cdot (\theta_{\text{PuO}_2} - \theta_{\text{UO}_2})$$

Die zu ermittelnde  $\text{PuO}_2$ - bzw. Pu-Konzentrationsverteilung  $Z(c)$ , das mit Ausnahme des Bereiches zwischen  $\theta = \theta_{\text{UO}_2}$  und  $\theta = \theta_{\text{PuO}_2}$  überall Null ist, wird anhand von  $K + 1$  equidistanten Stützstellen d.h.  $c = 0, \frac{1}{K}, \frac{2}{K}, \dots, 1$  beschrieben. Im Hinblick auf die Gleichung (5.2.4) geben die Randwerte  $Z(0)$  ( $c = 0$ ) bzw.  $Z(1)$  ( $c = 1$ ) die Häufigkeiten der Elementarzellen mit reinem  $\text{UO}_2$  bzw.  $\text{PuO}_2$  wieder.

$\Delta c$  muß so gewählt werden, daß  $\Delta \theta$  größer wird als die bei der Messung der Intensitäten benutzte Schrittweise des Beugungswinkels. In dieser Arbeit wurde  $K = 100$ , d.h.  $\Delta \theta = 0,01$ , gesetzt, da die Intensitäten mit einer Schrittweise von  $0,002^\circ(\theta)$  aufgenommen wurde.

Die Auswertung der Konzentrationsverteilung  $Z(c)$  erfordert die Kenntnis der Funktion  $P_K(\theta, c)$ , die durch Entfaltung des von der Apparatefunktion abgetrennten Profils  $P_f(\theta)$  mit der Domänengrößenfunktion  $P_D(\theta)$  erhalten wird. Wie in 4.2.1 bereits ausgeführt wurde, läßt sich die Domänengrößenfunktion im Fourierraum durch

$$P_D(\theta) = \sum_{n=0}^{\bar{N}_3-1} (1 - n/\bar{N}_3) \cdot \exp [2\pi i n h(\theta)] \quad (5.2.7)$$

ausdrücken. Dabei bedeuten:

$n$	= Ordnung des Fourierkoeffizienten
$\pi$	= 3,1416
$i$	= $\sqrt{-1}$ , Imaginäre Einheit
$\bar{N}_3$	= Mittlere Domänengröße
$h(\theta)$	= $\frac{2}{\lambda} \cdot m \cdot [\sin \theta - \sin \theta_U]$
$m$	= $\frac{\lambda}{4 \cdot (\sin \theta_U - \sin \theta_1)}$
$\theta$	= Beugungswinkel aus dem Meßintervall des Beugungsprofils $[\theta_1, \theta_2]$
$\theta_U$	= Beugungswinkel am Ursprung der Fourierreihe
$\lambda$	= Röntgenwellenlänge

Die Fourierkoeffizienten der Domänengrößenfunktion  $A^D(n) = 1 - n/\bar{N}_3$  beschreiben den Einfluß der begrenzten Kohärenzlänge auf das Beugungsprofil  $P_g(\theta)$ .

Die Berechnung der im  $(U, Pu)O_2$ -Präparat vorhandenen Pu-Konzentrationsverteilung  $Z(c)$ , die das Ziel der Analyse ist, geschieht mit einem Rechner, in dem der Wert  $\bar{N}_3$ , ausgehend von willkürlich gewähltem Startwert, solange variiert wird, bis die Differenz zwischen der berechneten und vorgegebenen mittleren  $PuO_2$ -Konzentration ein Minimum erreicht. Die mittlere  $PuO_2$ -Konzentration wird aus den bestimmten Häufigkeitswerten  $Z(c)$  durch

$$\bar{c} = \frac{1}{K} \cdot \frac{\sum_{i=0}^K Z(i) \cdot i}{\sum_{i=0}^K Z(i)} \quad (5.2.8)$$

ermittelt. Der Startwert von  $\bar{N}_3$  wurde mit der Scherrer Formel /36/ bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die Verbreiterung des physikalischen Beugungsprofils nur infolge der Kleinheit der in der Probe vorliegenden Kohärenzlänge hervorgerufen wird, kann der kleinstmögliche Wert von  $\bar{N}_3$  durch

$$\bar{N}_3 = \frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta_M \cdot m} \quad (5.2.9)$$

gewonnen wird. Dabei ist  $\lambda$  die verwendete Röntgenwellenlänge und  $\theta_M$  der Beugungswinkel des Schwerpunktes des untersuchten Profils. Im vorliegenden Falle ist  $B$  nicht die Halbwertsbreite sondern die integrale Linienbreite, weil die an  $(U, Pu)O_2$ -Proben gemessenen Beugungsprofile häufig so stark unsymmetrisch sind, daß die Bestimmung einer Halbwertsbreite unzuverlässig wurde. Die integrale Linienbreite ist definiert als Breite eines Rechtecks, dessen Fläche gleich der Fläche unter dem Profil der Beugungslinie ist und dessen Höhe gleich der Maximalintensität ist. Ein Ablaufschema für die Durchführung

der Rechnung der  $\text{PuO}_2$ - bzw. Pu-Konzentrationsverteilung und mittleren Domänengröße ist in Abb. 11 gezeigt.

Vor den experimentellen röntgenographischen Untersuchungen wurden die  $\text{UO}_2$ -  $\text{PuO}_2$ -Tabletten so konditioniert, daß das gesamte Uran und Plutonium weitgehend im vierwertigen Zustand vorlagen. Diese Konditionierung wurde durch Aufheizen der Tabletten bei  $800^\circ\text{C}$  in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck, der dem stöchiometrischen  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  entspricht, durchgeführt. Für die Einstellung dieses Gleichgewichts wurde  $\text{Ar} + 8\% \text{H}_2$  durch ein Wasserbad bei  $0^\circ\text{C}$  (Eiswasser) geleitet. Damit wird das Sauerstoffpotential in der Gasatmosphäre durch das  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Verhältnis bestimmt. Anschließend wurden die Tabletten in ein Kunstharz eingebettet und mit Diamantpaste poliert.

Gemessenes Beugungsprofil  $P_g(\theta)$   
über dem Beugungswinkel  $\theta$

---

Durchführung der Untergrundsubtraktion  
nach in 3.3.3 beschriebenen Verfahren

---

Berechnung der Fourierkoeffizienten  
des korrigierten Profils

---

Abtrennung des  $K\alpha_2$ -Anteils von der  
Dublettstrahlung im Beugungsprofil

---

Trennung der Apparatefunktion  $P_A(\theta)$   
vom Profil  $P_g(\theta)$

---

Berechnung des Startwertes von  $N_3$   
nach (5.2.9)

---

Durchführung der Fourierentfaltung:

Trennung der Domänengrößenfunktion  
 $P_D(\theta)$  vom physikalischen Beugungsprofil  $P_f(\theta)$

---

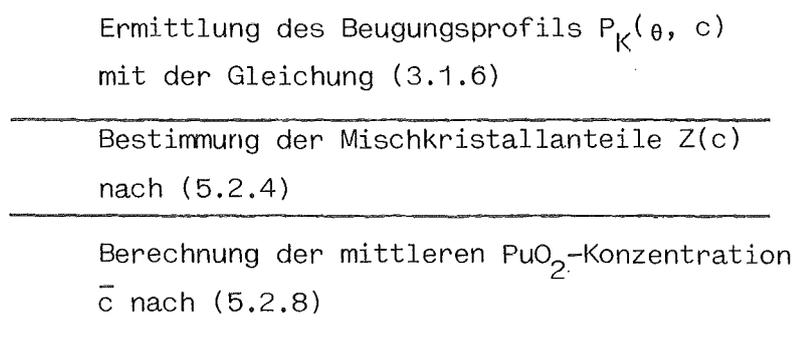


Abb. 11: Ablaufschema zur Durchführung der Rechnung für  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung und Domänengröße

Zu der vorliegenden Untersuchung wurden die intensiven (111)-Beugungsprofile analysiert, da sie für ein kubisches System, z.B.  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ , die höchsten Intensitäten haben. Zur Überprüfung der vorgeschlagenen Modellrechnung wurden die aus unterschiedlichen Beugungsprofilen berechneten Kohärenzlängen und Pu-Häufigkeitsverteilung gegenübergestellt. Die Abmessung der kohärent streuenden Bereiche hängt für ein anisotropes Material von der Meßrichtung ab, die durch eine Normale auf die untersuchte Beugungsebene definiert wird. Deshalb sollen die Normale (Beugungsvektor) auf die in Betracht kommenden Beugungsebenen gleiche Richtung hinsichtlich der Kristallachsen haben. In der Tabelle 6 sind die mit  $\text{Cu} - \text{K}\alpha_1$ -Röntgenstrahlung erhaltenen Beugungslagen von (111)-, (311)-, (222)- und (333, 511)-Beugungslinien für  $\text{UO}_2$  und  $\text{PuO}_2$  dargestellt /62,126/

Beugungsebene	Braggscher Beugungswinkel ( $2\theta$ ) [°]			
	(111)	(311)	(222)	(333, 511)
Meßrichtung	[111]	[311]	[111]	[111] + [511]
$\text{UO}_2$	28,226	55,683	58,392	94,057
$\text{PuO}_2$	28,632	56,513	59,259	95,814

Tabelle 6: Braggsche Beugungswinkel für Uran- und Plutoniumdioxid

Aus der Tabelle 6 ist deutlich zu sehen, daß die (311)-Linie von  $\text{PuO}_2$  zu nahe an der (222) von  $\text{UO}_2$  liegt. Der Untergrund der (222)-Linie wird infolgedessen oft zu hoch bestimmt und damit haben ihre Fourierkoeffizienten beträchtliche Fehler. Deshalb können die (222)-Linien in diesem Falle nicht benutzt werden. Aufgrund der gleichen Indexquadratsumme setzen sich die (333)- und (511)-Linien zusammen. In 4.2 wurde festgestellt, daß die mittlere Kohärenzlänge in  $\text{UO}_2$ -Proben fast unabhängig von der Meßrichtung ist. Nach dieser Überlegung werden hier die Auswertungsergebnisse, die aus den (111)- und (333, 511)-Beugungsprofilen bestimmt wurden, verglichen.

Die Abb. 12 a bzw. 12b zeigt das an Probe 1 mit  $\text{Cu} - \text{K}\alpha_{1,2}$ -Strahlung gemessene (111)- bzw. (333, 511)-Profil. Die Abb. 12c bzw. 12d stellt das (111)- bzw. (333, 511) entfaltetete Beugungsprofil dar, das mit dem analytischen Verfahren (Abschnitt 3.3.1) gewonnen wurde. In Abb. 12c und 12d ist stark auffallend, daß die Amplituden der Oszillationen im Untergrund der entfalteteten Profile gering sind. Die im Untergrund des Profils auftretenden Oszillationen sind nur bei Intensitäten feststellbar, deren Betrag kleiner als etwa 10% der maximalen Intensität ist. Entsprechend der Gleichung (5.2.4) sind die Mischkristallanteile direkt proportional den Intensitäten des physikalischen Profils. Daraus kann man schließen, daß die aus den Untergrundintensitäten ermittelten Mischkristallanteile unzuverlässig sind.

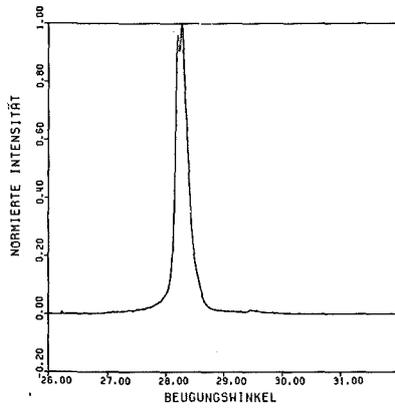


Abb. 12a: Das gemessene (111)-  
Profil (Beugungswinkel  
in  $2\theta$  [°])

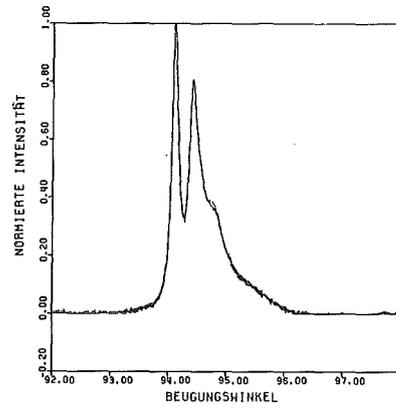


Abb. 12b: Das gemessene (333, 511)-  
Profil (Beugungswinkel  
in  $2\theta$  [°])

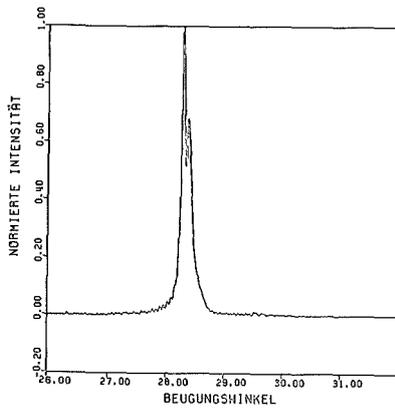


Abb. 12c: Das entfaltete (111)-  
Beugungsprofil  
(Beugungswinkel in  
 $2\theta$  [°])

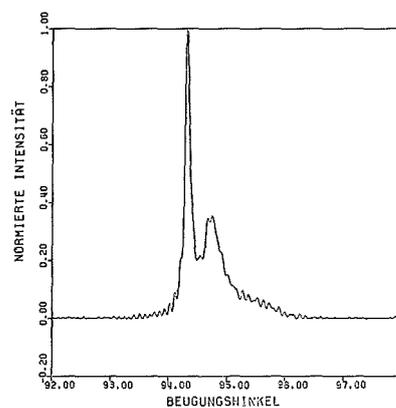


Abb. 12d: Das von der Apparate-  
funktion befreite  
(333, 511)-Profil (Beu-  
gungswinkel in  $2\theta$  [°])

In Abb. 13 sind die aus den (111)- und (333,511)-Beugungsprofilen berechneten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen für die Probe 1 gegeben.

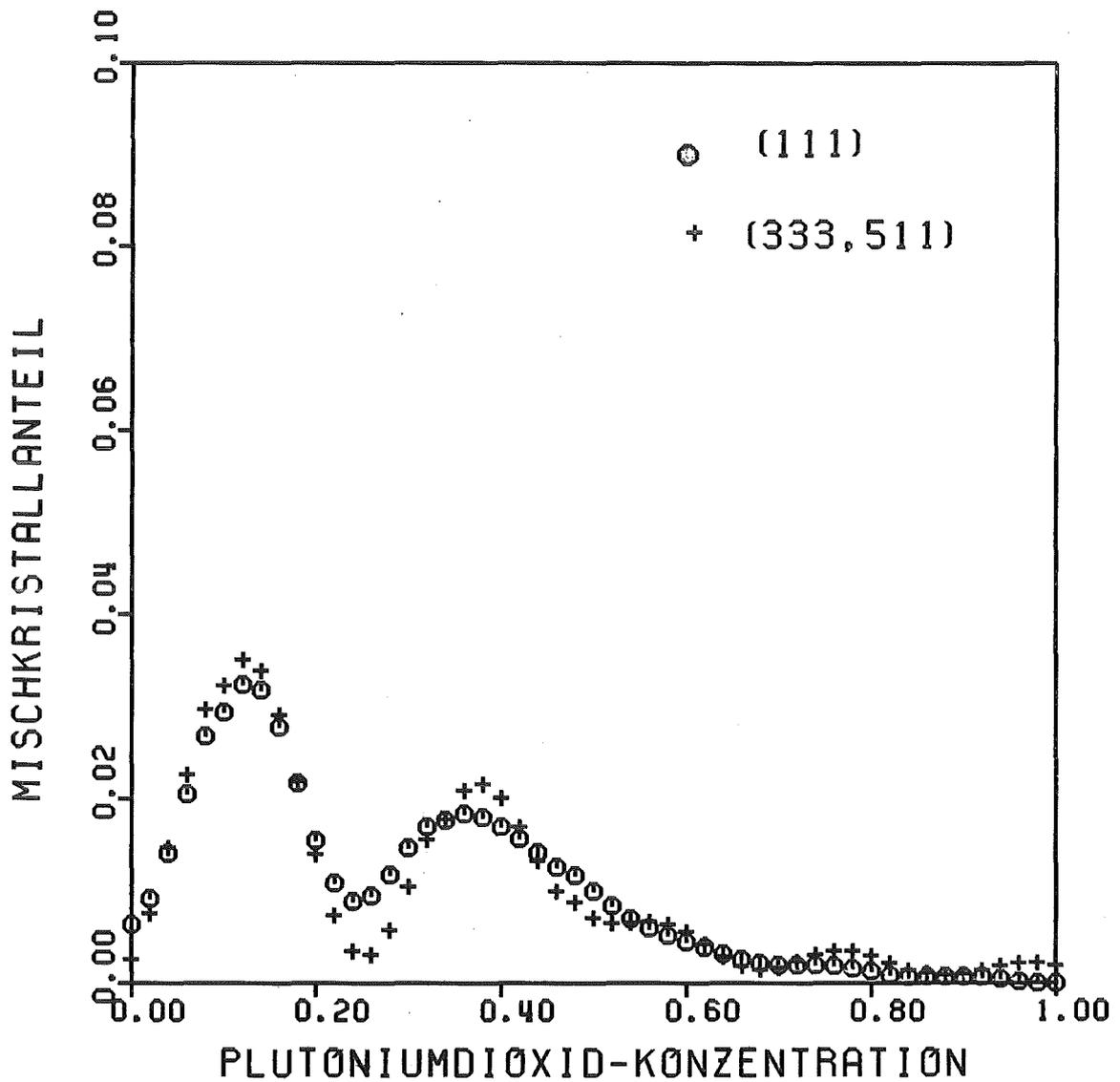


Abb. 13: Häufigkeitsverteilung der Plutoniumdioxid-Konzentration in Probe 1,  $\text{PuO}_2$ -Konzentration (Gew. %) = 27,3

Die Übereinstimmung der Konzentrationsprofile ist als hinreichend gut anzusehen. Der hier vorhandene Unterschied kann man auf unterschiedliche Ursachen zurückführen.

- Erforderliche Untergrundkorrektur des (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofils
- Verschiedene Domänengrößen für (111)- und (333, 511)-Profil
- Abtrennung der instrumentellen Verbreiterung

In 3.3.3 wurde gezeigt, daß durch eine fehlerhafte Abschätzung des diffusen Streuuntergrundes Fehler (Oszillationen) in den Verlauf der Intensitätsverteilung eines physikalischen Beugungsprofils eingebracht werden können. Deshalb hängen die Auswertungsergebnisse - Domänengröße und  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung - sehr stark von der Untergrundkorrektur ab.

Der Unterschied zwischen den in Abb. 13 dargestellten Konzentrationsverteilungen kann aufgrund einer ungeeigneten Trennung der instrumentellen Verbreiterung vom jeweils (111)- und (333, 511)-Beugungsprofil sein.

In Tabelle 7 sind die bestimmten mittleren Domänengrößen und  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationen für Probe 1 dargestellt.

Tabelle 7: Mittlere Domänengröße und  $\text{PuO}_2$ -Konzentration für Probe 1

Beugungsprofil (hkl)	(111)	(333, 511)
Mittlere Domänengröße (nm)	87	83
Bestimmte mittlere $\text{PuO}_2$ -Konzentration (Gew. %)	25	27
Vorgegebene mittlere $\text{PuO}_2$ -Konzentration (Gew. %)	27,3	27,3

Die berechneten mittleren Domänengrößen stimmen, wie man erkennt, recht gut überein. Aus der Tabelle 7 ist auch zu entnehmen, daß die aus (333, 511)-Profil gewonnene Domänengröße kleiner als die aus (111)-Profil bestimmte Domänengröße. Je kleiner eine Domänengröße ist, um so breiter wird die Domänengrößenfunktion (Gleichung 5.2.7). Da die (111)- und (333, 511)-Profile jeweils mit einer Domänengrößenfunktion  $P_D(\theta)$  entfaltet werden, kann man die Differenz zwischen den in Abb. 13 gezeigten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen auf die dann verschiedenen Domänengrößenfunktionen zurückführen.

Im Verlauf der aus dem (333)- berechneten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung sieht man (Abb. 12) schwache Oszillationen im Konzentrationsbereich zwischen 60% und 100%. Da die Intensität direkt proportional dem Mischkristallanteil  $Z(c)$  (Gleichung 5.2.4) ist, tritt diese Erscheinung wahrscheinlich wegen der oszillierenden Untergrundintensitäten des physikalischen (333)-Profils auf (Abb. 12d). Aufgrund der erforderlichen Untergrundkorrektur in einem gemessenen Profil, können seine Fourierkoeffizienten mit zunehmender Ordnung  $n$  gegen Null oszillierend abfallen. Damit treten Oszillationen der Intensitäten im Verlauf des zurückgerechneten Profils auf. Wegen der Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der Intensitäten werden die Fourierkoeffizienten höherer Ordnung bei der Auswertung des physikalischen Beugungsprofils vernachlässigt (siehe 3.3.3). Eine fehlerhafte Bestimmung der Ordnung für den Abbruch der Fourierreihe verursacht ebenfalls Oszillationen der Intensitäten im zurückgerechneten Beugungsprofil. Da zahlreiche Faktoren zum Auftreten der Oszillationen im Verlauf einer bestimmten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung beitragen, ist eine genaue Aussage über diese Erscheinung sehr schwierig zu machen.

Die Abb. 14 zeigt die  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen für die Probe 2. Die physikalischen (111)- und (333, 511)-Beugungsprofile für diese Probe sind in Abb 15a und 15b dargestellt.

In diesem Falle ist die Mischkristallbildung schon sehr weit fortgeschritten. Die  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung ist annähernd symmetrisch hinsichtlich ihres Maximums. Im Verlauf der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung liegt das Maximum bei der  $\text{PuO}_2$ -Konzentration etwa 0,23 und die vorgegebene mittlere  $\text{PuO}_2$ -Konzentration ( $\bar{C}_0$ ) ist 0,245. Die geringfügige Differenz zwischen den Konzentrationen weist darauf hin, daß die in der Probe 2 vorhandenen Mischkristalle vorwiegend die  $\text{PuO}_2$ -Konzentration zwischen 0,23 - 0,24 haben.

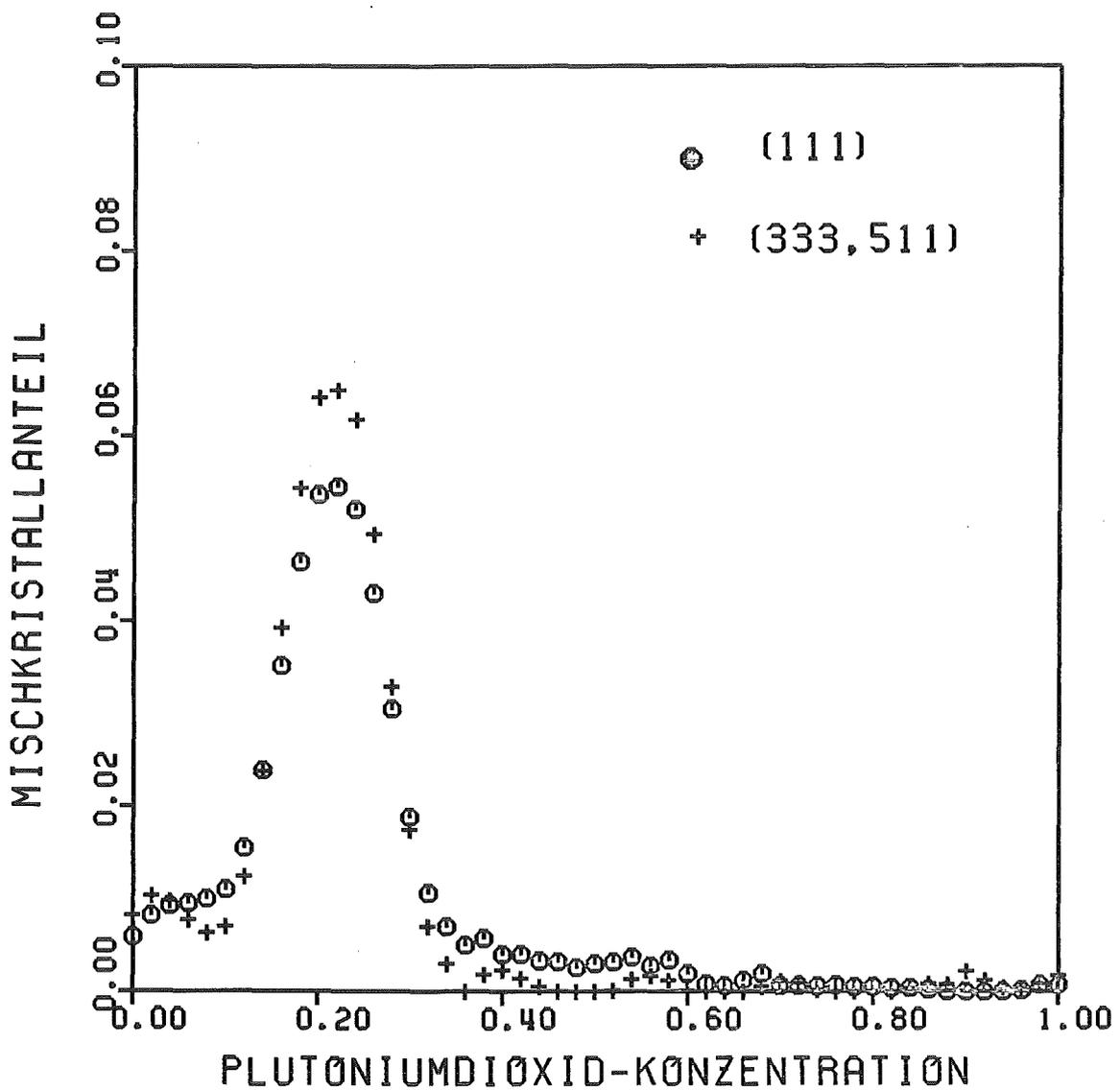


Abb. 14: Mischkristallanteil als Funktion der Plutoniumdioxid-Konzentration in Probe 2,  $\text{PuO}_2$ -Konzentration (Gew. %) = 24,5

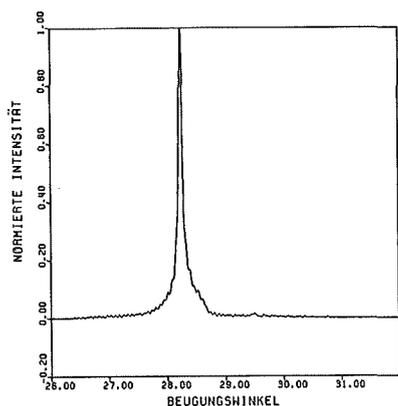


Abb. 15a: Physikalisches (111)-  
Profil

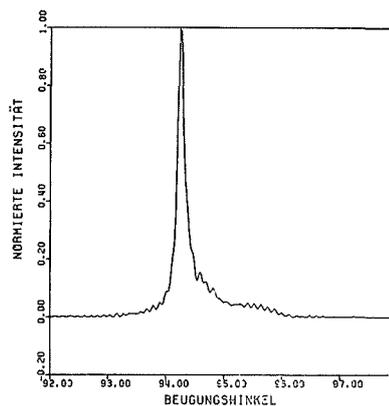


Abb. 15b: Physikalisches  
(333, 511)-Profil

Die Tabelle 8 stellt die mittleren Domänengrößen und  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationen in Probe 2 dar.

Tabelle 8: Mittlere Domänengröße und  $\text{PuO}_2$ -Konzentration der  
Probe 2

Beugungsprofil (hkl)	(111)	(333, 511)
Mittlere Domänengröße (nm)	115	106
Bestimmte mittlere $\text{PuO}_2$ -Konzentration (Gew. %)	26	23
Vorgegebene mittlere $\text{PuO}_2$ -Konzentration	24,5	24,5

In dem erläuterten Verfahren wurde der Einfluß von Gitterverzerrungen auf das gemessene Beugungsprofil nicht berücksichtigt. Dabei wurde angenommen, daß die von Gitterverzerrungen verursachte Linienverbreiterung gegenüber der Verbreiterung infolge der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung wesentlich geringer ist.

Bei dem ersten Beispiel handelt es sich um eine Probe (Probe 1), die einen mangelhaften Homogenisierungszustand aufweist. Deshalb wird die auffallende Verbreiterung des an Probe 1 gemessene Profil vorwiegend von den  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsunterschieden verursacht (Abb. 12c und Abb. 12d). Die Linienverbreiterung infolge Gitterverzerrungen spielt in diesem Falle anscheinend keine Rolle. Im Gegensatz dazu ist das an Probe 2 aufgenommene Beugungsprofil, das im Vergleich zu dem ersten Beispiel wesentlich weniger verbreitert ist. Bei der Probe 2 ist die Vernachlässigung von Gitterverzerrungen fragwürdig, weil die Differenz zwischen den Linienverbreiterungen wegen der Gitterverzerrungen und der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsunterschiede möglicherweise nicht mehr klein sein kann. So würde die getroffene Annahme - Vernachlässigung der Gitterverzerrungen - nicht stimmen. Im nächsten Abschnitt 5.4 wird der Einfluß der Gitterverzerrungen auf ein gemessenes Beugungsprofil eingehend diskutiert.

Mit diesem Verfahren konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, die  $\text{PuO}_2$ - bzw.  $\text{Pu}$ -Konzentrationsverteilung in  $\text{UO}_2$  -  $\text{PuO}_2$ -Proben röntgenographisch zu bestimmen, wenn dem gemessenen Beugungsprofil ein wesentlicher Einfluß von der Domänengröße überlagert ist.

Beim Verlauf einer bestimmten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung kann man vermuten, daß Mischkristallanteile kleiner als 10% vom Maximalanteil unzuverlässig sind. Die Verlässlichkeit der Ergebnisse wird im Kapitel 8 eingehend erörtert.

### 5.3 ZWEITES MODELL: KOHÄRENTE BEREICHE GLEICHER PU-KONZENTRATIONSVERTEILUNG

An der Anwendbarkeit des vorliegenden Modells - Domänen mit gleicher Konzentrationsverteilung - ist zu zweifeln, weil ein zweikomponentiger Mischkristall häufig in der Praxis eine makroskopische Änderung der Konzentration des Zusatzelements aufweist. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß die Konzentrationsunterschiede nur in den Domänen, deren Größen üblicherweise etwa 200 nm oder kleiner sind, vorliegen. Nach dieser Überlegung stellt sich grundsätzlich die Frage, ob es wirklich Proben geben kann, deren Struktur die Annahmen dieses Modells erfüllen. Dieses Modell kann jedoch stimmen, wenn eine fast vollständige Homogenisierung in der Probe stattgefunden hat. Nach Mittemeijer und Delhez /30/ können die Kontaktstoffe Au-Pt, die mit der Methode von Kulifay /127/ hergestellt werden, Konzentrationsunterschiede nur innerhalb der Domänen aufweisen. Nach Moss u.a. /128/ sind signifikante Konzentrationsunterschiede in makroskopischen Bereichen dieser Proben nicht zu erwarten.

Bei metallographischen Untersuchungen in  $(U, Pu)O_2$ -Proben war zu sehen, daß die Konzentrationsunterschiede in makroskopischen Bereichen vorliegen. Auf Grund des dann nicht zutreffenden Strukturmodells wird dieses Verfahren auf  $UO_2$ - $PuO_2$ -Proben nicht angewandt.

Unter Berücksichtigung dieses Modells haben Wagendristel u.a. /27/ ein Verfahren zur Ermittlung der Häufigkeitsverteilung der Elementarzellen bestimmter Konzentration entwickelt. Die erarbeitete Theorie stützt sich im wesentlichen auf die Ansätze von Warren und Averbach /28/. Dabei wurde angenommen, daß die in einem Kristallgemisch vorhandenen Domänen die gleiche Konzentrationsverteilung haben. Wagendristel und Mitarbeiter, haben dieses Verfahren zur Beschreibung der Homo-

genisierung von Cu-Ni-Sinterkörpern verwendet. Dabei wurde der Einfluß von Gitterverzerrungen auf das experimentell erhaltene Beugungsprofil nicht berücksichtigt. Da dieses Verfahren in der Literatur /6, 129, 130/ oft erwähnt wurde, soll es in der Folge kurz beschrieben werden. Die aus dem physikalischen Beugungsprofil bestimmten Fourierkoeffizienten  $F_r(n)$  und  $F_i(n)$  werden durch

$$F_r(n) = A^T(n) \cdot F_r^K(n) \quad (5.3.1)$$

$$F_i(n) = A^T(n) \cdot F_i^K(n) \quad (5.3.2)$$

$$A^T(n) = 1 - \frac{n}{\bar{N}_3}$$

$$F_r^K(n) = \int_0^1 Z(c) \cdot \cos(2\pi n c \Delta H) dc$$

$$F_i^K(n) = \int_0^1 Z(c) \cdot \sin(2\pi n c \Delta H) dc$$

ausgedrückt. Dabei bedeuten:

$\bar{N}_3$  = Domänengröße

n = Ordnung des Fourierkoeffizienten

H = Ordnung des untersuchten Profils

Z(c) = Häufigkeitsverteilung der Elementarzellen als Funktion der Konzentration c des Zusatzelements

Für einen AB-Mischkristall gilt:

$$\Delta = \frac{a_B - a_A}{a_A}$$

$a_A$  bzw.  $a_B$  ist der Gitterparameter für das A- bzw. B-Element.

Die Ermittlung der Konzentrationsverteilung  $Z(c)$  ergibt sich aus

$$Z(c) = \sum_{n=0}^{\bar{N}_3-1} \{F_r^K(n) \cdot \cos(2\pi n c \Delta H) + F_i^K(n) \cdot \sin(2\pi n c \Delta H)\}$$

Wie aus den Gleichungen (5.3.1) und (5.3.2) zu ersehen ist, reduziert sich das Problem auf die Trennung der Fourierkoeffizienten. Wagendristel u.a. /27/ erläuterten unterschiedliche Möglichkeiten zur Trennung der Koeffizienten. Die Auswertung der linienverbreiternden Einflüsse - Kohärenzlänge und Konzentrationsverteilung - kann im einfachsten Fall mit einem interativen Verfahren durchgeführt werden. Für einen gegebenen Wert von  $\bar{N}_3$  können die Koeffizienten  $F_r^K(n)$  bzw.  $F_i^K(n)$  und damit  $Z(c)$  berechnet werden. So wird  $\bar{N}_3$  (in Einheiten von  $n$ ) solange variiert, bis der Unterschied zwischen berechneter und vorgegebener mittlerer Konzentration minimal ist. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist stark eingeschränkt, weil die zu untersuchenden Proben keine makroskopischen Konzentrationsunterschiede aufweisen sollen.

#### 5.4 DRITTES MODELL: DOMÄNEN KONSTANTER PLUTONIUM-KONZENTRATION UNTER ZUSÄTZLICHER BERÜCKSICHTIGUNG DER GITTERVERZERRUNG

Im vorliegenden Abschnitt wird ein Verfahren dargestellt, daß die Ermittlung von Domänengröße, Gitterverzerrung und  $\text{PuO}_2$  bzw. Pu-Konzentrationsverteilung in  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ -Präparaten gestattet. Dabei wird angenommen, daß die Domänen konstante Plutonium-Konzentration haben. Außerdem wird der Einfluß der von Gitterverzerrungen verursachten Linienverbreiterung auf das experimentell erhaltene Beugungsprofil berücksichtigt.

Dem von der Apparatefunktion befreiten Beugungsprofil, das an einem Kristallgemisch gemessen wurde, ist stets der Einfluß von der Domänengröße, der Gitterverzerrung und dem Konzentrationsprofil überlagert. Jeder Einfluß ist durch eigene Funktion darstellbar, deren Faltung das physikalische Beugungsprofil ergibt. Nach dem Faltungssatz wird die Faltung zweier Funktionen auf das Produkt der korrespondierenden Transformierten abgebildet. Hieraus folgt dann

$$A(n) = A^T(n) \cdot A^V(n) \cdot A^K(n) \quad (5.4.1)$$

Dabei bedeuten:

$A(n)$	= Fourierkoeffizient des physikalischen Profils
$A^T(n)$	= Fourierkoeffizient der Domänengrößenfunktion
$A^V(n)$	= Fourierkoeffizient der Gitterverzerrungsfunktion
$A^K(n)$	= Fourierkoeffizient des Konzentrationsprofils
$n$	= Ordnung des Fourierkoeffizienten in der Fourierreihe

Nach Warren und Averbach /28/ wird die Transformierte einer Gitterverzerrungsfunktion durch

$$A^V(n) = \exp(2\pi i n H \bar{e}_n) \quad (5.4.2)$$

gegeben.  $H$  ist die Ordnung des untersuchten Beugungsprofils (siehe 4.2).  $\bar{e}_n$  ist die mittlere Gitterdehnung als Funktion der Ordnung  $n$ . Die Berechnung von  $\bar{e}_n$  liefert eine Beschreibung des Verlaufes der Gitterdehnungen innerhalb einer Domäne. Mit Zunahme der Ordnung  $n$  strebt  $\bar{e}_n$  häufig gegen Null. Dabei wird angenommen, daß jede Domäne gleiche Gitterdehnungsverteilung hat.

In dem Bereich zwischen den Braggwinkeln  $\theta_{\text{UO}_2}$  und  $\theta_{\text{PuO}_2}$  für Uran- und Plutoniumdioxid gilt die Beziehung (siehe 5.2)

$$I(\theta, c) = K \cdot K(\theta_0, \bar{c}_0) \cdot Z(c) \quad (5.4.3)$$

$$K = P_0 \cdot r_e^2 \cdot \lambda^3 \cdot p/32\pi D$$

$$K(\theta_0, \bar{c}_0) = LP(\theta_0) \cdot F^2(\theta_0, \bar{c}_0) \cdot A(\mu(\bar{c}_0)) \cdot \frac{1}{V^2(\bar{c}_0)}$$

In diesem Ausdruck sind:

- $I(\theta, c)$  = Intensität eines Beugungsprofils am Beugungswinkel  $\theta$
- $P_0$  = Intensität der Primärstrahlung
- $r_e$  = Klassischer Elektronenradius
- $D$  = Diffraktometerradius
- $\lambda$  = Röntgenwellenlänge
- $\bar{c}_0$  = Mittlere  $\text{PuO}_2$ -Konzentration in der untersuchten Probe
- $\theta_0$  = Beugungswinkel am Schwerpunkt des Profils

- $LP(\theta_0)$  = Lorentz-Polarisationsfaktor bezüglich  $\theta_0$   
 $F(\theta_0, \bar{c})$  = Strukturamplitude für den Winkel  $\theta_0$  und die  $PuO_2$ -Konzentration  $\bar{c}_0$   
 $A(\mu(\bar{c}_0))$  = Absorptionsfaktor der Probe, die den linearen Absorptionskoeffizient  $\mu(\bar{c}_0)$  hat  
 $V(\bar{c}_0)$  = Volumen einer Elementarzelle mit der  $PuO_2$ -Konzentration  $\bar{c}_0$   
 $Z(c)$  = Häufigkeitswert der Elementarzellen mit der  $PuO_2$ -Konzentration  $c$  (Mischkristallanteil)  
 $c$  =  $PuO_2$ -Konzentration (Gew. %)  
 $\theta$  = Beugungswinkel aus dem Meßintervall des untersuchten Profils.  $\theta_1$  bzw.  $\theta_2$  ist der Anfangs- bzw. Endwinkel des Intervalls;  $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$ .

Im Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, daß der Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel  $\theta$  und dem Konzentrationswert  $c$  innerhalb des Winkelintervalls  $[\theta_{UO_2}, \theta_{PuO_2}]$  durch

$$\theta = \theta_{UO_2} + c \cdot (\theta_{PuO_2} - \theta_{UO_2}) \quad (5.4.4)$$

approximiert werden kann.

Die Randbedingung zur Bestimmung der  $PuO_2$ -Konzentrationsverteilung wird aufgrund der Gleichung (5.4.3) durch

$$Z(c) \begin{cases} = Z(c) & 0 \leq c \leq 1 \\ = 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Fourierkoeffizienten der Funktion, die nur im Winkelintervall  $[\theta_{UO_2}, \theta_{PuO_2}]$  wesentlich verschieden von Null ist, wird durch

$$A^K(n) = \int_{\theta_{UO_2}}^{\theta_{PuO_2}} I(\theta, c) \cdot \exp [2\pi i n h(\theta)] d\theta \quad (5.4.5)$$

gegeben. Für die Variable  $h(\theta)$  gilt

$$h(\theta) = \frac{2}{\lambda} \cdot m \cdot (\sin \theta - \sin \theta_U) \quad (5.4.6)$$

$\theta_U$  ist der Winkel am Ursprung der Fourierreihe und  $m$  der Gitterparameter senkrecht zur untersuchten Netzebene (siehe 4.2). Nach Wagner /58/ kann die Variable  $h(\theta)$  für  $\theta \leq 60^\circ$  in erster Näherung durch

$$h(\theta) = \frac{2}{\lambda} \cdot m \cdot \cos \theta_U \cdot (\theta - \theta_U) \quad (5.4.7)$$

bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichung (5.4.4) erhält man aus (5.4.7) eine dann von der Konzentration  $c$  abhängige Variable

$$h(c) = \frac{2}{\lambda} \cdot m \cdot \cos \theta_U \cdot [\theta_{UO_2} + c \cdot (\theta_{PuO_2} - \theta_{UO_2}) - \theta_U] \quad (5.4.8)$$

Diese Beziehung gilt natürlich nur für das Winkelintervall  $[\theta_{UO_2}, \theta_{PuO_2}]$ . Hierbei wird folgende Abkürzung eingeführt:

$$P = \theta_{PuO_2} - \theta_{UO_2}$$

$$M = \frac{2}{\lambda} \cdot m \cdot \cos \theta_U$$

$$S = \theta_{UO_2} - \theta_U$$

Aus der Gleichung ergibt sich dann

$$h(c) = M \cdot (S + P \cdot c) \quad (5.4.9)$$

Entsprechend den Beziehungen (5.4.3), (5.4.5) und (5.4.9) resultiert für die Fourierkoeffizienten  $A^K(n)$

$$A^K(n) = K \cdot K(\theta_0, \bar{c}_0) \cdot \int_0^1 Z(c) \cdot \exp [2\pi i n h(c)] \cdot P \cdot dc$$

Wenn das experimentell erhaltene Beugungsprofil mit den Faktoren  $K$  und  $K(\theta_0, \bar{c}_0)$  korrigiert wird, ergibt sich

$$A^K(n) = \int_0^1 Z(c) \cdot \exp [2\pi i n h(c)] \cdot P \cdot dc \quad (5.4.10)$$

Aus den Koeffizienten  $A^K(n)$  kann anschließend die  $\text{PuO}_2$ - bzw. Pu-Konzentrationsverteilung  $Z(c)$  durch

$$Z(c) = (1/P) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \{ F_r^K(n) \cdot \cos [2\pi n h(c)] + F_i^K(n) \cdot \sin [2\pi n h(c)] \}$$

ermittelt werden.  $F_r^K(n)$  bzw.  $F_i^K(n)$  ist der Real- bzw. Imaginärteil der Fourierkoeffizienten  $A^K(n)$ . Die kontinuierliche Funktion  $Z(c)$  in (5.4.10) wurde durch einzelne diskrete Punkte angenähert. Unter dieser Voraussetzung ist ein  $Z(c_i)$ -Wert der Anteil von Mischkristallen im Konzentrationsbereich zwischen  $c_i$  und  $c_{i+1}$ . In dieser Arbeit wurde ein Konzentrationsintervall  $\Delta c = c_{i+1} - c_i = 0,01$  berücksichtigt (siehe 5.2).

Nach der von Warren und Averbach /28/ entwickelten Theorie ist die Fouriertransformierte einer Domänengrößenfunktion durch

$$A^T(n) = 1 - \frac{n}{\bar{N}_3} \quad (5.4.11)$$

definiert (siehe in 4.2).  $\bar{N}_3$  ist die mittlere Domänengröße (in Einheiten von der Ordnung  $n$ ).  $n$  ist die Ordnung eines Fourierkoeffizienten in der Fourierreihe. Die Anwendbarkeit dieser Funktion ist jedoch stark eingeschränkt, weil sie nur für kleine Werte von  $n$  gilt /107/. Außerdem wird  $A^T(n) = 0$  für  $n > \bar{N}_3$  be-

rücksichtigt /28/. Dies weist darauf hin, daß eine vollständige Synthese von  $Z(c)$  in der Gleichung (5.4.11) nicht möglich ist. Bei  $n = \bar{N}_3$  geschieht ein Abbruch der Fourierreihe, d.h.  $A^T(n) = 0$ . Entsprechend der Gleichung (5.4.1) werden  $A^K(n)$  sowie  $A^V(n)$  auf Null gesetzt, wenn  $A^T(n) = 0$  ist. In 5.2 wurde festgestellt, daß  $\bar{N}_3$  üblicherweise größer als 80 ist. Damit liegt eine ausreichende Anzahl von Koeffizienten, d.h.  $n = 1$  bis 80, zur Ermittlung des Konzentrationsprofils  $Z(c)$  vor. Die Fourierkoeffizienten  $A^K(n)$  höherer Ordnung sind häufig Null, so daß sie keinen Einfluß auf die Bestimmung des Konzentrationsprofils haben können.

Alexander /54/ hat durch experimentelle Untersuchung beobachtet, daß der Einfluß der Domänengröße auf das Beugungsprofil durch eine Cauchy-Funktion beschrieben werden kann. Nach dieser Betrachtung verwendeten Delhez u.a. /65/ als Fouriertransformierte einer Domänengrößenfunktion folgende Beziehung

$$A^T(n) = \exp \left( - n/\bar{N}_3 \right) \quad (5.4.12)$$

Im Hinblick auf die Beziehung (5.4.11) sollte die Funktion der Koeffizienten  $A^T(n)$  gegen  $n$  in der Nähe von  $n = 0$  linear von  $n$  abhängig sein. In praxi werden aber Abweichungen von dieser Gerade für größere Werte von  $n$  beobachtet. Die Beziehung (5.4.11) bedeutet physikalisch, daß die Domänen in Säulen gleicher Länge unterteilt sind. Delhez u.a. /65/ haben gezeigt, daß die Gleichung (5.4.12) eine bessere Beschreibung der Domänengrößenfunktion gibt. Darüber hinaus gilt sie auch für größere Werte von  $n$ . Aus diesen Gründen wird die Beziehung (5.4.12) hier angewandt, um die Fourierkoeffizienten  $A^T(n)$  und somit  $\bar{N}_3$  zu bestimmen.

Im folgenden wird vorausgesetzt, daß die linienverbreiternden Faktoren der (111)- und (333, 511)-Beugungsprofile übereinstimmen. Dies bedeutet, daß die physikalischen Einflüsse -

Domänengröße, Gitterverzerrungen und  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung - unabhängig von der Meßrichtung sind. Nach dieser Überlegung können die physikalischen Parameter, die aus dem (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil ermittelt werden, einander gegenübergestellt werden.

Da die Verteilungsfunktion der Gitterdehnungen innerhalb einer Domäne im allgemeinen symmetrisch zu dem minimalen Wert von  $e_n$  verläuft, positive und negative Verzerrungen also etwa gleich auftreten, können die Fourierkoeffizienten der Gitterverzerrungsfunktion /27/ durch

$$F_r^V(n) = F_i^V(n) = \cos(2\pi n H \bar{e}_n) \quad (5.4.13)$$

approximiert werden. Nach dieser Voraussetzung ist der Imaginärteil des Fourierkoeffizienten  $A(n)$  durch

$$F_i(n) = A^T(n) \cdot \cos(2\pi n H \bar{e}_n) \cdot \int_0^1 Z(c) \cdot P \cdot \sin[2\pi n h(c)] \cdot dc \quad (5.4.14)$$

gegeben.

Aufgrund der Kleinheit von  $h(c)$  in der Gleichung (5.4.14) kann die Funktion  $\sin[2\pi n h(c)]$  durch ihr Argument  $[2\pi n h(c)]$  ersetzt werden. Die Anwendung der Gleichung (5.4.14) für zwei Beugungsprofile, die an derselben Probe gemessen wurden, führt zu

$$\frac{F_{i,1}}{F_{i,2}} = \frac{\cos(2\pi n H_1 \bar{e}_n)}{\cos(2\pi n H_2 \bar{e}_n)} \cdot B \quad (5.4.15)$$

$$B = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{(P_1 \cdot \bar{c} + S_1)}{(P_2 \cdot \bar{c} + S_2)}$$

Die beiden Indizes 1 und 2 bedeuten hier die (111)- und (333, 511)-Beugungsprofile  $F_{i,1}$  bzw.  $F_{i,2}$  ist der Imaginärteil der korrespondierenden Fourierkoeffizienten  $A_1(n)$  bzw.  $A_2(n)$ .  $H_1$  bzw.  $H_2$  ist die

Ordnung des (111)- bzw. (333, 511)-Profils. Mit Hilfe von der Potenzreihenentwicklung der Cosinus-Funktion in (5.4.15), wobei für kleine Werte von  $n$  erlaubt wird,

$$\cos(2\pi n H \bar{e}_n) \approx 1 - 2\pi n^2 H^2 \bar{e}_n^2$$

Erhält man aus der Gleichung (5.4.15)

$$\bar{e}_n^2 = \frac{B \cdot F_{i,2}(n) - F_{i,1}(n)}{2\pi^2 n^2 \cdot (F_{i,2}(n) \cdot B \cdot H_1^2 - F_{i,1}(n) \cdot H_2^2)} \quad (5.4.16)$$

Die Koeffizienten  $F_r^V(n)$  bzw.  $F_i^V(n)$  werden dann mit der Gleichung (5.4.13) berechnet.

Die Trennung des Gitterverzerrungseinflusses vom physikalischen Beugungsprofil wird durch

$$C_r(n) = F_r(n) / F_r^V(n)$$

$$C_i(n) = F_i(n) / F_i^V(n)$$

durchgeführt.  $C_r(n)$  bzw.  $C_i(n)$  ist der Real- bzw. Imaginärteil der Fourierkoeffizienten des von der Gitterverzerrungsfunktion getrennten Profils. Für die neuen Koeffizienten resultieren schließlich folgende Beziehungen:

$$C_r(n) = A^T(n) \cdot \int_0^1 Z(c) \cdot \cos[2\pi n h(c)] \cdot P \cdot dc \quad (5.4.17)$$

$$C_i(n) = A^T(n) \cdot \int_0^1 Z(c) \cdot \sin[2\pi n h(c)] \cdot P \cdot dc \quad (5.4.18)$$

Im Hinblick auf die Gleichungen (5.4.17) und (5.4.18) kann man feststellen, daß das Problem sich auf die Bestimmung von  $A^T(n)$  bzw.  $\bar{N}_3$  rediziert. Ist  $A^T(n)$  bestimmbar, sind daher  $A^K(n)$  sowie auch  $Z(c)$  zu ermitteln.

Falls die Gleichung (5.4.11) als die Fouriertransformierte der Domänengrößenfunktion angenommen wird, ergibt sich für  $n \rightarrow 0$

$$\left[ \frac{d C_r(n)}{dn} \right]_{n=0} = - \frac{1}{\bar{N}_3}$$

In der Praxis sind die Fourierkoeffizienten kleiner Ordnung infolge der Untergrundkorrektur des gemessenen Profils mit großen Fehlern behaftet. Ein Fehler von etwa 1% in  $C_r(n)$  liefert um Größenordnung falsche Werte für  $\bar{N}_3$ . Deswegen wird diese Möglichkeit zur Trennung der Fourierkoeffizienten in den Gleichungen (5.4.17) und (5.4.18) hier nicht betrachtet.

Eine weitere Möglichkeit zur Trennung der Koeffizienten bietet die Verwendung der Nebenbedingung

$$\int_0^1 Z(c) c \, dc / \int_0^1 Z(c) \, dc = \bar{c}_0$$

an.  $\bar{c}_0$  ist der vorgegebene  $\text{PuO}_2$ -Gewichtsanteil in der untersuchten Probe ( $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ ).

Der Wert von  $\bar{N}_3$  (in Einheiten von der Ordnung  $n$ ) wird in den Gleichungen (5.4.17) und (5.4.18) solange variiert, bis der Unterschied zwischen der vorgegebenen und berechneten mittleren  $\text{PuO}_2$ -Konzentration ein Minimum erlangt. In der Folge wird ein vereinfachtes Ablaufschema zur Bestimmung von  $\bar{N}_3$  und  $Z(c)$  dargestellt.

Berechnung von  $A^T(n)$  für einen gegebenen Wert von  $\bar{N}_3$

$$A^T(n) = \exp(-n / \bar{N}_3)$$

---

Bestimmung der Koeffizienten des Konzentrationsprofils

$$F_r^K(n) = C_r(n) / A^T(n)$$

$$F_i^K(n) = C_i(n) / A^T(n)$$

---

Ermittlung der Pu-Konzentrationsverteilung ausgehend von den dann bekannten Koeffizienten  $F_r^K(n)$  und  $F_i^K(n)$

$$Z(c) = \sum_{n=0}^{\infty} \{ F_r^K(n) \cdot \cos [2\pi n h(c)] + F_i^K(n) \cdot \sin [2\pi n h(c)] \}$$

---

Berechnung der mittleren  $\text{PuO}_2$ -Konzentration

$$\bar{c}_0 = \frac{\int_0^1 Z(c) \, dc}{\int_0^1 Z(c) \, dc}$$

---

Die gemessenen (111)- und (333, 511)-Beugungsprofile werden zunächst mit den konzentrationsabhängigen Funktionen - Streuvermögen, Absorptionsfaktor und Volumen einer Elementarzelle - sowie auch mit dem Lorentz-Polarisationsfaktor gewichtet. Zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Funktionen wird die vorgegebene mittlere  $\text{PuO}_2$ -Konzentration  $\bar{c}_0$  berücksichtigt. Diese Approximation schränkt die Anwendbarkeit der Methode zur Untersuchung von  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ -Präparaten nicht ein, weil diese Funktionen für reines Urandioxid ( $c = 0$ ) und reines Plutoniumdioxid ( $c = 1$ ) sich weniger als etwa 5% unterscheiden. Dies bedeutet, daß die oben erwähnten, konzentrationsabhängigen Funktionen langsam mit der  $\text{PuO}_2$ -Konzentration variieren. Danach wird die Untergrundkorrektur vorgenommen und der  $K\alpha_2$ -Anteil von der Dublettstrahlung getrennt.

Das mit  $K\alpha_1$ -Röntgenstrahlung aufgenommene Beugungsprofil wird schließlich mit der Apparatfunktion, die durch ein analytisches Verfahren bestimmt wurde, entfaltet. Das zurückbleibende (physikalische) Beugungsprofil enthält Aussage über die physikalischen Parameter des untersuchten Präparates.

Die Abb. 16 zeigt die übereinstimmenden  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen für die Probe 3. Dabei handelt es sich um eine Probe, die einen fast vollständigen Homogenisierungszustand

aufweist. Die aus (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil berechneten Konzentrationsverteilungen sind beinahe symmetrisch hinsichtlich ihres Maximums, das für beide Verteilungen etwa bei der  $\text{PuO}_2$ -Konzentration 0,62 liegt. Die vorgegebene mittlere  $\text{PuO}_2$ -Konzentration beträgt 0,65. Der geringe Unterschied zwischen den  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationen weist darauf hin, daß eine fast vollständige Homogenisierung des untersuchten Präparates stattfand.

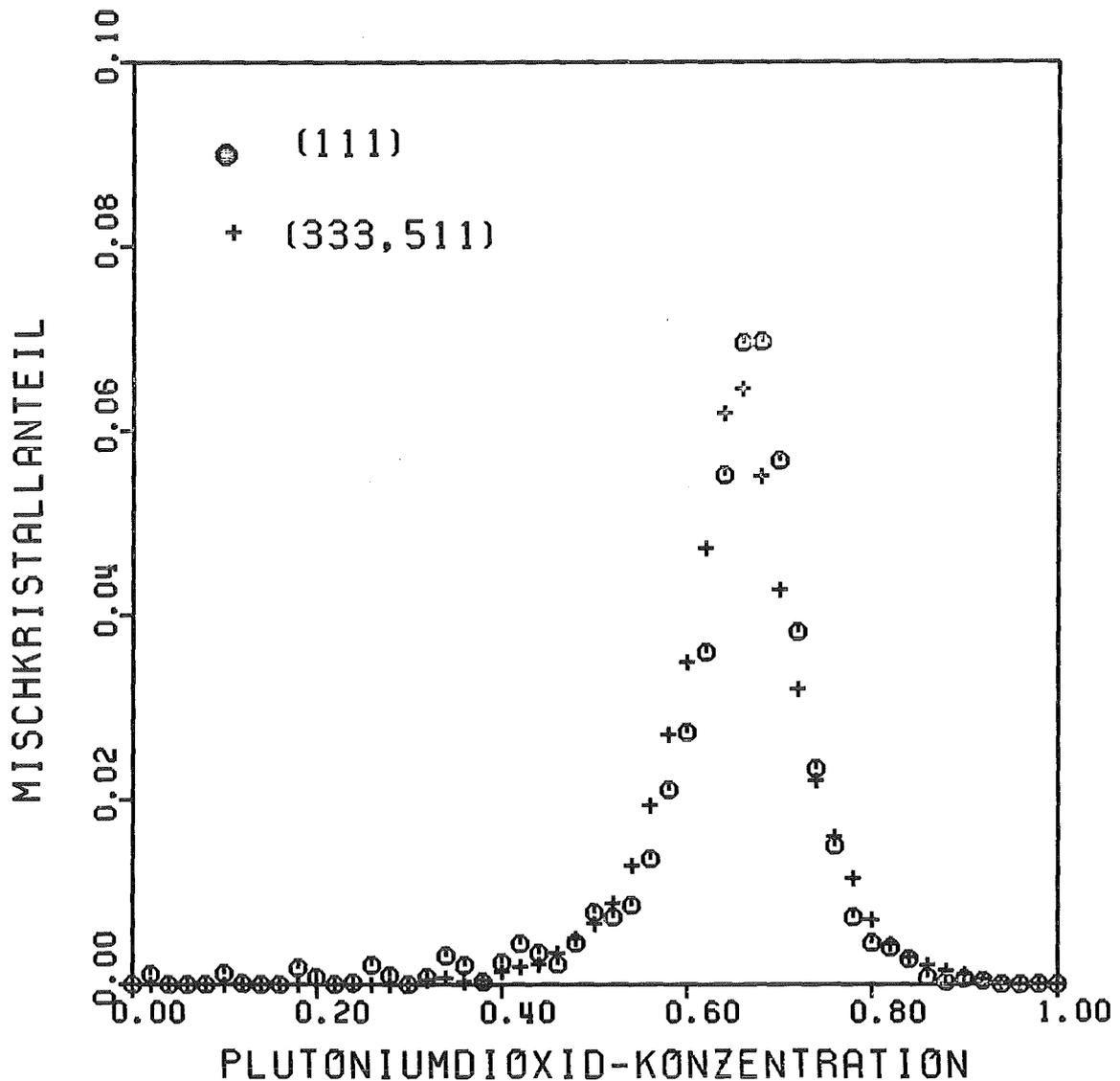


Abb. 16: Mischkristallanteil als Funktion der  $\text{PuO}_2$ -Konzentration in Probe 3,  $\text{PuO}_2$  (Gew. %) = 65

Die aus (111) - bzw. (333, 511)-Profil bestimmten mittleren Domänenengrößen für die Probe 3 sind 187 nm und 179 nm.

Die nach Gleichung (5.4.16) ermittelten mittleren Gitterdehnungen sind in Abb. 17 dargestellt.

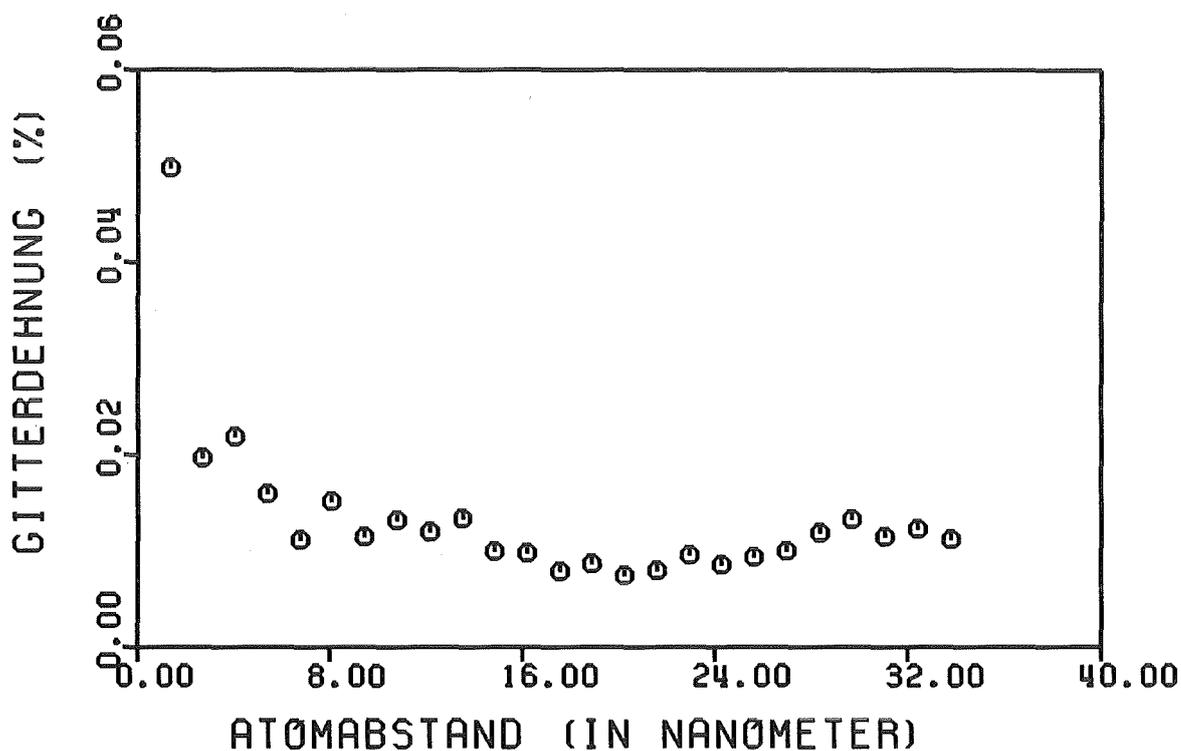


Abb. 17: Gitterdehnungsverteilung innerhalb einer Domäne für die Probe 3

Die mittlere Gitterdehnung nimmt anfänglich stark und dann langsamer mit steigendem Atomabstand ab. Für die Atomabstände größer als etwa 6 nm sind die mittleren Gitterdehnungen annähernd unabhängig vom Atomabstand. Dies weist darauf hin, daß die untersuchte Probe geringe Gitterbaufehler aufweist. Aufgrund der Kleinheit der berechneten mittleren Gitterdehnungen fallen die Fourierkoeffizienten  $A^V(n)$  mit steigender Ordnung  $n$  sehr langsam ab (siehe Gleichung 5.4.2). Damit ist der Einfluß der Gitterverzerrung auf das physikalische Beugungsprofil im vorliegenden Falle fast vernachlässigbar.

Die Abb. 18 stellt die in Probe 4 vorhandenen  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen, die aus (111)- bzw. (333, 511)-Profil berechnet wurden, dar. Wie man erkennt, weist diese Probe einen mangelhaften Homogenisierungszustand auf.

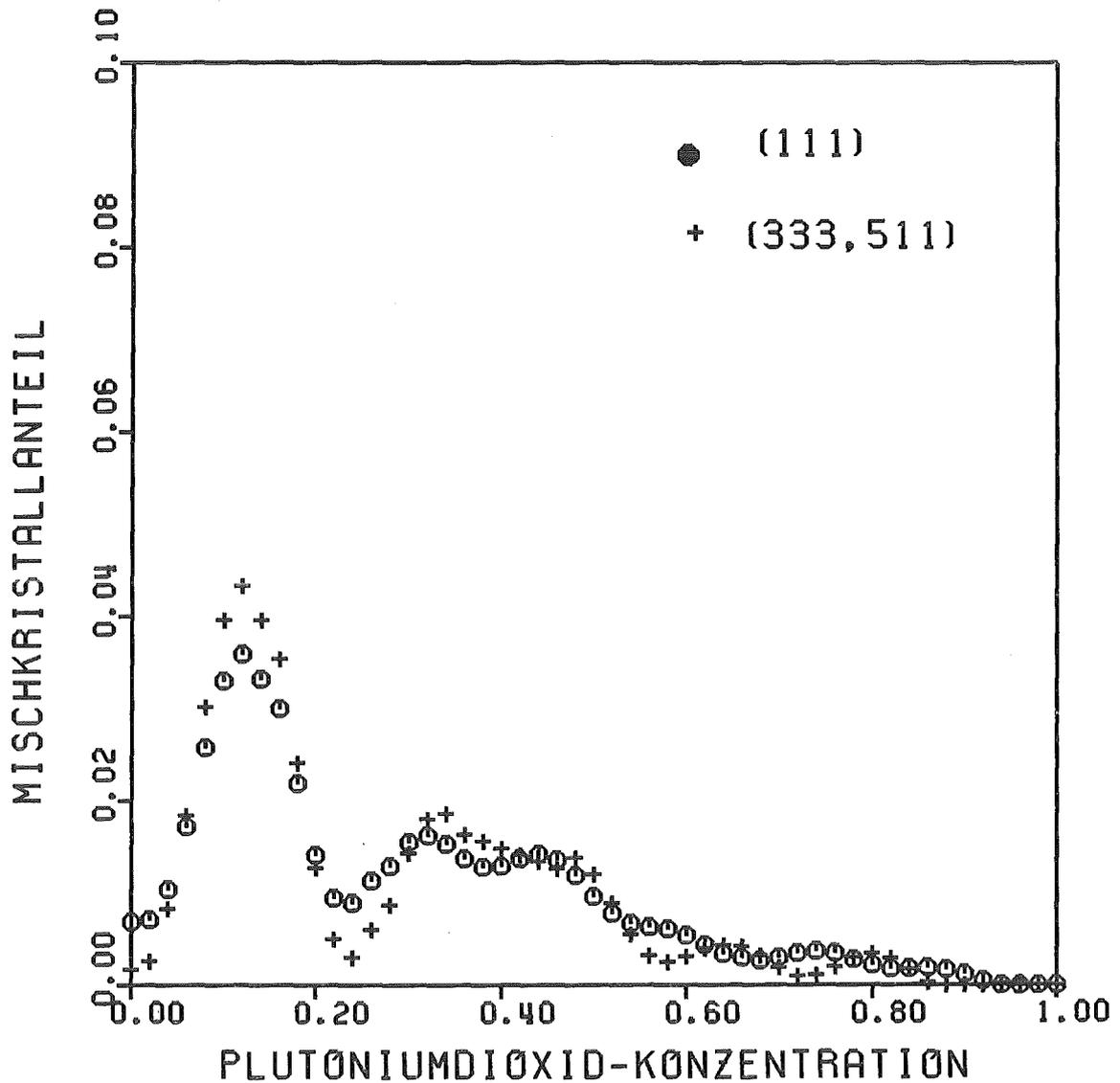


Abb. 18:  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung in Probe 4,  $\text{PuO}_2$   
(Gew. %) = 29,3

Die Übereinstimmung der ermittelten Konzentrationsverteilungen ist als hinreichend gut anzusehen.

Im Konzentrationsbereich zwischen 0,50 und 0,80 treten Oszillationen im Verlauf der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung auf. Im Abschnitt 5.2 wurden bereits die verschiedenen Faktoren, die zum Auftreten dieser Oszillationen beitragen könnten, diskutiert. Neben den in 5.2 erörterten Faktoren trägt das Verhältnis zwischen den Breiten der zu entfaltenden Profile - z.B. physikalisches Profil und Domänengrößenfunktion - auch dazu bei. Für die Trennung der Domänengrößenfunktion von einem physikalischen Beugungsprofil anhand der Fourierentfaltung muß das Profil mindestens 20% breiter als die Funktion sein, um die Amplituden der Oszillationen der Intensitäten im zurückbleibenden Profil minimal zu halten. Je geringer die in einer Probe vorhandene Domänengröße ist, desto breiter wird die entsprechende Domänengrößenfunktion. Die aus (111)- bzw. (333, 511)-Profil berechneten mittleren Domänengrößen für die Probe 4 betragen 79 nm bzw. 75 nm. In diesem Falle kann man annehmen, daß die im Verlauf des Konzentrationsprofils auftretenden Oszillationen teilweise aufgrund der Kleinheit der Domänengröße verursacht werden.

Die nach Gleichung (5.4.16) gewonnenen mittleren Gitterdehnungen gibt die Abb. 19 an. Die mittlere Gitterdehnung nimmt langsam mit wachsender Ordnung ab. Nur für größeren Atomabstand ( $> 20$  nm) wird die Gitterdehnung annähernd konstant, d.h. unabhängig von dem Atomabstand.

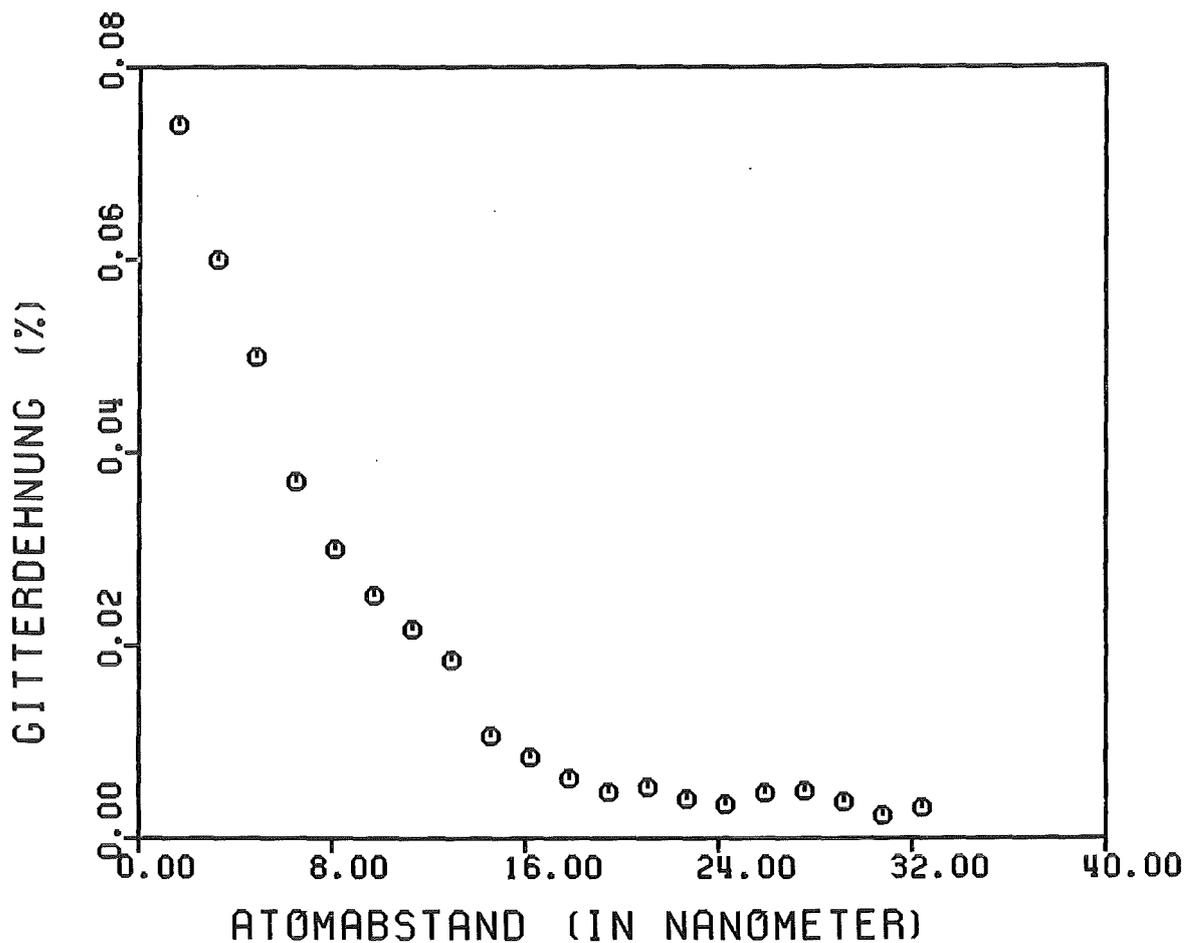


Abb. 19: Gitterdehnungsverteilung innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches für Probe 4

Anschließend wird ein drittes Beispiel für die Bestimmung der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung in  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ -Proben gegeben. Die Abb. 20 zeigt die nach dem vorliegenden Verfahren berechneten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen für die Probe 2. Die Abb. 14 stellt die in Probe 2 vorhandene  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung dar, die mit Hilfe von dem in 5.2 beschriebenen Verfahren bestimmt wurde. Dabei wurde die Linienverbreiterung infolge der Gitterverzerrungen nicht berücksichtigt. Die Auswertung der linienverbreiternden Faktoren des an Probe 2 gemessenen Beugungsprofils anhand des vorliegenden Verfahrens ermöglicht dann den Einfluß der Gitterverzerrung auf die Bestimmung der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung sowie auch der Domänengröße zu beobachten.

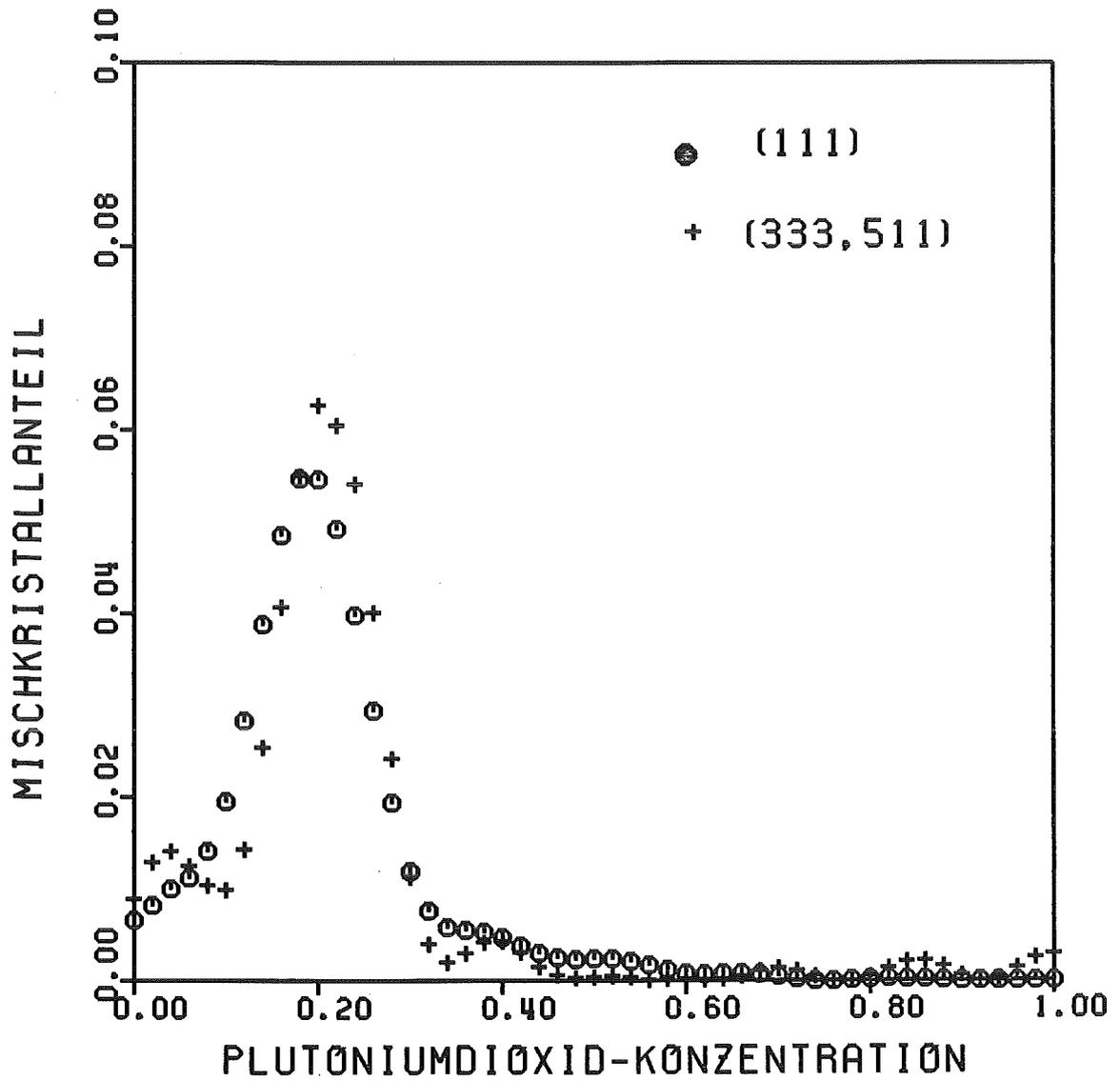


Abb. 20: Die nach dem in 5.4 beschriebenen Verfahren ermittelte  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung in Probe 2,  $\text{PuO}_2$  (Gew. %) = 24,5

Die mit der vorliegenden Methode erhaltenen  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen unterscheiden sich sehr wenig von denen, die mit dem in 5.2 erläuterten Verfahren bestimmt wurden. Daraus kann man schließen, daß die Linienverbreiterung wegen der Gitterverzerrungen in diesem Falle gering ist. In Abb. 21 sind die bestimmten mittleren Gitterdehnungen über den Atomabstand (in Nanometer) aufgetragen.

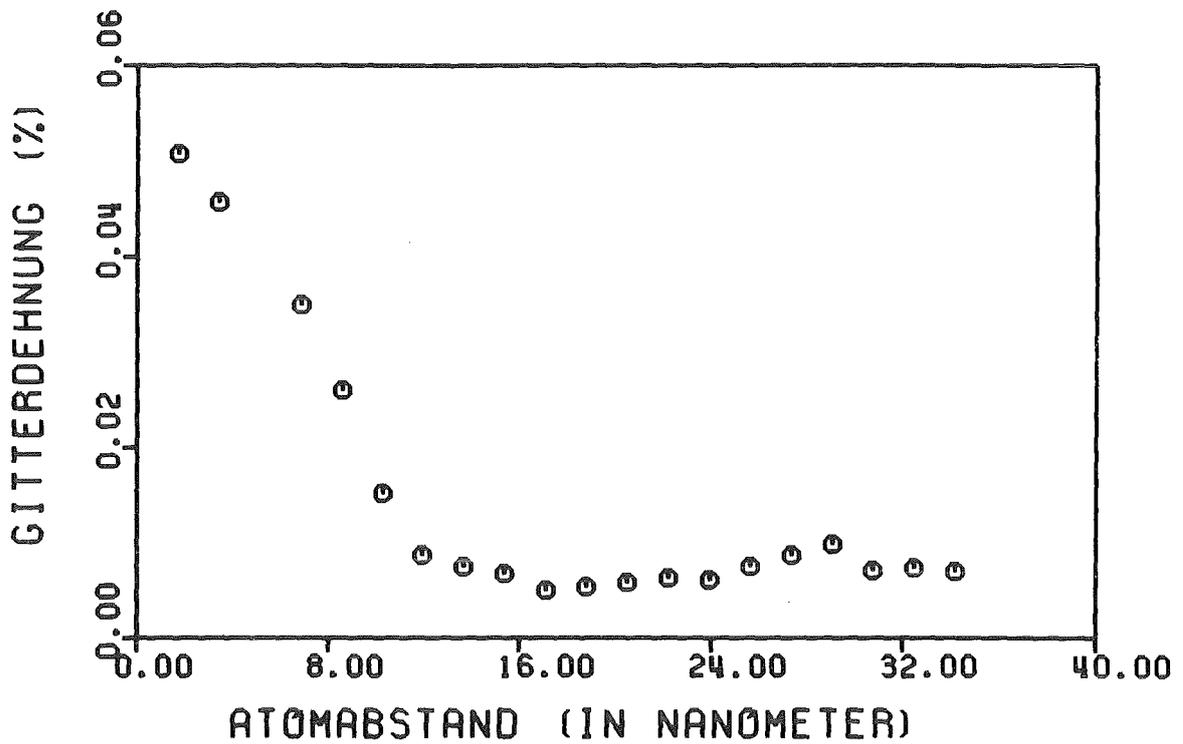


Abb. 21: Mittlere Gitterdehnung als Funktion des Atomabstandes für die Probe 2

Aus Abb. 21 ist deutlich zu sehen, daß für größeren Atomabstand ( $> 10$  nm) die mittlere Gitterdehnung fast seinen minimalen Wert erreicht.

In der Tabelle 9 sind die nach dem in 5.2 bzw. 5.4 gegebenen Verfahren bestimmten mittleren Domänengrößen zusammengestellt.

Tabelle 9: Mittlere Domänengröße für Probe 2

	Domänengröße (Nanometer)	
Beugungsprofil (hkl)	(111)	(333, 511)
nach in 5.2 beschriebener Methode	115	106
nach in 5.4 entwickelten Verfahren	111	100

Der geringe Unterschied zwischen den berechneten Werten ist wahrscheinlich auf die verschiedenen Fouriertransformierten der Domänengrößenfunktion zurückzuführen, da im Abschnitt 5.2 die Gleichung (5.4.11) zur Berechnung der Koeffizienten  $A^T(n)$  verwendet wurde und in 5.4 die Gleichung (5.4.12).

Das hier entwickelte Verfahren gestattet die Bestimmung der  $\text{PuO}_2$ - bzw. Pu-Konzentrationsverteilung in  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ -Mischkristallen unter zusätzlicher Berücksichtigung der von Domänengröße und Gitterverzerrung hervorgerufenen Linienverbreiterung.

Im Hinblick auf die untersuchten Präparate konnte man feststellen, daß der Gitterverzerrungseinfluß auf die Ermittlung der weiteren linienverbreiternden Faktoren geringfügig ist. Die von den Gitterverzerrungen verursachte Linienverbreiterung ist gegenüber der infolge des Auftretens eines Pu-Konzentrationsunterschiedes wesentlich geringer.

## 6. ABSCHÄTZUNG RELATIVER DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

### 6.1 BERECHNUNG DER EFFEKTIVEN KONZENTRATIONSPROFILE

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der aus (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil bestimmten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen bietet die Ermittlung der entsprechenden effektiven Konzentrationsprofile an.

In der Praxis werden die Werte von Mischkristallanteilen  $Z(c)$  auf Eins normiert. Damit ist

$$\int_0^1 Z(c) dc = 1$$

Deshalb kann ausgehend von den bekannten Werten  $Z(c)$  nur eine relative Eindringtiefe berechnet werden. Für die Bestimmung der relativen Eindringtiefe gilt /4/

$$H(c) = \int_0^c Z(c) dc \quad (6.1.1)$$

Diese Funktion gibt die Ausdehnung der mit steigender Konzentration  $c$  aufgereihten Elementarzellen an. Wenn man die Konzentration  $c$  über die Funktion  $H(c)$  (relative Eindringtiefe) aufträgt, erhält man das sogenannte effektive Konzentrationsprofil. So wird für jede  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung ein korrespondierendes effektives Konzentrationsprofil berechnet.

Die Abb. 16 (im Abschnitt 5.4) stellt die aus (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil berechneten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen in Probe 3 dar. Aus den bekannten Mischkristallanteilen konnte die Funktion  $H(c)$  nach Gleichung (6.1.1) für beide  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen ermittelt werden. In Abb. 22 sind die effektiven Konzentrationsprofile angegeben. Im Bereich zwischen  $H(c) = 0,20$  und  $H(c) = 0,05$  erkennt man eine geringfügige Differenz zwischen den Konzentrationsprofilen. Dies kann man auf die

fehlerhaften Werte  $Z(c)$  die im Konzentrationsbereich zwischen  $c = 0,20$  und  $c = 0,50$  vorkommen. zurückführen.

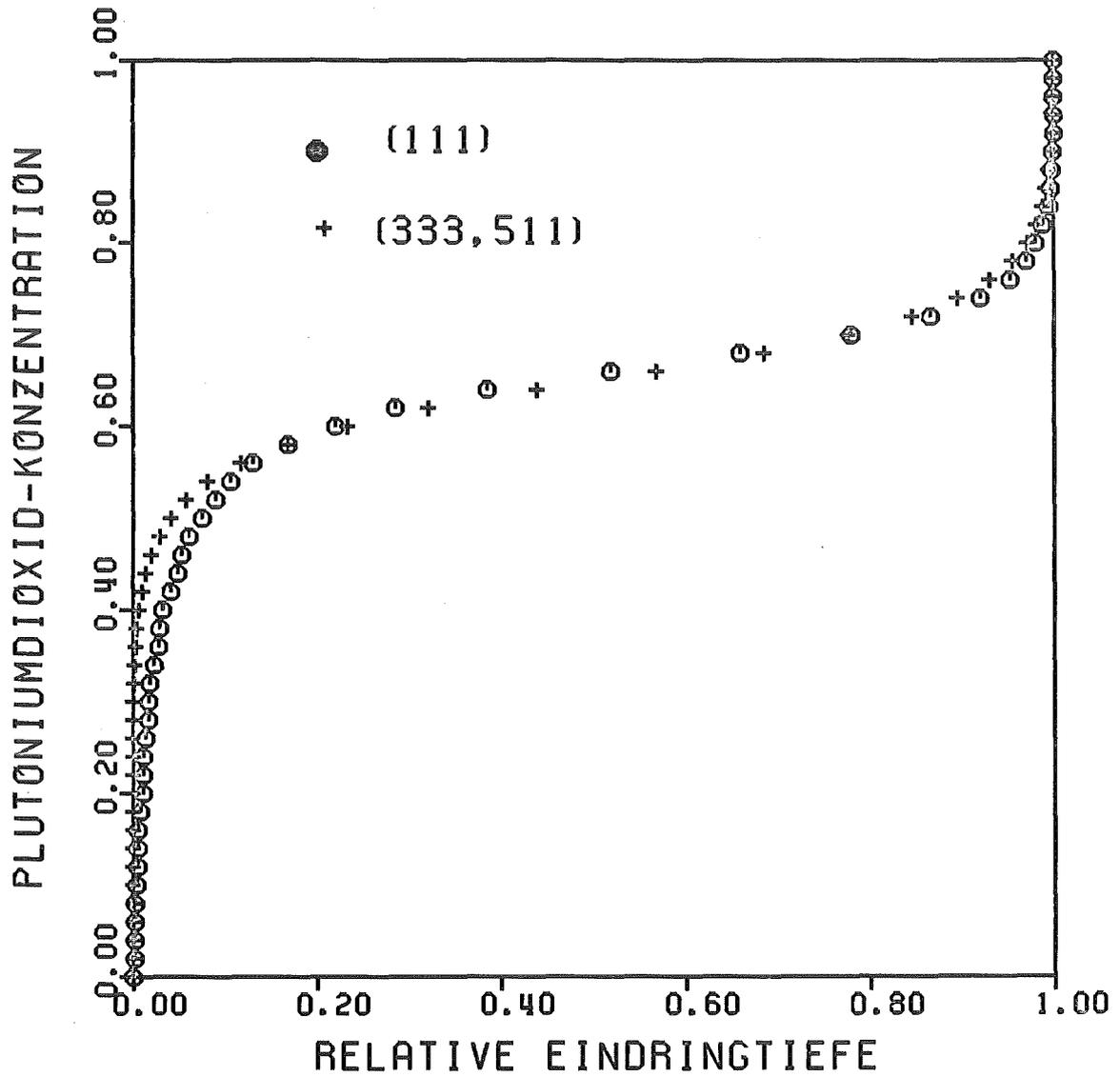


Abb. 22: Effektives Konzentrationsprofil für die Probe 3

Ein weiteres Beispiel für die Bestimmung eines effektiven Konzentrationsprofils (Probe 2) zeigt die Abb.23. Die in Probe 2 vorliegende  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung wurde mit Hilfe vom im 5.4 erläuterten Verfahren bestimmt (siehe Abb. 20). Man sieht hier ebenfalls, daß die aus (111)- bzw. (333, 511)-Profil erhaltenen effektiven Konzentrationsprofile recht gut übereinstimmen.

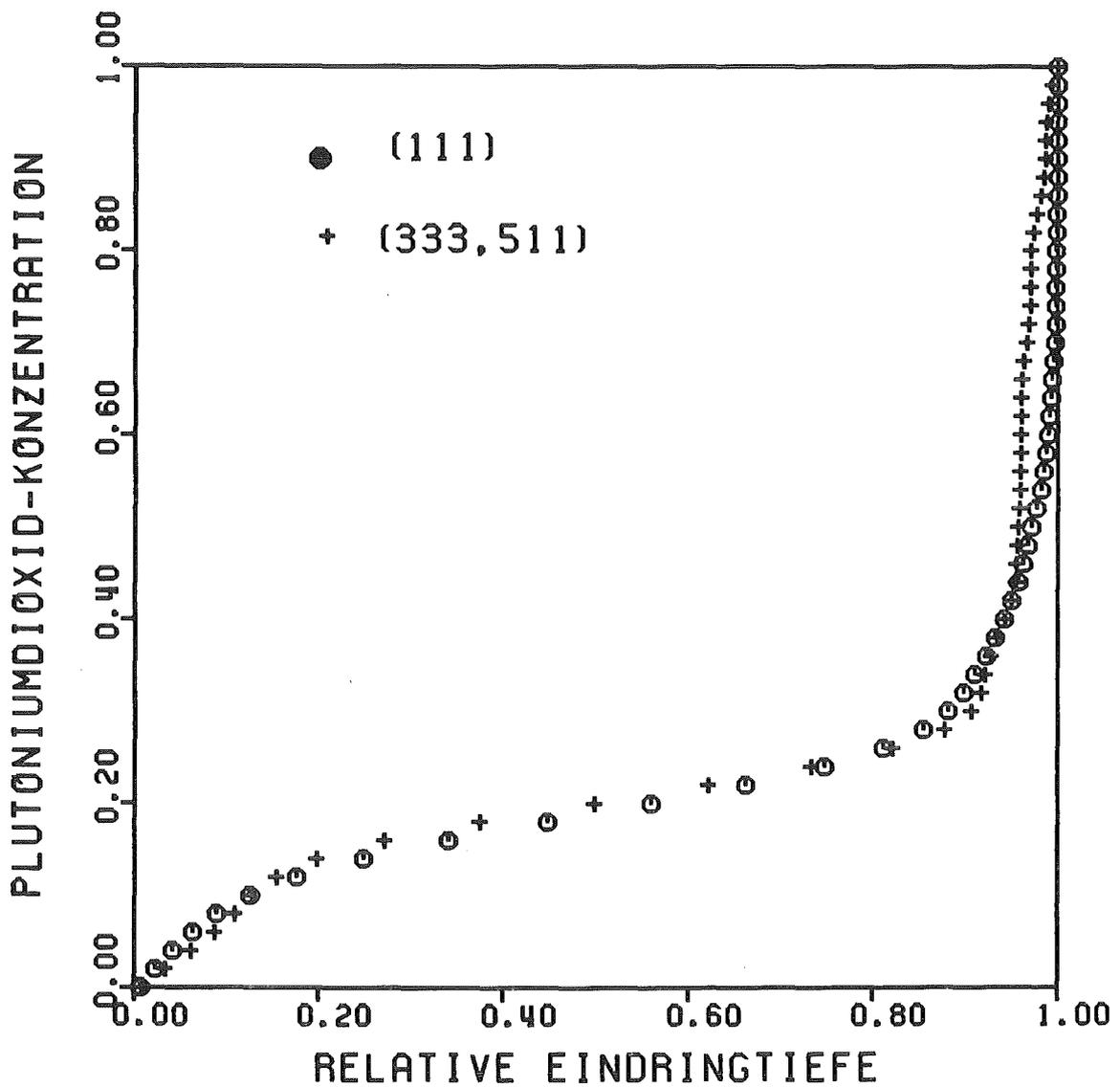


Abb. 23: Effektives Konzentrationsprofil für die Probe 2

Wie man in Abb. 23 sieht, weicht das effektive (111)-Konzentrationsprofil vom (333, 511)-Profil besonders im Bereich zwischen  $H(c) = 0,95$  und  $H(c) = 1,0$  ab. Der Grund dafür sind die fehlerhaften Werte von Mischkristallen  $Z(c)$  im Konzentrationsbereich  $c = 0,80$  und  $c = 1,0$  (siehe Abb. 20).

Durch die Gegenüberstellung der effektiven Konzentrationsprofile konnte man hiermit zeigen, daß die aus (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil gewonnenen  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen hinreichend gut übereinstimmen. Aus diesem Grunde kann man annehmen, daß die getroffenen Voraussetzungen zur Beschreibung der linienverbreiternden Faktoren in guter Näherung stimmen.

## 6.2 BESTIMMUNG RELATIVER DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

Die Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium in Urandioxid werden häufig mit einer Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA-Elektronprobe microanalysis) bestimmt /131/. Dazu wird die Boltzmann-Matano-Methode angewandt /132, 133/. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der Pu-Interdiffusionskoeffizienten, wenn man die Pu-Konzentration über den Abstand  $x$  senkrecht zur Kontaktfläche zwischen  $UO_2$  und  $(U, Pu)O_2$  aufträgt. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 24 gegeben. Der von der Pu-Konzentration abhängige Interdiffusionskoeffizient  $D(c)_{c=c_1}$  wird durch /132/

$$D(c)_{c=c_1} = -\frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{dx}{dc}\right)_{c_1} \cdot \int_0^{c_1} x \, dc \quad (6.2.1)$$

bestimmt.  $t$  ist die Sinterungszeit und  $dx/dc$  der reziproke Wert der Steigung der Tangente im Punkt  $c_1$  der Kurve.  $c_0$  ist die Konzentration für  $dc/dx = 0$

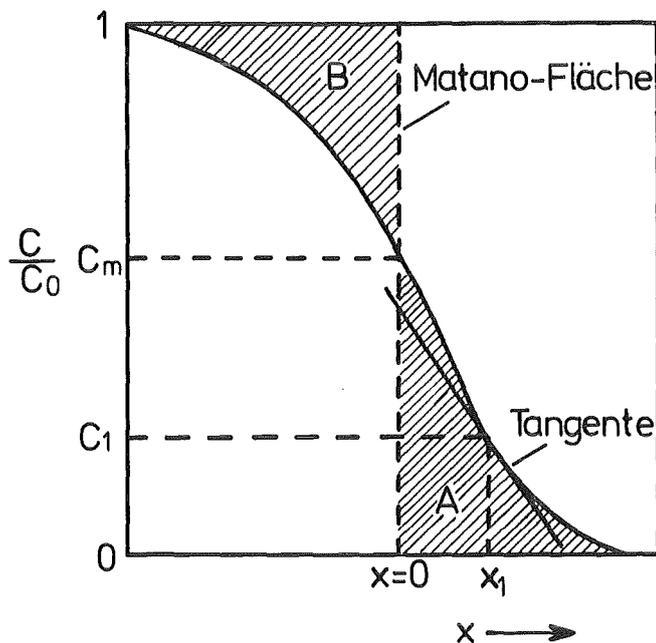


Abb. 24: Schematische Darstellung zur Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten anhand der Boltzmann-Matano-Methode

Die Konzentration  $c_m$  wird durch folgende Beziehung

$$\int_0^{c(c=c_m)} [x(c_m) - x(c)] dc = \int_{c(c=c_m)}^1 [x(c) - x(c_m)] dc \quad (6.2.2)$$

berechnet. Dies bedeutet, daß die Flächen A und B gleich sein müssen. So wird die Lage der sogenannten Matano-Fläche festgesetzt.

Die Ergebnisse einer röntgenographischen Untersuchung - Domänengröße, Gitterverzerrung und Konzentrationsverteilung - lassen sich in praxi schwer nachprüfen. In dieser Arbeit wurden bisher die aus dem (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil erhaltenen  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen gegenübergestellt, um die in den gemessenen Profilen durchgeführten Korrekturen - Untergrundsubtraktion, Trennung der Apparatefunktion und Form der Domänengrößen - sowie Gitterverzerrungsfunktion - zu überprüfen.

Aus einem effektiven Konzentrationsprofil (siehe im Abschnitt 6.1) ist eine direkte Rechnung der Diffusionskoeffizienten unmöglich, da die  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen auf Eins normiert werden. Daraus resultiert nur eine relative Eindringtiefe  $x$ , die von Null bis 1 variiert. Um den Verlauf eines effektiven Konzentrationsprofils und damit auch einer  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung nachzuweisen, werden dann relativen Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium in Mischkristall mit der Gleichung

$$D_1(c) = \left(\frac{dx}{dc}\right) \cdot \int_0^c x dc \quad (6.2.3)$$

berechnet. Um die richtige Einheit des Interdiffusionskoeffizienten ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) zu erhalten, muß der bestimmte Wert von  $D_1(c)$  mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden.

Der Vergleich der hier ermittelten und der in der Literatur angegebenen Interdiffusionskoeffizienten ermöglicht Aussage über den Verlauf der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen zu machen. Man muß sich darüber im Klaren sein, daß es sich hierbei um keine Methode zur Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium in Mischkristall handelt.

Zur Bestimmung des Korrekturfaktors F werden die in der Arbeit von Chilton u.a. /131/ angegebenen Interdiffusionskoeffizienten verwendet. Unter der Annahme, daß der Zusammenhang zwischen dem Pu-Interdiffusionskoeffizient und dem Pu/(U + Pu)-Gehalt mit Hilfe einer Gleichung  $D(c) = \alpha + \beta \cdot c$  beschrieben werden kann, wurden  $\alpha$  und  $\beta$  nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den in /131/ angegebenen Werten von  $D(c)$  bestimmt.

Aus den effektiven Konzentrationsprofilen der Proben 2,3 und 4 wurden die relativen Interdiffusionskoeffizienten  $D_1(c)$  für unterschiedliche Pu/(U + Pu)-Gehalte anhand der Gleichung (6.2.3) ermittelt. Aus den bestimmten Werten von  $D_1(c)$  wurde die entsprechende Ausgleichsgerade

$$D_1'(c) = \alpha_1 + c \cdot \beta_1$$

berechnet.  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den bestimmten Werten von  $D_1(c)$  ermittelt.

Der Korrekturfaktor F wurde anschließend anhand der Bedingung

$$|D(c) - D_1'(c) \cdot F| = \text{Minimum}$$

ermittelt. Der Faktor F wurde dann solange variiert, bis die oben gegebene Bedingung erfüllt wurde. Danach wurden die relativen Interdiffusionskoeffizienten  $D_1(c)$  mit dem berechneten Korrekturfaktor F multipliziert. Die Abb. 25 stellt die

abgeschätzten Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium in  $(U, Pu)O_2$  für unterschiedliche  $Pu/(U + Pu)$ -Gehalte dar

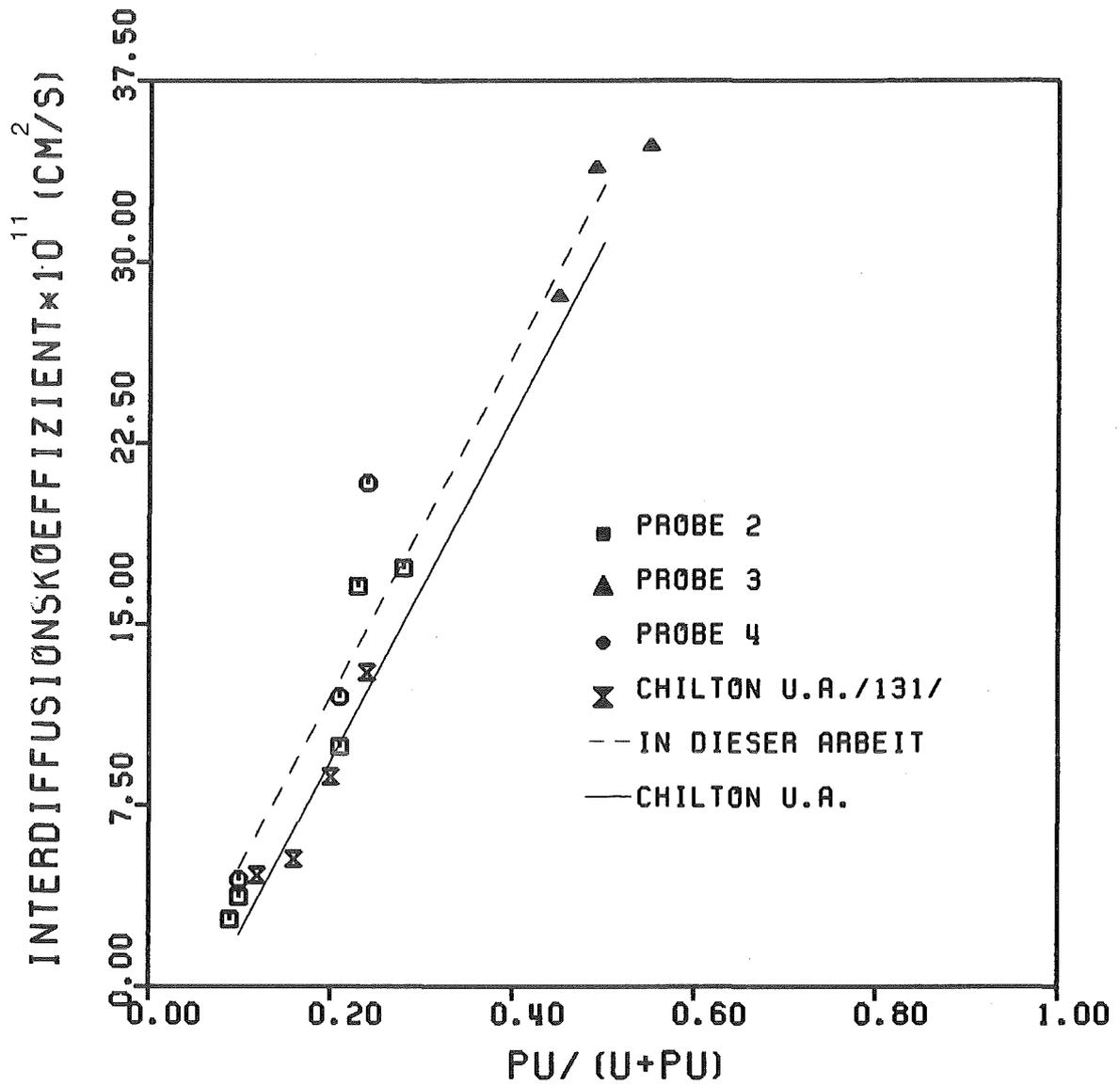


Abb. 25: Die Änderung der Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium mit dem  $Pu/(U + Pu)$ -Gehalt

Die ermittelten Ausgleichsgeraden lauten

$$D(c) = (71,5 \cdot c - 4,97) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{nach Chilton u.a. /131/})$$

$$D(c) = (69,6 \cdot c - 2,16) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{in dieser Arbeit})$$

Sie sind in der Abb. 24 eingezeichnet.

Die aus /131/ entnommenen Interdiffusionskoeffizienten  $D(c)$  wurden bei einer Sintertemperatur von  $1850^{\circ} \text{C}$  und das (Sauerstoff/Metall)-Verhältnis 1,98 bestimmt.

Wie man aus den Ergebnissen ersehen kann, stimmen die in dieser Arbeit abgeschätzten Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium in Mischkristall mit den Literaturergebnissen ausreichend gut überein. Deshalb kann man vermuten, daß der Verlauf der ermittelten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen zuverlässig ist.

## 7. ANWENDUNG DES AUSGEWÄHLTEN MODELLS AUF PROBEN UNTERSCHIEDLICHER HERKUNFT UND PLUTONIUM-GEHALTE

Im vorliegenden Abschnitt wird das in 5.4 erläuterte Verfahren zur Untersuchung auf zehn (U, Pu)O<sub>2</sub>-Präparaten verschiedener PuO<sub>2</sub>-Gehalte herangezogen.

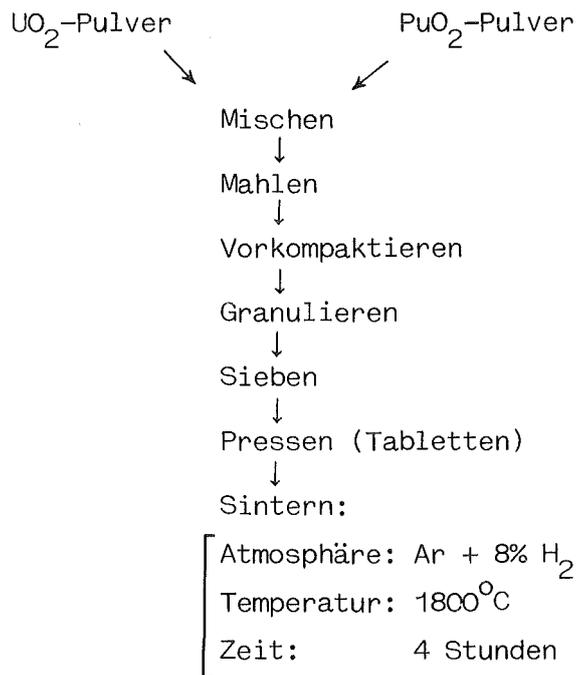
Das Ziel dieser Analyse besteht in der Beobachtung eines möglichen Zusammenhanges zwischen dem PuO<sub>2</sub>-Gehalt und der in dem Präparat vorhandenen Domänengröße sowie der Gitterverzerrung.

In der Tabelle 10 sind die Proben mit ihren korrespondierenden PuO<sub>2</sub>-Gehalten zusammengefaßt.

Tabelle 10: Zusammenstellung der zu untersuchenden Proben

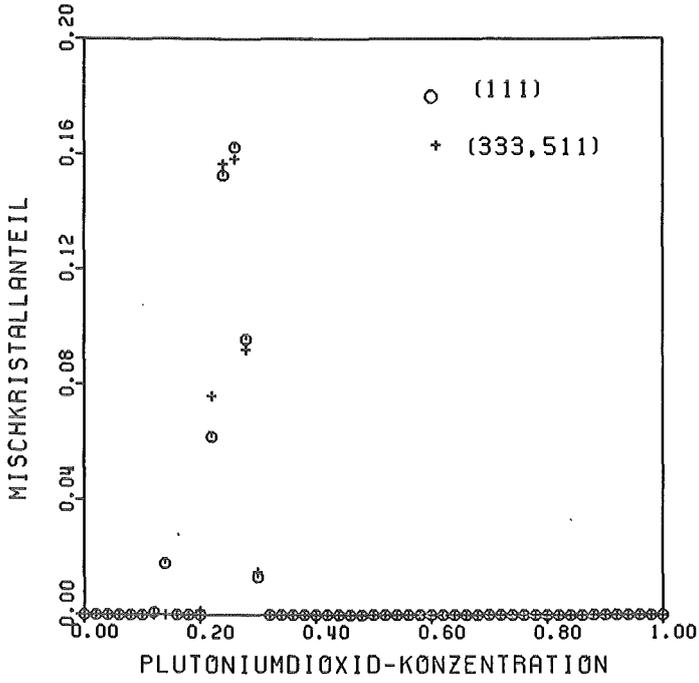
Probe	PuO <sub>2</sub> -Gehalt (Gew. %)
A	25
B	30
C	35
D	40
E	45
F	50
G	55
H	60
I	65
J	75

Im folgenden wird ein schematisches Fließdiagramm des Herstellungsprozesses der zu untersuchenden Proben gegeben.

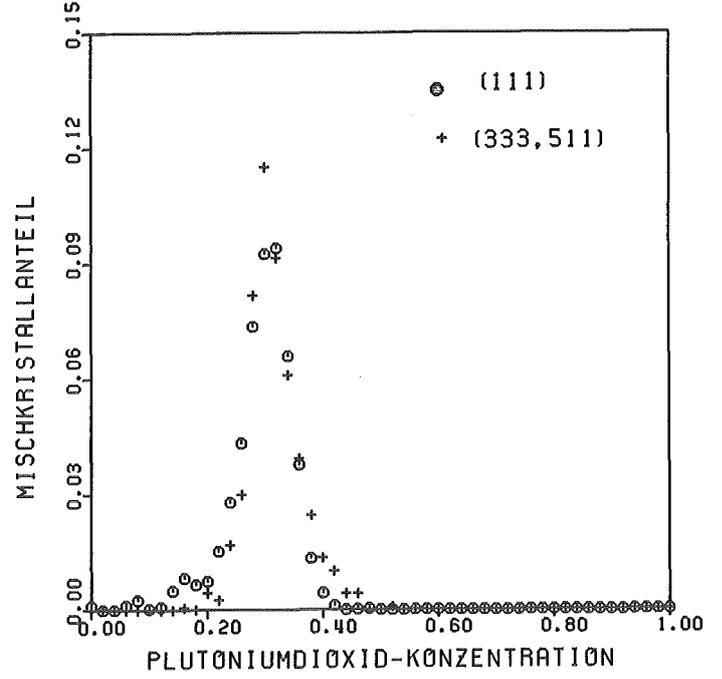


Vor den röntgenographischen Messungen wurden die Tabletten so konditioniert, daß das gesamte Uran und Plutonium im vierwertigen Zustand vorlag. Danach wurden die Tabletten mit einer Diamantsäge getrennt und die zu untersuchende Oberfläche poliert.

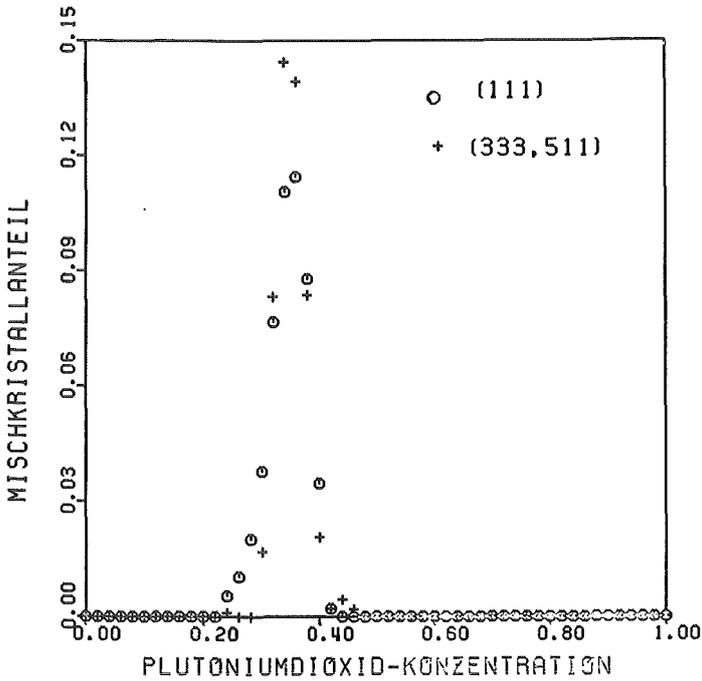
Mit Hilfe vom in 5.4 entwickelten Verfahren wurden die linienverbreiternden Parameter - Kohärenzlänge, Gitterdehnung und  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung - für die in der Tabelle 10 zusammengestellten Präparate bestimmt. Die aus (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil ermittelten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen für die Proben A bis J sind über die  $\text{PuO}_2$ -Konzentration in Abb. 26a bis 26j gegeben.



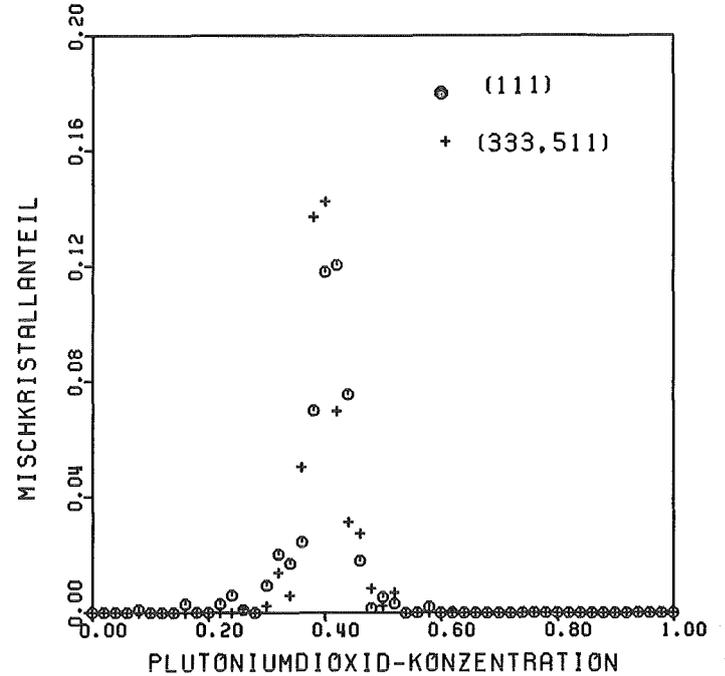
Probe A, PuO<sub>2</sub> (Gew. %) = 0,25



Probe B, PuO<sub>2</sub> (Gew. %) = 30

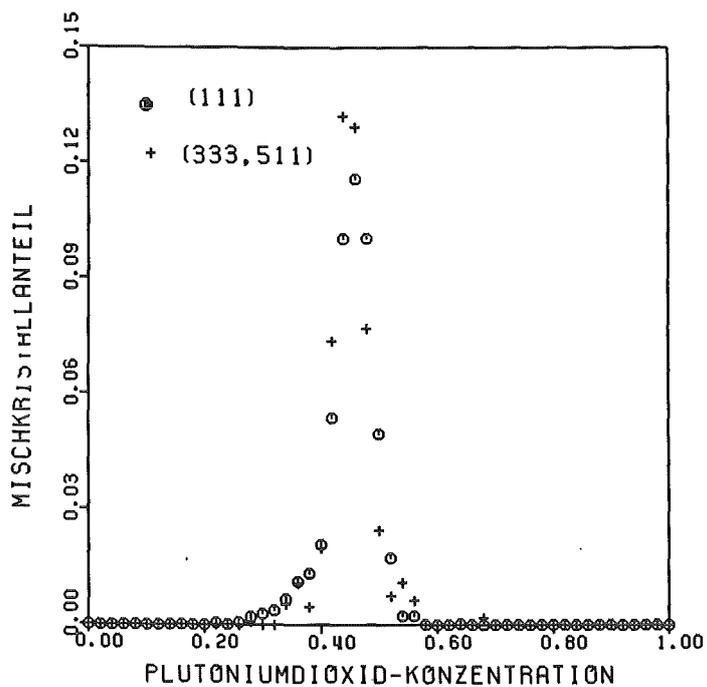


Probe C, PuO<sub>2</sub> (Gew. %) = 35

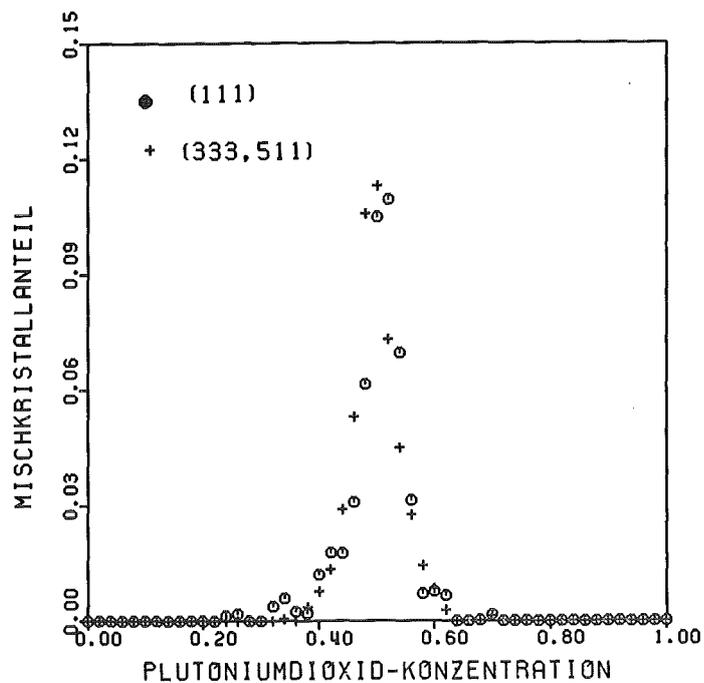


Probe D, PuO<sub>2</sub> (Gew. %) = 40

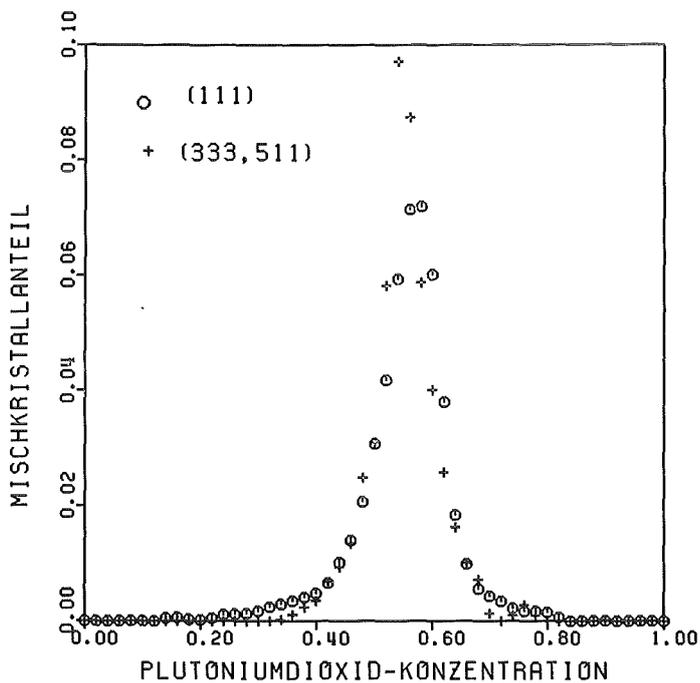
Abb. 26:a - j: PuO<sub>2</sub>-Konzentrationsverteilung für die Proben A bis J



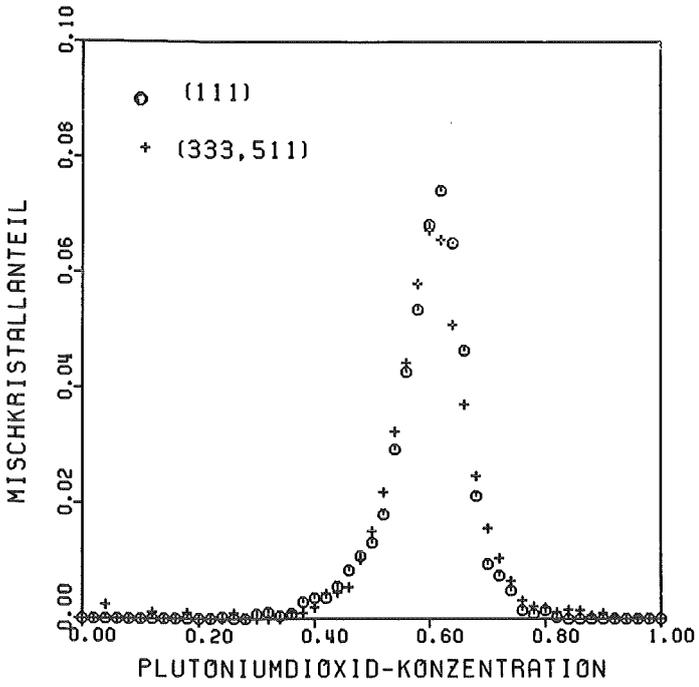
Probe E, PuO<sub>2</sub> (Gew. %) = 45



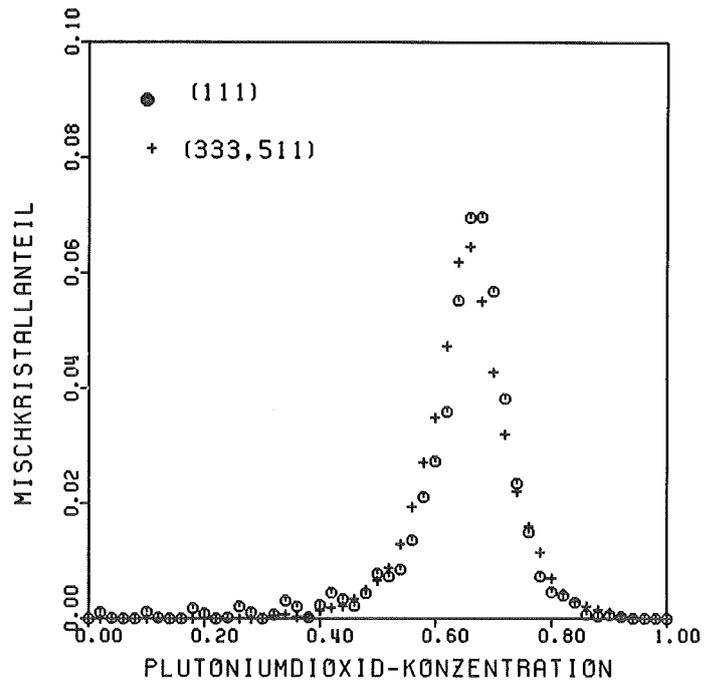
Probe F, PuO<sub>2</sub> (Gew. %) = 50



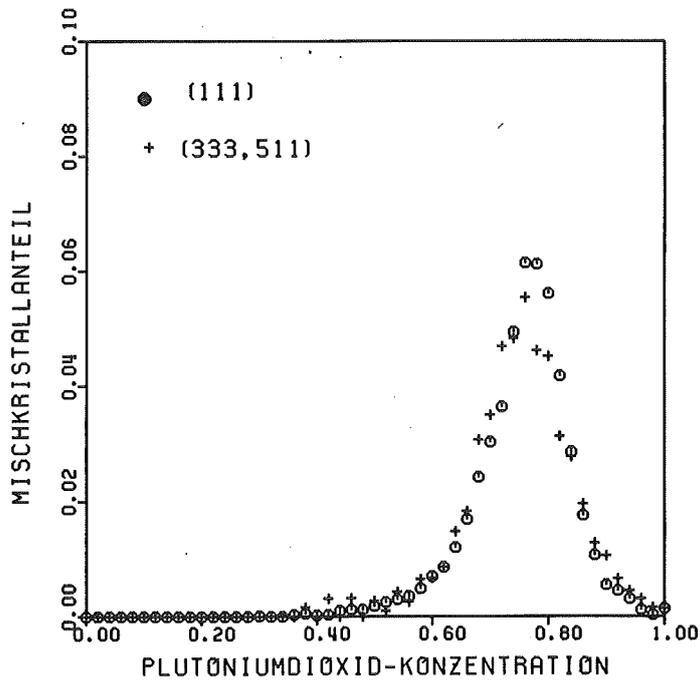
Probe G, PuO<sub>2</sub> (Gew. %) = 55



Probe H,  $\text{PuO}_2$  (Gew. %) = 60



Probe I,  $\text{PuO}_2$  (Gew. %) = 65



Probe J,  $\text{PuO}_2$  (Gew. %) = 75

Aus den Abb. 26a bis 26j kann man ersehen, daß die Breite der bestimmten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung mit dem steigenden  $\text{PuO}_2$ -Gehalt für fast alle Proben zunimmt. Dies weist darauf hin, daß die Homogenisierung (Konzentrationsausgleich) im Mischkristall um so schneller stattfindet, je geringer der  $\text{PuO}_2$ -Gehalt ist.

Die Tabelle 11 stellt die mittleren Domänengrößen in den untersuchten Proben dar. Dabei wird ein Mittelwert ausgehend von dem aus (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil berechneten Domänengrößen angegeben.

Tabelle 11: Mittlere Domänengröße für die Proben A bis J

Probe	$\text{PuO}_2$ -Gehalt (Gew. %)	Mittlere Domänengröße (in Nanometer)
A	25	350
B	30	180
C	35	340
D	40	330
E	45	290
F	50	182
G	55	270
H	60	190
I	65	185
J	75	130

Aus der Tabelle 11 ist es zu ersehen, daß eine Abhängigkeit der berechneten Domänengröße von dem  $\text{PuO}_2$ -Gehalt nicht eindeutig festzustellen ist. Außerdem ist die Linienverbreiterung infolge der Domänengröße bei diesen Proben wesentlich geringer als die infolge der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung. Der Beweis dafür gibt die Scherrer Gleichung /41/.

$$B = \lambda / (D \cdot \cos \theta_0)$$

B ist die Halbwertsbreite eines Beugungsprofils, D die Domänengröße,  $\lambda$  die Röntgenwellenlänge und  $\theta_0$  der Beugungswinkel an der Maximalintensität. Die Probe B weist eine mittlere Domänengröße von 180 nm auf. Für das an Probe B gemessene (111)-Beugungsprofil gilt  $\theta_0 = 14,18^\circ$  und dann ergibt sich  $B = 0,050^\circ$ . Nach Abtrennen der Apparatefunktion von dem an Probe B gemessenen Beugungsprofil ergibt sich eine Halbwertsbreite von etwa  $0,21^\circ$ . Dies weist darauf hin, daß die Linienverbreiterung überwiegend von der  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung in der Probe B verursacht wird. Ebenfalls wird dies für die anderen Proben beobachtet.

In Tabelle 12 werden anschließend die nach Gleichung (5.4.16) bestimmten mittleren Gitterdehnungen für die Proben A bis J dargestellt. Die mittleren Gitterdehnungen wurden für einen Atomabstand von 5 nm berechnet.

Tabelle 12: Mittlere Gitterdehnung für einen Atomabstand von 5 nm

Probe	$\text{PuO}_2$ -Gehalt (Gew. %)	Mittlere Gitterdehnung ( $\bar{\epsilon}_n$ ) n = 5 nm
A	25	0,00028
B	30	0,00074
C	35	0,00040
D	40	0,00034
E	45	0,00055
F	50	0,00033
G	55	0,00046
H	60	0,00049
I	65	0,00018
J	75	0,00088

Wie man erkennt, ist ein möglicherweise bestehender Zusammenhang zwischen  $\text{PuO}_2$ -Gehalt und Gitterdehnung nicht zu beobachten. Die Änderung der Gitterdehnung mit dem  $\text{PuO}_2$ -Gehalt kann man auf die unterschiedliche Herkunft der Proben zurückführen.

## 8. ERÖRTERUNG DER ERGEBNISSE

Die röntgenographische Untersuchung hat den Nachteil, daß ein experimentell erhaltenes Beugungsprofil stets mit einer Instrumentenfunktion verbreitert wird. Diese Apparatefunktion enthält geometrische Einflüsse wie Horizontal- bzw. Vertikaldivergenz, spektrale Verbreiterung der verwendeten Röntgenstrahlung, endliche Spaltweite der Detektorblende usw. Deshalb ist die Kenntnis der Instrumentenfunktion erforderlich, um die in der zu untersuchenden Probe vorhandenen, weiteren linienverbreiternden Einflüsse - Domänengröße, Gitterverzerrung und Konzentrationsunterschiede - zu ermitteln. Zur Trennung der instrumentellen Verbreiterung von dem gemessenen Beugungsprofil wurden in dieser Arbeit zwei Verfahren verwendet:

- Analytische Bestimmung der Instrumentenfunktion (siehe 3.3.1)
- Anwendung des an einer Eichprobe aufgenommenen Standardprofils (siehe 3.3.2)

Die Form und Breite der nach den in (3.3.1) und (3.3.2) erläuterten Verfahren entfalteten Beugungsprofile (siehe Abb. 3c und Abb. 3d) stimmen hinreichend gut überein. Dies weist darauf hin, daß das untersuchte Standardpräparat eine geringfügige Linienverbreiterung infolge Gitterverzerrung und Kleinheit der Domänengröße hat. Im Abschnitt 3.3.3 wurde gezeigt, daß durch eine falsche Subtraktion des Streuuntergrundes vom aufgenommenen Beugungsprofil Oszillationen der Intensitäten im Verlauf des entfalteten Profils auftreten können. Diese Untergrundkorrektur ist in der Praxis meist unsicher, weil die Intensitäten eines Beugungsprofils in seinem Untergrundbereich sehr langsam mit der Änderung des Braggwinkels abfallen. Bei der Anwendung einer Standardfunktion, die an einer Eichprobe gemessen wird, stellt sich dann das Problem der

Untergrundkorrektur zweimal, d.h. bei dem am Standard- und Versuchspräparat aufgenommenen Profil. Darüber hinaus liegen häufig die am Standard- bzw. Versuchspräparat gemessenen Beugungsprofile an unterschiedlichen Beugungswinkeln. Da die meisten Verbreiterungsfunktionen (siehe Tabelle 1) von dem Beugungswinkel abhängig sind, ist es zunächst notwendig, die Standardfunktion in die Lage des am Versuchspräparat gemessenen Profils zu transformieren, bei der die Entfaltung vorgenommen werden soll. Aus diesen Gründen hat es sich als günstiger erwiesen, die Trennung der Instrumentenfunktion vom gemessenen Beugungsprofil anhand einer theoretisch ermittelten instrumentellen Verbreiterungsfunktion durchzuführen. Außerdem zeigten die dargestellten Beispiele (Abb. 3c bzw. 3d und Abb. 6b bzw. 6c), daß das analytische Verfahren zu sinnvollen Ergebnissen führt.

Nach Abtrennen der Instrumentenfunktion vom experimentell erhaltenen Beugungsprofil erschienen oft Oszillationen der Intensitäten im Untergrundbereich des zurückgerechneten Profils. In der vorliegenden Arbeit wurden die unterschiedlichen Faktoren, die dazu beitragen, eingehend diskutiert. Dabei wurde beobachtet, daß häufig kein Zusammenhang zwischen den in der Literatur angedeuteten Maßnahmen zur Beseitigung der Untergrundoszillationen und dem im Untergrundbereich des entfalteten Profils auftretenden Störeffekt besteht.

Die praktische Durchführung der Fouriermethode für simulierte Profile ergab, daß die Faktoren, die zum Auftreten der Oszillationen der Intensitäten im Verlauf des entfalteten Beugungsprofils beitragen können, sind:

- Hohe Meßgenauigkeit der Intensitäten
- falsche Einschätzung des Streuuntergrundes
- zu kleines Meßintervall des untersuchten Beugungsprofils
- kleines Verhältnis zwischen den Halbwertsbreiten des experimentell aufgenommenen Profils und der Instrumentenfunktion, d.h. kleiner als 2

- falsche Bestimmung der Ordnung (n), bei der der Abbruch der Fourierreihe geschehen soll

Im folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit getroffenen Maßnahmen angegeben, um die Oszillationen im Untergrundbereich des entfalteten Beugungsprofils minimal zu halten.

Es wurde festgestellt, daß unter den experimentellen Bedingungen die Standardabweichung der gemessenen Intensitäten bezüglich der Maximalintensität kleiner als 1% ist.

Für die Untergrundkorrektur gilt der Ausdruck

$$I_1(\theta) = I(\theta) - P(\theta)$$

$$P(\theta) = B \cdot \theta + c$$

$I(\theta)$  ist die Intensität des gemessenen Beugungsprofils als Funktion des Beugungswinkels  $\theta$ .  $I_1(\theta)$  ist die Intensität des korrigierten Profils.  $P(\theta)$  beschreibt den Verlauf des Streuuntergrundes im Meßintervall von  $I(\theta)$ . B und C wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den gemessenen Intensitäten, die am Anfang- bzw. Ende des Winkelintervalls liegen, bestimmt. Unter Annahme, daß das korrekte Abtrennen der Untergrundintensitäten vom gemessenen Profil zu minimalen Oszillationen der Intensitäten im entfalteten Profil führt, wurden die berechneten Faktoren B und C anhand eines Computerprogramms solange variiert, bis die im Untergrund des entfalteten Profils auftretenden Oszillationen ein Minimum erlangen.

Die Messungen der Beugungsprofile wurden in dieser Arbeit über ein Winkelintervall  $\Delta 2\theta$  von  $8^\circ$  durchgeführt, um eine genauere Auswertung von den Faktoren B und C sicherzustellen.

Die Fourierkoeffizienten höherer Ordnung können zum Auftreten der Oszillationen der Intensitäten im entfalteten Beugungsprofil auch beitragen. Deswegen wurde ein empirisches Abbruchsystem der Fourierreihe ausgewählt. Damit wird die Anzahl

der Fourierkoeffizienten, die zur Auswertung des entfalteten Beugungsprofils verwendet werden, eingeschränkt.

Nach den oben erwähnten Maßnahmen wurde bei den praktischen Durchführungen der Entfaltung mit der Fouriermethode beobachtet, daß die Amplitude der im Verlauf des entfalteten Beugungsprofils auftretenden Oszillationen immer kleiner als etwa 10% der Maximalintensität des zurückgerechneten Profils waren. Dies weist darauf hin, daß nur im Untergrundbereich des entfalteten Beugungsprofils die Intensitäten unzuverlässig sind. Es ist ein besonderes Charakteristikum der Entfaltung mit der Fouriermethode, daß Oszillationen im Untergrundbereich des entfalteten Beugungsprofils auftreten. Man kann diese Oszillationen durch eine Glättungsprozedur eliminieren. Diese Maßnahme wurde aber in dieser Arbeit nicht durchgeführt, weil dann eine approximierte Funktion des zu glättenden Beugungsprofils hätte angenommen werden müssen. Im allgemeinen kann man annehmen, daß die Intensitäten des entfalteten Profils, die kleiner als 10% der Maximalintensität sind, unterhalb der Nachweisgrenze des Auswertungsverfahrens liegen. Wegen der Proportionalität zwischen der Anzahl  $Z(c)$  der Elementarzellen mit einer Konzentration  $c$  des Zusatzelements in einem Kristallgemisch und der am Beugungswinkel  $\theta_c$  gemessenen Streuintensität sind die Werte von  $Z(c)$ , die aus den Untergrundintensitäten des physikalischen Profils ermittelt werden, ebenfalls unzuverlässig.

Im Abschnitt (3.3.3) wurde gezeigt, daß ein Fehler in der Bestimmung der Untergrundfunktion eines gemessenen Beugungsprofils direkt in seine Fourierkoeffizienten eingeht. Deshalb kann man behaupten, daß die Auswertungsergebnisse stark von der Untergrundkorrektur im zu untersuchenden Beugungsprofil abhängen.

Zum Analysieren der Einflüsse der Untergrundkorrektur auf die Ergebnisse wurde ein simuliertes Profil mit Hilfe des in 5.2

erläuterten Verfahrens untersucht. Das zu untersuchende Profil wird nur durch Domänengröße und  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung verbreitert. Die linienverbreiternden Einflüsse wurden für unterschiedliche Werte von C in der Untergrundfunktion bestimmt. Der Wert von C wurde jeweils um 1%, 3% und 5% erhöht. Die Tabelle 13 stellt den Fehler in der Bestimmung der Domänengröße dar.

Tabelle 13: Fehler in der Bestimmung der Domänengröße für verschiedene Werte von C in der Untergrundfunktion

---

Erhöhung des Wertes von C	Fehler in der Bestimmung der Domänengröße
1%	5%
3%	20%
5%	35%

---

Der Fehler nimmt mit Erhöhung des Wertes von C rasch zu. Ebenfalls wird dies bei den Werten von Mischkristallanteilen beobachtet.

Der Unterschied zwischen den aus (111)- bzw. (333, 511)-Profil bestimmten mittleren Domänengrößen war fast immer kleiner als 10%. Deshalb kann man annehmen, daß der Fehler in der Bestimmung der mittleren Domänengrößen kleiner als 10% ist.

Die Gegenüberstellung der aus (111)- bzw. (333, 511)-Profil berechneten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen zeigte, daß die verschiedenen Näherungen nur geringfügige Abweichungen im Resultat bewirken.

Aus der Untersuchung der Probe 2 anhand des im Abschnitt 5.2 und 5.4 dargestellten Verfahrens konnte man schließen, daß die Linienverbreiterung infolge Gitterverzerrung vernachlässig-

bar ist. Im allgemeinen kann man behaupten, daß die Verbreiterung eines gemessenen Beugungsprofils vorwiegend durch die  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung hervorgerufen wird.

Die Abschätzung der Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium in den  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ -Proben erlaubte eine weitere Überprüfung der ermittelten  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilungen. Die Übereinstimmung der in dieser Arbeit abgeschätzten und von Chilton u.a. /131/ bestimmten Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium kann man als gut ansehen. Daraus kann man schließen, daß die in dieser Arbeit erläuterten Verfahren zu sinnvollen Ergebnissen geführt haben.

Ein möglicherweise bestehender Zusammenhang zwischen der im untersuchten Präparat vorhandenen Domänengröße bzw. Gitterverzerrung und dem  $\text{PuO}_2$ -Gehalt wurde nicht beobachtet.

## 9. ZUSAMMENFASSUNG

Die röntgenographischen Untersuchungen nützten die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung der Analyse inhomogener Mischkristalle aus. Sie haben den Vorteil der direkten Abbildung der Häufigkeitsverteilung von Gitterkonstanten als Intensitätsverteilung über dem Beugungswinkel.

Der Verlauf von an Mischkristallen gemessenen Beugungsprofilen wird von den geometrischen Einflüssen des Diffraktometers (Horizontal- bzw. Vertikaldivergenz, endliche Spaltweite der Detektorblende, natürliche Breite der Emissionslinien usw.) und von den physikalischen Parametern der Probe (Domänengröße, Gitterverzerrung, Gitterkonstantenverteilung) geprägt.

Die Ermittlung der physikalischen Parameter der Probe erfordert die Kenntnis des von der Instrumentenfunktion befreiten Beugungsprofils. Zur Abtrennung der instrumentellen Verbreiterung vom experimentell aufgenommenen Beugungsprofil wurde eine theoretisch bestimmte Verbreiterungsfunktion benutzt. Die Entfaltung (Abtrennung) geschah mit Hilfe der Fouriermethode. Da durch Fourierentfaltung häufig Oszillationen im Verlauf der Intensitätsverteilung des von der Instrumentenfunktion befreiten Beugungsprofils auftreten, wurden die unterschiedlichen Faktoren, die dazu beitragen können, diskutiert. Im folgenden werden einige Bedingungen erwähnt, die zur Verminderung der Oszillationen im entfalteten Beugungsprofil führen können:

- Die Standardabweichung der gemessenen Intensitäten bezüglich der Maximalintensität soll kleiner als 1% sein.
- Die Messung der Intensitätsverteilung des zu untersuchenden Beugungsprofils soll über einen genügend weiten Winkelbereich ausgedehnt werden, um für die Auswertung neben dem eigentlichen Profil einen hinreichend breiten Untergrundbereich

sicherzustellen. In dieser Arbeit war der Winkelbereich  $\Delta 2\theta = 8^\circ$

- Die Halbwertsbreite des zu analysierenden Beugungsprofils soll mindestens 20% größer als die der Instrumentenfunktion sein.
- Die Anzahl der verwendeten Fourierkoeffizienten zur Auswertung des entfalteten Beugungsprofils soll beschränkt werden, weil die Koeffizienten höherer Ordnung mit großen Fehlern behaftet sind. In der vorliegenden Arbeit wurde ein empirisches Verfahren entwickelt, um diese Anzahl der Fourierkoeffizienten zu bestimmen.

Die Beugungsprofile wurden mit einer  $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung aufgenommen. Da die Dublettstrahlung in dem Beugungsprofil starke Unsymmetrie bewirkt, wurde der  $\text{K}\alpha_2$ -Anteil der Dublettstrahlung mit Hilfe eines analytischen Verfahrens eliminiert. Dazu war die Kenntnis des Intensitätsverhältnisses  $I(\text{K}\alpha_2) / I(\text{K}\alpha_1)$  notwendig. Dieses Verhältnis wurde theoretisch bestimmt. Für  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ -Probe beträgt es 0,50487.

Die Konzentrationsverteilung eines Zusatzelementes in einem zweikomponentigen Mischkristall kann im allgemeinen mit zwei Näherungsmodellen beschrieben werden:

- Die Variation der Konzentrationen des Zusatzelements kommt nur innerhalb der kohärent streuenden Bereiche (Domänen) vor, d.h. alle Domänen enthalten gleiche Konzentrationsverteilung.
- Der Konzentrationsunterschied in einer Probe liegt über mehrere Domänen verteilt vor, d.h. innerhalb der Domänen ist die Konzentration des Zusatzelements annähernd konstant.

Bei metallographischen Untersuchungen im  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ -Mischkristall war zu sehen, daß die Konzentrationsunterschiede in makroskopischen Bereichen vorliegen. Deswegen wurde das Modell - Domänen gleicher Konzentrationsverteilung - auf  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Proben nicht angewandt.

Das Näherungsmodell - Domänen konstanter Plutonium Konzentration - hat sich als sinnvoller erwiesen. Zur Überprüfung der in dieser Arbeit erarbeiteten Theorie diente ein Computerprogramm, das aus den gemessenen Beugungsprofilen die Ermittlung der entstehenden Domänengröße, Gitterverzerrung und  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung ermöglicht.

Zur Trennung der linienverbreiternden Einflüsse von einem Beugungsprofil wurden die an derselben Probe aufgenommenen (111)- und (333, 511)-Profile angewandt.

Die Auswertungsergebnisse, die aus (111)- bzw. (333, 511)-Beugungsprofil erhalten wurden, stimmen hinreichend gut überein. Die Differenz zwischen den aus (111)- bzw. (333, 511)-Profil bestimmten mittleren Domänengrößen ist kleiner als 10%. Deswegen kann man annehmen, daß die vorausgesetzten Verbreiterungsfunktionen, die den Einfluß der Domänengröße und Gitterverzerrung auf das physikalische Beugungsprofil beschreibt, auch in guter Näherung stimmen.

Im Hinblick auf die Ergebnisse wurde festgestellt, daß die Verbreiterung des physikalischen Beugungsprofils im wesentlichen auf die  $\text{PuO}_2$ -Konzentrationsverteilung zurückführbar ist. Bei allen untersuchten Präparaten war die Linienverbreiterung infolge der Gitterverzerrung fast vernachlässigbar.

Da die aus einer röntgenographischen Untersuchung erhaltenen Ergebnisse in der Praxis sehr schwer nachzuweisen sind, wurden die Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium, ausgehend von den berechneten effektiven Konzentrationsprofilen, abgeschätzt. Dazu wurden die in der Literatur erwähnten Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium im Uran-Plutoniumdioxid benutzt. Die in dieser Arbeit abgeschätzten Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium im  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$  stimmten mit den Literaturergeb-

nissen ausreichend gut überein. Dabei handelt es sich um keine Methode zur Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten von Plutonium in  $(U, Pu)O_2$ -Mischkristallen, sondern eine Überprüfung des Verlaufes der bestimmten  $PuO_2$ -Konzentrationsverteilungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche  $(U, Pu)O_2$ -Präparate mit unterschiedlichen  $PuO_2$ -Konzentrationen und auch Homogenisierungszuständen untersucht. Damit konnte man den Beweis erbringen, daß aus dem experimentell erhaltenen Beugungsprofil die mittlere Domänengröße, Gitterdehnungsverteilung innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches (Domäne) und die  $PuO_2$ -Konzentrationsverteilung zu ermitteln sind.

## 10. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ C.F. Elam; J. Inst. Met., 43 (1930) 217
- /2/ E. Kirkendall; L. Thomassen; C. Upthegrove;  
Trans. AIME 133 (1939) 186
- /3/ C. Matano; Japan J. of Phys. 9 (1934) 41
- /4/ P.S. Rudman; Acta Cryst. 13 (1960) 905
- /5/ B. Fisher; P.S. Rudman; J. Appl. Phys.  
32 (1961) 1604
- /6/ A. Wagendristel; Appl. Phys. 7 (1975) 175
- /7/ R.W. Heckel; Trans. ASM 57 (1964) 443
- /8/ G.O. Trønsdal; H. Sørum, Phys. Stat. Sol.  
4 (1964) 493
- /9/ D. Vollath; J. Nucl. Mater. 81 (1979) 115
- /10/ D. Vollath; C. Ganguly; Mikrochimica Acta,  
Suppl. 6 (1975) 467
- /11/ D. Vollath; persönliche Mitteilung
- /12/ R. Delhez; E.J. Mittemeijer; E.A. van den Bergen  
J. Mater. Sci. 13 (1978) 1671
- /13/ E.A. van den Bergen; R. Delhez; E.J. Mittemeijer;  
Phys. Stat. Sol. 44a (1977) 517
- /14/ J.A. Carpenter; D.R. Tenney; C.R. Houska;  
J. Appl. Phys. 42 (1971) 4305
- /15/ D.R. Tenney; J.A. Carpenter; C.R. Houska;  
J. Appl. Phys. 41 (1970) 4485
- /16/ J. Unnam; C.R. Houska; J. Appl. Phys.  
47 (1976) 4336
- /17/ M. Murakami; D. de Fontaine; J. Fodor; J. Appl.  
Phys. 47 (1976) 2850

- /18/ J. Unnam; D.R. Tenney; C.R. Houska; Met. Trans.  
12 A (1981) 1147
- /19/ D.R. Tenney; P.K. Talty; Met. Trans. 5 (1974)  
241
- /20/ M. Murakami; D. de Fontaine; J. Appl. Phys.  
47 (1976) 2857
- /21/ C.R. Houska; Thin Solid Films 25 (1975) 451
- /22/ C.R. Houska; High Temp.-High Press. 4 (1972)  
417
- /23/ C.R. Houska; F. Dietrich; G. Subbaraman;  
Thin Solid Films 44 (1977) 217
- /24/ R. Delhez; E.J. Mittemeijer; J. Appl.  
Phys. 49 (1978) 4770
- /25/ D.R. Chipman; Acta Cryst. A 25 (1969) 209
- /26/ O. Inkinen; Acta Cryst. A 25 (1969) 214
- /27/ A. Wagendristel; D. Wolf; Z. Metallkde.  
65 (1974) 660
- /28/ B.E. Warren; B.L. Averbach; J. Appl. Phys. 21  
(1950) 595
- /29/ H. Neff; Grundlagen und Anwendung der Röntgen-  
Feinstruktur-Analyse (R. Oldenbourg Verlag, 1959)
- /30/ E.J. Mittemeijer; R. Delhez; J. Appl. Phys.  
47 (1976) 1702
- /31/ E.J. Mittemeijer; R. Delhez; J. Appl. Phys.  
49 (1978) 3875
- /32/ C.R. Houska; J. Appl. Phys. 41 (1970) 69
- /33/ C.R. Houska; J. Appl. Phys. 49 (1978) 2991
- /34/ F.W. Jones; Proc. Roy Soc. (London) A 166 (1938) 16

- /35/ A.R. Stokes; Proc. Phys. Soc. (London) 61 (1948)  
382
- /36/ B.E. Warren; X-ray diffraction (Addison Wesley,  
Reading, MA, 1969)
- /37/ A.F. Jones; D.L. Misell; J. Phys. A: Gen.  
Phys. 3 (1970) 462
- /38/ R.J. de Angelis; L.H. Schwartz; Acta Cryst. 16  
(1963) 705
- /39/ W.D. Hoff; W.J. Kitchingman; J. Sci. Instrum. 43  
(1966) 654
- /40/ E.R. Wölfel; Theorie und Praxis der Röntgen-  
strukturanalyse (Friedr. Vieweg + Sohn Braun-  
schweig 1975)
- /41/ H.P. Klug; L.E. Alexander; X-ray Diffraction  
Procedures (John Wiley and Sons. N.Y., 1974)
- /42/ W.A. Rachinger; J. Sci. Instrum. 25 (1948) 254
- /43/ A. Papoulis; Rev. Sci. Instrum. 26 (1955) 423
- /44/ T.R. Anantharaman; J.W. Christian; British  
J. Appl. Phys. 4 (1953) 155
- /45/ D.T. Keating; Rev. Sci. Instrum. 30 (1959) 725
- /46/ A.H. Compton; S.K. Allison; X-rays in Theory  
and Experiment (D. Van Nostrand Company, Inc.,  
Toronto-N.Y.-London, 1963)
- /47/ R. Delhez; E.J. Mittemeijer; J. Appl. Cryst.  
8 (1975) 612
- /48/ A. Gangulee; J. Appl. Cryst. 3 (1970) 272
- /49/ R. Delhez; E.J. Mittemeijer; J. Appl. Cryst.  
8 (1975) 609
- /50/ J.H. Scofield; Atomic Data and Nuclear Data  
Tables 14 (1974) 121

- /51/ H. Yakowitz; R.L. Myklebust; K.F.J. Heinrich;  
NBS Technical Note 796 (1973)
- /52/ R. Theisen; K. Tögel; D. Vollath; Mikrochimica  
Acta, Supl. 2 (1967) 16
- /53/ L. Alexander; J. Appl. Phys. 21 (1950) 126
- /54/ L. Alexander; J. Appl. Phys. 25 (1954) 155
- /55/ J.N. Eastabrook; British J. Appl. Phys. 3  
(1952) 349
- /56/ H. van Olphen; W. Parrish; Progress in Anal.  
Chemistry Vol. 1 (Plenum Press. N.Y., 1968)
- /57/ R. Delhez; Th.H.de Keijser; E.J. Mittemeijer;  
J. Phys. E: Sci. Instrum. 11 (1978) 649
- /58/ C.N.J. Wagner in: J.B. Cohen; J.E. Hilliard;  
Local atomic Arrangements studied by X-ray  
diffraction (Add.-Wesley, Reading Mass. 1966)
- /59/ T.P. O'Holleran; H.A. Mc Kinstry; V.S. Stubican;  
Phil. Mag. 35 (1977) 485
- /60/ Th.H. de Keijser; E.J. Mittemeijer; Phil. Mag.  
36 (1977) 1261
- /61/ A.J.C. Wilson; Röntgenstrahl-Pulverdiffraktometrie  
(Philips Technische Bibliothek 1965)
- /62/ IAEA Techn. Rep. Series Nr. 39 (Vienna, 1965)
- /63/ Powder Diffraction File Nr. 5 - 0565- Si (Joint  
Committee on Powder Diffraction Standards)
- /64/ R. Cheng; B. Williams; M. Cooper; Phil. Mag. 23  
(1971) 115
- /65/ R. Delhez; Th.H. de Keijser; E.J. Mittemeijer;  
National Bureau of Standards Special Publication  
567 (1980) 213
- /66/ C.M. Mitchell; Adv. X-ray Analysis 12 (1969) 354

- /67/ J.S. Rollett; L.A. Higgs; Proc. Phys. Soc. (London)  
79 (1962) 87
- /68/ C.P. Gazzara; J.J. Stiglich Jr; F.P. Meyer; A.M.  
Hansen; Adv. X-ray Analysis 12 (1969) 257
- /69/ R.J. de Angelis in: J.B. Cohen; J.E. Hilliard; Local  
atomic Arrangements studied by X-ray diffraction  
(Add.-Wesley, Reading, Mass. 1966)
- /70/ R. Chroche; L. Gatineau; J. Appl. Cryst. 10  
(1977) 479
- /71/ R.A. Young; R.J. Gerdes; A.J.C. Wilson; Acta  
Cryst. 22 (1967) 155
- /72/ G. Gilli; P.A. Borea; J. Appl. Cryst. 3 (1970)  
205
- /73/ E.F. Bertaut; Acta Cryst. 5 (1952) 117
- /74/ H.J. Bartsch; Taschenbuch Mathematischer Formeln  
(Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M., 1980)
- /75/ G.B. Mitra; N.K. Misra; British J. Appl. Phys.  
17 (1966) 1319
- /76/ B.E. Warren; Progress in Metal Physics 8 (1959)  
147
- /77/ M. Wilkens; Phys. Stat. Sol. 3 (1963) 1718
- /78/ R. Glocker; Materialprüfung mit Röntgenstrahlen  
(Springer-Verlag, 1958, Berlin/Göttingen/Heidelberg)
- /79/ C.N.J. Wagner; Acta Met. 5 (1957) 427
- /80/ M. Wilkens; R.J. Hartmann; Z. Metallkde. 54  
(1963) 676
- /81/ M.A. Clegg; J.A. Lund; Adv. X-ray Analysis 14  
(1971) 408
- /82/ M. Mckeehan; B.E. Warren; J. Appl. Phys. 24  
(1953) 52

- /83/ C.N.J. Wagner; Acta Met. 5 (1957) 477
- /84/ C.N.J. Wagner; Rev. Mét. 55 (1958) 1171
- /85/ P. Scherrer; Göttinger Nachrichten 2 (1918) 98
- /86/ H.F. Quinn; P. Cherin; Adv. X-ray Analysis 5 (1962) 94
- /87/ A. Bail; D. Louër; J. Appl. Cryst. 11 (1978) 50
- /88/ H. Reißner; Z. angew. Mathematik und Mechanik 11 (1931) 1
- /89/ U. Wolfstieg; E. Macherauch; Chemie-Ing.-Techn. 45 (1973) 760
- /90/ H. Binder; H. Fischer; Z. Metallkde. 53 (1962) 161
- /91/ U. Dehlinger; Z. Metallkde. 50 (1959) 126
- /92/ E. Macherauch; P. Müller; Z. Metallkde. 49 (1958) 324
- /93/ G.B. Greenough; Proc. Roy. Soc.A197(London)(1949) 5 56
- /94/ G. Masing; Z. Techn. Phys. 6 (1925) 569
- /95/ G. Eichkorn; H. Fischer; Z. Metallkde. 55 (1964) 582
- /96/ B.E. Warren; E.P. Warekois; Acta Met. 3 (1955) 473
- /97/ A. Peiter; Härterei - Technische Mitteilungen 31 (1976) 7
- /98/ G. Maeder; J.L. Lebrun; J.M. Sprauel; NDT International (1981) 235
- /99/ A. Taylor; X-ray Metallography (John Wiley and Sons Inc., N.Y., 1961)

- /100/ P. Doig; P.E.J. Flewitt; Phil. Mag. 35 (1977) 1063
- /101/ R.H. Marion; J.B. Cohen; Adv. X-ray Analysis 18  
(1975) 466
- /102/ A. Kochendörfer; Z. Krist.A105 (1944) 393
- /103/ W.H. Hall; Proc. Phys. Soc. 62 A (1949) 741
- /104/ B.E. Warren; B.L. Averbach; J. Appl. Phys. 23  
(1952) 497
- /105/ B.E. Warren; Acta Cryst. 8 (1955) 483
- /106/ E.F. Bertaut; C.R. Acad. Sci. Paris 228 (1949) 187
- /107/ D.H. Kobe; Acta Cryst. 13 (1960) 767
- /108/ V.H. Smith Jr; P.G. Simpson; J. Appl. Phys. 36 (1965) 3285
- /109/ R.W. Hinton; L.H. Schwartz; J.B. Cohen;  
J. Electrochemical Soc. 110 (1963) 103
- /110/ C.N.J. Wagner; E.N. Aqua; Adv. X-ray Analysis  
7 (1964) 46
- /111/ R.L. Rothman; J.B. Cohen; Advances X-ray  
Analysis 12 (1969) 208
- /112/ J. Mignot; D. Rondot; Acta Cryst.A33 (1977)  
327
- /113/ A. Kochendörfer; U. Wolfstieg; Z. für Elektro-  
chemie 61 (1957) 83
- /114/ N.K. Misra; T.B. Ghosh; Indian J. Pure Appl.  
Phys. 16 (1978) 620
- /115/ P. Royen; W. Tolksdorf; F. Granzer; H. Schuster;  
Acta Cryst. 17 (1964) 1246
- /116/ G.B. Mitra; N.K. Misra; Acta Cryst. 22 (1967) 454
- /117/ F.H. Cocks; S.F. Cogan; J. Mater. Sci. 11 (1976) 2061

- /118/ S.K. Chatterjee; S.P. Sen Gupta; J. Mater. Sci.  
10 (1975) 1093
- /119/ J.W. Harrison; Acta Cryst. 20 (1966) 390
- /120/ T. Adler; C.R. Houska; J. Appl. Phys. 50 (1979) 3282
- /121/ J. N. Eastabrook; A.J.C. Wilson; Proc. Phys.  
Soc. (London)B65 (1952) 67
- /122/ G.K. Williamson; R.E. Smallman; Acta Cryst.  
7 (1954) 574
- /123/ T.D. Chikalla; Proc. 2nd Int. Conf. on Plutonium Met.  
Grenoble; April (1960)
- /124/ C. Ganguly; D. Vollath; KFK 2049 (1974)
- /125/ W. Thöni; Dissertation Nr. 5038 (Eidgenössischen  
Technischen Hochschule Zürich, 1974)
- /126/ IAEA Techn. Rep. Series Nr. 79 (Vienna, 1967)
- /127/ S.M. Kulifay; J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 4916
- /128/ R.L. Moss; D. Pope; H.R. Gibbens; J. Catalysis  
46 (1977) 204
- /129/ P. Schattschneider; A. Wagendristel; Z. Natur-  
forsch. 30 a (1975) 1261
- /130/ P. Schattschneider; A. Wagendristel; Z. Natur-  
forsch. 33 a (1978) 693
- /131/ G.R. Chilton; J. Edwards; J. Nucl. Mater. 78  
(1978) 182
- /132/ P.G. Shewmon; Diffusion in Solids (Mc Graw-  
Hill Book Company, 1963)
- /133/ J. Crank; The Mathematics of Diffusion  
(Clarendon Press, 1975)