



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Untersuchung des Lösungsverhaltens
von Helium in druckbegastem und
bestrahltem Nickel**

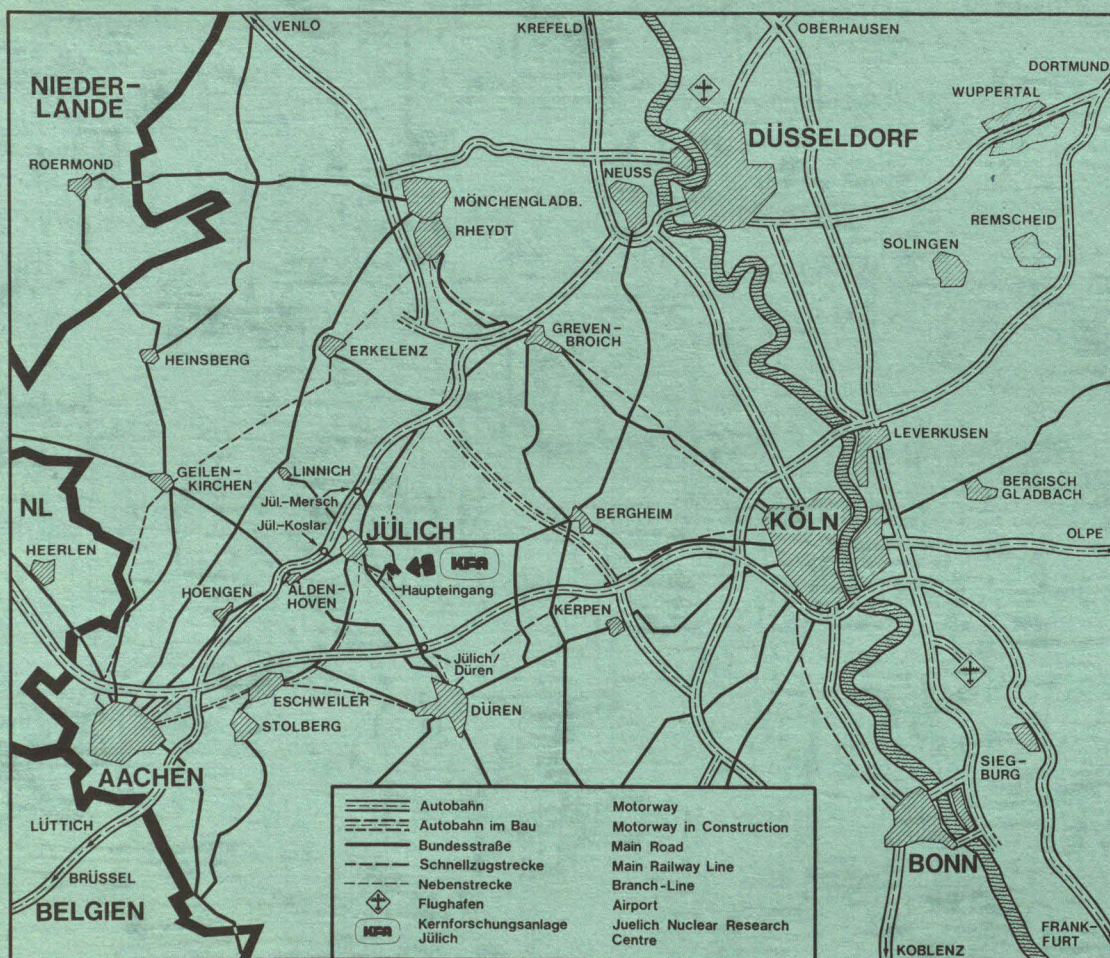
von

H. J. von den Driesch

Jül - 1663

Juni 1980

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1663

Institut für Festkörperforschung Jül - 1663

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

Untersuchung des Lösungsverhaltens von Helium in druckbegastem und bestrahltem Nickel

von

H. J. von den Driesch

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Verhalten des Heliums in Metallen	4
2.1	Bisherige theoretische und experimentelle Arbeiten	4
2.2	Heliumlöslichkeit in Metallen	8
3.	Heliumbeladung dünner Proben	10
3.1	Probenmaterial	10
3.2	Helium-Implantation	12
3.3	Helium-Produktion durch Kernreaktionen	13
3.4	Druckbegasung	16
3.4.1	Aufbau der Anlage	16
3.4.2	Begasungsexperiment	18
4.	Entgasung	27
4.1	Meßprinzip	27
4.2	Aufbau der Entgasungsapparatur	29
4.3	Daten der Entgasungsapparatur	32
4.3.1	Bestimmung des Rezipientenvolumens	32
4.3.2	Bestimmung des Saugvermögens der Turbomolekularpumpe für Helium	33
4.3.3	Kalibrierung des Massenspektrometers	34
5.	Ergebnisse und Diskussion	35
5.1	Druckbegaste Proben	35
5.1.1	Einfluß der Oxydschicht	36
5.1.2	Heliumgehalt oxydfreier Proben	42
5.1.2.1	Temperaturabhängigkeit der Heliumaufnahme	42
5.1.2.2	Druckabhängigkeit der Heliumaufnahme	43
5.1.2.3	Diskussion der Ergebnisse	45

	Seite
5.2 Bestrahlte Proben	50
5.2.1 Bläschenbildung	51
5.2.2 Dosisabhängigkeit der Heliumfrei- setzung	51
5.2.3 Vorbestrahlte Proben	54
5.2.4 Helium in Oberflächennähe	55
5.2.5 Diskussion der Ergebnisse	55
5.3 Vergleich druckbegaster und bestrahlter Proben	59
6. Zusammenfassung	60
7. Verzeichnis der Abbildungen	62
8. Literaturverzeichnis	65

1. Einleitung

Werkstoffe, die in der Kerntechnik eingesetzt werden, unterliegen nicht nur mechanischen Beanspruchungen, sondern sind z.T. auch hohen Strahlenbelastungen ausgesetzt. Hierdurch verursachte Strahlenschäden führen zu Eigenschaftsänderungen der Strukturmaterialien und müssen wegen ihrer sicherheitstechnischen Aspekte sorgfältig untersucht werden.

Im Vergleich zu den heutigen Reaktoren mit thermischem Neutronenspektrum ist die Strahlenbelastung der Materialien in Brut- bzw. in zukünftigen Fusionsreaktoren um ein Mehrfaches gesteigert, da infolge des härteren Neutronenspektrums die Strahlenschädigung und die Heliumproduktion durch (n,α) -Prozesse wesentlich höher ist. So erwartet man nach einer Betriebszeit von 10 Jahren für austenitische Stähle in einem Brutreaktor eine Heliumkonzentration von ca. 100 ppm bzw. im Fusionsreaktor sogar einige 1000 Atom ppm /1/. Helium kann aber bereits bei Konzentrationen von einigen ppm drastische Änderungen der plastischen Eigenschaften und des Bruchverhaltens bewirken /2/. Kriechexperimente zeigen, daß die Bruchdehnung bestrahlter Proben bei einem Heliumgehalt von ca. 10 ppm auf ein Viertel des Wertes einer unbestrahlten Probe absinkt. Dieser Effekt wird als Hochtemperaturversprödung bezeichnet und ist auf eine Heliumbläschenbildung in den Korngrenzen zurückzuführen.

Weiterhin fördert Helium die Porenbildung in bestrahlten Metallen. Hier können Konzentrationen von 10^{-10} - 10^{-8} Atomanteilen die Keimbildung von Poren bei Bestrahlung stark beeinflussen /3,4/. Für die Sicherheit und den wirtschaftlichen Betrieb der neuen Reaktorlinien ist es deshalb von großer Bedeutung, das Verhalten des Heliums in Metallen genau zu kennen.

Theoretische Arbeiten /5,6,7,8,9/ und experimentelle Untersuchungen /10,11,12,13,14,15,16,20/ weisen auf eine starke Wechselwirkung des Heliums mit Gitterfehlern - insbesondere Bestrahlungsdefekten - hin. Für den Vergleich experimenteller Ergebnisse ist daher das Verhältnis der Heliumproduktionsrate zur Defekterzeu-

gungsrate ein wichtiger Parameter. Eine gute Annäherung dieses Parameters an Reaktorbedingungen kann in Simulationsexperimenten durch (p, α) bzw. (d, α) Reaktion erreicht werden.

Die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungen wurde jedoch an Proben durchgeführt, die nur in Oberflächennähe mit nieder-energetischen Heliumionen implantiert wurden. Die Ergebnisse können daher nur bedingt auf Reaktorverhältnisse übertragen werden.

Um Proben herzustellen, die eine homogene Heliumverteilung über den gesamten Querschnitt aufweisen, hat man verschiedene Methoden gewählt, z.B. die homogene Implantation von α -Teilchen, die (n, α)-Reaktion und den Zerfall des Tritiums zu He^3 ($\text{T} \rightarrow \text{He}^3$). Die wenigen Arbeiten /12,17,18,19/ über homogen dotierte Proben führten jedoch nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da bei der Analyse nur Bruchteile des in den Proben enthaltenen Heliums nachgewiesen werden konnte. Weiterhin können aus den bisherigen Experimenten keine Angaben über die Löslichkeit von Helium in Metallen gemacht werden, obwohl dies für das Verständnis der Helium-Metallwechselwirkungen von großer Bedeutung wäre.

Theoretische Arbeiten /5,6,7/ lassen eine sehr geringe Heliumlöslichkeit in Metallen erwarten. Diese kann bisher jedoch nicht durch experimentelle Daten belegt werden. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, das Lösungsverhalten von Helium in Nickel bzw. Gold zu untersuchen.

Nickel wird als Versuchsmaterial gewählt, weil es einerseits ein wichtiges Legierungselement von Edelstahl ist, zum anderen aber gegenüber Stahl günstigere chemische und physikalische Eigenschaften besitzt. Als weiteres Material wird Gold untersucht, da hieran bereits Druckbegasungsexperimente durchgeführt wurden /47,48/ und theoretische Arbeiten /6/ eine höhere Heliumlöslichkeit als in Nickel erwarten lassen.

Zur Untersuchung des Lösungsverhaltens werden Nickel- bzw. Gold-Folien unter hohem Druck (100-2500) bar bei hohen Temperaturen (870-1620 K) bis zur thermischen Gleichgewichtskonzentration mit

Helium beladen. Nachfolgende Entgasungsexperimente erlauben, die aufgenommene Heliummenge systematisch als Funktion der Temperatur bzw. des Druckes zu ermitteln und die Heliumlöslichkeit abzuschätzen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Ergebnisse druckbestandiger Proben mit den Daten bestrahlter Proben zu vergleichen. Dazu werden Proben verwendet, die nach folgenden Methoden dosiert wurden,

1. homogen durch Heliumimplantation
2. homogen mit Hilfe von (p,α) bzw. (d,α) Kernreaktionen
3. nur in oberflächennahen Schichten durch Beschuss mit niederenergetischen Heliumionen.

2. Verhalten des Heliums in Metallen

2.1 Bisherige theoretische und experimentelle Arbeiten

Nachstehend wird ein kurzer Überblick über theoretische und experimentelle Arbeiten gegeben, soweit sie das Thema dieser Arbeit tangieren. Die wichtigsten Daten sind in Tabellen zusammengefaßt.

Die überwiegende Zahl der experimentellen Arbeiten zur Klärung des Heliumsverhaltens in Metallen stützt sich auf Entgasungsexperimente an implantierten Proben. Bei dieser Methode werden meist niederenergetische Heliumionen (0,1 - 25 keV) in Metalle implantiert, wobei die Targettemperatur, die Dosis und die Ionenenergie als freie Parameter gewählt werden können. Bei anschließender dynamischer Heißextraktion erfolgt die Heliumabgabe der Proben in mehreren Stufen, die jeweils einem Maximum in der Freisetzungsrates entsprechen. Mit Hilfe reaktionskinetischer Modelle erster bzw. zweiter Ordnung wird versucht, jedem Entgasungspeak eine Aktivierungsenergie zuzuweisen, um auf mögliche Entgasungsmechanismen schließen zu können. In der Praxis ist dieser Schritt nicht immer einfach, z.B. wenn die Peaks schlecht aufgelöst sind bzw. sich nicht durch einfache Gas-Leerstellen-Modelle erklären lassen.

D.J. Reed et al. /21/ haben Nickeleinkristalle und Polykristalle mit niederenergetischen Heliumionen (30-1000 eV, $5 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm²) beladen. Aus den Entgasungsspektren werden 7 Peaks abgeleitet, für die entsprechend der o.g. Methode jeweils eine Aktivierungsenergie bestimmt wird. Durch Vergleich dieser experimentellen Werte mit Daten bekannter Prozesse wird versucht, die Entgasungspeaks den in Tabelle 1 angegebenen Entgasungsmechanismen zuzuweisen.

Weiter wird eine Zunahme der Peaks bei höheren Temperaturen mit höherer Ionenenergie und Dosis beobachtet. Dies wird einer zunehmenden Agglomeration von Heliumatomen bzw. deren Anlagerung an Gitterdefekten zugeschrieben. Die Entgasung der Proben ist bei 1673 K vollkommen abgeschlossen.

Temperatur K	Aktivierungsenergie eV	vermuteter Prozeß
483	1,3	Ausheilen von Strahlenschäden
858	2,3	
1108	2,7	Selbstdiffusion
1173	3,1	
1293	3,3	Diffusion von Defektagglomeraten
1383	3,6	
1538	4,1	

Tabelle 1

Ein Zusammenhang zwischen der Heliumfreisetzung und der Ausheilung von Gitterdefekten bis ca. 900 K kann auch aus Untersuchungen von U. Bergenlid /17/ abgeleitet werden. Er bestrahlte schwach boriertes Nickel mit 10^{20} Neutronen/cm². Bei der Entgasung des durch die Kernreaktion $B^{10} (n, \alpha)$ entstandenen Heliums stellte er fest, daß die Entgasungspeaks temperaturmäßig mit den Widerstandserholungsstufen thermisch abgeschreckter Proben gut übereinstimmen. Die Untersuchungen wurden jedoch nur bis zu einer Temperatur von 900 K durchgeführt.

O.S. Whitmell und R.S. Nelson /18/ haben Nickelfolien homogen mit Helium implantiert bzw. mit 25 keV He Ionen bombardiert. Die Entgasungsspektren sind sehr schlecht aufgelöst und weisen im wesentlichen nur zwei Peaks bei 773 und 1073 K auf. Dem Peak bei 773 K wird nach einem reaktionskinetischen Modell 1. Ordnung eine Aktivierungsenergie von 2 eV zugewiesen. Aus experimentellen Gründen wurden die Spektren nur bis 1400 K aufgenommen. Bei dieser Temperatur haben die homogen implantierten Proben aber erst 10% ihres Heliums freigesetzt.

Die Heliumfreisetzung aus oberflächenbeladenem Ni wurde von R.O. Rantanen et al. /22/ untersucht. E.V. Kornelsen und D.E. Edwards Jr. /13/ erweiterten solche Untersuchungen auf Nickelproben, die vor der Heliumimplantation (200 eV , $2 \cdot 10^{12} \text{ He/cm}^2$) z.T. mit Ne^+ (5 keV , 10^{11} Ne/cm^2) bestrahlt wurden. In einem an-

schließenden Entgasungsprozeß wurden mehrere Peaks beobachtet. Aus der Abhängigkeit des Entgasungsspektrums von der Heliumdosis und der Vorbestrahlung lassen sich vier Peaks auf die in Tab. 2 angegebenen Prozesse zurückführen.

Temperatur K	Aktivierungsenergie eV	vermuteter Prozeß
700	1,7	He aus doppeltbesetzten Einzelleerstellen
850	2,1	He aus einzelbesetzten Leerstellen
1000	2,35	He aus mehrfachbesetzten Doppelleerstellen
1100	2,7	He aus mehrfachbesetzten Dreierleerstellen

Tabelle 2

Im Anschluß an die experimentellen Versuchsergebnisse seien hier die wenigen theoretischen Arbeiten aufgeführt /5,6,7,8,9/, in denen versucht wird, die Wechselwirkungen zwischen Helium- und Metallatomen durch Wechselwirkungspotentiale zu beschreiben.

Mit Hilfe solcher Modellvorstellungen ist es möglich, die Bindungsenergie für He an Defekten bzw. die Wanderungsenergie für He und He-Defekt-Agglomerate abzuschätzen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen können jedoch nur als Anhaltswerte betrachtet werden, da zu viele Annahmen einfließen, die experimentell nicht nachgeprüft sind. Die bisher bekannten Daten für verschiedene Metalle /6/ sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Darin bedeuten

- $E_{He,i}^F$ Energie, die nötig ist, um ein außerhalb des Gitters befindliches ruhendes Heliumatom in einen Zwischengitterplatz zu bringen;
- $E_{He,v}^F$ Energie, die nötig ist, um ein außerhalb des Gitters befindliches ruhendes Heliumatom in eine vorhandene Leerstelle zu bringen
- ΔE_1 de-trapping-Energie aus einer Leerstelle ins Zwischengitter
- $E_{He,i}^M$ Wanderungsenergie im Zwischengitter

Material	$E_{\text{He},v}^F$	$E_{\text{He},i}^F$	ΔE_1	$E_{\text{He},i}^M$
Cu	0,15	2,03	1,88	0,57
Ni	1,36	4,52	3,16	0,08
Pd	0,52	3,68	3,16	1,74
Au	0,0	1,53	1,53	0,86
Fe	1,61	5,36	3,75	0,17
Mo	1,04	4,91	3,81	0,23
W	1,05	5,47	4,42	0,24
V	1,65	4,61	2,96	0,13
Ta	0,93	4,23	3,30	0,00

Tabelle 4

Wie die obige Tabelle zeigt, ist die Bildungsenergie für die Zwischengitterposition stets größer als die Energie, die für die Einlagerung des Heliums in eine Leerstelle benötigt wird. Für das Helium ist es daher energetisch günstiger, einen substitutionellen Platz zu bevorzugen, falls Leerstellen vorhanden sind.

Die geringe Wanderungsenergie $E_{\text{He},i}^M$ in Nickel ist gleichbedeutend mit einer hohen Beweglichkeit im Zwischengitter selbst bei Raumtemperatur. Interstitielles Helium wird daher aus dem Gitter herausdiffundieren, falls es nicht von Leerstellen bzw. Defekten eingefangen wird.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die wenigen theoretischen Arbeiten keine gesicherten quantitativen Aussagen über das Verhalten des Heliums in Metallen zulassen. Im günstigsten Falle können die Daten zu qualitativen Aussagen herangezogen werden.

Der Überblick über die experimentellen Untersuchungen macht ferner deutlich, daß sich die Mehrzahl aller experimentellen Daten auf Proben beziehen, die mit niederenergetischen Heliumionen nur in Oberflächennähe dotiert wurden. Die Ergebnisse lassen sich daher nur bedingt auf reale Anwendungsfälle über-

tragen.

Für den technischen Einsatz metallischer Werkstoffe z.B. in Reaktoren ist jedoch interessant, wie sich das Helium verhält, wenn es in tieferen Schichten durch Kernreaktionen erzeugt wird. Zur Klärung dieser noch offenen Frage, soll die vorliegende Arbeit beitragen.

2.2 Heliumlöslichkeit in Metallen

Für die Beschreibung des Lösungsverhaltens von Gasen in Metallen spielt die partielle molare freie Enthalpie

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \bigg|_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (2.1)$$

eine bedeutende Rolle.

μ_i wird oft als chemisches Potential des Stoffes i bezeichnet. G ist die freie Enthalpie und n_i die Molenzahl des Stoffes i.

Für Übergänge des Stoffes i von der Gasphase g in die feste Lösung s gilt die wichtige Gleichgewichtsbedingung /23,25/

$$\mu(g) = \mu(s) \quad (2.2)$$

Die Schwierigkeit bei der Berechnung praktischer Probleme besteht jedoch darin, Beziehungen für die chemischen Potentiale der reagierenden Stoffe zu finden.

Für die Gasphase kann im idealen Falle angesetzt werden /24/

$$\mu_{\text{He}}^{(g)} = kT \ln \frac{P}{kT} - \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (2.3)$$

k Boltzmannkonstante

P Druck

h Plancksches Wirkungsquantum

m Masse des Heliums

Für eine angenommene ideal verdünnte Lösung ($c \ll 1$) gilt:

$$\mu_{\text{He}}^{(s)} = \Delta H - \Delta TS + kT \ln c \quad (2.4)$$

Aus (2.2), (2.3) und (2.4) folgt:

$$c = \frac{h^3 P}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (2.5)$$

ΔH Bildungsenthalpie, die nötig ist, um ein ruhendes Gasatom ins Gitter zu bringen

ΔS Nicht-Konfigurations-Entropie-Anteil

C atomare Konzentration

Gleichung (2.5) wird später benutzt, um mit Hilfe theoretischer Enthalpiewerte und angenommener $\frac{\Delta S}{k}$ Werte die Heliumlöslichkeit abzuschätzen.

3. Heliumbeladung dünner Proben

Proben aus dünnen Metallfolien können wie bereits erwähnt auf verschiedene Weise mit Helium beladen werden. Material und Dotierungsmöglichkeiten werden im folgenden beschrieben.

3.1 Probenmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Probenherstellung dienen 25, 50 bzw. 120 μm dicke Nickelfolien des nominellen Reinheitsgrades MARZ 99,995 % der Fa. Materials Research GmbH, München. Es wird als kaltverformte Folie angeliefert. Das gemessene Widerstandsverhältnis $R_{293\text{K}}/R_{4,1\text{K}} = 58$ läßt jedoch darauf schließen, daß der nominelle Reinheitsgrad nicht zutrifft. Da der Verformungsgrad nicht bekannt ist und sich mit der Foliendicke ändert, wird das Material einer Wärmebehandlung unterzogen, um einheitliche Ausgangsparameter zu erhalten.

Der Glühprozeß (1620K, 6h) wurde aus folgenden Gründen in einer mit Argon gefluteten Hochvakuumanlage durchgeführt:

- 1.) Die Glühtemperatur muß in der Nähe der späteren Begasungstemperatur liegen, damit während der Begasung kein Kornwachstum mehr auftritt.
- 2.) Die Ar-Atmosphäre ist erforderlich, da Ni bei 1620K einen Sättigungsdampfdruck von $8 \cdot 10^{-4}$ mbar hat und daher die Abdampftrate bei einer Glühung im Hochvakuum zu groß ist.
- 3.) Die UHV-Anlage wird vor dem Fluten mit hochreinem Ar (Verunreinigung < 1 vpm) bis 670K ausgeheizt und bis 10^{-11} mbar evakuiert. Dieses Vorgehen vermeidet eine weitere Kontamination der Proben durch desorbierende Gase von der Rezipientenwand her. Eine Oberflächenoxidbildung wird nicht beobachtet, da Nickeloxid bei 1620K nicht stabil ist (siehe Kap. 5.1).

Aus den geglühten Ni-Folien werden 5x35 mm große Proben herausgeschnitten. Proben, die zur Begasung bestimmt sind, erhalten durch Punktschweißung vier 50 μm dicke Nickeldrähte als Potentialabgriffe für die Widerstandsmessung während der Begasung.

Der Einfluß von Versetzungen und Textur auf die He-Aufnahme (z.B. bei der Begasung) bzw. auf die He-Freisetzung bei der Entgasung wurde an kaltverformten Proben untersucht. Ausgangsmaterial hierfür sind 120 μm dicke weichgeglühte Ni-Folien, die ohne Zwischenglühung auf 50 μm heruntergewalzt wurden.

In Abb. 1 ist der spezifische Widerstand für Nickel und Gold in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

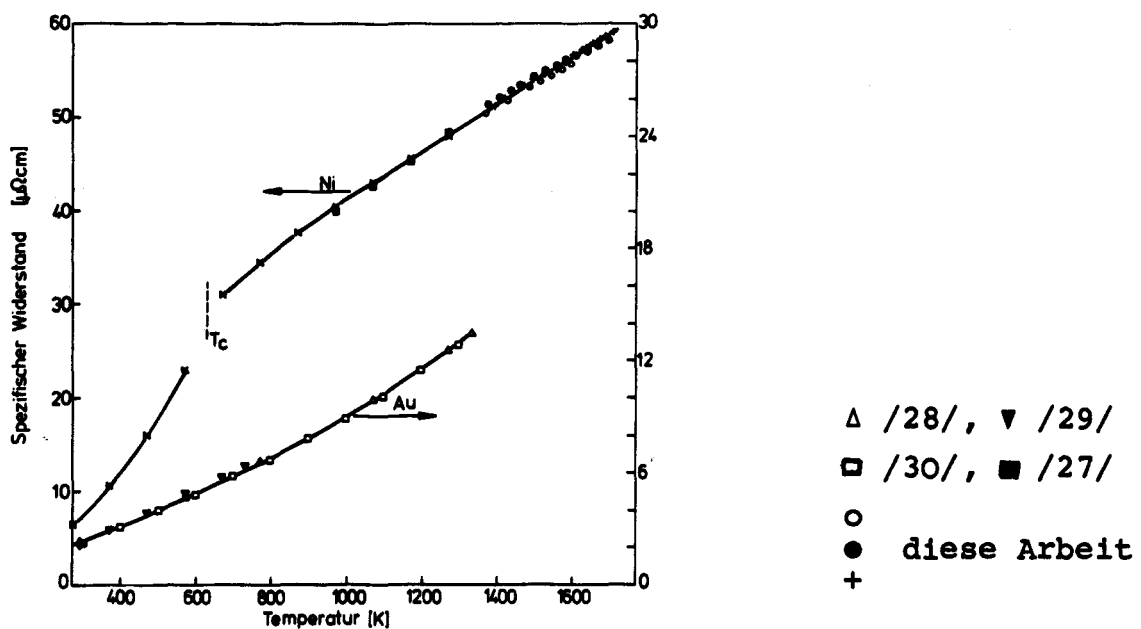


Abb. 1: Spezifischer Widerstand für Nickel und Gold als Funktion der Temperatur

Widerstandswerte für Nickel existierten bisher nur bis 1300K. Deshalb wurden sie durch eigene Messungen im Temperaturbereich von 1300K bis zum Schmelzpunkt ergänzt.

Zur Temperaturmessung wurde ein 2-Farben Quotientenpyrometer Modell Chopper-Q2-500 Fabrikat Schott und Gen. Mainz eingesetzt. Es erlaubt eine von der Geometrie der strahlenden Oberfläche sowie von der Entfernung Meßobjekt-Pyrometer unabhängige Temperaturmessung. Zur Kalibrierung des Pyrometers wurden die Schmelzpunkte von Nickel und Platin als Fixpunkte genommen, da beide

Metalle ungefähr gleiche Emissionsfaktoren besitzen. Der Temperaturmeßfehler liegt in der Größenordnung von $\pm 15\text{K}$.

Die eingesetzten $22\text{ }\mu\text{m}$ dicken Goldfolien der Fa. Degussa haben einen nominellen Reinheitsgrad von 99,99 %. Ihr Restwiderstandsverhältnis $R_{293\text{K}}/R_{4,1\text{K}} = 800$ weist ebenfalls auf einen hohen Reinheitsgrad hin. Um einheitliche Ausgangsbedingungen zu erhalten, wurden alle Proben in einer Ultrahochvakuumanlage 2 h bei 1100K getempert.

3.2 Helium-Implantation

Für die Heliumimplantation steht als Beschleuniger ein Kompaktzyklotron CV28 der Fa. "The Cyclotron Corporation" zur Verfügung, das im Institut für Festkörperforschung der KFA-Jülich installiert ist. Die verwendete Bestrahlungskammer ist in Abb. 2 dargestellt.

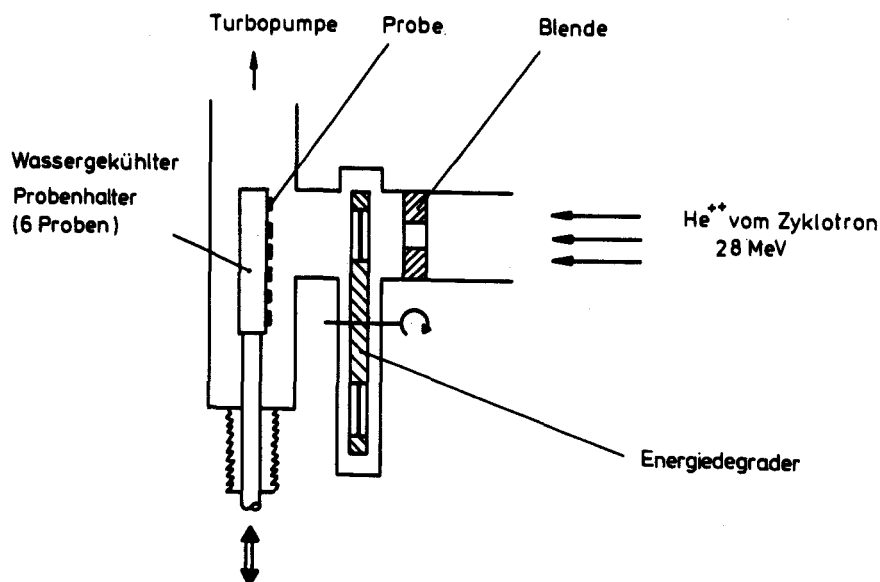


Abb. 2: Aufbau der Bestrahlungskammer

Eine Blende schneidet die Randzone des vom Kreisbeschleuniger kommenden α -Strahles (Energie 28 MeV) mit elliptischem Querschnitt ab und liefert einen Nutzstrahl von $7 \times 12\text{ mm}^2$. Eine variable Energie der α -Teilchen, wie sie für eine homogene Dotierung erforderlich ist, wird durch ein rotierendes Rad bewirkt,

an dessen Umfang Aluminiumfolien mit abgestufter Dicke von 0-340 μm aufgelötet sind. Beim Durchtritt durch die Folien werden die primären 28 MeV- α -Teilchen unterschiedlich stark abgebremst und damit ihre Energie zwischen 0 und 28 MeV variiert. Ihre Reichweite in Nickel beträgt 0-128 μm /31/ mit einer Unschärfe von ca. $\pm 8 \mu\text{m}$.

Die Proben sind mit Indiumlot auf einem wassergekühlten Kupferblock aufgelötet, der fernbedient Probe für Probe in Bestrahlungsposition bringen kann. Die elektrische Isolation des Probenhalters erlaubt gleichzeitig die Messung des Strahlstromes, aus der die Dosis berechnet werden kann.

3.3 Heliumproduktion durch Kernreaktionen

Entsprechend der (n,α) -Kernreaktion bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen im Reaktor kann Helium auch über (p,α) - und (d,α) -Reaktionen erzeugt werden. Diese Reaktionen werden vor allem bei Simulationsexperimenten mit leichten Ionen ausgenutzt. Bei geeigneter Wahl der Protonen- bzw. Deuteronenenergie läßt sich nämlich das Verhältnis der Heliumproduktion zur Bestrahlungsdefekterzeugung sehr gut den Reaktorbedingungen anpassen (Abb. 3,4). Die eingezeichneten Kurven geben das Verhältnis der Heliumproduktion zur Defektproduktion für Neutronen, Protonen und Deuteronen wieder. Für Neutronen wurden Daten unterschiedlicher Quellen eingezeichnet, was besonders deutlich macht, mit welcher Unsicherheit die berechneten Werte behaftet sind. Als Teilchenbeschleuniger dient das bereits erwähnte Kompaktzyklotron CV28 und als Bestrahlungskammer die in Abb. 2 dargestellte Apparatur, jedoch ohne den eingezeichneten Energiede-grader. Bei der gewählten Protonen- bzw. Deuteronenenergie wird daher die Probenfolie ohne nennenswerten Energieverlust der Teilchen vollständig durchstrahlt.

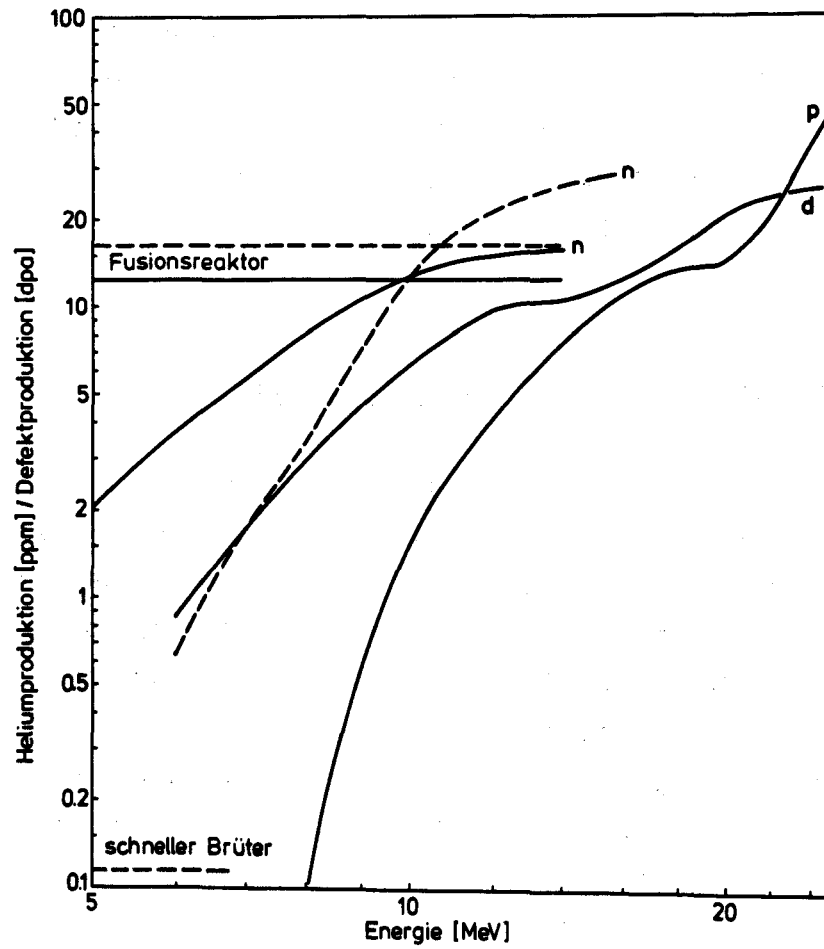


Abb. 3: Verhältnis der Heliumproduktion zur Defektproduktion für Neutronen, Protonen und Deuteronen /32/.

Zur Berechnung der in Abb. 3 dargestellten Kurven für Protonen bzw. Deuteronen werden die in Abb. 4 eingezeichneten Wirkungsquerschnitte zugrundegelegt. Um abschätzen zu können, wie groß die Streubereiche bei diesen Wirkungsquerschnitten sind, wurden die Werte durch Messungen im interessierenden Energiebereich überprüft.

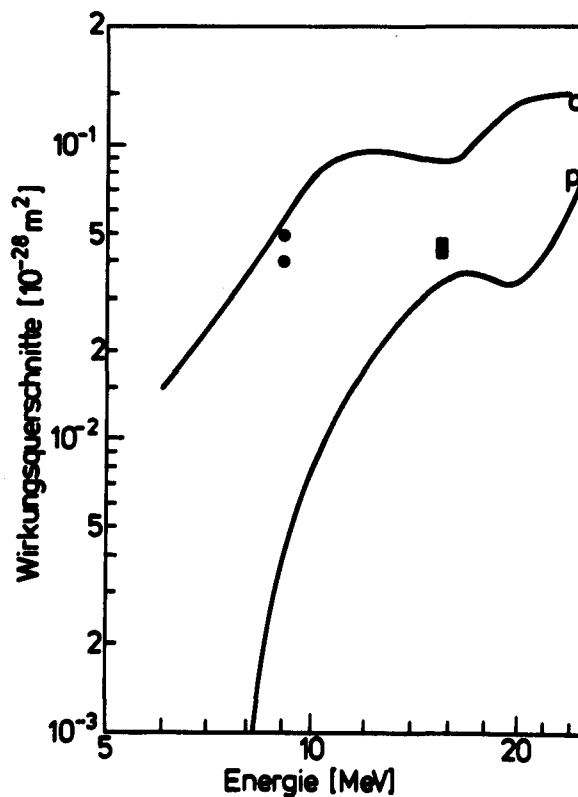


Abb. 4: Wirkungsquerschnitte der Heliumproduktion /32/;
die Daten berücksichtigen die $\text{Ni}^{58}(\text{p}, \alpha)$,
 $\text{Ni}^{62}(\text{p}, \alpha \text{n})$ und die $\text{Ni}^{58}(\text{d}, \alpha)$, $\text{Ni}^{58}(\text{d}, \alpha \text{p})$
Reaktionen;

Meßpunkte dieser Arbeit

- Protonen
- Deuteronen

3.4 Druckbegasung

3.4.1 Aufbau der Anlage

Der schematische Aufbau der Begasungsapparatur geht aus Abb. 5 hervor.

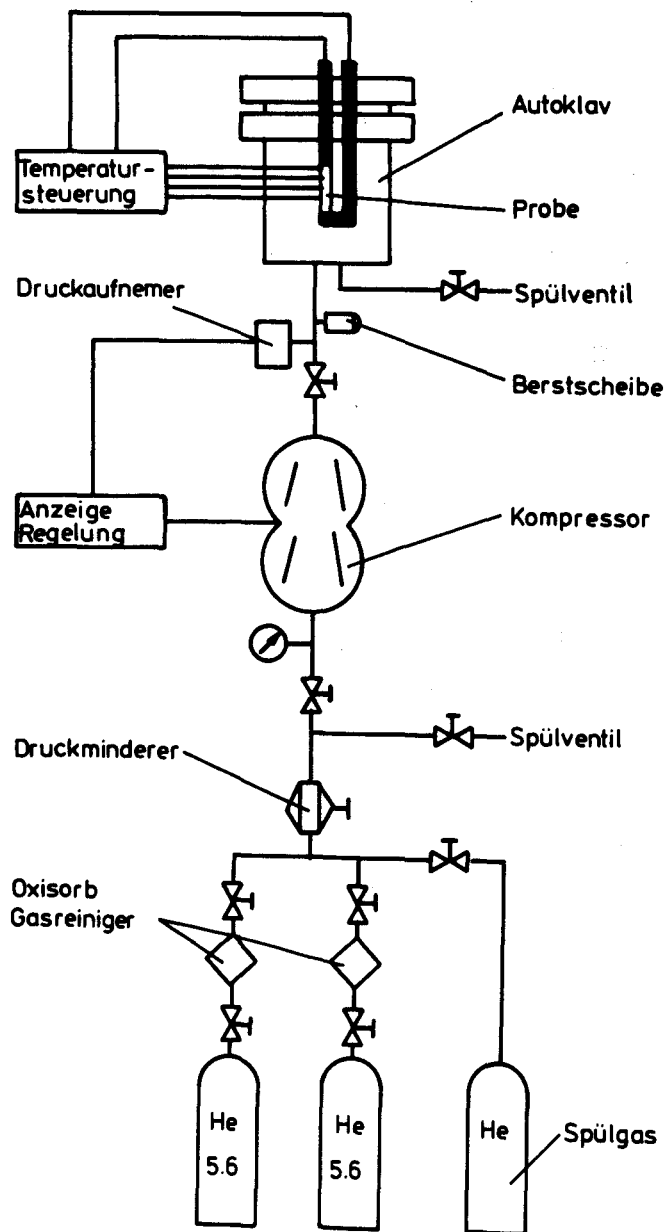


Abb. 5: Aufbau der Begasungsanlage

Die Hochdruckzelle (Abb. 6), gefertigt aus hochwarmfestem rost- und säurebeständigem Stahl 1.4122, ist für 3000 bar Betriebsdruck

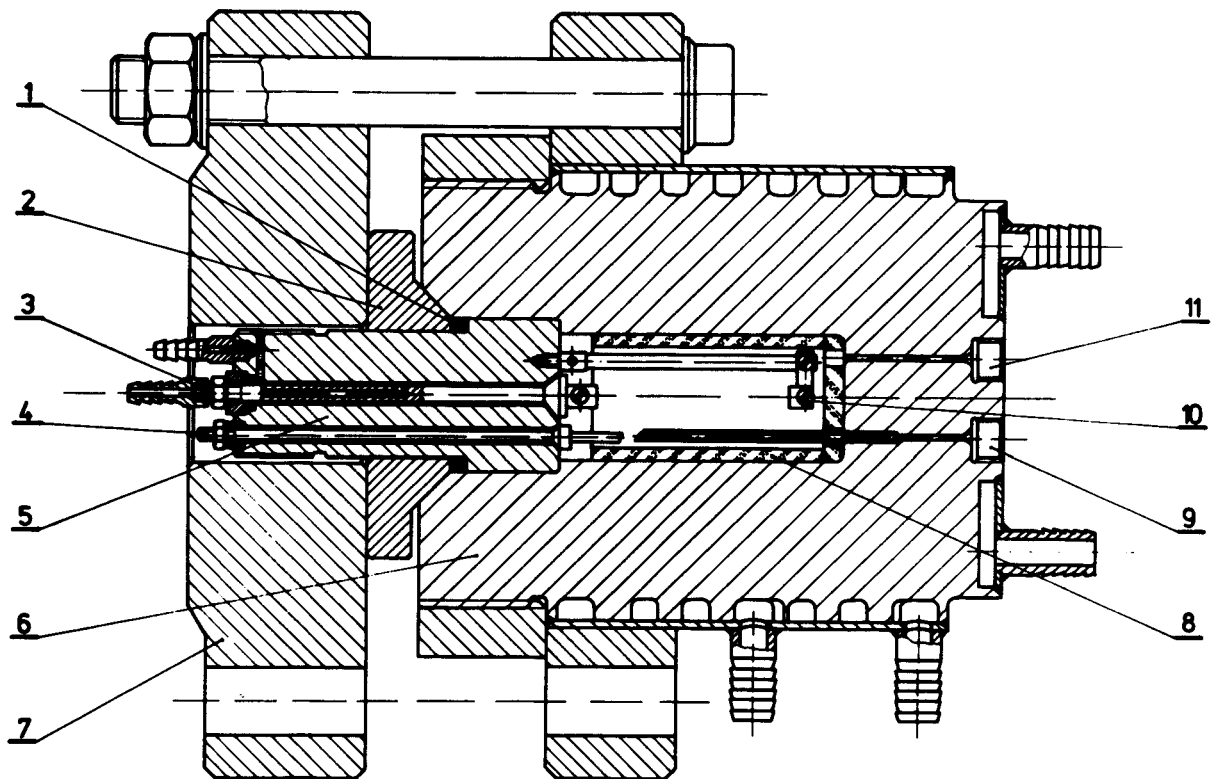


Abb. 6: Hochdruckzelle

- | | | | |
|---|--------------------------------|----|------------------|
| 1 | Dichtungspaket Teflon, Messing | 7 | Flansch |
| 2 | Druckring | 8 | Strahlungsschutz |
| 3 | Stromdurchführung | 9 | He-Einlaß |
| 4 | Potentialleiter | 10 | Probenhalter |
| 5 | Autoklavenkopf | 11 | He-Auslaß |
| 6 | Druckzelle | | |

ausgelegt. Über die wassergekühlten Wände kann eine Probenheizleistung von max. 2500 Watt abgeführt werden. Der Autoklavenkopf übernimmt neben der Abdichtung auch die Funktion des Probenhalters. Er besitzt 5 selbstdichtende elektrische Leiterdurchführungen, von denen 4 zur Spannungsmessung an der Probe zur Verfügung stehen. Die fünfte dient als Stromdurchführung für den Probenheizstrom (max. 150 A) und ist zum Schutz der Isolierung wassergekühlt. Die Rückführung des Heizstroms erfolgt über Masse.

Als Isolier- und Dichtmaterial für die Durchführungen hat sich ein Gemisch aus Epoxidharz und Keramikpulver (zerspantes Pyrophyllit) bewährt. Nach dem Aushärten des Harzes bei 350K über 24h haben die Durchführungen bei den vorliegenden Abmessungen eine Druckfestigkeit größer als 4 GPa und bleiben nach Entlastung vakuumdicht. Die Ausbildung des Autoklavenkopfes als Probenhalter bietet neben dem Vorteil der leichten einseitigen Montage auch die Möglichkeit, vor dem Einbauen in die Hochdruckzelle alle elektrischen Kontakte zu prüfen.

3.4.2 Begasungsexperiment

Nach dem Einbau der Probe (40x5x0,5 mm) wird der Autoklav mehrmals mit Helium gespült, dann mit hochreinem Helium (99,9996 %) auf den gewünschten Druck hochgefahren und die Probe im direkten Stromdurchgang aufgeheizt. Bei einem Druck von 1000 bar ergibt sich daraus ein Partialdruck der gasförmigen Verunreinigungen (H_2 , Ne, N_2 , O_2 , Ar) von insgesamt 4 mbar. Einen mit Sicherheit geringeren Beitrag zur Verunreinigung des Heliums liefern evtl. Lecks und die Gasabgabe der Wände innerhalb der typischen Begasungszeit von einer Stunde. Um die Probenfolien nahe der Schmelztemperatur über längere Zeit glühen zu können, werden sie aus Stabilitäts- und Festigkeitsgründen vertikal eingebaut. Bei dieser Anordnung bildet sich jedoch zwangsläufig eine natürliche Konvektion aus, die zu einer strömungs- bzw. druckabhängigen Temperaturverteilung über die gesamte Probenlänge führt. Für kleine Probenabschnitte, die für Entgasungsexperimente bereits ausreichen,

läßt sich trotzdem eine relativ genaue Temperaturbestimmung durchführen. Dazu wird der elektrische Widerstand dreier kleiner Probenabschnitte entsprechend der in Abb. 7 dargestellten Schaltung gemessen und während der Begasung konstant gehalten.

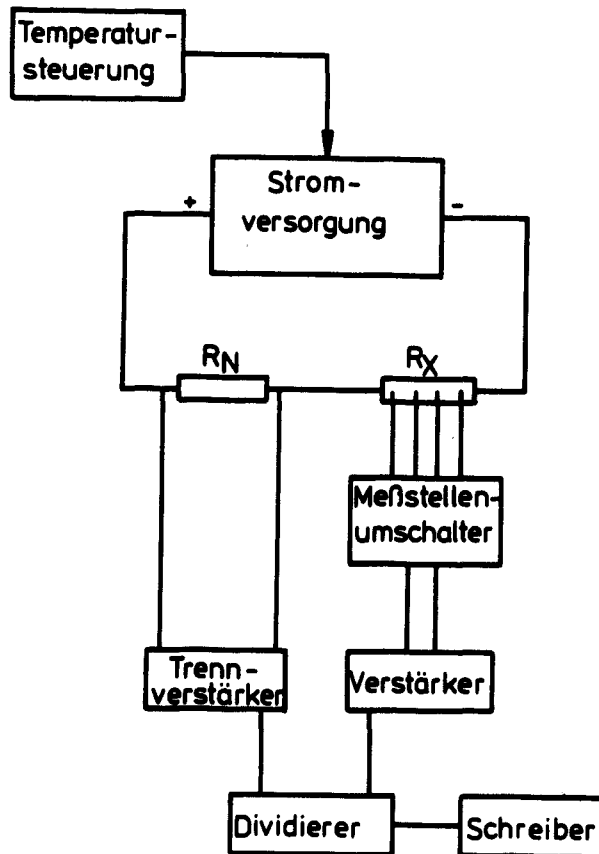


Abb. 7: Aufbau der Temperatursteuerung

Aus dem Widerstand R_{20} bei Raumtemperatur und dem Widerstand R_T bei Begasungstemperatur kann mit Hilfe des spezifischen Widerstandes (Abb. 1) die Proben temperatur bestimmt werden.

$$T = f(\rho) = f\left(\rho_{20} \frac{R_T}{R_{20}}\right) \quad (3.1)$$

In den Abb. 8 und 9 ist dargestellt, wie sich die Temperaturverteilung der drei Probenabschnitte in Abhängigkeit des Druckes ändert.

Bei laminarer Konvektionsströmung erwartet man eine von Abschnitt 1 nach 3 ansteigende Temperatur. Wie aus Abb. 8, 9 ersichtlich, ist dies für Temperaturen bis ca. 800 K im ganzen Druckbereich gegeben. Für höhere Temperaturen und Drücke über 800 bar stellt man eine Umkehrung der Temperaturverteilung fest. Wie Abb. 11 zeigt, weist die Heizleistung im Probenabschnitt 3 bei 250 bar bzw. 100 bar deutlich einen Knickpunkt auf, wenn Strömungsleitbleche eingesetzt werden. In der Darstellung ist dies durch eine Unterbrechung der Kurve angedeutet. Ohne Strömungsbleche ergibt sich ein stetiger Kurvenverlauf. Im Probenbereich 1 (Abb. 10) wird dieses verstärkte Ansteigen der Heizleistung nicht festgestellt. Für beide Probenbereiche wird jedoch bei Temperaturen über 1000 K eine Hysterese zwischen den Kurven für steigenden bzw. fallenden Druck beobachtet.

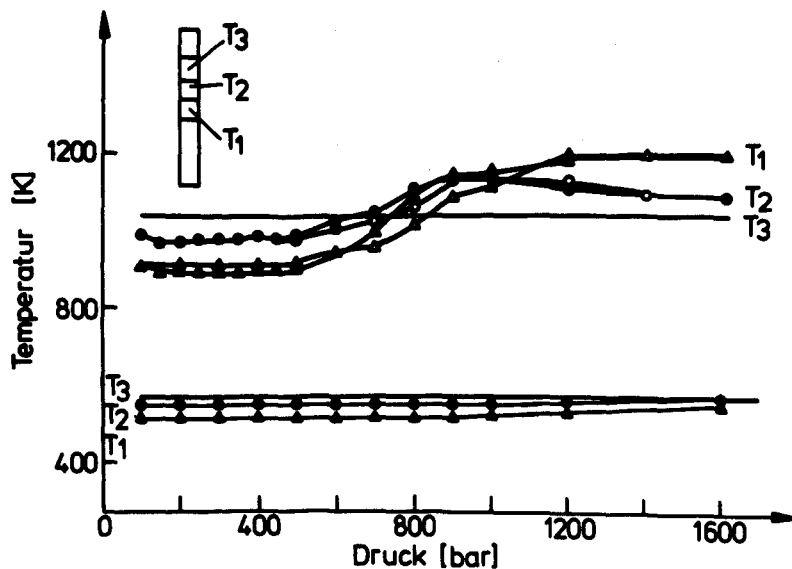


Abb. 8: Mittlere Temperatur in den Probenabschnitten 1 und 2 als Funktion des Heliumdruckes bei $T_3 = \text{konst.}$; geschlossene Symbole für steigenden Druck, offene Symbole für fallenden Druck.

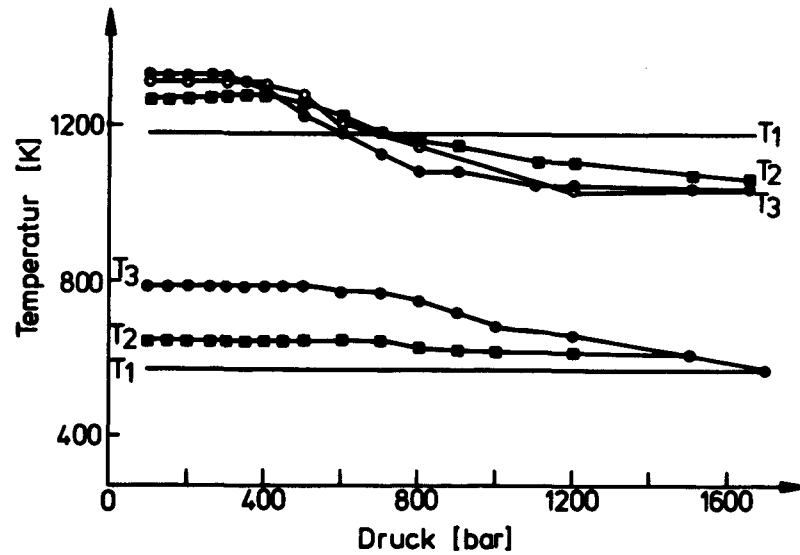


Abb. 9: Mittlere Temperatur in den Probenabschnitten 2 und 3 als Funktion des Heliumdruckes bei $T_1 = \text{konst.}$; geschlossene Symbole für steigenden Druck, offene Symbole für fallenden Druck

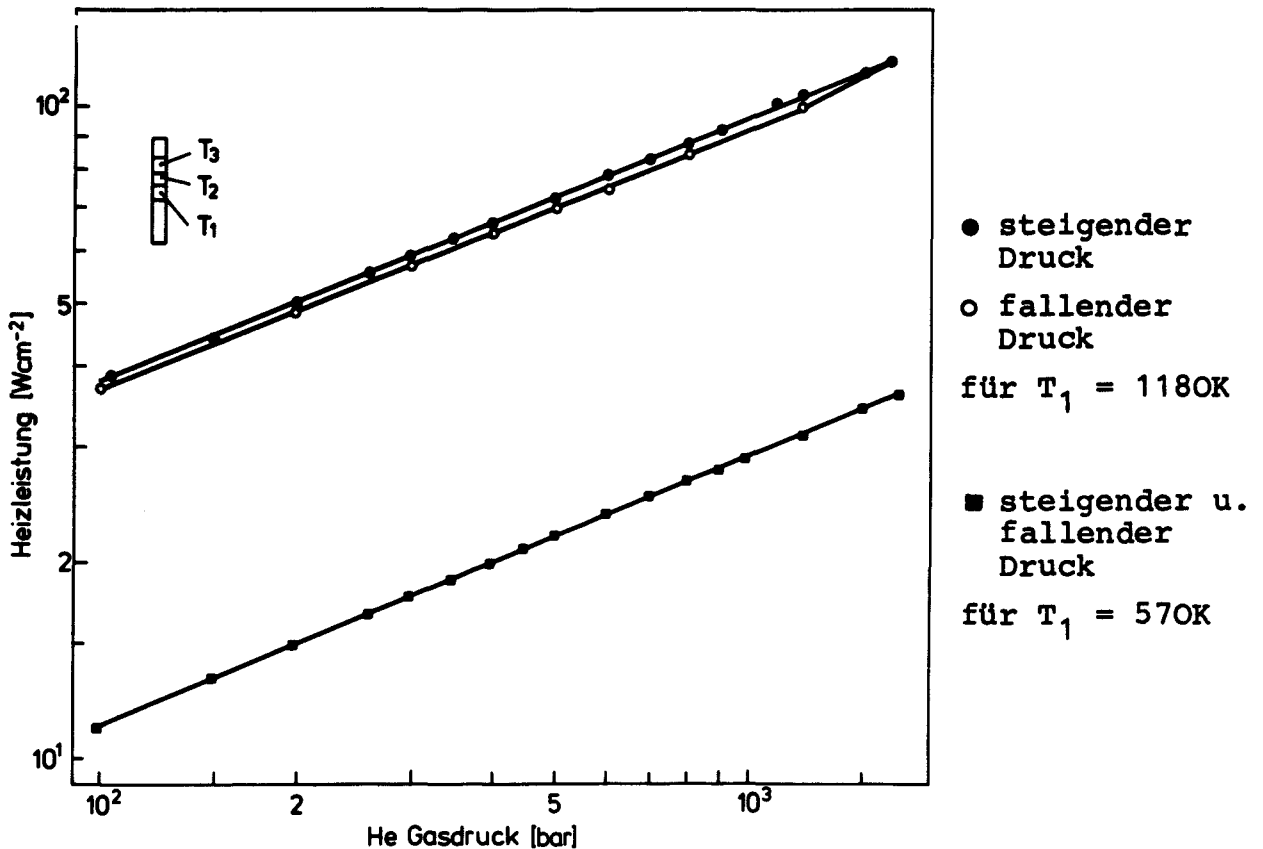


Abb. 10: Spezifische Heizleistung als Funktion des Heliumdruckes

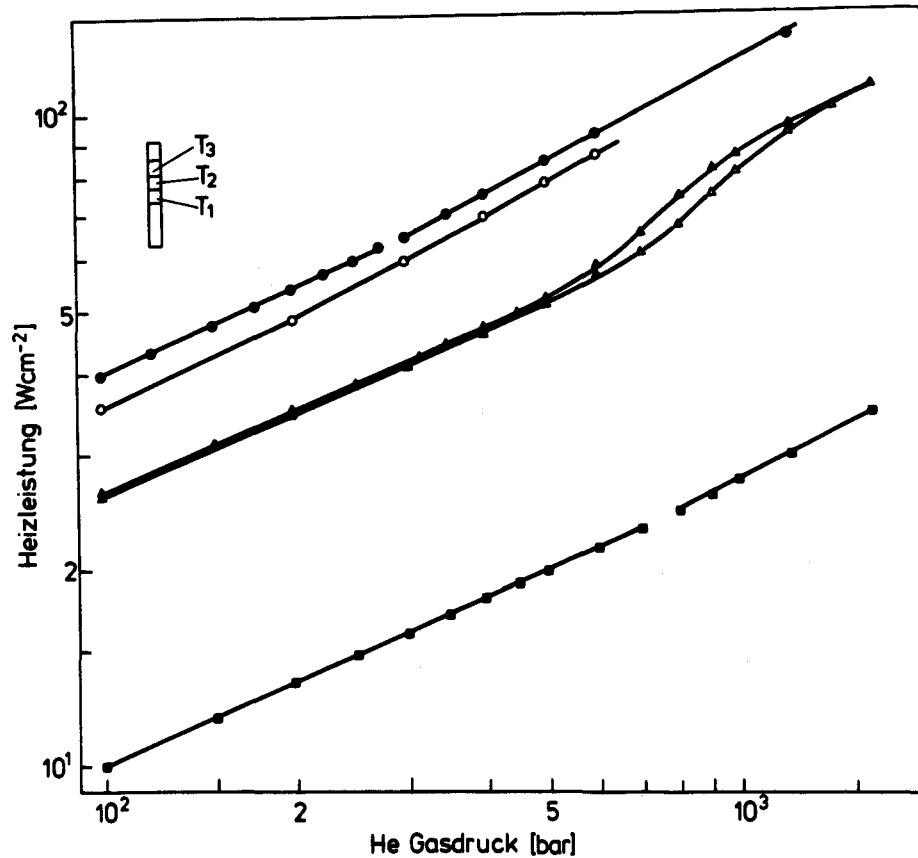


Abb. 11: Spezifische Heizleistung als Funktion des Heliumdruckes

- steigender Druck für $T_3 = 1320\text{K}$, Strömungsleitbleche
- fallender Druck
- steigender u. fallender Druck $T_3 = 570\text{K}$, Strömungsleitbleche
- ▲ steigender Druck für $T_3 = 1040\text{K}$, ohne Strömungsleitbleche
- △ fallender Druck

Ebenso treten bei höheren Temperaturen und Drücken in allen Probenbereichen große zeitliche Temperaturschwankungen auf. Diese setzen etwa bei einem Druck von 250 bar ein und können bei 1000 bar bis zu $\pm 100\text{K}$ betragen. Ab ca. 300 bar tritt eine Deformation der Proben auf. Sie äußert sich in einem kalottenförmigen Ausbeulen der Probe; dieser Effekt nimmt mit steigendem Druck zu (Abb. 12).

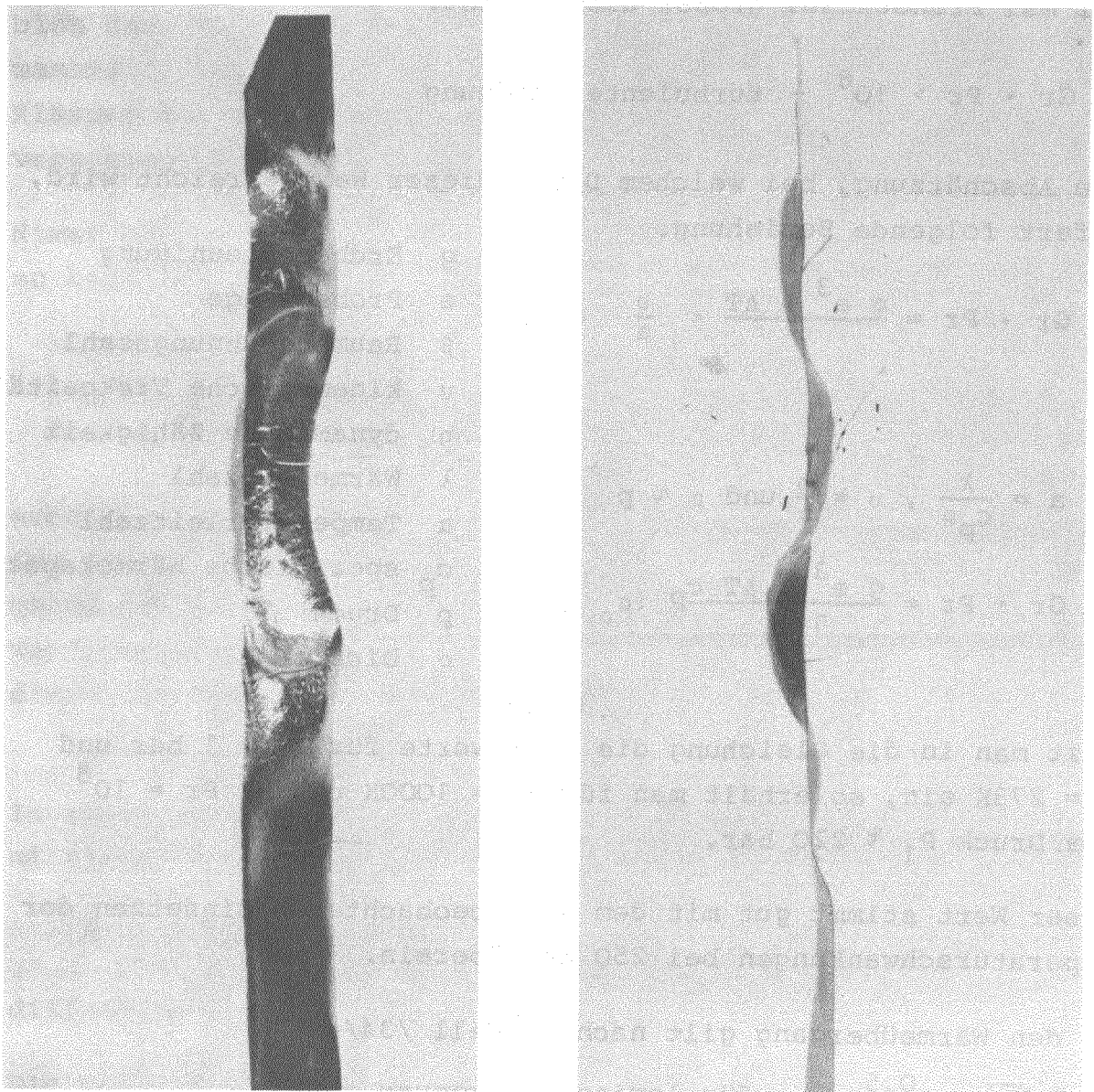


Abb. 12: Verformung der Proben bei Begasung

links: Heliumdruck = 2500 bar, $T = 1370\text{K}$

rechts: Heliumdruck = 1600 bar, $T = 1370\text{K}$

Ähnliche Verformungen bei Druckbegasungen wurden bereits von anderen Autoren beobachtet /33/. Dort wurden Phasenumwandlungen als Grund für die Verformung vermutet.

Die Ursache dieser Phänomene scheint jedoch im Übergang der Konvektionsströmung vom laminaren in den turbulenten Zustand zu liegen. Nach Angaben von F. Hell /34/ für den Wärmeübergang an einer lotrechten Wand geht die laminare Strömung der Grenzschicht in turbulente Strömung über, wenn das Produkt Grashofzahl mal Prandtlzahl größer als 10^8 ist.

$$Gr \cdot Pr > 10^8 \rightarrow \text{turbulente Strömung}$$

Eine Abschätzung, bei welchem Druck dieser Wert erreicht wird, liefert folgende Beziehung.

$$Gr \cdot Pr = \frac{g e^3 \beta \Delta T}{\nu^2} \cdot \frac{\nu}{a} \quad (3.2)$$

mit

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho}, \quad \nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{und} \quad \rho \sim p$$

$$Gr \cdot Pr = \frac{g e^3 \beta \Delta T c_p}{\eta \lambda} \left(\rho_0 \frac{p_1}{p_0} \right)^2$$

(3.3)

Setzt man in die Gleichung die Stoffwerte für $p_0 = 1$ bar und $T_0 = 273K$ ein, so erhält man für $\Delta T = 1000K$ und $Gr \cdot Pr = 10^8$ einen Druck $p_1 \approx 220$ bar.

Dieser Wert stimmt gut mit dem hier beobachteten Einsetzen der Temperaturschwankungen bei 250 bar überein.

Für den Wärmeübergang gilt nach F. Hell /34/:

$$\begin{aligned} Nu &\sim \sqrt[4]{Gr} \sim p^{0,5} && \text{für laminare Strömung} \\ Nu &\sim \sqrt[3]{Gr \cdot Pr} \sim p^{0,66} && \text{für turbulente Strömung} \end{aligned} \quad Nu \text{ Nußeltzahl}$$

Diese Änderung des Wärmeübergangsgesetzes wird durch die spezifische Heizleistung in Abb. 10,11 ebenfalls wiedergegeben. Die Geraden in Abb. 10,11 werden jedoch besser durch $\dot{q} \sim p^{0,43}$ und $\dot{q} \sim p^{0,52}$ beschrieben.

Da die oben erwähnten Temperaturschwankungen weder durch strömungstechnische Maßnahmen (z.B. Strömungsleitbleche) noch regeltechnisch (Heizstromregelung) vermieden werden können, stellen sie für die Bestimmung der Begasungstemperatur ein ernstes Problem dar. Es ergibt sich nämlich die Frage, ob die minimale oder maximale Temperatur für den Begasungsvorgang relevant ist. Zur Klärung des Problems muß hier die Diffusion des Heliums für verschiedene Prozesse abgeschätzt werden.

Nimmt man an, das Helium befände sich immer im Zwischengitter, so kann die Diffusionskonstante angenähert werden durch:

$$D = \frac{a^2}{\sqrt{2} \cdot 6} \cdot 12 \cdot v_{\text{He}}^0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{He}}^m}{kT}} \quad (3.4)$$

wobei $k = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ die Boltzmannkonstante, $a = 3,52 \text{ \AA}$ der Gitterparameter und $v_{\text{He}}^0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1} / 3$ die Versuchsfrequenz für He im Zwischengitter bedeuten. $E_{\text{He}}^m = 0,08 \text{ eV}$ ist die Wanderungsenergie für He auf Zwischengitterplätzen /3/. Mit diesen Werten ergibt sich für 1270K

$$D \approx 4 \cdot 10^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

In einer Abkühlzeit von $t_A = 0,2 \text{ sec}$ könnte das Helium eine mittlere Strecke von

$$\bar{x} = \sqrt{2 D t} \approx 4000 \text{ \mu m}$$

diffundieren.

Die Diffusionsgeschwindigkeit wäre in diesem Fall so groß, daß während des Abschreckens einer 50 μm dicken Folie das gesamte Helium herausdiffundieren könnte.

Wegen der hohen Konzentration von Leerstellen im thermischen Gleichgewicht und der hohen Bindungsenergie zwischen Heliumatom und Leerstelle tritt der reine Zwischengitterdiffusionsmechanismus nicht auf. Man muß vielmehr beachten, daß das Helium einen Großteil seiner Aufenthaltsdauer im Metall in Leerstellen eingefangen ist. Die Diffusionskonstante ergibt sich dann als

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{\text{eff}}}{kT}} \quad (3.5)$$

E_{eff} ist gegeben durch die Dissoziationsenergie eines He-Atoms aus einer Leerstelle abzüglich der Bildungsenergie der Leerstellen. Experimente von Philipps /46/ ergeben für Ni $E_{\text{eff}} = 0,81 \text{ eV}$ und einen Vorfaktor $D_0 = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$.

Für 1270K erhält man:

$$D \approx 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Der Diffusionsweg in der Abkühlzeit $t_A = 0,2 \text{ s}$ beträgt dann ca. $3 \text{ }\mu\text{m}$, d.h. bei Heliumdiffusion über einen Detrapping-Prozeß ist nach obiger Abschätzung der Diffusionsweg während der Abschreckzeit t_A vernachlässigbar gegenüber der Probendicke $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$. Kurzzeitige Temperaturschwankungen werden daher bei sehr langen Begasungszeiten den Begasungsvorgang nur wenig beeinflussen, d.h. es wird sich ein Gleichgewicht in der Nähe der maximalen Begasungstemperatur einstellen. Weiter zeigt die Abschätzung, daß die Begasungstemperatur sehr hoch - möglichst in Schmelzpunktnähe - liegen sollte, um nicht allzu lange Begasungszeiten in Kauf nehmen zu müssen.

4. Entgasung

4.1 Meßprinzip

Zur Bestimmung des He-Gehaltes in Ni und Au wird das Vakuum-Heißextraktionsverfahren eingesetzt. Die Proben werden zeitlinear von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt in einem Wolframschiffchen aufgeheizt. Sie geben dabei im dynamisch erzeugten UHV so lange Gase ab, bis sich eine neue, dem Partialdruck $p_i(t)$ entsprechende Konzentration $c_i(t)$ eingestellt hat. Da die freiwerdenden Gase fortlaufend abgepumpt werden, ist die kleinste erreichbare Konzentration c_i durch den End-Partialdruck p_{i0} festgelegt. Nachweisbar in der Anlage ist $p_{i0} = 10^{-13}$ mbar. Zwischen der Freisetzungsrates und dem He-Partialdruck im Rezipienten besteht folgender Zusammenhang /35,36,37,38/:

$$V \frac{dp_{He}}{dt} = \dot{Q}_{He} + (F_d - F_w + L)_{He} - Sp_{He} \quad (4.1)$$

$\dot{Q}$	Freisetzungsrates d. Probe	S	Saugleistung der Pumpe
F_d	Freisetzungsrates von Wänden	V	Rezipientenvolumen
F_w	Adsorptionsrate an Wänden	p_{He}	He-Partialdruck
L	Leckrate		

Wie aus Gleichung (4.1) hervorgeht, wird im allgemeinen die zeitliche Druckänderung im Rezipienten nicht nur durch die Freisetzungsrates der Probe, sondern auch durch Lecks, De- und Adsorption der Wände beeinflußt. Die Kenntnis dieser Größen ist für eine quantitative Analyse notwendig. Wie Nullexperimente zeigen, kann der Term $(F_d - F_w + L)_{He}$ für die verwendete Anlage vernachlässigt werden, solange in der Nähe des Experimentes nicht offen mit Heliumgas gearbeitet wird. Andernfalls erfolgt eine Rückströmung des Heliums durch die Pumpe in den Rezipienten. Die obige Gleichung reduziert sich dann zu:

$$V \frac{dp_{He}}{dt} = \dot{Q} - Sp_{He} \quad (4.2)$$

Ferner kann man voraussetzen, daß die Saugleistung der Turbomolekularpumpe für Drücke kleiner 10^{-3} mbar druckunabhängig ist. Die insgesamt abgegebene Gasmenge ergibt sich zu:

$$Q = V (p_{\text{He}}(t_2) - p_{\text{He}}(t_1)) + S \int_{t_1}^{t_2} p_{\text{He}} dt \quad (4.3)$$

Bei einer zeitlinearen Aufheizung der Probe entsprechend $T = T_0 + \beta t$ kann man aus der Entgasungstemperatur T_p im Maximum der Freisetzungsrates mit Hilfe reaktionskinetischer Modelle jedem Peak des Entgasungsspektrums eine Aktivierungsenergie zuweisen /38/.

Nach Gleichung (4.2) hängt die Änderung des Druckes $p(t)$ von der Vakuumzeitkonstante $\tau = V/S$ ab. In der Regel ist daher die Temperatur T_m im Druckmaximum nicht identisch mit der gesuchten Temperatur T_p im Maximum der Freisetzungsrates. D. Edwards /39/ hat mit Hilfe numerischer Methoden untersucht, wie die Spektrumsverzerrung $\Delta T/\Delta w$ ($\Delta T = T_p - T_m$, Δw = Halbwertsbreite des Peaks) vom Wert $\beta\tau/\Delta w$ abhängt (Abb. 13).

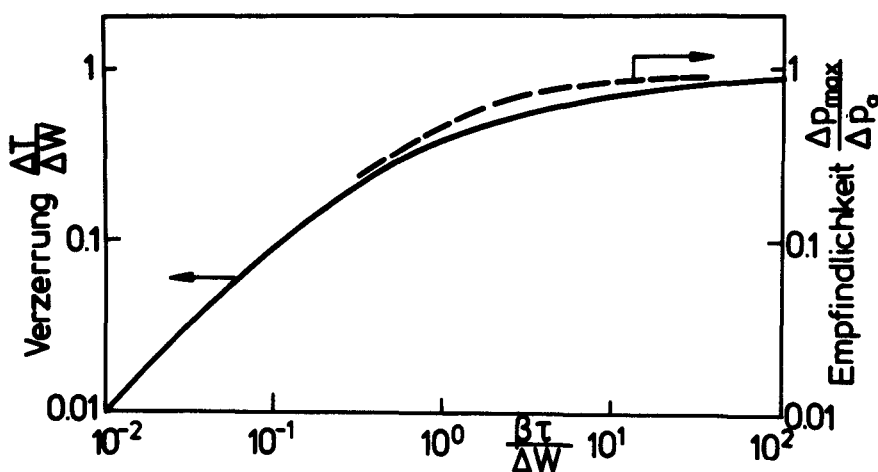


Abb. 13: Peakverzerrung und Empfindlichkeit für Reaktionsmechanismus 1. Ordnung /38,39/;
gestrichelte Kurve soll nur die Tendenz wiedergeben.

Nach Gleichung (4.3) wird der Anteil $S \int_{t_1}^{t_2} p_{\text{He}} dt$ während der Messung abgepumpt. Er trägt also nicht zur Druckerhöhung im Rezipienten bei und wird folglich auch nicht vom Massenspektrometer registriert.

Wie sich die Vakuumzeitkonstante τ auf den Druckanstieg auswirkt wurde von P.A. Redhead /38/ untersucht. Da die Untersuchungen in Ref. /38/ nur für einen Parametersatz durchgeführt wurden, ist in Abb. 13 das Verhältnis von p_{max} bei endlicher Saugleistung zu p_0 bei $S = 0$ über $\beta\tau/\Delta w$ gestrichelt eingezeichnet und soll die Abhängigkeit nur qualitativ wiedergeben.

Für $\beta\tau/\Delta w \leq 0,1$ erhält man entsprechend Abb. 13 nur eine schwache Peakverzerrung. Die Empfindlichkeit und damit die Nachweisgrenze ist aber in diesem Bereich gering. Ein sinnvolles Arbeitsgebiet liegt demnach im Bereich $0,1 \leq \beta\tau/\Delta w \leq 1$ wobei die untere Grenze zu höherer Auflösung, die obere Grenze zu größerer Empfindlichkeit führt. In der vorliegenden Arbeit wurde $\beta\tau/\Delta w \approx 1$ gewählt, um eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erhalten.

4.2 Aufbau der Entgasungsapparatur

Der Aufbau der UHV Entgasungsanlage ist in Abb. 14 dargestellt. Der Rezipient wird vor Versuchsbeginn über eine Turbomolekularpumpe auf ca. 10^{-9} mbar evakuiert und mehrere Stunden bei ca. 570K entgast. Die Proben sind während des Aufheizens der Anlage von einem wassergekühlten Strahlungsschild umgeben. Eine Temperaturüberwachung schaltet zum Schutz der Proben den Heizvorgang ab, falls die Probentemperatur über 330K ansteigt.

Es können bis zu 6 Proben eingebaut werden, die über eine Beladeeinrichtung nacheinander in ein Wolframschiffchen abgeworfen werden. Zusammen mit dem Schiffchen, das zwischen zwei wassergekühlte Stromleiter geklemmt ist, werden die Proben zeitlinear von Raumtemperatur bis zur Schmelztemperatur der Probe aufgeheizt. Zur Temperaturmessung ist in der Mitte des Schiffchens ein Wo-Re Thermopaar durch Elektronenstrahlschweißung befestigt.

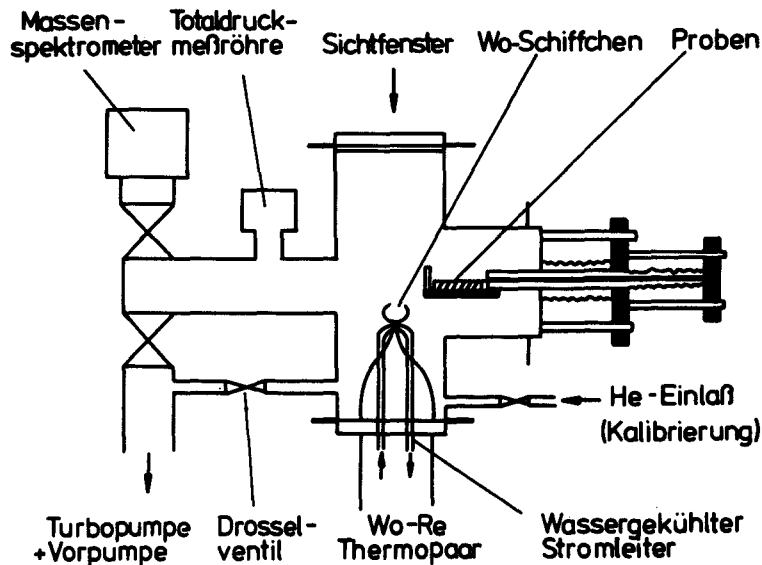


Abb. 14: Aufbau der Entgasungsanlage

Die Aufheizgeschwindigkeit kann über die Sollwertführung des Temperaturreglers zwischen 0 und ca. 700 K/min frei gewählt werden. In diesen Grenzen können mit dem System beliebige Temperaturprogramme realisiert werden. Die Programmierung erfolgt durch Zeichnen der Sollwertkurve auf normalem 250 mm breitem Kompensationsschreiberpapier. Die Programmkurve wird durch einen optoelektronischen Objektsensor abgegriffen, dessen Arbeitspunkt im Hell-Dunkelbereich zwischen schwarzer Programmspur und weißem Programmträger liegt.

Der zeitliche Verlauf des He-Partialdruckes wird mit einem Quadrupol Massenspektrometer QMS 311 (Balzers) gemessen. Ein Peak-Programmierer gestattet dabei das zyklische Abfragen von 4 Massen bzw. Massenbereichen mit einer Frequenz von $0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$. Diese Arbeitsweise erlaubt neben der Registrierung der Heliumfreisetzung gleichzeitig die Partialdrücke anderer Gase z.B. H_2 , H_3 , H_2O und das Rauschen der Ionenquelle (Untergrundsignal) zu beobachten. Die Partialdrücke der einzelnen Gase dürfen sich dabei um 5 Größenordnungen unterscheiden.

Besonders wichtig ist die Beobachtung des Peaks bei $m/e = 3$, der durch H_3 verursacht wird. Das kurzlebige H_3 -Molekül entsteht durch

Stoßionisation in der Ionenquelle. Sein Auftreten ist besonders unangenehm. Bei nicht ausreichender Massentrennung überlagert der H_3 -Peak den He-Peak und verfälscht die Messung des He-Partialdruckes. Eine deutliche Trennung der H_3 und He Signale ist daher von entscheidender Bedeutung.

Andere von der Probe freigesetzte Gase hingegen haben auf die Messung nur einen indirekten Einfluß. Sie verursachen einen Anstieg des Totaldruckes in der Anlage und können zum Abbruch des Versuches führen, falls der größte zulässige Arbeitsdruck des Massenspektrometers (10^{-5} mbar) überschritten wird. Die Möglichkeit, den Heliumpartialdruck in der Anlage durch Vergrößerung des Probengewichtes zu erhöhen, ist daher limitiert. Über den Anstieg des Totaldruckes begrenzen die Verunreinigungen also auch die Nachweisempfindlichkeit für Helium.

Die Entgasungsspektren sowie Totaldruck, Probentemperatur usw. werden simultan von einem Schreiber registriert bzw. von einem Datenlogger auf Kassetten aufgezeichnet, (Abb. 15). Aus diesen Daten werden die He-Freisetzungsrate bzw. die freigesetzte He-Menge über ein Computer-Programm berechnet.

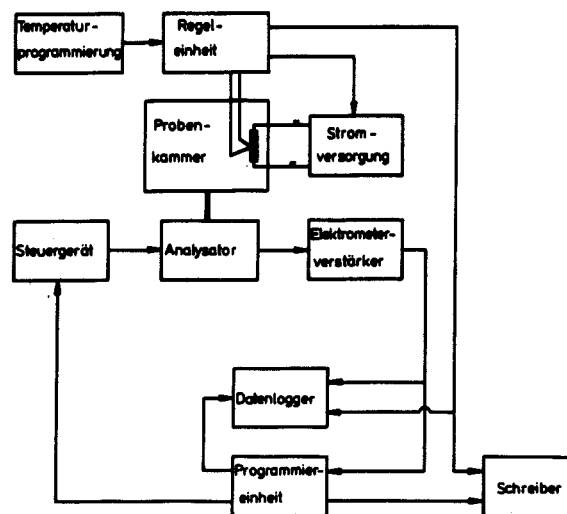


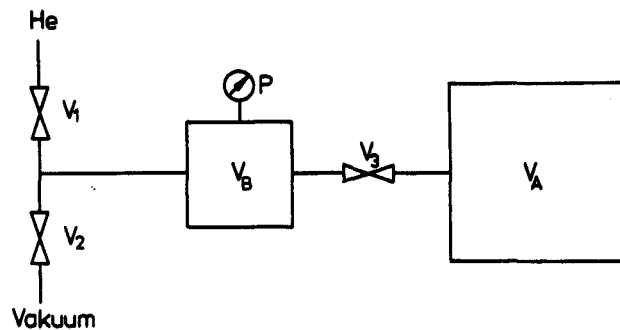
Abb. 15: Blockschaltbild der Entgasungsanlage

4.3 Daten der Entgasungsapparatur

Zur quantitativen Bestimmung der Gasmenge Q in (4.3) bzw. der Freisetzungsrates $\dot{Q}$ in (4.2) muß die Saugleistung S der Turbomolekularpumpe für Helium gemessen und das Volumen der Anlage bestimmt werden.

4.3.1 Bestimmung des Rezipientenvolumens

Das Volumen der Entgasungsanlage wurde mit Hilfe der unten skizzierten Apparatur nach der statischen Expansionsmethode ermittelt.



Nach Evakuierung der gesamten Anlage über Ventil V_2 wird nach dem Schließen des Ventils V_3 Helium in das bekannte Volumen V_B eingelassen und der Druck P_B am Federmanometer abgelesen. Ausgehend von dieser bestimmten Gasmenge, deren Zustandsgrößen p , V und T bekannt sind, expandiert man die Gasmenge zum Volumen $V_B + V_A$. Der neue Gleichgewichtsdruck stellt sich dabei nach folgender Gleichung ein:

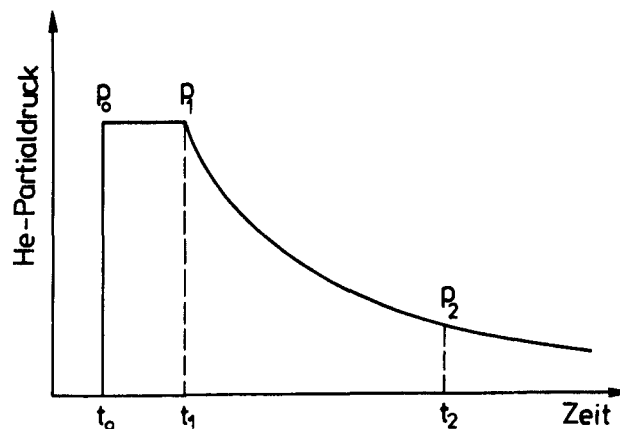
$$P_{BA} = P_B \frac{V_B}{V_B + V_A} \quad (4.4)$$

Aus dieser Gleichung kann das unbekannte Anlagenvolumen V_A berechnet werden. Aus mehreren Messungen ergibt sich $V_A = 5,5 \pm 0,06 \text{ l}$.

4.3.2 Bestimmung des Saugvermögens der Turbomolekularpumpe für Helium

Die Saugleistung kann mit Hilfe eines Eichlecks oder bei bekanntem Rezipientenvolumen aus dem Druckabfall im Rezipienten nach kurzzeitigem Heliumeinlaß berechnet werden. Käufliche Eichblecks in der Größenordnung von 10^{-8} mbar l/s sind für die Anlage zu groß. Daher wird auf die zweite Methode zurückgegriffen.

Über ein Dosierventil wird zur Zeit t_0 Helium in die Anlage eingelassen bis sich der Druck p_0 einstellt.



Nach Schließen des Ventils zum Zeitpunkt t_1 ändert sich der Druck im Rezipienten nach der Gleichung:

$$V \frac{dp}{dt} = -Sp$$

Für konstante Saugleistung $S \neq f(p)$ folgt nach Integration über den Zeitraum $t_2 - t_1 = \Delta t$:

$$S = \frac{V}{\Delta t} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Durch Drosselung wurde die Saugleistung während des Entgasungs-
experimentes auf $S = 0,1 \frac{\ell}{s}$ begrenzt (vergl. Kap. 4.1).

4.3.3 Kalibrierung des Massenspektrometers

Da die Empfindlichkeit des Massenspektrometers vom Emissions-
strom, von der Hochspannung bzw. Vorgeschichte des Sekundär-
elektronenvervielfachers SEV, der Auflösung usw. abhängig ist,
empfiehlt sich eine Kalibrierung gegen ein Ionisations-Vakuum-
meter (z.B. Bayard-Alpert-Manometer), dessen Betriebsbedingungen
fest eingestellt sind. Diese Kalibrierung wird bei jeder Messung
wiederholt.

Die Empfindlichkeit für Helium kann nach folgendem Schema fest-
gelegt werden:

Nach Erreichen des Endvakuumdruckes p_0 wird Helium über ein
Dosierventil stufenweise eingelassen. Der Partial-Ionenstrom i
für Helium und der am Totaldruckmeßgerät abgelesene Wert P
liefern dann folgende Beziehung für die Empfindlichkeit E des
Massenspektrometers:

$$E = \frac{i}{(P - P_0) f} \quad (4.7)$$

Der Korrekturfaktor f berücksichtigt die Abhängigkeit der Ionen-
stromanzeige von der Gasart. Für Helium ist $f = 7 / 40 /$.

Für einen Elektronenemissionsstrom von 0,6 mA und einer SEV-
Spannung von 1300 V liegt die Empfindlichkeit des Massenspek-
trometers in der Größenordnung von $0,7 \frac{A}{mbar \text{ He}}$, d.h. ca.
 $5 \cdot 10^8$ Heliumatome können nachgewiesen werden.

Der absolute Kalibrierungsfehler ist abhängig von der Totaldruck-
messung. Durch den Vergleich mehrerer Meßröhren verschiedener
Hersteller läßt sich der Fehler in der Druckmessung auf ca.
30% abschätzen. Die Kalibrierungswerte sind bis auf $\pm 5\%$ repro-
duzierbar.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Druckbegaste Proben

Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der aufgenommenen Heliummenge untersucht.

Begaste Nickelproben (He-Druck 100 bar) zeigen den in Abb. 16 dargestellten Zusammenhang zwischen Heliumgehalt (normiert auf Anzahl der Nickelatome) und der Begasungstemperatur. Der Heliumgehalt nimmt mit der Begasungstemperatur bis 1270K stetig zu, fällt aber oberhalb 1270K sehr rasch um fast zwei Größenordnungen ab. Eine Abhängigkeit des Heliumgehaltes von der Begasungsdauer wird für Zeiten von 1 Minute bis 1 Stunde nicht festgestellt.

Die in Abb. 16 gezeichnete Kurve gibt den Zusammenhang zwischen Heliumgehalt und Begasungstemperatur nur qualitativ wieder. Der absolute Heliumgehalt hängt sehr stark von den Versuchsbedingungen z.B. Verunreinigung des Heliums, Probenoberfläche usw. ab. Es konnte gezeigt werden, daß eine Kontamination des Heliums mit Sauerstoff bzw. eine abweichende Vorbehandlung der Proben in schlechtem Vakuum den Heliumgehalt um zwei Größenordnungen über die in Abb. 16 angegebenen Werte ansteigen läßt. Die in Abb. 16 angegebenen Ergebnisse sind daher nur bei gleicher Versuchsdurchführung und gleichem Ausgangsmaterial bei identischer Vorbehandlung reproduzierbar. Geringe Änderungen der Versuchsbedingungen können zu starken Verschiebungen der Absolutwerte führen. C. Fischer /33/ hat z.B. in begasten Nickelproben Heliumkonzentrationen bis zu $2,3 \cdot 10^{-6}$ Atomanteilen gemessen.

Die oben beschriebenen Beobachtungen lassen vermuten, daß der Kurvenverlauf in Abb. 16 auf Oberflächeneffekte z.B. Verunreinigungen, Oxydation etc. zurückgeführt werden kann. Es ist daher naheliegend, die Oberflächenoxydation der Nickelproben in Abhängigkeit der Begasungstemperatur zu untersuchen. Die in Abb. 16 gestrichelt eingezeichnete Oxyddicke ergibt sich aus

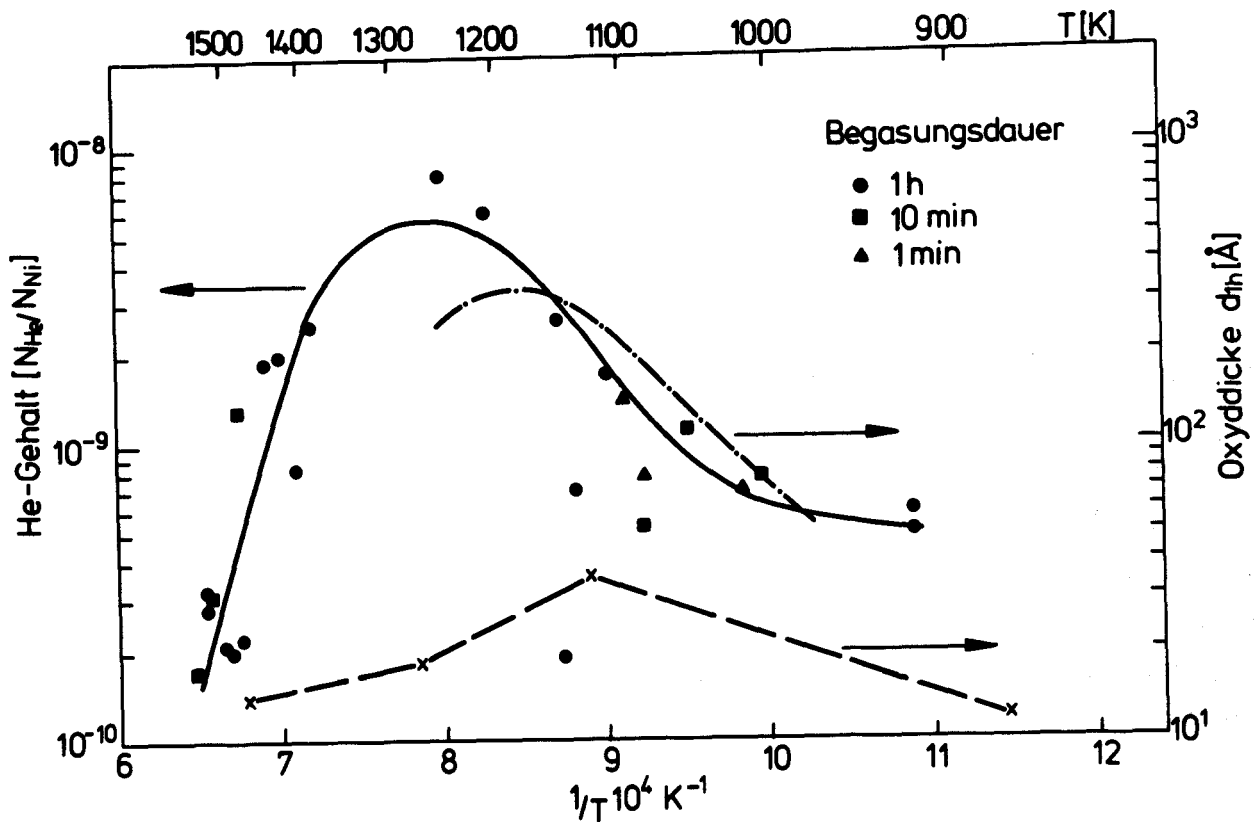


Abb. 16: Heliumgehalt als Funktion der reziproken Begasungstemperatur, x gemessene Oxyddicke mit Hilfe der Auger-Analyse, strichpunktierte Kurve: Oxyddicke, die sich nach Oxydwachstumsraten von R. Hales /41/ für einen O_2 -Partialdruck $p_{O_2} = 10^{-5}$ ergibt.

der Sauerstoffverteilung über der Probendicke, die mit Hilfe der Auger-Analyse gemessen wurde. Aus Oxydwachstumsraten von R. Hales /41/ ergibt sich eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Oxyddicke (Abb. 16) (O_2 -Partialdruck 10^{-5} mbar, Begasungsdauer 1 h). Berücksichtigt man bei der Aufnahme der Auger-Tiefenprofile einen Fehler in der Sputterrate von einer Größenordnung, so ist auch der Unterschied der Absolutwerte erklärbar.

Mit Hilfe der Auger-Analyse konnte an Proben, die zuerst bei 1120K und danach bei 1470K in He geglüht wurden, eine Abnahme der Oxyddicke festgestellt werden. Der Grund hierfür ist die Instabilität des Oberflächenoxydes bei hohen Temperaturen. Dies steht im Einklang mit rasterelektronenmikroskopischen Unter-

suchungen der Probenoberfläche jener Proben, die oberhalb 1370K begast wurden (Abb. 17). Sie zeigen sehr starke thermische Ätzung der Korngrenzen bzw. der Körner in Abhängigkeit der Kristallorientierung.

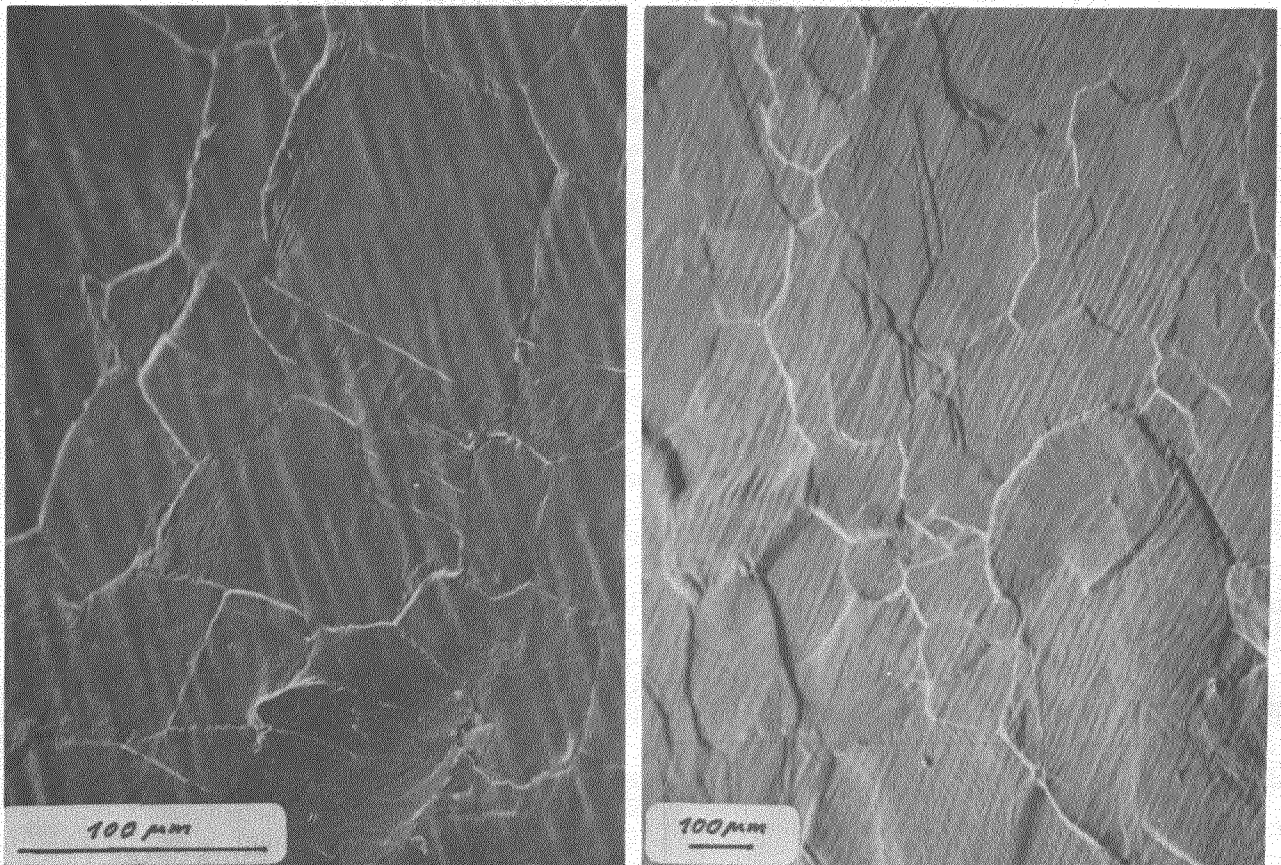


Abb. 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der thermisch angeätzten Oberfläche druckbegaster Proben, links: Begasungsdruck 1000 bar, rechts: Begasungsdruck 100 bar. $T = 1520\text{K}$.

5.1.1 Einfluß der Oxydschicht

Um den Einfluß der Verunreinigungen an der Probenoberfläche auf den He-Gehalt zu untersuchen, wurden die Proben mit Hilfe der in Abb. 18 dargestellten Apparatur elektrochemisch poliert.

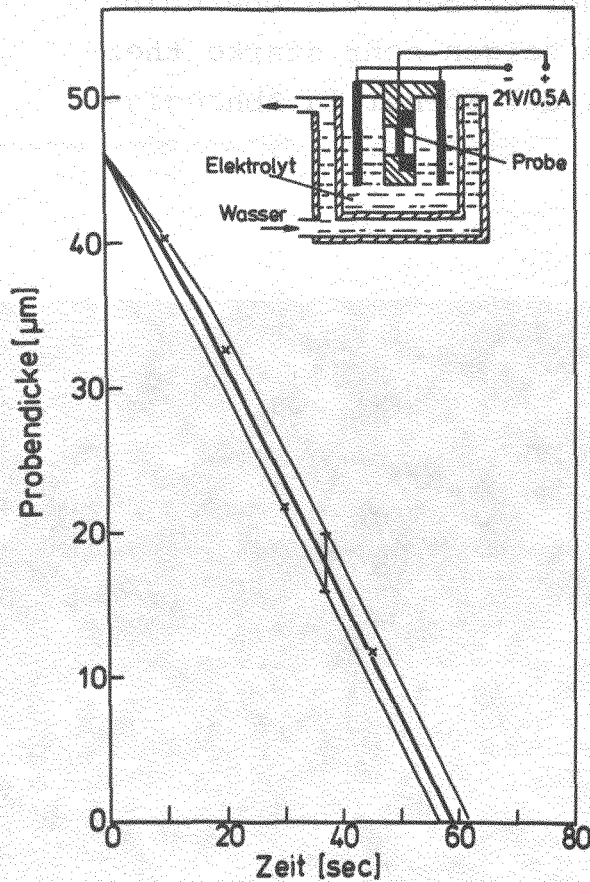


Abb. 18:
 Poliervorrichtung, Proben-
 dicke als Funktion der
 Zeit für Nickel
 $I = 0,5 \text{ A}$, $U = 21 \text{ V}$,
 $T = 288\text{K}$
 Elektrolyt: Perchlorsäure,
 Äthanol, Buthylglycol im
 Verhältnis 2:7:1

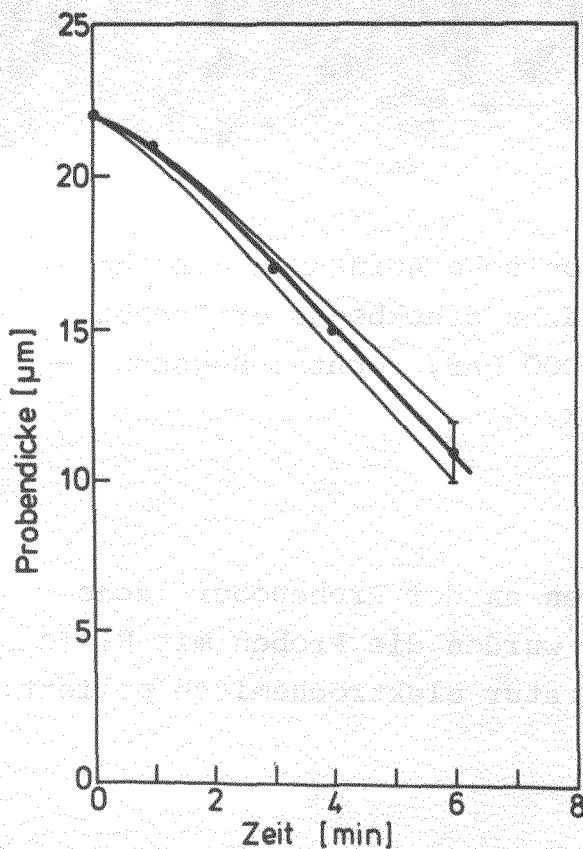


Abb. 19:
 Probendicke als Funktion
 der Zeit für Gold
 $I = 60 \text{ mA}$, $U = 10 \text{ V}$,
 $T = 245\text{K}$
 Elektrolyt: Lithiumchlorid,
 Methanol

Korngrenzen, die während der Begasung thermisch angeätzt wurden, d.h. eine in das Material hineinreichende Oberfläche darstellen, müssen beim Polieren mit erfaßt werden. Wie aus Abb. 20 ersichtlich, muß die abgetragene Schicht größer als 5 μm sein.

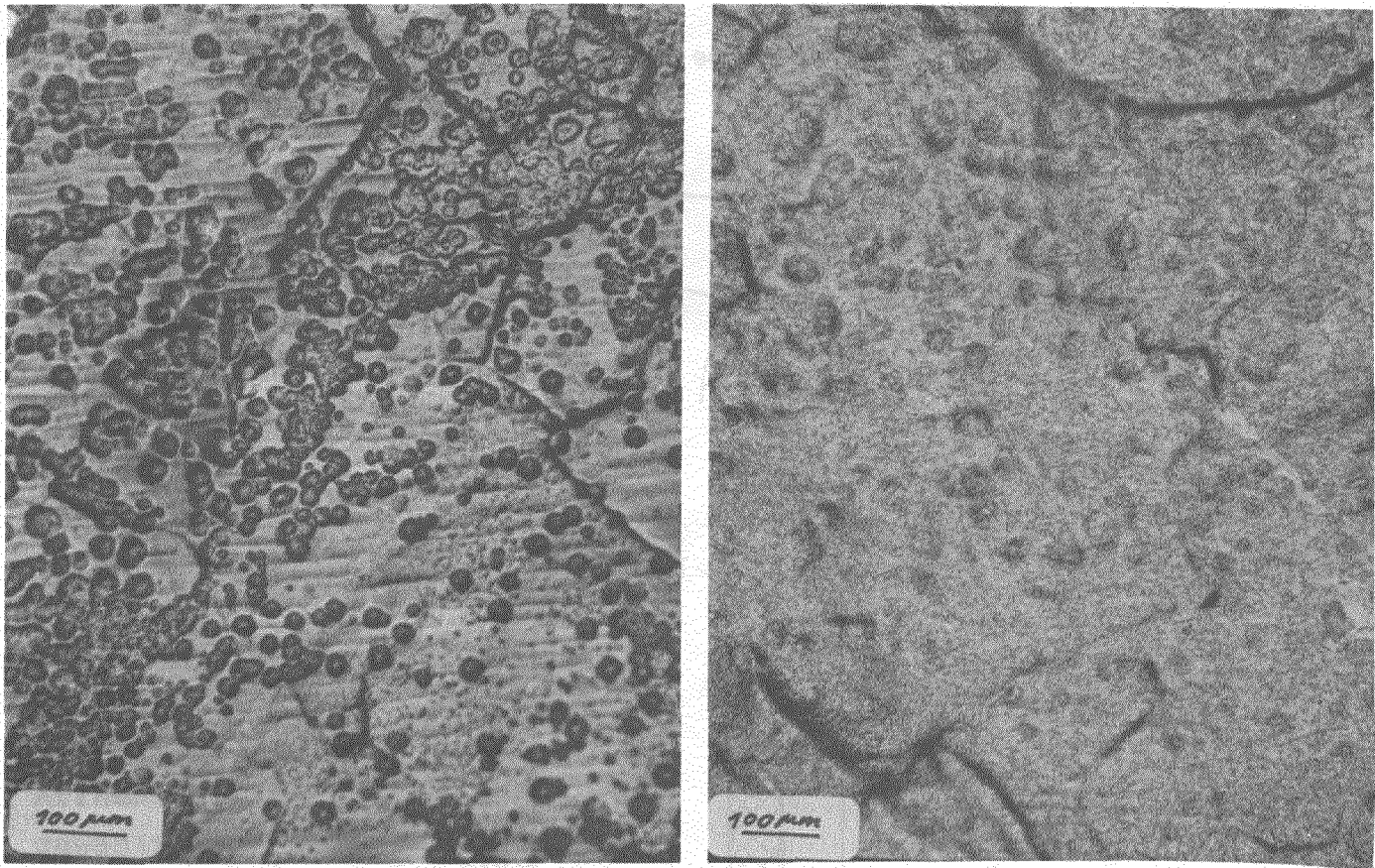


Abb. 20: Oberflächen elektrochemisch polierter Proben
links: 1,5 μm abpoliert, rechts: 5 μm abpoliert.

Wegen der schlechten Auflösung, bedingt durch die Inhomogenität der Oberfläche zu Beginn des Polierens, ist die tatsächliche Konzentration am Probenrand nicht direkt meßbar. Die mittlere Heliumkonzentration unterschiedlich stark abgedünnter Proben fällt jedoch von der Randzone zur Probenmitte hin um zwei Größenordnungen ab (Abb. 21).

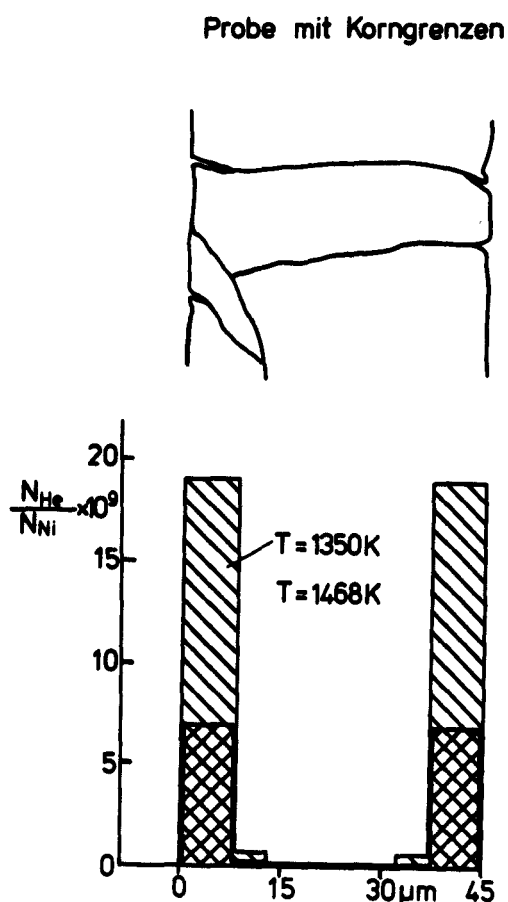


Abb. 21: Änderung der Heliumkonzentration über der Probendicke, Begasungstemperatur 1350K und 1468K.

Die Ursache für das Konzentrationsprofil in Abb. 21 könnte in einem Diffusionsprofil zu suchen sein. Bei dieser Annahme müßte die Heliumkonzentration in der Probenmitte mit der Begasungszeit bzw. mit der Temperatur ansteigen. Trotz schlechter Ortsauflösung kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden, da die Heliumkonzentration in der Probe keine Temperatur- und Zeitabhängigkeit erkennen läßt. Im krassen Gegensatz zu einem Diffu-

sionsprofil steht auch die Abnahme der Heliumkonzentration in der Randzone bei Begasungstemperaturen über 1370K (Abb. 21). In Verbindung mit dem gemessenen Abdampfen der Oxyddicke bei Temperaturen über 1370K läßt die obige Beobachtung darauf schließen, daß der Konzentrationsverlauf in Abb. 16 auf den Einfluß des Oberflächenoxyds zurückzuführen ist.

Nimmt man an, das gesamte nachgewiesene Helium einer bei 1270K begasten Probe befände sich in einer 100 Å dicken Oxydschicht, so ergäbe sich eine Heliumkonzentration für Nickeloxid von $C = 10^{-5}$ Atomanteilen. Ein Wert, der nicht unrealistisch erscheint.

Mit einer hohen Heliumlöslichkeit in Nickeloxid läßt sich auch der in Abb. 16 eingezeichnete Heliumgehalt der Proben erklären, da die Kurve bis 1270K eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Oxyddicke zeigt. Der steile Abfall der Kurve oberhalb 1300K ist auf die Zersetzung des Oberflächenoxydes bei hohen Temperaturen zurückzuführen.

Schreibt man die gemessene Heliummenge der Proben ausschließlich dem Oberflächenoxyd zu, so ist es nicht sinnvoll sie auf die Gesamtzahl der Heliumatome der Probe zu beziehen. Bei der Arrhenius-Darstellung in Abb. 16 wurde diese Form trotzdem gewählt, weil ein Bezug auf das Nickeloxid nicht möglich ist. Aus der Auger-Spektroskopie sind nämlich weder die Dicke der Oxydschicht noch ihre stöchiometrische Zusammensetzung mit ausreichender Genauigkeit abzuleiten.

Festzuhalten bleibt also, daß der Heliumgehalt begaster Proben wesentlich von einer Oberflächenoxydschicht bestimmt wird. Für weitere Entgasungsexperimente werden daher nur Proben verwendet, deren Oberflächenoxyd durch elektrochemisches Polieren entfernt wurde.

5.1.2 Heliumgehalt oxydfreier Proben

5.1.2.1 Temperaturabhängigkeit

In Abb. 22 ist der auf die Anzahl der Nickelatome bezogene He-

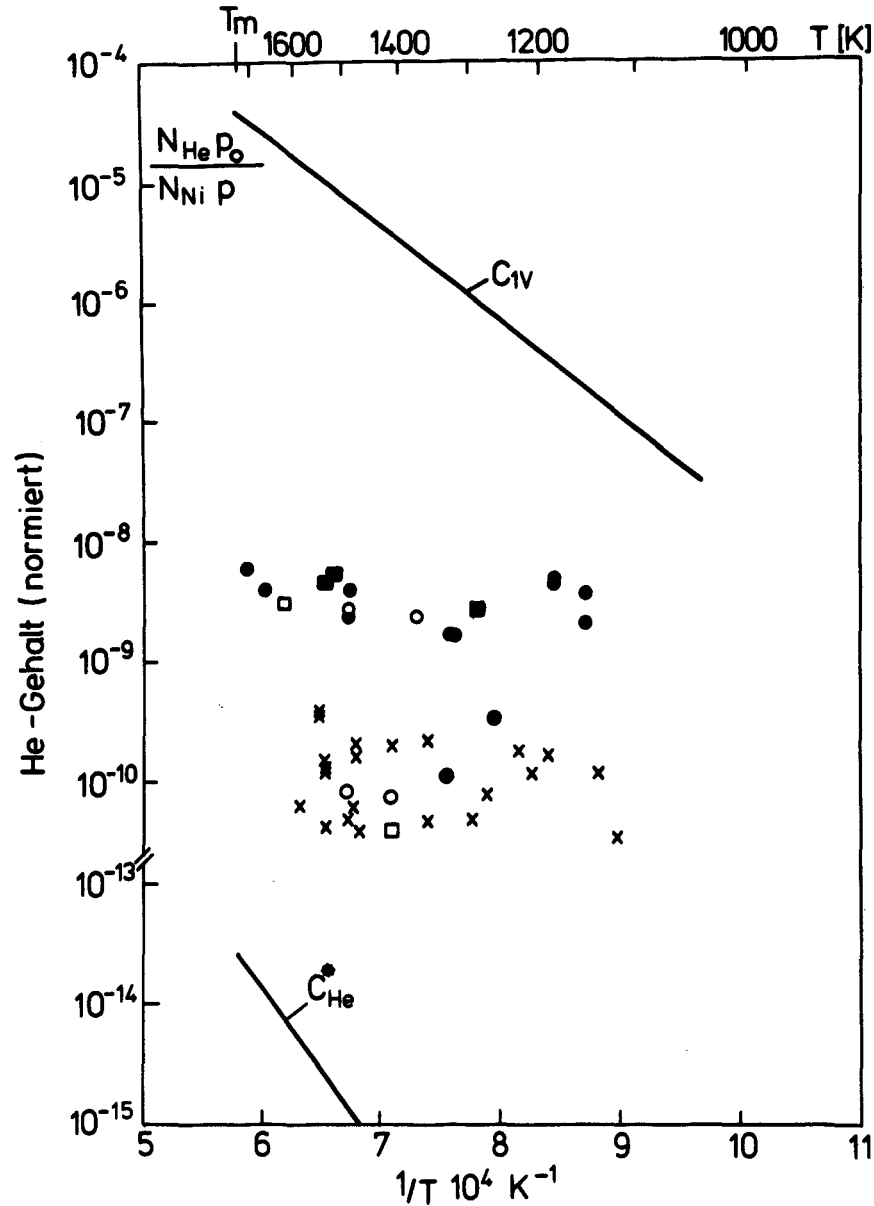


Abb. 22: Heliumgehalt begaster Nickelproben normiert auf den Begasungsdruck $p_0=100$ bar; offene Symbole $p=100$ bar, geschlossene Symbole $p>300$ bar; Begasungsdauer: x 1h, • 1h, ■ 2h, o 5h, □ 6,5h; Leerstellenkonzentration c_{1v} /42/; theoretische Löslichkeitskurve C_{He}^* für $p=100$ bar entsprechend Gl. (2.5) mit $\Delta H = \Delta H_{1v}^F + \Delta H_{He,v}^F = 2,94$ eV, $\Delta H_{He,v}^F = 1,36$ eV /6/, $\Delta H_{1v}^F = 1,58$ eV /42/, $S/K = 1$.

liumgehalt oxydfreier Proben aufgetragen. Hierbei bedeutet oxydfrei, daß die Oberflächenoxydschicht der Proben nach der Begasung auf elektrochemischem Wege beidseitig um mindestens 5 μm abgetragen wurde. Die Meßwerte sind auf den Begasungsdruck $p_0 = 100$ bar normiert. Aus den Daten ist keine eindeutige Temperatur- bzw. Begasungszeitabhängigkeit zu erkennen. Die Heliumkonzentration schwankt zwischen $5 \cdot 10^{-11}$ und 10^{-8} Atomanteilen.

5.1.2.2 Druckabhängigkeit

Um die Druckabhängigkeit des Heliumgehaltes messen zu können, wurden in einer Hochdruckanlage Nickelfolien zwischen 100-2500 bar begast. Bei Drücken oberhalb 300 bar beobachtet man große örtliche Temperaturschwankungen bis zu $\pm 100\text{K}$ und ein kalottenförmiges Ausbeulen der Proben (Abb. 12). Die Verformung kann - wie bereits diskutiert - auf ein Umschlagen der Konvektionsströmung entlang der Probe vom laminaren in den turbulenten Zustand zurückgeführt werden.

Die Versuche liefern im wesentlichen ein Ansteigen des Heliumgehaltes mit zunehmendem Druck. Bedingt durch die Streuung der Meßwerte kann jedoch keine eindeutige Funktion angegeben werden. Wie Abb. 22 deutlich zeigt, steigt der Heliumgehalt oberhalb 300 bar um ca. eine Größenordnung an. Gleichzeitig ändert sich

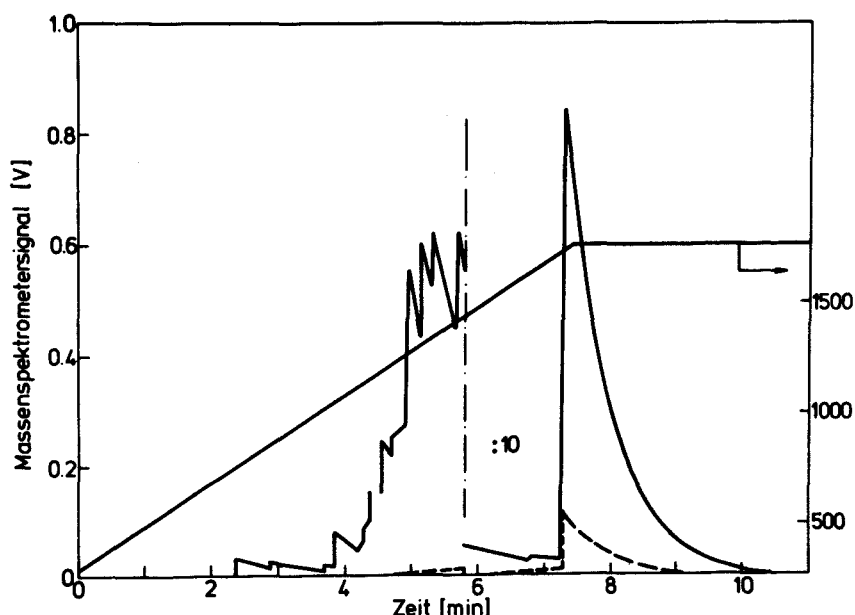


Abb. 23:

Temperatur und Massenspektrometersignal während des Entgasungsprozesses für eine unverformte Probe (gestrichelt, nur Aufschmelzpeak), für eine bei der Begasung verformten Probe (durchgezogen, mehrere Peaks).

bei hohen Drücken das Entgasungsverhalten der Proben. Wie in Abb. 23 erkennbar ist, ist ihre Entgasungskurve gegenüber nicht verformten Proben durch plötzliche Heliumabgaben gekennzeichnet. Hierbei können bis zu $3,5 \cdot 10^{11}$ Heliumatome spontan freigesetzt werden (Abb. 24).

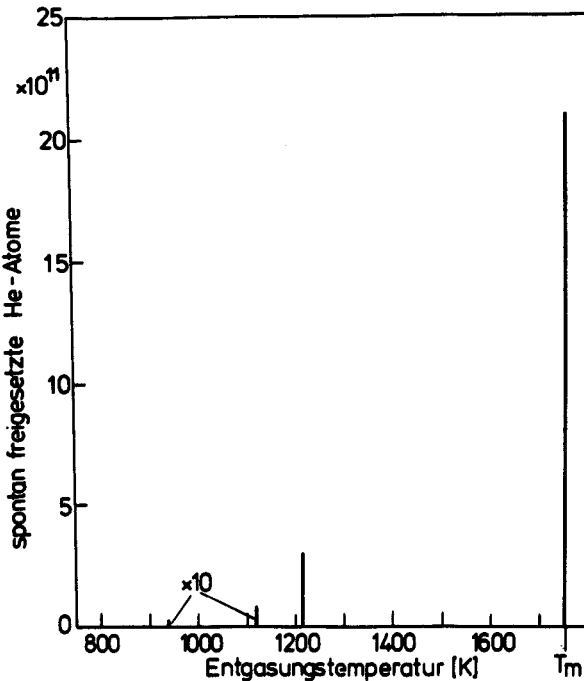


Abb. 24:

Spontan freigesetzte Heliumatome einer bei Begasung verformten Probe, wenige Peaks.

In Abb. 24 und Abb. 25 sind nur die spontan freigegebenen Heliumatome bei der entsprechenden Entgasungstemperatur eingezeichnet. Während in Abb. 25 viele kleine Peaks zu erkennen sind, weist

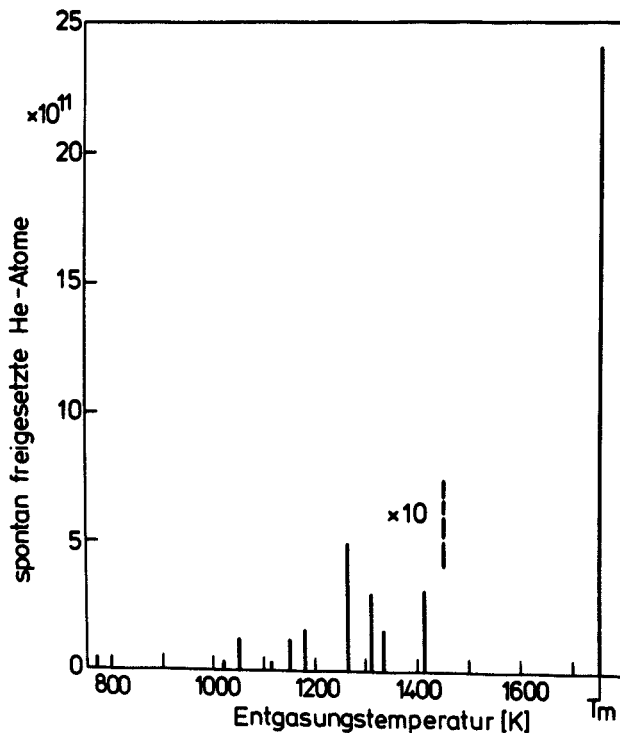


Abb. 25:

Spontan freigesetzte Heliumatome einer bei Begasung verformten Probe, viele Peaks.

Abb. 24 nur 3 Peaks auf. Beide Bilder zeigen jedoch, daß auch bei diesen Proben der größte Teil des Heliums (50-70%) erst beim Aufschmelzen der Probe freigesetzt wird.

5.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Meßwerten in Abb. 22 kann keine Löslichkeit für Helium in Nickel abgeleitet werden. Es ist jedoch möglich, eine obere Löslichkeitsgrenze abzuschätzen. Falls Helium in Nickel löslich ist, muß die Gleichgewichtskonzentration bei 1500K kleiner als 10^{-11} Atomanteile sein.

Für alle technischen Anwendungen kann daher Helium als unlöslich in Nickel bezeichnet werden. Beim Einsatz von Nickel bzw. Nickellegierungen als Strukturmaterial in Reaktoren wird die oben angegebene Grenze bereits nach einem Betriebstag überschritten.

Bestrahlen von Nickel mit α -Teilchen oder die Heliumproduktion durch Kernreaktionen in Reaktoren führen daher sofort zu einer Heliumausscheidung an Gitterfehlern bzw. Korngrenzen. Verbunden mit der Ausscheidung des Heliums in Bläschen ist eine starke Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften - Heliumversprödung - wie sie bei Simulationsexperimenten an austenitischem Stahl festgestellt wurde /2/. Die Messungen werden z. Zt. im IFF ergänzt.

Nimmt man eine substitutionelle Lösung des Heliums in Nickel entsprechend der Gleichung 2 (4) an, so erhält man für einen Enthalpiewert

$$\Delta H = \Delta H_{1v} + \Delta H_{He,v} = (1,58 + 1,36) \text{ eV}$$

ΔH_{1v} Bildungsenthalpie für Einzelleerstellen /42,44/

$\Delta H_{He,v}$ Bildungsenthalpie für die Einlagerung eines Heliumatoms in eine vorhandene Leerstelle /6/

den in Abb. 22 eingezeichneten Kurvenverlauf. Die Heliumkonzentration würde demnach bei 1500K in der Größenordnung von 10^{-15} Atomanteilen liegen. Solche niedrigen Werte können selbst

mit sehr aufwendigen massenspektrometrischen Methoden nicht nachgewiesen werden.

Für Gold ist nach der Theorie /6/ $\Delta H_{\text{He},v} = 0$. Im Vergleich zu Nickel müßte die Heliumkonzentration in Gold sehr viel höher sein. Wie Abb. 26 zeigt, liegt die theoretische Kurve C_{He} dicht unterhalb der Meßwerte. Da die Meßwerte aber sehr stark von einer Verformung der Proben abhängen, die später an Nickelproben noch ausführlicher diskutiert wird, wurden die Untersuchungen an Gold nicht weiter fortgeführt.

Die Hochdruckversuche (Abb. 22) lassen keinen linearen Zusammenhang zwischen Begasungsdruck und Heliumgehalt der Proben ($C_v P$) erkennen, wie man ihn für ein ideales Lösungsverhalten erwarten würde. In ihrem Heliumgehalt liegen die bei hohen Drücken begasten Proben jedoch deutlich über den bei 100 bar begasten Proben.

Da der Heliumgehalt aber keine stetige Funktion des Druckes ist, scheint für den höheren Heliumgehalt nicht primär der höhere Druck verantwortlich zu sein, sondern die beim Begasen oberhalb 300 bar auftretende Verformung bzw. die damit verbundene Erholung und Rekristallisation.

Einen Hinweis für die Anlagerung des Heliums an mehr oder weniger großen Fehlstellenagglomeraten liefern die Entgasungsspektren verformter Proben (Abb. 23). Ihr Entgasungsverhalten ist gegenüber nicht verformten Proben durch spontane Heliumabgabe gekennzeichnet (Abb. 24, 25).

Ein ähnliches Verhalten zeigen Goldfolien und Proben aus kaltverformtem Nickel. Dieses Phänomen läßt sich durch größere Hohlräume erklären, die sich während der Begasung entsprechend dem Begasungsdruck mit Helium füllen. Beim Aufheizen der Proben in der Hochvakuumanlage reißen oberflächennahe Hohlräume auf, wenn der Innendruck die Festigkeit des Materials übersteigt. Aus den Begasungsdrücken ergibt sich eine Festigkeit von 120-150 Mpa; dies stimmt gut mit den Literaturwerten für Nickel überein. Nimmt man an, das Helium befände sich in kugelförmigen

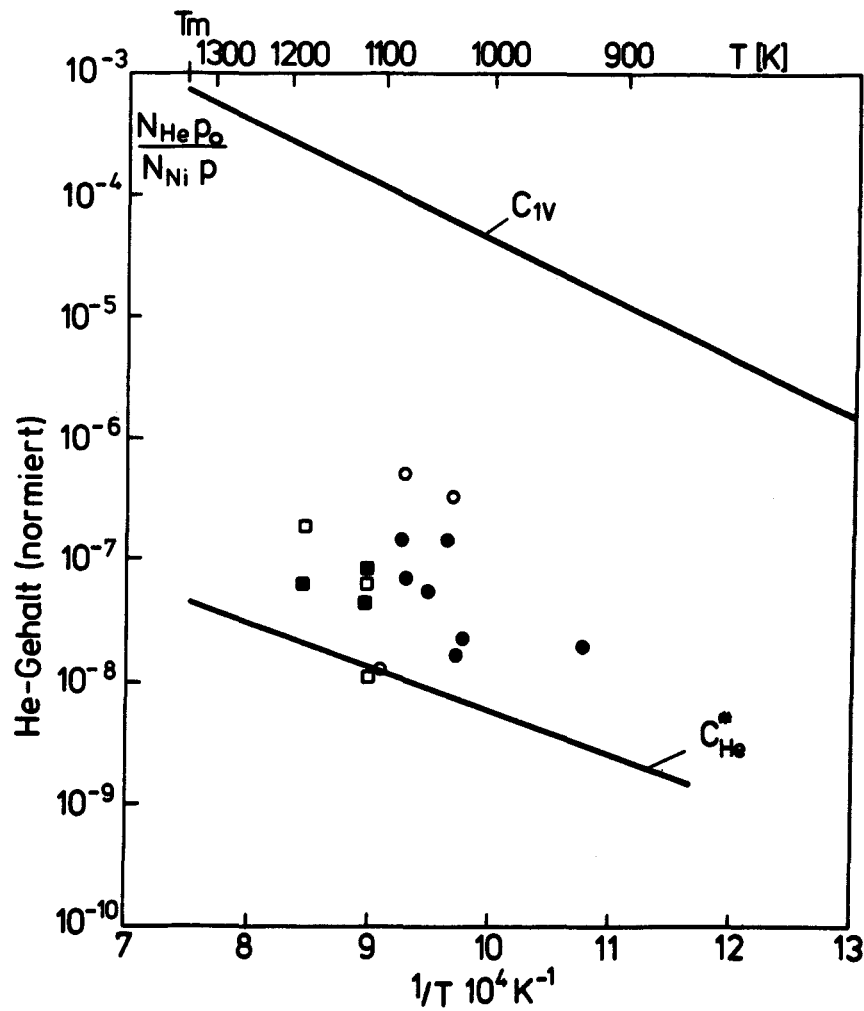


Abb. 26: Heliumgehalt begaster Goldproben normiert auf den Begasungsdruck $p_0 = 1000$ bar; polierte Proben offene Symbole, unpolierte Proben geschlossene Symbole. Begasungsdauer: $\blacksquare, \square$ 4 min.; $\circ, \bullet$ 30 min. Leerstellenkonzentration $c_v / 43$ theoretische Löslichkeitskurve C_{He}^* für $p = 1000$ bar und $\Delta H = \Delta H_{1v}^F + \Delta H_{He,v}^F = 0,97$ eV, $\Delta H_{He,v}^F = 0$ /6/ entsprechend Gleichung (2.5) $S/K = 1$.

Hohlräumen, so ergibt sich nach dem idealen Gasgesetz aus den spontan freigesetzten Heliummengen ein maximaler Druckmesser der Hohlräume von $4,2 \cdot 10^4$ Å. Ein sehr großer Hohlraum wurde zufällig in einer abpolierten druckbegasten Goldfolie entdeckt (Abb. 27).

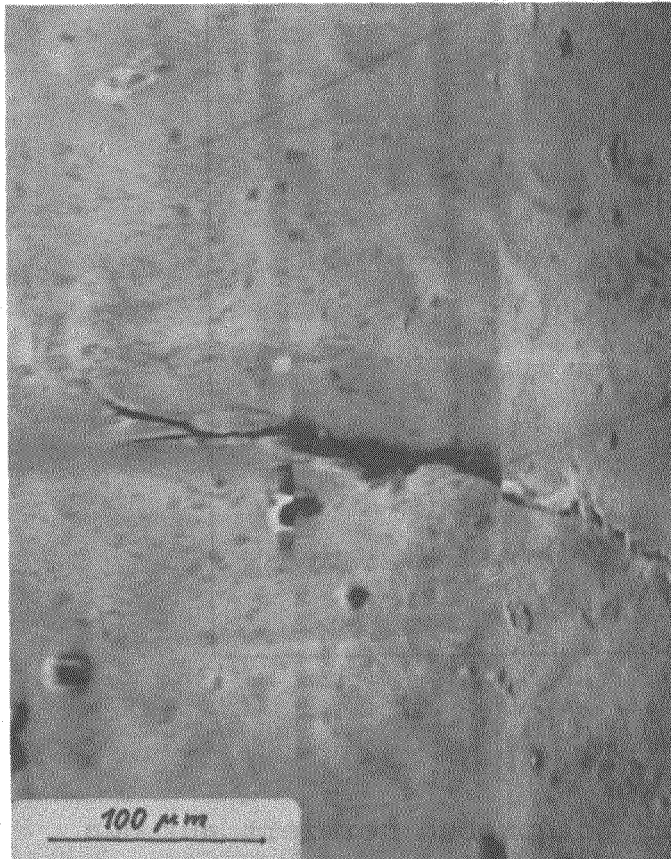


Abb. 27:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Hohlraumes in einer begasten Goldfolie nach dem Abpolieren einer 5 µm dicken Oberflächenschicht.

Heliumausscheidungen in Form von Bläschen wurden wegen der geringen Konzentration in den begasten Proben bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen nicht beobachtet. Es wird jedoch vermutet, daß auch in nicht verformten Proben der größte Teil des nachgewiesenen Heliums nicht homogen gelöst, sondern an Gitterfehlern und Verunreinigungen getrappt bzw. ausgeschieden ist.

Als solche kommen in Frage:

- a) Versetzungen
- b) Korngrenzen
- c) Verunreinigungen bzw. Ausscheidungen

Mit der obigen Annahme lassen sich z.B. auch die großen Streuungen der Meßwerte bei gleichen Versuchsbedingungen erklären, da Versetzungsdichte bzw. Ausscheidungen von Probenabschnitt zu Probenabschnitt sehr unterschiedlich sein können. Wie Schliffbilder (Abb. 28) zeigen, ist die Anzahl der Korngrenzen in der Probe zu klein, um eine gute statistische Verteilung zu erhalten. Untersuchungen an Proben mit definierten Korngrenzen könnten über den Einfluß der Korngrenzen auf den Heliumgehalt Auskunft geben. Die Herstellung solcher Proben ist jedoch sehr zeitintensiv und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Eine weitere Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen ist das Stabilisieren der Körner, da beim Begasungsprozeß stets eine Tendenz zum Kornwachstum vorhanden ist.

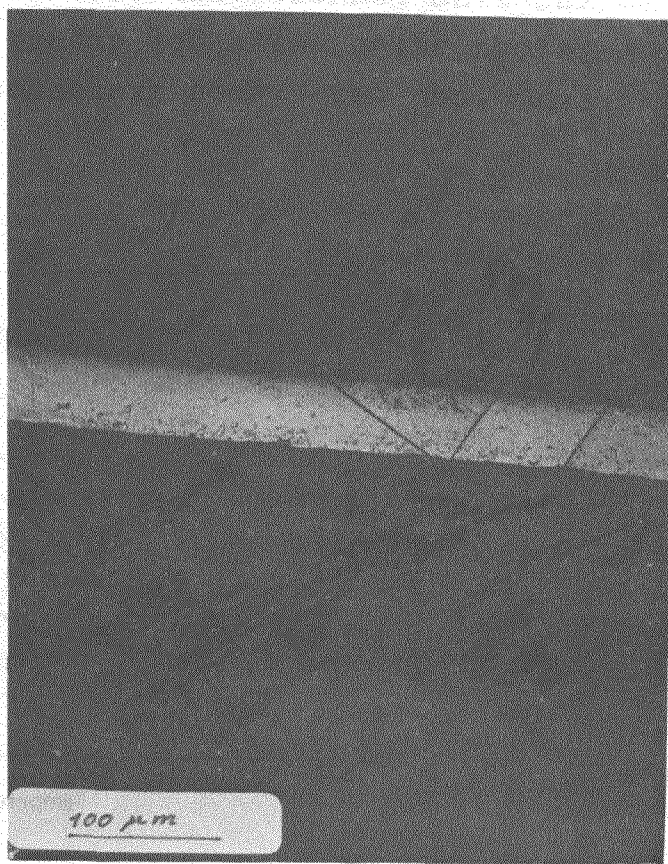
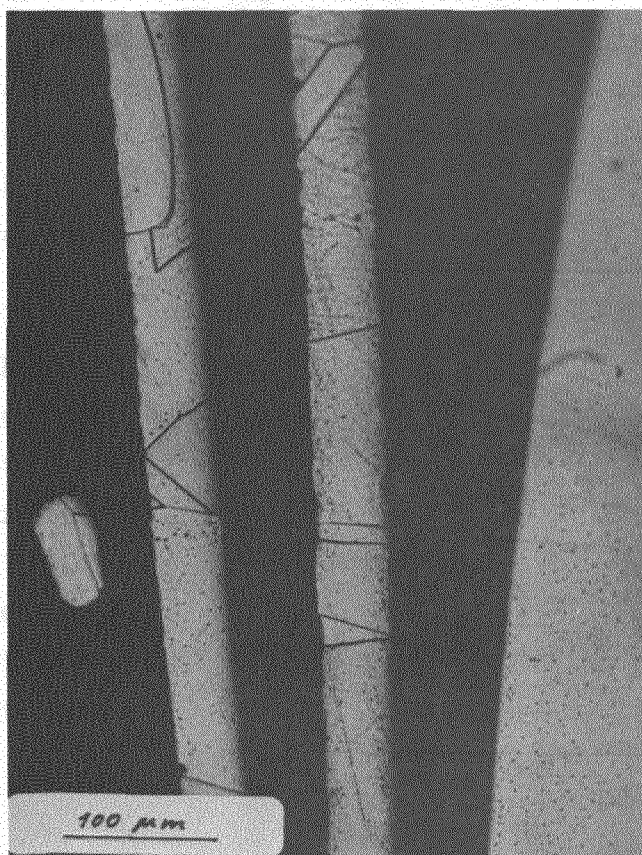


Abb. 28: Korngrenzen in quer angeschliffenen Nickelproben

5.2 Bestrahlte Proben

In Abb. 29 ist die freigesetzte Heliummenge homogen implantierter Proben normiert auf die Gesamtheliumkonzentration als Funktion der Entgasungstemperatur aufgetragen. Ab ca. 550K setzt eine meßbare Entgasung der Proben ein, die durch mehrere Stufen gekennzeichnet ist. Sie liegen bei ca. 600, 700 und 1250K.

Die Stufe bei 700K kann erst bei einer Gesamtheliumkonzentration größer 10^{-5} Atomanteilen befriedigend aufgelöst werden. Die 600K Stufe ist dagegen auch bei hohen Konzentrationen schlecht auflösbar. Oberhalb 1300K ist bei allen Kurven die Ausbildung eines Plateaus deutlich zu erkennen. Seine Höhe ist eine Funktion der Gesamtheliumkonzentration. Wie die Abb. 29 jedoch zeigt, wird der größte Teil des Heliums erst beim Aufschmelzen der Proben freigesetzt.

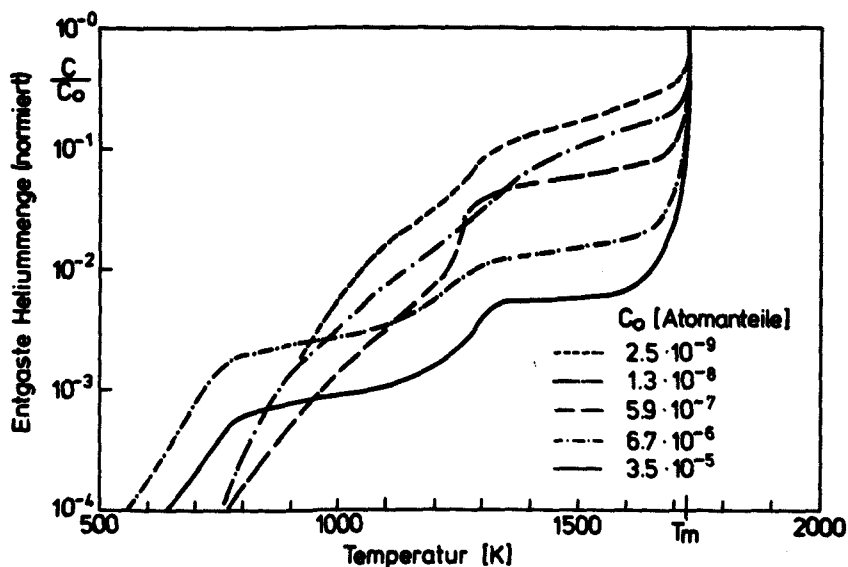


Abb. 29: Entgasungskurven bestrahlter Nickelproben, entgaste Heliummenge als Funktion der Entgasungstemperatur.

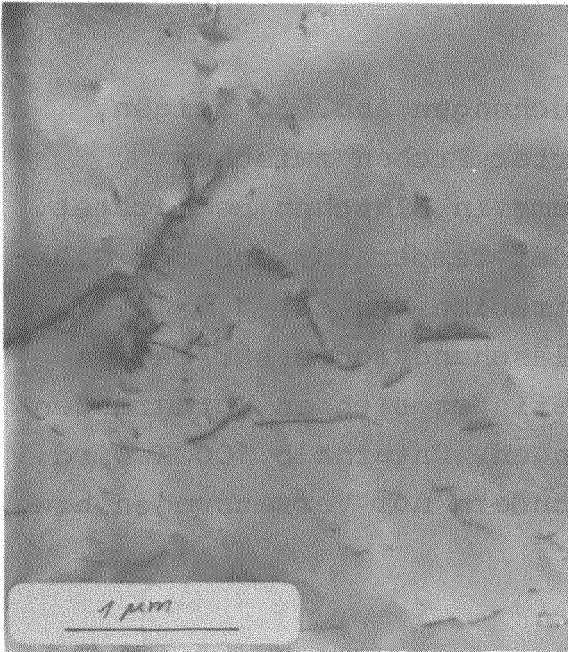
5.2.1 Bläschenbildung

Wie elektronenmikroskopische Untersuchungen Abb. 30 zeigen, wird beim Tempern homogen implantierter Proben zwischen 1000-1150K ein Ausscheiden des Heliums in Bläschen beobachtet. Die Bläschengröße ist abhängig von der Temperatur und der Glühdauer. Bei einer Gesamtheliumkonzentration von ca. $2,5 \cdot 10^{-5}$ Atomanteilen beträgt der maximale Bläschendurchmesser ca. 1000 Å. Die Mehrzahl der Bläschen befindet sich an Korngrenzen und Versetzungen bzw. Versetzungsringen. Unterhalb 1000K wird keine Bläschenbildung beobachtet, sondern nur Versetzungen bzw. Versetzungsringe.

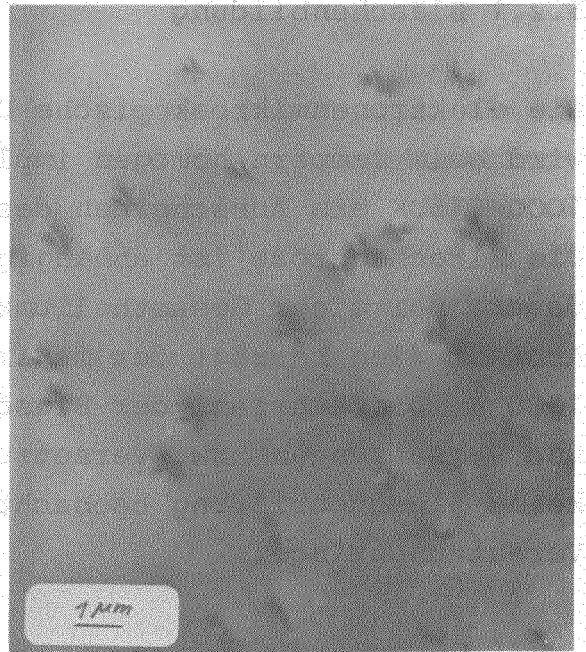
5.2.2 Dosisabhängigkeit der Heliumfreisetzung

An bestrahlten bzw. implantierten Proben wurde untersucht, in wie weit das Entgasungsverhalten vom Ausgangsmaterial (geglüht, kaltverformt), von der Heliumdosis, von der Art der Heliumproduktion bzw. von der Defektkonzentration in der Probe abhängt.

In Abb. 29 sind die Entgasungskurven homogen implantierter Proben dargestellt, deren Heliumkonzentrationen sich um 4 Größenordnungen unterscheiden. Obwohl die Spektren für Heliumkonzentration kleiner 10^{-6} Atomanteilen im unteren Temperaturbereich nicht mehr aufgelöst werden können, erkennt man oberhalb 1300K die Ausbildung eines Plateaus. Seine Lage ist eindeutig eine Funktion des Heliumgehaltes. In Abb. 31 ist daher die bis 1500K freigesetzte Heliummenge in Abhängigkeit der Dosis aufgetragen.



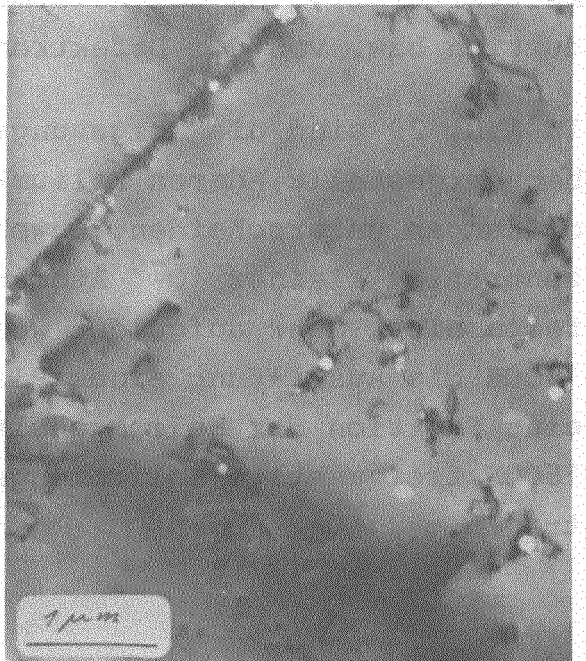
getempert 100h bei 810K



getempert 50h bei 900K



getempert 24h bei 1000K



getempert 75h bei 1150K

Abb. 30: TME Aufnahmen homogen implantierter Nickelproben
 $C_{\text{He}} \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ Atomanteile.

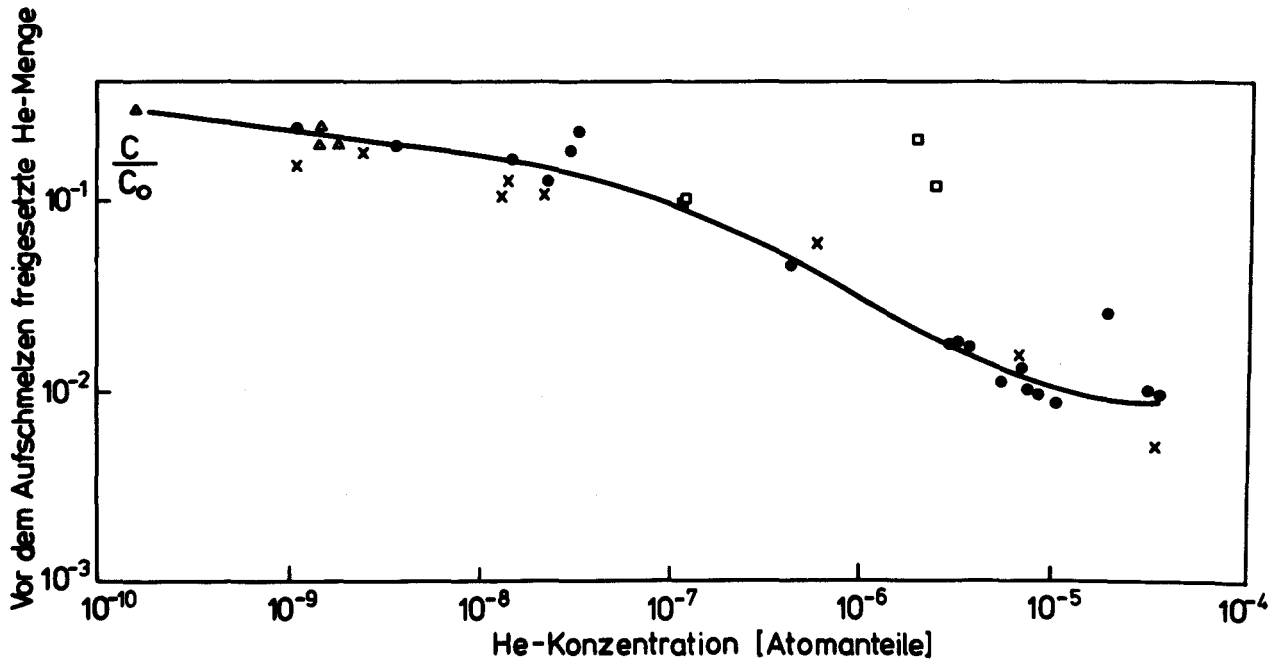


Abb. 31: Freigesetzte Heliummenge bestrahlter Nickelproben bis 1500K als Funktion der Gesamtheliumkonzentration

- geglühtes Nickel, Helium homogen implantiert
- x kalt verformtes Nickel, von 120 μm auf 50 μm , Helium homogen implantiert
- Δ geglühtes Nickel, Helium durch (p, α) bzw. (d, α) Reaktionen erzeugt
- geglühtes Nickel, vorbestrahlt mit 6 MeV-Protonen (Schädigung $\sim 0,01$ dpa), Helium homogen implantiert.

Man erkennt deutlich ein Abfallen der Kurve von $3 \cdot 10^{-1}$ auf 10^{-2} mit zunehmender Heliumkonzentration. Die vor dem Schmelzpunkt freigesetzte Heliummenge nimmt daher relativ gesehen ab. Dies ist gleichbedeutend mit einem konzentrationsbedingten Ansteigen des Rückhaltevermögens für Helium.

Geglühtes und kaltverformtes Nickel zeigt gleiches Entgasungsverhalten. Der Einfluß einer Vorbestrahlung mit 6 MeV Protonen beeinflusst die Entgasung nur bei einer Heliumkonzentration, die größer ist als 10^{-6} Atomanteile.

5.2.3 Vorbestrahlte Proben

Proben, die vor der Heliumimplantation mit 6 MeV-Protonen bei Raumtemperatur bestrahlt wurden (Schädigung $\sim 0,01$ dpa) zeigen bei größeren Heliumkonzentrationen ($C_{\text{He}} > 10^{-6}$ Atomanteile) gegenüber nicht vorbestrahlten Proben ein abweichendes Entgasungsverhalten (Abb. 31). Die erhöhte Heliumfreisetzung vor dem Schmelzpunkt wird vor allem durch den Vergleich der Entgasungskurven deutlich. Wie Abb. 32 zeigt, setzt die vorbestrahlte Probe bis 800K bereits wesentlich mehr Helium frei, als die nicht geschädigte Probe.

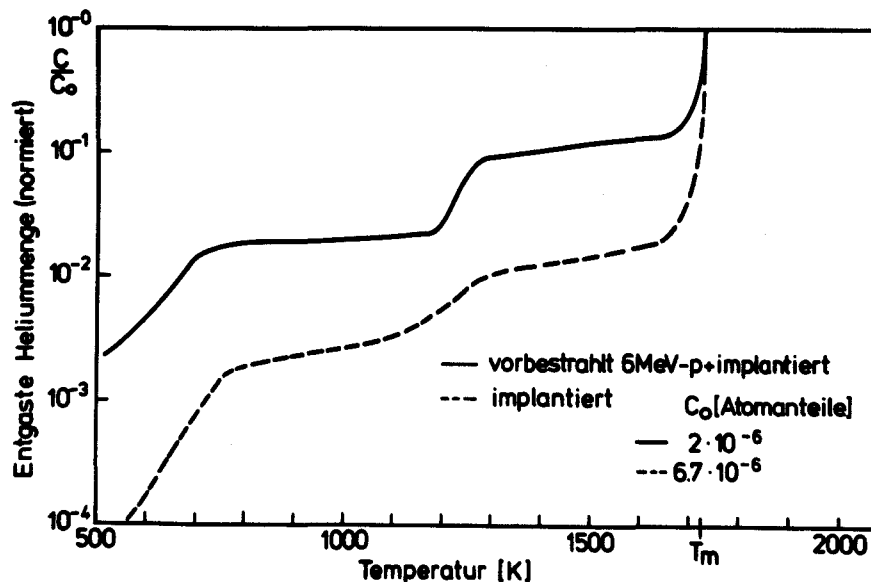


Abb. 32: Entgasungskurven bestrahlter Nickelproben

- vorbestrahlt mit 6 MeV Protonen bei Raumtemperatur und He^{++} implantiert.
- nur He^{++} implantiert bei Raumtemperatur.

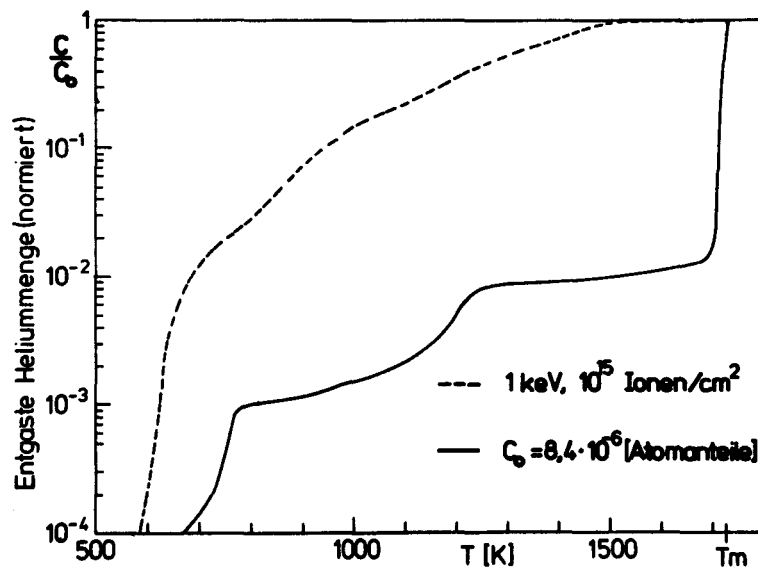


Abb. 33: Entgasungskurven implantierter Nickelproben

--- nur in Oberflächennähe beladen (1 keV , $10^{15} \text{ Ionen/cm}^2$)
 lokale Konzentration = $2,1 \cdot 10^{-4}$ Atomanteile
 — homogen implantiert bei Raumtemperatur ($C_0 = 2,4 \cdot 10^{-6}$ Atomanteile).

5.2.4 Helium in Oberflächennähe

Abb. 33 gibt das Entgasungsverhalten von Nickelproben wieder, die mit niederenergetischen Heliumionen (1 keV , 10^{15} cm^{-2}) beladen wurden. Die Eindringtiefe der Ionen wurde nicht gemessen, dürfte aber in der Größenordnung von $300 \text{ \AA}$ liegen /45/. Im Vergleich zu implantierten Proben setzt die Heliumfreigabe schon bei 530 K ein und zeigt nur schwach ausgeprägte Stufen. Auffallend ist die vollständige Entgasung der Probe bei 1500 K .

5.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die bei ca. 700 K beobachtete Stufe in den Entgasungsspektren homogen implantierter Proben (Abb. 29) ist in der Literatur mehrfach beschrieben und wird auch bei nicht homogen dotierten, d.h. nur in Oberflächennähe beladenen Proben, nachgewiesen. In

Anlehnung an die Ergebnisse von Kornelsen et al. /13/ kann diese Stufe dem Abdampfen von Helium aus Leerstellen zugeschrieben werden, die mit einem bzw. zwei Heliumatomen besetzt sind.

Dies stimmt gut überein mit Heliumdiffusionsmessungen an Nickel von V. Philipps /46/, der feststellte, daß zwischen 800 und 1500K die Heliumdiffusion durch die Annahme eines De-Trapping-Prozesses aus Einzelleerstellen gut beschrieben wird. Hierbei gelangt ein Teil des beweglich werdenden Heliums zur Oberfläche und wird nachgewiesen. Ein anderer Teil wird von größeren, stabilen Helium-Defekt-Konfigurationen eingefangen.

Die Höhe der Stufe zwischen 1100-1250K ist abhängig von der Heliumdosis. Aus dem Entgasungsverhalten läßt sich nicht eindeutig festlegen, welcher Entgasungsprozeß dominiert. In dieser Stufe gelangt ebenfalls nur ein Bruchteil des Gesamtheliumgehaltes an die Probenoberfläche; der größte Teil wird von stabilen Defektstrukturen eingefangen und verbleibt bis zum Aufschmelzen im Material (Abb. 29).

Auffallend ist der Zusammenhang zwischen dem Helium-Peak im Entgasungsspektrum bei 1200K und der beobachteten Bläschenbildung im entsprechenden Temperaturbereich (Abb. 30). Da bei dieser Temperatur die Leerstellenkonzentration (Abb. 22) in der Größenordnung von 10^{-6} liegt, scheint die Bläschenbildung von der Heliumdiffusion und den thermischen Leerstellen abhängig zu sein. Ein solcher Prozeß wurde bereits von Whitmell et al. /18/ vermutet.

Man kann daher annehmen, daß zwischen 1100-1200K Helium sich zusammen mit thermisch gebildeten Leerstellen an Nukleationskeimen - vorzugsweise an Korngrenzen und Versetzungen - in Form von Bläschen ausscheidet. Diese sind relativ unbeweglich und verbleiben im Material bis zum Schmelzpunkt.

Da jedes implantierte He-Atom gleichviele Gitterdefekte erzeugt, läßt sich in dem untersuchten Konzentrationsbereich der in Abb. 31 dargestellte Kurvenverlauf nicht durch das Verhältnis

Defekterzeugung zu He-Gehalt beschreiben - in der Literatur mit dpa/He-Atom (displacements per atom/He-atom) bezeichnet. Die Angabe des dpa/He-Verhältnisses ist daher zur Charakterisierung des Phänomens eine ungeeignete Kenngröße.

Selbst Proben, die unter Ausnutzung der (p, α) bzw. (d, α) Reaktion mit He dotiert wurden, also ein viel größeres dpa/He-Verhältnis aufweisen, geben bei niedriger Gesamtkonzentration 20-30% des Heliums vor dem Aufschmelzen frei.

Auch eine hohe Versetzungsdichte, die durch Kaltverformen der Proben erzeugt wurde, zeigt keinen Einfluß auf die rel. He-Freisetzung vor dem Schmelzpunkt.

Es kann daher angenommen werden, daß der Aufbau von Defekten (Leerstellen, Versetzungen, usw.) bzw. die Defektkonzentration für die rel. He-Freisetzung bis 1500K nicht dominant ist. Der in Abb. 31 wiedergegebene Kurvenverlauf scheint alleine von der Anzahl der an Defekten angelagerten He-Atome bedingt zu sein. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die mit steigender He-Konzentration zunehmende Wahrscheinlichkeit, daß mehrere He-Atome sich an Defekte anlagern, diese stabilisieren und unbeweglich im Material bis zum Aufschmelzen verbleiben.

Proben, die vor der Heliumimplantation mit 6 MeV-Protonen bestrahlt wurden (Schädigung $\sim 0,01$ dpa) zeigen bei größeren Heliumkonzentrationen ($C_{\text{He}} > 10^{-6}$ Atomanteilen) gegenüber nicht vorbestrahlten Proben ein abweichendes Entgasungsverhalten.

Die erhöhte Heliumfreisetzung vor dem Schmelzpunkt wird vor allem durch den Vergleich der Entgasungskurven deutlich (Abb.32). Die vorbestrahlte Probe setzt bis 800K bereits wesentlich mehr Helium frei, als die nicht geschädigte Probe. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die erhöhte Defektanzahl pro Heliumatom. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für eine Einzelbesetzung.

Beim Ausheilen dieser Defekte wird Helium frei und wandert zur Oberfläche bzw. lagert sich an stabilere Cluster an. Deren

Anzahl müßte, wie aus der 1200K Stufe ersichtlich, ebenfalls größer sein, als bei nicht vorbestrahlten Proben.

Führt man den oben beschriebenen Gedankengang weiter, so müßten in vorbestrahlten Proben wegen der größeren Defektkonzentration bei der 1200K Stufe viele aber kleinere Blasen als in nicht geschädigten Proben gebildet werden.

In der Tat werden in vorbestrahlten Proben, getempert bei 1000K über 24h, nur ca. 20 Å große Bläschen gefunden. Gegenüber nicht geschädigten Proben ist die beobachtete Bläschenanzahl jedoch viel kleiner.

Um die Auswirkung der Vorbestrahlungsdosis auf die Heliumfreisetzung zu untersuchen, wurden weitere Versuche mit Protonen und Deuteronen durchgeführt. Die Ergebnisse können jedoch in diese Arbeit nicht mehr einfließen, da die Radioaktivität der Proben eine Gasanalyse noch nicht zuläßt.

Im Gegensatz zu homogen implantierten Proben setzt die Heliumfreigabe bei Proben, die nur in Oberflächennähe mit niederenergetischen Heliumionen beschossen wurden, schon bei 590K ein und zeigt nur schwach ausgeprägte Stufen (Abb. 33). Dies deutet darauf hin, daß die Mehrzahl der bei 600 und 700K beweglich werdenden Heliumatome direkt zur Oberfläche gelangen, ohne Zwischenanlagerung an kleinere Cluster, die sich erst bei höheren Temperaturen auflösen. Der markanteste Unterschied liegt jedoch in der vollständigen Entgasung der Probe bis 1500K, während die homogen implantierte Probe bei dieser Temperatur erst 1% ihres Heliums freigesetzt hat.

Der Grund hierfür liegt einmal in der Beladung der Probe in Oberflächennähe, d.h. kurze Diffusionswege bis zur Oberfläche. Zum anderen dürfte die Wahrscheinlichkeit für die Bildung großer stabiler Defektagglomerate gering sein, da die Defektproduktion insgesamt gesehen bei kleinerer Ionenenergie abnimmt. Ein Einfangen des Heliums in stabile Defektkonfigurationen, die sich erst beim Aufschmelzen des Materials auflösen, ist daher unwahrscheinlich.

5.3 Vergleich druckbegaster und bestrahlter Nickelproben

Während bei homogen implantierten Proben vor dem Aufschmelzen der Proben eine Entgasung in mehreren Stufen beobachtet wird, können die Entgasungsspektren begaster Proben wegen des geringen Heliumgehaltes nicht aufgelöst werden. Bei beiden Probentypen wird aber der größte Teil des Heliums erst am Schmelzpunkt freigesetzt. Dies gilt nicht nur für oxydfreie Nickelfolien, sondern auch für oxydierte.

Der Heliumgehalt begaster Proben hängt, wie bereits erwähnt, wesentlich von der Verformung der Proben ab und kann sich daher von Probenabschnitt zu Probenabschnitt sehr stark ändern. Bei implantierten Proben ist man dagegen in der Lage, durch Analysieren sehr kleiner Probenstücke das Profil des vom Zyklotron kommenden α -Strahles aufzulösen.

Implantierte Proben aus kaltverformtem Material zeigen im Gegensatz zu verformten begasten Proben keine spontane Heliumfreisetzung. Eine mögliche Erklärung ist die sehr gute statistische Verteilung des Heliums in bestrahlten Proben, die zur Anlagerung an viele Defekte führt.

Durch längeres Tempern bestrahlter Proben oberhalb 1000K kann die Ausscheidung des Heliums in Bläschen im Elektronenmikroskop beobachtet werden.

Ein für zukünftige Arbeiten interessanter Aspekt dürfte die Frage sein, ob Heliumbläschen in bestrahlten Proben durch Druckbegasung zum Wachsen angeregt werden können.

6. Zusammenfassung

Das Verhalten des Heliums in Nickel bzw. Gold wurde an druckbegasten, homogen implantierten, oberflächenbeladenen und durch (p,α) bzw. (d,α) Kernreaktionen dotierten Proben untersucht. Für die Druckbegasung wurde eine Hochdruckanlage mit 3000 bar Nenndruck aufgebaut. Nickel- bzw. Goldfolien wurden hierin unter hohem Druck (100-2500 bar) bei hohen Temperaturen (870-1620K) mit Helium beladen.

Für die Bestrahlungsexperimente stand ein energievervariables Kompaktzyklotron CV28 der Fa. "The Cyclotron Corporation" zur Verfügung.

Um den Heliumgehalt bzw. das Entgasungsverhalten der Proben bestimmen zu können, wurde eine bestehende Hochvakuumanlage als hochempfindliche Entgasungsanlage (Nachweisgrenze $5 \cdot 10^8$ Heliumatome) umgebaut.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Der Heliumgehalt begaster Nickelfolien wird wesentlich von einer Oberflächenoxydschicht bestimmt, deren Dicke eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigt, wie der Heliumgehalt. Bei begasten Goldfolien wird ein solcher Effekt nicht festgestellt.

Bei Begasungsdrücken oberhalb 300 bar wird eine Verformung der Proben beobachtet, die auf eine Änderung der Temperaturverteilung bzw. der Konvektionsströmung zurückzuführen ist. Das Entgasungsverhalten solcher Proben ist vergleichbar mit dem kaltverformter Proben und ist durch eine spontane Heliumfreisetzung gekennzeichnet. Der größte Teil des Heliums wird erst beim Aufschmelzen der Probe frei.

Der Heliumgehalt oxydfreier Proben hängt stark von der Verformung ab. Es wird daher eine Anlagerung des Heliums an Versetzungen und Korngrenzen vermutet.

Für reines unverformtes Nickel kann keine Heliumlöslichkeit nachgewiesen werden. Aus den Meßwerten läßt sich eine obere Grenze der Löslichkeit von $C_{\text{He}} < 10^{-11}$ Atomanteile bei 1500K abschätzen.

Homogen implantierte Nickelproben setzen 1-30% ihres Heliumgehaltes in mehreren Entgasungsstufen bei 600, 800 und 1200K frei. Die vor dem Aufschmelzen des Materials abgegebene Heliummenge ist im untersuchten Konzentrationsbereich (10^{-11} - 10^{-4} Atomanteile) eine eindeutige Funktion der Konzentration. Sie ist unabhängig von einer Kaltverformung der Proben. Eine Vorbestrahlung der Proben mit 6 MeV Protonen führt bei hohen Heliumkonzentrationen zu einer erhöhten Heliumabgabe vor dem Aufschmelzen der Proben.

Der größte Teil des Heliums (70 bis 99%) wird erst beim Aufschmelzen des Nickels frei.

Bei Nickelproben, die nur in oberflächennahen Schichten mit Helium beladen wurden, wird dagegen eine vollständige Entgasung bis 1200K festgestellt.

Wie elektronenmikroskopische Untersuchungen an homogen implantierten Proben zeigen, setzt bei der 1200K Stufe erstmals eine sichtbare Ausscheidung des Heliums in Bläschen ein.

<u>7. Verzeichnis der Abbildungen</u>	Seite
Abb. 1: Spezifischer Widerstand für Nickel und Gold als Funktion der Temperatur	11
Abb. 2: Aufbau der Bestrahlungskammer	12
Abb. 3: Verhältnis der Heliumproduktion zur Defekt- produktion für Neutronen, Protonen und Deuteronen	14
Abb. 4: Wirkungsquerschnitt der Heliumproduktion	15
Abb. 5: Aufbau der Begasungsanlage	16
Abb. 6: Hochdruckzelle	17
Abb. 7: Aufbau der Temperatursteuerung	19
Abb. 8: Mittlere Temperatur in den Probenabschnitten 1 und 2 als Funktion des Heliumdruckes bei $T_3 = \text{konst.}$	20
Abb. 9: Mittlere Temperatur in den Probenabschnitten 2 und 3 als Funktion des Heliumdruckes bei $T_1 = \text{konst.}$	21
Abb. 10: Spezifische Heizleistung als Funktion des He- liumdruckes	21
Abb. 11: Spezifische Heizleistung als Funktion des Heliumdruckes	22
Abb. 12: Verformung der Proben bei Begasung	23

	Seite
Abb. 13: Peakverzerrung und Empfindlichkeit für Reaktionsmechanismus 1. Ordnung	28
Abb. 14: Aufbau der Entgasungsanlage	30
Abb. 15: Blockschaltbild der Entgasungsanlage	31
Abb. 16: Heliumgehalt als Funktion der reziproken Begasungstemperatur, x gemessene Oxyddicke mit Hilfe der Auger-Analyse, strichpunktierte Kurve: Oxyddicke, die sich nach Oxydwachstumsraten von R. Hales /41/ für einen O_2 -Partialdruck $p_{O_2} = 10^{-5}$ ergibt	36
Abb. 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der thermisch angeätzten Oberfläche druckbegaster Proben	37
Abb. 18: Poliertevorrichtung, Probendicke als Funktion der Zeit für Nickel	38
Abb. 19: Probendicke als Funktion der Zeit für Gold	38
Abb. 20: Oberflächen elektrochemisch polierter Proben	39
Abb. 21: Änderung der Heliumkonzentration über der Probendicke	40
Abb. 22: Heliumgehalt begaster Nickelproben normiert auf den Begasungsdruck $p_O = 100$ bar	42
Abb. 23: Temperatur und Massenspektrometersignal während des Entgasungsprozesses für eine unverformte und für eine bei Begasung verformte Probe	43

Abb. 24: Spontan freigesetzte Heliumatome einer bei Begasung verformten Probe, wenige Peaks	44
Abb. 25: Spontan freigesetzte Heliumatome einer bei Begasung verformten Probe, viele Peaks	44
Abb. 26: Heliumgehalt begaster Goldproben normiert auf den Begasungsdruck $p_0 = 1000$ bar	47
Abb. 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Hohlraumes in einer begasten Goldfolie nach dem Abpolieren einer $5\text{ }\mu\text{m}$ dicken Oberflächenschicht	48
Abb. 28: Korngrenzen in quer angeschliffenen Nickelproben	49
Abb. 29: Entgasungskurven bestrahlter Nickelproben, entgaste Heliummenge als Funktion der Entgasungstemperatur	50
Abb. 30: TME Aufnahme homogen implantierter Nickelproben	52
Abb. 31: Freigesetzte Heliummenge bestrahlter Nickelproben bis 1500K als Funktion der Gesamthe- liumkonzentration	53
Abb. 32: Entgasungskurven bestrahlter Nickelproben	54
Abb. 33: Entgasungskurven implantierter Nickelproben	55

Literaturverzeichnis

- /1/ Ullmaier, H.,
Strahlenschäden in metallischen Werkstoffen
IFF-Bulletin 10 (1966) II, Kernforschungsanlage Jülich

- /2/ Sagüés, A.A., H. Schroeder, W. Kesternich, H. Ullmaier
The Influence of Helium on the High Temperature Mechanical
Properties of an Austenitic Stainless Steel
Journal of Nuclear Materials 78 (1978) 289-298

- /3/ Wiedersich, H., J.J. Burton, J.L. Katz
Effect of Mobile Helium on Void Nucleation in Materials
During Irradiation
Journal of Nuclear Materials 51 (1974) 287-301

- /4/ Neely, H.H., K. Herschbach
Void Formation in Nickel During Light Temperature Proton
Irradiation
Radiation Effects (1971), Vol. 7, 187-194

- /5/ Inglesfield, J.E., J.B. Pendry
Energy of Helium dissolved in Metals
Philosophical Mag., Vol. 34, No. 2 (1976) 205-215

- /6/ Reed, D.J.
A Review of Recent Theoretical Developments in the Under-
standing of the Migration of Helium in Metals and its Inter-
action with Lattice Defects
Radiation Effects, Vol. 31 (1977) 129-147

- /7/ Rimmer, D.E., A.H. Cottrell
The Solution of Inert Gas Atoms in Metals
Phil. Mag. 2 (1957) 1345

- /8/ Wilson, W.D., C.L. Bisson
Inert Gases in Solids: Interatomic Potentials and Their
Influence on Rare-Gas Mobility
Physical Review B, Vol. 3, No. 12 (1971) 3984
- /9/ Wilson, W.D.,
Theory of Diffusion and Trapping of Hydrogen and Helium
in Metals
Reprint from Fundamental Aspects of Radiation Damage,
Proceedings of an International Conference, Gatlinburg
Tennessee, USA, October 6-10 (1975)
- /10/ Baskes, M.I., W.D. Wilson
Atomistics of Diffusion in Metals During Helium Implan-
tation Trans. AM Nucl. Soc., Vol. 22 (1975) 37-38
- /11/ Blackburn, R.,
Inert Gases in Metals
Metallurgical Reviews, Vol. 11 (1966) 159
- /12/ Cost, J.R., R.G. Hickman
Helium release from various metals
J. Vac. Sci. Technol., Vol. 12, No. 1 (1975)
- /13/ Kornelsen, E.V., D.E. Edwards Jr.
Observation of Ion Bombardment Damage in a Ni (100) Cry-
stal by Helium Ion Injection, Conf. Albuquerque (1973)
- /14/ Kornelsen, E.V.
The Interaction of Injected Helium with Lattice Defects
in a Tungsten Crystal
Radiation Effects, Vol. 13 (1972) 227-236
- /15/ Davies, A.C.M., G. Carter
Radiation Damage Enhanced Trapping of Low-Energy He⁺
Ions in Rhenium
Rad. Effects, Vol. 3 (1970) 107-113

- /16/ Carter, G., D.G. Armour, C. Braganza, S.E. Donnelly,
G. Farrell
The Use of Low Energy Light Ions for Probing Radiation
Damage in Solids, Dubrovnik Yugoslavia (1976)
- /17/ Bergenlid, U.,
Some Observations of Thermal Release of Helium from Irra-
diated Nickel
British Nuclear Energy Society European Conference Pro-
ceedings (1971) 337
- /18/ Whitmell, D.S., R.S. Nelson
The Thermal Release of Helium Injected into Nickel,
Stainless Steels and Nimonic PE 16
Rad. Effects, Vol. 14 (1972) 249-255
- /19/ Cost, J.R., R.G. Hickman, J.B. Holt, R.J. Borg
Helium Release from Type 304 Stainless Steel
Radiation Effects and Tritium Technology for fusion
Reactors, Gatlinburg 1975 USERDA CONF.-750989 Vol. II
234-249
- /20/ Veen, A. van, L.M. Caspers
Defect Analysis by Thermal Helium Desorption Spectrometry
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid
Surfaces (Vienna 1977) 2637
- /21/ Reed, D.J., F.T. Harris, D.G. Armour and G. Carter
Thermal Evolution Spectrometry of low energy helium Ions
Injected into Stainless steel and Nickel Targets
Vacuum Vol. 24, No. 4 (1974) 179-186
- /22/ Rantanen, R.O., A.L. Moen,
Ion Burial and Thermo Release of Noble Gases at Nickel
Surfaces
J. of Vac. Sc. and Techn. Vol. 7 (1970) 18-22

- /23/ Fromm, E., E. Gebhardt
Gase und Kohlenstoff in Metallen
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1976)

- /24/ Mc Lellan, Rese B.,
Solution Thermodynamics
Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 5
(1974) 2-41 Academic Press

- /25/ Lange, K.,
Untersuchungen über die Wasserstofflöslichkeit in Nickel,
Eisen, Kobalt, Kupfer und deren binären Nickellegierungen
Diss. Aachen 1965

- /26/ American Inst. of Physics Handbook
Mc Graw-Hill Book Company New York, Toronto, London

- /27/ Nickel Bulletin 24 (1954) 2, Landolt Börnstein

- /28/ Northrup, E.F.,
J. Franklin Inst. 177(1914) 287/92, 291
Gmelius Handbuch, 8. Auflage 1954

- /29/ Grube, G., G. Schönmann, F. Vaupel, W. Weber
Zeitschr. anorg. Chemie 201 (1931) 41/74, 45
Gmelius Handbuch, 8. Auflage 1954

- /30/ Matula, R.A., P.G. Klemens
High Temperatures High Pressures, Vol. 10 (1978)
105-108

- /31/ Northcliffe, L.C., R.F. Schilling
Range and Stopping-Power Tables for Heavy Ions
Nuclear Data Tables A7 (1970) 233-463, Academic Press

- /32/ Jung, P., Chr. Schwaiger, H. Ullmaier
Irradiation Creep in Deuteron-Bombarded Stainless Steel

First Topical Meeting on Fusion Reactor Materials Bal
Harbour, Florida, January 29-31 (1979)

Veröffentlichung in Journal of Nuclear Materials in
Vorbereitung

- /33/ Fischer, C.,
Contribution à l'Etude, par Microscopie Electronique,
de l'Agglomération des Lacunes sous Forme de Vides:
Niobium Irradié aux Neutrons, Trempé du Nickel.
Thèse, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble
(1973)
- /34/ Hell, F.,
Grundlagen der Wärmeübertragung
VDI-Verlag Düsseldorf (1973)
- /35/ Winterkorn, M., K. Schulze, G. Tölg
Die Bestimmung kleinster N₂- und CO-Gehalte in hoch-
schmelzenden Metallen durch tiegelfreie Heißextraktion
im Ultrahochrahmen Mikrochimica Acta Wien, Suppl. 7
(1977) 27-39
- /36/ Armour, D.G., W.A. Grant, A.O.R. Cavallern, C.M. Morley
Apparatur for the Study of Low Energy Ion Trapping and
Gas Release in Solid Targets.
Vacuum, Vol. 22, No. 10 (1972) 457
- /37/ Edwards, D.,
The response of the pressure in an elementary vacuum
system,
Vacuum, Vol. 27, No. 12 (1977) 631-634
- /38/ Redhead, P.A.,
Thermal Desorption of Gases
Vacuum, Vol. 12 (1962) 203-211

- /39/ Edwards, D., Jr.
Peak Shifts in Thermal Desorption Experiments Due to
Vacuum Time Constants-a Generalized Solution
Vacuum Vol. 26, Nr. 3 (1976) 91-95
- /40/ Grundlagen der Vakuumtechnik
Firmenschrift Leybold-Heraeus
- /41/ Hales, R., A.C. Hill, R.K. Wild
The Oxidation of Nickel at Reduced Pressures Corrosion
Science, Vol. 13 (1973) 325-336
Pergamon Press
- /42/ Wycisk, W., M. Feller-Kniepmeier
Quenching Experiments in High Purity Ni
Journal of Nuclear Materials 69&70 (1978) 616-619
- /43/ Siegel, R.W.,
Vacancy Concentration in Metals
Journal of Nuclear Materials, Vol. 69&70 (1978) 117-146
- /44/ Nanao, S., K. Kuribayashi, S. Tanigawa, M. Doyama
Studies of Defects at Thermal Equilibrium and Melting
in Cu and Ni by Positron Annihilation
J. Phys. F. Metal Phys., Vol. 7, No. 8 (1977) 1409-1419
- /45/ Wilson, W.D., L.G. Haggmark, J.P. Biersack
Calculations of Nuclear Stopping, Ranges and Straggling
in the Low-Energy Region
Physical Review B, Vol. 15 (1977) 2458
- /46/ Philipps, V.,
He-Diffusion in Nickel
Dissertation in Vorbereitung, Inst. für Festkörperforschung
der KFA Jülich

- /47/ Lévy, V., M. Charles, J. Hillairet,
Mise en évidence d'une dissolution de l'hélium dans
l'or trempé sous pression
Philos. Magazine, Vol. 28, Nr. 2 August (1973) 481-484
- /48/ Charles, M., C. Mairy, J. Hillairet, V. Lévy,
Trempe d'or sous hautes pressions d'hélium: Effect de
la dissolution du gaz rare sur la mesure du volume de
formation des lacunes
J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 6, Nr. 6 (1976) 979-983.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Hecker, Direktor des Instituts für Reaktorentwicklung der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, für die Übernahme des Referats sowie für das stets große Interesse am Verlauf der Arbeit und die wertvolle Betreuung.

Herrn Dr. H. Ullmaier, Leiter der Sonderforschungsgruppe "Mechanische Werkstoffeigenschaften" am Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich GmbH, danke ich für die Themenstellung und seine großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Schilling und Herrn Dr. P. Jung danke ich für die wertvollen Anregungen aus zahlreichen Diskussionen und die kritische Begleitung der gesamten Arbeit.

Bei Herrn Dr. Kirschner bedanke ich mich für die zahlreichen Oberflächenuntersuchungen mit Hilfe der Auger-Spektroskopie.

Nicht zuletzt danke ich allen, die mir bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit geholfen haben.