

Nanoskalige Analytik der Mikrostruktur von hochdosig bestrahltem Beryllium

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Nikolai Zimmer

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 2021

Hauptreferent: Prof. Dr. Anton Möslang

Korreferent: apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Marc Kamlah

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des EUROfusion-Konsortiums durchgeführt und durch das Euratom-Forschungs- und Ausbildungsprogramm 2014-2018 und 2019-2020 unter der Finanzhilfvereinbarung Nr. 633053 gefördert. Darüber hinaus wurden Teile der EELS-Messungen mit Mitteln aus dem Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union unter der Fördervereinbarung Nr. 823717 - ESTEEM3 gefördert.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich beim Anfertigen dieser Arbeit inspiriert und tatkräftig unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. Anton Möslang danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) durchzuführen, für die Übernahme des Referats sowie für die fachlichen und persönlichen Ratschläge während meiner Zeit als Doktorand.

Herrn apl. Prof. Dr. Marc Kamlah danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert danke ich für die Aufnahme am IAM-AWP.

Herrn Dr. Pavel Vladimirov gilt mein besonderer Dank. Er übernahm die direkte Betreuung meiner Arbeit. Die zahlreichen richtungsweisenden Diskussionen und seine engagierte Betreuung haben maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Michael Rieth möchte ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und das Schaffen eines angenehmen Diskussions- und Arbeitsklimas danken.

Herrn Dr. Michael Dürrschnabel und Herrn Dr. Michael Klimenkov danke ich für die umfassende Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie sowie die fortwährende aktive Unterstützung bei meinen Messungen.

Frau Ute Jäntsich möchte ich für die eingehende Unterweisung in die FIB-Probenpräparation danken.

Frau Judith Lammer danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den hochauflösenden (in-situ) EELS Messungen am FELMI-ZFE, Österreich, die im Rahmen des ESTEEM3-Projekts durchgeführt wurden. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr. Gerald Kothleitner für die anregenden Diskussionen zu den Ergebnissen der EELS-Messungen.

Herrn Dr. Viacheslav Kuksenko vom Culham Centre for Fusion Energy, England danke ich für den regen Austausch und die Unterstützung bei der Probenpräparation.

Den Herren Rolf Rolli und Dr. Hans-Christian Schneider möchte ich stellvertretend für das gesamte Fusionsmateriallabor für die angenehme und kollegiale Zusammenarbeit danken.

Allen Kollegen am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik, insbesondere in der Gruppe metallische Werkstoffe, möchte ich für die angenehme und stets kollegiale Zusammenarbeit danken.

Meiner Freundin Fabienne Werf danke ich für den Rückhalt und das entgegengebrachte Verständnis während der Anfertigung meiner Arbeit.

Abschließend möchte ich bei meinen Eltern bedanken, die mich zu jedem Zeitpunkt meines Lebens unterstützen und mir immer ein starker Rückhalt sind.

Kurzfassung

Beryllium gilt als vielversprechender Kandidat für einen effektiven Neutronenmultiplikator in Fusionskraftwerken. Die extremen Bedingungen in zukünftigen Reaktoren sorgen jedoch für eine nachhaltige Schädigung der eingesetzten Struktur- und Funktionswerkstoffe. Neben der sogenannten Verlagerungsschädigung, die zu Bildung von Frenkel-Paaren (Zwischengitteratome und Leerstellen) führt, werden durch Elementumwandlung große Mengen an Helium und Tritium im Material produziert. Zusammen mit Leerstellen bilden diese beiden Elemente Blasen, die zu einem Anschwellen des Materials führen können. Untersuchungen an bestrahlten Berylliumproben haben darüber hinaus gezeigt, dass selbst nach der Bestrahlung bei höheren Temperaturen ($\geq 600\text{ °C}$) größere Mengen des produzierten Tritiums im Material zurückgehalten werden. Um im Falle eines Störfalls des Reaktors zu verhindern, dass das angesammelte Tritium unkontrolliert freigesetzt wird, muss sichergestellt werden, dass das Tritiuminventar in Beryllium bereits während des Reaktorbetriebs kontrolliert reduziert wird. Zum jetzigen Zeitpunkt ist noch nicht abschließend geklärt auf welche genauen Mechanismen die große Tritiumrückhaltung in Beryllium zurückzuführen ist.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, ein tiefgreifendes Verständnis über die mikrostrukturellen Veränderungen in neutronenbestrahltem Beryllium zu entwickeln. Insbesondere sollen dabei die genauen Mechanismen aufgezeigt werden, die zu der beobachteten Tritiumrückhaltung führen. Dafür wurden 1 mm große *constrained* Be-Kugeln aus der vier Jahre langen HIDOBE-02 Bestrahlungskampagne ausgiebig im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) analysiert. Neben den klassischen Abbildungsverfahren wurden die Proben intensiv analytisch untersucht. Insbesondere die Bestrahlung bei 387 °C und 487 °C hat neben der Blasen-Nukleation zur Bildung einer Vielzahl von Ausscheidungen und Segregationen geführt. Hier konnte man auch immer wieder Effekte wie die neutroneninduzierte Auflösung und Wiederausscheidung beobachten. Oberhalb 487 °C war der Großteil der Ausscheidungen unter Bestrahlung nicht länger stabil und hat sich aufgelöst.

Sowohl Helium als auch Tritium konnten zum ersten Mal überhaupt mittels hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) sowohl innerhalb von nanoskaligen Blasen im Korninnern als auch entlang von Korngrenzen quantifiziert werden. Während sich Helium quasi homogen im Blaseninneren verteilt, lagert sich Tritium vornehmlich an den Basalflächen der hexagonal-prismatischen Blasen an. Mit einer eigens entwickelten Datenbearbeitungsroutine konnten selbst bei vermeintlich schlechten Signalen klar erkennbare Helium- und Wasserstoffsignale herausgearbeitet werden. Neben Wasserstoff wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) Al, Mg und Si an den Blasenrändern nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen legen nahe, dass Wasserstoff durch die Bildung eines komplexen Hydrids an den Basalflächen innerhalb der Blasen gebunden ist. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Unabhängigkeitsanalyse (ICA) der Beryllium K-Kante unterstützt. Hochaufgelöste in-situ EELS-Heizversuche offenbaren selbst bei erhöhten Temperaturen eine starke Wasserstoffanreicherung an den Blasenrändern solange diese geschlossen sind. Die großen Heliummengen innerhalb der Blasen führen zu Drücken von bis zu 0,13 GPa und verhindern somit mit hoher Wahrscheinlichkeit die Wasserstoffdesorption. Sobald die Blasen geöffnet sind, und damit der Druck im Inneren verschwindet, beginnt Wasserstoff bei Temperaturen $\geq 400\text{ °C}$ von den Basalflächen zu desorbieren.

Entlang der Korngrenzen ist es bei allen Temperaturen zur Bildung von blasenverarmten Zonen gekommen, in denen keine oder nur sehr wenige Blasen zu sehen sind. Mit Hilfe eines selbst entwickelten theoretischen Modells konnte gezeigt werden, dass sämtliches, während der Bestrahlung freigesetztes Tritium, aus dem Bereich der späteren verarmten Zonen stammt. Die Bildung von Ausscheidungs-Blasenpaaren in der unmittelbaren Nähe dieser Bereiche verhindert bei Temperaturen $\leq 500\text{ °C}$ offenbar die Freisetzung größerer Mengen, da diese als zusätzliche Einfangzentren für Tritium wirken. Das vorgestellte Modell kann in Zukunft dafür verwendet werden, mit wenigen, einfach zu bestimmenden experimentellen Daten die

Tritiumrückhaltung in bestrahlten Proben abzuschätzen und liefert damit wichtige Erkenntnisse für die Blanketsicherheit zukünftiger Fusionsreaktoren. Darüber hinaus helfen die Ergebnisse dieser Arbeit dabei, das grundlegende Verständnis von Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen zu vertiefen.

Abstract

Beryllium is considered as a promising candidate for an effective neutron multiplier in fusion power plants. However, the extreme conditions in future reactors will cause lasting damage to the structural and functional materials used. Besides the so-called displacement damage which results in the formation of Frenkel pairs (interstitial atoms and vacancies), large amounts of helium and tritium will be produced in the material by neutron-induced transmutation. Together with vacancies, these two elements form bubbles that can lead to swelling of the material. Furthermore, investigations on irradiated beryllium samples have shown that even after irradiation at higher temperatures (≥ 600 °C), large amounts of the produced tritium are retained in the material. To prevent an uncontrolled release of the accumulated tritium in the event of a reactor accident, it must be ensured that the tritium inventory in beryllium is already reduced in a controlled manner during reactor operation. At the present time however, the exact mechanisms of the tritium retention are not fully understood.

The aim of the present work is therefore to develop an in-depth understanding of the microstructural changes in neutron-irradiated beryllium. In particular, it aims to reveal the precise mechanisms leading to the observed tritium retention. Therefore, 1 mm constrained Be pebbles from the four-year long irradiation campaign HIDOBE-02 were extensively analysed in the transmission electron microscope (TEM). In addition to classical imaging techniques, the samples were intensively analysed analytically. In particular, the irradiation at 387 °C and 487 °C led to the formation of a large number of precipitates and segregations. In many places, effects such as neutron-induced dissolution and re-segregation could be observed repeatedly. Above 487 °C, most of the precipitates were no longer stable under irradiation and dissolved.

Both, helium and tritium could be detected for the first time by high-resolution electron energy loss spectroscopy (EELS) within bubbles in the grain interior as well as along grain boundaries. While helium is distributed quasi-homogeneously in the bubble interior, tritium accumulates mainly at the basal planes of the hexagonal-prismatic bubbles. With a specially developed data processing routine, clearly recognizable helium and hydrogen signals could be extracted even in the case of supposedly poor signals. In addition to hydrogen, Al, Mg, and Si could be detected at the bubble walls using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). These observations suggest that hydrogen is bound to the basal planes within the bubbles by the formation of a complex hydride. This assumption is supported by results of the independent component analysis (ICA) of the beryllium K-edge. High-resolution in-situ EELS heating experiments reveal a strong hydrogen enrichment at the bubble walls as long as the bubbles remain closed, even at elevated temperatures. The strong helium accumulation within the bubbles leads to pressures of up to 0.13 GPa, and presumably prevent hydrogen desorption. As soon as the bubbles are opened, and thus the pressure inside disappears, hydrogen begins to desorb from the basal planes at temperatures ≥ 400 °C.

At all irradiation temperatures bubble denuded zones (DZ) with only very few or no bubbles at all could be observed. Using a self-developed theoretical model, it could be shown that all tritium, which is released during the irradiation, originates from the area of the denuded zones. The formation of solute-vacancy pairs in the immediate vicinity of these regions presumably prevents the release of larger amounts at temperatures ≤ 500 °C, as they act as additional nucleation centres. The presented model can be used in the future to estimate the tritium retention in irradiated samples with small amounts of easily determined experimental data and thus give important insights into blanket safety of future fusion reactors. In addition, the results of this work help provide important data for a fundamental understanding of metal-hydrogen interactions.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit oder Ergebnisse wurden bereits als Publikationen veröffentlicht:

Als Erstautor:

ZIMBER, N.; VLADIMIROV, P.; KLIMENKOV, M.; KUKSENKO, V.: "Investigation of a high-dose irradiated beryllium microstructure." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 540, S. 152374, **2020**.

ZIMBER, N.; VLADIMIROV, P.; DÜRRSCHNABEL, M.; KLIMENKOV, M.; LAMMER, J.; KUKSENKO, S.; KOTHLEITNER, G.: "Investigation of a high-dose irradiated beryllium microstructure including a STEM-EELS analysis of helium/tritium-bubbles." In: *Proceedings of the European Microscopy Congress 2020*. Royal Microscopical Society, **2020**.

Als Co-Autor:

KLIMENKOV, M.; VLADIMIROV, P.; HOFFMANN, J.; ZIMBER, N.; MÖSLANG, A.; KUKSENKO, V.: "First simultaneous detection of helium and tritium inside bubbles in beryllium." In: *Micron (Oxford, England 1993)* Band 127, S. 102754, **2019**.

KLIMENKOV, M.; VLADIMIROV, P.; JÄNTSCH, U.; KUKSENKO, V.; ROLLI, R.; MÖSLANG, A.; ZIMBER, N.: "New insights into microstructure of irradiated beryllium based on experiments and computer simulations." In: *Scientific reports* Band 10, **2020**.

VLADIMIROV, P.V.; CHAKIN, V.P.; DÜRRSCHNABEL, M.; GAISIN, R.; GORAIEB, A.; GONZALEZ, F.A.H.; KLIMENKOV, M.; RIETH, M.; ROLLI, R.; ZIMBER, N. et al.: "Development and characterization of advanced neutron multiplier materials." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 543, S. 152593, **2021**.

Darüber hinaus sind im Rahmen dieser Arbeit folgende Publikationen entstanden:

Als Erstautor:

ZIMBER, N.; VLADIMIROV, P.; KLIMENKOV, M.; JÄNTSCH, U.; VILA, R.; CHAKIN, V.; MOTA, F.: "Microstructural evolution of three potential fusion candidate steels under ion-irradiation." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 535, S. 152160, **2020**.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
Veröffentlichungen	vii
Inhaltsverzeichnis	ix
Abkürzungen und Symbole	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Literaturübersicht	4
2.1 Beryllium für das Fusionsblanket	4
2.2 Materialschädigung in Beryllium unter Bestrahlung	5
2.2.1 Punktdefekte	6
2.2.2 Helium und Tritium	7
2.3 Beryllium Bestrahlungsprogramm HIDOBE	9
2.4 Tritiumrückhaltung in bestrahltem Beryllium	12
2.5 Detektion von Helium und Wasserstoff	16
2.6 Multivariate Verfahren in der Elektronenmikroskopie	17
2.6.1 Hauptkomponentenanalyse	17
2.6.2 Unabhängigkeitsanalyse	19
3 Methodik	21
3.1 Elektronenmikroskopie	21
3.1.1 Probenpräparation	22
3.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie – EDX	24
3.1.3 Elektronen Energieverlustspektroskopie – EELS	25
3.1.4 In-situ TEM	34
3.2 Modellierung der blasenverarmten Zone	35
3.2.1 Grundgleichungen	35
3.2.2 Bestimmung der Größe der blasenverarmten Zone	36
4 Ergebnisse	39
4.1 Mikrostrukturanalyse der Berylliumproben	39
4.1.1 Anlieferungszustand	39
4.1.2 Nach Bestrahlung bei 387 °C	42
4.1.3 Nach Bestrahlung bei 487 °C	44
4.1.4 Nach Bestrahlung bei 600 °C	45
4.2 Analyse von Helium-Wasserstoff-Blasen	48
4.2.1 Quantifizierung von He und H in geschlossenen Blasen	48
4.2.2 Hochauflösende EELS-Messungen	51
4.2.3 In-situ Heizversuche	55
4.2.4 Lokalisation von Wasserstoff	58
4.3 Einfluss der blasenverarmten Zonen auf die Tritiumrückhaltung	61
5 Diskussion	65
5.1 Ausscheidungen und Segregationen von Sekundärelementen	66
5.2 Blasen in Beryllium	71
5.2.1 EELS-Analyse	71
5.2.2 Blasenform	75

5.2.3	Blasenverarmte Zonen.....	78
5.2.4	Blasenbildung an Ausscheidungen.....	80
5.3	Schwellen.....	82
5.4	Übergreifende Diskussion.....	83
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	87
A.	Anhang.....	89
A.1	Experimentelle Daten.....	89
A.2	Fehlerfortpflanzung EELS-Quantifizierung.....	95
A.3	Matlabcode.....	96
7	Literaturverzeichnis.....	99

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

ABF	ringförmiger Hellfeld Detektor
ADF	ringförmiger Dunkelfeld Detektor
APT	tomographische Atomsonde
appm	atoms per part million
BF	Hellfeld
BSE	Rückstreuielektronen
CCD	Kamera mit Halbleiterdetektor
DCLL	dual coolant lithium lead
DEMO	Demonstration Power Plant
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dpa	displacements per atom
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
ELNES	kantennahe Feinstruktur
FEG	Feldemissionskathode
FIB	Focused Ion Beam
KG	Korngrenze
HAADF	high-angle annular dark-field
hcp	hexagonal dichteste Kugelpackung
HCPB	helium cooled pebble bed
HCLL	helium cooled lithium-lead
HFR	Hochflussreaktor
HIDOBE	High-Dose Irradiation of Beryllium
HREELS	hochaufgelöste EELS
HRTEM	hochauflösendes TEM
IC	Unabhängige Komponente
ICA	Unabhängigkeitsanalyse
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LOCA	loss of coolant accident
M-H	Metall-Wasserstoff
NRA	Nukleare Reaktionsanalyse
PC	Hauptkomponente
PCA	Hauptkomponentenanalyse

REP	rotierendes Elektrodenverfahren
RT	Raumtemperatur
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung
SE	Sekundärelektronen
SI	spectrum image
SIA	Zwischengitteratom
SIMS	Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie
SVD	Singulärwertzerlegung
TBR	Tritiumbrutrate
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TBM	Testblanketmodule
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
V	Leerstelle
WCLL	water cooled lithium lead
WIPP	Waste Isolation Pilot Plant
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Symbole

$c_{\text{bubble}}^{\text{crit}}$	Kritische HeV-Konzentration für Blasenwachstum
C_i	Zwischengitteratom-konzentration
C_V	Leerstellenkonzentration
C^{eq}	Gleichgewichtskonzentration
C_i^{th}	thermische SIA-Konzentration
C_V^{th}	thermische Leerstellenkonzentration
d	Blasendurchmesser
d_{korn}	Korngröße
D	Deuterium
D_i	Diffusionskoeffizient SIA
D_V	Diffusionskoeffizient Leerstellen
DD^T	Kovarianzmatrix
e	Elementarladung
E_0	Energie des Elektronenstrahls
E_b	Bindungsenergie
E_d	Schwellenenergie
E_p	Energie Bulkplasmon
E_s	Energie Oberflächenplasmon
E_V^f	Leerstellenbildungsenergie
G	Tritiumproduktionsrate
$I(T)$	Tritiuminventar nach Bestrahlung
I_x	Integrierte Intensität
J	Fluss
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{AB}	Sensitivitätsfaktor
k_{XS}^2	Senkenstärke

K_0	Defektproduktionsrate
K_{iv}	Rekombinationsfaktor
K_{is}	Ratenkoeffizient Zwischengitteratome
K_{SHeV}	HeV-Cluster-Senken-Koeffizient
K_{vs}	Ratenkoeffizient Leerstellen
I	Drehimpulsquantenzahl
$M_{\text{Beryllium}}$	molare Masse Beryllium
n	Stoffmenge
n_e	Valenzelektronendichte
n_x	Elementdichte
N_A	Blasenanzahl
$N_{\text{Beryllium}}$	Berylliumatomdichte
N_E	Anzahl detektierter Elektronen
N_{Helium}	Heliumatomdichte
N_T	Tritiumatomdichte
N_T^{DZ}	Tritiumgehalt DZ
N_x^K	Tritiumgehalt pro Korn
P	Druck
\mathbf{P}	<i>loadings</i>
r	Blasenradius
r_{iv}	Interaktionsradius
s_c	Schwellen
\mathcal{S}_c	skaliertes Schwellen
S_{Gesamt}	EELS-Gesamtsignal
t_x	lokale Probendicke
t	Zeit
T	Tritium
T	Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_{irr}	Bestrahlungstemperatur
\mathbf{T}	<i>factors</i>
v	Koeffizient zur Druckbestimmung
V_{Blasen}	Blasenvolumen
V_{DZ}	Volumen der DZ
V_{Korn}	Kornvolumen
x_c	Größe DZ infolge der Konzentrationsgradienten
x_D	Größe DZ infolge der Punktdefektkonzentration
α	halber Konvergenzwinkel
β	halber Kollektorwinkel
γ	Oberflächenspannung
Δ	Energiefenster
ΔE	Energieverschiebung
ϵ_0	Permittivität (Vakuum)
η_{HeV}	HeV-Senkeneffizienz
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
λ_{DZ}	Größe DZ im TEM
λ_m	mittlere freie Weglänge
σ_{Kante}	Wirkungsquerschnitt für Kantenanregung
ρ	Dichte
ρ_{Blasen}	Blasendichte
$\rho_{\text{Ausscheidung}}$	Ausscheidungsichte

τ Tritiumverweilzeit
 ω_p Plasmonfrequenz
 Ω atomares Volumen

1 Einleitung

Im Laufe des letzten Jahrzehnts ist der Klimawandel zu einem der wichtigsten Themen der internationalen Gemeinschaft angewachsen. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe ist die Hauptursache für den Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre und damit der menschengemachten Erderwärmung [1, 2]. Nichtsdestotrotz wurden im Jahr 2018 noch fast 78 % des weltweiten Primärenergiebedarfs mit fossilen Brennstoffen wie Kohle, Gas und Öl gedeckt [3]. Die Vereinten Nationen (engl.: United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) haben 2015 in Paris die Klimarahmenkonvention auf den Weg gebracht, nach der die globale Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau begrenzt werden soll [4]. Um dieses Ziel zu erreichen, dürfen bis 2100 weltweit noch maximal 700 Gt CO₂ in die Umwelt freigesetzt werden. Damit dieses CO₂-Budget eingehalten werden kann, muss vor allem der Anteil an kohlendioxidfreien Energiequellen signifikant steigen. [5] Theoretisch könnte dieses Ziel durch eine Steigerung des Kernenergieanteils erreicht werden. Allerdings hat die gesellschaftliche Akzeptanz gegenüber der klassischen Kernenergie in einigen Ländern aufgrund der Risiken von Strahlunfällen und des ungelösten Problems der Atommüllendlagerung in den vergangenen Jahren mehr und mehr abgenommen [6–8].

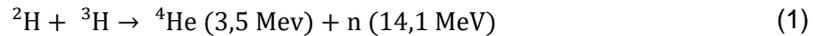
Auf den ersten Blick scheinen daher regenerative Energien wie Sonnenenergie, Wasserkraft und Windenergie geeignete Alternativen zu konventionellen Energieträgern zu sein, da sie während der Energiebereitstellung keinerlei Treibhausgase produzieren und keine langfristige Risiken bergen. 2020 betrug der Anteil der erneuerbaren Energien am europäischen Strommix bereits 38 % [9]. Allerdings besitzen regenerative Energiequellen einen schlechten Nutzungsgrad und eignen sich damit aktuell nur begrenzt, um eine kontinuierliche Grundversorgung zu gewährleisten. Der leistungsstärkste Offshore-Windpark Anholt in Dänemark, eine der größten Windparks weltweit, hatte 2018 lediglich einen kumulierten Nutzungsgrad von 47,8 % [10].

Eine vielversprechende Grundlage für eine zukünftige emissionsfreie Energiebereitstellung ist die Fusionsenergie. Sowohl Kanada [11] als auch Japan [12] haben die Energiegewinnung mittels Kernfusion in ihren langfristigen Strategiepapieren zur Senkung der Treibhausgasemissionen aufgenommen. In Südkorea wurde die Förderung der Kernfusion sogar im Grundgesetz verankert [13]. Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts hatten Wissenschaftler deren Potential erkannt und versucht den Prozess, welcher die Sonne schon seit Milliarden Jahren antreibt, auf die Erde zu bringen. [14] Dadurch gibt es bereits heute schon eine Reihe von Versuchsanlagen, um die notwendigen Technologien für zukünftige Reaktoren zu testen. Neben den beiden Tokamaks ASDEX Upgrade in Garching und JET in Culham, Großbritannien wird derzeit unter anderem noch in Greifswald an dem Stellarator Wendelstein 7-X geforscht. Als derzeit aussichtsreichstes Projekt gilt der, sich aktuell im Bau befindliche, internationale Forschungsreaktor ITER (engl.: International Thermonuclear Experimental Reactor). Dieser Tokamak soll das erste Mal zeigen, dass das Prinzip eines Fusionsreaktors zur Energiegewinnung funktioniert. Das erste Wasserstoffplasma ist derzeit für Dezember 2025 geplant [15]. Später soll dann in einem Nachfolgeprojekt der Demonstrationsreaktor DEMO (engl.: Demonstration Power Plant) zum ersten Mal kontinuierlich Strom in das öffentliche Stromnetz einspeisen.

Zur Realisierung der Fusionsenergie spielt die Bereitstellung und Verfügbarkeit von Struktur- und Funktionsmaterialien, die trotz der enormen Belastungen im Reaktorrinneren ihre Eigenschaften beibehalten können, eine entscheidende Rolle. Beryllium soll zunächst als Oberflächenmaterial für die erste Wand in ITER und später dann als effektiver Neutronenmultiplikator für DEMO eingesetzt werden.

In der angestrebten Fusionsreaktion sollen die beiden Wasserstoffisotope Deuterium (²H oder D) und Tritium (³H oder T) in einem Plasma gemäß Gleichung (1) miteinander verschmelzen. Dabei entstehen ein Heliumatom und ein Neutron, außerdem wird eine große Menge Energie freigesetzt. Bereits ein Gramm der beiden Brennstoffe reicht aus um in einem Fusionskraftwerk 90.000 kWh Energie erzeugen. Dies entspricht

der gleichen Menge, die sonst 11.000 t Kohle benötigt werden [16] Damit es zur Fusion der beiden Wasserstoffisotope kommt sind Plasmatemperaturen von bis zu 2×10^8 K notwendig.



Deuterium befindet sich in quasi unerschöpflichen Mengen im Meerwasser und kann durch Elektrolyse extrahiert werden [17]. Tritium jedoch ist ein radioaktives Gas mit einer Halbwertszeit von rund 12 Jahren [18] und soll daher später direkt im Reaktorinneren aus Lithium erbrütet werden. Mit den thermischen Neutronen aus dem Fusionsprozess sollen die benötigten Mengen dann über die in Gleichung (2) dargestellten Reaktionen produziert werden.



Da ein Teil der Neutronen zum Beispiel durch Absorption durch die strukturellen Komponenten verloren gehen wird, ist ein Neutronenmultiplikator notwendig, der sicherstellt, dass immer eine ausreichend große Anzahl an Neutronen für den Brutprozess vorhanden ist. Beryllium hat sich dabei als besonders geeignet herausgestellt. Während der Reaktion mit einem Neutron zerfällt es in zwei Heliumatome und zwei Neutronen werden frei (siehe Gleichung (3)). Durch diese Reaktion kann zusätzlich die Tritiumbrutrate erhöht werden, da die Energie der Neutronen reduziert wird und somit die Li(n,t) Reaktion begünstigt [19, 20].



Neben der strukturellen Schädigung durch die Neutronen kommt es durch Transmutation oder Elementumwandlung zur Bildung des radioaktiven Gases Tritium, welches zusammen mit Leerstellen und Helium Blasen in Beryllium bildet. Für DEMO wird erwartet, dass sich bis zu 23,8 kg Tritium in 390 t Beryllium [21] akkumulieren können. Dies könnte ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen, da die Gefahr besteht, dass der β -Strahler im Falle eines Unfalls teilweise unkontrolliert freigesetzt wird. Dies darf jedoch selbst im Falle eines Kühlmittelverlusts (engl.: loss of coolant accident, LOCA) oder eines anderen Katastrophenszenarios nicht geschehen. [22, 23] Darüber hinaus muss das Beryllium auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit nach dem Einsatz im Reaktor wiederaufbereitet werden. Daher muss sichergestellt werden, dass das Tritiuminventar bereits während des Reaktorbetriebes reduziert wird. Temperatur-programmierte Desorptionsexperimente (TPD) an neutronenbestrahlten Be-Proben haben jedoch selbst bei Bestrahlungstemperaturen > 500 °C eine starke Tritiumrückhaltung in Be von bis zu 60 % offengelegt [24]. Dies wirft die Frage auf wo und warum Tritium derart stark im Material eingeschlossen wird.

In dieser Arbeit werden daher die mikrostrukturellen Veränderungen von neutronenbestrahltem Beryllium quantitativ aufgezeigt. Ein besonderes Augenmerk liegt auf Gasblasen, die sich im Korninneren und entlang von Korngrenzen (KG) bilden, sowie der Entstehung von blasenverarmten Zonen in deren direkten Umgebung. Mit Hilfe eines theoretischen Modells, das sich der Ratengleichungen bedient, wird die Entstehung dieser blasenverarmten Zonen unter Berücksichtigung der Diffusion von Punktdefekten beschrieben. Darüber hinaus wird mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) aufgezeigt, wo und warum Tritium im Beryllium festgehalten wird. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf dem Metall-Wasserstoff (M-H) Interaktionsverhalten innerhalb von geschlossenen He-Blasen. Ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffisotopen und Metalloberflächen ist nicht nur in der Fusionsforschung von enormer Bedeutung, sondern spielt unter anderem auch bei der Versprödung von Strukturmaterialien und bei Energiespeichersystemen eine entscheidende Rolle. Als unerwünschte Verunreinigung kann Wasserstoff in vielen Werkstoffen wie Stählen [25], Aluminium [26] und Titan [27] zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen. Andererseits werden Wasserstoffspeichermaterialien entwickelt, um Energie mit einer ähnlichen Energiedichte wie bei fossilen Brennstoffen zu speichern [28–30]. Insbesondere bei intermittierenden Energiequellen wie Wind- und Sonnenergie könnten auf diese Weise länger windstille und sonnenarme Phase überbrückt werden. Um das

makroskopische Verhalten dieser M-H-Systeme zu verstehen, sind fundierte Kenntnisse der mikrostrukturellen Veränderungen infolge der H-Aufnahme vonnöten. Die durchgeführten EELS-Analysen können dabei helfen das physikalische Verhalten solcher Systeme wesentlich besser zu verstehen als es bisher der Fall war.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen für diese Arbeit erläutert. Hier wird insbesondere auf Strahlenschädigungen in Beryllium, sowie die Bestrahlung von Beryllium eingegangen. Anschließend werden multivariate Verfahren zur Signalbearbeitung in der Elektronenmikroskopie vorgestellt. Kapitel 3 umfasst die verwendeten Methoden zur Mikrostrukturanalyse der bestrahlten Berylliumproben. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der qualitativen und quantitativen Analyse von Helium und Wasserstoff in der EELS. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse, aufgeteilt in drei Abschnitte, präsentiert. Die ersten beiden Abschnitte befassen sich mit der Mikrostrukturanalyse der Berylliumproben, sowie der Analyse der Helium-Wasserstoff-Blasen. Im letzten Teil werden dann die Modellierungsergebnisse präsentiert. Die ausführliche Diskussion aller neu gewonnen Erkenntnisse erfolgt schließlich in Kapitel 5. Dabei wird zunächst umfassend auf die Ausscheidungsbildung in bestrahltem und unbestrahltem Beryllium eingegangen. Im weiteren Verlauf wird dann erläutert, welche Rolle Blasen, Blasen-Ausscheidungspaare, sowie blasenverarmte Zonen in der Nähe von Korngrenzen für die Tritiumrückhaltung spielen. Die Arbeit schließt mit einer übergreifenden Diskussion aller Ergebnisse sowie mit einem kurzen Ausblick in die Zukunft.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Beryllium für das Fusionsblanket

Eines der wichtigsten Ziele bei der Konzipierung zukünftiger Fusionsreaktoren ist die Entwicklung eines geschlossenen Brennstoffkreislaufs, der eine ausreichende Selbstversorgung mit Tritium sicherstellt. Aus diesem Grund sollte mindestens ein Tritiumatom pro Fusionsneutron erzeugt werden. Um eine ausreichend große Tritiumbrutrate¹ (TBR) von $\geq 1,1$ [31] zu gewährleisten, ist ein Neutronenmultiplikator notwendig, der den Neutronenfluss für die Brutreaktion (siehe Gleichung (2)) ausreichend hoch hält. Neben Blei eignet sich Beryllium für diesen Zweck, da es bei der Reaktion mit einem Neutron mit hoher Wahrscheinlichkeit zwei Neutronen freisetzt (siehe Gleichung (3)). In Europa existieren mehrere konkurrierende Konzepte für Testblanketmodule (TBM) von denen zwei in ITER, dem ersten Versuchs-Fusionsreaktor, getestet werden sollen: i) ein heliumgekühltes Lithium-Blei-Blanket (engl.: helium cooled lithium-lead, HCLL) [32], welches flüssiges Pb-16 at %Li sowohl als Brutmaterial als auch Neutronenmultiplikator verwendet, und ii) das am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelte heliumgekühlte Kugelbett (engl.: helium cooled pebble-bed, HCPB) Designkonzept [33]. Dieses besteht aus sich abwechselnden Schichten von Berylliumkugeln und einer Lithiumkeramik (Li_4SiO_4), die durch heliumgekühlte EUROFER97-Platten getrennt sind. Für eine effektive Tritiumproduktion sollte das Volumen-Verhältnis $\frac{V_{\text{Beryllium}}}{V_{\text{Keramik}}} \geq 4$ sein [34]. In Abbildung 2.1 ist die Sandwichstruktur des HCPB Designkonzepts dargestellt. Zusätzlich zu den bereits genannten Varianten gibt es noch Konzepte für ein wassergekühltes Lithium-Blei-Blanket (engl.: water cooled lithium lead, WCLL) [35, 36] sowie für ein Blanket mit kombinierter Helium-PbLi-Kühlung (engl.: dual coolant lithium lead, DCLL) [37].

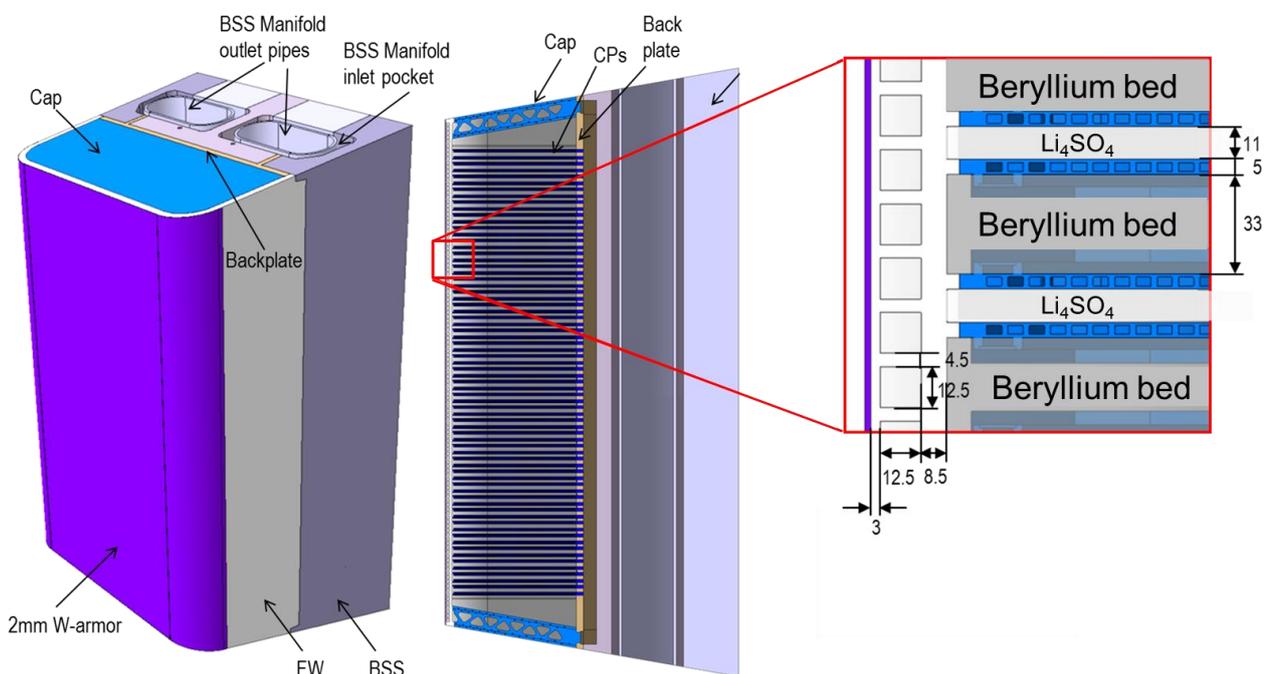


Abbildung 2.1: Designkonzept für das heliumgekühlte Kugelbett (HCPB), welches die schichtweise Anordnung von Beryllium und Li_4SiO_4 zeigt. [33]

Beryllium soll in Form von 1 mm großen Kugeln im Brutmantel eingesetzt werden, da so zum einen die Diffusionswege von Tritium aus dem Volumen zur Oberfläche klein gehalten werden ohne die TBR und

¹ Verhältnis von erbrütetem Tritium zu verbrauchtem Tritium im Fusionsprozess.

Kühlung des Kugelbetts zu stark zu beeinflussen [38]. Zum anderen könnten so die Folgen eines möglichen Schwellens des Materials besser abgefedert werden, da das Kugelbett in der Theorie eine starke Volumenzunahme besser kompensieren würde als massive Be-Blöcke [39]. Nichtsdestotrotz könnte es zu einer mechanischen Wechselwirkung des Kugelbetts mit den umgebenden Stahlplatten kommen, die die strukturelle Integrität nachhaltig schädigt. Die Tritiumakkumulation in Beryllium sollte während des Reaktorbetriebes möglichst geringgehalten werden. Einerseits soll auf diese Weise verhindert werden, dass im Störfall eine große Menge unkontrolliert freigesetzt wird. Andererseits damit das Material nach seinem Einsatz im Reaktor zur Wiederverwendung aufbereitet werden kann und nicht aufwendig zwischengelagert werden muss.

Die angestrebte Betriebstemperatur für das Be-Kugelbett liegt zwischen 300–650 °C. Höher Temperaturen würden die Tritiumfreisetzung potentiell zwar erleichtern, sind aber auf Grund der Hochtemperaturkorrosion und des „Breakaway-Effekts“ von reinem Beryllium [40, 41] sowie der Betriebsgrenzen der umgebenden Strukturwerkstoffe [42] jedoch nicht möglich.

2.2 Materialschädigung in Beryllium unter Bestrahlung

Wird ein Material energiereichen Teilchen wie Neutronen, Ionen, Elektronen oder Röntgenstrahlung ausgesetzt, kann es zu einer nachhaltigen Schädigung kommen. In zukünftigen Fusionsreaktoren wird dieser Schaden durch die freiwerdenden Neutronen aus dem Fusionsprozess verursacht. Trifft ein Projektil auf ein Gitteratom des Materials, so wird dieses von seinem Gitterplatz verdrängt. Es entsteht ein sogenanntes primäres Rückstoßatom (engl.: primary knock-on atom, PKA) und eine Leerstelle (engl.: vacancy, V) bleibt zurück. Dafür muss eine Mindestenergie auf das Atom übertragen die größer als die Schwellenergie E_d ist. Für Beryllium beträgt E_d 30–50 eV [43]. Das Paar aus Leerstelle und Zwischengitteratom wird als Frenkel-Paar bezeichnet. Hat das PKA selbst noch genügend Energie kann es seinerseits weitere Atome von ihren Gitterplätzen verdrängen und somit eine Schädigungskaskade in Gang setzen bis es irgendwann auf einem Zwischengitterplatz als Eigen-Interstitialatom (engl.: self-interstitial atom, SIA) zum Stillstand kommt. Diese als Strahlen-Schädigung bezeichneten Vorgänge dauern ca. 10^{-11} s und sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

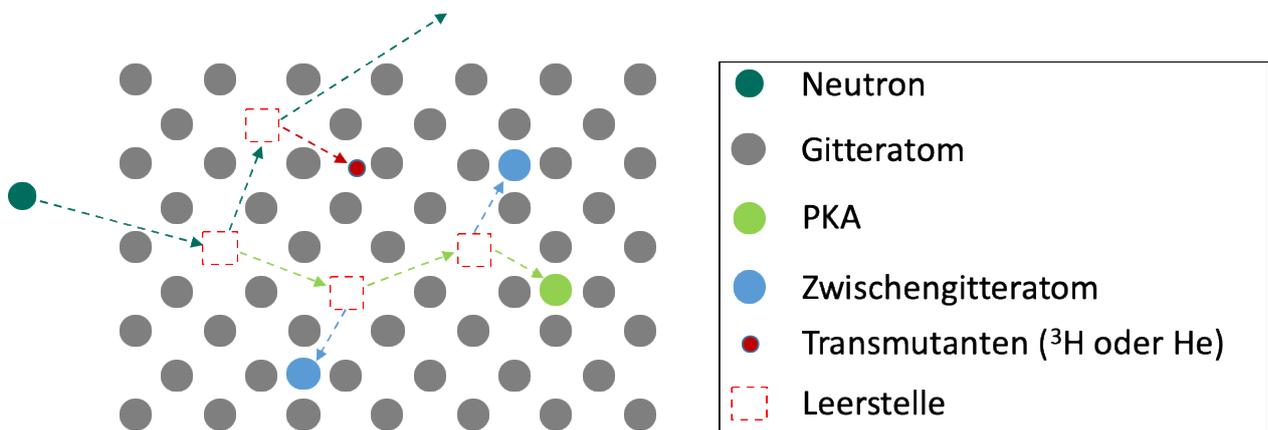


Abbildung 2.2: Übersicht der Strahlenschädigung in Beryllium.

Die so entstandene Schädigung wird auch als Verlagerungsschädigung bezeichnet. Üblicherweise wird die Anzahl der Schädigungen mit der Einheit dpa (engl.: displacements per atom) angegeben. Dabei bedeutet 1 dpa, dass statistisch gesehen im angegebenen Zeitraum jedes Atom einmal von seinem Gitterplatz verdrängt worden ist. Durch die Agglomeration von Leerstellen und SIAs können sich Hohlräume sowie Ausscheidungen und Versetzungsringe bilden. Neben der Verlagerungsschädigung kommt es durch neutroneninduzierte Transmutation zur Bildung der beiden Gase Helium und Wasserstoff die zusammen mit

Leerstellen Blasen im Material bilden können. [44, 45] Auf diesen Aspekt wird in den beiden folgenden Kapiteln genauer eingegangen.

2.2.1 Punktdefekte

Die oben beschriebene Schädigungskaskade führt zu einer starken Übersättigung des Materials mit Leerstellen und Zwischengitteratomen, die durch Diffusionsprozesse durch das Material wandern und Cluster bilden können. In Beryllium, welches unterhalb 1250 °C in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (engl.: hexagonal closed packed, hcp) kristallisiert [41], ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Defekte anisotrop. Senkrecht zur c-Achse ist die Diffusion langsamer als entlang der Basalebene. So beträgt die Energiebarriere für die Leerstellendiffusion 1,5 eV entlang und 1,67 eV außerhalb der Basalebene. Für SIAs sind es 0,12 eV beziehungsweise 0,27 eV [46]. Durch Agglomeration von Leerstellen können sich Hohlräume im Material bilden, die als neutrale Senke für Leerstellen und Zwischengitteratome wirken. Im Gegensatz dazu agieren Versetzungslinien als bevorzugte Senke für Zwischengitteratome. Dadurch fließt ein Nettoüberschuss an Zwischengitteratomen zu Versetzungslinien und der dazugehörige Anteil an Leerstellen zu Hohlräumen, wodurch es zu einer makroskopischen Volumenzunahme des Materials kommt. Die Hohlräume haben eine facettierte Oberfläche. Die Facetten liegen dabei auf den dichtest gepackten Gitterebenen, da diese die niedrigste Oberflächenenergie aufweisen. Im Allgemeinen spricht man von Poren (engl.: voids), falls diese Hohlräume leer sind, und von Blasen (engl.: bubbles), falls sie mit Gas, zum Beispiel Helium oder Wasserstoff, gefüllt sind. Zu starkes Schwellen der Be-Komponenten im Reaktor könnte zu einem Verlust der strukturellen Integrität und damit einer Beeinträchtigung des Brutverhaltens führen. Aus diesem Grund wurden erste Untersuchungen zum Schwellverhalten zweier unterschiedlich bestrahlter Berylliumproben in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur durchgeführt [47]. Bei beiden Proben ist zum einen ein linearer Anstieg des Schwellens mit der Temperatur zu erkennen. Zum anderen zeigt sich bei $T_{irr} \geq 600$ °C und Schädigungen ≥ 34 dpa ein Anschwellen von bis zu 10 %. In Abbildung 2.3 ist dargestellt, dass das Schwellen/dpa sogar bei höheren Temperaturen ($T_{irr} \geq 370$ °C) und vergleichsweise hohen Schädigungen (≥ 21 dpa) $< 0,5$ %/dpa ist. Somit hat das Schwellen bei Beryllium im Vergleich zu Stahl (1 %/dpa [48]) eher geringe Auswirkungen.

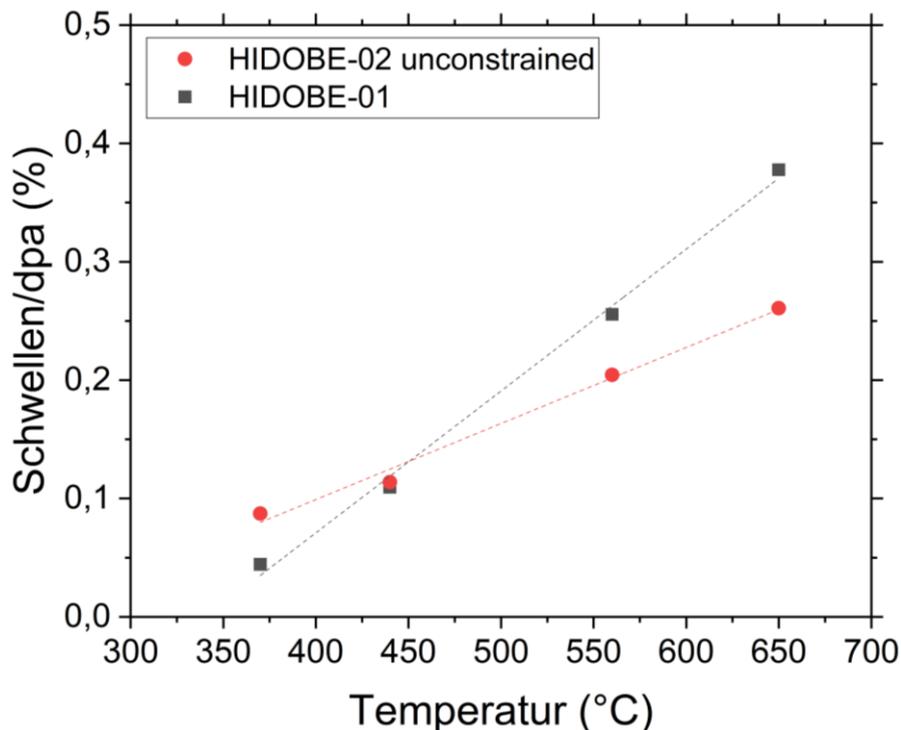


Abbildung 2.3: Schwellverhalten für unterschiedliche Berylliumproben aus HIDOBE (siehe Kapitel 2.3). Die Daten für die Abbildung stammen aus [47].

Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, bei denen sowohl die Diffusion von Leerstellen als auch Zwischengitteratomen eingeschränkt ist, kommt es unmittelbar nach der Erzeugung des Frenkel-Paares zur spontanen Rekombination. Mit zunehmender Temperatur steigt auch die Beweglichkeit der Punktdefekte. Da Zwischengitteratome im Vergleich zu Leerstellen einen größeren Diffusionskoeffizienten haben, können sie sich schneller durch die Matrix bewegen. Infolgedessen werden sie an mikrostrukturellen Senken, wie Korngrenzen oder Versetzungen, festgepinnt und es kommt zur Bildung von Versetzungsringen, die mit steigender Temperatur und Dosis wachsen und ausgedehnte Netzwerke bilden können. Leerstellen bleiben unterdessen zunächst frei in der Matrix und bilden Leerstellencluster, die zu Hohlräumen anwachsen können und damit zu einer Volumenzunahme führen. [44] In der direkten Umgebung von Korngrenzen kommt es außerdem zur Bildung von verarmten Zonen (engl.: denuded zones, DZ), in denen keine oder nur sehr wenige Hohlräume zu sehen sind, da Korngrenzen oft starke Senken für Punktdefekte sind [49]. In Abbildung 2.4 ist die Bildung von verarmten Zonen im Bereich einer Korngrenze dargestellt.

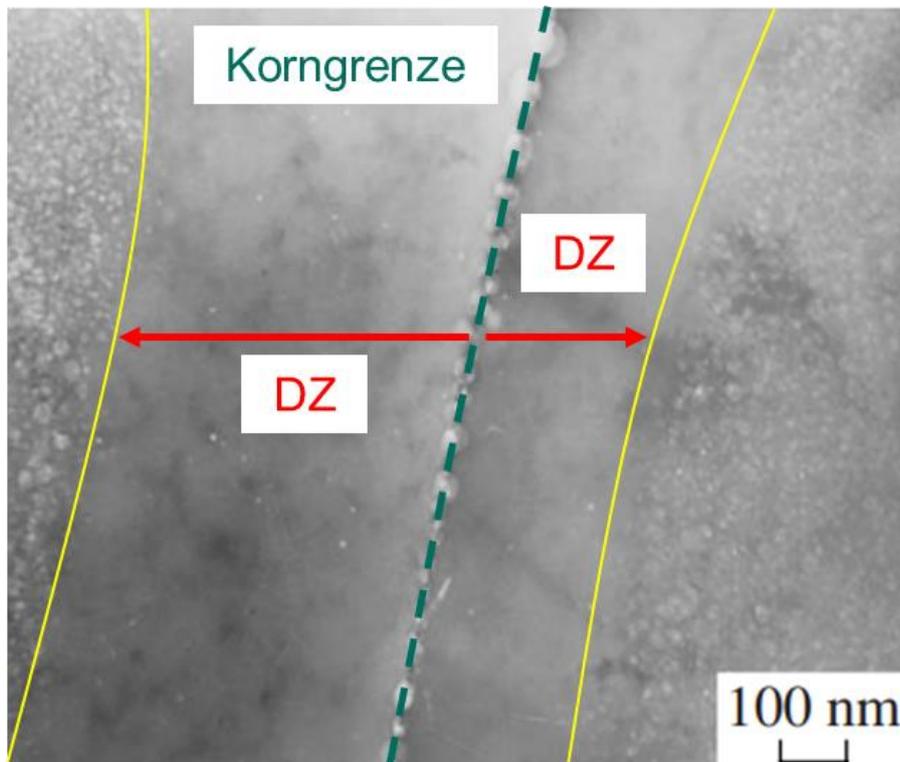


Abbildung 2.4: Verarmte Zonen (DZ) in bestrahltem Beryllium. Im unmittelbaren Bereich links und rechts der Korngrenze sind keine Hohlräume zu sehen. Die TEM-Aufnahme stammt aus [50].

2.2.2 Helium und Tritium

Durch Transmutation oder Elementumwandlung kommt es unter Neutronenbestrahlung zur Bildung der beiden Gase Helium und Tritium (siehe Gleichung (3)), die zusammen mit Leerstellen Blasen im Material bilden. In Beryllium haben die Blasen oft die Form eines hexagonalen Prismas. Je nach Orientierung der Probe können entweder die hexagonalen Basalflächen oder die prismatischen Grundflächen beobachtet werden (siehe Abbildung 2.5) [51]. Die Menge an entstandenen Atomen wird als appm (engl.: atoms per part million) oder auch als appm/dpa angegeben. 1 appm He oder 1 appm ^3H bedeutet, dass von einer Millionen Atome ein Atom Helium beziehungsweise Wasserstoff ist. In Tabelle 2.1 sind die erwarteten Schädigungen, sowie die voraussichtliche Betriebstemperatur von Beryllium in einem fortgeschrittenen HCPB-DEMO Blanket zusammengefasst.

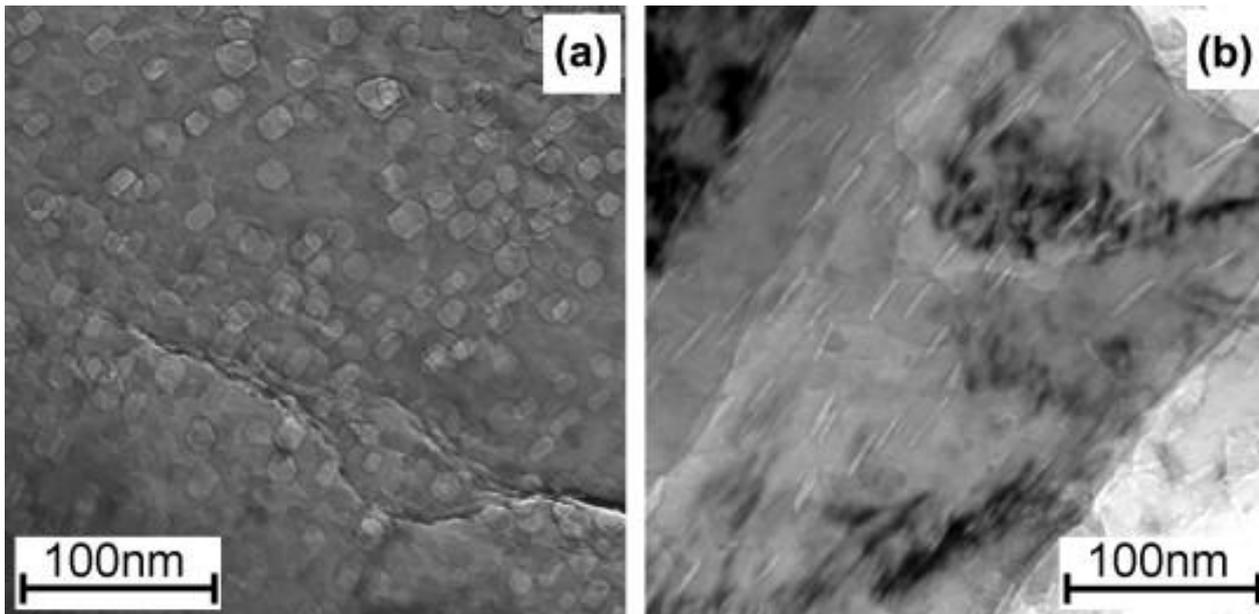


Abbildung 2.5: Blasen in bestrahltem Beryllium. Im Ausschnitt (a) ist die Probe entlang der (0001)-Zonenachse orientiert, im Ausschnitt (b) senkrecht zur (0001)-Richtung. [51]

Tabelle 2.1: Voraussichtliche Bedingungen und Schädigungsparameter für Beryllium in DEMO bei einer Betriebszeit von 40.000 h. [21, 38, 52]

Parameter	
Temperatur (°C)	300–650
Schädigung (dpa)	80
He (appm)	25.800
³ H (appm)	640

Helium zeigt, wie andere Edelgase, praktisch keine Löslichkeit in metallischem Beryllium [53]. Als Konsequenz lagern sich daher Heliumzwischengitteratome an mikrostrukturellen Senken, wie Leerstellen, Leerstellencluster, Versetzungen, Korngrenzen und Ausscheidungen, an und führen dort zur Bildung von Gasblasen. Durch die Verlagerungsschädigung ist immer eine große Anzahl von Ankerstellen vorhanden, infolgedessen bilden sich während der Bestrahlung Helium-Leerstellencluster (engl.: helium-vacancy, He_nV_m), die sich zu Blasen weiterentwickeln können. Helium wird an diesen Stellen effektiv festgehalten, da die He-V Bindungsenergie (E_b) mehr als 3 eV beträgt [54].

Di-Leerstellenkomplexe in Beryllium sind nicht stabil [53], können jedoch durch Helium innerhalb der Basalebene stabilisiert werden [54]. Entlang der c-Achse zeigt Helium keine stabilisierende Wirkung. Die He_1V_2 -Cluster diffundieren nur entlang der Basalebene durch einen klassischen Ringdiffusionsmechanismus mit einer Barriere von $\sim 0,7$ eV. Die Barriere für den Sprung zwischen zwei benachbarten Basalebene (1,4 eV) ist größer als die zur Clusterdissoziation notwendige Energie (1,2 eV). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die He_1V_2 -Cluster eher dissoziieren, als aus der Basalebene herauszuspringen. [54]

Ebenso wie Helium zeigt Wasserstoff grundsätzlich eine schlechte Löslichkeit in Beryllium aber eine starke Affinität zu Leerstellen. Die Bindungsenergie für eine einfache H-V-Bindung beträgt $\sim 1,3$ eV. Es hat sich außerdem gezeigt, dass bis zu fünf Wasserstoffatome in einer Leerstelle sitzen können, was die Senkenstärke von Leerstellen für Wasserstoff unterstreicht. Die starke Bindung zwischen Wasserstoff und Leerstellen führt zur Stabilisierung von Leerstellen und einem Anstieg der HV-Clusterkonzentration um mehrere Größenordnungen im Vergleich zur thermischen Leerstellengleichgewichtskonzentration. Somit stehen mehr Senken zur Verfügung, die die scheinbare Wasserstofflöslichkeit erhöhen. [55]

Sowohl Helium als auch Wasserstoff können als Zwischengitteratome vergleichsweise schnell durch die Beryllium-Matrix diffundieren. Während die Wasserstoffdiffusion isotrop ist [53, 56], ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Helium entlang der Basalebene größer als senkrecht dazu [54]. Die Migrationsbarrieren für Helium und Wasserstoff liegen entlang der c-Achse mit $\sim 0,4$ eV in der gleichen Größenordnung [54, 56]. Entlang der Basalebene ist die Barriere für die Heliumdiffusion mit 0,1 eV [53] deutlich geringer. Es ist allgemein anerkannt, dass Heliumblasen unter einem großen Druck stehen und daher ihre facettierte Struktur verlieren und eine sphärische Geometrie annehmen können [57–59]. Interessanterweise zeigten die Mikrostrukturuntersuchungen von bestrahlten Berylliumproben im vergangenen Jahrzehnt [51, 60, 61] nur vereinzelt sphärische Blasen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ($T < 400$ °C). Die überwiegende Mehrheit der Blasen war bei allen bisherigen Untersuchungen scharfkantig ohne jegliche Ausbuchtungen, die auf eine Störung des Kristallgitters in Folge des erhöhten Blasendrucks hindeuten würde. Entweder war der Heliumgehalt in allen bisher untersuchten Proben zu gering um den Übergang von facettiert zu sphärisch zu erzwingen oder es gibt andere Mechanismen, die dazu führen, dass die bisher beobachtete Blasenform die energetisch günstigste ist.

2.3 Beryllium Bestrahlungsprogramm HIDOBE

Aus Langzeitbestrahlungstests können wichtige Erkenntnisse über die Bestrahlungsresistenz von Materialien gewonnen werden. In der Vergangenheit gab es bereits eine Vielzahl von Bestrahlungsprogrammen, die den Einfluss von Neutronenbestrahlung auf Beryllium untersucht haben. Diese wurden jedoch entweder bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (70–400 °C) [62–64] oder relativ hohen Dosen ($< 2 \times 10^{22}$ cm⁻²) [63, 65–67] durchgeführt. Eine Auswahl der verfügbaren Daten [62–74] ist in Abbildung 2.6 graphisch zusammengefasst. Zwischen 2005 und 2011 wurden die beiden Bestrahlungskampagnen HIDOBE-01 und HIDOBE-02 (engl.: High Dose Irradiation of Beryllium) im Hochflussreaktor (HFR) Petten, Niederlande durchgeführt. Sie hatten zum Ziel auch den Bereich von hohen Temperaturen (370–650 °C) und hohen Neutronenfluenzen (bis zu 3×10^{22} cm⁻²) abzudecken [75]. Die entstandene Schädigung der Be-Proben war mit bis zu 18 dpa und produzierten Gasmengen von bis zu 3000 appm He und 300 appm ³H bei HIDOBE-01 etwa halb so groß wie im Nachfolgeprojekt. In beiden Kampagnen wurden unter anderem mehrere unterschiedlich große Kugeln aus Beryllium mit Durchmessern zwischen 0,5 und 2,0 mm bestrahlt. Beide Male wurde des Weiteren ein Teil der Kugeln nur lose in Container gefüllt und daher als *unconstrained* bezeichnet. Der zweite Teil wurde in Containers gepresst, so wie es später im Reaktor auch der Fall sein soll, und als *constrained* bezeichnet. Die Proben aus HIDOBE-01 [51, 60, 61, 73, 76] sowie ein Teil der HIDOBE-02-Proben [47] wurde bereits analysiert. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich daher auf die Untersuchung der 1 mm großen *constrained* Kugeln aus der vierjährigen (1274 ganze Reaktortage) HIDOBE-02-Kampagne. Die Bestrahlungsparameter dieser Kugeln sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die Temperatur ist in mehrjährigen Bestrahlungsexperimenten Schwankungen ausgesetzt, daher wird üblicherweise die über den gesamten Bestrahlungszeitraum gemittelte sowie maximale Temperatur angegeben.

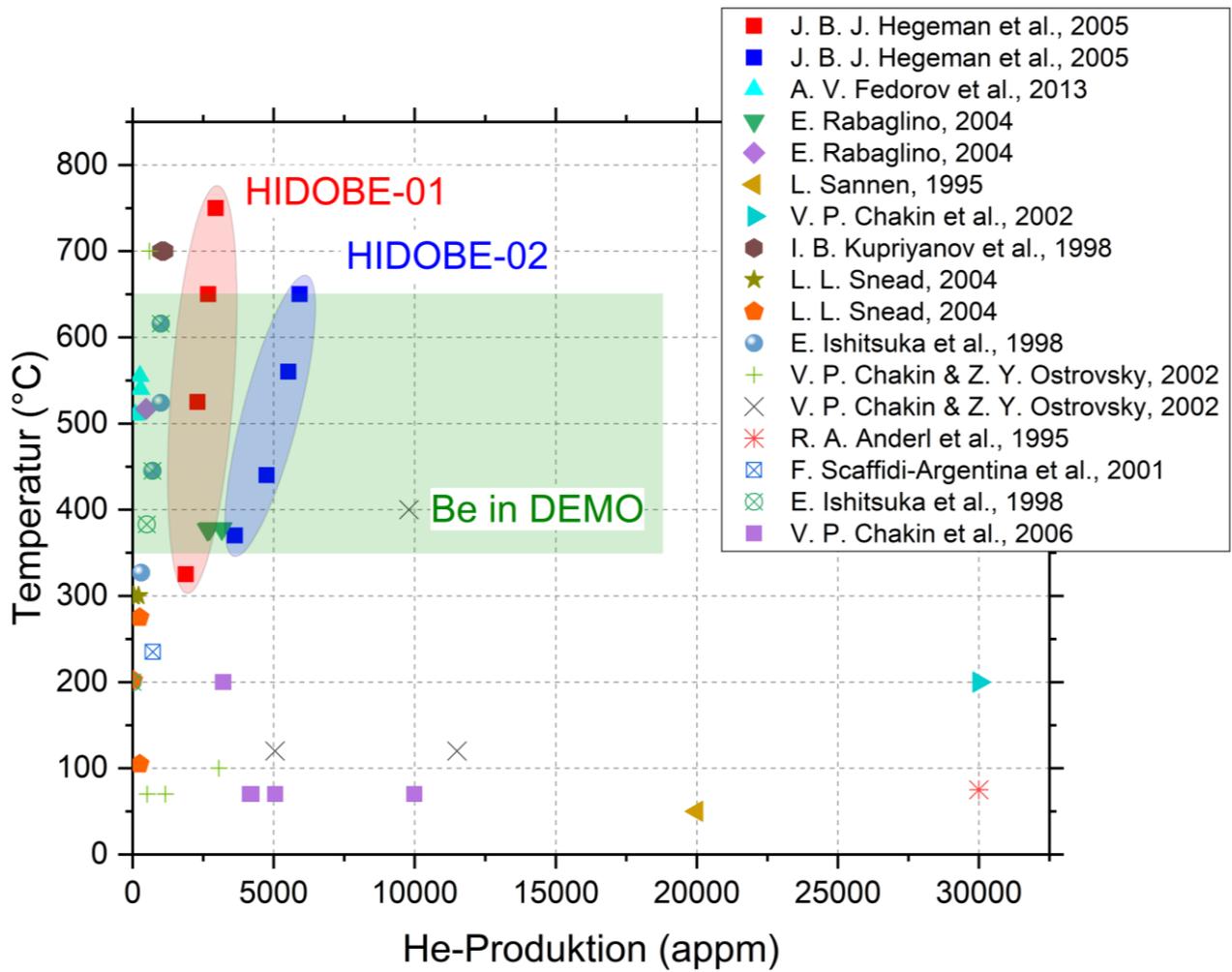


Abbildung 2.6: Übersicht bisher durchgeführter Berylliumbestrahlungskampagnen mit Bezug auf die Bestrahlungstemperatur und Heliumproduktion. Der grüne Bereich markiert die erwartete Schädigung [21] für Beryllium in DEMO.

Tabelle 2.2: Übersicht über die Bestrahlungsparameter und Schädigung der 1 mm *constrained* Be-Kugeln bei der vierjährigen (1274 ganze Reaktortage) HIDOBE-02 Bestrahlung [75].

Ziel	Bestrahlungstemperatur (°C)		Fluss (10^{25} m^{-2})		Schaden (dpa)	He (appm)	^3H (appm)
	Durchschnitt	Maximum	thermische	schnelle >1 MeV			
405	387	425	7,89	1,6	21	3632	367
500	487	523	9,87	14,3	29	4751	502
620	600	645	11,3	16,8	34	5524	596

2.4 Tritiumrückhaltung in bestrahltem Beryllium

Neben einem möglichen Anschwellen des Materials ist die Tritiumrückhaltung das zweite Kernproblem der Verwendung von Beryllium in zukünftigen Fusionsreaktoren. Das eingesetzte Beryllium muss auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit nach dem Einsatz im Reaktor wiederaufbereitet werden. Nach aktuellem Stand sind für DEMO bis zu 390 t an Be nötig [21]. Die weltweite Gesamtproduktion hat seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts jedoch kontinuierlich abgenommen und lag 2019 nur noch bei 260 t [77]². Die Akkumulation großer Mengen an Tritium muss demnach verhindert werden, da diese ein Problem für Wiederaufbereitungsanlagen darstellen. Sogar Endlager, wie die Waste Isolation Pilot Plant (WIPP) in New Mexico, USA, welches radioaktive Abfälle aus US-Verteidigungsprogrammen annimmt, sind nicht in der Lage Material mit einem zu großen Tritiuminventar anzunehmen. [78]

Um einen Aufschluss über die Tritiumrückhaltung in bestrahltem Beryllium zu bekommen, wurden mit den Proben aus HIDOBE-01 [69, 79] und -02 [80] am KIT Temperatur-programmierte Desorptionsexperimente (TPD) durchgeführt. Dafür wurde jeweils ein Viertel einer bestrahlten Kugel aufgeheizt und anschließend die Menge an frei gewordenem Tritium und Helium mit einem Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Die Temperatur wurde mit Heizraten von 0,017 °C/s und 0,117 °C/s bis 1100 °C erhöht und dort für drei Stunden konstant gehalten. Als Spülgas kam Ar mit 0,1 Vol % H₂ zum Einsatz. Die Kalibrierung des Aufbaus erfolgte in mehrere Testreihen mit tritiumhaltigen Standards aus dem Radionalytischen Labor des KIT.

Im Allgemeinen zeigen alle bisher durchgeführten Freisetzungsexperimente nahezu das gleiche Verhalten. In Abbildung 2.8 sind die Freisetzungsraten für Tritium (oben) und Helium (unten), sowie die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit für die HIDOBE-02 650 °C-Probe [80] dargestellt. Wie bei allen anderen Bestrahlungstemperaturen aus HIDOBE-02 auch, ist jeweils nur ein Hauptpeak für ³H und He zu sehen, der fast zeitgleich mit dem anderen erscheint. In einigen Fällen war der Tritiumpeak in mehrere benachbarte Peaks aufgeteilt. Allerdings ist die genaue Ursache für dieses Phänomen bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt und die vorhandenen Daten müssen weiter ausgewertet werden, um eine statistisch gesicherte Aussage treffen zu können. Die simultane Freisetzung der beiden Gase wird auf die Bildung eines ausgedehnten Blasennetzwerks entlang von Korngrenzen und Tripelpunkten zurückgeführt, an denen es zu einer schlagartigen Freisetzung (engl.: burst release) der beiden Gase kommt, sobald die Blasen entlang einer Korngrenze platzen (engl.: bubble venting) [62, 79–81]. Wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, bilden sich diese Blasennetzwerke bereits stellenweise während der Bestrahlung und sorgen damit dafür, dass ein Teil des produzierten Tritiums bereits während der Bestrahlung im Reaktor freigesetzt wird. Allerdings ist davon auszugehen, dass Tritium, welches die Korngrenzen erreicht, nicht zwingend in Blasen eingeschlossen wird, sondern schnelle Diffusionspfade entlang der Korngrenze nutzen kann, um das Material direkt zu verlassen. Die TPD-Messungen in [68] konnten außerdem zeigen, dass beinahe ausschließlich di-Tritium Gas (³H₂) und kein atomares Tritium die Berylliumproben verlässt. Da es eher unwahrscheinlich ist, dass sich Tritiumatome nach dem Verlassen der Berylliumoberfläche zu molekularem Wasserstoff verbunden haben, lässt sich schlussfolgern, dass Tritium bereits in molekularer Form freigesetzt wird.

² Kasachstan, Portugal und Uganda haben möglicherweise zusätzliche Mengen produziert, wurden aber auf Grund unvollständiger Daten nicht berücksichtigt.

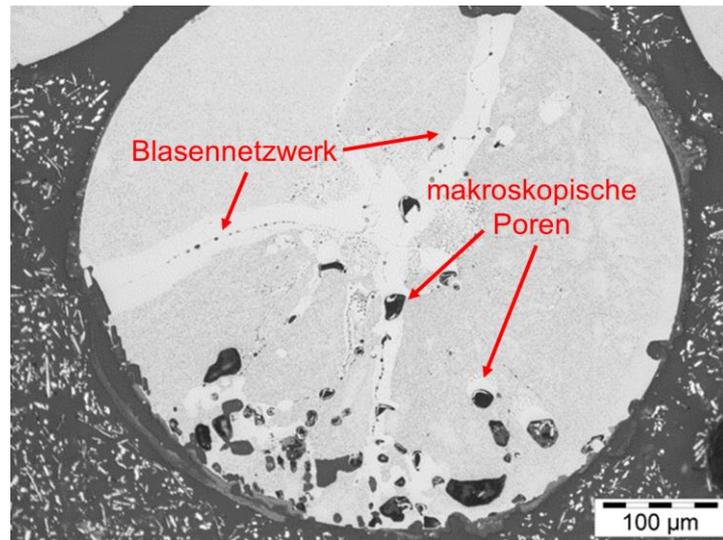


Abbildung 2.7: Schliffbild unter dem Lichtmikroskop einer bestrahlten 1 mm Berylliumkugel nach der Bestrahlung bei 600 °C. Es haben sich sichtbar Blasennetzwerke und makroskopische Poren gebildet.

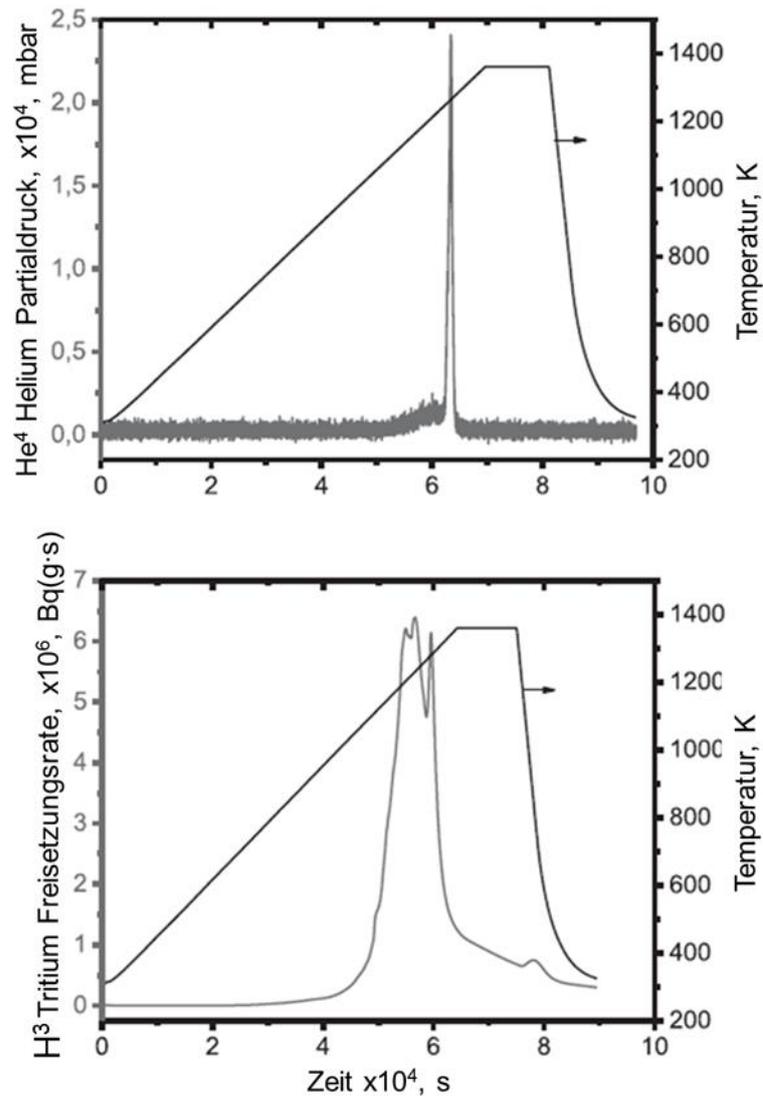


Abbildung 2.8: Helium- (oben) und Tritiumfreisetzung (unten) für bei 487 °C bestrahltes Be aus HIDOBE-02. [24]

Aus Abbildung 2.9 (a) wird deutlich, dass sogar bei hohen Bestrahlungstemperaturen $> 500\text{ °C}$ zwischen 20–50 % des theoretisch produzierten Tritiums in Be zurückgehalten wird. Da die Neutronenflüsse im Kern des Hochflussreaktors bei Langezeitbestrahlungstests nicht genau bestimmt werden können, kommt es zu Abweichungen zwischen der theoretisch produzierten und experimentell bestimmten Tritiummengen (siehe Abbildung 2.9 (b)). Darüber hinaus wird aller Voraussicht nach bereits während der Bestrahlung ein Teil des erzeugten Tritiums freigesetzt. Bei niedrigen Bestrahlungstemperaturen ($> 527\text{ °C}$) war der vorausgesagte Tritiumgehalt $\sim 45\%$ geringer als der tatsächlich gemessene. Bei höheren Temperaturen dagegen lag der experimentell bestimmte Gehalt deutlich unter dem berechneten. Nichtsdestoweniger wird die starke Tritiumrückhaltung in Be deutlich, die auch in anderen Arbeiten [38, 68, 76, 79, 82] aufgezeigt wurde.

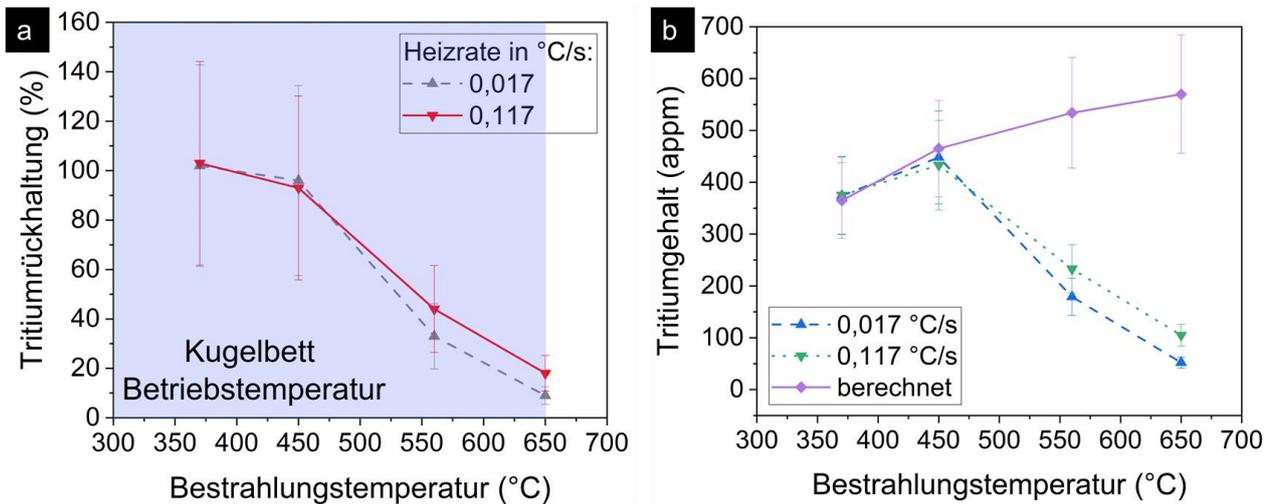


Abbildung 2.9: (a) Tritiumrückhaltung in 1 mm Be-Kugeln aus HIDOBE-02. Die freigesetzten Mengen wurden mit theoretisch berechneten Werten der ^3H -Akkumulation verrechnet. Der blaue Bereich markiert die geplante Einsatztemperatur des Kugelbetts. (b) Berechneter und nach der Bestrahlung experimentell bestimmter Tritiumgehalt. Die Daten für die Abbildung stammen aus [24].

Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Simulationen [83] legen nahe, dass dieses starke Rückhalteverhalten auf die Bildung von BeH_2 innerhalb der Blasen zurückzuführen ist. Wasserstoff lagert sich demnach direkt auf der (0001)-Oberfläche von Wasserstoff übersättigtem Bulkberyllium an. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass es zur Bildung von BeH_2 kommen kann, falls das Verhältnis $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Beryllium}}$ auf der Oberfläche 1,1 bis 2,0 beträgt.

Abbildung 2.10 zeigt die Anlagerung von Wasserstoff (blau) auf der Oberfläche von Bulkberyllium (grün), sowie die mit der BeH_2 -Bildung verbundene Oberflächenumordnung. Die Berylliumhydrid-Grundbausteine bilden dann polymerartige Ketten, bei denen die $(\text{BeH}_2)_2$ Grundbausteine, wie in Abbildung 2.11 (a) zu sehen, um 90° verdreht sind. Generell ist die Diffusion von Wasserstoff aus dem Vakuum in das Korninnere mit einer großen Diffusionsbarriere verbunden. Aus Abbildung 2.11 (b) wird deutlich, dass dies sowohl für wasserstofffreie (rot) als auch voll besetzte (grün) Oberflächen gilt. Mit steigender Wasserstoffbelegung ist, auf Grund der Abstoßung zwischen adsorbierten Wasserstoffatomen, zunächst eine Abnahme der Barriere für Diffusion in das Korninnere zu erwarten. Steigt der Wasserstoffgehalt weiter an, kommt es bei ausreichend großer Belegung zur Bildung von BeH_2 und damit zur einer kompletten Oberflächenumordnung. Folglich steigt die Barriere wieder an. Wie groß diese für eine nur teilweise mit Wasserstoff besetzte Oberfläche ist, kann nur schwer vorausgesagt werden ohne die genaue Belegung zu kennen. Theoretisch kann die Barriere fast 3 eV betragen [84]. Im Allgemeinen ist es aber sehr wahrscheinlich, dass Wasserstoff, der in Blasen eingeschlossen und potentiell auf der Oberfläche adsorbiert ist, eher wieder zurück ins Vakuum geht, die Barriere hierfür liegt bei 1,0–1,5 eV, als ins Korninnere zu diffundieren.

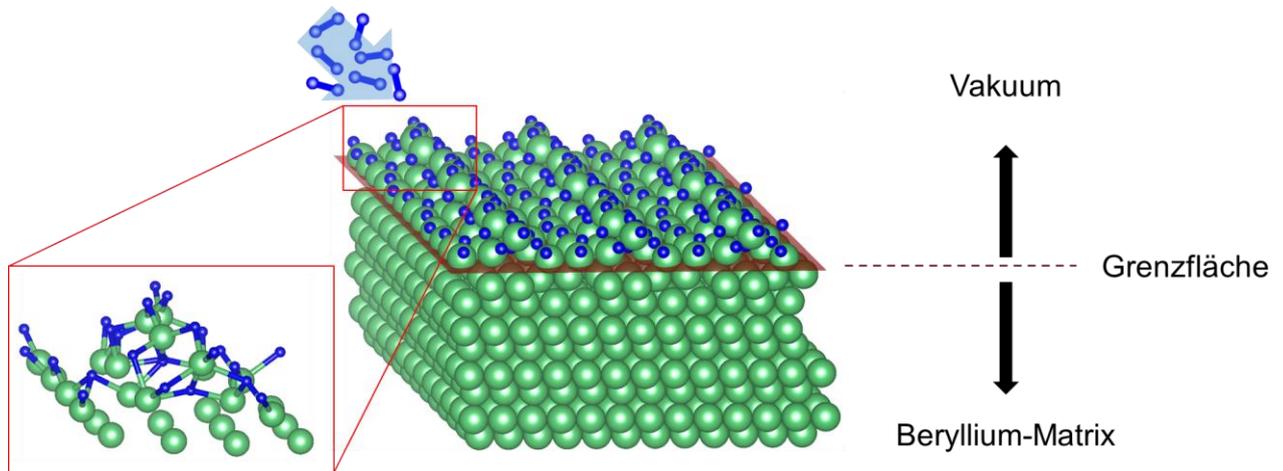


Abbildung 2.10: Anlagerung von Wasserstoff (blau) auf der Oberfläche von Beryllium (grün). Die BeH_2 -Bildung führt zu einer Oberflächenumordnung. Die Daten für die Abbildung stammen aus [83].

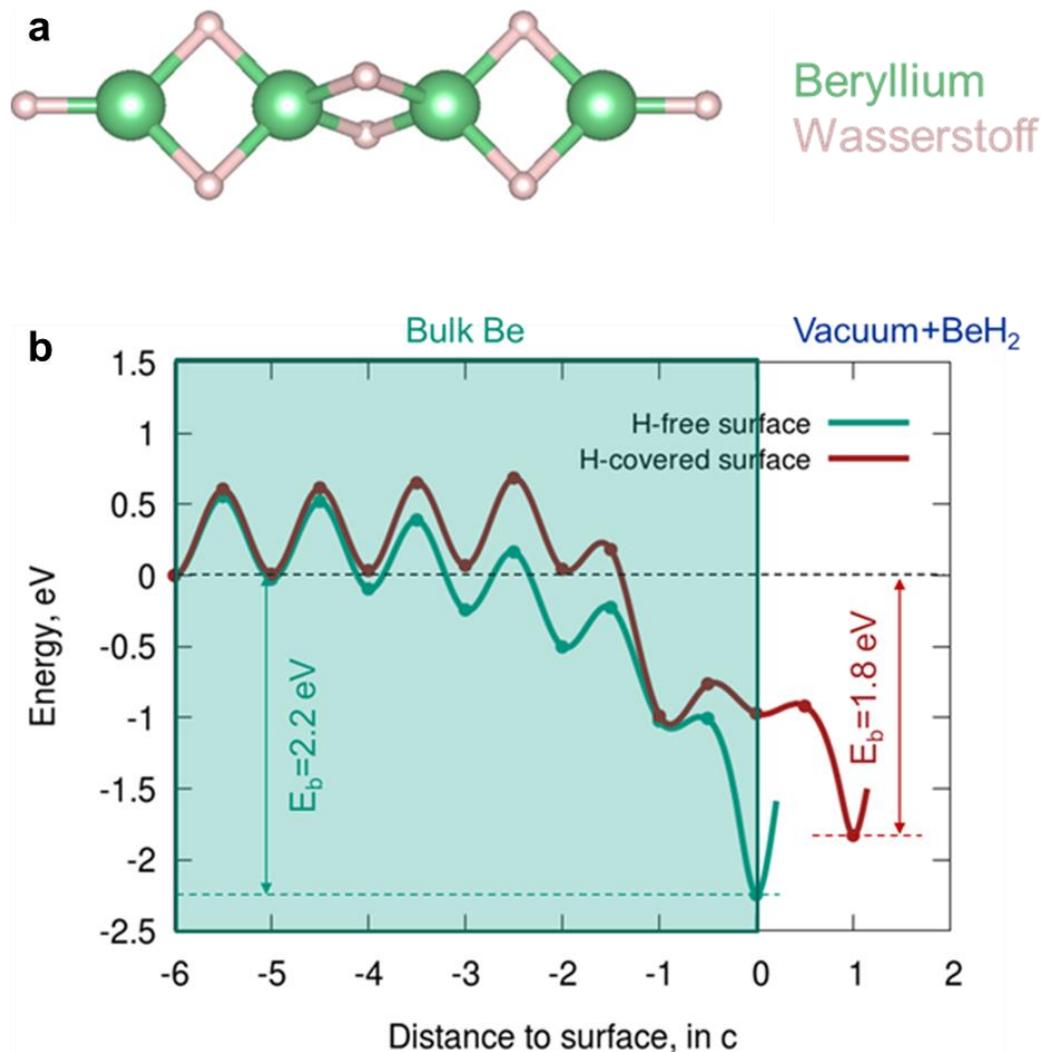


Abbildung 2.11: (a) BeH_2 -Kette mit Beryllium- (grün) und Wasserstoffatomen (weiß). Die Berylliumdihydrid-Polymere entstehen durch um 90° verdrehte $(\text{BeH}_2)_2$ -Moleküle. (b) Energieprofil für Wasserstoff auf einer freien (grün) und einer voll besetzten (rot) (0001)-Berylliumoberfläche. Abbildung (b) in Anlehnung an [84].

2.5 Detektion von Helium und Wasserstoff

Bei Freisetzungsexperimenten [24, 76, 80] (siehe Kapitel 2.4) können zwar die absoluten Mengen an Helium und Wasserstoff innerhalb vergleichsweise großer Materialproben bestimmt werden, jedoch liefern diese Messungen keinerlei Aufschlüsse über die räumliche Verteilung, sowie den Aufenthaltsort der beiden Elemente. Ähnliches gilt für Kleinwinkelneutronenstreuung (engl.: small angle neutron scattering, SANS) [85], die Nukleare Reaktionsanalyse (NRA) [86] sowie die Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS), [87, 88] die alle Wasserstoff und Helium direkt oder indirekt abbilden, jedoch nicht die genaue Lage dieser Elemente im Material bestimmen können. Eine Beurteilung des Metall-Wasserstoff Interaktionsverhaltens ist mit diesen Methoden daher nur eingeschränkt möglich. Gleiches gilt für die Raman-Spektroskopie die zwar in der Lage ist M-H-Bindungen in einer Probe nachzuweisen [89], aber ein begrenztes Auflösungsvermögen von ≥ 200 nm besitzt. [90] Die Entwicklung hochauflösender STEM-Geräte (engl.: scanning transmission electron microscope) mit Aberrationskorrektor ermöglichen die Abbildung von Wasserstoff-Atomreihen mittels ringförmiger Hell- und Dunkelfeld-Detektoren (engl.: annular bright/dark-field, ABF/ADF) (siehe Abbildung 2.12 (b)) [91, 92]. Diese Methode ist allerdings aufgrund ihrer Komplexität nicht unbedingt für alle Materialien geeignet und eignet sich eher für Werkstoffe, bei denen große H-Konzentrationen homogen verteilt vorliegen. Im Gegensatz dazu erlauben moderne Mikrostrukturanalysemethoden, wie die tomographische Atomsonde (engl.: atom-probe tomography, APT) oder die Elektronen Energieverlustspektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy, EELS), die Detektion von Elementen und deren chemischen Zustand mit nahezu atomarer Auflösung bei einer Vielzahl von Materialsystemen.

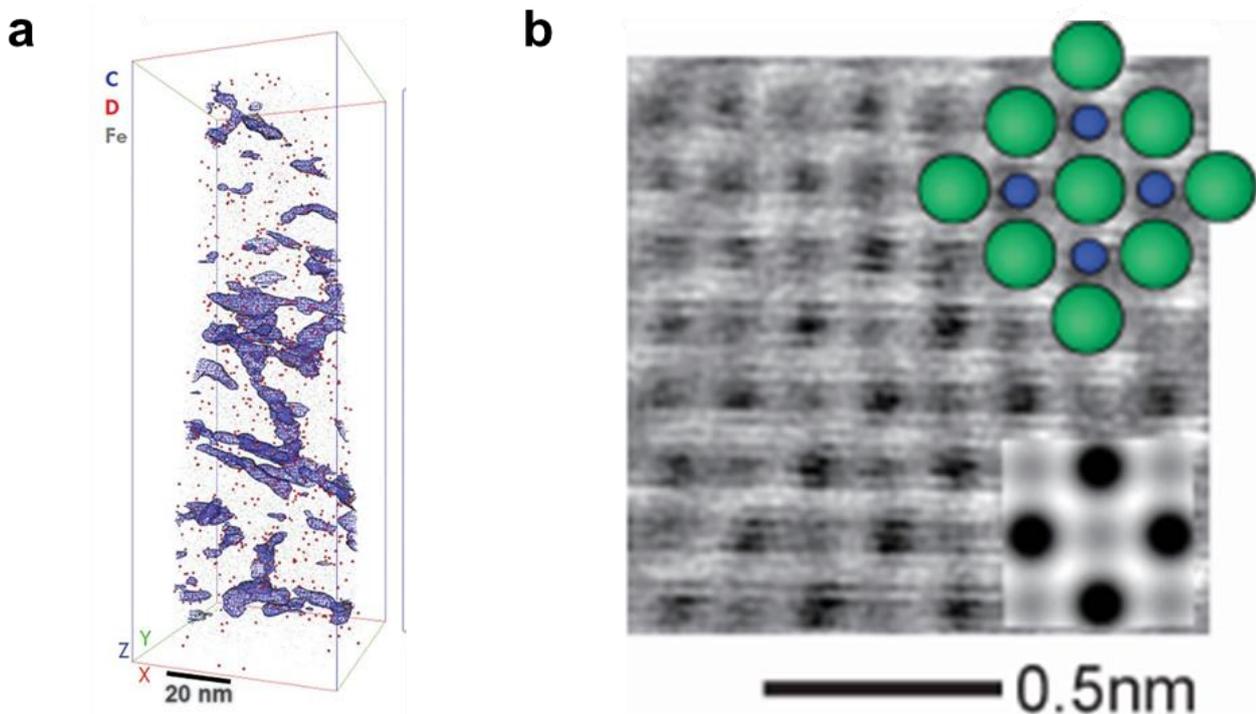


Abbildung 2.12: (a) Verteilung von Deuterium (rot), Eisen (grau) und Kohlenstoff (blau) in Deuterium beladenem, martensitischem Stahl. Durch die C-Anlagerungen werden Versetzungslinien und Korngrenzen sichtbar [93]. (b) Atomar aufgelöste ABF-Abbildung von VH_2 . Überlagert ist die simulierte Kristallstruktur dargestellt [91].

In der Vergangenheit wurde die Atomsonde mehrfach dazu verwendet um die Segregation von Wasserstoff und Helium entlang von Karbiden, Korngrenzen und Versetzungslinien in Stählen zu beobachten (siehe Abbildung 2.12 (a)) [93–96], da dies bei der Wasserstoffversprödung eine zentrale Rolle spielt. Zur detaillierten Analyse von Helium und Wasserstoff gefüllten Blasen, wie sie üblicherweise nach der Neutronenbestrahlung in metallischen Werkstoffen entstehen, ist diese Technik allerdings nur eingeschränkt

geeignet. Zum einen ist die zielgenaue Präparation von einzelnen Blasen mit einem großen Zeitaufwand verbunden. Zum anderen limitiert die Größe der nadelförmigen Spitzen – teilweise haben diese einen Durchmesser von ≤ 100 nm – den maximalen Durchmesser der untersuchbaren Blasen. Darüber hinaus sind große Hohlräume beziehungsweise Blasen für Messungen in der Atomsonde nachteilig, da das Probenmaterial an diesen Stellen auf Grund von Spannungen dazu neigt während der Messung abzuplatzen. Bisher durchgeführte APT-Messungen [97, 98] beschränken sich daher auf Proben mit Blasen $\leq \sim 10$ nm. Im Gegensatz dazu bietet die EELS eine vergleichsweise einfache Messmethode, mit der sich zielgerichtet die Ansammlung von Wasserstoff und Helium innerhalb einzelner Blasen, auf Ausscheidungen oder entlang der Korngrenzen analysieren lässt. In der Vergangenheit wurden He-/H-Blasen bereits in Stahl [58], Silizium [99], Zirkonium [100] oder in Aluminium [101] mittels EELS analysiert. Da die EELS sehr sensitiv gegenüber unterschiedlichen Bindungstypen ist, eignet sie sich ausgesprochen gut zur Untersuchung von M-H-Verbindungen. So kann zum Beispiel die elektronenstrahlinduzierte Zersetzung von MgH_2 [102] oder die Bildung von PdH_x durch Wasserstoffadsorption von Palladium-Nanokristallen [103] sichtbar gemacht werden. Aberrations-korrigierte STEM-Systeme mit Energieauflösungen von ~ 10 meV erlauben sogar die Beobachtung des Wasserstoff-Schwingungspeaks [104]. Eine detaillierte Übersicht zur Detektion von Helium und Wasserstoff in der EELS ist in den Kapiteln 3.1.3.4 und 3.1.3.5 gegeben.

2.6 Multivariate Verfahren in der Elektronenmikroskopie

Für die Analyse von Elementverteilungen mittels EELS oder energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX) werden in sogenannten *spectrum images* (SI) eine Vielzahl von Informationen gleichzeitig aufgenommen. Die Aufzeichnung von qualitativ hochwertigen Daten ist eine Frage der Bestrahlungszeit, die wegen Strahlenschädigung, Probendrift und strahleninduzierter Kontamination möglichst geringgehalten werden sollte. Dies führt jedoch oft zu qualitativ schlechten Spektren mit niedrigem Signal-Rausch-Verhältnis. Mit Hilfe der multivariaten Statistik (engl.: multivariate statistics analysis, MVSA) kann Rauschen effektiv aus Datensätzen entfernt und die gewünschten Informationen extrahiert werden. Die am weitesten verbreiteten multivariaten Methoden sind die Hauptkomponentenanalyse (engl.: principal component analysis, PCA), sowie die Unabhängigkeitsanalyse (engl.: independent component analysis, ICA), die sowohl für EELS- als auch EDX-Datensätze angewandt werden können und im folgenden Kapitel genauer erläutert werden [105–107].

2.6.1 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse basiert auf der Dimensionalitätsreduktion von großen Datensätzen und wird im Allgemeinen zur Komprimierung von Daten und Rauschreduzierung von Signalen eingesetzt. Moderne STEMs erlauben die Aufnahme von sehr großen, mehrdimensionalen Datensätzen mit mehr als $100 \times 100 \times 2048$ Datenpunkten. Bei EELS- oder EDX-Messungen werden an jedem Pixel in einem definierten Messfenster (hier 100×100) Spektren aufgenommen, die aus 2048 und mehr Datenpunkten bestehen können und als Spektrumwürfel in der Form $I(x, y, E)$ gespeichert werden (siehe Abbildung 2.13). Hier sind x und y die räumlichen Koordinaten und E das Spektrum an der entsprechenden Stelle. Der Spektrumwürfel kann durch eine $m \times n$ Matrix D dargestellt werden, wobei m die Anzahl der Spektren, also die Pixelanzahl, und n die Anzahl an Datenpunkten im Spektrum ist. Die grundsätzliche Idee der PCA besteht darin einen mehrdimensionalen Datensatz durch eine möglichst geringe Zahl aussagekräftiger orthogonaler Komponenten zu nähern. Die Komponenten werden nach ihrer Varianz sortiert, sodass die ersten Komponenten, die Hauptkomponenten, einen Großteil der gesamten Varianz abdecken. Die Varianz stellt hierbei ein Maß für die Stärke der Streuung der spektralen Merkmale dar. Mathematisch gesehen wird bei der PCA die Matrix D durch eine $m \times p$ Matrix T und eine $n \times p$ Matrix P faktorisiert [108]:

$$D = TP^T, \quad (4)$$

wobei das hochgestellte T für eine Matrixtransponierung steht. Die orthogonale Matrix T mit der Dimension des Signalraums wird auch als *factors* bezeichnet während die orthonormale Matrix P mit der Dimension der

räumlichen Verteilung *loadings* genannt wird. Die Hauptkomponenten ergeben sich aus den größten Eigenwerten, sprich den Elementen auf der Hauptdiagonalen der Kovarianzmatrix DD^T .

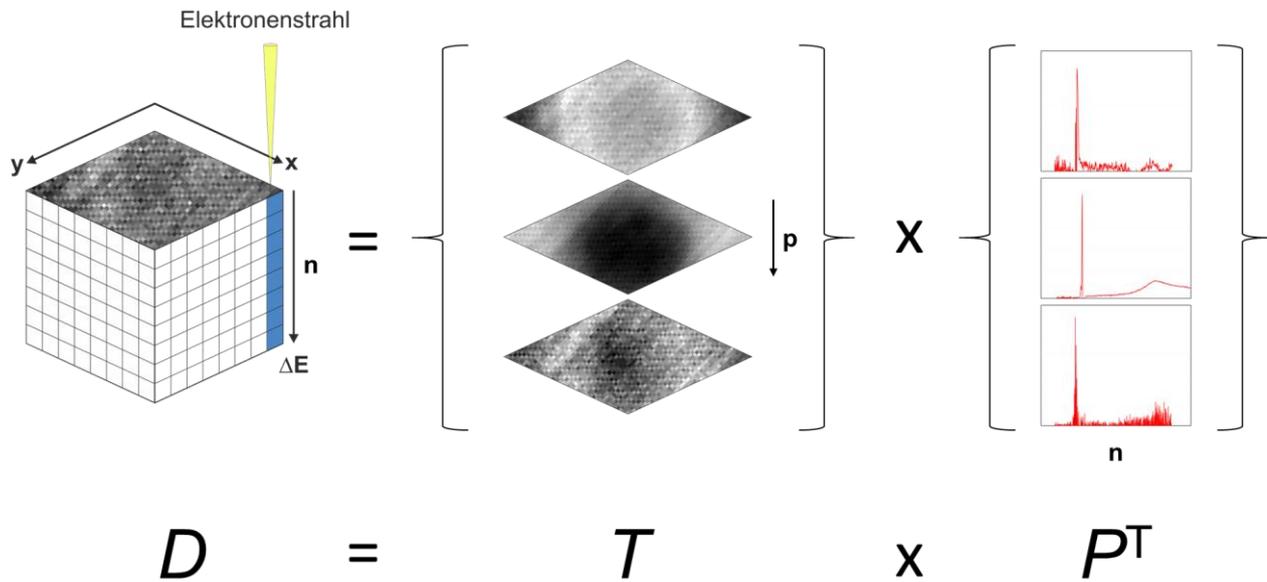


Abbildung 2.13: Grundsätzliches Prinzip der Dimensionalitätsreduktion bei der PCA gemäß Gleichung (4). Der Spektrumwürfel D wird für die Berechnungen in eine $m \times n$ Matrix zerlegt, wobei m die Spektrenanzahl und n die Anzahl an Datenpunkten im Spektrum ist.

Die Anzahl der Hauptkomponenten kann mit Hilfe eines Scree-Plots ermittelt werden, bei dem die Varianz einer Komponente in Abhängigkeit von deren Nummer dargestellt ist. In Abbildung 2.14 ist ein typischer Scree-Plot dargestellt. Üblicherweise wird die Anzahl der Komponenten derart gewählt, dass alle Komponenten im nichtlinearen Bereich der Kurve liegen. Dafür wird die sogenannte „Ellbogenmethode“ verwendet. Der Ellbogen ist die Komponente, die am weitesten von einer gedachten Linie entfernt ist, die den ersten und den letzten Punkt verbindet. Die Anzahl der Hauptkomponenten ist die Ellbogenposition plus Eins. [109] Die restlichen Komponenten können vernachlässigt werden, da sie lediglich einen vernachlässigbaren Anteil an der Gesamtvarianz haben und nichts Nennenswertes zum Informationsgehalt beitragen. Dadurch kann die PCA effektiv Signalrauschen reduzieren. Die verbleibenden Komponenten bestehen aus Linearkombinationen der ursprünglichen Daten. Für EELS-Messungen bedeutet dies, dass die Anzahl der Hauptkomponenten der Anzahl an Verbindungen in der untersuchten Probe entspricht. Die Komponenten haben jedoch auf Grund der Orthogonalitätsbeschränkung keinerlei physikalische Bedeutung.

Um die Hauptkomponenten bei der PCA zu bestimmen muss die Kovarianzmatrix mit ihren Eigenwerten und -vektoren berechnet werden. Da die PCA eng mit der Singulärwertzerlegung (engl.: singular value decomposition, SVD) verbunden ist, kann die Matrix D folgendermaßen zerlegt werden:

$$D = U \Sigma^T V. \tag{5}$$

U und V sind orthogonale $m \times m$ und $n \times n$ Matrizen mit den Links- (Spaltenvektoren u_i , mit $i = 1-m$ von U) beziehungsweise Rechts-Singulärvektoren (Spaltenvektoren v_i , mit $i = 1-n$ von V). Σ ist eine Diagonalmatrix mit den Singulärwerten von D auf der Diagonalen. *Factors* und *loadings* können dann einfach über

$$P = V \text{ und } T = U \Sigma \tag{6}$$

berechnet werden [110]. Die Varianz des i -ten *loadings* ist durch das Quadrat des i -ten Singulärwerts gegeben. Die Singulärwerte können daraufhin, wie in Abbildung 2.14 zu sehen, in einem Scree-Plot dargestellt werden.

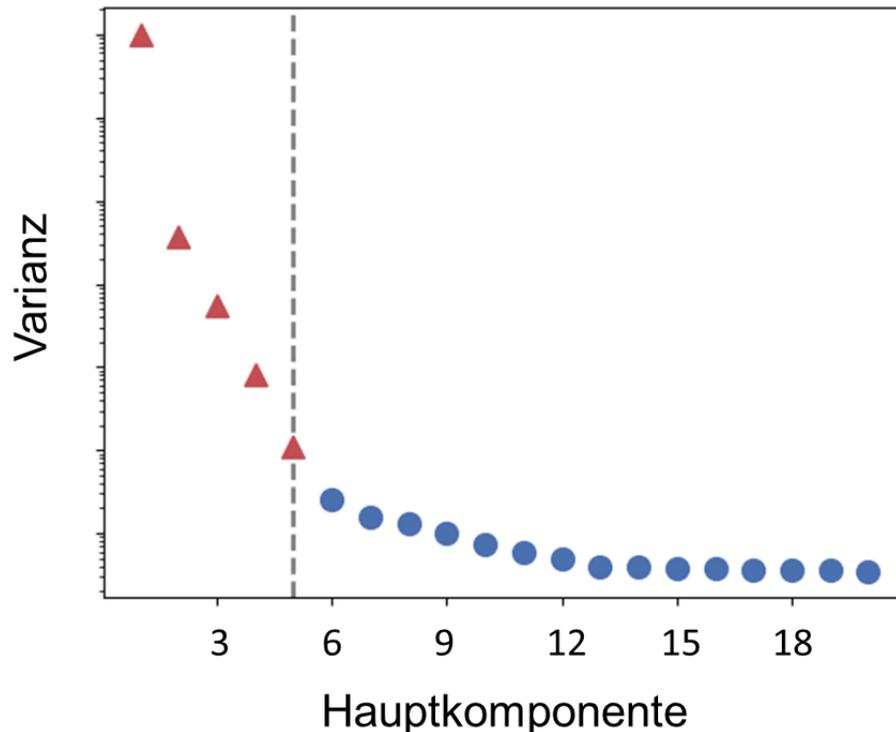


Abbildung 2.14: Exemplarischer Scree-Plot einer PCA-Analyse einer EELS-Messung. Der Datensatz kann hier durch die 5 roten Hauptkomponenten angenähert werden.

2.6.2 Unabhängigkeitsanalyse

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, kann mit Hilfe der PCA ein Datensatz auf ein lineares Modell reduziert werden, das aus genauso vielen Komponenten besteht wie Verbindungen in der untersuchten Probe vorhanden sind. Jedoch können die Komponenten auf Grund der Orthogonalitätsbedingung nicht physikalisch interpretiert werden. Das gemessene EELS Gesamtsignal pro Pixel S_{Gesamt} entsteht durch die Signale der einzelnen Komponenten X , die mit einer zufälligen Mischmatrix M multipliziert werden. Es gilt:

$$S_{\text{Gesamt}} = MX. \quad (7)$$

Ziel der Unabhängigkeitsanalyse (engl.: independent component analysis, ICA) ist es die individuellen Quellsignale heraus zu filtern ohne die Mischmatrix M zu kennen. Im Gegensatz zur PCA ist nicht die Maximierung der Varianz, sondern der statistischen Unabhängigkeit das Ziel (siehe Abbildung 2.15). Dafür wird angenommen, dass die Mischung von zwei oder mehr Signalen gaußförmiger ist als die Ursprungssignale selbst. Sucht man mit geeigneten Optimierungsmethoden also nach einzelnen Signalen, die möglichst weit entfernt von einem gaußschen Verlauf sind, können die ursprünglichen Quellsignale rekonstruiert werden. In der Literatur gibt es dafür unterschiedliche Verfahren wie die Maximierung beziehungsweise Minimierung der Kurtosis, Maximierung der Negentropie oder den Fixpunktalgorithmus FastICA von Hyvärinen & Oja [111]. Letztgenannter ist in dem Python Paket Hyperspy implementiert, das in dieser Arbeit verwendet wurde (siehe Kapitel 3.1.3.6). Vor Durchführung der ICA sollte der Datensatz durch eine PCA vereinfacht werden. Auf diese Weise wird die Rechenzeit reduziert und ein *overlearning* verhindert [112]. Die einzelnen Komponenten einer ICA sind zwar physikalisch interpretierbar, jedoch nicht zur Quantifizierung geeignet, da sie eine willkürliche Intensitätsskala besitzen. [111]

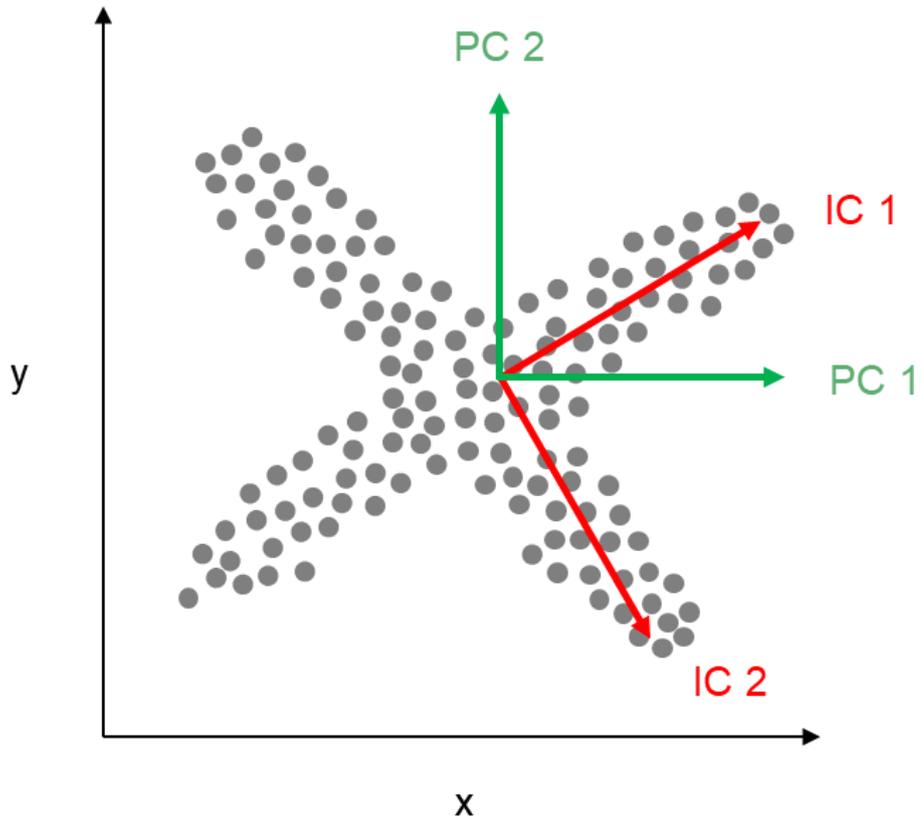


Abbildung 2.15: Unterschied zwischen ICA und PCA. Die PCA (grün) zielt darauf ab einen Datensatz durch möglichst wenige, orthogonale Hauptkomponenten (PC) zu beschreiben. Im Gegensatz dazu filtert die ICA (rot) Komponenten (IC) die möglichst unabhängig voneinander sind.

3 Methodik

Die vorliegende Arbeit umfasst die eingehende Untersuchung der mikrostrukturellen Veränderungen der bestrahlten 1 mm *constrained* Berylliumkugeln aus dem HIDOBE-02 Programm. Der Fokus aller verwendeten Methoden liegt dabei auf der Erlangung eines grundlegenden Verständnisses der Tritiumrückhaltung und der zugrundeliegenden Mechanismen. Im Besonderen soll die Rolle der Korngrenzen und die Ausbildung von blasenverarmten Zonen bei der Tritiumfreisetzung geklärt werden. Die Beschreibung der elektronenmikroskopischen Verfahren umfasst die Grundlagen zur EDX- und EELS-Analyse metallischer Werkstoffe. Des Weiteren wird die Detektion und Quantifizierung von Helium und Wasserstoff in der EELS genauer beleuchtet. Für die Modellierung der blasenverarmten Zonen wird abschließend ein Modell, welches auf den Ratengleichungen basiert, vorgestellt.

3.1 Elektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der mikrostrukturellen Veränderungen der Berylliumkugeln wurden in dieser Arbeit ein FEI TALOS F200X TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) in Karlsruhe, sowie ein FEI TITAN TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 300 keV am FELMI ZFE in Graz eingesetzt. Beide Elektronenmikroskope sind mit einer x-FEG (Feldemissionskathode, engl.: extreme field emission gun) ausgestattet und können bei Spannungen bis zu 60 keV betrieben werden. Darüber hinaus besitzen beide eine Kamera mit Halbleiterdetektor (engl.: charged coupled device, CCD). Das TITAN ermöglicht es weiterhin energetisch hochaufgelöste EELS-Aufnahmen (engl.: high resolution EELS, HREELS) zu erstellen, da es zusätzlich mit einem Monochromator ausgestattet ist. Ferner sorgt ein Cs-Korrektor für eine hohe räumliche Auflösung (< 70 pm). In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Eigenschaften und Ausstattungsmerkmale der beiden Mikroskope zusammengefasst. Beide Mikroskope wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich im Scanmodus (engl.: scanning transmission electron microscope, STEM) betrieben. Für diesen Zweck wird der Elektronenstrahl auf einen möglichst kleinen Durchmesser fokussiert und Pixel für Pixel über die Probe gerastert. Im Vergleich zur klassischen Durchstrahlelektronenmikroskopie können analytische Informationen auf diese Weise mit einer großen örtlichen Präzision aufgenommen werden. Das Auflösungsvermögen ist dabei durch die sphärische Aberration der Kondensorenlinen begrenzt und beträgt am FEI TALOS 0,16 nm.

Tabelle 3.1: Eigenschaften und Ausstattungsmerkmale der verwendeten Transmissionselektronenmikroskope.

	FEI TALOS	FEI TITAN
Spannung	60–200 keV	60–300 keV
Elektronenquelle	x-FEG	x-FEG
Monochromator	Nein	Wien Filter
Cs-Korrektor	Nein	Ja
HAADF/ADF/BF	1/2/1	2/3/2
CCD	2 x 2 k Ultrascan	2 x 2 k Ultrascan
EDX-Detektor	Super-X (4 x fensterlose SDD)	Super-X (4 x fensterlose SDD)
GIF	Enfinium	K2 / Quantum ERS
DualEELS	Ja	Ja

Durch den Einsatz eines Cs-Korrektors, der nach dem Kondensator eingebaut wurde und ein Hexapol-Linsensystem nutzt, können am FEI TITAN Auflösungen < 1 Å erreicht werden. Darüber hinaus erlaubt der STEM-Modus die simultane Aufnahme einer Vielzahl von Daten. Die unterschiedlich stark gestreuten Elektronen können von verschiedenen Detektoren aufgenommen werden, die an unterschiedlichen Positionen im Mikroskop sitzen (siehe Abbildung 3.1). Je nach Streuungsintensität können die Elektronen dann von ringförmigen Detektoren wie dem HAADF- (engl.: high angle annular dark-field), stark gestreut,

oder ADF-Detektor, weniger stark gestreut, detektiert werden. Ungestreute, oder nur sehr schwach gestreute Elektronen werden mit dem Hellfeld-(engl.: bright field, BF) Detektor registriert. Gleichzeitig können charakteristische Röntgenstrahlen, sowie der Energieverlust von Elektronen analysiert werden. Neben den Elektronen, die hinter der Probe detektiert werden, entstehen durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit den Atomen des Probenmaterials zusätzlich sogenannte Sekundärelektronen (engl.: secondary electrons, SE), sowie Rückstreuелеktronen (engl.: back scattered electrons, BSE).

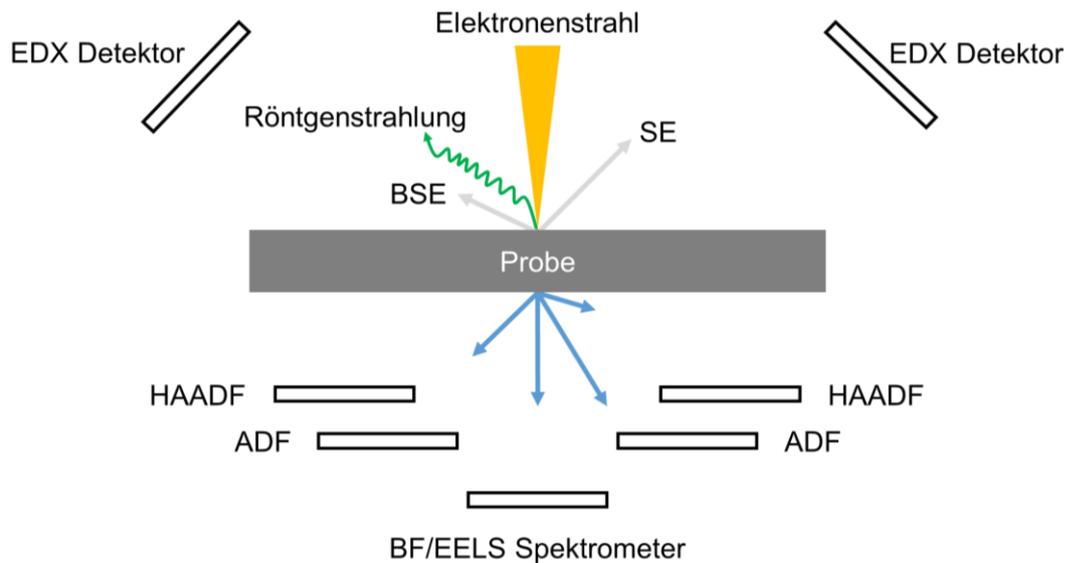


Abbildung 3.1: Verschiedene Signale bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial. Die gestreuten Elektronen können von unterschiedlichen Detektoren analysiert werden.

3.1.1 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten 1 mm großen *constrained* Beryllium Kugeln wurden von NGK Insulators Ltd., Japan mittels rotierendem Elektrodenverfahren (engl.: rotating electron process, REP) hergestellt [113]. Die chemische Analyse der Kugeln ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Elementgehalt der untersuchten 1 mm *constrained* Beryllium Kugeln in Gew. %. (Daten von NGK Insulators Ltd., Japan)

Element	Gehalt (Gew. %)
Be	99,5
Fe	0,10
Al	0,07
Mg	0,05
Si	0,03
Cr	< 0,01
Co	0,0003
Ni	0,01
Cu	< 0,01
Mn	0,007
U	0,0068

Nach der vierjährigen Bestrahlung (siehe Kapitel 2.3) wurden die radioaktiven Kugeln in den heißen Zellen des Fusionsmateriallabors (FML) am KIT in leitfähiges Epoxidharz eingebettet und mechanisch poliert. Anschließend konnte eine Vorauswahl für die TEM-Probenpräparation getroffen werden. Dazu wurden die Proben im Lichtmikroskop unter polarisiertem Licht untersucht. Es wurden gezielt Stellen im Bereich der blasenverarmten Zonen und Korngrenzen gewählt, um deren Bildung und Veränderung untersuchen zu können. Durch die unterschiedliche Kontrastgebung der einzelnen Gefügebestandteile im Lichtmikroskop

lassen sich diese gut identifizieren (siehe Abbildung 3.2). An den ausgewählten Stellen wurden anschließend mittels fokussiertem Ionenstrahl (engl.: focused ion beam, FIB) 7 x 20 nm große Lamellen herausgeschnitten und mit Pt an 3 mm Omniprobe-Haltern befestigt. Zum Schutz der Probenoberfläche wurde immer eine 1,5 µm dicke Schicht Pt aufgetragen. Dafür wurden ein ZEISS AURIGA sowie ein FEI Helios verwendet. Beide Geräte arbeiten mit einer Ga⁺ Flüssigmetall-Ionenquelle.

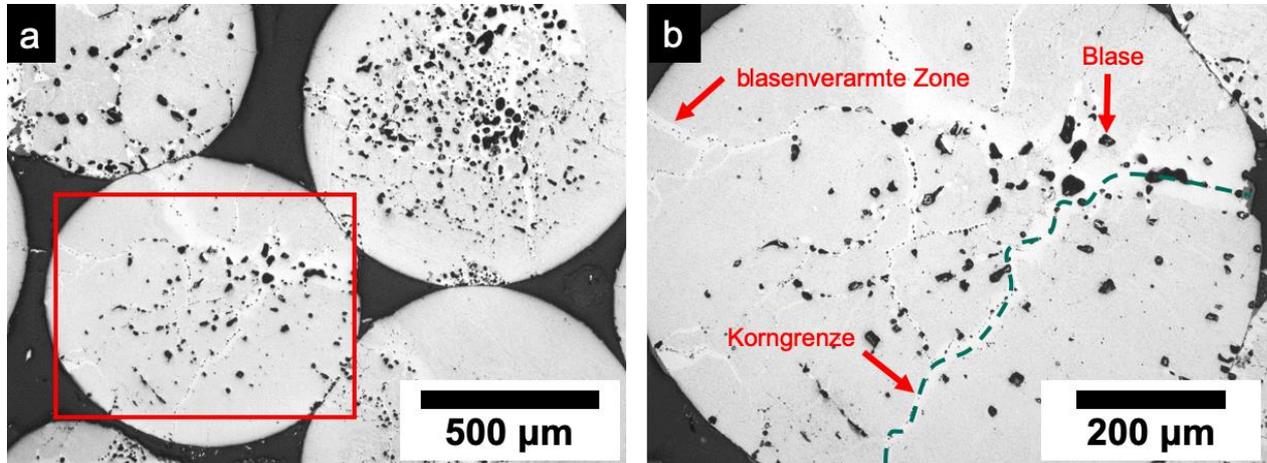


Abbildung 3.2: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme mit polarisiertem Licht der 1 mm bestrahlten Berylliumkugeln nach dem Einbetten und Polieren. (b) Rot markierter Bereich aus (a) vergrößert: Durch die Bestrahlung haben sich Blasen im Korninneren und entlang von Korngrenzen gebildet. Blasenverarmte Zonen sind durch helle Bänder sichtbar.

Da es bei der Präparation von Beryllium im FIB zu unerwünschter Ablagerung (engl.: redeposition) von abgetragenem Material kommt (siehe Abbildung 3.3), wurden zum Ausdünnen der Lamellen hohe Ströme zwischen 0,5–1 nA und eine Spannung von 20 kV verwendet. Auf diese Weise konnte die Ablagerung minimal gehalten werden ohne die Probe zu stark zu schädigen. Um eine möglichst defektfreie Oberfläche zu erhalten, wurden alle Lamellen am Ende für 15 min bei 50 pA gesäubert. Im Vergleich zu anderen Materialien ist Beryllium bereits bei einer Probendicke von 300–400 nm transparent für Elektronen und es können EDX-Messungen mit ausreichend großer Intensität vorgenommen werden. Tatsächlich zeigten vergleichsweise dickere TEM-Lamellen (~400 nm) deutlich größer EDX-Signalintensitäten als dünnere. Für EELS-Messungen gilt allerdings das Axiom *je dünner desto besser*, um unerwünschte Mehrfachstreuung der Elektronen zu vermeiden. Die Dicke sollte hier möglichst ≤ 150 nm sein. Aus diesem Grund wurden zunächst die Untersuchungen mittels EDX an 300–400 nm dicken Proben durchgeführt. Anschließend wurden die Lamellen nachgedünnt und dann erst mittels EELS untersucht. Durch diese Vorgehensweise konnten im EDX auch größere Gefügebestandteile analysiert werden.

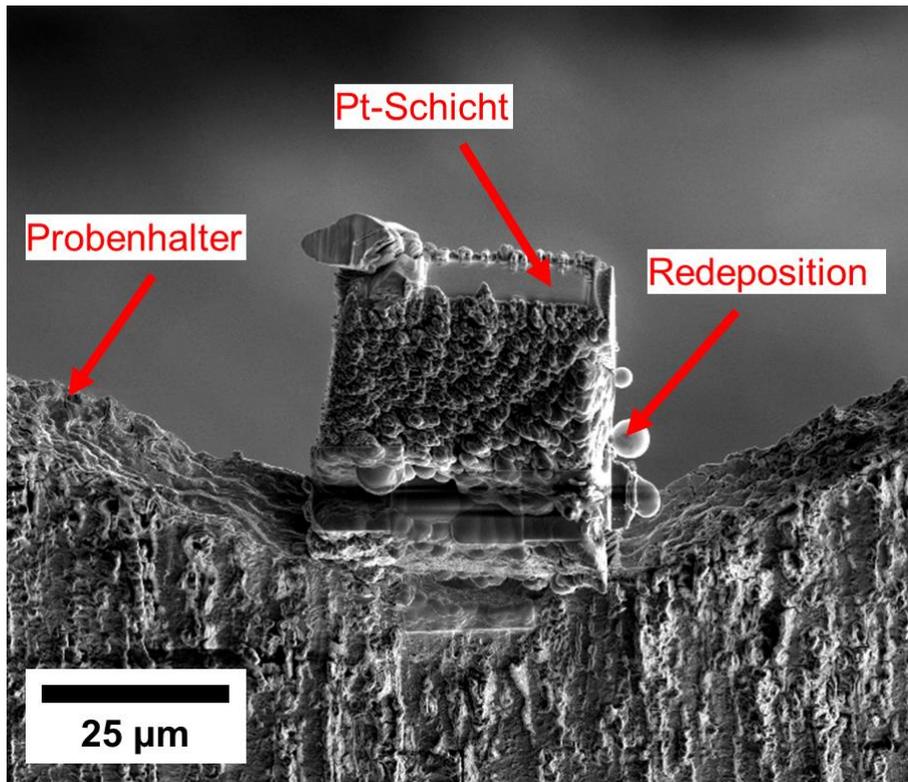


Abbildung 3.3: Ablagerung von abgetragenem Material auf der Oberfläche einer Berylliumlamelle (Redeposition) während der TEM-Propenpräparation im FIB. Damit die Probe im TEM verwendet werden kann, müssen diese Verunreinigungen im FIB mit hohen Strahlströmen entfernt werden.

3.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie – EDX

Zur Charakterisierung von Ausscheidungen und Segregationen wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie verwendet. Durch den Elektronenstrahl des TEMs wird ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen. Die entstandene Fehlstelle wird sofort von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt und die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants oder Auger-Elektrons frei, das von einem Detektor analysiert werden kann. Wird ein Röntgenquant von einem Detektor absorbiert, entstehen Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie der eintreffenden Röntgenstrahlung ist. Typische Detektoren sind der Si(Li)-Detektor, Detektoren aus hochreinem Germanium, sowie Siliziumdriftdetektoren (SDD). Die Strahlungsenergie des Röntgenquants hängt vom Übergang ab und ist für jedes Element charakteristisch. Grundsätzlich gilt das Gleiche auch für Auger-Elektronen, jedoch wird ein Großteil davon von der Probe absorbiert, sodass kein ausreichend starkes Signal gemessen werden kann. Da die Röntgenstrahlen nicht in bestimmte Richtungen emittiert werden, wird mit klassischen Detektoren, die fest montiert an einer Seite des Mikroskops sitzen, nur ein Bruchteil davon gemessen. Neuartige Detektorsysteme, wie der hier in beiden Mikroskopen verwendete Super-X-Detektor, ermöglichen eine deutlich höhere Ausbeute an Röntgenstrahlen. Durch die rotationssymmetrische Anordnung von vier Siliziumdriftdetektoren um die optische Achse in unmittelbarer Entfernung der Probe kann eine hohe Ausbeute an Röntgenstrahlen erreicht werden. Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau des Detektors. Darüber hinaus ermöglicht diese Detektoranordnung hohe Zählraten auch bei großen Neigungswinkeln der Probe von -25° bis $+25^\circ$. Bei konventionellen Ein-Detektorsystem hingegen ist bei großen Kippwinkeln mit Abschattungseffekten zu rechnen [114].

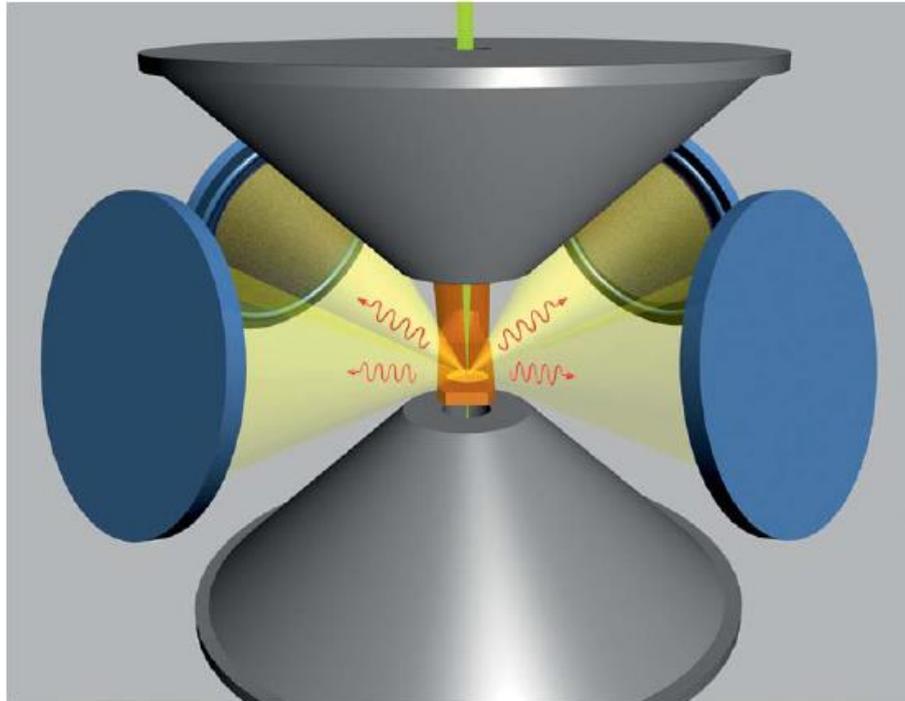


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Super-X-Detektors, der aus vier rotationssymmetrisch angeordneten SDD-Detektoren besteht. [114]

Zur Quantifizierung von EDX-Daten wird neben der ζ -Methode [115] und der Verwendung von partiellen Wirkungsquerschnitten [116] vor allem das k-Faktor Modell von Cliff und Lorimer verwendet [117]. Bei letztgenannter Methode kann das Verhältnis der Atomanteile C_A und C_B in Gew. % aus dem Verhältnis der gleichzeitig gemessenen Intensitäten der Röntgenstrahlen I_A und I_B bestimmt werden.

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (8)$$

Der Sensitivitätsfaktor k_{AB} ist für jedes TEM und EDX-System unterschiedlich und wird in der Regel an Standardproben mit bekannter Zusammensetzung bestimmt. Die Erfassung und Teile der Auswertung der EDX-Daten wurde am FEI Talos in FEI Velox 2.10 durchgeführt. Hier sind auch die k-Faktoren für die quantitative EDX Analyse hinterlegt.

3.1.3 Elektronen Energieverlustspektroskopie – EELS

Wie in Kapitel 2.4 erläutert, zeigen DFT-Berechnungen eine starke Interaktion von Wasserstoff und den Beryllium-Basalflächen und damit eine mögliche Erklärung für die starke Tritiumrückhaltung in bestrahltem Beryllium. Um diese Ergebnisse experimentell zu validieren und die H-Be-Wechselwirkung genauer zu verstehen, wurden Elektronen Energieverlustspektroskopie-Messungen an He-H-Blasen durchgeführt.

Bei der EELS wird die Energieverteilung von zunächst möglichst monoenergetischen Elektronen nach der Wechselwirkung mit einem Material analysiert. Trifft der Elektronenstrahl eines (Raster)Transmissionselektronenmikroskops auf eine Probe, können die Elektronen die Probe entweder ungestreut verlassen, oder sie werden elastisch oder unelastisch an den kernnahen und -fernen Elektronen des Probenmaterials gestreut. Dadurch entsteht ein Spektrum mit einer breiten Energieverteilung, welches von einem Detektor ausgewertet werden kann. Aus der Energieverteilung können dann Rückschlüsse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Probe gezogen werden.

3.1.3.1 Das EELS-Spektrum

Im Allgemeinen werden EELS-Spektren in einem Bereich von 0–2 keV aufgenommen, da bei höheren Verlustenergien die Anzahl der gestreuten Elektronen zu gering für eine Analyse ist. Abbildung 3.5 zeigt ein typisches EELS-Spektrum bis zu einem Energieverlust von 200 eV einer Berylliumprobe, die mit einem 200 keV Elektronenstrahl bestrahlt wurde. Bei Energien von 0–50 eV spricht man vom *lowloss* Bereich, bei höheren Werten vom *highloss* Bereich.

Der erste markante Peak, der Zerloss-Peak, repräsentiert Elektronen, die die Probe ungehindert durchdringen konnten oder nur elastisch an Elektronen der Außenhülle gestreut worden sind. Der zweite intensive Peak, hier bei rund 18 eV, ist der sogenannte Plasmon-Peak und entsteht durch eine kollektive Anregung des Elektronengases. Für die Plasmon-Energie E_p gilt:

$$E_p = \hbar\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}}, \quad (9)$$

wobei \hbar das reduzierte plancksche Wirkungsquantum, ω_p die Plasmonfrequenz und N die Dichte der Valenzelektronen mit Ladung e und Masse m ist.

Mit einer deutlich geringeren Intensität ist bei ca. 111 eV eine *Ionisationskante* zu sehen, die durch die Anregung von kernnahen Elektronen entsteht. Da die Bindungsenergie von Elektronen der inneren Schalen von der Ordnungszahl des Streuzentrums abhängt, kann aus den Ionisationskanten geschlossen werden, welche Elemente in einer Probe vorliegen. Jede Ionisationskante überlagert einen kontinuierlich abfallenden Untergrund, der durch die Anregung von Elektronen mit niedriger Bindungsenergie und Detektorrauschen hervorgerufen wird. Durch Anfitzen einer exponentiellen Funktion im Bereich vor der Kante kann der Untergrund von der Ionisationskante getrennt werden. In Abbildung 3.5 entsteht die Kante durch Anregung von Elektronen der K-Schale in Beryllium.

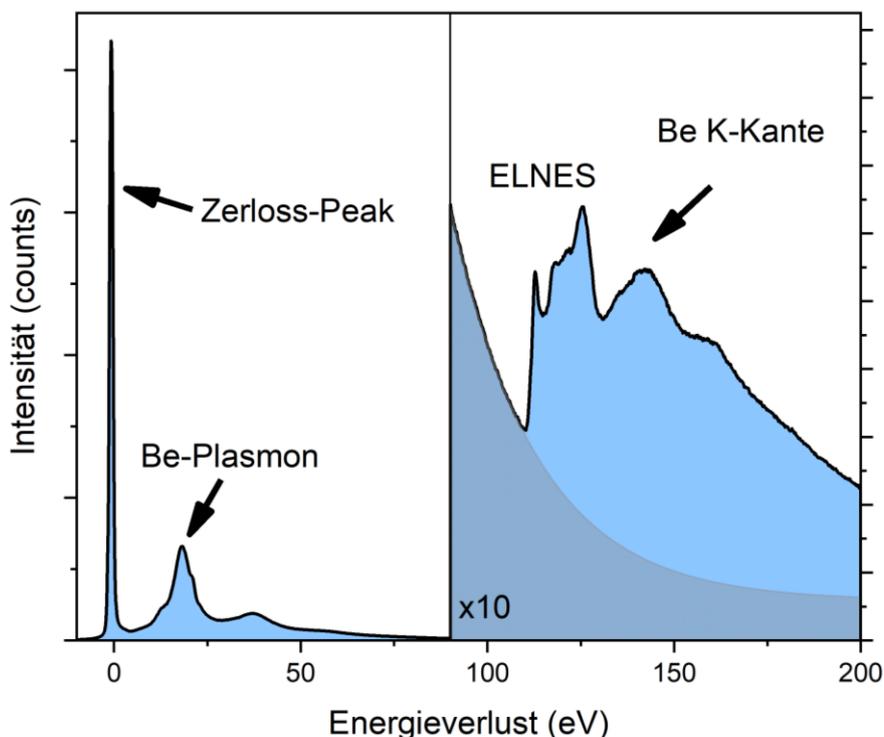


Abbildung 3.5: EELS-Spektrum einer Be-Probe. Im *lowloss* sind der Zerloss-Peak sowie der Be-Plasmon bei 18,7 eV zu sehen. Der *highloss* Bereich zeigt die Beryllium K-Kante bei 111 eV, die auf einem kontinuierlich abfallenden Untergrund der Form $I=AE^{-r}$ sitzt. Anhand der kantennahen Feinstruktur (ELNES) können Rückschlüsse auf den Bindungszustand gezogen werden.

3.1.3.2 Signalrauschen

EELS-Spektren sind grundsätzlich von einem diffusen Untergrund überlagert, der zu verrauschten Signalen ohne klar erkennbare Merkmale führen kann und die Analyse erschwert. Um ein Signal S von seinem Untergrund B zu unterscheiden, sollte das Verhältnis $(S+B)/S$ daher mindestens ≥ 5 betragen [118]. Bei der Akquirierung von Elektronenmikroskopiedaten setzt sich das beobachtete Rauschen aus verschiedenen Komponenten zusammen. Schrotrauschen stammt aus der statischen, Poisson-verteilten, Variation der Elektronenankunftsrate auf der CCD-Kamera und hat die Größenordnung $\sqrt{N_E}$ wobei N_E die Anzahl der detektierten Elektronen ist. Darüber hinaus tragen auch Ausleserauschen und Dunkelstrom in der CCD-Kamera zum Gesamtrauschen bei. Sollte die Signalverstärkung (engl.: gain reference) des Detektors nicht richtig eingestellt sein, kann es darüber hinaus vorkommen, dass das EELS-Spektrum Artefakte aufweist, da es dann Verstärkungsunterschiede zwischen den Kanälen des Detektors gibt.

In der Praxis dominiert das Schrotrauschen bei der Aufnahme von EELS-Spektren. Dieses kann zwar minimiert werden, indem durch große Strahlströme und lange Belichtungszeiten möglichst viele Elektronen detektiert werden. Allerdings ist dies nicht immer uneingeschränkt möglich da der Elektronenstrahl die Probe nachhaltig schädigen kann. In den letzten Jahren wurden allerdings Berechnungsverfahren entwickelt um das Rauschen aus den experimentellen Daten herauszufiltern. Auf diesen Aspekt wurde in Kapitel 2.6 bereits genauer eingegangen.

3.1.3.3 EELS-Quantifizierung

Die Intensitäten der Anregungskanten können zur Elementquantifizierung verwendet werden. Selbst kleinste Mengen von bis zu 0,03 at % [119] können nachgewiesen werden. Am häufigsten wird dafür auf die Integrationsmethode zurückgegriffen. Hierzu wird zunächst das Untergrundsignal von der Ionisationskante abgezogen. Dies geschieht durch das Anfitten des Bereichs vor der Ionisationskante in einem Fenster von 10–30% von der Ionisationsenergie ca. 5 eV vor der Ionisationskante. Der Fit wird dann extrapoliert und vom Gesamtsignal abgezogen. In aller Regel wird dafür eine Potenzfunktion der Form $I_{\text{Untergrund}} = AE^{-r}$ verwendet, wobei die Parameter A und r für jede Kante neu bestimmt werden müssen und nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden. Für die Kantenintensität I_{Kante} gilt dann:

$$I_{\text{Kante}} = NI_{\text{ZLP}}\sigma_{\text{Kante}}, \quad (10)$$

wobei N die Atomdichte in Atome/Fläche ist, I_{ZLP} die integrierte Intensität des Zero-loss-Peaks und σ_{Kante} ein Wirkungsquerschnitt. In der Praxis wird die Intensität nur bis zu einem instrumentabhängigem Kollektorhalbwinkel β (siehe Abbildung 3.6) gemessen und in einem definiertem Energiefenster Δ bestimmt. Die Intensität ist damit:

$$I_{\text{Kante}}(\beta, \Delta) = NI_{\text{ZLP}}\sigma_{\text{Kante}}(\beta, \Delta). \quad (11)$$

Der partielle Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{Kante}}(\beta, \Delta)$ gilt für Energieverluste im Bereich Δ für Streuwinkel bis β . Durch Mehrfachstreuung der Elektronen kommt es sowohl im *lowloss* als auch im *highloss* zu Intensitätsverschiebungen, die teilweise korrigiert werden können, indem I_{ZLP} durch die integrierte *lowloss* Intensität I_{ZLP} ersetzt wird.

$$I_{\text{Kante}}(\beta, \Delta) = NI_{\text{lowloss}}(\beta, \sigma)\sigma_{\text{Kante}}(\beta, \Delta). \quad (12)$$

Um das Atomverhältnis von zwei Elementen a und b zu erhalten, kann Gleichung (12) wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_{\text{Kante a}}(\beta, \Delta_a) \sigma_{\text{Kante b}}(\beta, \Delta_b)}{I_{\text{Kante b}}(\beta, \Delta_b) \sigma_{\text{Kante a}}(\beta, \Delta_a)}. \quad (13)$$

Es können unterschiedliche Kanten verwendet werden, wobei K-Kanten besonders für leichte und L- oder M-Kanten für Elemente mit höherer Ordnungszahl > 15 verwendet werden sollten. Gleichung (13) darf

jedoch nur verwendet werden, falls die Mehrfachstreuung zuvor mittels Spektrenentfaltung (für Details siehe [120]) aus dem Spektrum entfernt wurde.

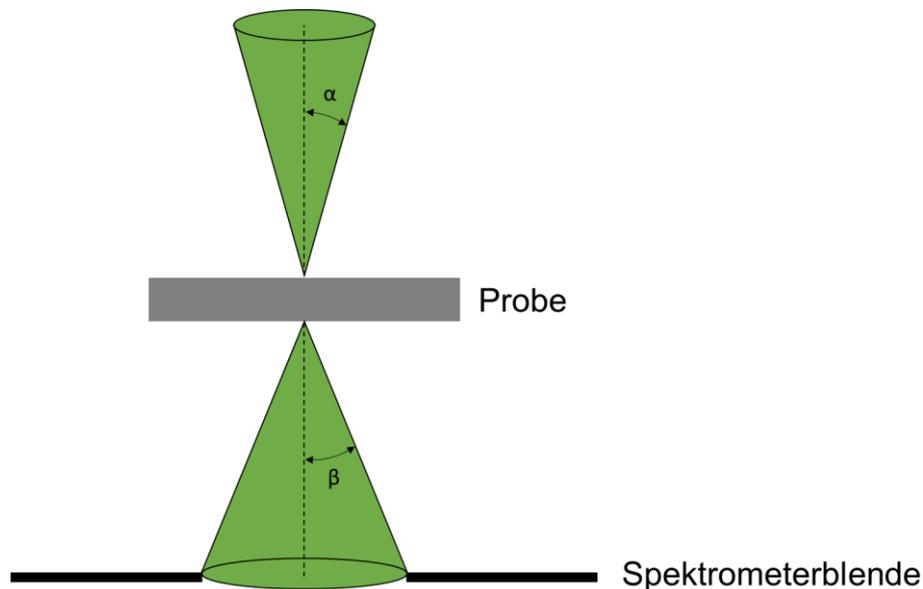


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung wichtiger Winkel im STEM. Der Elektronenstrahl mit Konvergenzhalbwinkel α wird über die Probe gescannt. Im Material werden die Elektronen gestreut und verlassen die Probe dann mit unterschiedlichen Streuwinkeln. Der halbe Kollektorwinkels β definiert den maximalen Winkel unter dem gestreute Elektronen in das Spektrometer gelangen können.

Der Wirkungsquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Elektron die n -te Schale eines Atoms ionisiert, nach [121] gilt:

$$\frac{d^2\sigma_n}{d\Omega dE} = \frac{e^4}{4\pi\epsilon_0 E_0 E} \frac{df(q, E)}{dE}. \quad (14)$$

Hier ist ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, e die Elementarladung, E_0 die Energie des eintreffenden Elektronenstrahls, Ω der gestreute Raumwinkel, und E die übertragene Energie beim Streuprozess. Der Term $\frac{df(q, E)}{dE}$ bezeichnet die generalisierte Oszillatorstärke (GOS), die die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons aus dem Ausgangszustand in einen Endzustand im Kontinuum angibt. Für Elemente mit kleiner Ordnungszahl (H und He) kann die GOS unter der Annahme eines Wasserstoffatommodells für die K-Schale berechnet werden [122]. Für schwerere Elemente eignet sich das Hartree-Slater-Modell besser [123]. Details zu den Berechnungen dazu finden sich in [120]. Schließlich kann der Wirkungsquerschnitt für die Kantenanregung durch Integration des doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitts bestimmt werden:

$$\sigma_n(\beta, \Delta) = \int_{E_n}^{E_n+\Delta} \frac{d\sigma}{dE} dE. \quad (15)$$

Dieser partielle Wirkungsquerschnitt ist für die Streuung in das Energiefenster Δ und die Kollektorapertur β gültig. In der Praxis kann der Wirkungsquerschnitt auf Basis des Wasserstoffatommodells mit dem Programm SIGMAK [120] bestimmt werden. Das Hartree-Slater-Modell ist unter anderem in Gatans Digital Micrograph implementiert.

3.1.3.4 Wasserstoff in der EELS

Sowohl Helium als auch Wasserstoff können mit Hilfe der EELS detektiert werden. Da ihre Ionisationskanten bei vergleichsweise niedrigen Energien liegen – 21,2 eV [124] für die Helium K-Kante und 13,6 eV [120] für die Wasserstoff K-Kante (siehe Abbildung 3.7 (a)) – überlappen ihre Signale jedoch oft mit den Plasmon-Peaks anderer Elemente. Für die Messung der Referenzsignale aus dem EELS-Atlas [125] wurde daher die Kammer eines TEMs mit dem jeweiligen Gas gefüllt und ein Spektrum aufgenommen. Der üblicherweise zitierte Wert von 13,6 eV [100, 126–128] für die Wasserstoff K-Kante gilt eigentlich nur für atomaren Wasserstoff [129]. Wasserstoffmoleküle, also zum Beispiel gasförmiger Wasserstoff, haben jedoch eine Ionisationsenergie von 15,4 eV [130]. Darüber hinaus existieren für H₂ noch einige diskrete Energieniveaus (siehe Abbildung 3.7 (b)), auch Lymanbänder genannt [120], unterhalb der Ionisationskante im Bereich von 11,2 eV–14,7 eV. Da diese Niveaus von bisher verfügbaren EELS-Spektrometern nicht aufgelöst werden konnten, zeigt das Referenz-H₂-EELS-Spektrum aus dem EELS-Atlas [125] zunächst einen strukturlosen Peak mit einem Maximum bei etwa 12,5 eV gefolgt von einem schrittweisen Abfall. Zum heutigen Stand gibt es nur wenige Publikationen, die von einer Wasserstoffpräsenz in geschlossenen Gasblasen berichten [100, 131–136]. Bei ihrer Untersuchung von Ga-implantiertem Diamant konnten McKenzie et al. [135] ein deutliches Signal bei 13,8 eV innerhalb geschlossener Blasen messen welches die charakteristische Form der H-Ionisationskante [125] hatte. Die Untersuchung von Deuterium und Helium implantierten Beryllium [136] offenbarte lediglich schwache Schultern an den entsprechenden Stellen im EELS-Signal. Blackmur et al. [100] hatten in ihren mit He- und H-Ionen implantierten Zirconiumproben ein schwaches Signal bei 13,4 eV detektiert, das sich an den Rändern von sphärischen Blasen befand und deswegen als *halo* bezeichnet wurde. Jedoch waren die Autoren sich nicht sicher, ob das Signal tatsächlich vom implantierten Wasserstoff stammt oder durch Oberflächenplasmonen an der Blasen-Matrix Grenzfläche hervorgerufen wurde. Durch den hohen Druck in den Heliumblasen bilden sich in deren direkten Umgebung Zugspannungsfelder in denen Wasserstoff theoretisch gefangen werden könnte [137, 138]. Auf der anderen Seite könnte es durch Chemisorption von Wasserstoff an der Blasen-Matrix-Grenzfläche zur Bildung einer H-haltigen Schicht auf der Oberfläche von Heliumblasen kommen, die entweder in die Blasen oder die Matrix hineinragt [139, 140]. Möglicherweise sind die beobachteten *halos* jedoch nur Plasmonoszillationen von der Blasen-Matrix-Grenzfläche [141]. Mit Hilfe der Drude-Theorie kann der Energiebereich E_S von Oberflächenplasmonen für einen sphärischen Hohlraum in einer Metallmatrix in Abhängigkeit der Drehimpulsquantenzahl l und der Energie des Bulkplasmons E_P abgeschätzt werden [142, 143]:

$$E_S = \frac{E_P}{\left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (16)$$

Dieser nimmt von $E_P/\sqrt{3/2}$ für $l=1$ zu $E_P/\sqrt{2}$ für $l \rightarrow \infty$ ab. Im Falle der Blasen in Zr [100] ergibt sich ein Bereich von 11,7–13,6 eV, der damit exakt im Energiebereich des vermeintlichen Wasserstoff liegt. David et al. [144] hatten bei der Untersuchung von Heliumblasen in Silizium ein Feature bei 12,3–13,3 eV an den Rändern der Blasen auf Oberflächenplasmonen zurückgeführt. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass dieses Signal von Wasserstoff stammt, der in geringen Mengen produktionsbedingt in Si vorhanden ist. Tatsächlich ist in einer späteren Veröffentlichung der gleichen Gruppe [145] eine geöffnete Blase zu sehen, die jedoch keinen *halo* zeigt. Wäre der *halo* tatsächlich ein Oberflächenplasmon gewesen, hätte dieser auch bei der geöffneten Blase sichtbar sein sollen.

Wasserstoff, der mit anderen Elementen chemisch gebunden ist, zeigt normalerweise keine Ionisationskante, da er sein einziges Elektron aufgibt und dem Wirtsmaterial zur Verfügung stellt. In Hydriden lässt sich Wasserstoff allerdings indirekt durch Änderungen des *lowloss* Spektrums nachweisen. Durch die zusätzlichen Elektronen des Wasserstoffs erhöht sich gewöhnlich die Valenzelektronendichte. Dies führt zu einer Verschiebung des Plasmon-Peaks um 1–4 eV zu höheren Energien [102, 146, 147]. Der zweite indirekte Weg ist die Untersuchung der kantennahen Feinstruktur (engl.: electron near edge structure, ELNES) von potentiellen Bindungspartnern im Bereich $0 \leq E - E_{\text{ionisationskante}} \leq 50$ eV (siehe Abbildung 3.5). Die Energieniveaus eines Atoms werden von seiner unmittelbaren Umgebung beeinflusst. Daher können Intensitätsunterschiede im Spektrum beobachtet werden. Änderungen der Kantenform einer metallischen

Matrix können auf eine M-H-Bindungen hindeuten [126]. In der Vergangenheit wurde an Hydroxiden zudem mehrmals versucht einen der O-Kante vorgelagerten Peak auf O-H-Bindungen zurückzuführen [148–150]. Jedoch zeigte sich, dass dieser Peak vermutlich durch die strahlungsinduzierte Freisetzung von O₂ entsteht und kein Nachweis für eine Hydroxidverbindung ist. Damit lässt sich schlussfolgern, dass die direkte Messung von Wasserstoff mittels EELS nach derzeitigem Kenntnisstand nur möglich ist, falls es zur Bildung von H₂-Molekülen kommt.

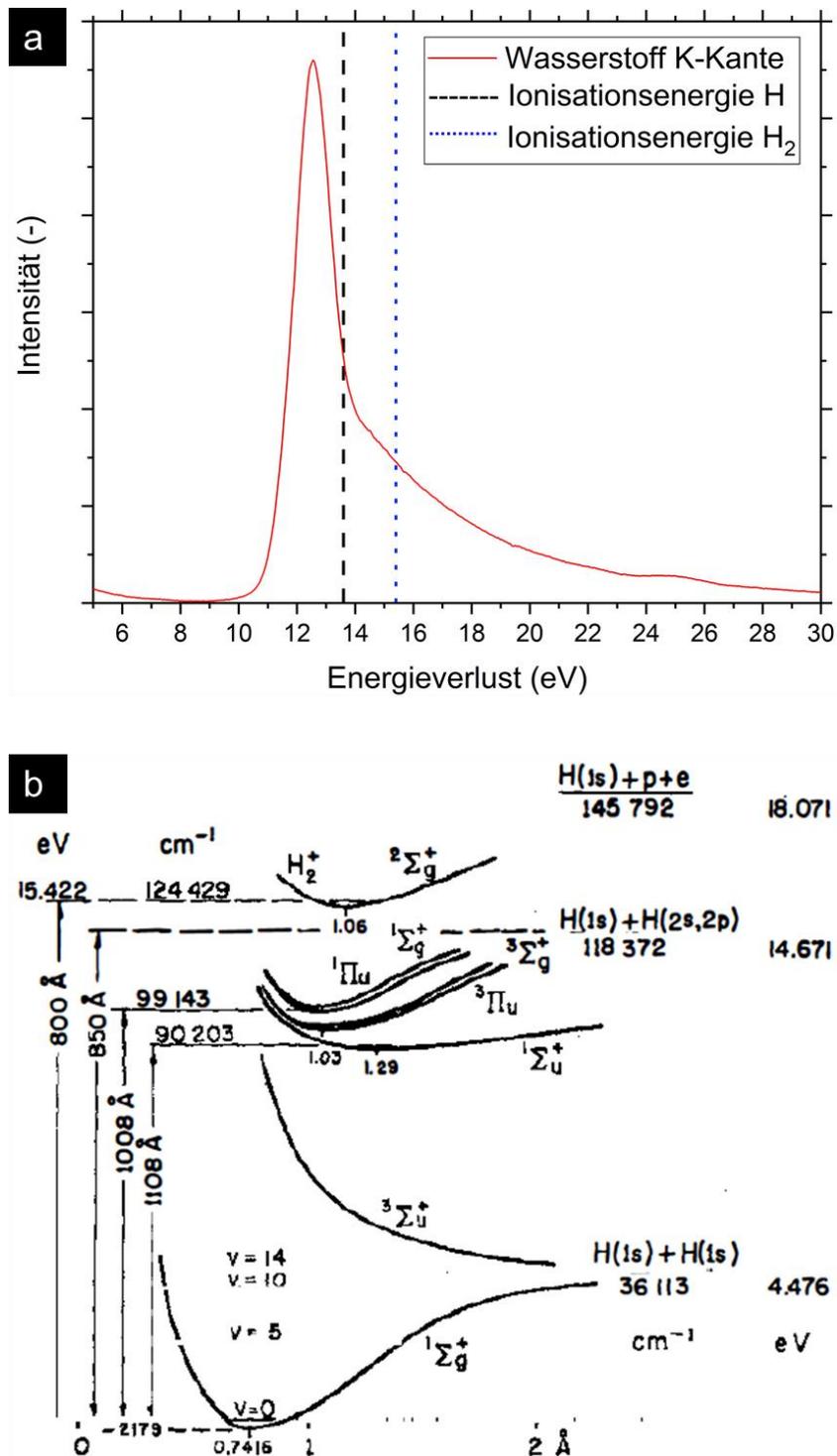


Abbildung 3.7: (a) EELS-Spektrum von gasförmigem Wasserstoff [125] mit eingezeichneten Werten für die Ionisationsenergie von H (13,6 eV) und H₂ (15,4 eV). (b) Potentialkurve für unterschiedliche Anregungszustände des H₂-Moleküls [151]. Bei 4,5 eV kommt es zur Dissoziation, bei 15,4 eV zur Ionisation des H₂-Moleküls.

3.1.3.5 Quantifizierung von Helium und Wasserstoff

Auf Grund der geringen Löslichkeit scheidet sich Helium in Form von nanometergroßen Blasen in Metallen aus. Bereits 1982 wurden erste Anstrengungen unternommen den Heliumgehalt in geschlossenen Blasen mittels Blauverschiebung [152, 153] zu bestimmen. Die Autoren konnten eine Aufwärtsverschiebung des $1s \rightarrow 2p$ -Übergangs im EELS-Spektrum feststellen und leiteten aus der Energieverschiebung ΔE und der Heliumdichte n_{He} einen linearen Zusammenhang her:

$$\Delta E = C n_{\text{He}}, \quad (17)$$

wobei C eine Konstante ist. Die Energieverschiebung wird auf die kurzreichweite Pauli-Abstoßung zwischen den Elektronen von benachbarten Atomen zurückgeführt [154]. Allerdings herrscht in der Literatur eine große Diskrepanz über die Berechnung der Konstante C [58, 59, 153, 155, 156]. Aus diesem Grund wurde von Walsh et al. [59] ein Verfahren vorgestellt, bei dem die Heliumdichte aus der integrierten Intensität des Heliumpeaks zusammen mit einem Wirkungsquerschnitt ermittelt werden kann. Dieses Verfahren kann ebenso dafür verwendet werden um Wasserstoff zu quantifizieren und wird im folgenden Abschnitt genauer dargestellt.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron an der Atomhülle eines Elements gestreut wird, folgt generell einer Poisson-Verteilung [120]. Demnach reduziert sich die ursprüngliche Intensität I_0 des Elektronenstrahls, der auf eine Blase in der Probentiefe t_1 trifft, um $\exp(-t_1/\lambda_m)$ (siehe Abbildung 3.8), wobei λ_m die mittlere freie Weglänge für eine unelastische Streuung in der Matrix ist. Die Intensität des Elektronenstrahls bevor er auf die Blase trifft ist damit

$$I_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\lambda_m}\right). \quad (18)$$

Nachdem der Strahl die He-Blase durchdrungen hat, reduziert sich die Intensität zu

$$I_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\lambda_m}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{He}}}\right), \quad (19)$$

wobei λ_{He} die mittlere freie Weglänge von Elektronen für eine Streuung im He-Gas ist. Diese hängt mit der Heliumdichte n_{He} und dem Wirkungsquerschnitt σ , der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer Streuung ist, zusammen:

$$\sigma n_{\text{He}} = \frac{1}{\lambda_{\text{He}}}. \quad (20)$$

Schließlich ergibt sich die Intensität des ungestreuten Elektronenstrahls nach Durchdringen der Probe, also die Intensität des Zerloss-Peaks im EELS-Spektrum zu

$$I_0 \exp\left(-\frac{(t_1 + t_2)}{\lambda_m}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{He}}}\right). \quad (21)$$

Aus der Differenz der Intensitäten vor und nach der Blase kann die Anzahl der Elektronen, die an den Atomen des Heliumgases gestreut wurden bestimmt werden:

$$I_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\lambda_m}\right) - I_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\lambda_m}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{He}}}\right). \quad (22)$$

Diese Intensität reduziert sich auf dem Wegstück t_2 weiter zu:

$$I_{\text{He}} = I_0 \exp\left(-\frac{(t_1 + t_2)}{\lambda_m}\right) - I_0 \exp\left(-\frac{(t_1 + t_2)}{\lambda_m}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{He}}}\right). \quad (23)$$

Setzt man die Intensität nach der Streuung mit Helium I_{He} und die Zeroloss-Peak Intensität ins Verhältnis, ergibt sich

$$\frac{I_{\text{He}}}{I_{\text{ZLP}}} = \exp\left(\frac{d}{\lambda_{\text{He}}}\right) - 1, \quad (24)$$

was sich zu

$$\frac{I_{\text{He}}}{I_{\text{ZLP}}} = \sigma_{\text{He}} n_{\text{He}} d + O[(\sigma_{\text{He}} n_{\text{He}} d)^2] + \dots \quad (25)$$

entwickeln lässt.

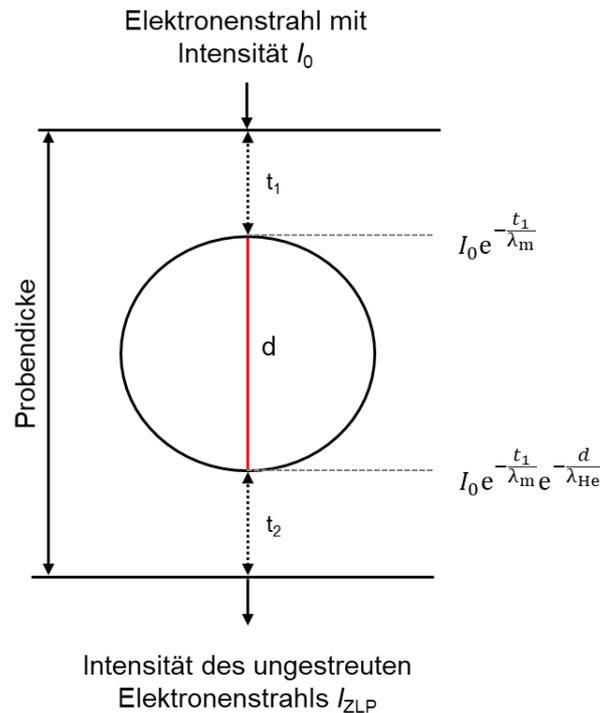


Abbildung 3.8: Intensität des Elektronenstrahls beim Durchstrahlen einer Gasblase. Die Anfangsintensität I_0 wird durch unterschiedliche Streueignisse in der Matrix und der Blase reduziert. [59]

Unter der Annahme, dass für die Probendicke $d_{\text{probe}} \ll \lambda_{\text{He}}$, gilt muss nur der erste Term in Gleichung (25) berücksichtigt werden. Die Heliumdichte in einer Blase mit Durchmesser d lässt sich schließlich mit den integrierten Intensitäten des He $1s \rightarrow 2p$ Peaks I_{He} und des Zeroloss-Peaks I_{ZLP} zusammen mit dem Wirkungsquerschnitt σ_{He} berechnen:

$$n_{\text{He}} = \frac{I_{\text{He}}}{I_{\text{ZLP}}} \frac{1}{d \sigma_{\text{He}}}. \quad (26)$$

Die Bestimmung der Blasengröße in Gleichung (26) kann für sphärische Blasen direkt aus der TEM-Aufnahme erfolgen. Bei facettierten Blasen wird deren räumliche Ausdehnung aus der Differenz der Probendicke in der Matrix t_{probe} und im Blaseninneren, t_{innen} berechnet.

Die lokale Dicke t kann aus dem Verhältnis der Fläche I_{ZLP} unter dem Zeroloss-Peak und der Fläche I_t unter dem gesamten Spektrum bestimmt werden:

$$t = \ln\left(\frac{I_t}{I_{\text{ZLP}}}\right) \lambda_m. \quad (27)$$

Die mittlere freie Weglänge λ_m kann nach Iakoubovskii et al. [157] durch

$$\lambda_m = \frac{200FE_0}{11\rho^{0,3}} \left/ \ln \left\{ \frac{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_E^2 + \delta^2}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_C^2 + \delta^2} \times \frac{\theta_C^2}{\theta_E^2} \right\} \right. \quad (28)$$

berechnet werden, wobei α und β der halbe Konvergenz- und Sammelwinkel sind und jeweils in mrad angegeben werden. Die Konstante $\theta_C = 20$ mrad, $\delta^2 = 1 - \alpha^2 - \beta^2$, ρ die Dichte in g/cm^3 und die Beschleunigungsspannung E_0 des Mikroskops in kV. Der charakteristische Winkel θ_E lässt sich durch

$$\theta_E = \frac{5,5\rho^{0,3}}{FE_0} \quad (29)$$

berechnen, und der relativistische Faktor F ist durch

$$F = \frac{1 + E_0/1022 \text{ keV}}{(1 + E_0/1022 \text{ keV})^2} \quad (30)$$

gegeben. Die so ermittelten Dicken unterliegen einem Fehler von ± 20 %, der primär durch eine ungenaue Bestimmung der mittleren freien Weglänge hervorgerufen wird [158].

Die ermittelte Heliumdichte kann dazu verwendet werden den Druck im Inneren der Gasblasen abzuschätzen. Da das ideale Gasgesetz bei hohen Heliumdichten und damit großen Drücken nicht herangezogen werden kann, ist eine andere Zustandsgleichung notwendig um den in den Blasen vorherrschenden Druck zu berechnen. Die semi-empirische Zustandsgleichung von Trinkaus [57] wurde in der Literatur bereits etabliert [58, 99] und findet daher auch in dieser Arbeit Anwendung. Der Druck P im Blaseninneren ist als Funktion der Heliumdichte n_{He} in $\text{Atome}/\text{\AA}^3$ und der Temperatur T in Kelvin gegeben.

$$P = 0.0138062nT \left[(1 - vn)(1 + vn - 2v^2n^2) + n \left(\frac{170}{T^{1/3}} - \frac{1750}{T} \right) (1 - vn)^2 + 0.1225(3 - 2vn)v^3n^2T^{0.555} - 50(1 - vn)v^2n^2 \right] \quad (31)$$

Der Koeffizient v ist durch

$$v = \frac{56}{T^{1/4}} \exp \left(-0.145T^{1/4} \right) \quad (32)$$

definiert.

3.1.3.6 Durchführung der EELS-Messungen

Bei EELS-Messungen kommt es mit zunehmender Probendicke zu einer ungewünschten Mehrfachstreuung der Elektronen. Im *lowloss* führt dies zu mehreren Plasmon-Peaks, im *highloss* zu einem Anstieg der Untergrundintensität, folglich einem Verschmieren der Kanten. Für ein qualitativ hochwertiges Signal sollte die EELS-Proben daher möglichst dünn sein. Für die Untersuchungen der Blasen in dieser Arbeit mussten die Proben aber auch noch eine ausreichende Dicke aufweisen damit genügend geschlossene Blasen vorhanden waren. In der Praxis war dies bei einer Dicke von 120–150 nm der Fall. Ein Teil der EELS-Messungen wurde monochromiert durchgeführt, wodurch Berylliumproben zum ersten Mal überhaupt mit einer Energieauflösung von $\geq 0,17$ eV untersucht werden konnten.

Da die in Kapitel 2.4 vorgestellten DFT-Berechnungen [84], sowie erste EELS-Analysen der Blasen [159] eine starke Affinität von Wasserstoff zu den (0001)-Berylliumoberflächen aufgezeigt haben, wurden die Proben vor den EELS-Messungen zunächst relativ zu ihrer c-Achse ausgerichtet, sodass diese parallel zur Probenoberfläche war. Anschließend wurden DualEELS *spectrum images* aufgenommen. Somit konnten sowohl der *lowloss* (He und H K-Kanten) als auch der *highloss* (Beryllium K-Kante) an jedem Pixel gleichzeitig aufgenommen werden. Da die He- (21,2 eV) und H-Kanten (13,6 eV) in der unmittelbaren Umgebung des Be-Plasmons (18,7 eV) liegen, ist die Quantifizierung der beiden Elemente nicht unmittelbar durch die in Kapitel 3.1.3.2 beschriebene Fensterintegration möglich. Aus diesem Grund wurde im Rahmen

dieser Arbeit eine eigene Routine entwickelt, um die He- und Wasserstoffsignal zu extrahieren. Zur Bearbeitung der Daten wurde das Python Paket Hyperspy [160] Version 1.5.3 in der Distribution Anaconda 3 [161] verwendet. Zunächst wurden die Rohdaten der *spectrum images* anhand des Zero-loss-Peaks ausgerichtet und anschließend mittels PCA gefiltert. Ein exemplarisches *lowloss* Spektrum vor und nach der PCA ist in Abbildung A 14 dargestellt. Der Anteil an mehrfachgestreuten Elektronen wurde durch Entfaltung mittels Fourier-Log entfernt. Anschließend wurde von jedem Spektrum ein gemittelt Matrixspektrum aus einem 10 x 10 Pixel großem Fenster abgezogen um den Berylliumanteil aus dem Spektrum zu entfernen. Das resultierende Spektrum wurde dann mit mehreren Gaus-Peaks angefitet, um die He und Wasserstoff K-Kanten zu extrahieren. Die räumliche Ausdehnung der Blasen wurde mittels *log-ratio* Methode (siehe Kapitel 3.1.3.5) im EELS bestimmt. Die Wirkungsquerschnitte wurden für Helium und Wasserstoff für die jeweils vorliegenden experimentellen Bedingungen auf Basis des Wasserstoff-Modells mit dem Programm sigmak3 [120] berechnet.

Zur Auswertung der Berylliumkante wurde das ausgerichtete *highloss* Signal ebenfalls mittels PCA gefiltert. Anschließend wurde der exponentiell abfallende Untergrund abgezogen und die Mehrfachstreuung mittels Fourier-Ratio entfernt. Der Wirkungsquerschnitt wurde in Gatans DigitalMicrograph nach dem Hartree-Slater Modell berechnet.

3.1.4 In-situ TEM

Um das Verhalten der Helium-Wasserstoffblasen während eines kontrolliertem Aufheizens der Proben zu beobachten, wurden in-situ TEM-Messungen durchgeführt. Das Ziel war es zum einen zu sehen, ob und wie sich die Morphologie der Blasen mit der Temperatur ändert. Zum anderen sollte das Temperaturverhalten, insbesondere von Wasserstoff, untersucht werden. Dafür wurden TEM-Lamellen auf Nano-Chips der Firma DENS Solutions (siehe Abbildung 3.9) präpariert und mit dem *wildfire* Heizhalter [162] in-situ im TEM mit unterschiedlichen Temperaturstufen aufgeheizt.

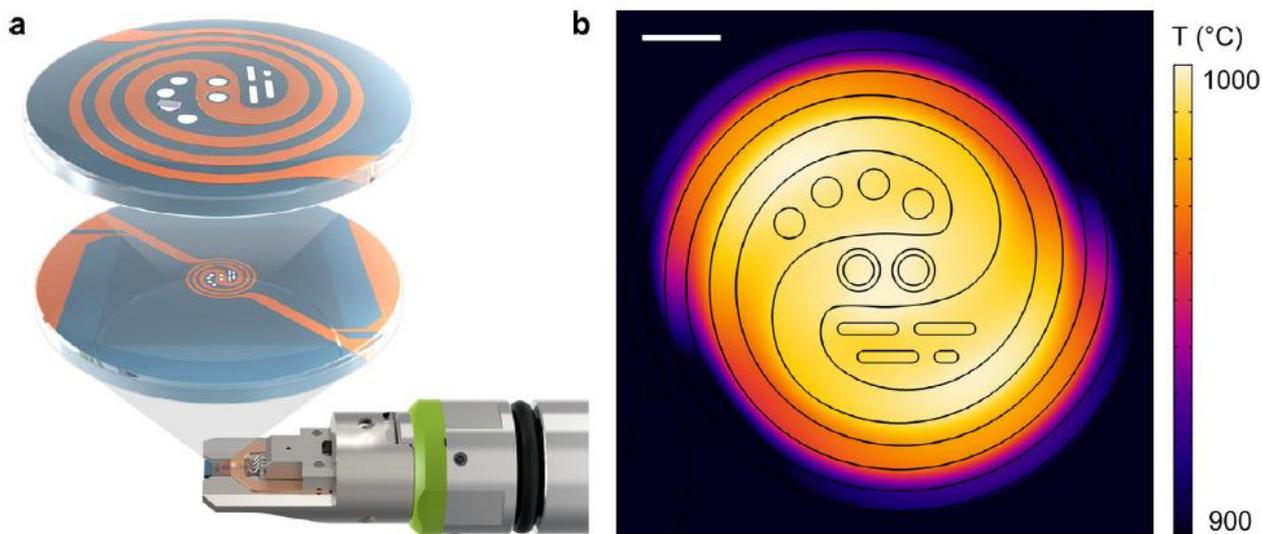


Abbildung 3.9: (a) Übersicht über den DENS Solutions *wildfire* Heizhalter. Die TEM-Lamellen werden in der Mitte des Mikroheizers auf den Öffnungen platziert. Der Nanochip wird in einem dafür konzipierten Halter mit vier Nadeln befestigt, die Strom und Widerstand messen. (b) Simulierte Temperaturverteilung über dem Nanochip bei 1000°C. [162]

Die Nanochips sind derart konzipiert, dass dieser durch vier Nadeln am Halter kontaktiert wird. An zwei Kontakten wird ein Strom durch die Probe geschickt, der zum instantanen Aufheizen der Probe auf die gewünschte Temperatur führt, während die anderen beiden Kontakte zur Widerstandsmessung dienen. Diese Vierleitermessung ermöglicht eine Temperaturgenauigkeit im mK-Bereich im kompletten Messbereich des Nanochips. Darüber hinaus kann durch das Chip-Design eine Driftrate von unter 0,5 nm/min

gewährleistet werden, wodurch die Aufnahme von hochaufgelösten Datensätzen auch bei erhöhten Temperaturen möglich ist. Um eine zusätzliche Hitzeeinwirkung durch den Elektronenstrahl möglichst gering zu halten, sollten die Belichtungs- und Pixelzeiten so gewählt werden, dass das Signal-Rausch-Verhältnis gerade groß genug ist. Diese Parameter wurden für jede Messung aufs Neue individuell bestimmt.

3.2 Modellierung der blasenverarmten Zone

Um die Entwicklung der blasenverarmten Zonen entlang der Korngrenzen während der Bestrahlung zu beschreiben (siehe 2.2.1), wurde ein vereinfachtes Modell auf Basis der klassischen Ratengleichungen [44] entwickelt. Das Ziel dieses Modells ist es, die Änderung der Punktdefektkonzentrationen auf Grund der Bestrahlung zu bestimmen, um daraus Rückschlüsse auf die Entwicklung der DZs zu ziehen. Für das Modell wurden die folgenden Annahmen getroffen:

- (1) In der unmittelbaren Umgebung der Korngrenzen sind Blasen die einzig relevanten Senken, beziehungsweise haben sie die größte Senkenwirkung.
- (2) Der Einfluss von Helium auf die Blasenentwicklung wird vernachlässigt, da Helium nur für die Blasen nucleation von Bedeutung ist, jedoch für das Blasenwachstum keine Rolle spielt.
- (3) Die Blasen haben sich bereits gebildet und es findet keine neue Nucleation statt.
- (4) Für die Diffusion von Zwischengitteratomen und Leerstellen in Beryllium wird ein gemittelter Diffusionskoeffizient verwendet, um die anisotropen Diffusionsbarrieren zu berücksichtigen.

3.2.1 Grundgleichungen

Die Änderung der Punktdefektkonzentration lässt sich mit Hilfe der folgenden Ratengleichungen beschreiben:

$$\frac{dC_v}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v - K_{is}C_sC_v, \quad (33)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v - K_{vs}C_sC_i. \quad (34)$$

Dabei sind C_i und C_v jeweils die Konzentration an Zwischengitteratomen und Leerstellen. K_0 ist die Defektproduktionsrate während der Bestrahlung. K_{iv} ist der Rekombinationsfaktor, welcher die spontane Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen berücksichtigt und sich mit Hilfe des atomaren Volumens Ω und den gemittelten Diffusionskoeffizient D_i und D_v für Zwischengitteratome und Leerstellen, sowie dem Interaktionsradius r_{iv} gemäß Gleichung (37) berechnen lässt:

$$K_{iv} = \frac{4\pi r_{iv}(D_i + D_v)}{\Omega}. \quad (35)$$

Der Interaktionsradius r_{iv} kann mit Hilfe von Gleichung (37) berechnet werden, wobei r_a und r_c die Größen der spontanen Rekombinationszonen entlang der jeweiligen Gitterrichtung sind und sich zu $r_a = 8,0 \times 10^{-10}$ m und $r_c = 5,0 \times 10^{-10}$ m ergeben [83].

$$\text{Volumen} = \frac{4\pi}{3} r_a^2 r_c \quad (36)$$

$$r_{iv} = \sqrt[3]{\text{Volumen} \frac{3}{4\pi}} \quad (37)$$

Der Verlust an Punktdefekten zu Senken kann mit Hilfe einer Senkenstärke k_{xs}^2 berechnet werden, sodass gilt:

$$k_{is}^2 = \frac{K_{is} C_s}{D_i}, \quad k_{vs}^2 = \frac{K_{vs} C_s}{D_v}. \quad (38)$$

Für die Senkenstärken der Blasen wurden modellierte Werte aus [163] verwendet. Die Senkdichte C_s ist hier durch die Blasendichte bestimmt. Alle notwendigen Parameter zur Lösung von Gleichungen (33) und (34) sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Übersicht der verwendeten Parameter für die Ratengleichungen.

Parameter	Wert			Einheit
	378 °C	478 °C	600 °C	
Leerstellekonzentration thermisch	$7,7 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$	-
Zwischengitteratomkonzentration thermisch	$8,46 \times 10^{-33}$	$1,4 \times 10^{-28}$	$5,7 \times 10^{-25}$	-
Defektproduktionsrate	$1,91 \times 10^{-7}$	$2,69 \times 10^{-7}$	$3,36 \times 10^{-7}$	s ⁻¹
Rekombinationsparameter	$9,0 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{14}$	s ⁻¹
Senkenstärke Blasenensemble SIA	$4,6 \times 10^{15}$	$3,9 \times 10^{15}$	$2,26 \times 10^{16}$	m ⁻³
Senkenstärke Blasenensemble Leerstellen	$4,6 \times 10^{15}$	$3,8 \times 10^{15}$	$2,15 \times 10^{16}$	m ⁻³
Diffusionskoeffizient Leerstellen	$1,73 \times 10^{-12}$	$9,4 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-11}$	m ² s ⁻¹
Diffusionskoeffizient Zwischengitteratome	$8,3 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$	m ² s ⁻¹

3.2.2 Bestimmung der Größe der blasenverarmten Zone

Korngrenzen sind starke Senken für Punktdefekte. Durch die Diffusionskinetik von Leerstellen und Zwischengitteratomen ist deren Konzentration in der unmittelbaren Umgebung von Korngrenzen geringer als im Korninneren und ein Konzentrationsgradient entsteht. Unterschreitet die Leerstellenkonzentration C_v die kritische Konzentration $C_{krit.}$, bilden sich keine Blasen um die Korngrenze und eine blasenverarmte Zone entsteht [164–166]. Auf der anderen Seite sorgt ein Überfluss an Zwischengitteratomen entlang der Korngrenze dafür, dass sich diese verbreitert und damit ihre Position ändert. Dies beeinflusst die Größe der DZ. Die Bildung der DZ infolge der Punktdefektflüsse zur Korngrenze ist in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt.

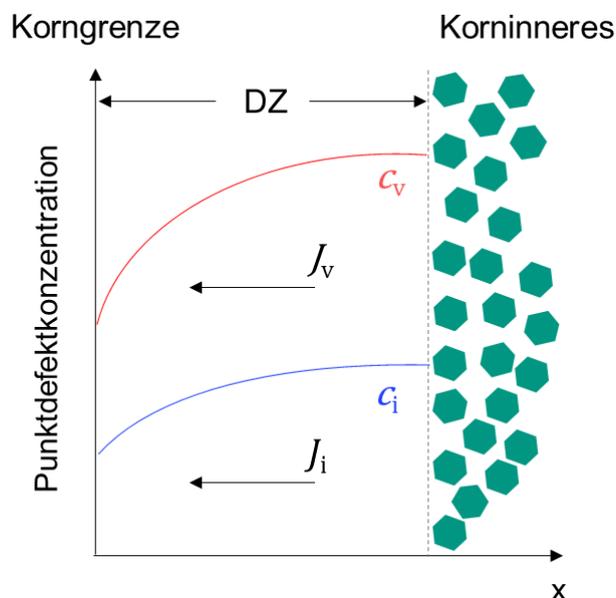


Abbildung 3.10: Bildung einer blasenverarmten Zone (DZ) in Folge von Leerstellen (J_v)- und Zwischengitteratomflüssen (J_i) zur Korngrenze.

Um die Änderung der Korngrenzposition in Folge der Konzentrationsgradienten in der Nähe der Korngrenzen abzuschätzen, muss zunächst der Fluss von Leerstellen und Zwischengitteratomen zur Grenzfläche bestimmt werden. Der Fluss J einer Spezies ist durch

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (39)$$

gegeben.

Durch den Transport von Punktdefekten zur Korngrenze kommt es zu einer Volumenänderung und die KG-Position kann sich ändern. Die Positionsänderung hängt davon ab, ob der Fluss von Leerstellen J_v oder Zwischengitteratomen J_i dominiert. Der totale Fluss J_{total} von Leerstellen und Zwischengitteratomen zur Korngrenze kann dann als

$$J_{\text{total}} = J_i - J_v = -\frac{D_i C_i^{\text{max}}}{dx} + \frac{D_v (C_v^{\text{max}} - C_v^{\text{eq}})}{dx} \quad (40)$$

ausgedrückt werden, wobei die Konzentration von Leerstellen und Zwischengitteratomen an der KG die thermische Gleichgewichtskonzentration C^{eq} ist. Für Zwischengitteratome ist an der Korngrenze $C_i^{\text{eq}} = 0$, für Leerstellen gilt in Abhängigkeit von der Temperatur T , $C_v^{\text{eq}} = \exp\left(\frac{-E_v^f}{k_B T}\right)$. Die Leerstellenbildungsenergie E_v^f beträgt in Beryllium 0,8 eV [167], die Boltzmann-Konstante k_B $8,617 \times 10^{15}$ eV/K. C_i^{max} und C_v^{max} sind die maximalen Punktdefektkonzentrationen im Korninneren infolge der Bestrahlung. Für die zeitliche Entwicklung der jeweiligen Punktdefektkonzentrationen gilt:

$$\frac{dC}{dt} = -\nabla J = -\frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right) \quad (41)$$

Die Erhaltung des Volumens über die Zeit impliziert

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{dC_i}{dt} - \frac{dC_v}{dt} \right) \Omega = S \frac{dx}{dt}, \quad (42)$$

sodass sich die Volumenänderung in Folge der unterschiedlichen Punktdefektflüsse durch Integration von ∇J_{total} über das gesamte Volumen ergibt. Es gilt:

$$\frac{dV}{dt} = S \frac{dx}{dt} = -S \Omega (D_v (C_v^{\text{max}} - C_v^{\text{eq}}) - D_i C_i^{\text{max}}) \frac{1}{dx} \quad (43)$$

Hier steht S für die räumlichen y - und z -Koordinaten. Ω ist das Volumen eines Berylliumatoms. Durch Umstellen von Gleichung (43) ergibt sich schließlich die Änderung der KG-Position x_c aufgrund des Konzentrationsgradienten der Punktdefekte.

$$x_c = \sqrt{2\Omega (D_v (C_v^{\text{max}} - C_v^{\text{eq}}) - D_i C_i^{\text{max}}) t} \quad (44)$$

t ist die gesamte Bestrahlungszeit während der HIDOBE-02-Kampagne. Darüber hinaus kann laut [168] die Größe der DZ in Folge der verringerten Punktdefektkonzentration um die KG, x_D , folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$x_D = \left(\frac{D_v}{4K_0 \mu_{iv}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (45)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Diffusion von Zwischengitteratomen und Leerstellen zu den Korngrenzen gleich groß ist, sodass $D_v (C_v - C_{v0}) = D_i (C_i - C_{i0})$ gilt, wobei C_{v0} und C_{i0} die Leerstellen und SIA Gleichgewichtskonzentrationen sind. Darüber hinaus wird vorausgesetzt, dass die Blasenkonzentration, nicht jedoch die Blasengröße, die Punktdefektkonzentration maßgeblich beeinflusst. Der Koeffizient μ_{iv} ist als Quotient aus K_{iv} und D_v gegeben. Die gesamte Größe der DZ ergibt sich dann zu

$$x_{\text{DZ}} = x_c + x_D. \quad (46)$$

4 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse, sowie der Modellierung der blasenverarmten Zonen präsentiert. Die ersten beiden Abschnitte beschäftigten sich mit der systematischen STEM-Analyse der unbestrahlten und bestrahlten *constrained* 1 mm Berylliumproben aus dem HIDOBE-02-Programm. Der Schwerpunkt liegt dabei zunächst auf den EDX-Untersuchungen von Ausscheidungen und Segregationen, sowie der qualitativen und quantitativen Auswertung der Blasenverteilung, sowohl im Korninneren als auch an und um Korngrenzen. Im weiteren Verlauf werden dann die Ergebnisse der EELS-Analysen präsentiert. Dabei wird zunächst grundsätzlich die Helium- und Wasserstoffverteilung innerhalb von Blasen im Korninneren betrachtet. Im weiteren Verlauf werden dann die Ergebnisse der HREELS-Messungen und in-situ-Heizversuche präsentiert und das Beryllium-Wasserstoff Verhalten genauer analysiert. Anschließend wird aufgezeigt, dass sich Helium und Wasserstoff auch innerhalb von Blasen, die sich entlang von Korngrenzen und an Ausscheidungen gebildet haben, nachweisen lassen. Der Ergebnisteil schließt mit den Resultaten der Modellierung der blasenverarmten Zone.

4.1 Mikrostrukturanalyse der Berylliumproben

4.1.1 Anlieferungszustand

Die typische Mikrostruktur der 1 mm Berylliumkugeln im Anlieferungszustand ist in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 dargestellt. Innerhalb der Körner lassen sich immer wieder linienhaft angeordnete Ausscheidungen (siehe Abbildung 4.1) beobachten, die sich allem Anschein nach entlang von Versetzungslinien gebildet haben und aus den Hauptverunreinigungen (siehe Tabelle 3.2) bestehen. In aller Regel haben sich Fe-Al-Si sowie Si-Cr-Mn-Mg Phasen gebildet. Darüber hinaus konnten an einigen Stellen auch „freie“ Ausscheidungen (siehe Abbildung 4.2) beobachtet werden, die eine Größe zwischen 10-50 nm aufwiesen. Diese zeigten oftmals eine komplexe, mehrphasige Zusammensetzung aus mehreren Elementen, wobei Fe und Al in aller Regel die Hauptbestandteile waren. Um den genauen Aufbau der Ausscheidungen weiter zu untersuchen, wurde mit den EDX-Daten aus Abbildung 4.2 eine ICA durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Wie aus Abbildung 4.3 (a) ersichtlich wird, decken die ersten 6 Hauptkomponenten den Großteil der gesamten Varianz ab. Die einzelnen Komponenten sind in Abbildung 4.3 (b) dargestellt, deren jeweilige Verteilung in Abbildung 4.3 (c). Komponente 1 zeigt (Ga, Cu, O)-Verunreinigungen auf der Probenoberfläche, die in Folge der Probenpräparation entstanden sind. Der Hauptteil der Ausscheidungen > 40 nm waren quaternäre Fe-Al-Mn-Cr-Verbindungen (IC2). Daran angelagert waren reines Fe (IC3) oder Si (IC4). Magnesium war, wie hier zu sehen ist (IC5), immer wieder mit Al gebunden. IC6 beinhaltet keinerlei nennenswerte Information und ist daher vermutlich auf Detektorrauschen zurückzuführen.

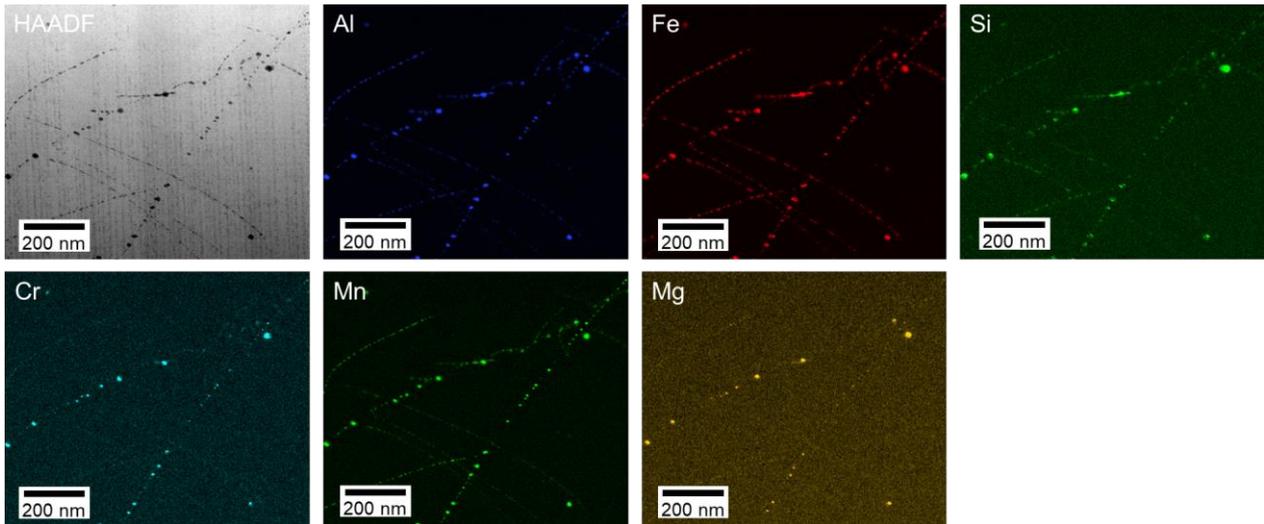


Abbildung 4.1: HAADF und EDX-Elementverteilungen für die Hauptverunreinigungen (siehe Tabelle 3.2) in unbestrahltem Beryllium.

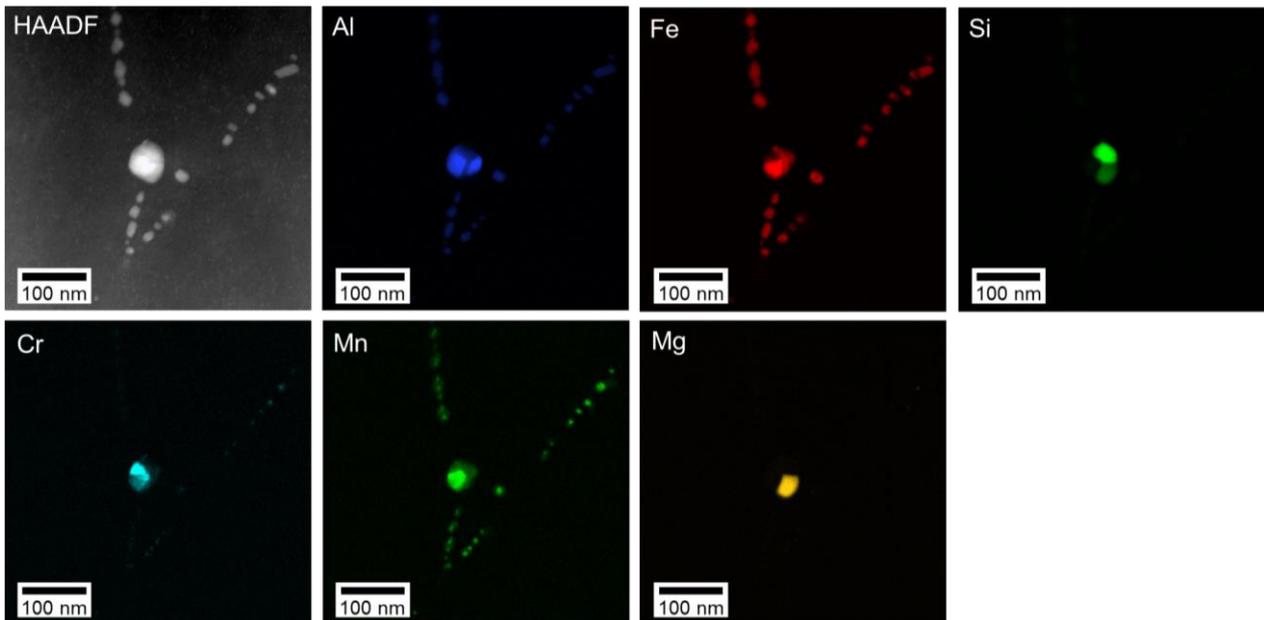


Abbildung 4.2: Hochaufgelöstes HAADF und EDX-Elementverteilungen der Hauptverunreinigungen (siehe Tabelle 3.2) in mehreren nanoskaligen Ausscheidungen in unbestrahltem Beryllium.

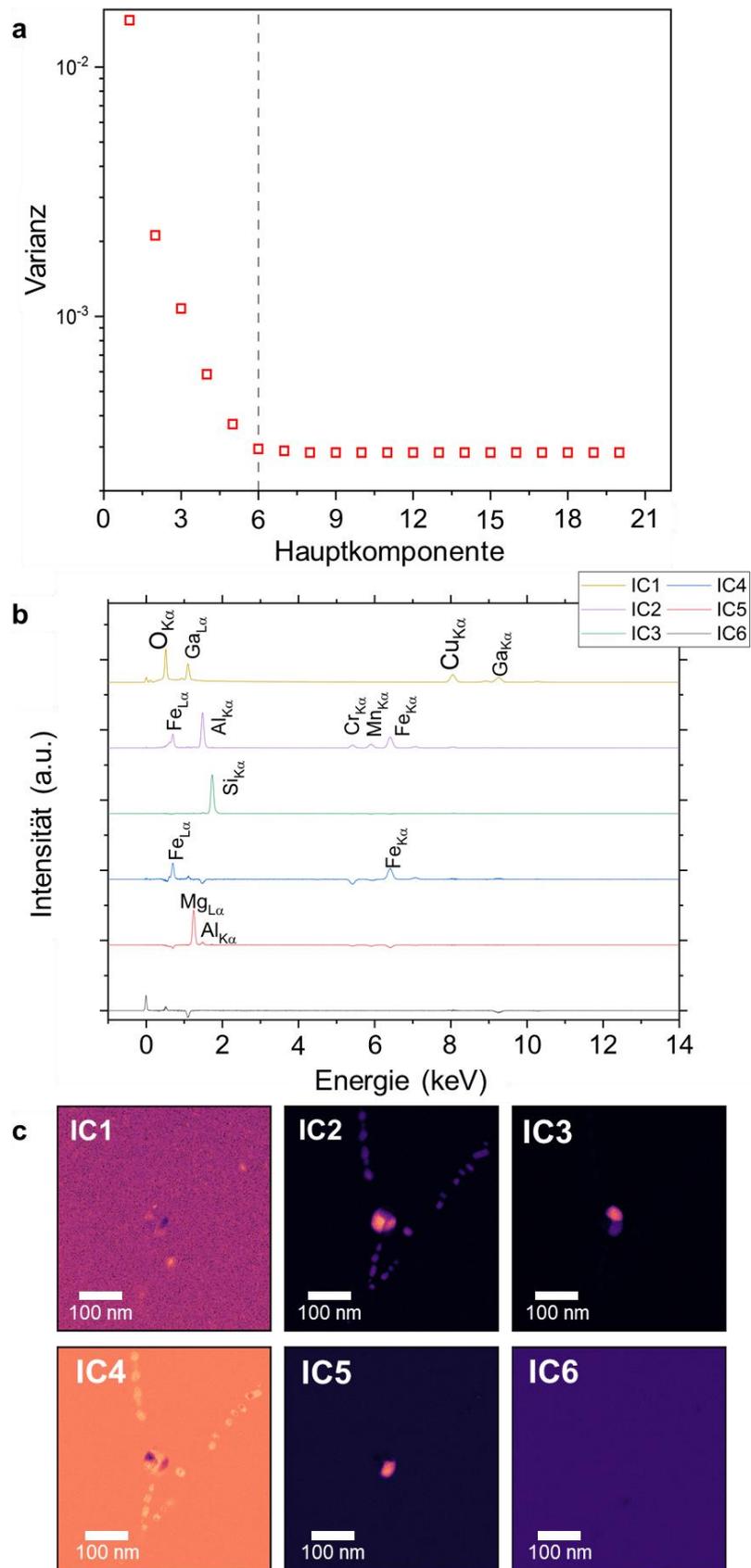


Abbildung 4.3: PCA- und ICA-Analyse einer STEM-EDX-Aufnahme der unbestrahlten Berylliumproben. (siehe Abbildung 4.2). (a) Scree-Plot der ersten 20 Hauptkomponenten. (b) Ergebnis der ICA mit den ersten sechs Hauptkomponenten (c) ICA-Verteilungsmaps die den komplexen Aufbau der Ausscheidungen verdeutlichen.

4.1.2 Nach Bestrahlung bei 387 °C

Abbildung 4.5 zeigt die Be-Mikrostruktur nach der Bestrahlung bei 387 °C. Im Korninneren haben sich zahlreiche homogen verteilte Blasen gebildet. Ebenso ist es zur Blasenbildung entlang der Korngrenzen gekommen.

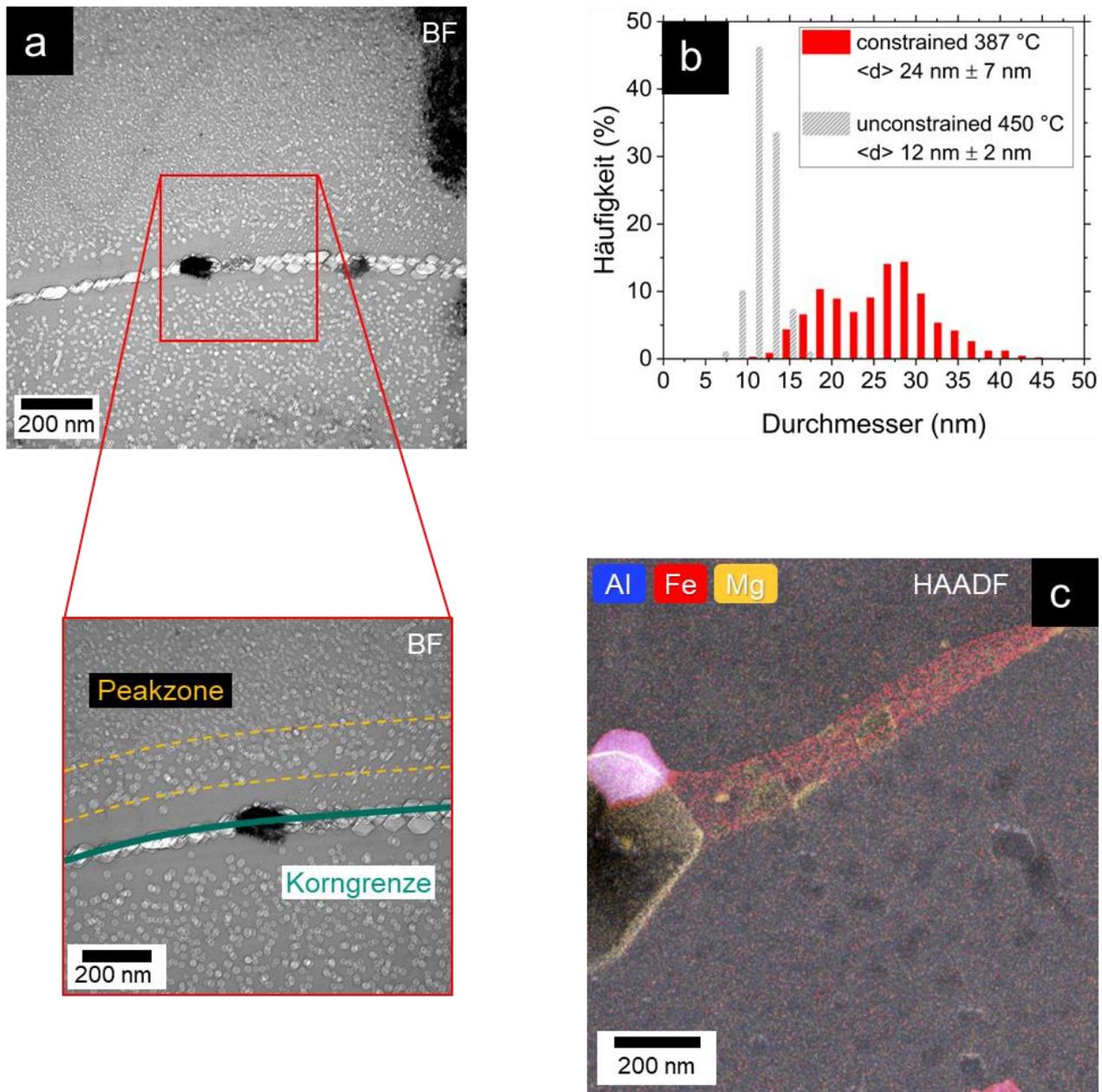


Abbildung 4.4: (a) Beryllium-Mikrostruktur nach der Bestrahlung bei 387 °C, (b) Blasengrößenverteilung, (c) Segregation von Fe und Mg entlang einer Korngrenze. [169]

Analog zu früheren Untersuchungen [51, 61] weisen die Blasen der hier untersuchten Proben nahezu ausschließlich und bei allen Temperaturen die Form eines hexagonalen Prismas auf. In Abbildung 4.5 (b) und (c) ist jeweils der Blick auf die prismatischen beziehungsweise basalen Ebenen der Blasen zu sehen. Bei 387 °C haben die Blasen einen durchschnittlichen Durchmesser von 24 nm. Im Vergleich zu den *unconstrained* Proben, die bei ähnlicher Temperatur bestrahlt worden sind, ist der Blasendurchmesser doppelt so groß (siehe Abbildung 4.5 (b)). Darüber hinaus zeigt die Blasengröße hier eine bimodale Verteilung während die Blasen der *unconstrained* Proben unimodal verteilt sind. Die Blasendichte bei dieser

Temperatur beträgt $4,46 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. An einigen wenigen Stellen konnten Bereiche ausgemacht werden, die eine vergleichsweise geringe Blasendichte von $4,62 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, dafür aber erhöhte Blasendurchmesser von bis zu 130 nm aufgewiesen haben (siehe Abbildung A 1). Die Ursache für diese lokalen Unterschiede konnte nicht geklärt werden. In unmittelbarer Umgebung der Korngrenzen haben sich blasenverarmte Zonen mit keinen oder nur sehr wenigen Blasen gebildet (siehe Abbildung 4.5 (a)). Die Größe dieser DZs war bei dieser Temperatur für alle Körner mit derselben Korngrenze gleich groß und lag zwischen 50-380 nm. Unmittelbar nach der DZ hat sich eine Peakzone gebildet, in der im Vergleich zum Korninneren relativ große Blasen beobachtet werden konnten. An einige Stellen waren vereinzelt immer wieder Ausscheidungen und Segregationen entlang der Korngrenzen (siehe Abbildung 4.5 (c)), aber auch im Korninneren zu beobachten. Bei dieser Temperatur konnten vornehmlich Fe und Al im Verhältnis (at%) von $\approx 1:1$, manchmal aber auch Mg-, Mn-, Si- und Cr-Ausscheidungen detektiert werden. Auf Korngrenzen waren diese bis zu 100 nm groß, im Korninneren mit 5-45 nm deutlich kleiner. In allen Fällen haben sich 5-15 nm große Blasen auf den Ausscheidungen gebildet (siehe Abbildung 4.6 und Abbildung A 2). Interessanterweise waren sowohl die Blasen auf den Abscheidungen als auch die frei in der Matrix vorliegenden mit Al und Si dekoriert.

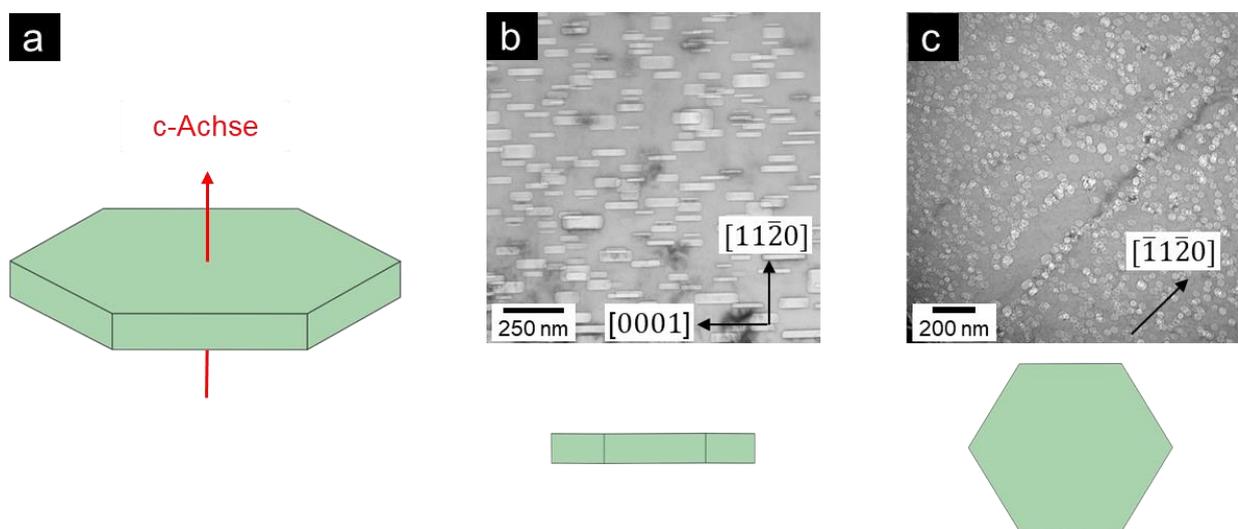


Abbildung 4.5: (a) Modell der Blasenform in Beryllium, (b) Blick auf die prismatischen Flächen der Blasen, (c) Blick auf die hexagonalen Basalflächen der Blasen. In Anlehnung an [169].

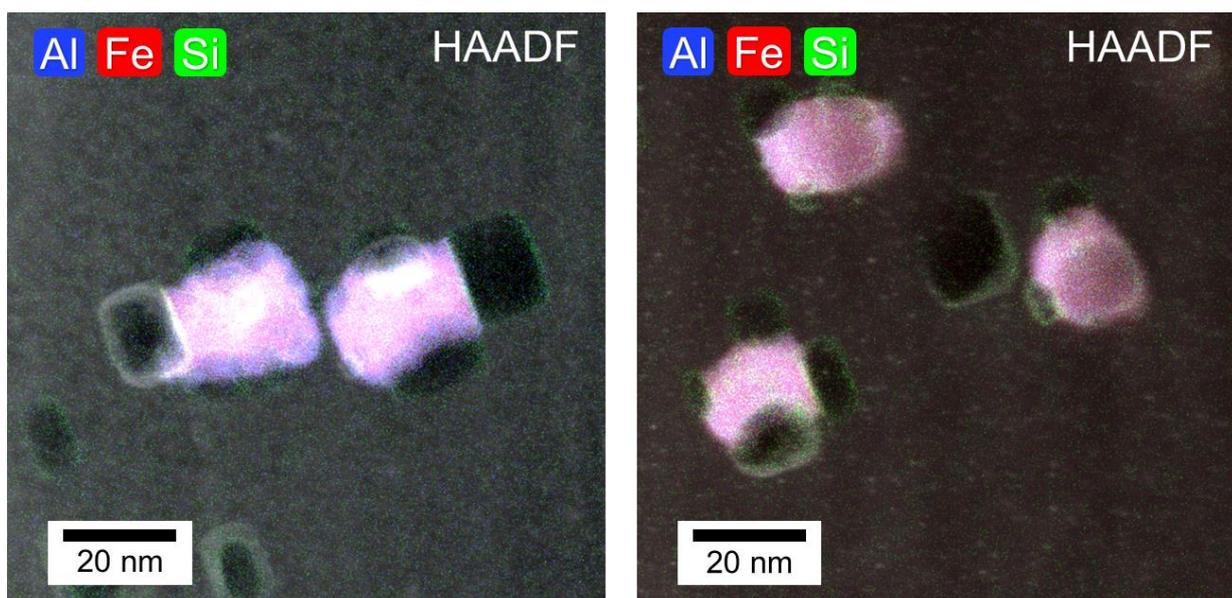


Abbildung 4.6: Al-Fe-Be-Ausscheidungen mit Blasen an der Oberfläche nach Bestrahlung bei 387 °C. Die Blasenränder sind mit Al und Si dekoriert.

4.1.3 Nach Bestrahlung bei 487 °C

Die Proben nach der Bestrahlung bei 487 °C offenbaren ein anderes Bild als es noch bei 387 °C der Fall war. Zwar haben sich gleichermaßen wie bei der niedrigeren Temperatur DZs um die Korngrenzen herum gebildet, allerdings waren diese jetzt nicht mehr auf beiden Seiten der Korngrenze gleich groß. Stattdessen war die räumliche Ausdehnung der bis 580 nm großen DZs jetzt stark unterschiedlich (siehe Abbildung 4.7 (a)). Darüber hinaus konnte ein starker Anstieg der Ausscheidungsanzahl festgestellt werden. Der größte Teil davon war entlang von Versetzungslinien angeordnet und bestand überwiegend aus der Fe-Al angereicherten Phase (siehe Abbildung 4.7 (c)) mit einem Fe:Al-Verhältnis (at %) von $\approx 1:1$. Abbildung 4.7 (c) zeigt die periodische Anordnung von linienförmig angeordneten Ausscheidungen, die sich wahrscheinlich auf Versetzungslinien gebildet haben, die eine Kleinwinkelkorngrenze aufbauen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Rahmen dieser Arbeit Versetzungslinien nie direkt beobachtet werden konnten, da sich immer Ausscheidungen an ihnen angelagert haben. Im Korninneren waren dann sowohl kleinere Ausscheidungen mit einer Größe von 10–25 nm als auch größere Ausscheidungen von bis zu 450 nm zu sehen. Insbesondere die Größeren waren komplexe, mehrphasige Ausscheidungen mit einer Vielzahl von Elementen und einem schalenartigen Aufbau (siehe Abbildung 4.8). Wie schon bei 387 °C waren auch hier alle Ausscheidungen mit Blasen dekoriert. Die Blasen ihrerseits wiederum zeigten an den Rändern Anreicherungen von Al, Si und stellenweise auch Mg. Letzteres konnte sowohl für Blasen auf Ausscheidungen als auch für Blasen in der Matrix festgestellt werden.

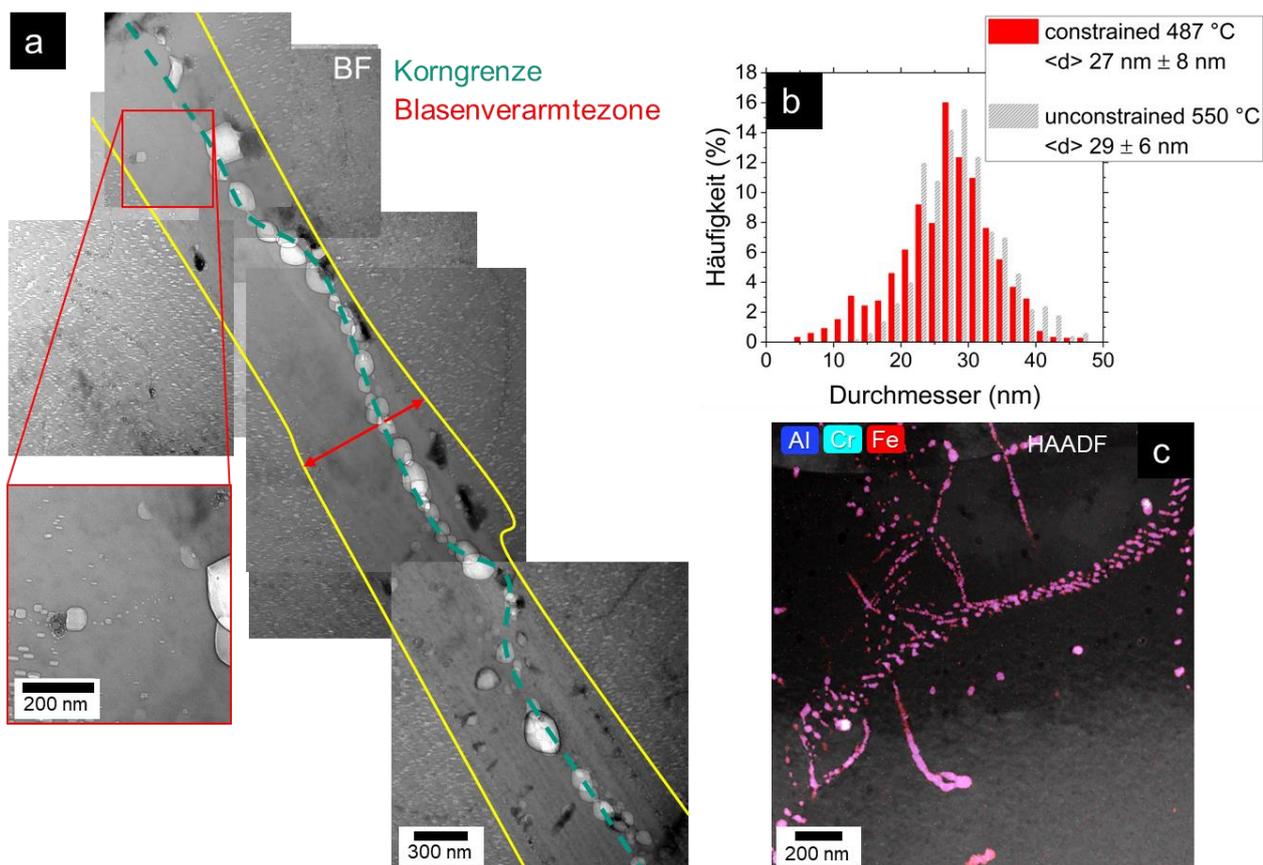


Abbildung 4.7:(a) Beryllium-Mikrostruktur nach der Bestrahlung bei 487 °C (b) Blasengrößenverteilung, (c) Kleinwinkelkorngrenze, die durch die periodische Aneinanderreihung von Versetzungen, welche mit Fe-Al-Ausscheidungen besetzt sind, aufgebaut ist. [169]

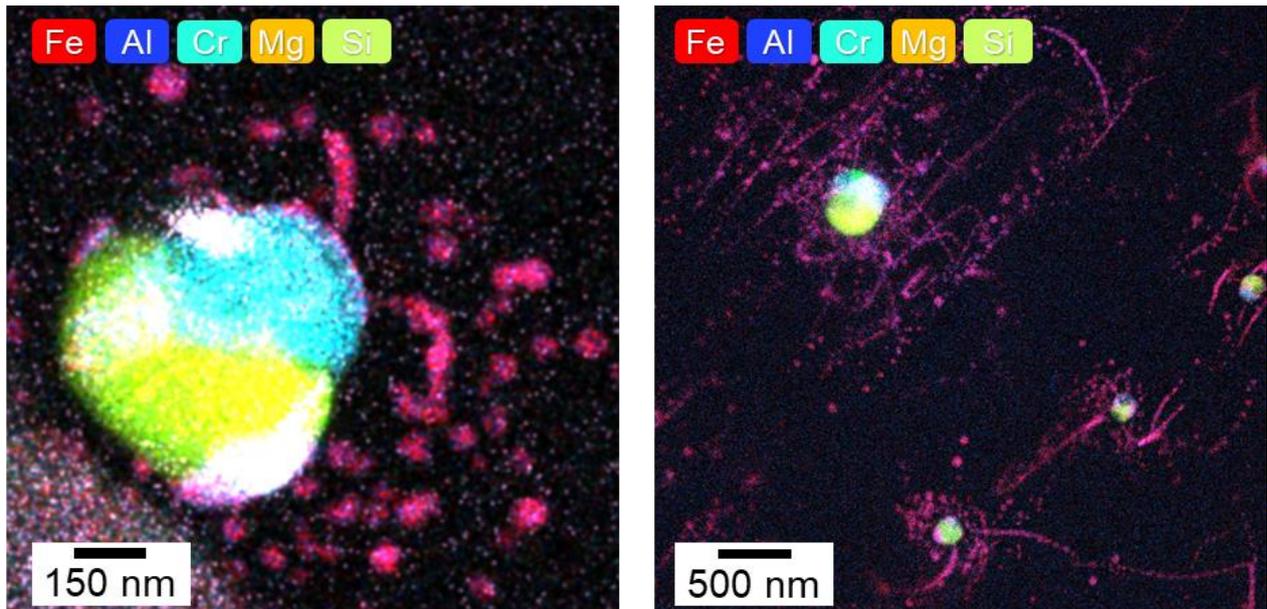


Abbildung 4.8: Ausscheidungen in Beryllium nach der Bestrahlung bei 487 °C. Ein Großteil der kleineren Ausscheidung mit Durchmesser > 50 nm ist an Versetzungslinien angeheftet, die wiederum von großen Ausscheidungen gepinnt werden. [169]

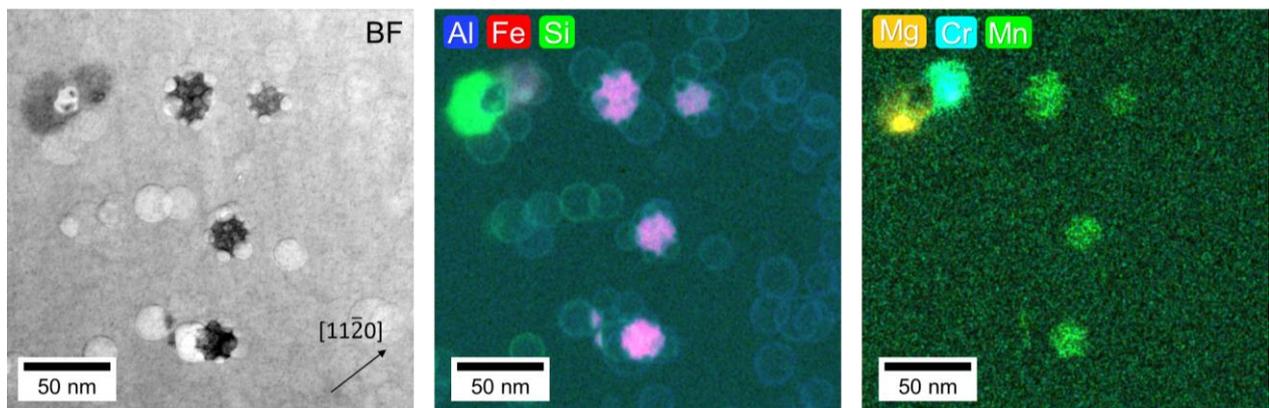


Abbildung 4.9: Blasenbildung auf der Oberfläche von Ausscheidungen in bei 487 °C bestrahlten Beryllium. Links: Hellfeldaufnahme, Mitte und Rechts: Elementverteilungskarten. Die Blasenränder sind alle sichtbar mit Al und Si besetzt.

Der durchschnittliche Blasendurchmesser ist nur unwesentlich auf 27 nm gestiegen und damit beinahe ebenso groß wie die Blasen der *unconstrained* Proben. Die Blasendichte hat auf $3,62 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ abgenommen. An einigen Stellen konnten interessanterweise immer wieder linienhaft angeordnete Blasketten innerhalb der DZs beobachtet werden (siehe Abbildung 4.7), wobei der Blasendurchmesser zur Korngrenze hin immer abgenommen hat. Wie aus Abbildung 4.9 zu sehen, scheinen Blasen, die sich auf der Oberfläche von Ausscheidungen gebildet haben, stellenweise in diese hineinzuwachsen. Ähnliche Effekte wurden in der Vergangenheit bei Ar-Blasen in Stählen beobachtet [170, 171]. Die genauen Ursachen für dieses Phänomen sind jedoch nicht bekannt und wurden in dieser Arbeit nicht untersucht.

4.1.4 Nach Bestrahlung bei 600 °C

Nach der Bestrahlung bei 600 °C haben sich sowohl im Korninneren als auch entlang der Korngrenzen sehr große Blasen gebildet (siehe Abbildung 4.10). Entlang der Korngrenzen waren diese bis zu 1,5 μm groß, im Korninnern beträgt der durchschnittliche Durchmesser 90 nm. Folglich ist die Blasendichte auf

$1,13 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ gesunken. Im Gegensatz zu den beiden niedrigeren Bestrahlungstemperaturen konnten bei 600 °C lediglich sehr vereinzelt Ausscheidung wie in Abbildung 4.10 (d) und eher Segregationen entlang der Korngrenzen (siehe Abbildung 4.10) beobachtet werden, obwohl die zuvor oftmals beobachtete Fe-Al-Be-Phase ohne Bestrahlung bei 600 °C noch stabil sein sollte [41]. Darüber hinaus konnten keinerlei Versetzungslinien oder linienhafte Defekte beobachtet werden. Dies liegt vermutlich an der Abwesenheit der Ausscheidungen, welche die Versetzungslinien festpinnen und damit deren Bewegungen verhindern können.

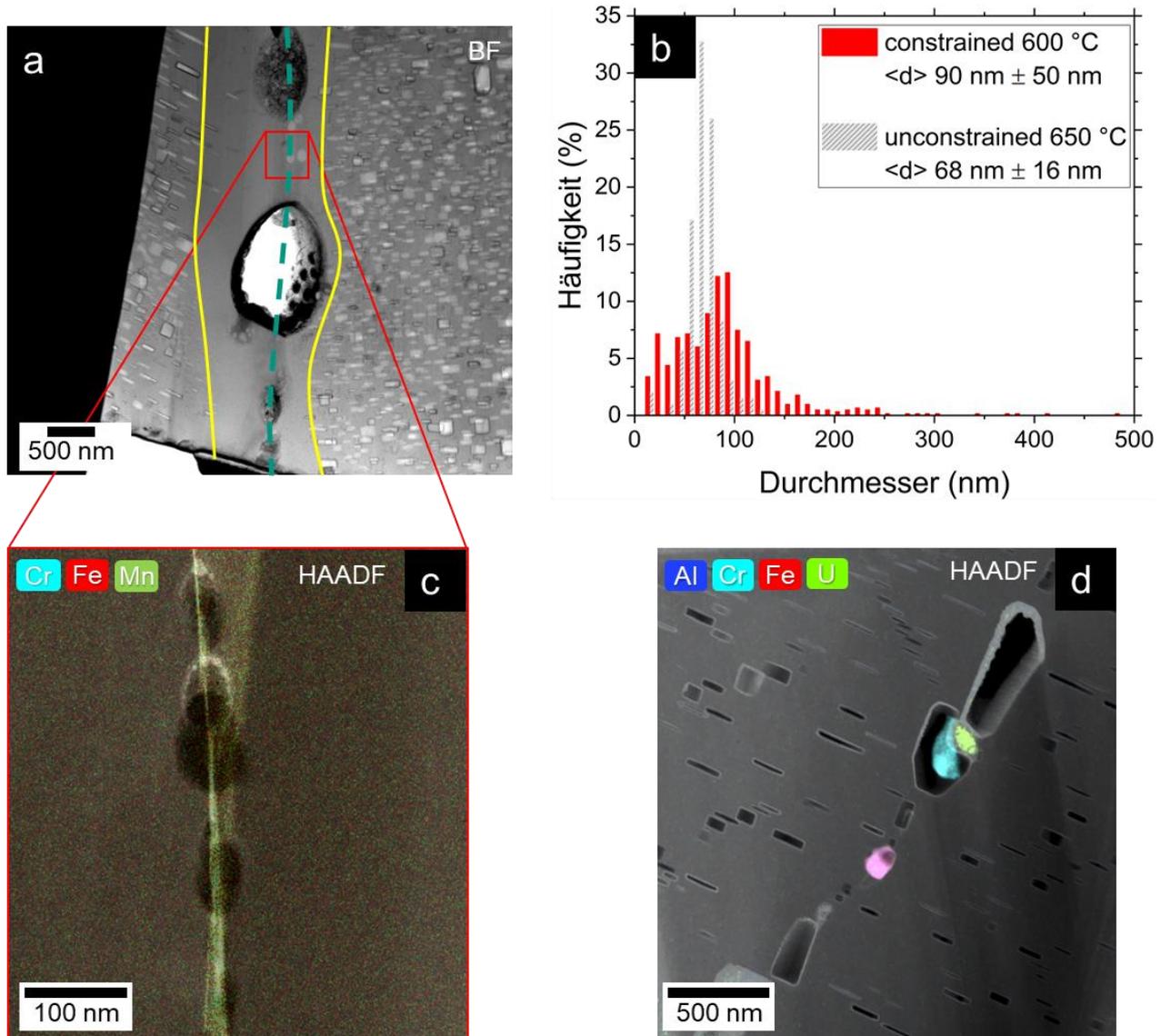


Abbildung 4.10: (a) Beryllium-Mikrostruktur nach der Bestrahlung bei 600 °C . (b) Größenverteilung, (c) Segregation von Cr, Fe und Mn entlang einer Korngrenze (weitere Elementverteilungen für diesen Ausschnitt sind in Abbildung A 8 zu sehen), (d) Ausscheidungen entlang einer Kleinwinkelkorngrenze. [169]

Auch bei dieser Temperatur haben sich um die Korngrenzen herum DZs gebildet, wobei deren Größe auf bis zu mehrere μm angestiegen ist. Innerhalb der DZs konnten stellenweise wie bereits bei 487 °C linienhaft angeordnete Blasen beobachtet werden. Wie schon bei den beiden niedrigeren Temperaturen konnte auch hier mittels EDX-Analyse die Anlagerung von Si und Al sowie stellenweise auch Mg an den Blasenrändern festgestellt werden (siehe Abbildung 4.11 (a)). Im Gegensatz dazu zeigt die Hauptverunreinigung Fe wie auch bei 387 °C und 487 °C keinerlei Affinität zu den Blasen. Der relative Anteil der Fremdelemente auf den Blasenoberflächen beträgt 40 % Al, 35 % Si, 22 % Mg und 3 % Fe. Die Beryllium-Matrix wurde nicht mitberücksichtigt, da Beryllium mittels EDX nicht detektiert werden kann.

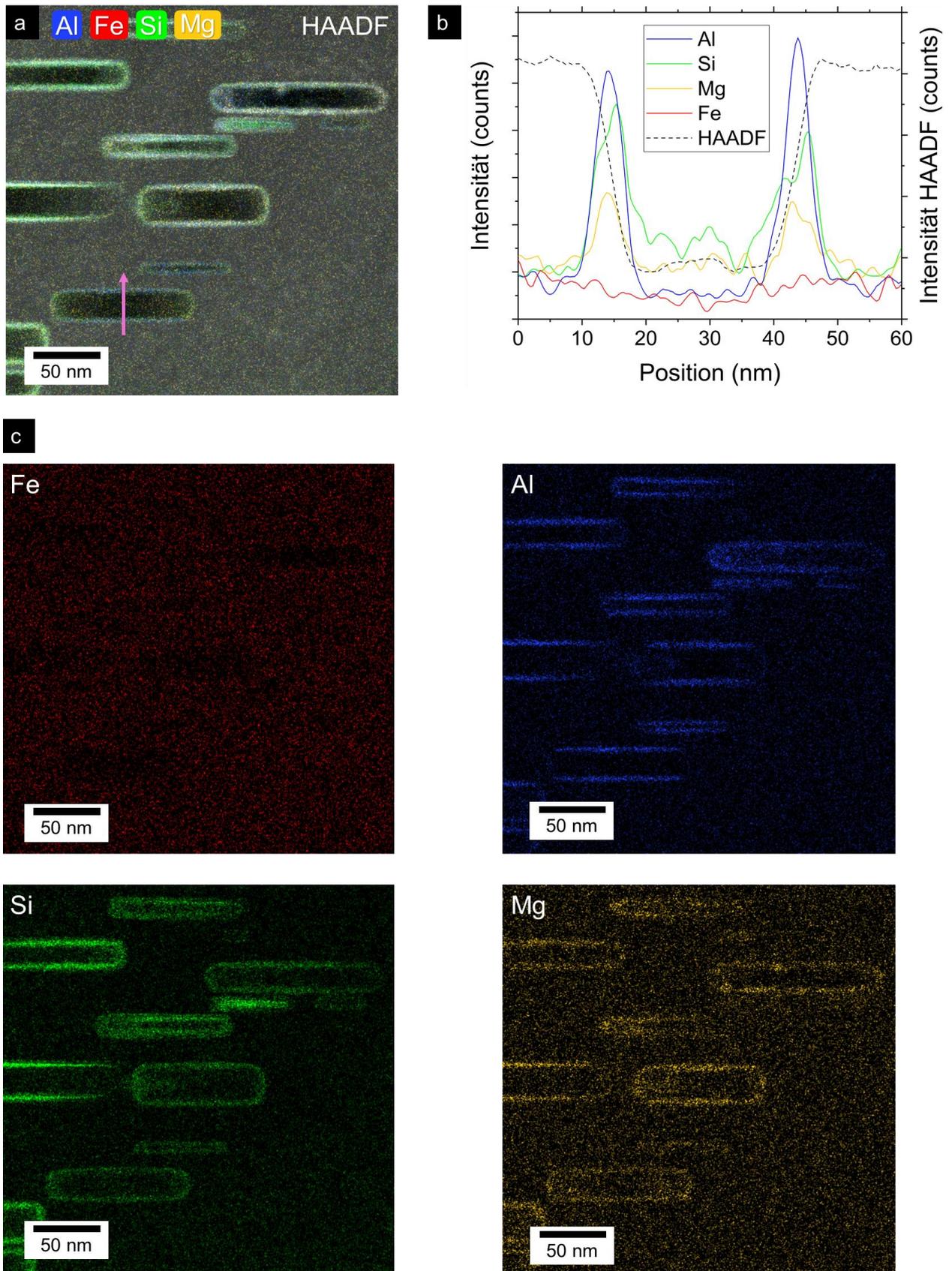


Abbildung 4.11: (a) EDX-Verteilungsmap für Al, Fe, Si und Mg in bei 600 °C bestrahltem Beryllium. (b) Intensitätsprofil entlang einer Blase (violetter Pfeil in (a)). (c) Intensitätsverteilung der einzelnen Elemente. Der relative Anteil der Fremdelemente auf den Blasenoberflächen beträgt 40 % Al, 35 % Si, 22 % Mg und 3 % Fe.

4.2 Analyse von Helium-Wasserstoff-Blasen

Im folgenden Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse zur EELS-Untersuchung der He-Wasserstoffblasen präsentiert. Dabei wird zunächst aufgezeigt wie durch eine geeignete Datenbearbeitungsroutine auch aus Messdaten, die nur schwache Helium- und Wasserstoffpeaks zeigen, oder die nur eine begrenzte Energieauflösung besitzen quantifizierbare Signale ermittelt werden können. Anschließend werden die Ergebnisse der hochauflösten EELS-Messungen und der in-situ Heizversuche präsentiert.

4.2.1 Quantifizierung von He und H in geschlossenen Blasen

Abbildung 4.12 zeigt den *lowloss* eines am FEI Talos aufgenommenes EELS-Spektrum aus dem Inneren einer geschlossenen Blase mit einer Energieauflösung von 0,9 eV. Da Beryllium selbst bei geringsten Sauerstoffmengen im Vakuum oxidiert, zeigen geöffnete Blasen infolge der BeO-Bildung im HAADF einen weißen Rand (siehe Abbildung 4.10 (d)). Somit können diese leicht von geschlossenen Blasen unterschieden werden. Vor der Messung wurde die Probe, wie in Kapitel 3.1.3 erläutert, senkrecht zur c-Achse ausgerichtet. Der Be-Plasmon ist im Spektrum bei 18,7 eV zu sehen. Links davon, bei 12,8 eV, sitzt die H K-Kante. Helium ist als kleine Schulter bei 22,1 eV zu beobachten. Wie in Kapitel 3.1.3.5 beschrieben, müssen zur Quantifizierung von He und H die integrierten Intensitäten der jeweiligen Peaks bestimmt werden. Da die entsprechenden Signale im Blaseninneren jedoch durch die überlagerte Mehrfachstreuung, sowie den Anteil der Be-Matrix verfälscht werden, muss der Datensatz zunächst bearbeitet werden, um die gewünschten Intensitäten zu erhalten.

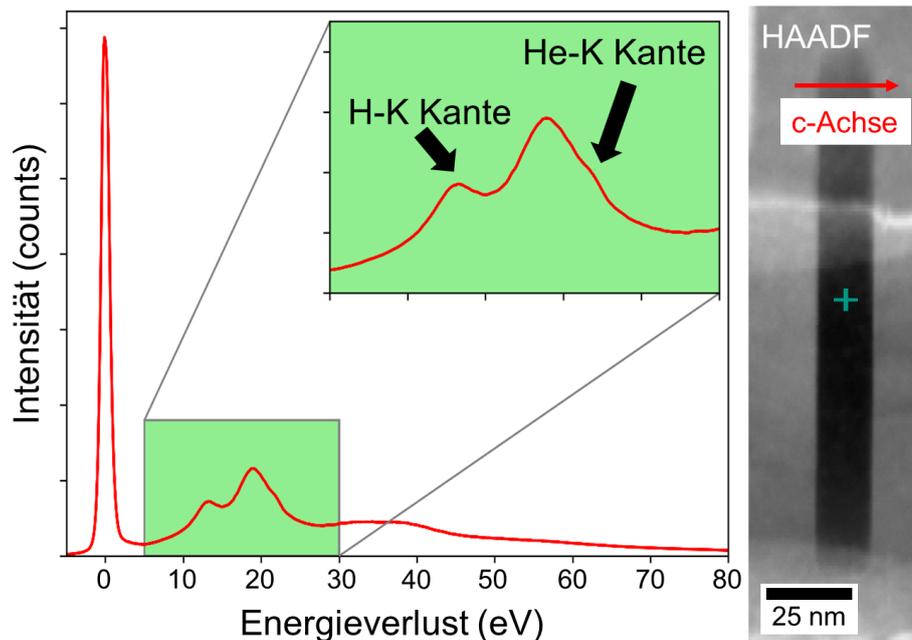


Abbildung 4.12: EELS-Spektrum, das im Inneren (grünes Kreuz) einer geschlossenen Blase aufgenommen wurde. Die Energieauflösung beträgt 0,9 eV, die räumliche Auflösung 1,5 nm.

Um die Mehrfachstreuung aus dem Spektrum zu entfernen, wurde zu Beginn eine Fourier-Log Entfaltung [122] durchgeführt. Anschließend wurde ein gemittelter, skaliertes Matrix-Untergrund, der außerhalb der Blase in einem 10 x 10 Pixel großen Fenster bestimmt wurde, von jedem Spektrum des SIs abgezogen. Das resultierende Spektrum konnte schließlich mit 5 Gaußkurven angefüttet werden und offenbart dann zwei deutliche Signale, sowohl für Helium als auch für Wasserstoff (Abbildung 4.13 (b)). Neben dem $1s \rightarrow 2p$ Übergang für Helium bei 22,1 eV zeigt das finale Spektrum des Weiteren den $1s2 \rightarrow 1s3p$ Übergang bei 23,1 eV [124] und stimmt daher gut mit dem He-Referenzsignal aus dem EELS-Atlas [125] (siehe Abbildung A 9 (a)) überein.

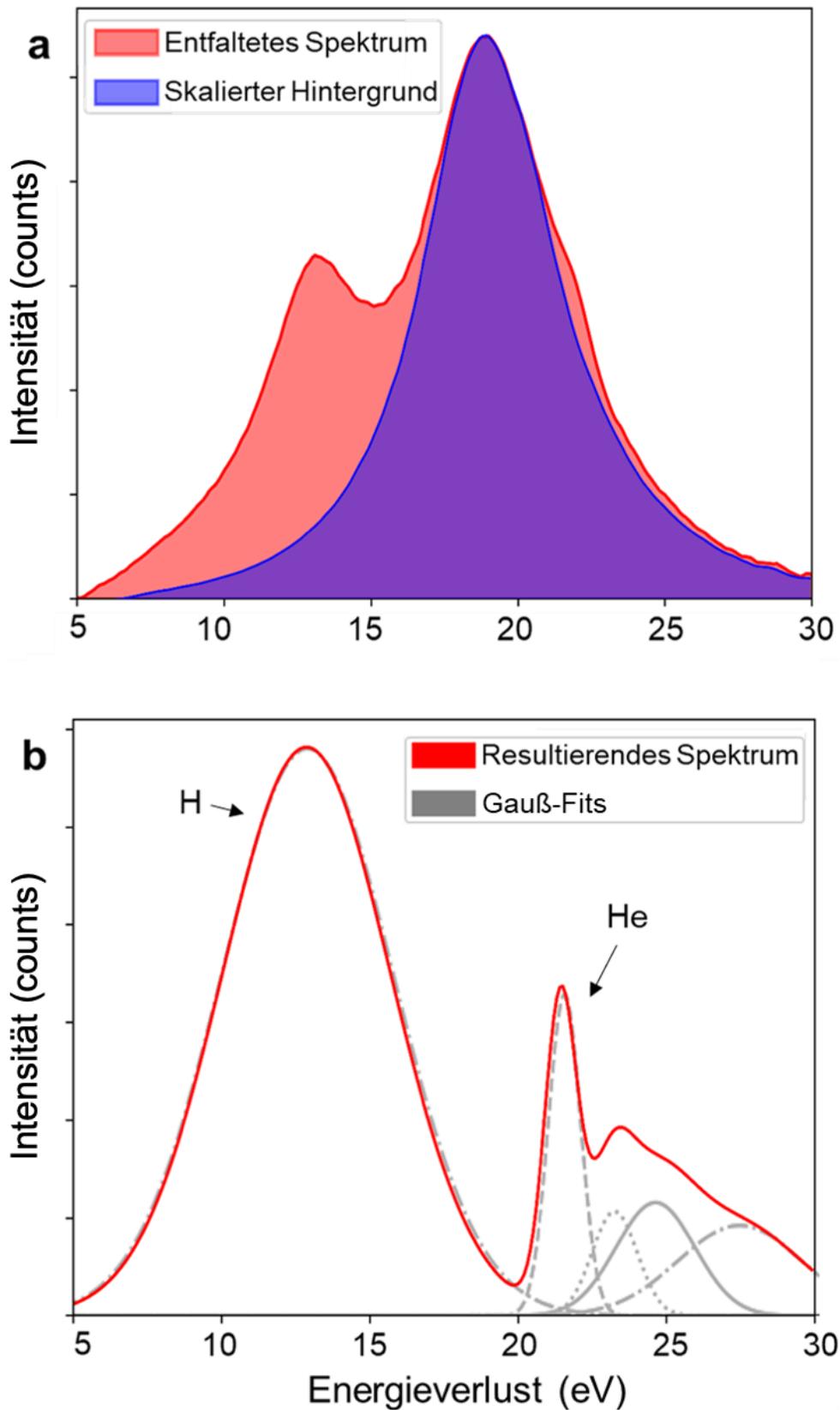


Abbildung 4.13: (a) Spektrum nach Fourier-Log-Entfaltung mit skaliertem Untergrund um den Be-Anteil aus dem Spektrum zu entfernen. (b) Resultierendes, gefittetes Spektrum (5 Gaußkurven) mit klar erkennbaren Peaks für Wasserstoff und Helium.

Mit der integrierten Intensität des Zeroloss-Peaks, sowie den integrierten Intensitäten des Wasserstoff- (11–15 eV) und Heliumpeaks (21–25 eV), der lokalen Blasenabmessung und den jeweiligen Wirkungsquerschnitten kann schließlich die Helium- und Wasserstoffdichte im Blaseninneren nach Formel (26) bestimmt werden. Mit einem Konvergenzhalfwinkel von 10,5 mrad und einem Kollektorhalfwinkel von 14,1 mrad, sowie der Beschleunigungsspannung von 200 kV ergeben sich die H- und He-Wirkungsquerschnitte zu:

- (i) $\sigma_{\text{Wasserstoff}} = 7,07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{eV}$,
- (ii) $\sigma_{\text{Helium}} = 9,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{eV}$.

Die resultierenden He- und H-Dichten für die Blase aus Abbildung 4.12 sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Pixelgröße der S/s beträgt 1,5 nm.

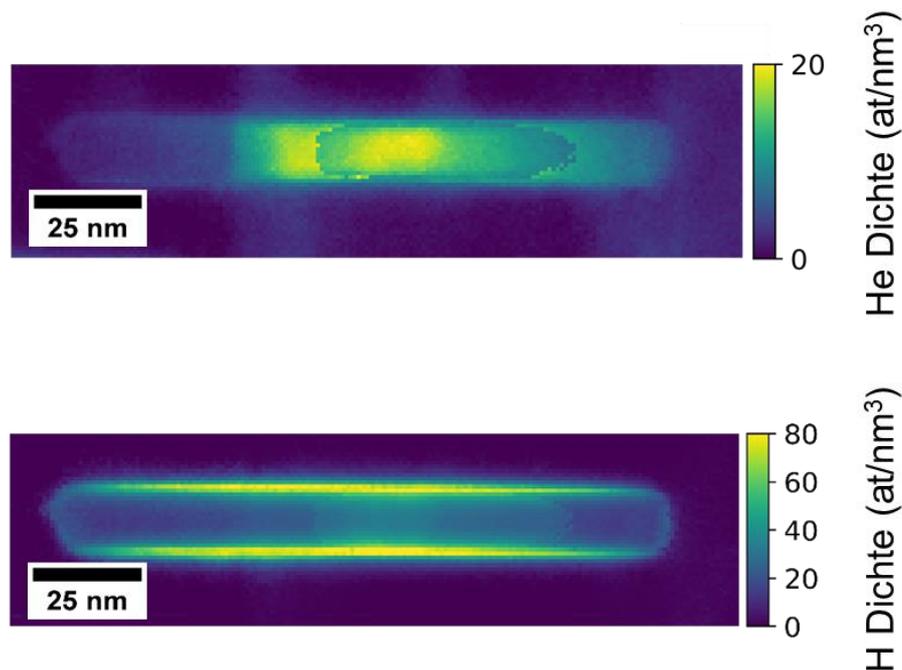


Abbildung 4.14: Helium- und Wasserstoffdichten in einer geschlossenen Gasblase (siehe Abbildung 4.12). Der resultierende Heliumdruck beträgt 0,13 GPa.

Während Helium quasi homogen im Blaseninneren verteilt ist, sitzt Wasserstoff hauptsächlich auf den (0001)-Flächen der Blasenränder. Die maximale He-Dichte beträgt 20 at/nm³, die H-Dichte ist mit 80 at/nm³ bis zu viermal so groß. Der Fehler bei dieser Quantifizierung beträgt $\sim \pm 27\%$. Eine exemplarische Fehlerrechnung mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung ist im Anhang aufgeführt. Der Heliumdruck im Inneren der Blase ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (31) zu 0,13 GPa. Um zu überprüfen, ob das laut DFT-Berechnungen [83] für die BeH₂ Bildung notwendige $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Beryllium}}$ -Verhältnis auf der Oberfläche zwischen 1,1 und 2,0 liegt, wurde anschließend das Verhältnis der beiden Elemente gemäß Gleichung (13) bestimmt. Dafür wurde die Be K-Kante (siehe Abbildung 4.15) für jeden Pixel um die Mehrfachstreuung und den Untergrund bereinigt und anschließend im Bereich von 110 eV–125 eV integriert. Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der Be K-Kante ergibt sich damit zu $1,04 \times 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{eV}$. Aus der Heatmap in Abbildung 4.15 wird ersichtlich, dass das Verhältnis $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Beryllium}}$ auf der Blasenoberfläche annähernd 2,0 ist und es damit theoretisch zur Bildung von BeH₂ gekommen sein könnte. Allerdings fehlen zu diesem Zeitpunkt klare experimentelle Ergebnisse, die diese Vermutung stützen. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit hochaufgelöste HREELS-Messungen durchgeführt, um das Be-H-Interaktionsverhalten noch genauer zu untersuchen.

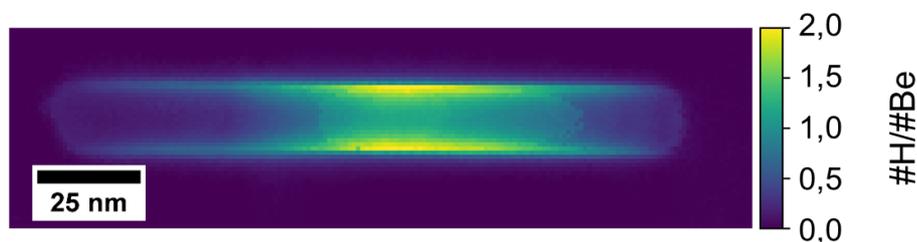
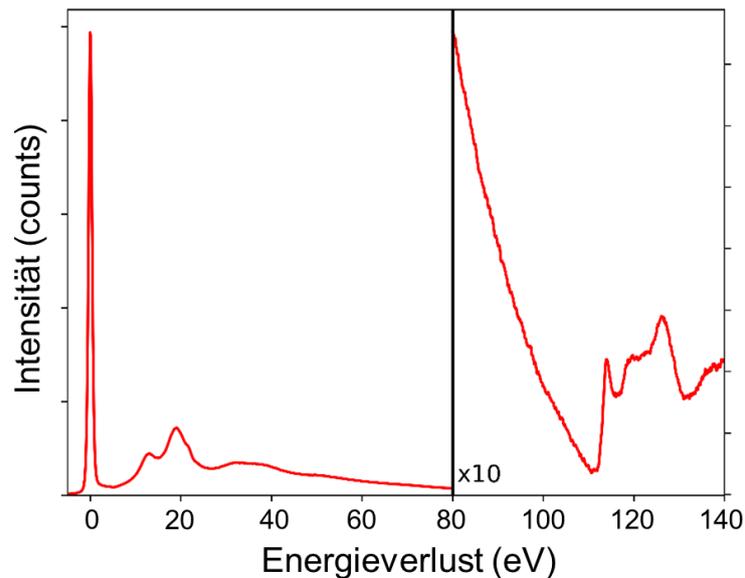


Abbildung 4.15: DualEELS-Spektrum aus dem Blaseninneren mit den K-Kanten für H, He und Beryllium. Das Verhältnis von H/Be auf der Blasenoberfläche ist $\approx 2,0$.

4.2.2 Hochauflösende EELS-Messungen

Um die He-/H-Blasen noch detaillierter zu analysieren, wurden HREELS-Messungen am FEI Titan durchgeführt. Durch den Einsatz eines Monochromators, sowie des Direkt-Elektronen-Detektors Gatan K2 konnten Energieauflösungen zwischen 0,12-0,2 eV erreicht werden. Abbildung 4.16 (b) zeigt ein typisches hochauflöstes *low/loss* Spektrum aus dem Inneren der Blase aus Abbildung 4.16 (a). Bei 18,7 eV zeigt sich der Be-Plasmon. Links davon lässt sich erneut die H K-Kante erkennen. Diese liegt hier bei 12,9 eV und ist deutlich ausgeprägter als bei den vorangegangenen Messungen. Die He K- Kante ist wieder bei ~ 22 eV zu sehen. Dieses Mal zeigt die Kante jedoch fünf verschiedene Elektronenübergänge, sodass die $1s_2 \rightarrow 1s_2s$ (20,7 eV), $1s_2 \rightarrow 1s_2p$ (21,47 eV), $1s_2 \rightarrow 1s_3p$ (23,36 eV), $1s_2 \rightarrow 1s_4p$ (23,99 eV) sowie $1s_2 \rightarrow 1s_5p$ (24,13 eV) Übergänge [124] zum ersten Mal überhaupt in Form einzelner Peaks in einem EELS-Spektrum sichtbar sind. Der zusätzliche Plasmon mit einem Maximum bei 8,5 eV lässt sich mit der Bildung von BeO, welches sich auf den Oberflächen der TEM-Lamellen bildet [172, 173], korrelieren (siehe Abbildung A 10). Um zunächst die räumliche Verteilung von Helium und Wasserstoff zu bestimmen, wurde wieder die Mehrfachstreuung mittels Fourier-Log Methode entfernt und ein skaliertes Matrix-Untergrund abgezogen. Das Restsignal wurde anschließend in den Bereichen 10–15 eV und 21–25 eV integriert, um die He- und H-Verteilung zu bestimmen.

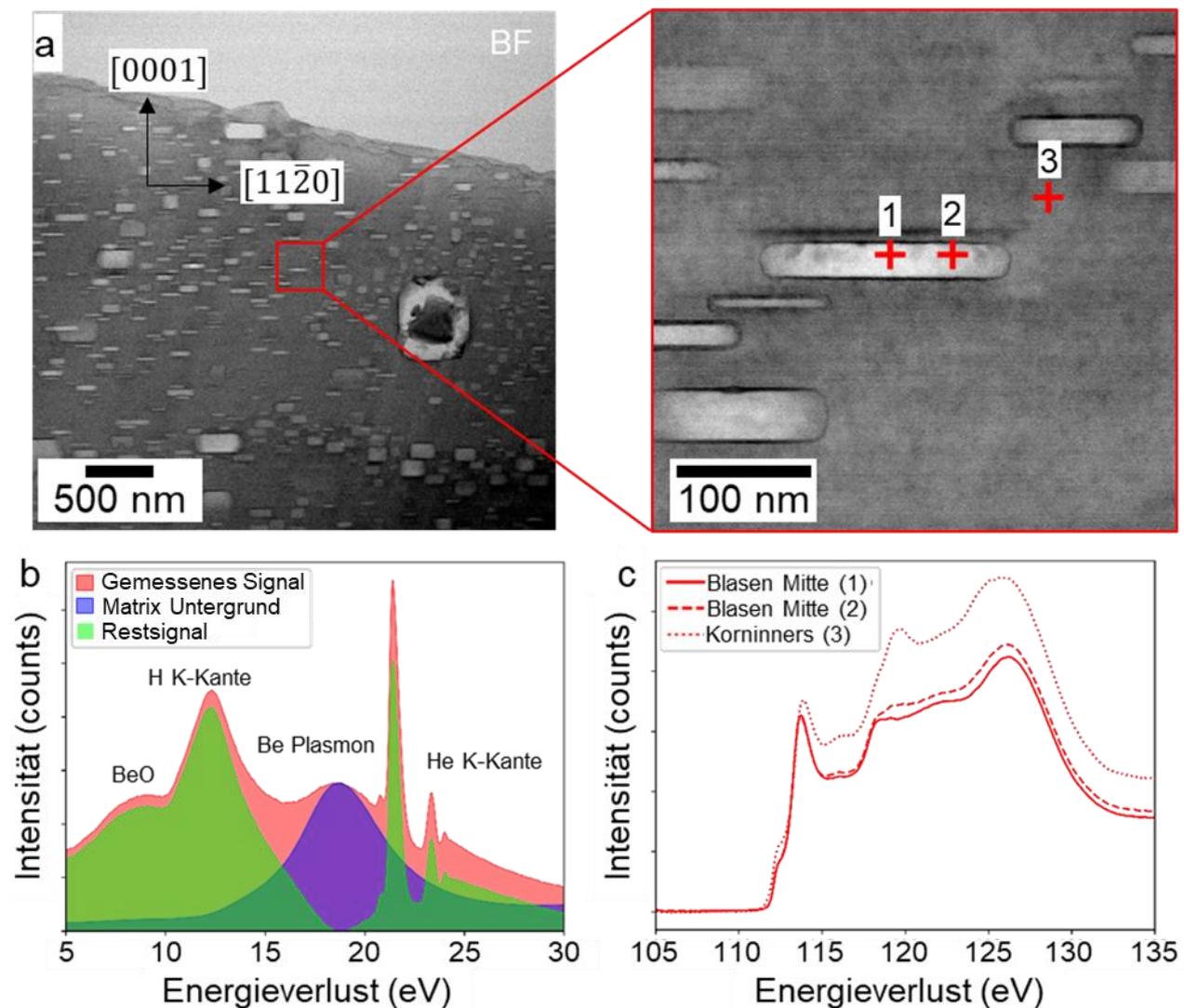


Abbildung 4.16: (a) Hellfeld STEM-Aufnahme mit der Blase, die für die HREELS Analyse verwendet wurde, (b) *lowloss* Spektrum aus dem Blaseninneren mit einer Energieauflösung von 0,18 eV, (c) *highloss* mit Beryllium K-Kante in Abhängigkeit von der Position im Bildabschnitt (a).

Abbildung 4.17 (a) zeigt die He- und H-Verteilung im Blaseninneren. Die Pixelgröße des SIs beträgt 1,0 nm. Während die integrierte Intensität der hexagonalen Blasenform folgt, lagert sich Wasserstoff vornehmlich an den Basalflächen der Blasen an. Bei genauerer Betrachtung der He-Map ist zu erkennen, dass das Edelgas offenbar in unmittelbarer Umgebung der Basalebene, also der Be-Blasen-Grenzfläche, verdrängt wird. Analog zur Quantifizierung in Kapitel 4.2.1 kann die Heliumdichte und das $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Beryllium}}$ bestimmt werden. Mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV und einem halben Sammewinkel von 18,8 mrad ergibt sich ein Wirkungsquerschnitt σ_{Helium} von $7,747 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{eV}$ für den He $1s \rightarrow 2p$ Übergang, $\sigma_{\text{Wasserstoff}}$ ist $3,04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{eV}$ und der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{Beryllium}}$ ist schließlich $9,06 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{eV}$. Wie aus Abbildung 4.18 deutlich wird, ergibt sich ein Verhältnis $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Beryllium}}$ von $\approx 1,5$ auf der Oberfläche, eine Heliumdichte von 10–12 at/nm³ und damit ein Druck von $4,4 \times 10^{-2} \text{ GPa}$ im Blaseninneren.

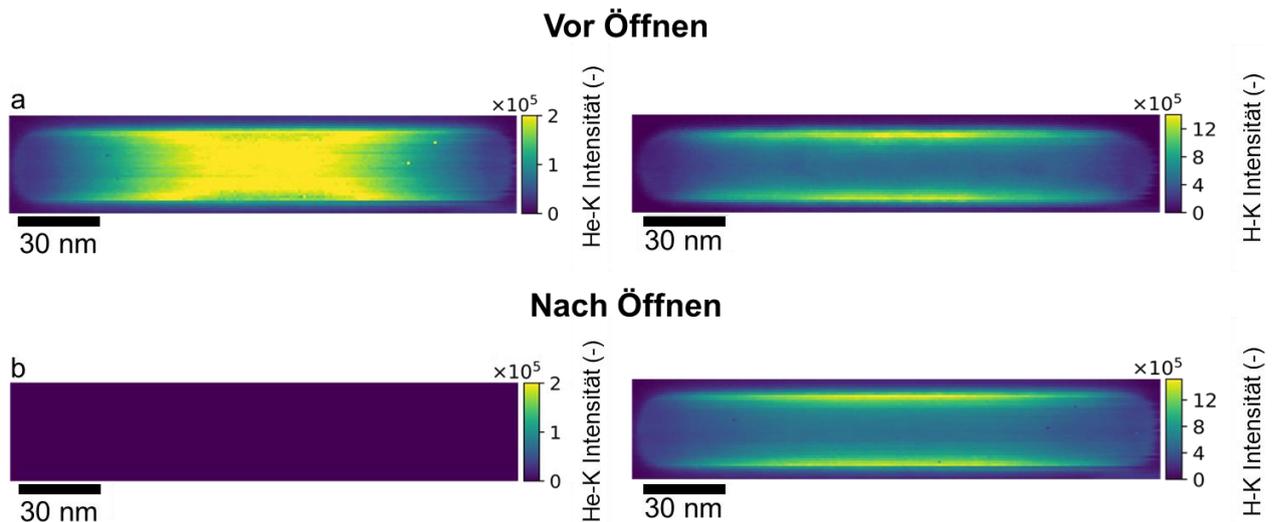


Abbildung 4.17: Intensitätsverteilung für Helium (links) und Wasserstoff (rechts) vor (a) und nach (b) dem Öffnen der Blase durch den Elektronenstrahl im TEM. Die Pixelgröße des *S/s* beträgt 1,0 nm.

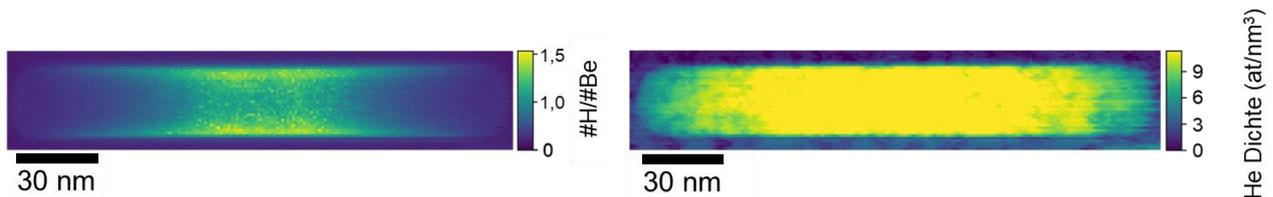


Abbildung 4.18: H/Be-Verhältnis und Heliumdichte bei der hochauflösenden EELS-Messung.

Während sich der *lowloss* qualitativ über die Blase hinweg nicht signifikant ändert, können im *highloss* deutliche Änderungen ausgemacht werden. Wie in Abbildung 4.16 (c) dargestellt, ändert sich die Form der Be K-Kante in Abhängigkeit der Aufnahmeposition. Um das *highloss SI* weiter zu analysieren, wurde eine ICA durchgeführt. Dabei wurden vier unterschiedliche, unabhängige Komponenten (engl.: independent component, IC) gefunden. Die jeweiligen Signale, sowie deren räumliche Verteilung ist in Abbildung 4.19 zu sehen. Die Komponenten IC1 und IC2 ähneln stark dem Beryllium-Referenzsignal [125] und sind überwiegend um die Blase herum zu finden. Dabei handelt es sich demnach um reines Bulkberyllium oder eine geringfügige Modifikation. Die Komponente IC3 deutet stark auf BeO hin. Die grau hinterlegte Kurve ist ein gemessenes Referenzsignal für BeO (siehe Abbildung A 10). Wie bereits erläutert, bildet sich auf den Oberflächen der TEM-Lamellen eine nanometerdicke Oxidschicht. Der Signalanteil von BeO kommt besonders dort zu tragen, wo verhältnismäßig wenig Bulkberyllium vorliegt und kann daher vor allem im Bereich der Blase ausgemacht werden. Die vierte Komponente IC4 ist vor allem am Blasenrand zu finden und könnte demnach auf BeH_2 oder ein anderes Hydrid hindeuten. Leider war es im Zuge dieser Arbeit nicht möglich ein EELS-Signal an reinem BeH_2 zu messen, da das Hydrid als Raketentreibstoff verwendet werden kann [174] und daher strengen Regularien unterliegt. Um zu verifizieren, ob sich Wasserstoff nur lose an den Blasen-Grenzflächen angelagert hat oder dort fest gebunden ist, wurden in einem nächsten Schritt Zeitreihen aufgenommen bei denen der Elektronenstrahl fest an einer Stelle geparkt wurde. Währenddessen wurden in fest definierten Zeitintervallen Spektren aufgenommen. Das Ziel war es, die Blase aufzuschießen und zu sehen, ob der Wasserstoff in der Blase verbleibt oder diese verlässt. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde eine Belichtungszeit von 0,002 s gewählt, damit sowohl Zeitauflösung als auch Signalintensität ausreichend groß sind. Das Öffnen der Blase war durch das plötzliche Verschwinden der Helium Kante im EELS-Signal sichtbar. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Beim Vergleich der Spektren vor (rot) und nach (blau) dem Öffnen lässt sich direkt erkennen, dass Helium die geöffnete Blase verlassen hat. Die Intensität des Wasserstoffsignals ist dagegen nahezu unverändert. Die integrierten He- und H-Intensitäten nach dem Öffnen der Blase sind in Abbildung 4.17 (b) dargestellt.

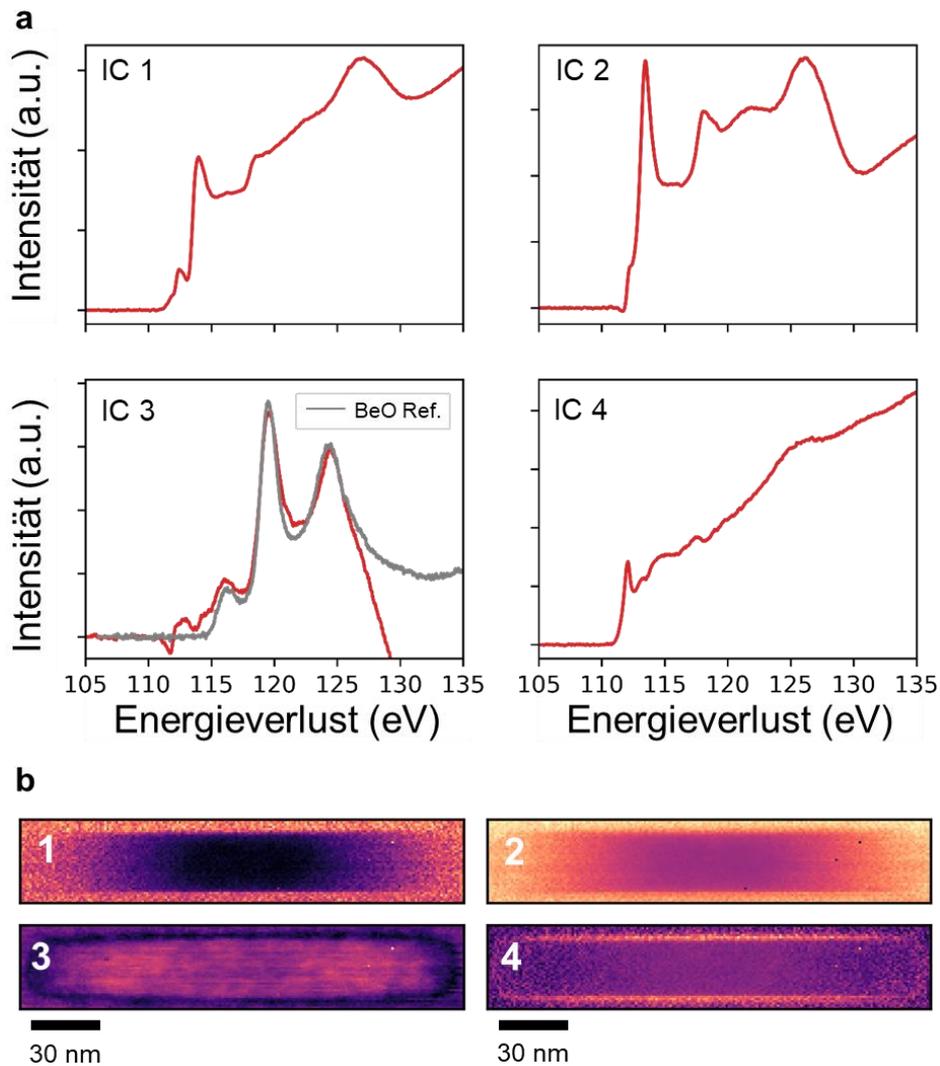


Abbildung 4.19: Unabhängigkeitsanalyse eines S/s einer He/H gefüllten Blase (siehe Abbildung 4.16 (a)). Die ICA liefert vier unabhängige Komponenten (a), sowie deren räumliche Verteilung (b) innerhalb des S/s. IC1 und IC2 deuten auf reines Bulkberyllium hin. IC3 zeigt die Bildung von BeO auf der Probenoberfläche. Bei IC4 könnte es sich um BeH_2 oder ein anderes Hydrid handeln, das sich auf der Blasenoberfläche gebildet hat. Die Energieauflösung beträgt 0,18 eV.

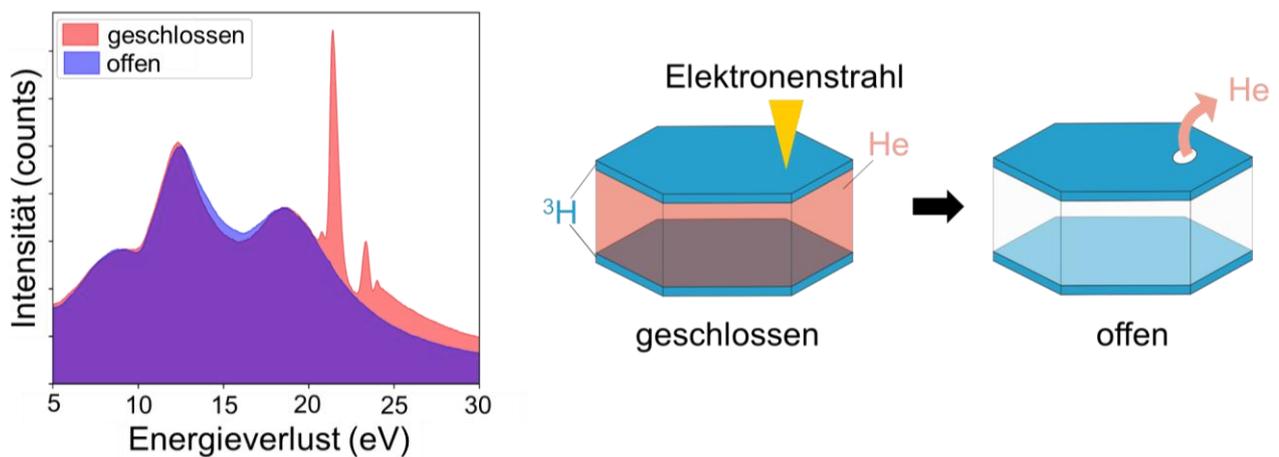


Abbildung 4.20: EELS-Spektrum vor (rot) und nach (blau) dem Öffnen der Blase aus Abbildung 4.16 (a) im TEM. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die beiden Spektren als Summe eines 5 x 5 Pixel großen Fensters genommen. Das 3D-Modell zeigt die Anordnung von He und H in den hexagonalen Blasen.

4.2.3 In-situ Heizversuche

Da Wasserstoff augenscheinlich stark an den Basalebene der Blasen gebunden ist, sollten in-situ Heizversuche zeigen, wie sich dieser bei erhöhten Temperaturen verhält. Dafür wurden offene und geschlossene Blasen im TEM stufenweise kontrolliert in 50 °C Schritten hochgeheizt. Jede Stufe wurde instantan angefahren, für 10 min gehalten und anschließend ein *SI* der jeweiligen Blasen aufgenommen. Die erste Temperaturstufe wurde bei 200 °C gesetzt, da in Vorversuchen unterhalb dieser Temperatur keinerlei Effekte beobachtet werden konnten. Alle Heizversuche wurden monochromiert gemessen. Abbildung 4.21 zeigt die EELS-Spektren für zwei Blasen bei Raumtemperatur und während des stufenweisen Heizens. Die beiden Blasen befanden sich auf der gleichen Lamelle einer 6bPC2-Probe (siehe Abbildung A 11). Die Spektren stammen alle aus einem 2 x 10 Pixel großen Fenster, das immer an der gleichen Stelle am Blasenrand gewählt wurde.

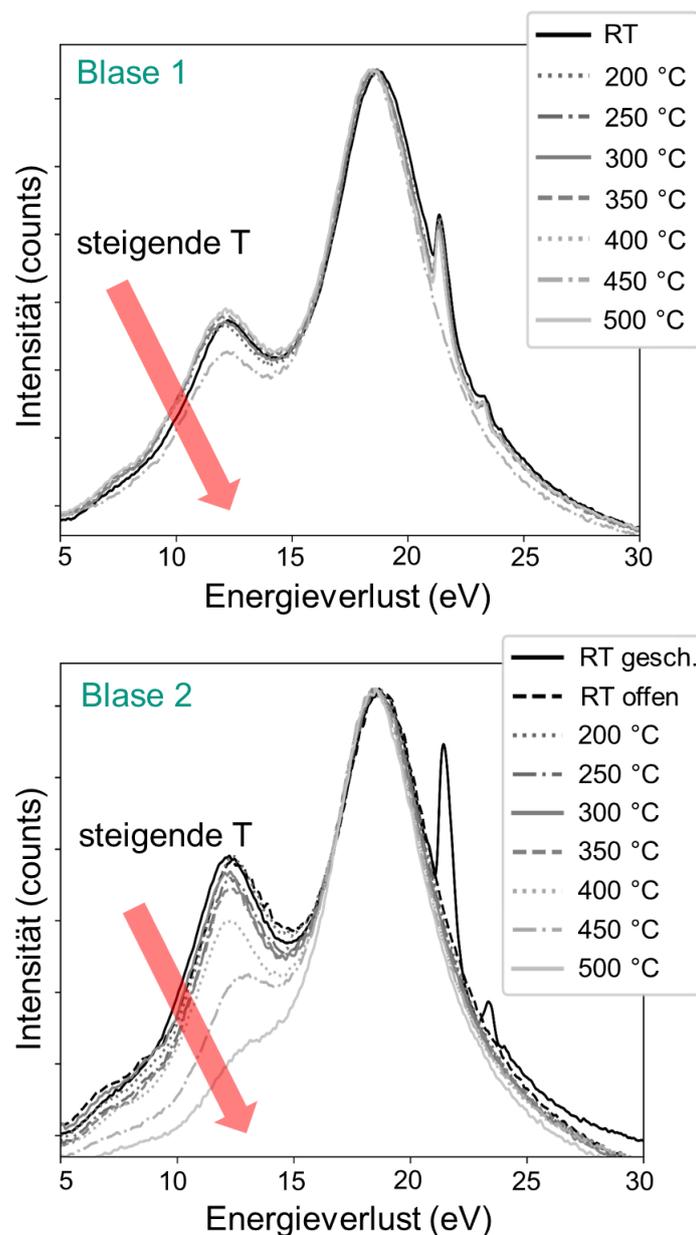


Abbildung 4.21: EELS-Spektren bei Raumtemperatur und während des stufenweisen Heizens von einer geschlossenen (Blase 1) und einer zuvor geöffneten Blase (Blase 2). Alle Spektren wurden aus einem 2 x 10 Pixel großen Fenster nahe der Blasenoberfläche aufgenommen (siehe Anhang A 10) und relativ zum Be-Plasmon bei Raumtemperatur skaliert. Die Energieauflösung beträgt 0,18 eV.

Blase 1 wurde als Referenz geschlossen gehalten, hat sich jedoch unbeabsichtigt, vermutlich durch den zusätzlichen Energieeintrag des Elektronenstrahls, bei 450 °C geöffnet. Blase 2 wurde vor dem Heizen absichtlich mit dem Elektronenstrahl bei Raumtemperatur geöffnet. Um den Einfluss des Elektronenstrahls während der Heizversuche möglichst gering zu halten, wurden Belichtungs- und Pixelzeiten von 0,00058 s und 0,01 s gewählt. Wie aus Abbildung 4.21 deutlich wird, bleibt das H-Signal selbst bei erhöhten Temperaturen annähernd konstant, solange die Blase geschlossen ist. Im Gegensatz dazu nimmt das Wasserstoffsignal bei der geöffneten Blase ab 400 °C sukzessive ab. Durch die Untersuchung von weiteren Blasen hat sich gezeigt, dass selbst bei Temperaturen von bis zu 750 °C die Wasserstoff- und Heliumverteilung im Blaseninneren gleich bleibt, solange diese geschlossen ist (siehe Abbildung 4.22). Allerdings nach existieren geschlossene Blasen im Volumenmaterial auch noch bei Temperaturen > 750 °C. Die TEM-Lamellen waren jedoch oberhalb dieser Temperatur nicht mehr thermisch stabil und begannen sich zu degradieren. Abbildung 4.23 (a) und (b) zeigen die Mikrostruktur einer bestrahlten Berylliumprobe bei Raumtemperatur und nachdem diese stufenweise auf 800 °C geheizt wurde. Durch die Temperatureinwirkung ist nahezu das komplette Volumenmaterial (heller Kontrast im HAADF) verschwunden, folglich haben sich alle Blasen geöffnet. Übrig geblieben ist lediglich eine stark oxidierte Beschicht entlang der Blasenränder und auf der Unter- und Oberseite der Lamelle. Die Formänderung einzelner Blasen bei erhöhter Temperatur ist im Anhang (siehe Abbildung A 12) zu sehen. Das Auftreten der C K-Kante in Abbildung 4.23 (c) deutet auf Verunreinigung der Probenoberfläche hin. Die Form der Beryllium K-Kante hat sich infolge der Temperatureinwirkung auf die Probe signifikant geändert. Allerdings deckt sich die beobachtete ELNES weder mit der in dieser Arbeit gemessenen Kantenform für BeO noch mit der aus anderen Arbeiten [60, 175]. Bei genauerer Betrachtung des Be-Plasmons während des Heizens konnte darüber hinaus systematisch bei allen untersuchten Blasen, sowohl offen als auch geschlossen, ab 500 °C eine Rotverschiebung beobachtet werden. Aus Abbildung 4.24 wird deutlich, dass der Be-Peak bei erhöhter Temperatur eine Verschiebung von ca. 0,3 eV relativ zu der Position bei Raumtemperatur erfährt.

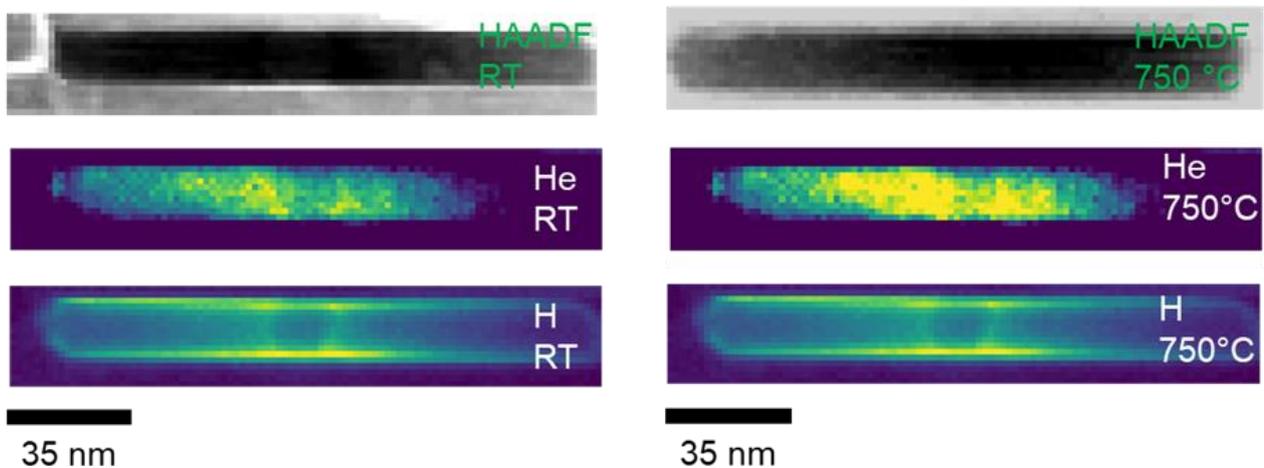


Abbildung 4.22: Wasserstoff- und Heliumverteilung innerhalb einer geschlossenen Gasblase bei Raumtemperatur (RT) (links) und bei 750 °C (rechts).

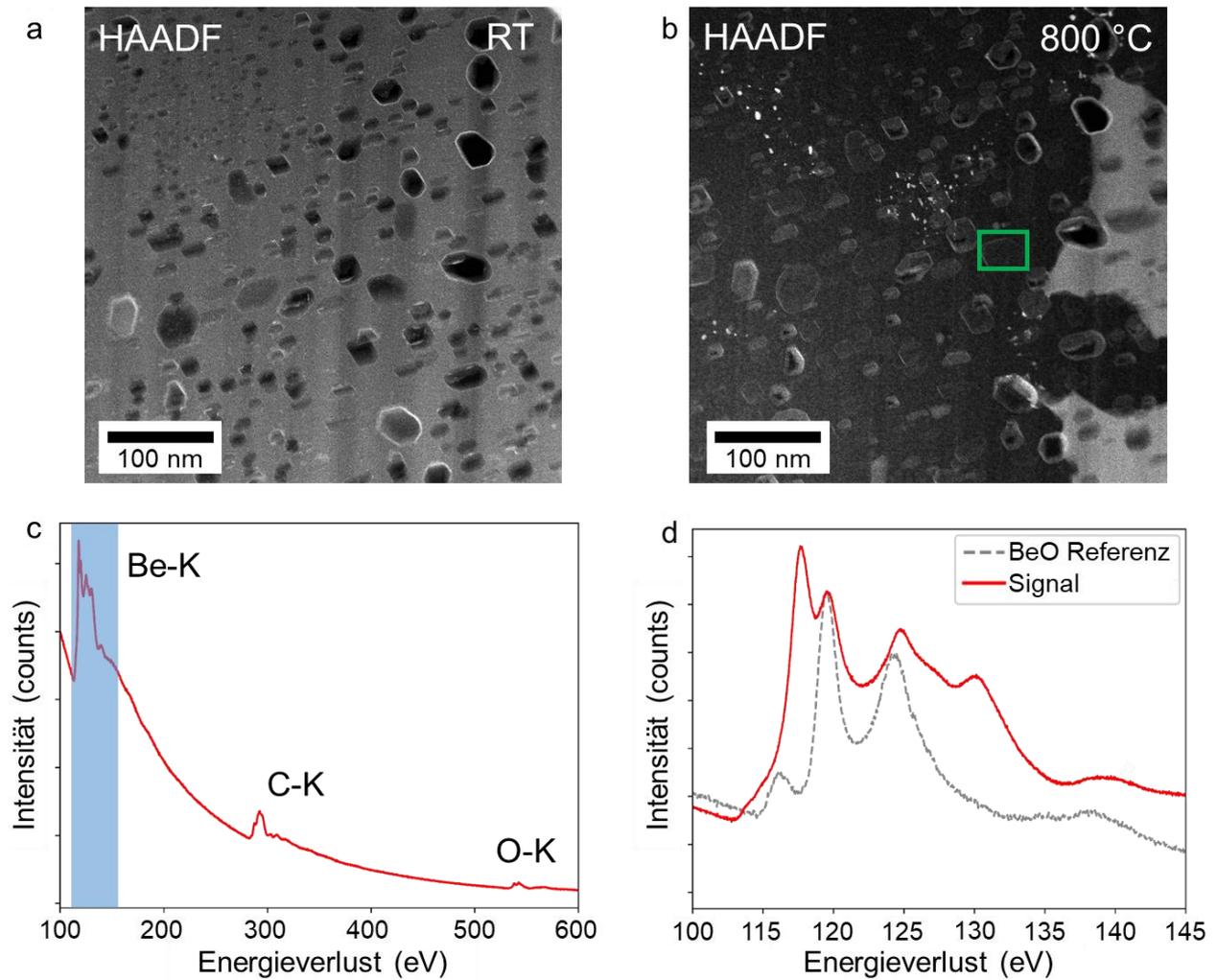


Abbildung 4.23: Mikrostruktur von bestrahltem Beryllium bei Raumtemperatur (RT) (a) und nach dem stufenweise Heizen bis zu 800 °C (b). Das aufsummierte EELS-Spektrum (c) aus dem grünen Bereich in (b) zeigt die Präsenz von Be, C und O. Die Form der Be K-Kante (d) hat sich durch das Aufheizen sichtbar verändert (siehe auch Abbildung 4.16 (c)). Die Energieauflösung beträgt 0,17 eV.

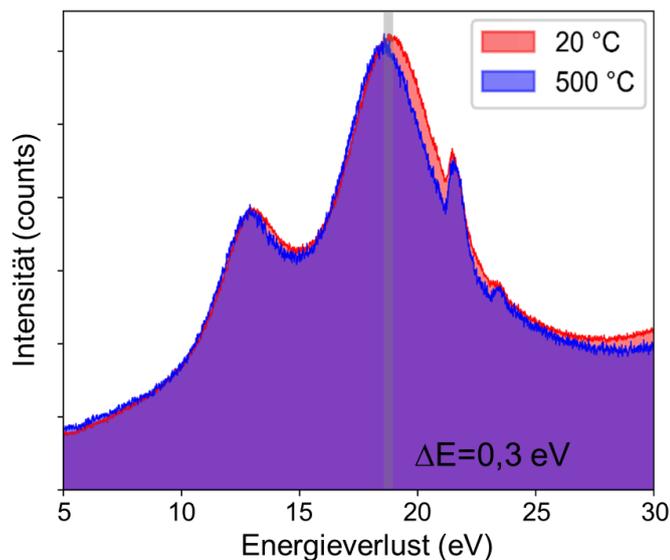


Abbildung 4.24: EELS *lowloss* innerhalb einer geschlossenen He-H-Blase in bestrahltem Beryllium bei 20 °C (rot) und bei 500 °C (blau). Die Energieauflösung beträgt 0,15 eV.

4.2.4 Lokalisation von Wasserstoff

Wie die vorangegangenen Kapitel zeigen, lassen sich sowohl Wasserstoff als auch Helium innerhalb der Blasen qualitativ und quantitativ nachweisen. Neben den freien Blasen im Korninneren können die beiden Elemente auch innerhalb von Blasen entlang von Korngrenzen nachgewiesen werden, wenn auch in geringerer Konzentration als bei den Blasen im Korninneren. Das gilt sowohl für Kleinwinkel- (siehe Abbildung 4.25) als auch Großwinkelkorngrenzen (siehe Abbildung 4.26). Blasen entlang von Kleinwinkelkorngrenzen zeigen eine ähnlich facettierte Struktur wie die im Korninneren. Folglich lagert sich auch dort Wasserstoff an den Basalfächen an. Bei Großwinkelkorngrenzen wie in Abbildung 4.26 waren die Blasen ausnahmslos sphärisch. Auch hier konnte eine erhöhte H-Konzentration an den Blasenrändern ausgemacht werden.

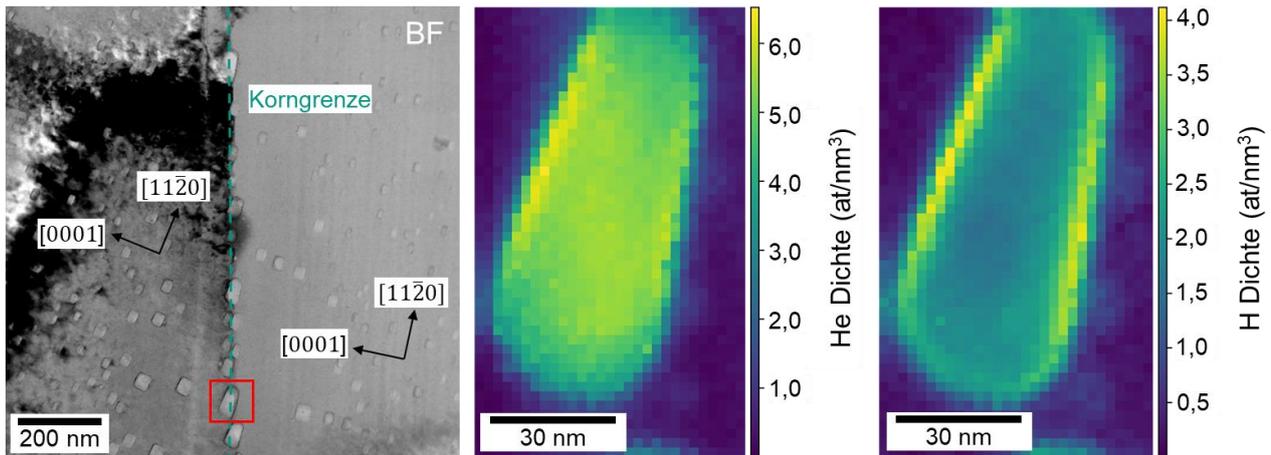


Abbildung 4.25: Helium- und Wasserstoffdichte in einer schwach facettierten Blase die sich während der Bestrahlung bei 387 °C entlang einer Kleinwinkelkorngrenze gebildet hat.

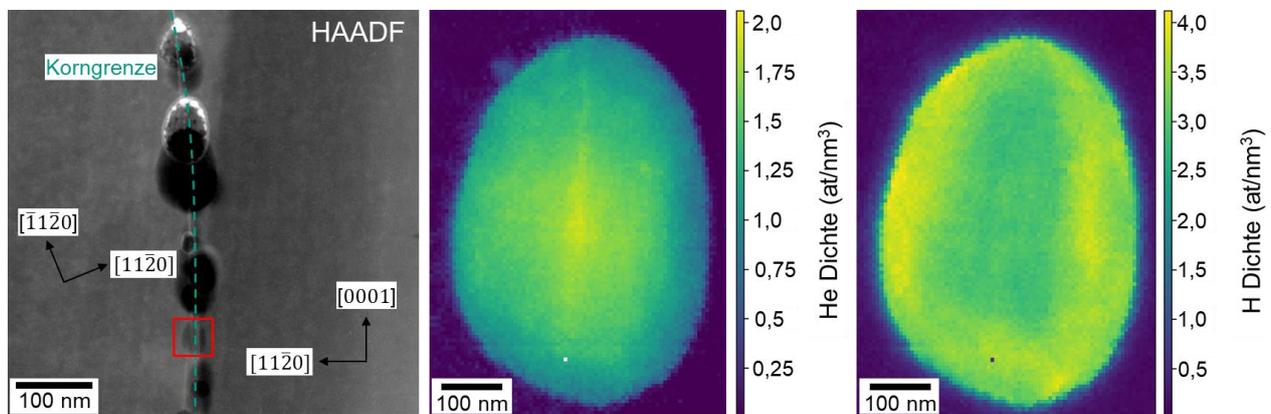


Abbildung 4.26: Helium- und Wasserstoffdichte in einer sphärischen Blase, die sich entlang einer Großwinkelkorngrenze während der Bestrahlung bei 600 °C gebildet hat.

Während der Bestrahlung bei 387 °C und noch viel mehr bei 487 °C haben sich Blasen auch immer wieder auf Ausscheidungen gebildet. Die Ausscheidungen ihrerseits waren entweder frei in der Matrix (siehe Abbildung 4.27) oder durch Versetzungslinien beziehungsweise -ringe (siehe Abbildung 4.28) gepinnt.

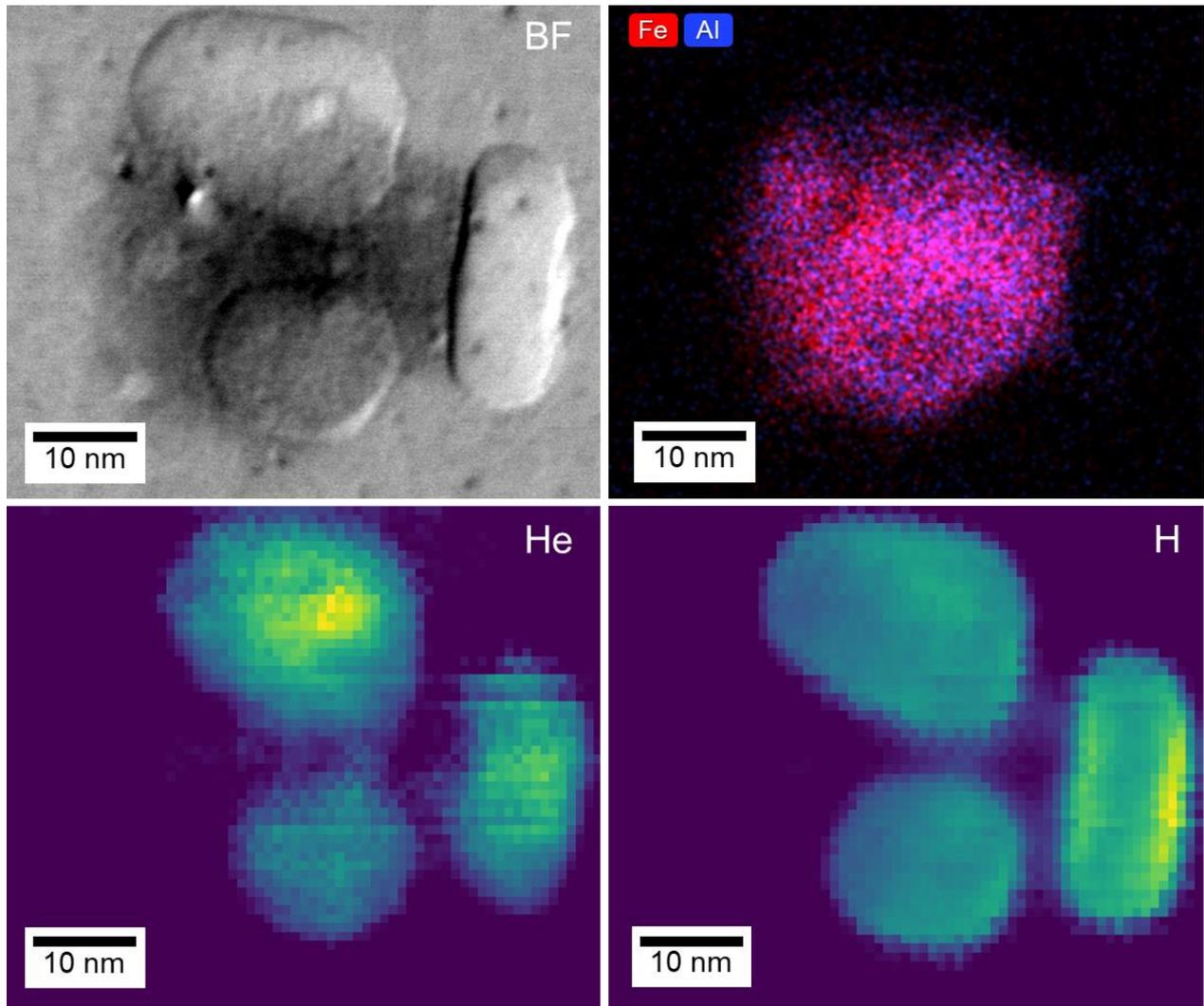


Abbildung 4.27: Kombinierte EDX- und EELS-Analyse, die die Anlagerung von He-/H-Blasen an eine Ausscheidung in bei 387 °C bestrahltem Beryllium zeigt. Auch in kleineren Blasen lagert sich Wasserstoff bevorzugt an den Basalflächen an.

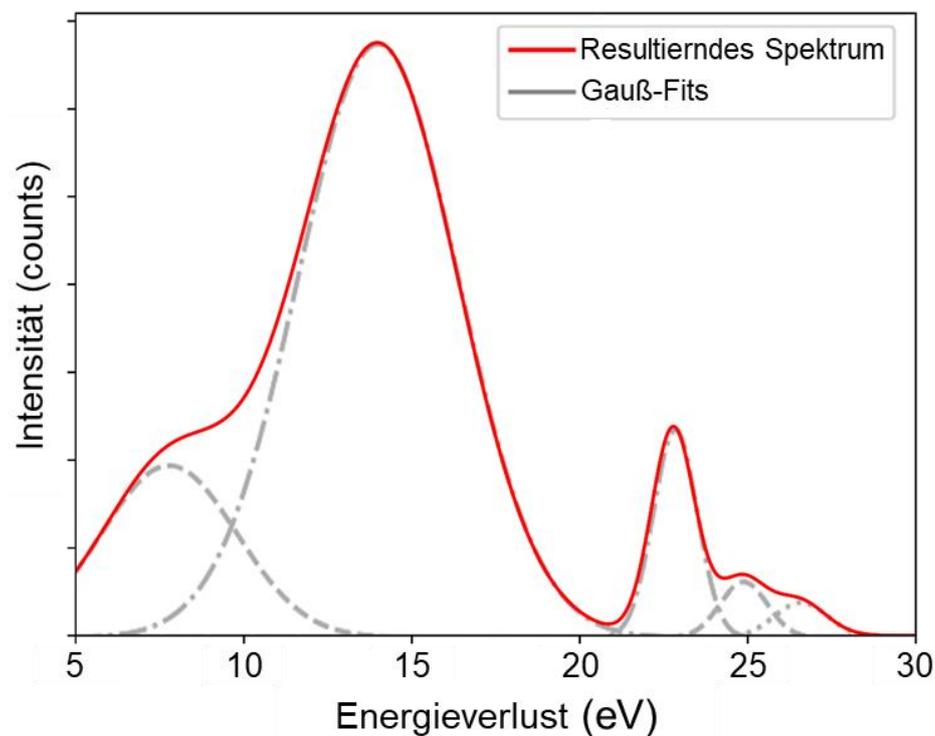
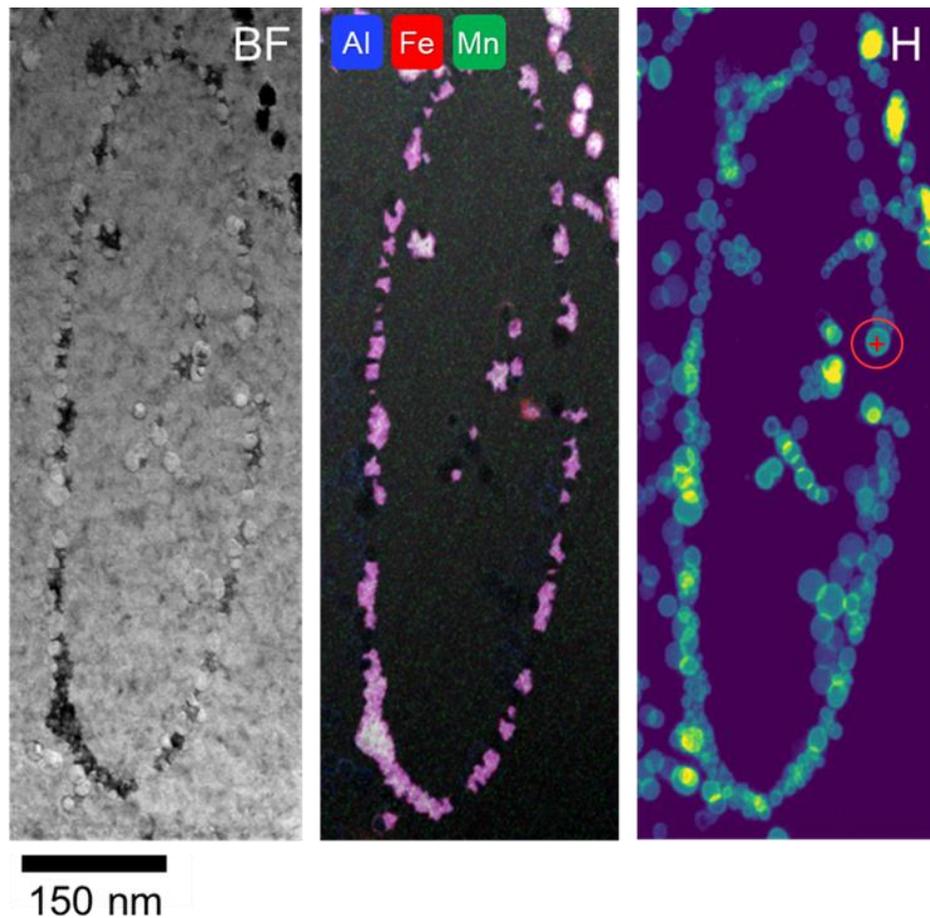


Abbildung 4.28: Kombinierte EDX- und EELS-Analyse eines Versetzungsringes der mit Ausscheidungen besetzt ist ($T_{\text{irr}} = 487 \text{ }^\circ\text{C}$), auf deren Oberfläche sich eine Vielzahl von Blasen gebildet haben. Das EELS S_I für die H-Analyse wurde mit einer Pixelgröße von 9 \AA aufgenommen. Die Position für das bearbeitete Einzelspektrum ist durch das rote Kreuz markiert. Die Energieauflösung des ursprünglichen Spektrums beträgt $0,8 \text{ eV}$. [176]

4.3 Einfluss der blasenverarmten Zonen auf die Tritiumrückhaltung

Um die stationären Punktdefektkonzentration infolge der Bestrahlung zu bestimmen, wurden die Gleichungen (33) und (34) numerisch mit einem Matlabcode (siehe Anhang A.3) gelöst. Die zeitliche Entwicklung der Leerstellen- G_i und Zwischengitteratomkonzentrationen G_v für die drei unterschiedlichen Temperaturen ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Es ist anzumerken, dass die zeitliche Entwicklung der Punktdefektkonzentrationen die Präsenz thermischer Leerstellen nicht berücksichtigt. Mit den Werten für die Zwischengitteratom- und Leerstellenkonzentration können mit den Gleichungen (44) und (46) die Vergrößerung der DZ in Folge der Konzentrationsgradienten x_c sowie aufgrund der verringerten Punktdefektkonzentration x_D bestimmt werden. Die Werte sind in Tabelle 4.1 mit den maximal gemessenen Werten der DZ, λ_{DZ} , zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass der Konzentrationsgradient der Punktdefekte lediglich eine verschwindend geringe Rolle spielt und quasi keinerlei Einfluss auf die Vergrößerung der DZ hat. Im Gegensatz dazu ist die verringerte Punktdefektkonzentration in der direkten KG-Umgebung offenbar die Hauptursache für die Bildung der DZs. Die berechneten Werte für x_D liegen alle in der gleichen Größenordnung wie die im TEM experimentell bestimmten maximal Werte und weichen lediglich um 10-18 % von diesen ab.

Tabelle 4.1: Parameterübersicht für die Modellierung der Größe der DZ.

Parameter	Wert			Einheit
	387 °C	487 °C	600 °C	
G_i max.	$5,0 \times 10^{-16}$	$5,7 \times 10^{-16}$	$1,7 \times 10^{-16}$	-
G_v max.	$2,4 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-13}$	-
x_c	$2,3 \times 10^{-14}$	$2,2 \times 10^{-14}$	$3,9 \times 10^{-14}$	nm
x_D	461	646	1278	nm
λ_{DZ} max.	380	580	1500	nm

Offenbar sorgt die Senkenwirkung der KG dafür, dass alle Punktdefekte, die sich zunächst im Bereich der späteren DZ befinden, zur Korngrenze diffundieren und dort entweder annihilieren oder eingefangen werden. Dies sollte sowohl für Leerstellen und Zwischengitteratome als auch He und ^3H gelten. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der EELS-Messungen in Kapitel 4.2, dass das im Korninneren gebildete Tritium innerhalb der dort vorhandenen Blasen festgepinnt wird. Demnach kann die Annahme getroffen werden, dass ein Großteil des Tritiums, welches sich im Bereich der späteren DZs gebildet hat, während der Bestrahlung in atomarer Form zunächst zu den KG und anschließend entlang dieser zur Probenoberfläche diffundiert. Dort kann es die Probe als T_2 -Molekül verlassen. Um diese Annahme zu validieren, kann der Gehalt an theoretisch produziertem Tritium innerhalb der DZs mit der freigesetzten Menge während der Bestrahlung verglichen werden. Hierzu kann zunächst die während der Bestrahlung erzeugte Tritiumatomdichte N_T mit Gleichung (47) bestimmt werden. Der theoretisch erzeugte *Tritiumgehalt* in apm ist in Tabelle 2.2 für alle Bestrahlungstemperaturen dargestellt.

$$N_T = N_{\text{Beryllium}} \times \text{Tritiumgehalt} \quad (47)$$

Die Berylliumatomdichte $N_{\text{Beryllium}}$ lässt sich mit der Avogadrozahl N_A , $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, der Massendichte $\rho_{\text{Beryllium}}$, $1,84 \text{ g/cm}^3$, und der molaren Masse $M_{\text{Beryllium}}$ berechnen, sodass gilt:

$$N_{\text{Beryllium}} = \frac{\rho_{\text{Beryllium}}}{M_{\text{Beryllium}}} N_A \quad (48)$$

Der Wert der molaren Masse ist durch den Quotienten aus der atomaren Masse von Beryllium, 9 u, und der Stoffmenge n gegeben. Die während der Bestrahlung produzierte Menge innerhalb eines durchschnittlich großen Korns ist durch N_T^K gegeben. Es gilt:

$$N_T^K = N_T \times V_{\text{Korn}}, \quad (49)$$

wobei das Korn als sphärisches Objekt mit Radius r angenommen wird, sodass $V_{\text{Korn}} = \frac{4}{3}\pi r^3$ ist.

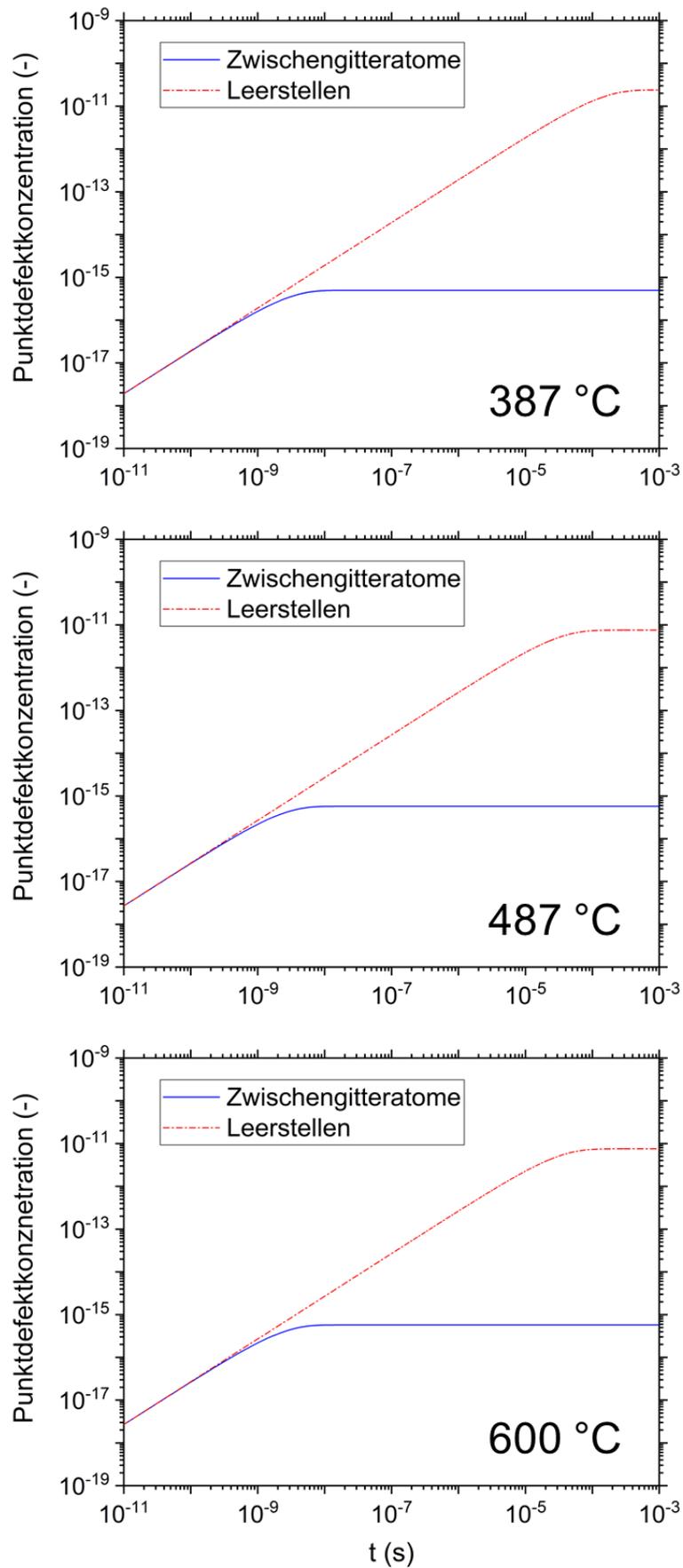


Abbildung 4.29: Berechnete Punktdefektkonzentrationen, die für die Bestrahlungsbedingungen der *constrained* 1 mm Proben während HIDOBE-02 charakteristisch sind.

Analog kann mit den Werten aus den TPD-Messungen [24] (siehe Abbildung 2.9 (b) und Tabelle 4.2) die Tritiummenge pro Korn nach der Bestrahlung $N_{\text{TPD}}^{\text{K}}$ bestimmt werden. Die während der Bestrahlung freigesetzte Tritiummenge innerhalb eines durchschnittlich großen Kornes $N_{\text{Tfrei}}^{\text{K}}$ kann durch die Differenz der produzierten Menge N_{T}^{K} und der in TPD-Messungen bestimmten Menge $N_{\text{TPD}}^{\text{K}}$ berechnet werden. Der Tritiumgehalt N_{T}^{DZ} innerhalb der späteren DZ lässt sich wie folgt berechnen:

$$N_{\text{T}}^{\text{DZ}} = N_{\text{T}} \times V_{\text{DZ}}. \quad (50)$$

V_{DZ} ist als Volumen einer Hohlkugel gegeben (siehe Abbildung 4.30) und folgendermaßen definiert:

$$V_{\text{DZ}} = \frac{4r_{\text{Korn}}^3\pi}{3} - \frac{4(r_{\text{Korn}} - \langle \lambda_{\text{DZ}} \rangle)^3\pi}{3}. \quad (51)$$

Die auf diese Weise bestimmten Werte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und in Abbildung 4.31 graphisch aufbereitet. Für die Werte wurde ebenso wie in [80] ein Fehler von $\pm 20\%$ angenommen, der durch die Ungenauigkeiten der TPD Messungen und der Berechnungen der Tritiumproduktion zustande kommt. Anhand Abbildung 4.31 lässt sich direkt eine gute Übereinstimmung zwischen den während der Bestrahlung freigesetzten und den theoretisch in der DZ vorhandenem Tritiummengen erkennen.

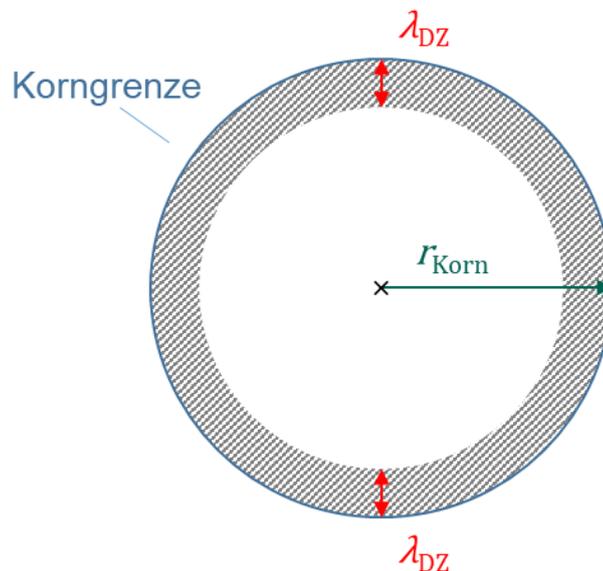


Abbildung 4.30: Schematische Darstellung der blasenverarmten Zone (DZ) zur Berechnung des Volumens V_{DZ} gemäß Gleichung (51). Für die Bestimmung des Volumens wurde die DZ als Hohlkugel angenommen.

Tabelle 4.2: Parameter zur Abschätzung des ^3H -Gehalts innerhalb der blasenverarmten Zonen.

Parameter	Symbol	Wert			Einheit
		387 °C	487 °C	600 °C	
^3H freigesetzt während Bestrahlung [24]	-	27	82	416	appm
durchschnittliche Korngröße	$\langle d_{\text{Korn}} \rangle$	6	6	6	μm
Durchschnittliche Größe DZ (Breite)	$\langle \lambda_{\text{DZ}} \rangle$	60	180	1000	nm
^3H erzeugt	N_{T}^{K}	$5,12 \times 10^9$	$7,01 \times 10^9$	$10,6 \times 10^9$	Atome/Korn
^3H nach Bestrahlung	$N_{\text{TPD}}^{\text{K}}$	$4,75 \times 10^9$	$5,86 \times 10^9$	$3,55 \times 10^9$	Atome/Korn
^3H freigesetzt während Bestrahlung	$N_{\text{Tfrei}}^{\text{K}}$	$3,77 \times 10^8$	$1,14 \times 10^9$	$7,10 \times 10^9$	Atome/Korn
^3H in DZ	N_{T}^{DZ}	$3,01 \times 10^8$	$1,19 \times 10^9$	$7,12 \times 10^9$	Atome/DZ

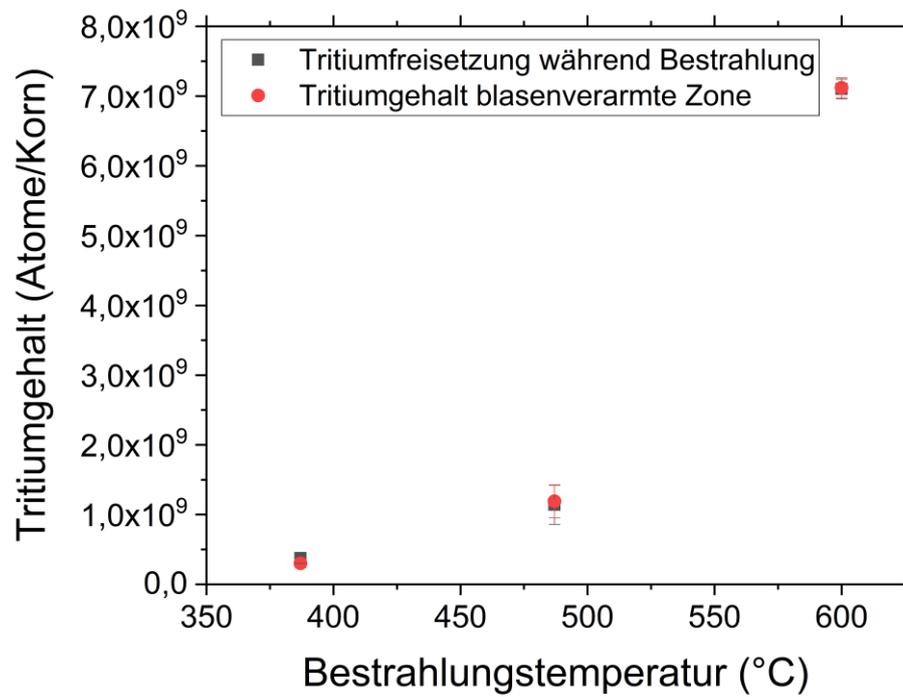


Abbildung 4.31: Tritiumfreisetzung während der Bestrahlung und theoretischer Tritiumgehalt innerhalb der blasenverarmten Zone als Funktion der Bestrahlungstemperatur.

5 Diskussion

Wie aus Kapitel 4 ersichtlich wird, haben sich in Folge der Bestrahlung eine Vielzahl von Defekten im Material gebildet. Diese Strahlenschäden sind in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt, und deren Häufigkeit in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Im folgenden Kapitel folgt eine ausgiebige Diskussion aller beobachteten Effekte. Dabei werden zunächst Ausscheidungen und Segregationen genauer betrachtet und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, sowie die Blasenbildung dargestellt. Anschließend folgt eine intensive Diskussion der He-H-Blasen mit besonderem Fokus auf das Beryllium-Wasserstoff-Interaktionsverhalten. Im weiteren Verlauf wird dann erläutert, auf welche Weise Korngrenzen, Ausscheidungen und Blasen das Tritiumverhalten beeinflussen und welche Rolle sie damit für die Tritiumrückhaltung in Beryllium spielen. Abschließend wird noch das Schwellverhalten der Proben betrachtet bevor im letzten Teil eine übergreifende Diskussion geführt wird.

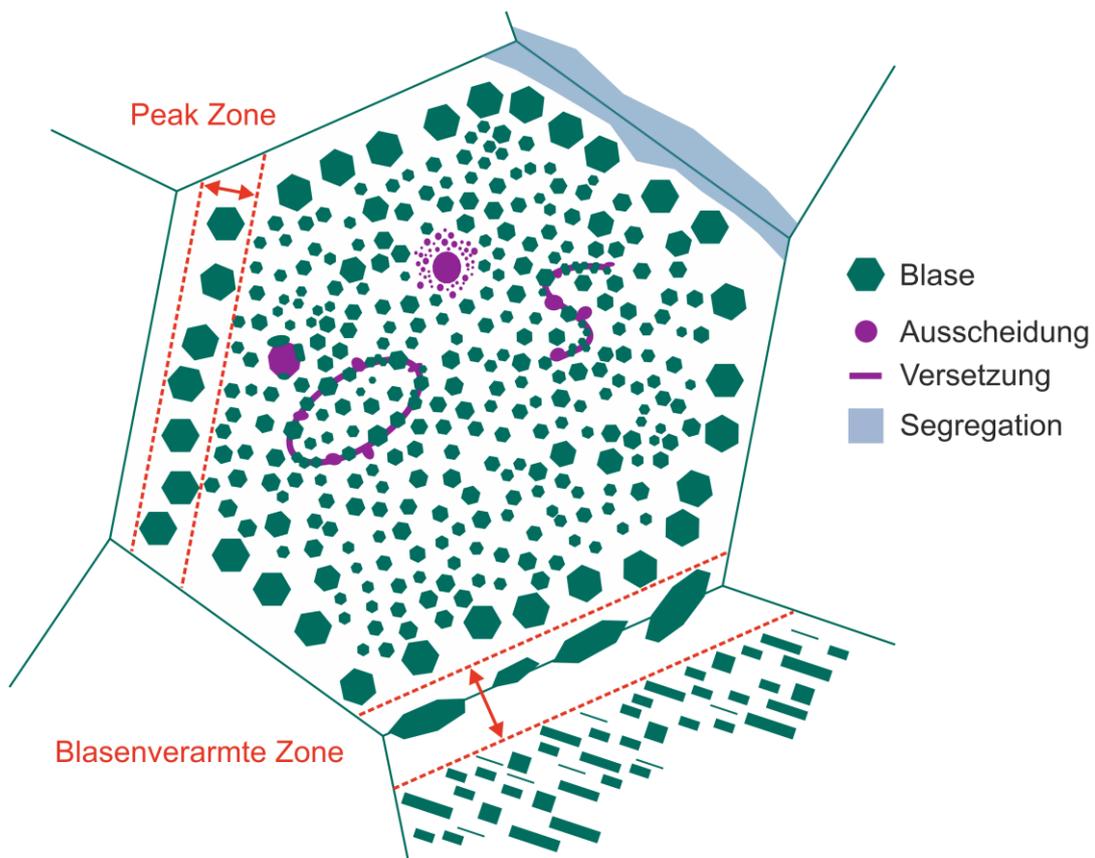


Abbildung 5.1: Übersicht der verschiedenen Strahlenschädigungen in Beryllium.

Tabelle 5.1: Häufigkeit der beobachteten Strahlenschäden in Abhängigkeit der Temperatur: (-) nicht vorhanden, (+) vereinzelt, (++) häufig.

	387 °C	487 °C	600 °C
facettierte Blasen	++	++	++
runde Blasen	+	+	-
Ausscheidungen	+	++	+
Segregationen an KG	+	+	+
Segregationen an Blasenrändern	+	+	++
Peakzone	+	++	-
DZ	++	++	++
Versetzungslinien/ -ringe	+	++	-

5.1 Ausscheidungen und Segregationen von Sekundärelementen

Die in dieser Arbeit untersuchten Be-Proben enthalten eine Vielzahl von Verunreinigungen (siehe Tabelle 3.2). Schon im unbestrahlten Zustand bilden diese Elemente komplexe Ausscheidungen, die oftmals einen schalenartigen Aufbau aufzeigen (siehe Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2). Des Weiteren haben sich die Ausscheidungen fast ausnahmslos an mikrostrukturellen Senken wie Korngrenzen und Versetzungslinien gebildet. Untersuchungen aus den 1960er Jahren an kommerziell verfügbarem Beryllium berichten von der Bildung von AlBe_4 -Verbindungen [177], sowie von Be_{11}Fe - und $\text{Be}_5(\text{Fe}, \text{Al})$ -Ausscheidungen [178]. Allerdings konnte bei den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit keine dieser Verbindungen vorgefunden werden. Stattdessen zeigt die ICA-Analyse in Kapitel 4.1.1, dass vor allem größere Ausscheidungen ($> 30 \text{ nm}$) oftmals quaternäre Fe-Al-Cr-Mn-Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen waren. Kleinere Ausscheidungen zeigten größtenteils die Bildung der AlFeBe_4 -Phase.

Nach der Bestrahlung konnten bei allen drei Temperaturen im Korninneren Ausscheidungen beobachtet werden, die in einzelnen Fällen bis zu 450 nm groß waren. In aller Regel waren dies Komplex-Phasen-Ausscheidungen, die aus den natürlich enthaltenen Verunreinigungen Fe, Al, Si, Cr, Mg und anderen Elementen bestanden. All diese Elemente haben in Beryllium nur eine begrenzte Löslichkeit und bilden daher Ausscheidungen oder segregieren an den Korngrenzen [179]. An einigen Stellen konnten kleinere Ansammlungen von Uran im EDX detektiert werden (siehe Abbildung 4.10). Es ist bekannt, dass dieses Actinoid eine natürliche Verunreinigung innerhalb einiger Berylliumerze ist, deren Konzentration aufgrund einer möglichen Transmutation in langlebige, alpha-emittierende radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten von mehr als 20 Jahren so gering wie möglich gehalten werden sollte [180, 181]. Die chemische Analyse des hier untersuchten Materials ergab einen U-Gehalt von $< 0,01 \text{ Gew.-%}$ der damit als unkritisch betrachtet werden kann [181].

Der Großteil aller Verunreinigungen, insbesondere die Kleineren mit einer Größe zwischen $5\text{-}50 \text{ nm}$, besteht aus Fe und Al (siehe Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9, sowie Abbildung A 2) sowie Mg und Si (siehe Abbildung 4.4 (c) und Abbildung 4.9). Aluminium und Magnesium sind unerwünschte Verunreinigungen in Beryllium, da sie dazu tendieren an Korngrenzen zu segregieren (siehe Abbildung 4.5 (c)). Dies führt zu Heißrissanfälligkeit und einem Verlust der Duktilität [41]. In Beryllium bilden diese beiden Elemente lediglich niedrigschmelzende eutektische Verbindung (Be-Al-Si mit $T_m = 430\text{-}540 \text{ °C}$ [182], sowie Be-Al-Mg mit $T_m = 449 \text{ °C}$ [183]), die sich während der Neutronenbestrahlung schnell auflösen können. Abbildung 5.2 zeigt die signifikante Abnahme der Bruchdehnung in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts in Beryllium.

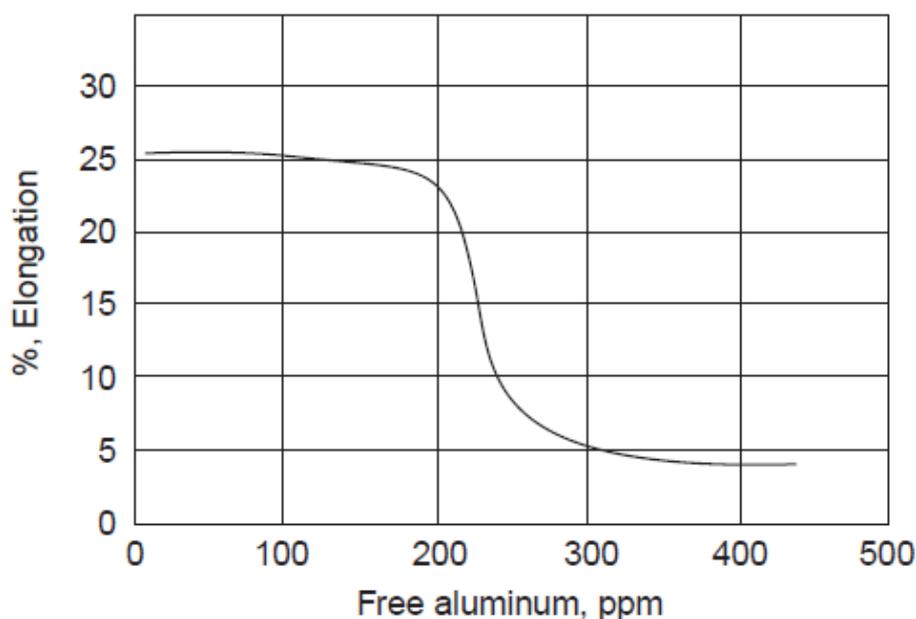


Abbildung 5.2: Bruchdehnung bei 560 °C in Abhängigkeit des freien Aluminiumgehalts in Beryllium. [179]

Der Gehalt an freiem Al und Mg, einschließlich des eutektisch gebundenem, sollte demnach möglichst geringgehalten werden. Mg kann durch Si gebunden werden und bildet daraufhin eine hochschmelzende intermetallische Phase (Mg_2Si , $T_m = 1085 \text{ °C}$ [184]). Bei Al wird dies durch die Zugabe von Fe in einem Massenverhältnis von $\text{Al}:\text{Fe} \leq 1:2$ beziehungsweise bei einem Atomverhältnis $\text{Al}:\text{Fe} \leq 1:1$ erreicht [41, 185]. Gemäß [41] stellt sich dann folgendes Gleichgewicht ein:



Eisen sollte dementsprechend zusammen mit Beryllium bei Temperaturen $> 850 \text{ °C}$ die Verbindung FeBe_{11} bilden, falls die Löslichkeitsgrenze (0,11 at % bei 800 °C) in der Matrix überschritten wird [186]. Allerdings konnte diese Verbindung in der vorliegenden Arbeit nie nachgewiesen werden, da alle Fe-reichen Cluster auch Al enthielten. Damit ist sichergestellt, dass das in den Proben enthaltene Aluminium die mechanischen Eigenschaften nicht negativ beeinflussen sollte. Die Löslichkeitsgrenze für Al in Be bei 800 °C beträgt 0,007 at % [185]. Im Bereich zwischen $650-850 \text{ °C}$ sollte sich die ternäre Verbindung AlFeBe_4 bilden. Allerdings konnte diese nur bei den beiden niedrigsten Bestrahlungstemperaturen, sowie im unbestrahlten Zustand detektiert werden. In der Vergangenheit wurde zudem von einer weiteren ternären Verbindung, $\text{Al}_2\text{FeBe}_{2,3}$ berichtet [187], die hier jedoch in keiner der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben auffindig gemacht werden konnte. Nach der Bestrahlung bei 600 °C konnten generell nur sehr wenige Ausscheidungen beobachtet werden. Dieser vermeintliche Widerspruch lässt sich mit der bestrahlungsinduzierten Diffusion erklären. Die Bestrahlung sorgt für eine erhöhte Anzahl von Punktdefekten, wodurch die Anzahl der möglichen Diffusionswege, sowie die Diffusionsgeschwindigkeit steigt. Dadurch bilden sich Ausscheidungen bei niedrigeren Temperaturen als es im Gleichgewicht der Fall wäre und lösen sich auch entsprechend früher auf. Folglich waren Ausscheidungen überwiegend bei 387 °C und 487 °C und nur vereinzelt bei 600 °C zu sehen, da diese offensichtlich bei Temperaturen $> 487-600 \text{ °C}$ nicht länger thermodynamisch stabil sind. In jedem Fall war die Si- und Mg-Zugabe in diesen Proben ausreichend groß, sodass bei keiner Temperatur freies Aluminium und nur vereinzelt freies Magnesium detektiert werden konnte.

Nach der Bestrahlung bei 387 °C und noch viel mehr bei 487 °C war eine Vielzahl von Ausscheidungen, hauptsächlich Fe-Al-Be, sowohl im Korninneren als auch in der Nähe von Korngrenzen zu beobachten (siehe Tabelle 5.2). In allen Fällen waren die Ausscheidungen mit Blasen besetzt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich im Zuge der Bestrahlung ein Großteil der Ausscheidungen durch den Neutronenbeschuss zunächst auflöst. Die gelösten Fremdatome bilden zusammen mit Leerstellen V-Fremdatompaare, die durch das Material diffundieren und neue, mit Blasen besetzte Ausscheidungen bilden können. Oftmals (siehe Abbildung 4.6 und Abbildung 4.9) zeigten die Blasenränder Al- sowie Si-Segregationen. Insbesondere Al ($E_b = 0,8 \text{ eV}$) und Si ($E_b = 1 \text{ eV}$) sind stark an Leerstellen gebunden [47]. Im Gegensatz dazu hat Fe eine starke Tendenz, Leerstellen abzustößen, bildet zusammen mit Al jedoch die bereits angesprochene intermetallische Verbindung AlFeBe_4 [47]. Aufgrund ihrer großen Bindungsenergie mit Leerstellen diffundieren Al und Si höchstwahrscheinlich als V-Fremdatompaar entlang des Leerstellengradienten durch das Material. Eisen hingegen sollte sich als einzelnes Atom gegen den Leerstellengradienten bewegen. Dies wird auch als umgekehrter Kirkendall-Effekt bezeichnet [188]. Durch die erhöhte Diffusion, sowie die angestiegene Nukleationsrate waren bei 487 °C mehr Ausscheidungen, insbesondere an mikrostrukturellen Senken wie Korngrenzen und Versetzungslinien, als es noch bei 387 °C der Fall war zu sehen. Augenscheinlich hat die Ausscheidungsdichte $\rho_{\text{Ausscheidung}}$ infolgedessen von $1,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ auf $7,4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ zugenommen.

Sowohl bei 387 °C als auch bei 487 °C konnte immer wieder die bestrahlungsinduzierte Auflösung und erneute Bildung von Ausscheidungen beobachtet werden. Abbildung 5.3 (a) und (b), sowie Abbildung A 3 zeigen mehrere 100-150 nm große Ausscheidungen, die jeweils von einer Vielzahl kleinerer Ausscheidungen mit Größen zwischen 20-45 nm umgeben sind.

Tabelle 5.2: Ausscheidungsdichten $\rho_{\text{Ausscheidung}}$ und Ausscheidungsgrößen innerhalb der bestrahlten 1 mm *constrained* Berylliumkugeln nach der HIDOBE-02Bestrahlungskampagne.

Parameter	Temperatur			
	unbestrahlt	387 °C	487 °C	600 °C
$\rho_{\text{Ausscheidung}}$ Gesamt	$2,7 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$	$1,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$	$7,4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$	$8,1 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$
$\rho_{\text{Ausscheidung}}$ nahe Korngrenze	nicht vorhanden	$3,6 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$	$1,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$	nicht vorhanden
max. Ausscheidungsgröße	90 nm	100 nm	450 nm	100 nm
<Ausscheidungsgröße>	25 nm	17 nm	22 nm	30 nm

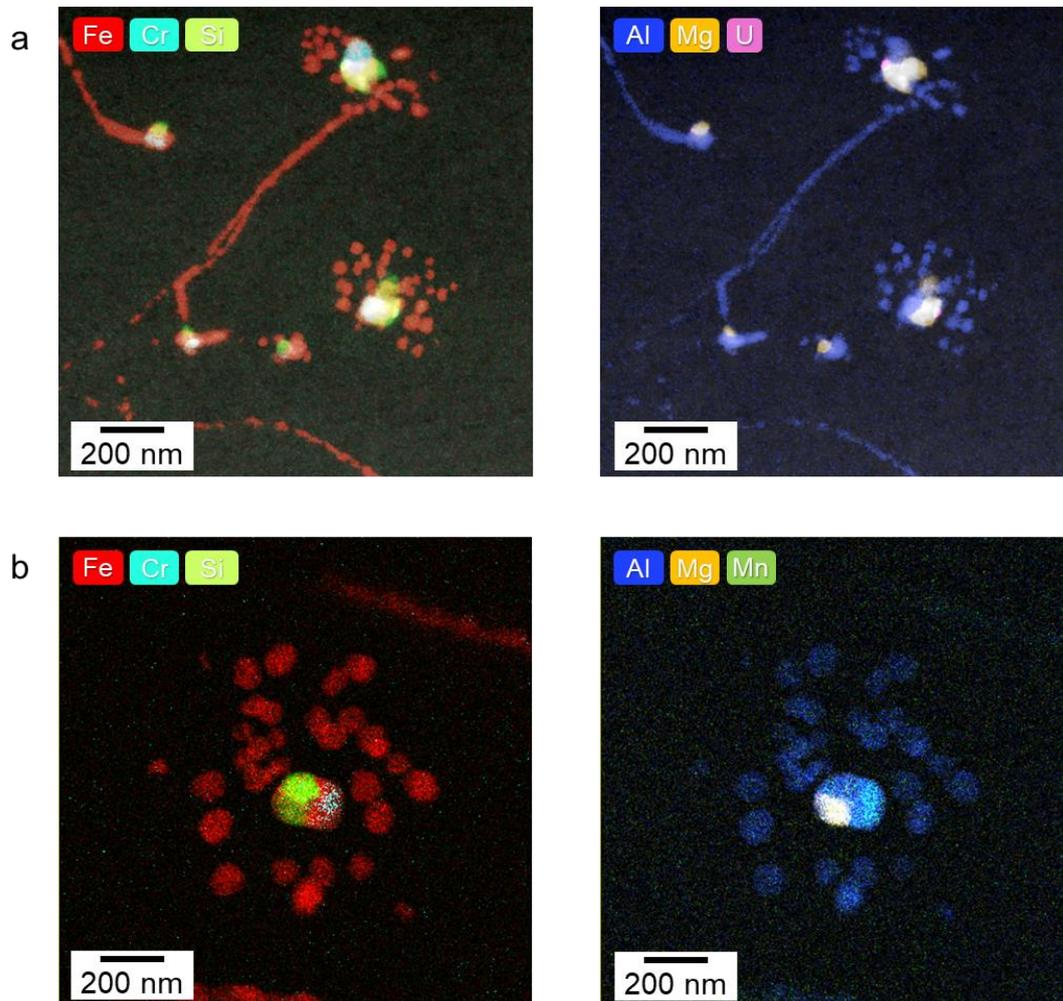


Abbildung 5.3: Bestrahlungsinduzierte Auflösung und Wiederausscheidung von Komplex-Phasen-Ausscheidungen bei 487 °C. Grafik (a) in Anlehnung an [47]. Links und rechts sind jeweils 3 verschiedene Elementverteilungen für denselben Probenabschnitt dargestellt. In Abbildung A 7 sind die dazugehörigen HAADF-Aufnahmen zu sehen.

Überlappt während der Bestrahlung eine Kollisionskaskade mit einer Ausscheidung, können einzelne Atome aus dieser herausgeschlagen werden. Dies führt zu deren Auflösung [44]. Die zurückbleibenden Leerstellen vergrößern die bereits vorhandenen Blasen, wodurch der Anschein erweckt wird, dass sich die Blasen in die Ausscheidungen hineindrücken würden (siehe Abbildung 4.9, Abbildung A 4 und Abbildung A 6). Während der Bestrahlung wird dieser Prozess durch das Wachstum der Ausscheidungen infolge eines konstanten Flusses von gelösten Atomen zur Ausscheidung ausgeglichen. Laut dem Modell von Nelson, Hudson und Mazey (NHM-Modell) [189] haben kleinere Ausscheidungen eine positive Wachstumsrate, während größere sich auflösen, da sich mit zunehmender Oberfläche die Wahrscheinlichkeit einer Kaskadenüberlappung erhöht. Diese inverse Vergrößerung steht im Gegensatz zur thermisch aktivierten Ostwald-Reifung. Da die lokale Konzentration gelöster Atome in der direkten Umgebung der Ausscheidungen durch die ballistische

Auflösung erhöht ist, kann eine lokale Übersättigung zur Bildung neuer Ausscheidungen in ihrer direkten Umgebung führen. Wie aus der ICA-Analyse in Abbildung 5.5 deutlich wird, kommt es dadurch auch wieder zur Bildung neuer, komplexer Ausscheidungen die sich aus Fe-Al-Si-Cr-Mn-Phasen zusammensetzen. Auch diese neu gebildeten Ausscheidungen waren in aller Regel mit Blasen besetzt (siehe Abbildung A 7), da die herausgeschlagenen Ausscheidungsatome zusammen mit Leerstellen erneut V-Fremdatompaare bilden können. Bei 600 °C konnten dann nur noch sehr wenige Ausscheidungen beobachtet werden, da insbesondere die Al-Fe-Be-haltigen Phasen bei dieser Temperatur durch die Bestrahlung nicht länger stabil sind. Stattdessen ist es vereinzelt zu Segregationen von Fe, Al, Si, Cr und Mn an den Korngrenzen gekommen (siehe Abbildung 4.10 (c) und Abbildung A 8).

Unter Bestrahlung kommt es infolge der beschleunigten Kinetik auch zur Anlagerung von Verunreinigungen an Punktdefekt-Senken wie Korngrenzen (siehe Abbildung 4.4 (c) und Abbildung 4.10 (c)) und Versetzungslinien (siehe Abbildung 4.28). Es ist allgemein bekannt, dass sich bei hochdosigen Bestrahlungsexperimenten Versetzungsringe im Material bilden, die sich im weiteren Verlauf zu Versetzungsnetzwerken entwickeln, sodass bei Schädigungen ab ~1 dpa Versetzungsringe nur selten beobachtet werden können [190, 191]. Abbildung 4.28 zeigt mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Zwischengitteratom-Versetzungsring, der mit Al-Fe-Be- sowie Mn-Ausscheidungen dekoriert ist. Während der Bestrahlung bei 487 °C ist es zur Segregation von Eisen und Aluminium entlang des Versetzungsringes gekommen, da hier die interatomaren Abstände größer als in der umgebenden Matrix sind. Es ist anzunehmen, dass die Al-Fe Segregation die weitere Adsorption von Eigenzwischengitteratomen entlang des Versetzungsringes unterdrückt und damit dessen weiteres Wachstum unterbindet und diesen festpinnt. Im Gegensatz dazu können Leerstellen und Gasatome an der Grenzfläche zwischen der Al-Fe-Be-Phase und der Matrix adsorbieren und Blasen auf der Oberfläche der Ausscheidungen bilden. Sind die Ausscheidungen nicht vorhanden, können Versetzungslinien frei migrieren und Subkorngrenzen bilden, was zu einer Reduktion der Versetzungsdichte beiträgt. Aus diesem Grund konnten bei 600 °C keinerlei, bei 387 °C nur sehr wenige (siehe Abbildung A 3) Versetzungslinien beobachtet werden. Bei beiden Temperaturen waren außerdem Ausscheidungen nur vereinzelt zu beobachten. Im Gegensatz dazu haben sich bei 487 °C immer wieder Kleinwinkelkorngrenzen gebildet (siehe Abbildung 4.7 (c) und Abbildung 5.4), die aus gitterhaft angeordneten Versetzungslinien bestehen, welche mit Fe-Al-Be-Ausscheidungen besetzt waren. Da die Ausscheidungen die Wanderung der Versetzungslinien verhindern, ist davon auszugehen, dass sich im Laufe der Bestrahlung zunächst die Kleinwinkelkorngrenzen, und erst später, die Ausscheidungen entlang dieser gebildet haben.

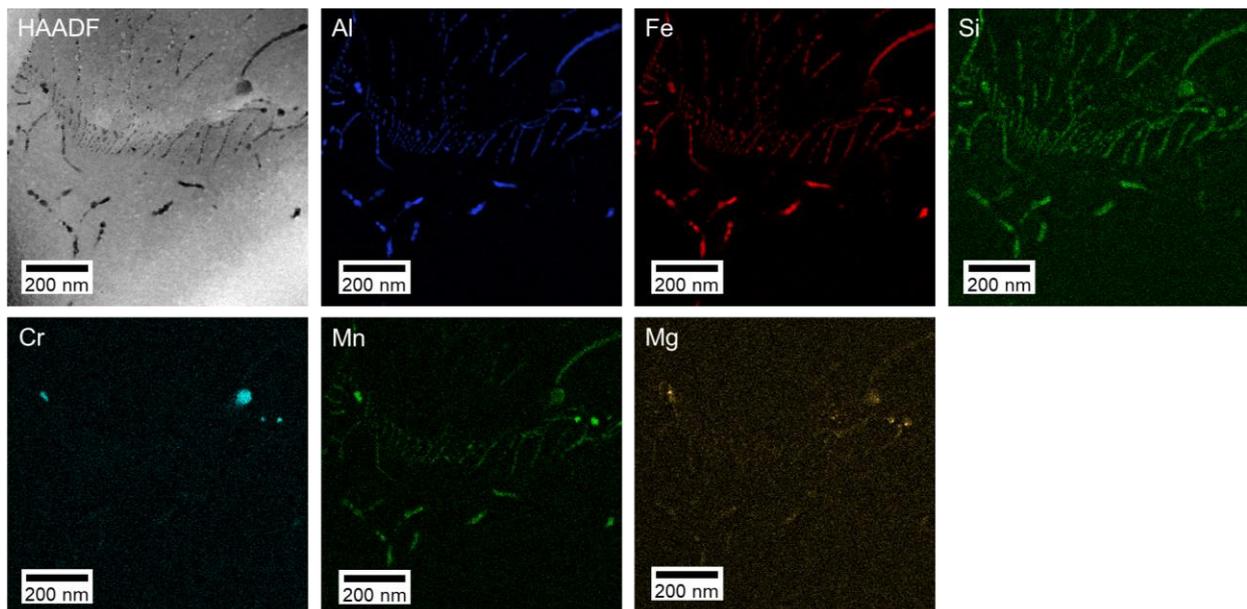


Abbildung 5.4: Linienhafte Anordnung von Ausscheidungen bei 487 °C. Die Ausscheidungen haben sich entlang der Versetzungslinien angelagert, die eine Kleinwinkelkorngrenze bilden.

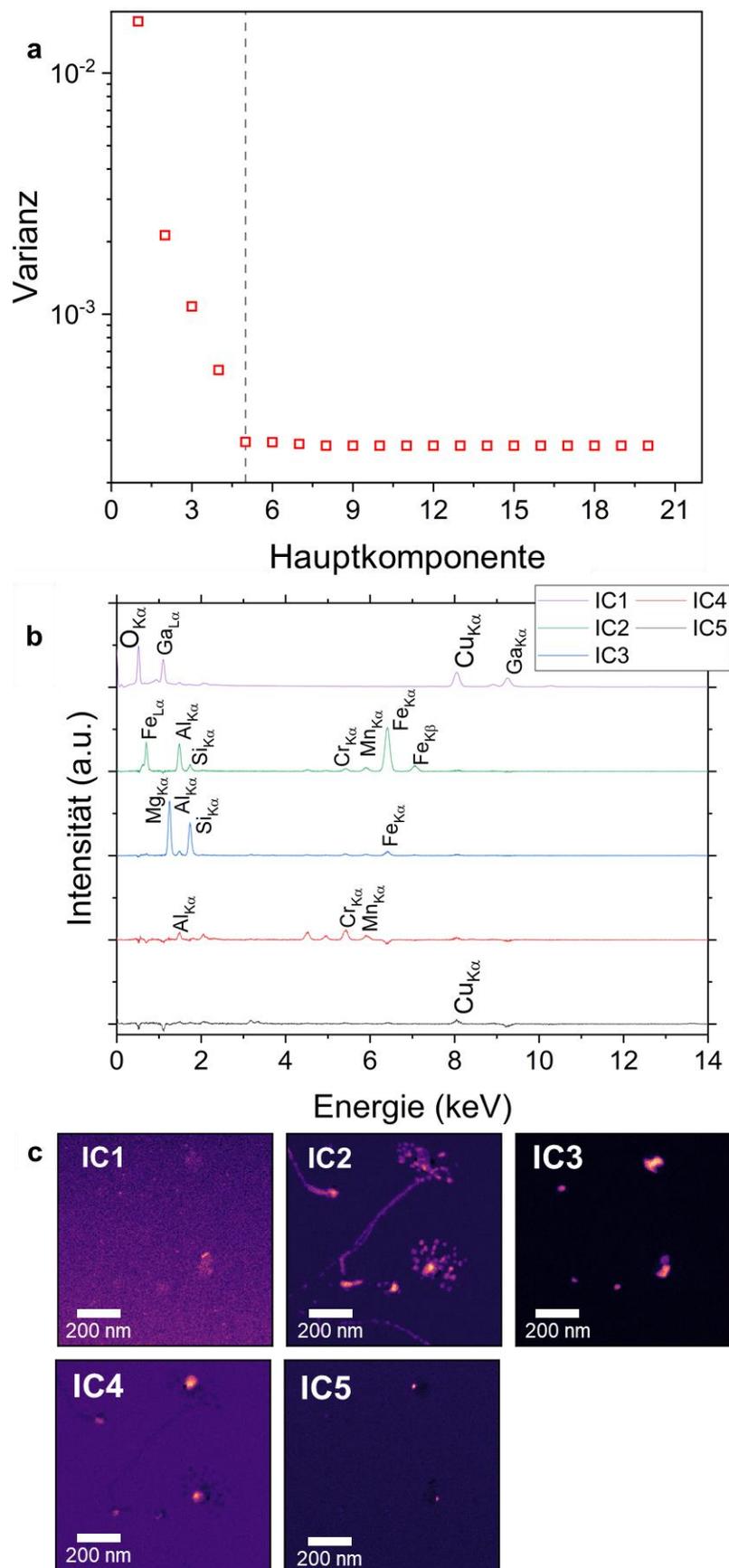


Abbildung 5.5: PCA- und ICA-Analyse der Ausscheidungen in Abbildung 5.3. (a) Scree-Plot der ersten 20 Hauptkomponenten. (b) Ergebnis der ICA mit den ersten fünf Hauptkomponenten (c) ICA-Verteilungsmaps, die den komplexen Aufbau der Ausscheidungen verdeutlichen. Die Bestrahlungstemperatur beträgt 487 °C.

5.2 Blasen in Beryllium

Bei allen drei Temperaturen haben sich sowohl im Korninneren als auch entlang der Korngrenzen sichtbare Blasen gebildet. Darüber hinaus waren bei 387 °C rund 17 %, und bei 487 °C 26 % aller gebildeten Blasen an Ausscheidungen angeheftet. Bei 600 °C konnte keine Blasenbildung an den wenigen Ausscheidungen ausgemacht werden. Während der Blasendurchmesser mit steigender Temperatur gewachsen ist, hat die Blasendichte in gleichem Maße abgenommen (siehe Abbildung 5.6 und Tabelle 5.3). Entlang der Großwinkelkorngrenzen waren die Blasen bei allen Bestrahlungstemperaturen im Vergleich zu denen im Korninneren größer, die Dichte dafür geringer. Korngrenzen wirken sowohl als Leerstellenquelle als auch -senke. Jeder lokale Überschuss an Leerstellen wird sofort umverteilt, sodass eine Bildung von reinen Hohlräumen an Korngrenzen in Beryllium normalerweise nicht möglich ist. Daher gab es bereits früh die Annahme, dass die Bildung von Blasen an Korngrenzen nur mit Hilfe von Helium möglich ist [192]. Diese Annahme wird durch die EELS-Analysen in Kapitel 4.2.4 bestätigt, die sowohl Helium als auch Tritium innerhalb der Blasen entlang der Korngrenzen offenbaren. Auf die EELS Analyse der Blasen wird in Kapitel 5.2.1 genauer eingegangen. Blasen die sich entlang der Großwinkelkorngrenzen gebildet haben, sollten nahe am thermodynamischen Gleichgewicht sein, solange überschüssige Leerstellen leicht über die Korngrenzen entweichen können. Der Heliumgasdruck P im Blaseninneren wird dann durch die Oberflächenspannung γ bestimmt. Folglich waren die Blasen dort überwiegend sphärisch (siehe Abbildung 4.10 (c)). Es gilt $P = \frac{2\gamma}{r}$, wobei r der Krümmungsradius der Blase ist. Aufgrund des überschüssigen freien Volumens an den Großwinkelkorngrenzen sollte die Heliummobilität dort größer als im Korninneren sein. Darüber hinaus sind entlang der Großwinkelkorngrenzen nur wenige Keimbildungsstellen vorhanden, sodass sich folglich nur wenige, dafür große Blasen bilden.

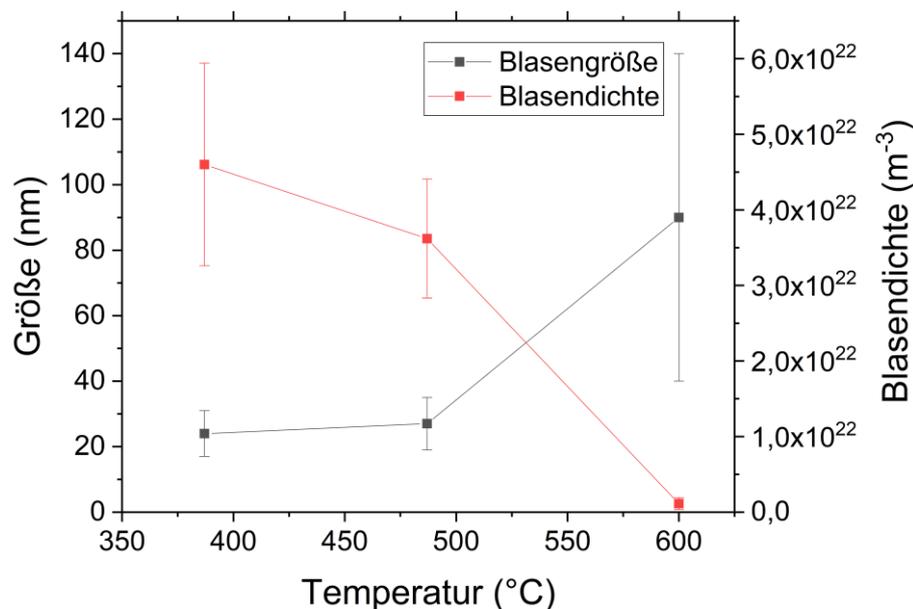


Abbildung 5.6: Blasendurchmesser und Blasendichte nach der HIDOBE-02 Bestrahlung der 1 mm *constrained* Kugeln.

5.2.1 EELS-Analyse

5.2.1.1 Helium und Wasserstoff innerhalb von Blasen

Zum ersten Mal überhaupt konnte ein hochaufgelöstes EELS-Spektrum von Helium (siehe Abbildung 4.16 (b)) im TEM aufgenommen werden, das fünf verschiedene Elektronenübergänge zeigt. Bisher konnten lediglich die $1s \rightarrow 2p$ sowie $1s \rightarrow 3p$ Anregungen mittels konventionellem EELS im TEM nachgewiesen werden [58, 144]. Mehr Übergänge konnten nur in einem speziell konzipierten

Elektronenstreuungsexperiment aufgenommen werden [193]. In allen untersuchten Blasen hat sich das Edelgas homogen innerhalb der geschlossenen Blasen an den Korngrenzen und im Korninneren verteilt. Das Edelgas scheint demnach keinerlei Verbindung mit Beryllium einzugehen. Die Dichten variierten dabei von durchschnittlich $4,6 \text{ at/nm}^3$ bei $387 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu $15,9 \text{ at/nm}^3$ bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Tritium lagert sich dagegen beinahe ausschließlich auf der Oberfläche der Blasen an. Dies war sowohl in den hexagonal-prismatischen (siehe Abbildung 4.17) als auch in kleineren runden Blasen (siehe Abbildung 5.7) zu beobachten. Das in Kapitel 4.2 präsentierte Verfahren erlaubt, selbst bei vermeintlich schwachen Signalen, die Extraktion von klar erkennbaren Helium- und Wasserstoff-Kanten. Sogar bei Pixelgrößen von bis zu 9 \AA (siehe Abbildung 4.28) und Blasengrößen $< 10 \text{ nm}$ (siehe Abbildung A 13) konnten dadurch Wasserstoff und Helium noch nachgewiesen werden.

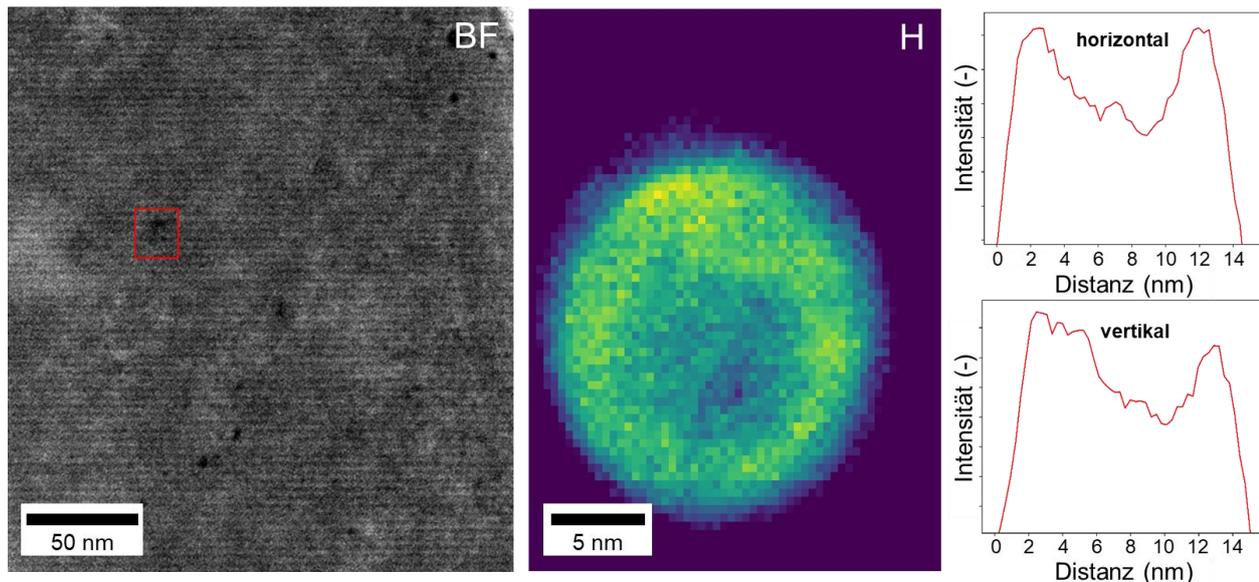


Abbildung 5.7: Hellfeldaufnahme und Wasserstoffverteilung innerhalb einer runden Blasen bei $487 \text{ }^\circ\text{C}$. Das rote Rechteck markiert die Blase, in der die Wasserstoffverteilung bestimmt wurde. Die H-Intensitätsprofile horizontal und vertikal entlang der Blase deuten auf eine Wasserstoffanlagerung an der Blasenoberfläche hin.

Außerdem scheint Wasserstoff auch bei höheren Temperaturen stark an den basal-orientierten Flächen gebunden zu sein, solange die Blase geschlossen bleibt (siehe Abbildung 4.21) und damit der heliuminduzierte Innendruck aufrechterhalten wird. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurde die Bildung von BeH_2 -Molekül-Ketten im Blaseninneren als mögliche Ursache für die große Affinität von Wasserstoff zu den Be-Oberflächen betrachtet. Die BeH_2 -Bildung konnte sowohl in Simulationen [83] als auch in Implantationsexperimenten nachgewiesen werden [89, 194]. In der Tat ändert sich die beobachtete Be-Kantenform im Blaseninneren im Vergleich zum Korninneren (siehe Abbildung 4.16 (c)) und deutet somit auf eine Änderung des Bindungscharakters hin. Des Weiteren zeigen die hochauflösenden EELS-Messungen in Kapitel 4.2.2 die offenbare Verdrängung von Helium an den Blasenrändern, sprich an den Stellen, an denen besonders viel Wasserstoff detektiert wurde (siehe Abbildung 4.17 (a)). Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass sich Wasserstoff innerhalb der Blasen befindet, da Helium keinerlei Löslichkeit in Beryllium besitzt. Die quantitativen Analysen zeigen des Weiteren oftmals ein Verhältnis $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Beryllium}}$ von $\geq 1,1$ (siehe Abbildung 4.15 und Abbildung 4.18). Anhand dieser Beobachtungen kann augenscheinlich ausgeschlossen werden, dass sich Wasserstoff lediglich in den Spannungsfeldern um die Blase herum anlagert, wie es in der Vergangenheit für sphärische He-Blasen in metallischen Werkstoffen oftmals angenommen wurde [137, 138, 195]. Zwar führen die großen Heliummengen innerhalb der Blasen auch hier zu Drücken von bis zu $0,13 \text{ GPa}$, nichtsdestoweniger zeigen die Blasen jedoch überwiegend eine facettierte und nur selten eine runde Form. Es ist daher fraglich, ob der Innendruck hier ausreicht, ein Zugspannungsfeld um die Blasen herum aufzubauen, das freien Wasserstoff einsammelt und effektiv

festpinnt. Stattdessen scheint es eher wahrscheinlich, dass sich das im Korninneren gebildete Tritium direkt an der Blasen-Matrix-Grenzfläche anlagert, wo es zur Bildung einer M-H-Bindung kommen könnte.

5.2.1.2 Hydridbildungsthese

Die ICA-Analyse des *highlosses* in Kapitel 4.2.2 zeigt deutlich, dass es an den Blasenrändern zu einer signifikanten Be-Modifikation gekommen sein muss. Zwar konnten die Spektren der ICA-Analyse aufgrund fehlender Daten nicht mit einem Spektrum für reines BeH₂ verglichen werden, allerdings ist es auch eher unwahrscheinlich, dass sich genau dieses Hydrid gebildet hat. Zum einen ist aus Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Messungen bekannt, dass die der BeH₂-Bindung zugeschriebene Energie 115 eV beträgt [194]. Hätte sich diese Verbindung an den Blasenrändern gebildet, wäre in den EELS-Spektren ein markanter Peak bei dieser Energie zu erwarten gewesen. Dies war jedoch der Fall. Zum anderen sind die beobachteten H-Desorptionstemperaturen bei ~400 °C in den in-situ EELS-Messungen im Vergleich zu den bekannten Werten für die Zersetzungstemperatur von BeH₂, ~300 °C [194, 196], deutlich zu hoch. Darüber hinaus wurden die zuvor erwähnten Experimente und Simulationen zur BeH₂-Bildung mit reinen Berylliumoberflächen durchgeführt. Die EDX-Analysen der Blasen in Kapitel 4 zeigen jedoch homogen verteilte Anreicherungen von Mg, Si und Al an einem Großteil der Blasenränder (siehe Abbildungen 4.6, 4.9 und 4.11). Es ist eher unwahrscheinlich, dass diese Verunreinigungen Wasserstoff alleine binden, da die Zersetzungstemperaturen von MgH und AlH₃ bei < 300 °C liegen [197, 198] und Si_xH_x-Verbindungen in der Regel je nach Si/H-Verhältnis entweder gasförmig oder flüssig sind [199]. Außerdem zeigten die EELS-Analysen keinerlei Anzeichen für deren Bildung. Daher erscheint es am wahrscheinlichsten, dass sich an den Basalebene eine Hydridverbindung gebildet hat, welche möglicherweise aus 5 Elementen (Be, Al, Si, Mg, H) besteht und eine hohe Zersetzungstemperatur aufweist. DFT-Berechnungen zum Wasserstoffverhalten auf Al- [200] und Mg-Oberflächen [201] konnten in der Vergangenheit zeigen, dass bereits geringe Mengen an Fremdatomen ausreichen, um die Hydridbildung signifikant zu beeinflussen. Durch die Präsenz der Fremdatome ändert sich die elektronische Struktur an der Oberfläche und damit das Wechselwirkungsverhalten von Wasserstoff mit den Metalloberflächen.

Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt, kann die große Heliumdichte in den Blasen zu Drücken von bis 0,13 GPa führen. Die große Heliumansammlung innerhalb der Blasen sorgt außerdem dafür, dass sich benachbarte Atomhüllen überlagern. Dadurch kommt es zu einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die in Form einer Blauverschiebung des Heliumpeaks sichtbar ist [154, 155]. Abbildung 5.8 zeigt die He K- Kante vor und kurz nach dem Öffnen einer Blase. Vor dem Öffnen liegt die Kante 0,3 eV höher als im geöffneten Zustand. In geschlossenen Blasen sorgt die große Heliumdichte demnach dafür, dass sich das Komplex-Hydrid nicht zersetzt beziehungsweise Wasserstoff aufgrund des beschränkten Platzes im Blaseninneren nicht von der Blasenoberfläche desorbieren kann. Daher kann allem Anschein nach zudem ausgeschlossen werden, dass sich bereits während der Bestrahlung T₂-Moleküle im Blaseninneren gebildet haben. Die Diffusion zurück ins Korninnere ist wegen der dafür notwendigen Barriere von knapp 3 eV [84] quasi nicht möglich. Dieser Effekt konnte bis zu 750 °C (siehe Abbildung 4.22) beobachtet werden. Auch war die Intensität der He K-Kante über alle Temperaturen hinweg konstant und zeigte keinerlei Abweichungen. Sollte die Heliumdichte in einzelnen Blasen niedriger, und damit der verfügbare Platz im Blaseninneren größer sein, als in den hier untersuchten, wäre es theoretisch möglich, dass sich geringe Mengen an T₂ bereits während der Bestrahlung innerhalb der Blasen bilden. Die Energiebarriere für die Wasserstoffdesorption von reinen (0001)-Berylliumoberflächen beträgt 0,94–1,52 eV [84]. Durch die intensive Neutronenbestrahlung ist davon auszugehen, dass dieser Energiebereich leicht erreicht werden kann. Frühere Untersuchungen an Blasen in Silizium zeigten mit steigender Temperatur eine Abnahme der Heliumdichte [202, 203], die hier jedoch nicht beobachtet werden konnte. Oberhalb von 750 °C waren die Lamellen nicht länger thermisch stabil und begannen sich unkontrolliert aufzulösen. Es ist davon auszugehen, dass hier dünnschichtspezifische Effekte, wie zum Beispiel eine erhöhte Oberflächendiffusion zum Tragen kommen, die im Volumenmaterial keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Blasen sind daher innerhalb der 1 mm Kugeln möglicherweise auch oberhalb dieser Temperatur noch so lange stabil bis es bei einer kritischen Temperatur T_{krit} zum Blasenwachstum an den Korngrenzen und zu deren Koaleszenz kommt. Dadurch könnte sich der Druck innerhalb der Blasen reduzieren beziehungsweise das

He:V-Verhältnis verringern und somit die Hydridzersetzung und konsekutive Desorption von Wasserstoff ermöglichen. In jedem Fall ist davon auszugehen, dass Wasserstoff bereits vor seiner Freisetzung in molekularer Form vorliegt, da eine Rekombination von Wasserstoffatomen jenseits der Berylliumoberflächen ausgeschlossen werden kann [83]. Je nach Bestrahlungstemperatur sollte es dann spätestens bei 980 °C [80] zum schlagartigen Aufplatzen der gebildeten Blasennetzwerke kommen.

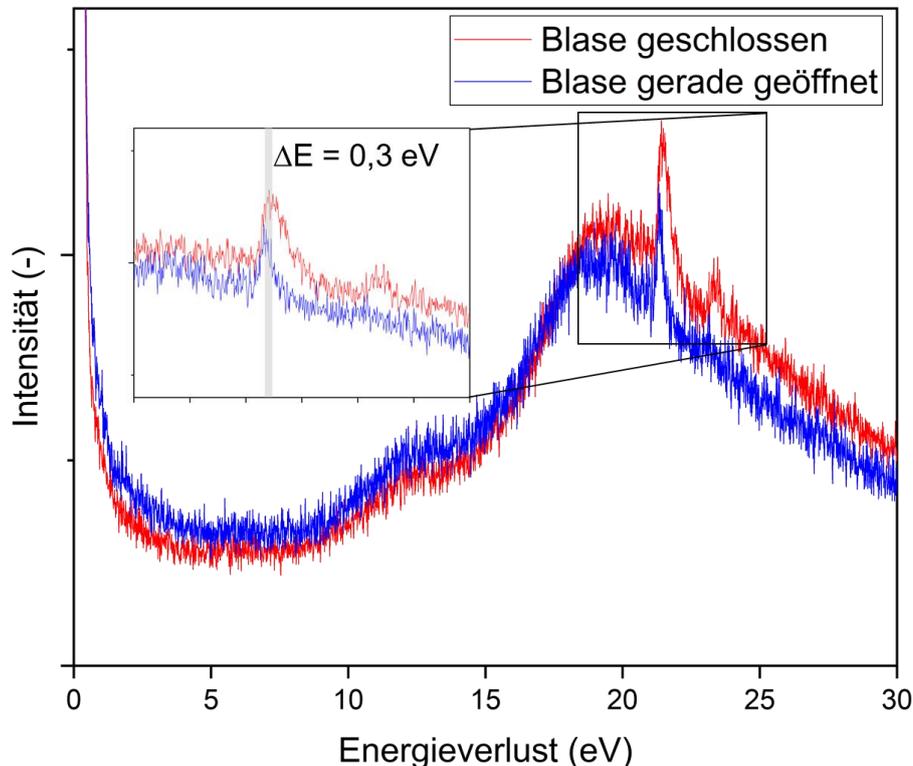


Abbildung 5.8: Heliumpeakverschiebung während des Öffnens einer Blase. Die rote Kurve zeigt das Signal einer geschlossenen Blase. Das blaue Signal wurde aufgenommen kurz nachdem die Blase geöffnet wurde und der Druck im Inneren folglich abgefallen ist. Die Belichtungszeit beträgt hier 0,8 s, die Energieauflösung 0,15 eV.

5.2.1.3 Wasserstoffsignal im EELS-Spektrum

Theoretisch könnte es sich bei dem bei 12–13 eV beobachteten Peak an den Blasenwänden nicht nur wie bisher angenommen um den H-Peak, sondern auch um den Be-Oberflächenplasmon handeln. Nach dem in Kapitel 3.1.3.4 vorgestellten Drude-Modell wäre dieser zwischen 13,2–15,3 eV zu erwarten. Also in etwa dem Bereich der H K-Kante. Allerdings können anhand der hier durchgeführten Messungen Indizien abgeleitet werden, die gegen einen Oberflächenplasmon sprechen. Zum einen zeigen nicht alle geschlossenen Blasen, unabhängig von der Größe, den 12–13 eV-Peak. Des Weiteren konnte dieser Peak bei keiner der bereits im FIB geöffneten Blasen festgestellt werden. Auch nicht bei jenen, die eine vergleichsweise niedrige Oxidation zeigten. Darüber hinaus unterbindet die Ausbildung einer dünnen Oxidschicht nicht zwingend das Auftreten eines Oberflächenplasmons [143]. In allen Blasen, bei denen das H-Signal gemessen wurde, konnte es nicht nur am Rand, sondern auch im Blaseninneren detektiert werden. Von starker Delokalisierung von Oberflächenplasmonen wurde in der Vergangenheit nur für Energien > 3 eV berichtet. Oberflächenplasmonen mit $E > 10$ eV erfahren in aller Regel nur eine Delokalisierung von einigen Nanometern. [143] Im Gegensatz dazu zeigen Oberflächenplasmonen üblicherweise eine Peakverschiebung von ~ 1 eV, wenn diese einige Nanometer entfernt von der Oberfläche aufgenommen werden [204–206]. Der beobachtete Peak bei 12–13 eV war jedoch für jede Blase konstant bei einer Energie zu beobachten, und lag grundsätzlich leicht unterhalb des Energiebereichs für das Berylliumoberflächenplasmon. Der Wasserstoffpeak konnte darüber hinaus mit ähnlicher Intensität bei Blasen unterschiedlicher Größe gemessen werden und folgte in seinen Intensitätsprofilen ausnahmslos den

Blasenvolumina. Es gibt darüber hinaus keinen offenliegenden Grund, warum die Intensität des Plasmons mit steigender Temperatur abnehmen sollte, so wie es für den 12–13 eV Peak der Fall ist (siehe Abbildung 4.21). Zwar gibt es Berichte über eine Rotverschiebung und Verbreiterung der Oberflächenplasmonenresonanz in Au-Nanopartikeln als Folge einer Temperaturerhöhung [207]. Allerdings verschwindet der Oberflächenplasmon dort nicht vollständig, wie es in den Heizversuchen dieser Arbeit der Fall ist. Daher lässt sich die Intensitätsänderung des 12–13 eV Peaks eher auf eine Reduktion der Wasserstoffmenge zurückführen. Darüber hinaus wurden an den hier untersuchten HIDOBE-02-Proben kürzlich APT-Messungen am *Culham Centre for Fusion Energy*, England durchgeführt [208]. Eine detaillierte Analyse der Messungen steht zum jetzigen Zeitpunkt noch aus. Erste Auswertungen der Messdaten zeigen jedoch ebenfalls die hier beobachtete Wasserstoffanlagerung an den Blasenrändern und unterstützen damit die Annahme, dass es sich bei dem 12–13 eV Peak um einen Wasserstoffpeak handelt.

Sollte sich innerhalb der Blasen tatsächlich, wie vermutet, ein komplexes Hydrid gebildet haben, bleibt abschließend die Frage bestehen, aus welchem Grund der Wasserstoffpeak dennoch zu sehen ist und der Be-Plasmon keinerlei Blauverschiebung zeigt. In allen bisher bekannten EELS-Messungen zu Hydriden gibt Wasserstoff sein einziges Elektron auf und erhöht damit die Valenzelektronendichte des Wirtmaterials, wodurch es zu einer messbaren Erhöhung der Plasmonenenergie (Blauverschiebung) kommt. Da das Elektron in diesem Fall nicht länger an den Atomkern gebunden ist, konnte in keinem Fall ein Signal der H K-Kante gemessen werden. Die systematisch beobachtete Rotverschiebung des Be-Plasmons infolge der erhöhten Temperatur in Kapitel 4.2.3 (siehe Abbildung 4.24) könnte demnach zunächst als Hydridzerlegung interpretiert werden. Allerdings deuten die Messdaten eher darauf hin, dass die Verschiebung durch die temperaturinduzierte Änderung der Valenzelektronendichte verursacht wird, da, wie bereits diskutiert, die Hydridzerlegung in geschlossenen Blasen unterdrückt wird. Mit steigender Temperatur verringert sich die Valenzelektronendichte aufgrund der thermischen Ausdehnung des Materials und die Plasmonenergie sinkt (siehe Gleichung (9)) [209].

Innerhalb der Heliumblasen in dieser Arbeit scheint das Wasserstoffelektron stark lokalisiert und am Kern gebunden zu bleiben. Andernfalls wäre kein Wasserstoffpeak im EELS-Signal sichtbar gewesen. Nichtsdestotrotz deuten die Ergebnisse aus den Heizversuchen auf die Bildung einer M-H-Verbindung hin. Die H K-Kante konnte bei allen Blasen bei $12,8 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ gemessen werden und deckt sich damit gut mit früheren Messungen [131, 133]. Für die BeH_2 -Bildung auf reinen Be-Oberflächen hat sich zwar gezeigt, dass die Wasserstoffelektronen stark lokalisiert um die Wasserstoffatomkerne vorliegen. Allerdings deuten die Ergebnisse in [83] zusätzlich auf eine maßgebliche Beteiligung an der BeH_2 -Bindung hin. Da ein BeH_2 -Standard leider nicht verfügbar war, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, ob die H K-Kante trotzdem auftritt. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass sich durch die Beteiligung der beobachteten Verunreinigungen an den Blasenrändern die Bindungsverhältnisse einer möglichen M-H-Verbindung ändern. Um diese Sachverhalte zu klären, bedarf es mehr Informationen über die möglichen Hydrid-Systeme und insbesondere deren Bindungsverhältnisse an den Blasenrändern. Zum jetzigen Zeitpunkt kann noch nicht sicher ausgemacht werden, welche Elementkombinationen am wahrscheinlichsten sind. Hier könnten DFT-Simulationen analog zu den in [83] durchgeführten helfen, erste Abschätzungen über die Elementverhältnisse zu treffen und vornehmlich die Bindungsverhältnisse genauer zu verstehen. Um des Weiteren das gemessene Wasserstoffsignal, insbesondere die Peak-Position, besser einordnen zu können, wären hochaufgelöste EELS-Messungen an reinem Wasserstoffgas hilfreich. Mit Hilfe moderner EELS-Systeme sollte es möglich sein, die in Kapitel 3.1.3.4 beschriebenen Lyman-Übergänge aufzulösen und damit ein tiefergehendes Verständnis für das in dieser Arbeit gemessene Signal zu erlangen.

5.2.2 Blasenform

Interessanterweise zeigt die überwiegende Mehrheit der Blasen die bereits beobachtete [51] hexagonale Scheibenform. Die berechnete Gleichgewichtsform [210] für Hohlräume in Beryllium konnte nie beobachtet werden. Ebenso waren in dieser Arbeit runde Blasen nur selten bei sehr kleinen Blasen mit Durchmessern von 5–15 nm (siehe Abbildung A 13 und Tabelle 5.3) bei den 387 °C- und 487 °C-Proben zu sehen. Dabei war keinerlei Systematik erkennbar, wie und wo sich diese gebildet haben. Bei isotropen Materialien, wie

Eisen, wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass kleine sphärische Blasen durch den Heliumdruck stabilisiert werden. Durch die Adsorption von Leerstellen wachsen diese weiter und werden infolge des verringerten Drucks facettiert. Leerstellen lagern sich auf den prismatischen Flächen an, wodurch die Basalflächen anwachsen, da auf diese Weise die Oberflächenenergie minimiert werden kann. In dieser Arbeit haben jedoch selbst größere Blasen mit Durchmessern > 100 nm einen Heliumdruck von bis zu $0,13$ GPa (siehe Abbildung 4.14) und sind dennoch facettiert. Darüber hinaus steigt das He/V-Verhältnis interessanterweise innerhalb der Gasblasen von durchschnittlich $2/53$ bei 387 °C auf $1/9$ bei 487 °C und schließlich auf $1/8$ bei 600 °C. Die erhöhten Blasendurchmesser und insbesondere die facettierte Oberfläche der Blasen können somit nicht zwangsläufig auf eine erhöhte Leerstellenzufuhr zurückgeführt werden.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte diese Diskrepanz nicht geklärt werden. Höchstwahrscheinlich führt die Überlagerung von mehreren Effekten zur Bildung und dem Einfrieren einer Nicht-Gleichgewichtskonfiguration der Blasen. Ab-initio Rechnungen [210] konnten eine signifikante Änderung der Oberflächenenergie auf den fünf Hauptoberflächen in Beryllium in Abhängigkeit von der Wasserstoffbelegung aufzeigen (siehe Abbildung 5.9). Mit zunehmender Wasserstoffbelegung verringert sich die die Oberflächenenergie aller betrachteten Oberflächen zunächst, bevor sie nach Durchschreiten des Minimums wächst. Im Allgemeinen ist die Energie aller wasserstoffbedeckten Beryllium-Oberflächen immer kleiner als die wasserstofffreie, saubere Oberfläche. Auf den ersten Blick könnte man daraus schließen, dass die hier gemessene, hohe Wasserstoffkonzentration von bis zu 80 at/nm³ zu einer hohen Wasserstoffbedeckung führt. Somit würde der Wasserstoff lediglich einen geringen Einfluss auf die Oberflächenenergie der Blasen haben.

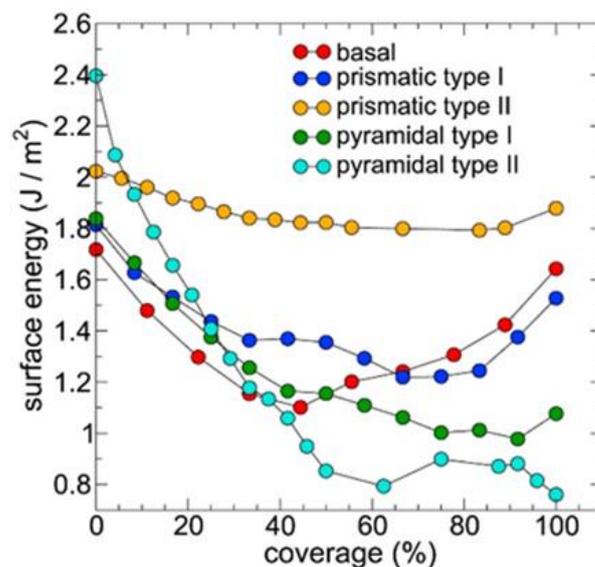


Abbildung 5.9: Oberflächenenergie verschiedener Oberflächen als Funktion der Wasserstoffbelegung. [210]

Trotz der hohen Wasserstoff-Atomdichte an den Basalebene innerhalb der Gasblasen ist es jedoch fraglich, wie hoch die tatsächliche Wasserstoffbedeckung ist. Jüngste Multiskalen-Modellierungsansätze [83] schlossen auf eine wesentliche Oberflächenrekonstruktion mit zunehmender Wasserstoffbedeckung durch die Bildung von Be-H₂-Be-H₂-Ketten an der Berylliumoberfläche. Daher führt eine lokale Übersättigung der Oberfläche mit Wasserstoff nicht unbedingt zu einer erhöhten Belegung. Bachurin & Vladimirov [210] haben außerdem die klassische Gibbs-Wulff-Konstruktion durchgeführt um die Gleichgewichtsform eines Hohlraums in Abhängigkeit von der Wasserstoffbelegung zu berechnen. Mit zunehmender Belegung ändert sich die Form signifikant von einer mehrfach facettierten Oberfläche zu einer pyramidalen Form. Allerdings deckt sich keine der berechneten Blasenformen mit den experimentell nach Neutronenbestrahlungsexperimenten beobachteten. Reine Wasserstoffblasen nach der Implantation von Deuterium in Be und anschließendem Anlassen bei 500 – 600 °C [211] zeigen zumindest das Verschwinden

der Basalflächen wie es für hohe Wasserstoffbelegungen berechnet wurde (siehe Abbildung 5.10). Es ist zu beachten, dass das Wulff-Modell auf einer Kontinuumsbeschreibung des Materials beruht und keinerlei atomistische und kinetische Effekte berücksichtigt. Des Weiteren geht das Modell von einem Gleichgewichtszustand aus, der jedoch während Bestrahlungsexperimenten nie vorherrscht. Molekulardynamik-(MD) Simulationen von Xe-Blasen in UO_2 [212] haben gezeigt, dass mit steigendem Xe-Gehalt die facettierte Form im Vergleich zur sphärischen energetisch günstiger ist. Je mehr Xe-Atome sich in der Blase befinden, desto größer ist der Blaseninnendruck. Sobald der Druck ausreichend groß ist, wechselt Xe von der gasförmigen in die feste fcc-Phase und von einer runden zu einer facettierten Form. Theoretisch zeigt auch Helium bei ausreichend großen Drücken eine feste kristalline Phase [213–215] innerhalb von Blasen. Jedoch wurden zum jetzigen Kenntnisstand lediglich in einer einzelnen TEM-Studie [216] experimentelle Hinweise dafür geliefert und es kann daher aktuell nicht abschließend geklärt werden, ob die Bildung von festem Helium stattfindet und gegebenenfalls eine Rolle für die Facettierung spielt.

Tatsächlich kann sich eine Blase ohne Wasserstoff oder Helium, also ein Leerstellencluster oder Hohlraum, in reinem Beryllium nicht durch Leerstellenakkumulation bilden. Ab-initio Berechnungen [167] zeigen eine abstoßende Kraft, wenn zwei oder mehr Leerstellen zusammengeführt werden. Allerdings können Leerstellencluster effektiv durch Helium und Wasserstoff stabilisiert werden [53]. Die EDX-Analysen in dieser Arbeit zeigen darüber hinaus die Anlagerung von Al, Si und Mg an den Blasenrändern, sowohl bei Blasen, die frei in der Matrix (siehe Abbildung 4.10) vorliegen, als auch bei solchen, die auf Ausscheidungen gewachsen sind (siehe Abbildung 4.6 und Abbildung 4.9). Diese Verunreinigungen haben die Tendenz stark an Leerstellen gebunden zu sein - die Bindungsenergie beträgt bis zu 1 eV [47] - und damit als effektive Keimbildungsstelle und Leerstellenquelle für das Blasenwachstum zu wirken. Die Hauptverunreinigung Fe wurde dagegen an keiner Blasen-Matrix-Grenzfläche ausgemacht. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Elementen zeigen die ab-initio Rechnungen [47] eine schwache Abstoßung zwischen substitutionellen Eisenatomen und einer Leerstelle, unabhängig von deren Abstand.

Die beobachteten Segregationen an den Blasenwänden legen nahe, dass diese Verunreinigungen eine Nicht-Gleichgewichtsblasenform, die sich während der Bestrahlung gebildet hat, effektiv stabilisieren könnten. In jedem Fall ist davon auszugehen, dass die außergewöhnliche Blasenform nicht durch einen Effekt alleine bestimmt wird, sondern vielmehr durch die Überlagerung der oben beschriebenen Mechanismen.

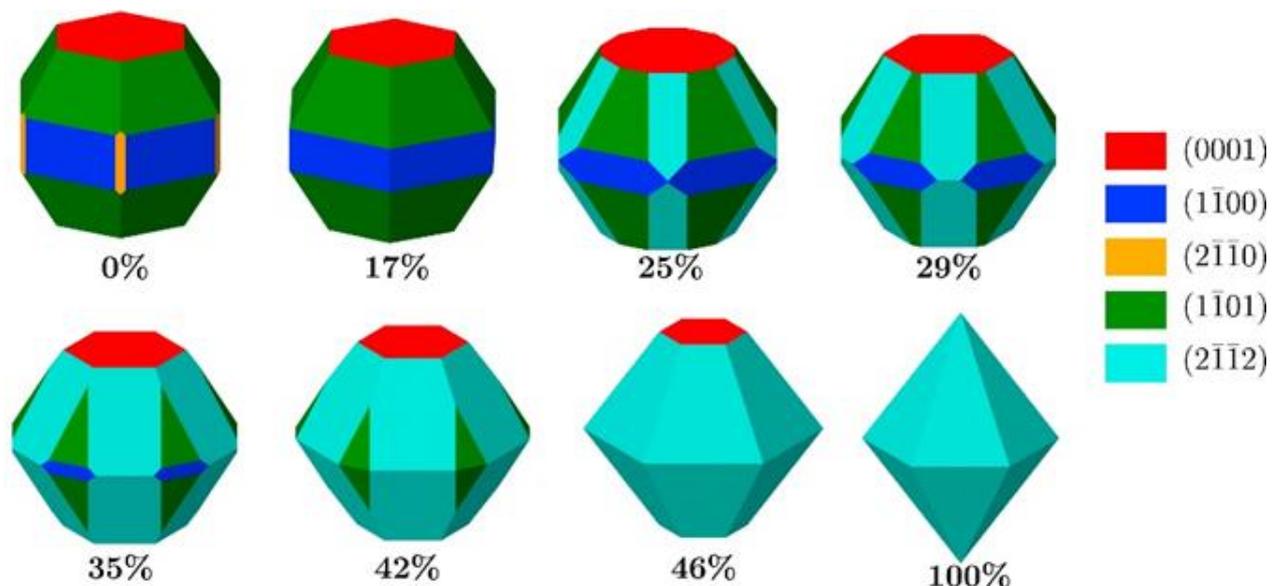


Abbildung 5.10: Berechnete Blasenform in Beryllium in Abhängigkeit der Wasserstoffbelegung. [210]

5.2.3 Blasenverarmte Zonen

Bei allen Bestrahlungstemperaturen wurde die Bildung von blasenverarmten Zonen in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenzen beobachtet. Mit steigender Temperatur ist deren Größe von durchschnittlich 60 nm bei 387 °C auf 1000 nm bei 600 °C angewachsen. Das Auftreten dieser Zonen in der Nähe der Korngrenzen wird allgemein mit der kontinuierlichen Annihilation von Punktdefekten, sowie dem Einfangen von Heliumatomen in Verbindung gebracht. Da Korngrenzen starke Senken für Punktdefekte sind, ist die Konzentration von Leerstellen beziehungsweise HeV-Clustern um die Korngrenzen herum sichtbar geringer als im Korninneren (siehe Abbildungen 24 (a), 27 (a) und 30 (a)). Der Konzentrationsunterschied führt zur Bildung eines Konzentrationsgradienten, der eine Leerstellenwanderung zur Korngrenze verursacht. Sobald ein stationärer Zustand erreicht ist, nimmt die HeV-Clusterkonzentration vom Korninneren zur Korngrenze ab (siehe Abbildung 5.11). Da sich Blasen erst ab einer kritischen Konzentration $c_{\text{bubble}}^{\text{crit}}$ bilden können, entsteht eine blasenverarmte Zone. Die starke Senkenwirkung von Korngrenzen auf Punktdefekte wird auch durch die Bildung von Segregationen entlang der Grenzflächen deutlich (siehe Abbildung 4.4 (c) und Abbildung 4.10 (c)). Innerhalb der DZs waren dennoch wiederkehrend linienhafte Anordnungen von Blasen zu beobachten (siehe Abbildung 4.7 und Abbildung A 5). Möglicherweise sind diese Blasen entlang der Versetzungslinien gewachsen, die an den KG festgepinnt waren. Die Versetzungslinien haben die zur Blasen nucleation und dem darauffolgenden Blasenwachstum notwendigen Leerstellen bereitgestellt.

Wie die Ergebnisse der Modellierung in Kapitel 4.3 zeigen, ist die Bildung und Vergrößerung der DZs auf eine effektive Reduzierung der Punktdefektkonzentration in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenzen zurückzuführen. Punktdefekte um die KG herum werden also effektiv von diesen aus dem Korninneren entfernt und sorgen damit für blasenfreie Bereiche, da die Keimbildung unterdrückt ist. Die bereits während der Bestrahlung freigesetzte Tritiummenge entspricht in etwa dem Anteil, der sich innerhalb der späteren DZs gebildet hat. Sobald Punktdefekte die KG erreicht haben, können sie dort annihilieren oder aller Voraussicht nach durch Diffusion entlang der schnellen Pfade an Korngrenzen die Probe zu einem großen Teil verlassen. Die EELS-Analysen in Kapitel 4.2.4 haben zwar Helium und Tritium auch innerhalb von Blasen entlang der Korngrenzen offenbart, jedoch war die Elementkonzentration mit bis zu $\sim 4 \text{ }^3\text{H at/nm}^3$ deutlich geringer als bei Blasen im Korninneren, die bis zu $\sim 80 \text{ }^3\text{H at/nm}^3$ aufwiesen. Es kann also durchaus angenommen werden, dass während der Bestrahlung das in den späteren DZs gebildete Tritium als äußerst mobiles Zwischengitteratom zu den Korngrenzen wandert, sofern es nicht vorher an effektiven Senken eingefangen wird. Dort kann es die Probe entweder direkt verlassen oder wird zunächst in Blasen eingeschlossen, die sich im zeitlichen Verlauf der Bestrahlung bei Temperaturen $\geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ zu offenen Kanälen zusammenschließen (siehe Abbildung 2.7). Durch diese Kanäle entweicht Tritium dann gemeinsam mit Helium. Jedoch diffundiert nicht, wie in früheren Arbeiten angenommen [68], das gesamte produzierte Tritium zu den Korngrenzen, sondern lediglich der Teil, der sich in deren unmittelbaren Umgebung gebildet hat. Der Rest bleibt innerhalb der Blasen im Korninneren eingefangen und kann erst durch Aufheizen der Proben auf $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ freigesetzt werden [24].

Die DZ im linken Korn (c-Achse parallel zur Bildebene) in Abbildung 5.11 ist ca. dreimal größer als die im rechten Korn (willkürlich orientiert). In Anlehnung an Beyerlein et al. [166] kann die DZ-Breite λ_{DZ} durch Gleichung (53) ausgedrückt werden.

$$\lambda_{\text{DZ}} = \left(\ln \eta_{\text{HeV}} - \ln \left(1 - \Delta c_{\text{HeV}}^{\text{crit}} \frac{K_{\text{SHeV}}}{K_0} \right) \right) \sqrt{\frac{D_{\text{HeV}}}{K_{\text{SHeV}}}} \quad (53)$$

η_{HeV} ist die HeV-Senkeneffizienz, $\Delta c_{\text{HeV}}^{\text{crit}}$ die zur Blasenbildung notwendige kritische HeV-Konzentration und K_{SHeV} der HeV-Cluster-Senken-Koeffizient, welcher den Verlust von HeV-Clustern an Versetzungen, Hohlräumen und anderen Defektclustern beschreibt. Der HeV-Cluster Diffusionskoeffizient ist durch D_{HeV} gegeben. Das Modell berücksichtigt ausdrücklich nur eine Art Defektyp und beinhaltet daher keinen Term für die Rekombination. Darüber hinaus wird vorausgesetzt, dass Senken immer vorhanden und über das gesamte Probenvolumen verteilt sind. Die Senkeneffizienz ist nicht mit der Senkenstärke zu verwechseln. Ersteres charakterisiert das Vermögen von spezifischen, genau definierten Korngrenzen Punktdefekte zu

absorbieren. Die Senkenstärke dagegen wird dazu verwendet, den Gesamtverlust von Punktdefekten an im Material verteilten Senken zu beschreiben. Simulationen zeigen eine schnellere Diffusion von He- und HeV-Clustern entlang der Basalebene im Vergleich zu anderen Diffusionspfaden [54]. Dies macht deutlich, warum die Breite λ_{DZ_1} der DZ für basal orientierte Körner auf der linken Seite größer ist als die auf der rechten Seite, wo die Basalebene einen kleineren Winkel mit der KG-Ebene bildet: HeV-Cluster können aus Körnern, bei denen die Basalebene senkrecht zur Korngrenze-Ebene steht, effektiver von der Korngrenze entfernt werden. Allerdings ist es zum jetzigen Wissensstand nicht abschließend geklärt, inwiefern der KG-Charakter die Reduzierung der Punktdefektkonzentration beeinflusst.

In der Vergangenheit wurde immer versucht [217–222] einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen herzustellen. Üblicherweise wird in den genannten Veröffentlichungen der Misorientierungswinkel zwischen zwei Körnern zur Beschreibung des KG-Charakters herangezogen. Die Literatur ist sich jedoch nicht einig, ob die Breite der DZ wirklich durch den Misorientierungswinkel beeinflusst wird oder nicht. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass der Misorientierungswinkel nur einer von fünf Parametern ist, die zur vollständigen Beschreibung einer Korngrenze notwendig sind [223, 224]. Neben den drei Rotations- oder Eulerwinkeln werden noch zwei Parameter benötigt, um die KG-Ebene durch ihre Miller-Indizes zu definieren. Obwohl es möglich ist, eine KG im TEM vollständig zu charakterisieren [225], ist dies nach aktuellem Kenntnisstand noch nie an Korngrenzen mit DZs durchgeführt worden. Wahrscheinlich, weil Verfahren wie das in [225] beschriebene sehr zeitaufwendig sind und es schwierig ist, diese bei heterogenen Materialsystemen anzuwenden.

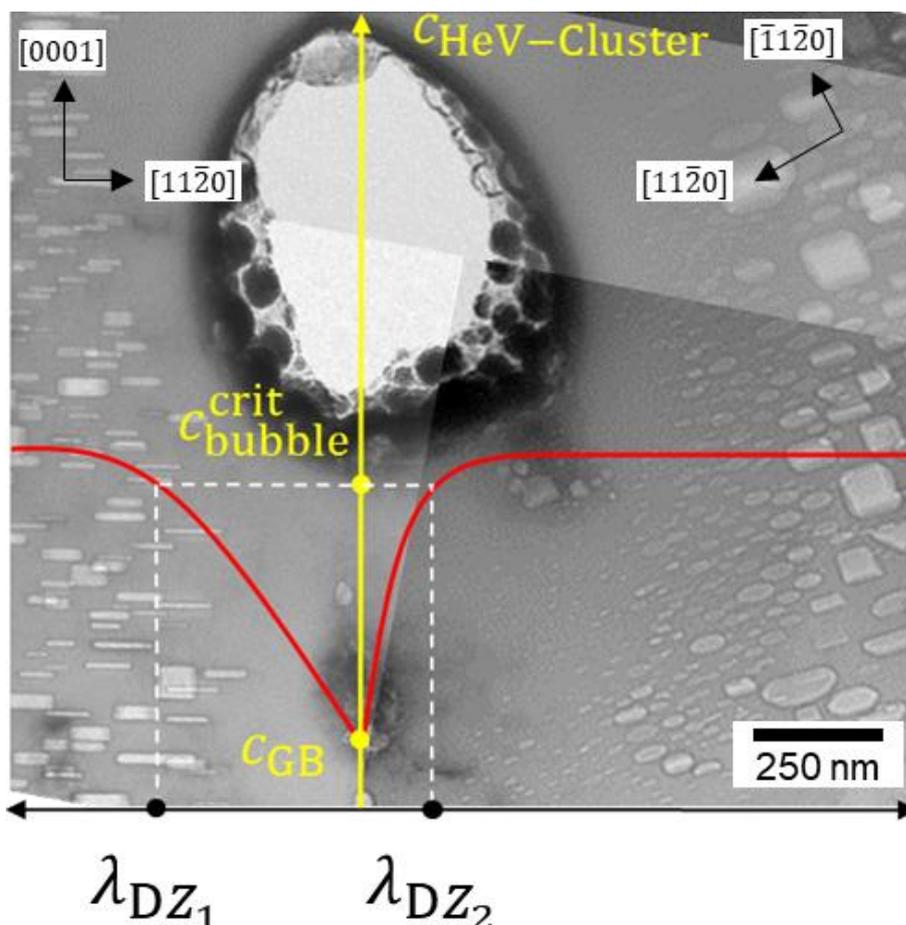


Abbildung 5.11: Bildung einer blasenverarmten Zone (DZ) bei 600 °C. c_{bubble}^{crit} ist die zur Blasenbildung notwendige, kritische HeV-Cluster-Konzentration. [169] Auf der Korngrenze befindet sich eine große Blase, die während der FIB-Präparation angeschnitten wurde. Infolgedessen haben sich im Inneren Gallium und Beryllium-Verunreinigungen angelagert.

Unmittelbar an die DZs angeschlossen, haben sich sogenannte Peakzonen [49] gebildet, in denen die Blasendurchmesser größer waren als weiter im Korninneren (siehe Abbildung 5.12 (a)). Dieser Effekt lässt sich mit den unterschiedlichen Diffusivitäten von Leerstellen und Zwischengitteratomen erklären. Da SIAs schneller als Leerstellen diffundieren können, erreichen sie Korngrenzen früher und die zwischengitteratomverarmte Zone ist größer als die für Leerstellen. Dadurch entsteht ein Bereich, die Peakzone, in dem einerseits das V/SIA-Verhältnis größer ist als im Korninneren. Andererseits wird der Rekombinationsfaktor geringer, da ein Leerstellenüberschuss herrscht. Da die Leerstellenübersättigung im frühen Stadium der Bestrahlung in der Peakzone am Größten ist, beginnt dort die Poren- beziehungsweise Blasenbildung. Mit fortschreitender Zeit können sich auch immer mehr Blasen im Korninneren bilden, wodurch sich die Peakzone von der Korngrenze weg verbreitet. Die Blasen, die sich am frühesten gebildet haben, haben auch die meiste Zeit zum Wachsen und zeigen daher auch größere Durchmesser als Blasen weiter im Korninneren. [226]

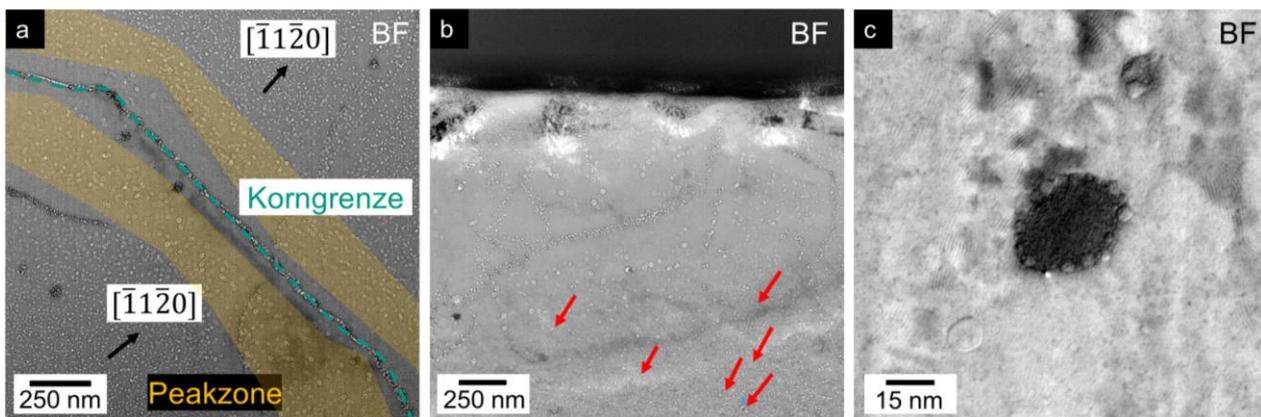


Abbildung 5.12: (a) Kleinwinkelkorngrenze, die aus ausscheidungsbedeckten Versetzungslinien aufgebaut ist ($T_{\text{irr}} = 487 \text{ °C}$). In unmittelbarer Umgebung der KG haben sich blasenverarmte- und Peakzonen (orange) mit erhöhtem Blasendurchmesser gebildet. (b) Anlagerung von Blasen an Ausscheidungen. Die roten Pfeile markieren Blasen, die sich an nanoskaligen Ausscheidungen gebildet haben. (c) Ausscheidungen mit angelagerten Blasen.

5.2.4 Blasenbildung an Ausscheidungen

Vor allem bei 487 °C (siehe Abbildung 5.12 (b) und (c)), aber auch bei 387 °C (siehe Abbildung 4.6) haben sich eine Vielzahl von Ausscheidungs-Blasenpaaren gebildet. Die Bindung von Si, Al, Mg und He an Leerstellen liefert zusätzliche Leerstellen und Gasatome, die für die Keimbildung und das Wachstum von Blasen notwendig sind. Die gebildeten V-Fremdatompaare diffundieren durch das Material bis sie zu einer Senke gelangen. An dieser kommt es zur Ausscheidungsbildung. Überschüssige Leerstellen akkumulieren an der Matrix-Ausscheidungs-Grenzfläche und tragen auf diese Weise zur Blasenbildung bei (siehe Abbildung A 6). Dadurch waren ausnahmslos alle Ausscheidungen reichlich mit Blasen besetzt. Insbesondere in der Umgebung von Korngrenzen war die Ausscheidungsanzahl lokal stark erhöht (siehe Abbildung 5.14 und Tabelle 5.2). Stellenweise waren die Ausscheidungen sogar innerhalb der DZs und direkt an den Korngrenzen angelagert zu beobachten. Verunreinigungen wie Fe oder Al werden genauso wie Leerstellen, He und ^3H an mikrostrukturellen Senken eingefangen. Dies kann während der Bestrahlung zur Bildung von Segregationen (siehe Abbildung 4.4 (c) Abbildung 4.10 (c)) entlang der Korngrenzen führen. Falls die Konzentration der gelösten Stoffe lokal die Löslichkeitsgrenze überschreitet und die Fremdatome, beziehungsweise V-Fremdatompaare, ausreichend mobil sind, kommt es zur Bildung von Ausscheidungen. [44] Wie aus Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 zu erkennen, haben sich dadurch vor allem bei 487 °C viele Ausscheidungs-Blasenpärchen um die Korngrenzen herum gebildet. Dieser Effekt wird zusätzlich durch an den KG gepinnte Versetzungen verstärkt, da diese ebenfalls eine starke Senkenwirkung für substitutionelle Fremdatome haben. Dadurch erhöht sich in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenzen die Anzahl potentieller Senken für Tritium und die Wahrscheinlichkeit die Korngrenzen zu erreichen, sinkt deutlich. Alle

beobachteten Ausscheidungen waren deutlich sichtbar mit Blasen besetzt und deuten daher auf eine mögliche Tritiumakkumulation hin (siehe Abbildung 4.27). Demnach kann geschlossen werden, dass die intensive Ausscheidungs-Blasenpaar-Bildung entlang der Korngrenzen bei Temperaturen ≤ 487 °C möglicherweise einen signifikanten Einfluss auf die Tritiumrückhaltung hat.

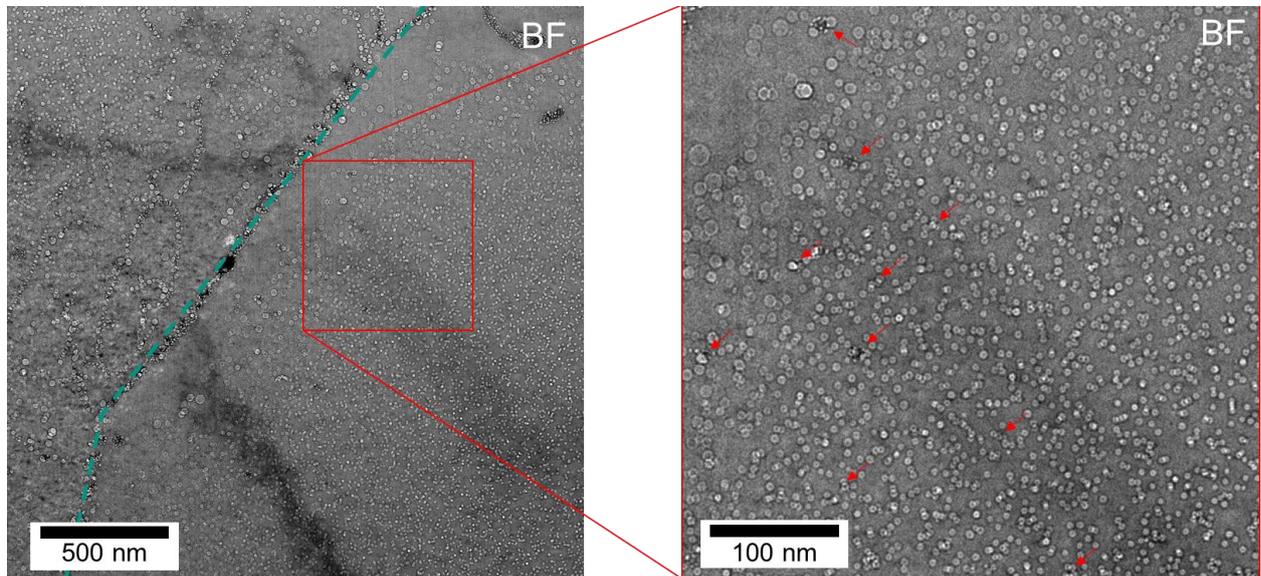


Abbildung 5.13: Ausscheidungsbildung in der Nähe von Korngrenzen bei 487 °C. Die roten Pfeile markieren einige nanosaklige Ausscheidungs-Blasenpaare, die als zusätzliche Senke für Tritium agieren können.

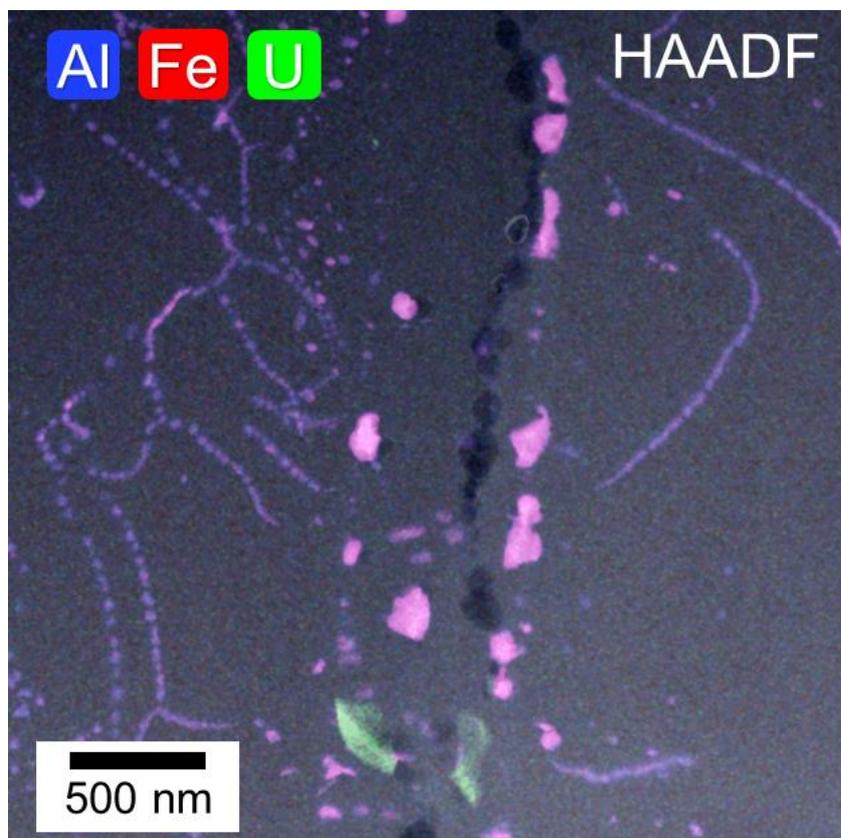


Abbildung 5.14: Ausscheidungsbildung entlang einer Korngrenze mit DZ bei 487 °C.

5.3 Schwellen

Anhand der TEM-Aufnahme kann das volumetrische Schwellen der Proben abgeschätzt werden. Sollte dieses zu groß sein, könnten die Kugeln später ihre strukturelle Integrität verlieren und damit unter anderem das Tritiumbrutverhalten negativ beeinflussen. Normalerweise [47, 82, 227] wird das Anschwellen s_c als Verhältnis des Volumens aller Blasen relativ zu dem Volumen, in dem sie gemessen wurden, bestimmt:

$$s_c = \frac{\pi \langle H \rangle \sum_{i=1}^N D_i^2}{4V_0} \quad (54)$$

$\langle H \rangle$ ist hier die durchschnittliche Höhe aller Blasen, D_i der Blasendurchmesser und V_0 das Messvolumen. Aufgrund des Reaktoraufbaus variiert jedoch der Neutronenfluss innerhalb der Bestrahlungskapseln mit der Höhe. Die erreichte Temperatur, erzeugte Verlagerungsschädigung, sowie Helium- und Tritiumproduktionsraten innerhalb der jeweiligen Proben sind wiederum vom Neutronenfluss abhängig. Um dies zu berücksichtigen, sollte das Schwellen auf die jeweilige Verlagerungsschädigung oder Heliumproduktionsrate skaliert werden, wie es in Gleichung (55) gezeigt ist. Dieser Ausdruck stellt auch sicher, dass das Schwellen s_c relativ zum Anfangsvolumen V_{Anfang} und nicht zum Endvolumen nach der Bestrahlung V_{Ende} berechnet wird.

$$S_c = \frac{\left(\frac{s_c}{1 - s_c}\right)}{\text{dpa}} \quad (55)$$

Abbildung 5.15 (a) zeigt das Schwellen/dpa als Funktion der Bestrahlungstemperatur für die HIDOBE-01- [82] und -02 [47]-Kampagnen. Bei allen Be-Proben nimmt das Schwellen linear mit der Temperatur zu, bleibt aber mit $< 0,5$ %/dpa vergleichsweise gering und unter dem oft verwendeten Wert von 1 %/dpa für Edelstahl [228]. Analog dazu steigt auch das Schwellen/appm He in gleicher Weise mit der Temperatur an (siehe Abbildung 5.15 (b)). Obwohl die Proben der zweiten HIDOBE-Kampagne doppelt so lang bestrahlt wurden wie die der Ersten, weisen sie, sowohl für *constrained* als auch *unconstrained* Proben, ähnlich geringe Schwellwerte wie nach HIDOBE-01 auf. Diese Beobachtung unterstreicht die große Schwellresistenz von Beryllium. Bei 387 °C und 487 °C zeigt sich eine gute Übereinstimmung der hier bestimmten Werten mit Messungen, bei denen Volumenproben vor und nach der Bestrahlung verglichen wurden [229]. Bei höheren Temperaturen sind die Werte in [229] jedoch größer als die anhand der TEM-Aufnahmen bestimmten. Mit steigender Temperatur bilden sich, wie in Abbildung 4.10 (a) angedeutet, stellenweise verstärkt mikrometergroße Blasen entlang der Korngrenzen, die im TEM jedoch nicht immer sichtbar sind. Dies liegt daran, dass die Lamellen immer nur vergleichsweise kleine Probenabschnitte abbilden können.

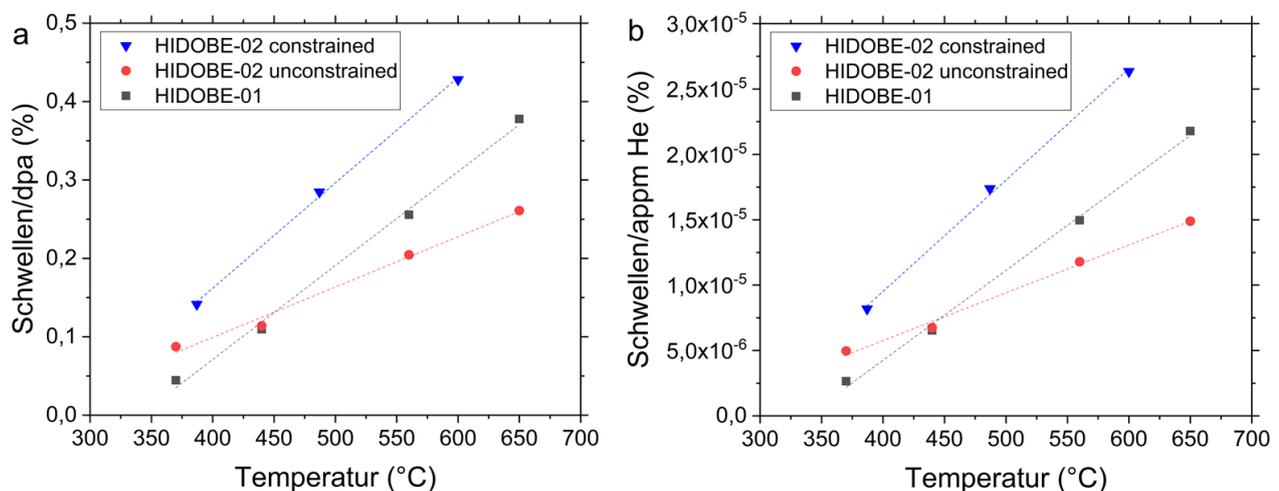


Abbildung 5.15: Schwellen/dpa (a) und Schwellen/appm He(b) für unterschiedliche Be-Proben. Abbildung (a) in Anlehnung an [169].

5.4 Übergreifende Diskussion

Wie die Ergebnisse der Modellierungen in Kapitel 4.3 zeigen, stammt offenbar das gesamte, während der Bestrahlung freigesetzte Tritium aus den Bereichen der späteren DZs. Die dort produzierten Mengen entsprechen bei allen Temperaturen in etwa dem Teil, welcher nach der Bestrahlung gegenüber der theoretisch produzierten Menge fehlte. Demnach könnte die Tritiumrückhaltung in Beryllium durch eine möglichst feine Kornstruktur mit Korngrößen $\leq 2 \lambda_{DZ}$ (siehe Tabelle 4.1), sprich je nach Einsatztemperatur 0,8–3,0 μm , signifikant verbessert werden. Darüber hinaus legen die EELS-Analysen nahe, dass Tritium, welches sich innerhalb der Heliumblasen befindet, dort durch die Hydridbildung festgehalten wird und daher während der Bestrahlung die Probe nicht verlassen kann. Es ist davon auszugehen, dass das in den DZs produzierte Tritium zu den Korngrenzen diffundiert ist und dort entweder die Probe direkt verlassen konnte oder zunächst in He-Blasen an den Korngrenzen eingeschlossen wurde. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse kann wahrscheinlich angenommen werden, dass die Freisetzung größerer Mengen bei den beiden niedrigen Bestrahlungstemperaturen offenbar durch Ausscheidungs-Blasenpaare, die sich im Korninneren entlang der DZs gebildet haben und als zusätzliche Senke für Tritium wirken, verhindert wird. Sowohl Helium als auch Tritium konnten innerhalb von Gasblasen entlang von Groß- und Kleinwinkelkorngrenzen (siehe Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26) nachgewiesen werden, obgleich sie einen niedrigeren Gehalt als im Korninneren aufweisen. Im weiteren Verlauf der Bestrahlung hat sich dann ein Teil der Blasen entlang der Korngrenzen zu ausgedehnten Netzwerken verbunden (siehe Abbildung 2.7), die Stellenweise die Probenoberflächen erreicht haben, wodurch sich der Tritiumgehalt weiter verringert hat. Die Gesamtdauer für die Tritiumfreisetzung kann durch die sogenannte *tritium residence time* τ [230], also die Verweilzeit innerhalb der Probe, bestimmt werden:

$$\tau = \frac{I(T)}{G}, \quad (56)$$

wobei $I(T)$ das Tritiuminventar nach der Bestrahlung und G die Tritiumproduktionsrate ist. Während τ bei 387 °C noch 1180 Tage beträgt sind es bei 487 °C nur noch 1065, bei 600 °C sogar nur noch 424 Tage. Je größer die Bestrahlungstemperatur ist, desto schneller ist der stationäre Zustand erreicht, in dem sich produziertes und freigesetztes Tritium die Waage halten. Es sollte beachtet werden, dass Gleichung (56) nur für temporäre Senken innerhalb der DZ gilt, jedoch nicht für solche, die Tritium dauerhaft einfangen, wie es für Blasen im Korninneren der Fall ist.

Da sich innerhalb der DZs keinerlei Blasen gebildet haben, sollten sich die produzierten Heliummengen überwiegend in den im Korninneren gewachsenen Blasen, aber auch in den Blasen, die sich entlang der Korngrenzen gebildet haben angesammelt haben. Abbildung 5.16 zeigt den Heliumgehalt in Abhängigkeit der Blasengröße und der Bestrahlungstemperatur für mehrere Blasen. Aus dem Volumen eines durchschnittlichen Korns V_{Korn} sowie der Blasendichte ρ_{Blasen} kann die durchschnittliche Anzahl an Blasen/Korn N_{Blasen} berechnet werden. Es gilt:

$$N_{\text{Blasen}} = \rho_{\text{Blasen}} \times V_{\text{Korn}}. \quad (57)$$

Hier ist V_{Korn} das Volumen eines durchschnittlichen Korns mit 6 μm , abzüglich des Volumens der DZ (siehe Kapitel 4.3), da sich dort keinerlei Blasen gebildet haben. Das Volumen aller Blasen V_{Blasen} kann dann einfach durch Multiplikation der Blasenanzahl mit dem durchschnittlichen Blasenvolumen bei der jeweiligen Temperatur ermittelt werden. Für letztgenanntes wird ein hexagonales Prisma angenommen. Die durchschnittliche Menge an Heliumatomen/Korn ist dann durch

$$N_{\text{Helium}} = V_{\text{Blasen}} \times \langle n_{\text{He}} \rangle \quad (58)$$

geben. Hier ist $\langle n_{\text{He}} \rangle$ die experimentell bestimmte, durchschnittliche Heliummenge pro Blase.

Die Menge an Berylliumatomen/Korn $N_{\text{Beryllium}}$ kann äquivalent mit dem Volumen eines durchschnittlichen Korns V_{Korn} und der Berylliumatomdichte aus Kapitel 4.3 berechnet werden. Der Heliumanteil pro Korn kann schließlich wie folgt berechnet werden:

$$\text{Heliumanteil} = \frac{N_{\text{Helium}}}{N_{\text{Beryllium}}}. \quad (59)$$

Die verwendeten Werte sowie die resultierenden Heliummengen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst und in Abbildung 5.17 graphisch aufbereitet.

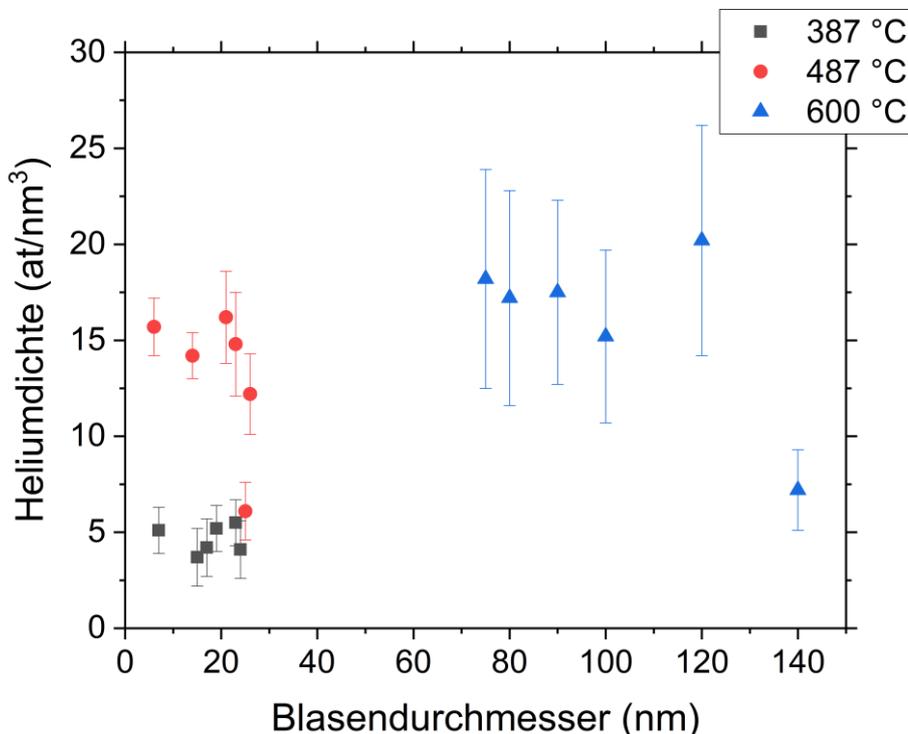


Abbildung 5.16: Heliumgehalt in Abhängigkeit von Blasendurchmesser und Bestrahlungstemperatur.

Tabelle 5.3: Übersicht der Blaseneigenschaften und des Heliumanteils für die 1 mm *constrained* Berylliumkugeln aus HIDOBE-02.

Parameter	Wert			Einheit
	387 °C	487 °C	600 °C	
min./max. Durchmesser Blasen an KG	30/130	35/150	100/1500	nm
min./max. Durchmesser runde Blasen	5/15	5/15	-	nm
min./max. Durchmesser facettierte Blasen	12/130	10/48	15/230	nm
<Durchmesser> facettierte Blasen	24	27	90	nm
<Höhe> facettierte Blasen	7,5	8,1	11,3	nm
Blasendichte	$4,6 \times 10^{22}$	$3,6 \times 10^{22}$	$1,13 \times 10^{21}$	m^{-3}
<Heliumdichte> in Blasen	4,6	13,2	15,9	at/nm^3
<Heliumanteil>	4810	5310	7840	appm

Die grauen Balken sind jeweils durch den <Heliumanteil> $\pm 27\%$ begrenzt. Absolute Werte aus TPD-Experimenten in appm für die Heliumrückhaltung, analog zu den bereits vorhandenen Werten für die Tritiumrückhaltung (siehe Abbildung 2.9 (b)), sind zum derzeitigen Stand leider nicht vorhanden. Die experimentell bestimmten Bereiche decken sich grundsätzlich bei allen Temperaturen mit den theoretisch produzierten Heliummengen während der HIDOBE-02-Kampagne. Damit wird die Annahme unterstützt, dass das komplette, während der Bestrahlung freigesetzte Tritium lediglich aus dem Bereich der späteren DZs stammt. Im Gegensatz dazu verbleibt der Großteil, wenn nicht sogar die gesamte Menge, an produziertem Helium innerhalb der Blasen im Korninnern und an den Korngrenzen. Diese Erkenntnis unterstützt die Annahme [54], dass Helium nahezu irreversibel von Leerstellenclustern festgepinnt wird und unterstreicht damit die starke Senkenwirkung von Blasen für Heliumatome. Es ist jedoch zu erkennen, dass die theoretisch erzeugten Mengen allesamt am unteren Ende der experimentell bestimmten Bereiche liegen.

Tritium zerfällt unter Freisetzung eines Elektrons und eines Antineutrinos in das Heliumisotop ^3He (Beta-Minus-Zerfall) [231] und sorgt damit für die Produktion zusätzlicher Heliummengen. Im EELS-Signal sind ^3He und ^4He nicht voneinander unterscheidbar. Die Tendenz zu vergleichsweise höheren Heliumgehalten der bestrahlten Proben kann demnach durch die zusätzliche Heliumproduktion durch den Tritiumzerfall erklärt werden.

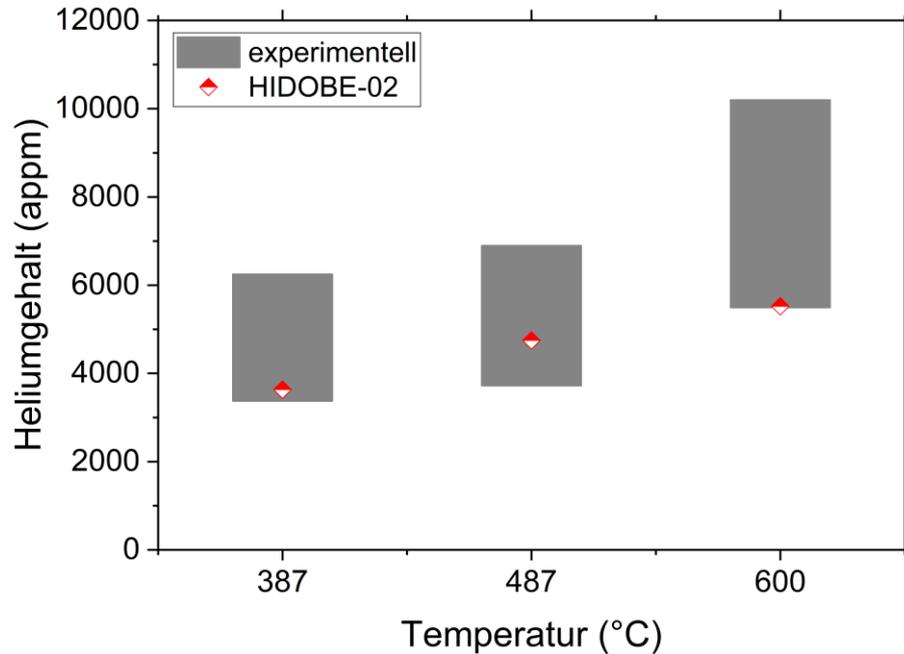


Abbildung 5.17: Heliumgehalt in Abhängigkeit der Bestrahlungstemperatur für die *constrained* 1 mm Berylliumkugeln der HIOBE-02-Kampagne. Die rot-weißen Punkte geben die produzierten Heliummengen während der HIOBE-02-Bestrahlung an [73, 75]. Die grauen Balken geben den mittels EELS-Analyse abgeschätzten Heliumgehalt (siehe Gleichung (59)) innerhalb der Proben an und sind jeweils durch den $\langle \text{Heliumanteil} \rangle \pm 27\%$ begrenzt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Mikrostruktur neutronenbestrahlten Berylliums systematisch und ausgiebig im TEM analysiert. Dabei wurden die Proben zusätzlich zu den klassischen STEM-Abbildungsverfahren ausführlich analytisch untersucht. Neben EDX-Analysen wurde mit Hilfe von (in-situ) EELS-Untersuchungen das Tritiumrückhalteverhalten in Beryllium erstmalig quantitativ nach einer Hochdosisbestrahlung analysiert. Abschließend wurden die experimentellen Beobachtungen mit einem daraus abgeleiteten Modell, welches eine einfache Abschätzung der Tritiumrückhaltung erlaubt, beschrieben. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern damit einerseits wichtige Erkenntnisse für die Blanketsicherheit zukünftiger Fusionsreaktoren. Andererseits sind sie fundamentale Beiträge zum tiefgreifenden Verständnis der Wasserstoff-Metalloberflächen-Wechselwirkung und sind damit weit über die Kernfusion hinaus von Bedeutung.

Wie sich gezeigt hat, bilden sich bei allen untersuchten Bestrahlungstemperaturen sowohl im Korninneren als auch entlang der Korngrenzen Blasen, die mit Helium und Tritium gefüllt sind. Die überwiegende Mehrheit der Blasen im Korninneren hat die Form eines hexagonalen Prismas. Dieses außergewöhnliche Erscheinungsbild lässt sich aller Voraussicht nach durch die Überlagerung unterschiedlicher Effekte erklären. Neben der Anwesenheit von Al, Si, Mg und T auf den Blasenoberflächen spielt möglicherweise zusätzlich der Heliumdruck eine wichtige Rolle.

Trotz signifikanter Blasenbildung bleibt das strahlungsinduzierte Schwellen bei allen Temperaturen in einem unkritischen Bereich. In unmittelbarer Umgebung der Korngrenzen haben sich darüber hinaus blasenverarmte Zonen gebildet, da Korngrenzen als effektive Senke für Punktdefekte agieren. Die Untersuchungen in dieser Arbeit legen nahe, dass sämtliches während der Bestrahlung freigesetztes Tritium mittels neutronen-induzierter Transmutation in diesen Bereichen gebildet wurde und die Proben durch Diffusion entlang der Korngrenzen verlassen konnte.

Die Freisetzung größerer Tritiummengen wurde bei Temperaturen ≤ 487 °C möglicherweise durch eine intensive Ausscheidungs-Blasenpaar-Bildung entlang der verarmten Zonen unterdrückt, da die Blasen als effektive Tritiumsenken agieren. Auf diese Weise wird die Diffusion größerer Tritiummengen aus dem Korninneren zu den Korngrenzen teilweise verhindert. Komplexphasige Ausscheidungen, die partiell bereits vor der Bestrahlung im Material existierten, haben sich stellenweise komplett ($T \geq 600$ °C) oder teilweise aufgelöst und neu gebildet ($T \leq 487$ °C). Ungebundenes Aluminium oder Magnesium wurden in keiner der untersuchten Proben gefunden, sodass die Heißrissanfälligkeit auch unter Bestrahlung gering bleibt.

Im Zuge der EELS-Analysen konnte zum ersten Mal überhaupt ein hochaufgelöstes Heliumsignal aufgenommen werden. Darüber hinaus wurde mit der EELS im TEM eine Methode präsentiert und erfolgreich angewendet, die es erlaubt sowohl Helium als auch Wasserstoff in nanoskaligen Blasen hochaufgelöst zu detektieren und zu quantifizieren. Neben den gewonnenen Erkenntnissen zum Metall-Wasserstoff-Interaktionsverhalten können die Ergebnisse dieser Messungen zur Validierung von bereits vorhandenen oder zukünftigen Simulationsmodellen verwendet werden. Dank einer eigens entwickelten Datenbearbeitungsroutine konnten selbst aus weniger gut aufgelösten EELS-Signalen klar erkennbare He- und H-Signale herausgearbeitet werden. Dadurch wurde unter anderem zum ersten Mal experimentell bestätigt, dass auch Blasen entlang der Korngrenzen mit Helium und Wasserstoff gefüllt sind. Während sich das Edelgas homogen innerhalb der Blasen verteilt, lagert sich Wasserstoff ausschließlich an den Blasenrändern an. Durch hochaufgelöste, kombinierte EDX-/EELS-Analysen hat sich des Weiteren gezeigt, dass Tritium sehr wahrscheinlich durch die Bildung eines komplexen Al-Mg-Si-Be-Hydrids innerhalb der Blasen an den Basalflächen festgepinnt wird. Die Zersetzung des Hydrids wird selbst bei erhöhten Temperaturen ($T \geq 750$ °C) durch die großen Heliummengen von bis zu 20 at/nm^3 innerhalb der Blasen verhindert. Sobald die Heliummenge, zum Beispiel durch Öffnen der Blasen, reduziert wird, kann sich das Hydrid bei Temperaturen ≥ 400 °C zersetzen und Wasserstoff folglich von den Berylliumoberflächen

desorbieren. Um welches Hydrid es sich genau handelt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Hier könnten quantum-mechanische Simulationen helfen mögliche Materialsysteme abzugrenzen. Um das Wasserstoffverhalten innerhalb der Blasen noch besser zu verstehen, sind aktuell TEM in-situ TPD-Messungen in Vorbereitung, bei denen die Wasserstoffmengen innerhalb einzelner Blasen mit Hilfe eines Nanoreaktors [232] bestimmt werden sollen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Tritiumrückhalteverhalten in Beryllium durch zwei Aspekte signifikant verbessert werden könnte: (i) Durch die Verwendung von hochreinem Beryllium könnte die Bildung des komplexen Hydrids innerhalb der Blasen verhindert werden. Darüber hinaus könnte in Abwesenheit von Ausscheidungen während der Bestrahlung potentiell mehr Tritium die Korngrenzen erreichen. Allerdings dürfte die Herstellung von hochreinem Beryllium mit einem enormen technischen Aufwand verbunden sein, der sich in deutlich erhöhten Kosten widerspiegeln würde. (ii) Da das während der Bestrahlung freigesetzte Tritium scheinbar nur aus dem unmittelbaren Bereich um die Korngrenzen herum stammt, sollte eine möglichst feine Kornstruktur, mit Korngrößen deutlich unter 5-6 μm , zu einer Verbesserung der Tritiumfreisetzung während der Bestrahlung führen. Allerdings ist auch hier die technologische Umsetzung kostenintensiver.

Zum jetzigen Zeitpunkt kann das Tritiuminventar innerhalb der Berylliumkugeln während des Reaktorbetriebs demnach nur durch Aufheizen der Proben auf Temperaturen $> 1100\text{ }^\circ\text{C}$ reduziert werden. Die umgebenden Strukturwerkstoffe sind jedoch nicht für diese Temperaturen ausgelegt. Ebenso ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt, wie die für DEMO vorgesehene Produktion von 390 t Berylliumkugeln umgesetzt werden soll, da das bisher verwendete Rotationselektrodenverfahren kostenintensiv ist und nicht auf einen industriellen Maßstab skaliert werden kann. Anstatt wie bisher auf reines Beryllium in Kugelform als Neutronenmultiplikator zu setzen, erscheint es daher zielführender auf alternative Materialien beziehungsweise Geometrien zurückzugreifen. In den vergangenen Jahren wurde bereits damit begonnen intensiv an Berylliden zu forschen. Die intermetallischen Berylliumverbindungen zeigen in ersten Untersuchungen eine deutliche geringere Tritiumrückhaltung, eine geringe Neigung zum Schwellen, sowie eine verbesserte Bestrahlungsresistenz im Vergleich zu reinem Beryllium [82]. Auf diese Weise kann dieses Material in Form massiver Blöcke eingesetzt werden. Erste Studien am KIT [233] konnten bereits die Machbarkeit einer industriellen Fertigung nachweisen und ebnet damit möglicherweise den Weg für neue fortschrittliche Neutronenmultiplikatormaterialien. Beryllium bleibt hingegen als Material für Neutronenreflektoren und –multiplikatoren für konventionelle Kernreaktoren, sowie als Vakuum-Luft-Strahlfenster oder Target für die jüngste Generation von Teilchenbeschleunigern mit Protonenquelle sehr beliebt [234–236].

Die hier gewonnenen Erkenntnisse über die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metalloberflächen sind nicht exklusiv für Beryllium oder die Kernfusion von Bedeutung. Vielmehr helfen sie dabei ein grundlegendes Verständnis über das Verhalten von Metall-Wasserstoff-Systemen zu erlangen und sind daher schon jetzt ein wichtiger Bestandteil der Energiewende, da Wasserstoff als zentrales Element der geplanten Sektorenkopplung³ in Deutschland und Europa gesehen wird [237, 238]. Wasserstoff-Grenzflächen-Effekte spielen bei der Herstellung, der Speicherung und der energetischen Nutzung von Wasserstoff eine wichtige Rolle und sind damit ein zentraler Baustein in der technologischen Umsetzung der angestrebten Wasserstoffwirtschaft. [239, 240]

³ Vernetzung der drei energierelevanten Sektoren: Strom, Wärme und Verkehr.

A. Anhang

A.1 Experimentelle Daten

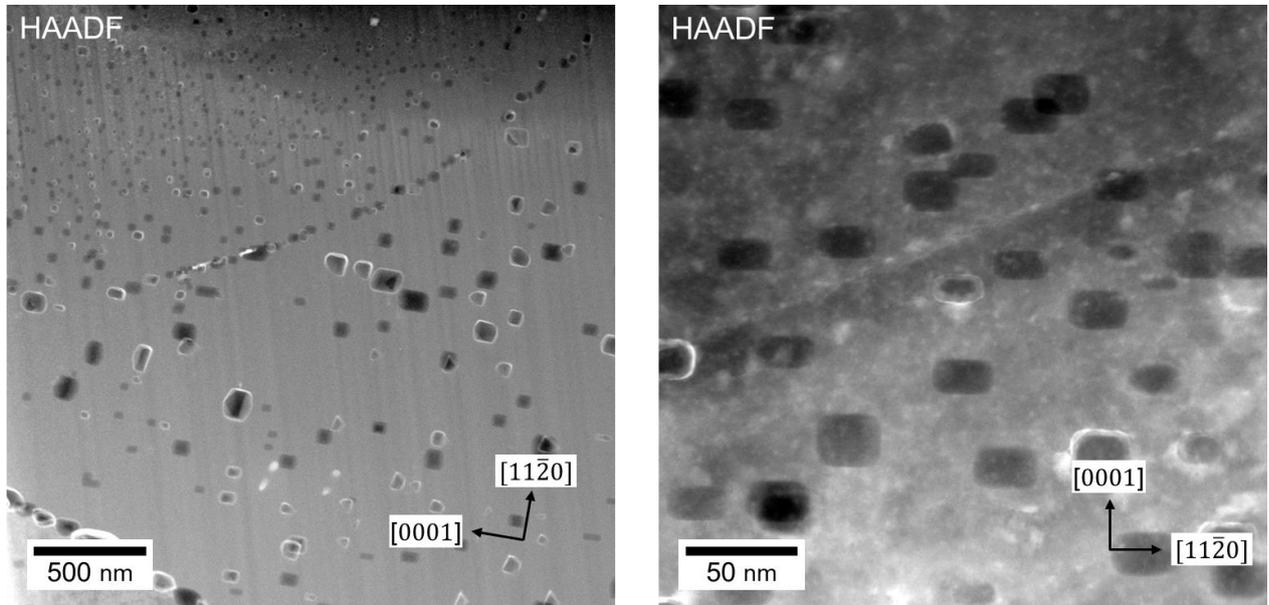


Abbildung A 1: Mikrostruktur der bei 387 °C bestrahlten Be-Probe. Die Aufnahmen stammen aus unterschiedlichen Stellen der gleichen Lamelle.

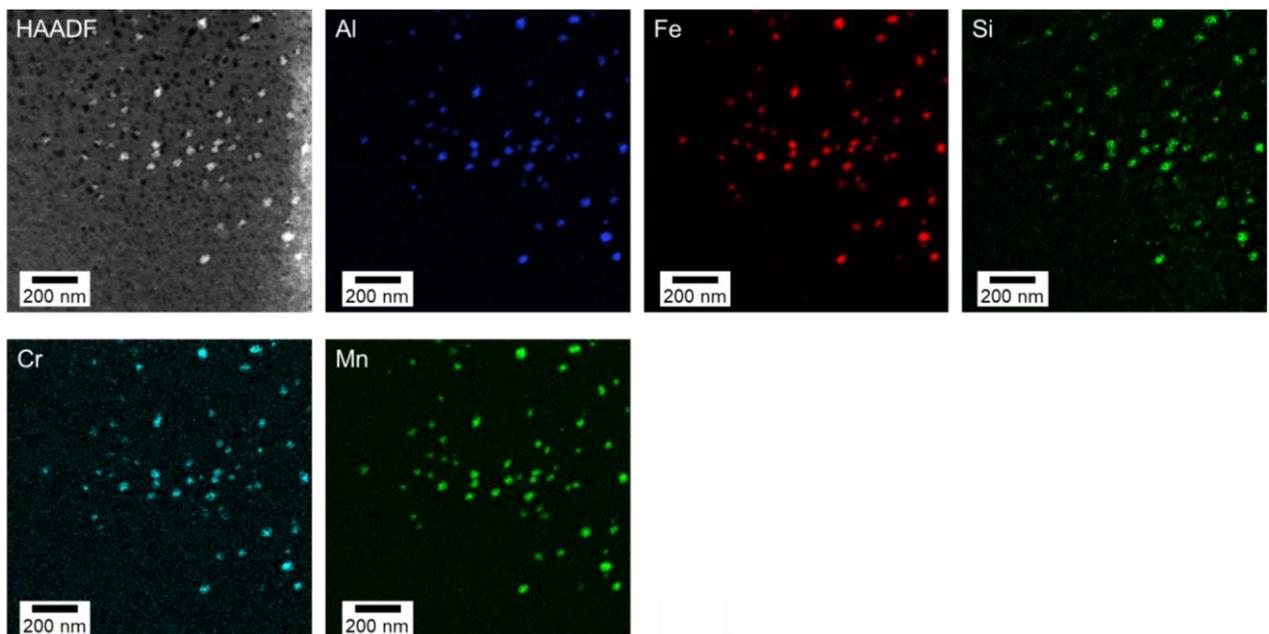


Abbildung A 2: Ausscheidungen bei 387 °C.

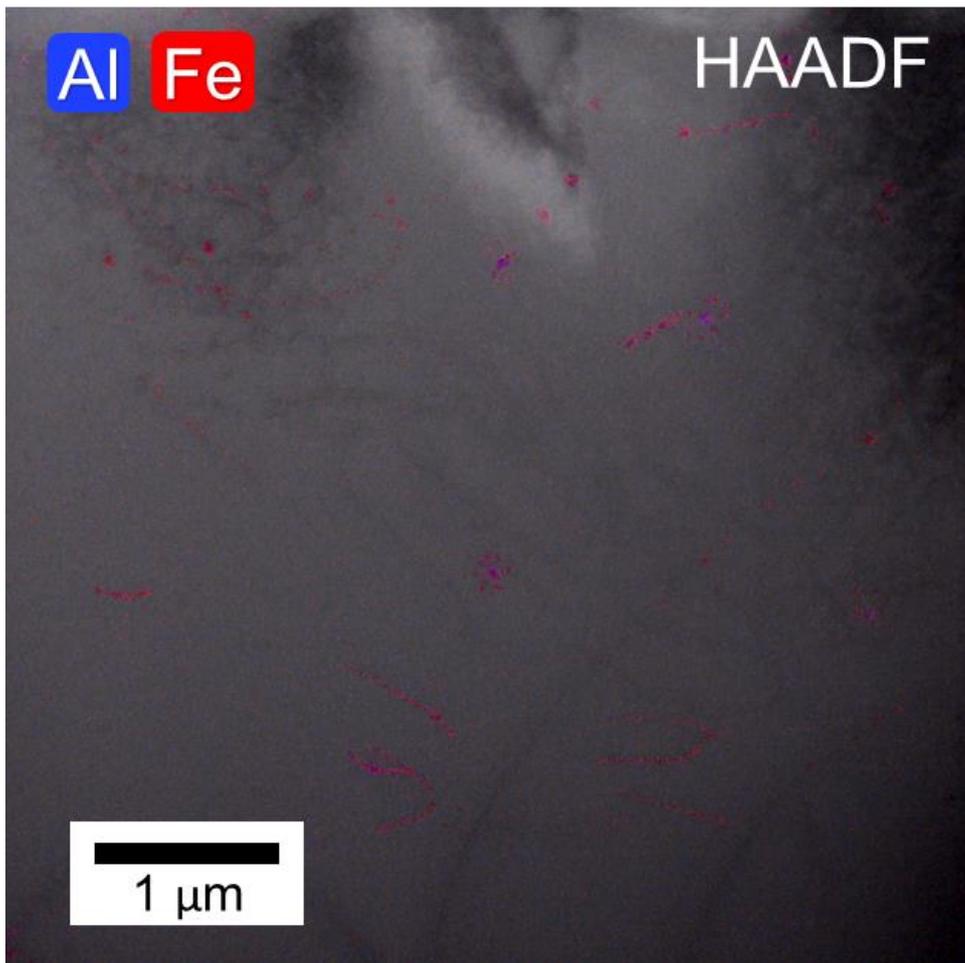


Abbildung A 3: Mikrostruktur einer bei 387 °C bestrahlten Be-Probe. An mehreren Stellen haben sich größere Ausscheidungen während der Bestrahlung aufgelöst und viele kleiner Ausscheidungen um die aufgelösten größeren gebildet.

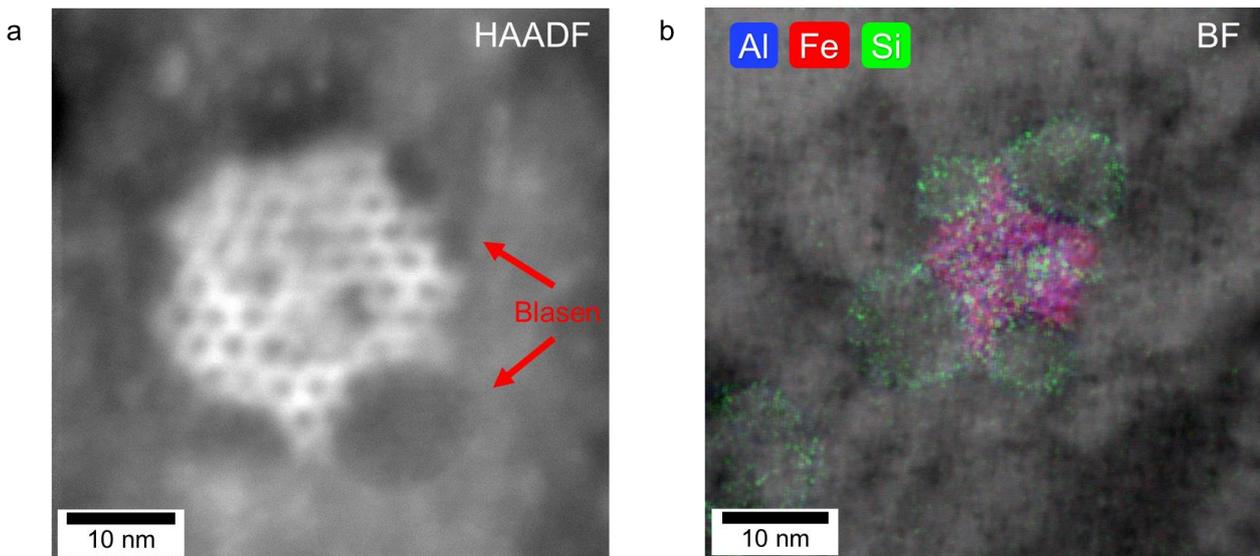


Abbildung A 4: (a) HRSTEM-Aufnahme einer Ausscheidung, deren Oberfläche mit Blasen besetzt ist. Die Blasen „drücken“ sich sichtbar in die Ausscheidung hinein. (b) EDX-Scan einer zweiten Ausscheidung, die mit Blasen besetzt ist. Die Bestrahlungstemperatur beträgt 487 °C.

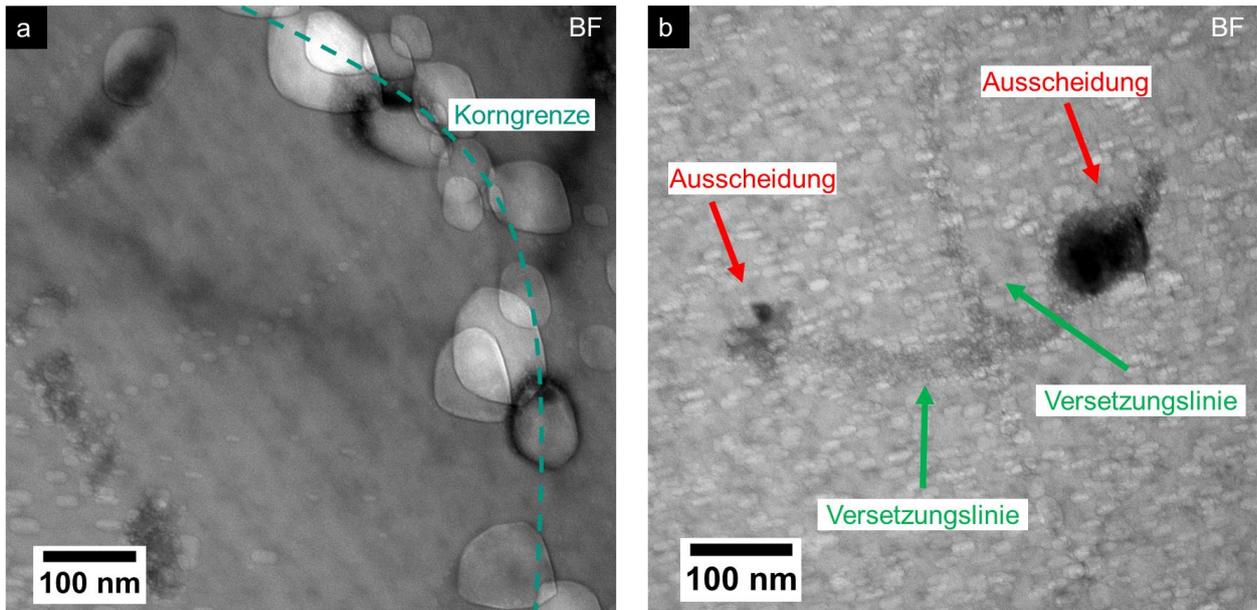


Abbildung A 5: (a) Linienhafte Anordnung von Blasen innerhalb einer DZ, (b) Ausscheidungsbesetzte Versetzungslinie die von zwei größeren Ausscheidungen gepinnt wird. Auf den Ausscheidungen haben sich sichtbar Blasen gebildet. Die Bestrahlungstemperatur beträgt in beiden Fällen 487 °C

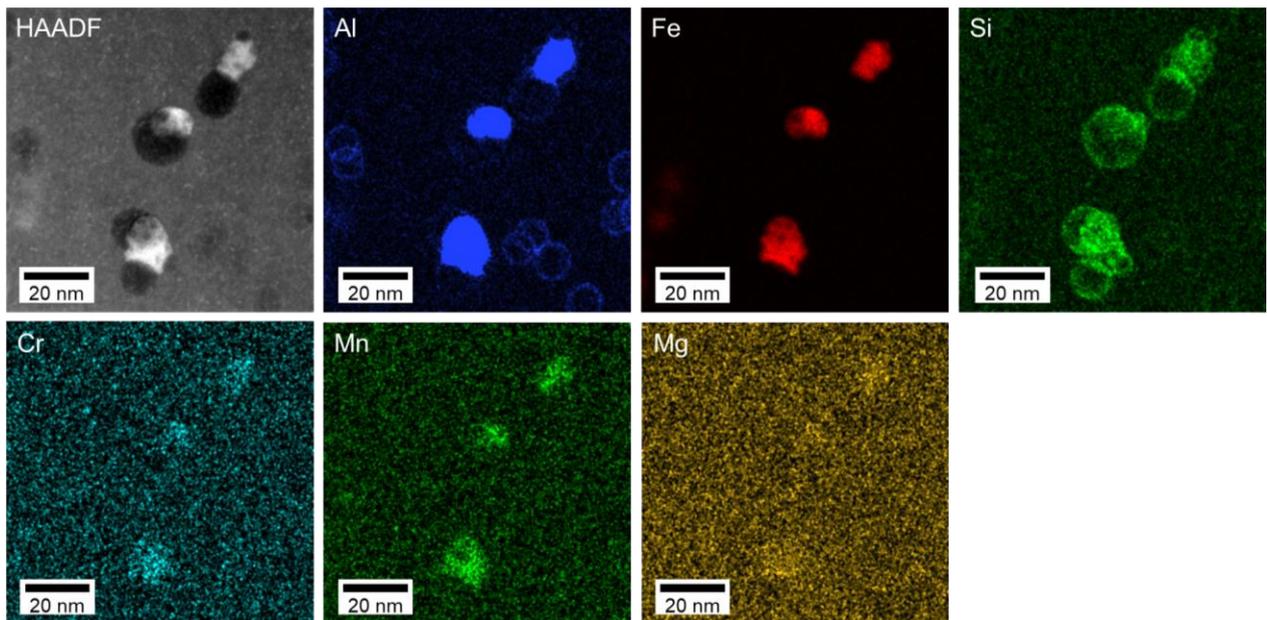


Abbildung A 6: HAADF und EDX-Elementverteilungen einer 487 °C Probe die mehrere Ausscheidungs-Blasenpaare zeigen. Die Blasenränder sind sichtbar mit Al und Si besetzt.

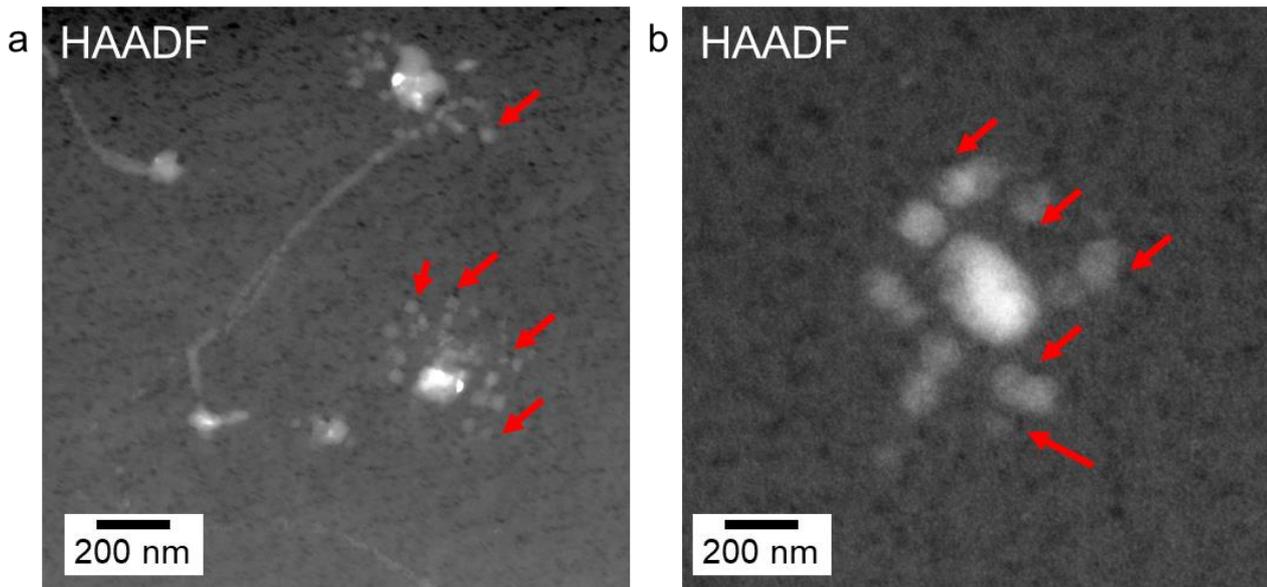


Abbildung A 7: HAADF-Aufnahmen zu den Elementverteilungsbildern in Abbildung 5.3. Die roten Pfeile markieren einige Blasen, die sich auf den neu gebildeten Ausscheidungen befinden. Die Aufnahmen stammen aus einer bei 487 °C bestrahlten Probe.

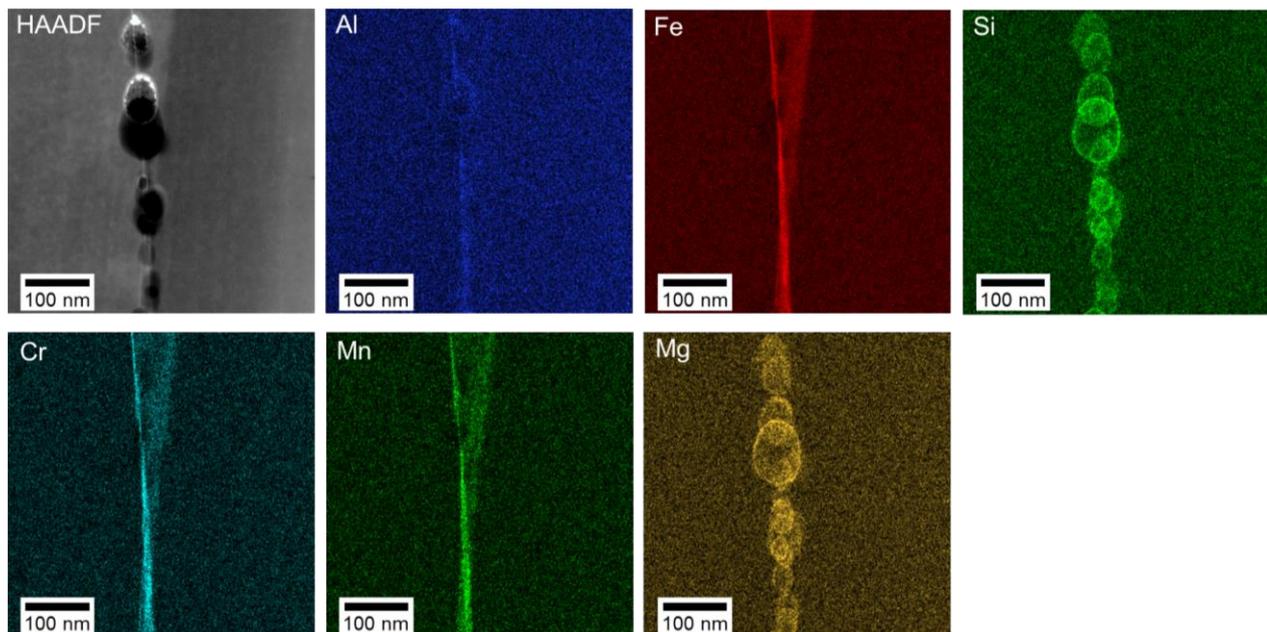


Abbildung A 8: Segregation von Fremdelementen entlang einer Korngrenze bei 600 °C (siehe Abbildung 4.10 (c)).

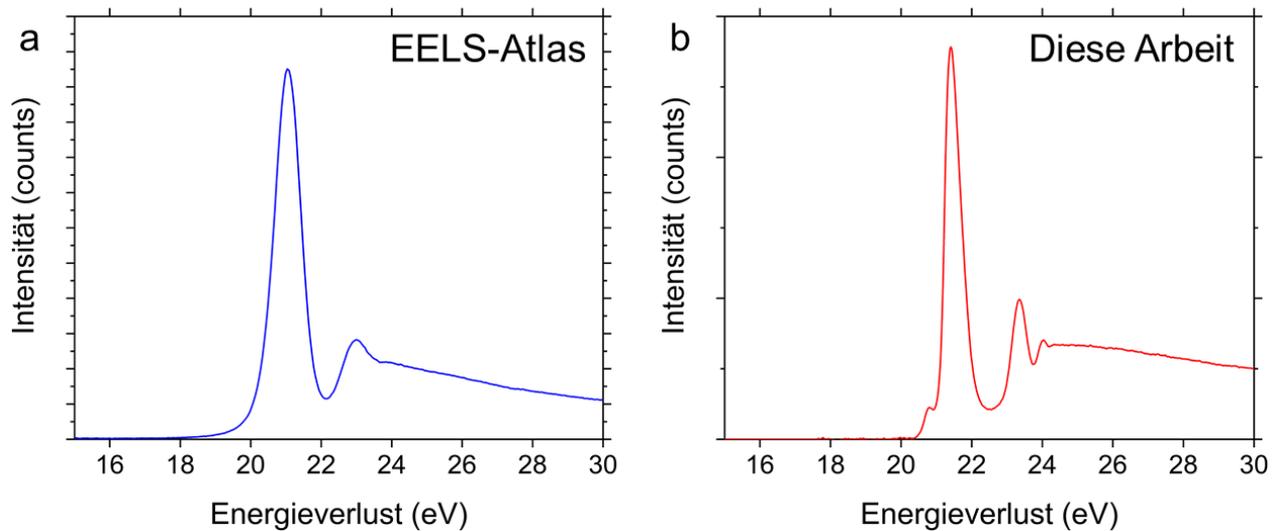


Abbildung A 9: (a) He-Referenzsignal aus dem EELS-Atlas [125] und (b) hochaufgelöstes Heliumsignal aus dieser Arbeit (siehe auch Abbildung 4.16). Die Energieauflösung in (a) beträgt $\sim 0,7$ eV in (b) $0,18$ eV.

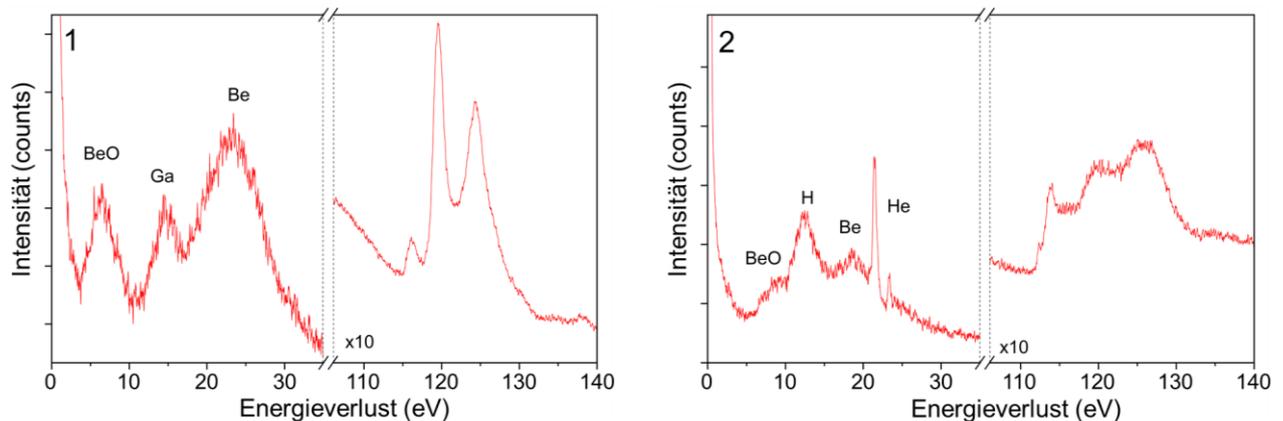


Abbildung A 10: Änderung der Be K-Kante mit dem Oxidationszustand: (1) vergleichsweise stark oxidiert an einer sehr dünnen Probenstelle, (2) nicht beziehungsweise weniger stark oxidiert innerhalb einer Gasblase an einer dicken Probenstelle. Wie in der Skizze dargestellt, bildet sich auf der gesamten Oberfläche der Be-Lamellen eine nanometerdicke BeO-Schicht. Um die Änderung der Be K-Kante infolge der Oxidation beobachten zu können, muss die Probenstelle ausreichend dünn (≤ 40 nm) sein, damit das Verhältnis BeO/Be möglichst groß ist. Mit zunehmendem Anteil an BeO nimmt auch die Intensität des dazugehörigen Plasmons bei $8,5$ eV zu. Die Änderung der Be K-Kante infolge der Oxidation ist in guter Übereinstimmung mit [51, 175].

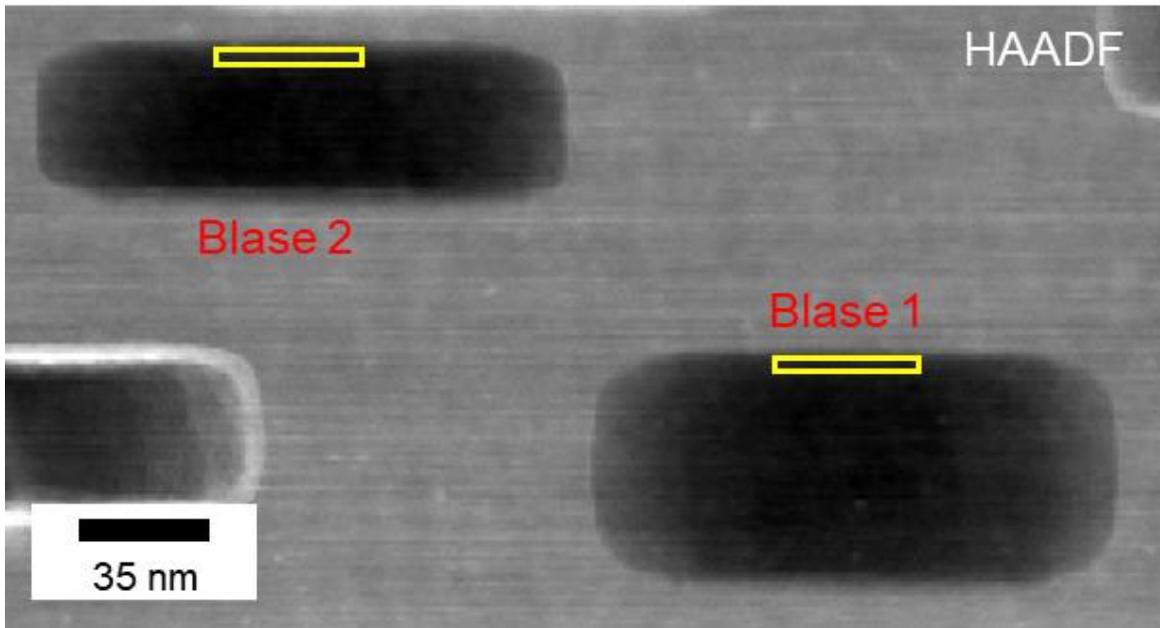


Abbildung A 11: Ausgewählte Blasen für die in-situ Heizversuche einer 600 °C Probe. Blase 2 wurde vor dem Heizen bei Raumtemperatur geöffnet. Die gelben Rechtecke markieren die Bereiche, in denen die Spektren aus einem 2 x 10 Pixel großen Fenster entnommen wurden.

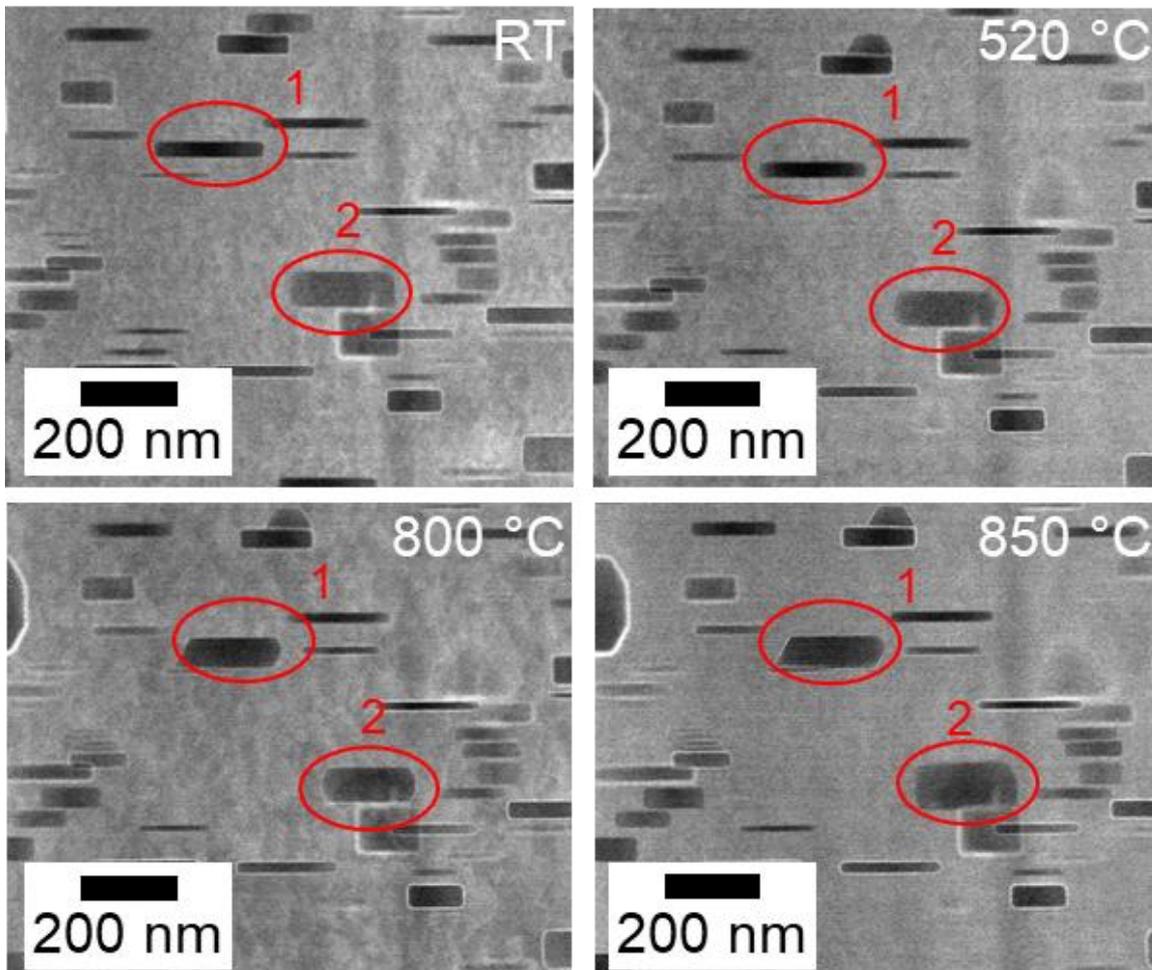


Abbildung A 12: Veränderung einzelner Blasen infolge des stufenweisen Aufheizens. Blasen 1 und 2 haben mit steigender Temperatur sichtbar ihre Form geändert.

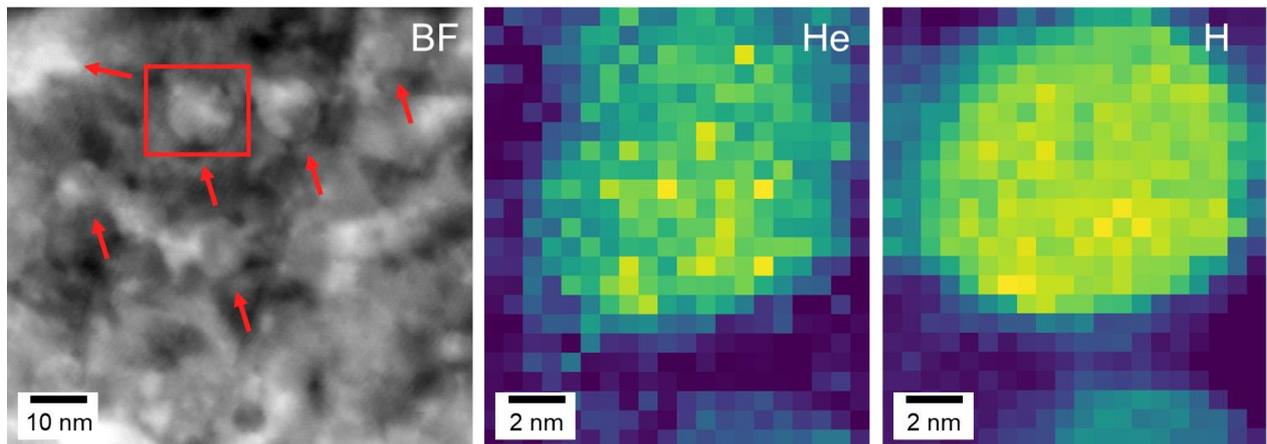


Abbildung A 13: Sphärische Blasen in bei 487 °C bestrahltem Beryllium. Die roten Pfeile markieren einige Blasen. Das rote Rechteck markiert die Blase bei der das He- (Mitte) und H- (rechts) EELS-Signal analysiert wurde.

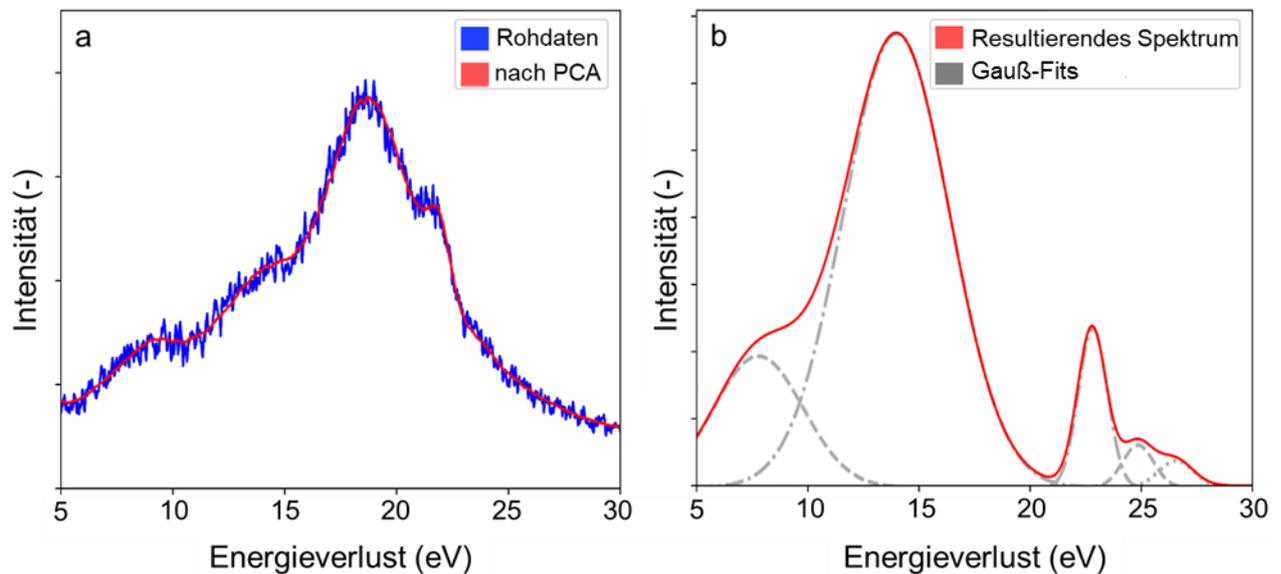


Abbildung A 14: (a) EELS-Spektrum vor und nach der PCA-Analyse aus dem Inneren einer Blase in Abbildung 4.28 (b) resultierendes Spektrum nach Abzug des Untergrunds und Anfitzen von 5 Gaußkurven. Die Energieauflösung beträgt 0,8 eV.

A.2 Fehlerfortpflanzung EELS-Quantifizierung

Um den Fehler bei der He- und H-Quantifizierung abzuschätzen, wurde einmal stellvertretend eine Gaußsche Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Die Heliumdichte ist gemäß Gleichung (26) gegeben durch:

$$n_{\text{He}} = \frac{I_{\text{He}}}{I_{\text{ZLP}}} \frac{1}{d\sigma_{\text{He}}} \quad (26)$$

Es gelte $I = \frac{I_{\text{He}}}{I_{\text{ZLP}}}$. Für $I = 1,42 \times 10^{-1}$, einer lokalen Blasengröße von 150 nm und einem Wirkungsquerschnitt σ_{He} für die Anregung der He K-Kante von $7,747 \times 10^5 \text{ nm}^2/\text{eV}$, sowie der lokalen Heliumdichte von $12 \text{ at}/\text{nm}^3$ ergibt sich untenstehende Fehlerrechnung. Die prozentualen Unsicherheiten in Tabelle A 1 stammen aus [120].

Tabelle A 1: Partielle Ableitungen und Unsicherheiten für die Fehlerbestimmung der Quantifizierung.

	Partielle Ableitung	Unsicherheiten
Intensität	$\frac{\partial n}{\partial I} = \frac{1}{d \cdot \sigma_{\text{He}}}$	$\sigma_I(10\%) = 14,2 \times 10^{-2}$
Dicke	$\frac{\partial n}{\partial d} = -\frac{I}{d^2 \cdot \sigma_{\text{He}}}$	$\sigma_d(20\%) = 30$
Wirkungsquerschnitt	$\frac{\partial n}{\partial \sigma_{\text{He}}} = -\frac{I}{d \cdot \sigma_{\text{He}}^2}$	$\sigma_{\sigma_{\text{He}}}(15\%) = 1,16 \times 10^{-5}$

Die Unsicherheit der Heliumdichte ist schließlich gegeben durch

$$\Delta n = \sqrt{\left(\frac{\partial n}{\partial I}\right)^2 \sigma_I^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial d}\right)^2 \sigma_d^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial \sigma_{\text{He}}}\right)^2 \sigma_{\sigma_{\text{He}}}^2} =$$

$$= 3,29 \frac{\text{at}}{\text{nm}^3}. \quad (60)$$

Damit ergibt sich ein Fehler von $\sim \pm 27\%$ für die EELS-Quantifizierung.

A.3 Matlabcode

```
clear all
clc
%Temperatur in Grad Celcius
T=600;
%Umrechnung °C-->Kelvin
T=T+273;
%Dosisrate in dpa/s
K=3.36*10^-7
%Definition der Variablen
Eif=4.2;%Bildungsenergie Zwischengitteratom
Evf=0.8;%Bildungsenergie Leerstelle
R=7e-8;%Blasendurchmesser (Korninneres) 600°C in m
k=8.617*10^-5; % Boltzmannkonstante in eV/K
Cio=exp(-Eif/k/T);%Thermische
Zwischengitteratomkonzentration
Cvo=exp(-Evf/k/T);%Thermische Leerstellenkonzentration
Dv=4.00e-11; %Diffusionskoeffizient Leerstellen bei 600 °C
in m^2/s
Di=1.7e-7;%Diffusionskoeffizient Leerstellen bei 600 °C in
m^2/s
%Spontane Rekombinationszonen
a=8.0e-10; %in m
c=5.0e-10; %in m
Vol=4*pi/3*a^2*c; % Rekombinationsvolumen in m
radius=nthroot(Vol*3/4*1/pi,3); A %Interaktionsradius in m
%Atomare Volumen in m^3
atomicvol=7.9e-30;
Kvs=4*pi*radius*(Di+Dv)/atomicvol; %Rekombinationsfaktor
Leerstellen
Kiv=4*pi*radius*(Di+Dv)/atomicvol; %Rekombinationsfaktor
Zwischengitteratome
%Blasendichte in m^-3 bei 600 °C
dens=2.8e22;
bubble_v=2.26e15; %Senkenstärke in m^-2 bei 600°C
Leerstellen
```

```

bubble_i=2.26e15; %Senkenstärke in m^-2 bei 600°C
Zwischengitteratome
Kvs_eff=bubble_v*dens; %Effektive Reaktionsratenkonstante
Leerstellen
Kis_eff=bubble_i*dens; %Effektive Reaktionsratenkonstante
Zwischengitteratome
Kvbubble=bubble_v*Dv; %Reaktionskonstante Senke
Leerstellen
Kibubble=bubble_i*Di; %Reaktionskonstante Senke
Zwischengitteratome

%Iterationsschleife zur numerischen Lösung der
Ratengleichungen
t=0; %Start Zeit
i=1; %Zähler
Ci(1)=0; %Anfangsbedingung Zwischengitteratome
Cv(1)=0; %Anfangsbedingung Leerstellen
dt=10^-12; %Zeitschritt
%While Schleife
while t>=0 & t<10^-9
    di_bubbles(i)=Kibubble*Ci(i);
    dv_bubbles(i)=Kvbubble*Cv(i);
    recomb(i)=Kiv*Ci(i)*Cv(i);
    dCv(i)=K-recomb(i)-(dv_bubbles(i));
    dCi(i)=K-recomb(i)-(di_bubbles(i));
    Ci(i+1)=Ci(i)+dCi(i)*dt(i);
    Cv(i+1)=Cv(i)+dCv(i)*dt(i);
    if dt(i)<5*10^-10
        dt(i+1)=dt(i)*1.1;
    elseif dt(i)>5*10^-10
        dt(i+1)=dt(i);
    end
    t(i+1)=t(i)+dt(i);
    i=i+1;
end
%Abschätzung der DZ-Größe
Cv_max=max(Cv);
Cv_min=min(Cv);
recombmax=max(recomb);
Ci_max=max(Ci)
Ci_min=min(Ci)
%Bestrahlungszeit in s
tirad=1274*24*60*60
%Bestimmung von xc
x=nthroot(2*atomicvol*((Dv*Cv_max)-
(Di*Ci_max))*tirad,2)*1e9
%Bestimmung von xd
denudedzone_S = ((Dv/(4*K*Kiv))^(1/4))*1e9

```


7 Literaturverzeichnis

- [1] LE QUÉRÉ, C.; ANDREW, R.M.; FRIEDLINGSTEIN, P.; SITCH, S.; PONGRATZ, J.; MANNING, A.C.; KORSBAKKEN, J.I.; PETERS, G.P.; CANADELL, J.G.; JACKSON, R.B. et al.: "Global Carbon Budget 2017." In: *Earth System Science Data*(10), S. 405–448, **2018**.
- [2] SHOWSTACK, R.: "Carbon dioxide tops 400 ppm at Mauna Loa, Hawaii." In: *Eos, Transactions American Geophysical Union* Band 94(21), S. 192, **2013**.
- [3] BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE: "Energiestudie 2019 - Daten und Entwicklungen der deutschen und globalen Energieversorgung (23)." Von: https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/energiestudie_2019.pdf?__blob=publicationFile&v=6; Abgerufen: 10.08.2021, **2019**.
- [4] UNFCCC: "Paris Agreement." Von: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>; Abgerufen: 10.08.2021, **2015**.
- [5] ROCKSTRÖM, J.; GAFFNEY, O.; ROGELJ, J.; MEINSHAUSEN, M.; NAKICENOVIC, N.; SCHELLNHUBER, H.J.: "A roadmap for rapid decarbonization." In: *Science* Band 355(6331), S. 1269–1271, **2017**.
- [6] HASSAN, S.T.; DANISH; KHAN, S.-U.-D.; AWAIS BALOCH, M.; TARAR, Z.H.: "Is nuclear energy a better alternative for mitigating CO2 emissions in BRICS countries? An empirical analysis." In: *Nuclear Engineering and Technology* Band 52(12), S. 2969–2974, **2020**.
- [7] WANG, J.; KIM, S.: "Comparative Analysis of Public Attitudes toward Nuclear Power Energy across 27 European Countries by Applying the Multilevel Model." In: *Sustainability* Band 10(5), S. 1518, **2018**.
- [8] KIM, Y.; KIM, M.; KIM, W.: "Effect of the Fukushima nuclear disaster on global public acceptance of nuclear energy." In: *Energy Policy* Band 61, S. 822–828, **2013**.
- [9] AGORA ENERGIEWENDE AND EMBER: "The European Power Sector in 2020: Up-to-Date Analysis on the Electricity Transition." Von: <https://www.agora-energiewende.de/en/publications/the-european-power-sector-in-2020/>; Abgerufen: 10.08.2021, **2021**.
- [10] SMITH, Z.A.: "Capacity factors at Danish offshore wind farms." Von: <https://energynumbers.info/capacity-factors-at-danish-offshore-wind-farms>; Abgerufen: 19.08.2020, **2019**.
- [11] GOVERNMENT OF CANADA: "Canada's Mid-century Long-Term Low-Greenhouse Gas Development Strategy." Von: https://publications.gc.ca/collections/collection_2017/eccc/En4-291-2016-eng.pdf; Abgerufen: 10.08.2021, **2016**.
- [12] GOVERNMENT OF JAPAN: "The Long-term Strategy under the Paris Agreement." Von: <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/long-term-strategies>; Abgerufen: 10.08.2021, **2019**.
- [13] GOVERNMENT OF SOUTH KOREA: "Fusion Energy Development Act and Nuclear Energy Promotion Act." Von: <https://policy.asiapacificenergy.org/node/1348>; Abgerufen: 10.08.2021, **2006**.
- [14] DEAN, S.O.: "Search for the Ultimate Energy Source: A History of the U.S. Fusion Energy Program." *Green Energy and Technology*, Springer, New York, NY, **2013**.
- [15] CLERY, D.: "UPDATED: Panel backs ITER fusion project's new schedule, but balks at cost." Von: <https://www.science.org/content/article/updated-panel-backs-iter-fusion-project-s-new-schedule-balks-cost-rev2>; Abgerufen: 05.09.2021, **2016**.

- [16] MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK: "Kernfusion Stand und Perspektiven." Von: https://www.ipp.mpg.de/46293/fusion_d.pdf; Abgerufen: 10.08.2021, **2019**.
- [17] BRADSHAW, A.M.; HAMACHER, T.; FISCHER, U.: "Is nuclear fusion a sustainable energy form?" In: *Fusion Engineering and Design* Band 86(9-11), S. 2770–2773, **2011**.
- [18] LUCAS, L.L.; UNTERWEGER, M.P.: "Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium." In: *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* Band 105(4), S. 541–549, **2000**.
- [19] SHIMWELL, J.; LILLEY, S.; MORGAN, L.; PACKER, L.; KOVARI, M.; ZHENG, S.; McMILLAN, J.: "Reducing beryllium content in mixed bed solid-type breeder blankets." In: *Fusion Engineering and Design* Band 109-111, S. 1564–1568, **2016**.
- [20] SATO, S.; VERZILLOV, Y.; OCHIAI, K.; WADA, M.; KUTSUKAKE, C.; TANAKA, S.; ABE, Y.; SEKI, M.; OGINUMA, Y.; KAWABE, M. et al.: "Neutronics Experimental Study on Tritium Production in Solid Breeder Blanket Mockup with Neutron Reflector." In: *Journal of Nuclear Science and Technology* Band 44(4), S. 657–663, **2007**.
- [21] CHEN, Y.; FISCHER, U.; PERESLAVTSEV, P.; WASASTJERNA, F.: "The EU power plant conceptual study - neutronic design analyses for near term and advanced reactor models: Bericht: FZKA 6763." Forschungszentrum Karlsruhe, **2003**.
- [22] TAYLOR, N.; MERRILL, B.; CADWALLADER, L.; DI PACE, L.; EL-GUEBALY, L.; HUMRICKHOUSE, P.; PANAYOTOV, D.; PINNA, T.; PORFIRI, M.-T.; REYES, S. et al.: "Materials-related issues in the safety and licensing of nuclear fusion facilities." In: *Nuclear Fusion* Band 57(9), S. 92003, **2017**.
- [23] FEDERICI, G.; BIEL, W.; GILBERT, M.R.; KEMP, R.; TAYLOR, N.; WENNINGER, R.: "European DEMO design strategy and consequences for materials." In: *Fusion Engineering and Design* Band 57(9), S. 92002, **2017**.
- [24] CHAKIN, V.; ROLLI, R.; KLIMENKOV, M.; ZMITKO, M.: "Tritium release and retention in beryllium pebbles irradiated up to 640 appm tritium and 6000 appm helium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 542, S. 152521, **2020**.
- [25] ZAPFFE, C.A.; SIMS, C.E.: "Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel (T.P. 1307, with discussion)." In: *Trans AIME*(145), S. 225–271, **1941**.
- [26] GEST, R.J.; TROIANO, A.R.: "Stress Corrosion and Hydrogen Embrittlement in an Aluminum Alloy." In: *CORROSION* Band 30(8), S. 274–279, **1974**.
- [27] SHIH, D.S.; ROBERTSON, I.M.; BIRNBAUM, H.K.: "Hydrogen embrittlement of α titanium: In situ tem studies." In: *Acta Metallurgica* Band 36(1), S. 111–124, **1988**.
- [28] ZÜTTEL, A.: "Materials for hydrogen storage." In: *Materials Today* Band 6(9), S. 24–33, **2003**.
- [29] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A.: "Hydrogen-storage materials for mobile applications." In: *Nature* Band 414(6861), S. 353–358, **2001**.
- [30] BOGDANOVIĆ, B.; SCHWICKARDI, M.: "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials." In: *Journal of Alloys and Compounds* Band 253-254, S. 1–9, **1997**.
- [31] RUBEL, M.: "Fusion Neutrons: Tritium Breeding and Impact on Wall Materials and Components of Diagnostic Systems." In: *Journal of Fusion Energy* Band 38(3-4), S. 315–329, **2019**.

- [32] AIELLO, G.; AUBERT, J.; JONQUÈRES, N.; LI PUMA, A.; MORIN, A.; RAMPAL, G.: "Development of the Helium Cooled Lithium Lead blanket for DEMO." In: *Fusion Engineering and Design* Band 89(7-8), S. 1444–1450, **2014**.
- [33] HERNÁNDEZ, F.; PERESLAVTSEV, P.; KANG, Q.; NORAJITRA, P.; KISS, B.; NÁDASI, G.; BITZ, O.: "A new HCPB breeding blanket for the EU DEMO: Evolution, rationale and preliminary performances." In: *Fusion Engineering and Design* Band 124, S. 882–886, **2017**.
- [34] FISCHER, U.: "Optimal Use of Beryllium for Fusion Reactor Blankets." In: *Fusion Technology* Band 13(1), S. 143–152, **1988**.
- [35] BOCCACCINI, L.V.; AIELLO, G.; AUBERT, J.; BACHMANN, C.; BARRETT, T.; DEL NEVO, A.; DEMANGE, D.; FOREST, L.; HERNANDEZ, F.; NORAJITRA, P. et al.: "Objectives and status of EUROfusion DEMO blanket studies." In: *Fusion Engineering and Design* Band 109-111, S. 1199–1206, **2016**.
- [36] CISONDI, F.; BOCCACCINI, L.V.; AIELLO, G.; AUBERT, J.; BACHMANN, C.; BARRETT, T.; BARUCCA, L.; BUBELIS, E.; CIATTAGLIA, S.; DEL NEVO, A. et al.: "Progress in EU Breeding Blanket design and integration." In: *Fusion Engineering and Design* Band 136(Pt. B), S. 782–792, **2018**.
- [37] SMOLENTSEV, S.; MORLEY, N.B.; ABDOU, M.A.; MALANG, S.: "Dual-coolant lead–lithium (DCLL) blanket status and R&D needs." In: *Fusion Engineering and Design* Band 100, S. 44–54, **2015**.
- [38] KLIMENKOV, M.; CHAKIN, V.; MOESLANG, A.; ROLLI, R.: "Current Status of Beryllium Materials for Fusion Blanket Applications." In: *Fusion Science and Technology* Band 66(1), S. 28–37, **2014**.
- [39] PROUST, E.; ANZIDEI, L.; CASINI, G.; DONNE, M.D.; GIANCARLI, L.; MALANG, S.: "Breeding blanket for DEMO." In: *Fusion Engineering and Design* Band 22(1-2), S. 19–33, **1993**.
- [40] AYLMOORE, D.W.; GREGG, S.J.; JEPSON, W.B.: "The high temperature oxidation of beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 2(2), S. 169–175, **1960**.
- [41] WALSH, K.A.; VIDAL, E.E.: "Beryllium chemistry and processing." ASM International, Materials Park, Ohio, **2009**.
- [42] LINDAU, R.; MÖSLANG, A.; RIETH, M.; KLIMANKOU, M.; MATERNA-MORRIS, E.; ALAMO, A.; TAVASSOLI, A.-A.F.; CAYRON, C.; LANCHI, A.-M.; FERNANDEZ, P. et al.: "Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts." In: *Fusion Engineering and Design* Band 75-79, S. 989–996, **2005**.
- [43] VLADIMIROV, P.V.; BORODIN, V.A.: "First-principles and classical molecular dynamics study of threshold displacement energy in beryllium." In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* Band 393, S. 195–199, **2017**.
- [44] WAS, G.S.: "Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys." Springer Berlin Heidelberg, **2007**.
- [45] KNASTER, J.; MOESLANG, A.; MUROGA, T.: "Materials research for fusion." In: *Nature Physics* Band 12(5), S. 424–434, **2016**.
- [46] VLADIMIROV, P.V.; GANCHENKOVA, M.G.; MÖSLANG, A.; BORODIN, V.A.: "Ab initio modeling of point defects and gas atoms in beryllium, *Poster für: 12th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications*, DOI: 10.5445/IR/220076468." Jülich, **2009**.
- [47] KLIMENKOV, M.; VLADIMIROV, P.; JÄNTSCH, U.; KUKSENKO, V.; ROLLI, R.; MÖSLANG, A.; ZIMBER, N.: "New insights into microstructure of irradiated beryllium based on experiments and computer simulations." In: *Scientific reports* Band 10(1), S. 8042, **2020**.

- [48] GARNER, F.A.: "Recent insights on the swelling and creep of irradiated austenitic alloys." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 122(1-3), S. 459–471, **1984**.
- [49] SINGH, B.N.; ZINKLE, S.J.: "Defect accumulation in pure fcc metals in the transient regime: a review." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 206(2-3), S. 212–229, **1993**.
- [50] CHAKIN, V.P.; BELOZEROV, S.V.; POSEVIN, A.O.: "Accumulation and diffusion of radiogenic helium in beryllium." In: *The Physics of Metals and Metallography* Band 104(3), S. 257–261, **2007**.
- [51] KLIMENKOV, M.; CHAKIN, V.; MOESLANG, A.; ROLLI, R.: "TEM study of beryllium pebbles after neutron irradiation up to 3000appm helium production." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 443(1), S. 409–416, **2013**.
- [52] MÖSLANG, A.; PIERITZ, R.A.; BOLLER, E.; FERRERO, C.: "Gas bubble network formation in irradiated beryllium pebbles monitored by X-ray microtomography." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 386-388, S. 1052–1055, **2009**.
- [53] GANCHENKOVA, M.G.; VLADIMIROV, P.V.; BORODIN, V.A.: "Vacancies, interstitials and gas atoms in beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 386-388, S. 79–81, **2009**.
- [54] VLADIMIROV, P.V.; MOESLANG, A.: "Ab initio static and molecular dynamics studies of helium behavior in beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 442(1-3), S. S694-S698, **2013**.
- [55] GANCHENKOVA, M.G.; BORODIN, V.A.; NIEMINEN, R.M.: "Hydrogen in beryllium: Solubility, transport, and trapping." In: *Phys. Rev. B* Band 79(13), S. 1047, **2009**.
- [56] FERRY, L.; VIROT, F.; FERRO, Y.; MATVEEV, D.; LINSMEIER, C.; BARRACHIN, M.: "Diffusivity of hydrogen and properties of point defects in beryllium investigated by DFT." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 524, S. 323–329, **2019**.
- [57] TRINKAUS, H.: "Energetics and formation kinetics of helium bubbles in metals." In: *Radiation Effects* Band 78(1-4), S. 189–211, **1983**.
- [58] FRÉCHARD, S.; WALLS, M.; KOCIAK, M.; CHEVALIER, J.P.; HENRY, J.; GORSE, D.: "Study by EELS of helium bubbles in a martensitic steel." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 393(1), S. 102–107, **2009**.
- [59] WALSH, C.A.; YUAN, J.; BROWN, L.M.: "A procedure for measuring the helium density and pressure in nanometre-sized bubbles in irradiated materials using electron-energy-loss spectroscopy." In: *Philosophical Magazine A* Band 80(7), S. 1507–1543, **2000**.
- [60] KLIMENKOV, M.; CHAKIN, V.; MOESLANG, A.; ROLLI, R.: "TEM study of impurity segregations in beryllium pebbles." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 455(1), S. 660–664, **2014**.
- [61] KLIMENKOV, M.; HOFFMANN, J.; KURINSKY, P.; KUKSENKO, V.; VLADIMIROV, P.; CHAKIN, V.; MÖSLANG, A.: "TEM characterization of irradiated beryllium, Konferenzabstract für European Microscopy Congress 2016, Lyon." In: *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, S. 880–881, **2016**.
- [62] CHAKIN, V.P.; KAZAKOV, V.A.; MELDER, R.R.; GONCHARENKO, Y.D.; KUPRIYANOV, I.B.: "Effects of neutron irradiation at 70–200 °C in beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 307-311, S. 647–652, **2002**.
- [63] CHAKIN, V.P.; OSTROVSKY, Z.Y.: "Evolution of beryllium microstructure under high-dose neutron irradiation." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 307-311, S. 657–663, **2002**.

- [64] SNEAD, L.L.: "Low-temperature low-dose neutron irradiation effects on beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 326(2-3), S. 114–124, **2004**.
- [65] SANNEN, L.; RAEDT, C. DE; MOONS, F.; YAO, Y.: "Helium content and induced swelling of neutron irradiated beryllium." In: *Fusion Engineering and Design* Band 29, S. 470–474, **1995**.
- [66] ANDERL, R.A.; BAKER, J.D.; BOURNE, G.L.; PAWELKO, R.J.: "Tritium and Helium Release from Irradiated Beryllium." In: *Fusion Technology* Band 28(3P2), S. 1114–1119, **1995**.
- [67] CHAKIN, V.P.; POSEVIN, A.O.; LATYPOV, R.N.: "Radiation damage in beryllium at 70–440°C and neutron fluence (0.3–18)·10²² cm⁻² (E_n > 0.1 MeV)." In: *Atomic Energy* Band 101(4), S. 743–749, **2006**.
- [68] RABAGLINO, E.: "Helium and Tritium in Neutron-irradiated Beryllium: Bericht FZKA 6939." Forschungszentrum Karlsruhe, **2004**.
- [69] FEDOROV, A.V.; VAN TIL, S.; MAGIELSEN, L.J.; STIJKEL, M.P.: "Analysis of tritium retention in beryllium pebbles in EXOTIC, PBA and HIDOBE-01 experiments." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 442(1, Supplement 1), S. S472 - S477, **2013**.
- [70] KUPRIYANOV, I.B.; GOROKHOV, V.A.; MELDER, R.R.; OSTROVSKY, Z.E.; GERVASH, A.A.: "Investigation of ITER candidate beryllium grades irradiated at high temperature." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 258-263, S. 808–813, **1998**.
- [71] ISHITSUKA, E.; KAWAMURA, H.; TERAJ, T.; TANAKA, S.: "Microstructure and mechanical properties of neutron irradiated beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 258-263, S. 566–570, **1998**.
- [72] KUPRIYANOV, I.B.; GOROKHOV, V.A.; VLASOV, V.V.; KOVALEV, A.M.; CHAKIN, V.P.: "The effect of helium generation and irradiation temperature on tritium release from neutron irradiated beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 329-333, S. 809–813, **2004**.
- [73] S. VAN TIL; J.B.J. HEGEMAN; H.L. COBUSSEN; M.P. STIJKEL: "Evolution of beryllium pebbles (HIDOBE) in long term, high flux irradiation in the high flux reactor." In: *Fusion Engineering and Design* Band 86(9), S. 2258–2261, **2011**.
- [74] F. SCAFFIDI-ARGENTINA; C. SAND; C. H. WU: "Tritium and Helium Retention in Neutron-Irradiated Beryllium." In: *Physica Scripta* Band T94(1), S. 83, **2001**.
- [75] J.B.J. HEGEMAN; J.G. VAN DER LAAN; H. KAWAMURA; A. MÖSLANG; I. KUPRIYANOV; M. UCHIDA; K. HAYASHI: "The HFR Petten high dose irradiation programme of beryllium for blanket application." In: *Fusion Engineering and Design* Band 75-79, S. 769–773, **2005**.
- [76] CHAKIN, V.; ROLLI, R.; MOESLANG, A.; KLIMENKOV, M.; KOLB, M.; VLADIMIROV, P.; KURINSKIY, P.; SCHNEIDER, H.-C.; VAN TIL, S.; MAGIELSEN, A.J. et al.: "Tritium release and retention properties of highly neutron-irradiated beryllium pebbles from HIDOBE-01 experiment." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 442(1-3), S. S483-S489, **2013**.
- [77] U.S. GEOLOGICAL SURVEY: "Mineral commodity summaries 2020." Von: <http://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2020>; Abgerufen: 05.09.2021, **2020**.
- [78] LONGHURST, G.R.: "Beryllium Use in the Advanced Test Reactor: Report INL/CON--07-12959." Idaho National Lab, **2007**.
- [79] V. CHAKIN; R. ROLLI; P. VLADIMIROV; A. MOESLANG: "Tritium release from highly neutron irradiated constrained and unconstrained beryllium pebbles." In: *Fusion Engineering and Design* Band 95, S. 59–66, **2015**.

- [80] CHAKIN, V.; ROLLI, R.; GAISIN, R.; HOEPPENER-KRAMAR, U.; NAKAMICHI, M.; ZMITKO, M.: "Tritium release and retention in beryllium and titanium beryllide after neutron irradiation up to damage doses of 23-38 dpa." In: *Fusion Engineering and Design* Band 161, S. 111938, **2020**.
- [81] CHAKIN, V.; ROLLI, R.; MOESLANG, A.; KURINSKIY, P.; VLADIMIROV, P.; FERRERO, C.; PIERITZ, R.; VAN RENTERGHEM, W.: "Study of helium bubble evolution in highly neutron-irradiated beryllium by using x-ray micro-tomography and metallography methods." In: *Physica Scripta* Band T145, S. 14012, **2011**.
- [82] ZMITKO, M.; VLADIMIROV, P.; KNITTER, R.; KOLB, M.; LEYS, O.; HEUSER, J.; SCHNEIDER, H.-C.; ROLLI, R.; CHAKIN, V.; PUPESCHI, S. et al.: "Development and qualification of functional materials for the European HCPB TBM." In: *Fusion Engineering and Design* Band 136, S. 1376–1385, **2018**.
- [83] STIHL, C.: "Skalenübergreifende Simulation von Wasserstoffisotopen auf (0001) Berylliumoberflächen: Dissertation, DOI: 10.5445/IR/1000090436." Karlsruher Institut für Technologie, **2019**.
- [84] STIHL, C.; VLADIMIROV, P.V.; MÖSLANG, A.: "Assessment of multiscale hydrogen desorption models from (0001) Be surfaces." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 543, S. 152595, **2021**.
- [85] MALARD, B.; REMY, B.; SCOTT, C.; DESCHAMPS, A.; CHÊNE, J.; DIEUDONNÉ, T.; MATHON, M.H.: "Hydrogen trapping by VC precipitates and structural defects in a high strength Fe–Mn–C steel studied by small-angle neutron scattering." In: *Materials Science and Engineering: A* Band 536, S. 110–116, **2012**.
- [86] FUKUTANI, K.: "Below-surface behavior of hydrogen studied by nuclear reaction analysis." In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* Band 6(2), S. 153–161, **2002**.
- [87] TAKAI, K.; CHIBA, Y.; NOGUCHI, K.; NOZUE, A.: "Visualization of the hydrogen desorption process from ferrite, pearlite, and graphite by secondary ion mass spectrometry." In: *Metallurgical and Materials Transactions A* Band 33(8), S. 2659–2665, **2002**.
- [88] KESTEN, P.; PUNDT, A.; SCHMITZ, G.; WEISHEIT, M.; KREBS, H.U.; KIRCHHEIM, R.: "H- and D distribution in metallic multilayers studied by 3-dimensional atom probe analysis and secondary ion mass spectrometry." In: *Journal of Alloys and Compounds* Band 330-332, S. 225–228, **2002**.
- [89] PARDANAUD, C.; RUSU, M.I.; MARTIN, C.; GIACOMETTI, G.; ROUBIN, P.; FERRO, Y.; ALLOUCHE, A.; OBERKOFER, M.; KÖPPEN, M.; DITTMAR, T. et al.: "Hydrogen retention in beryllium: concentration effect and nanocrystalline growth." In: *Journal of physics. Condensed matter an Institute of Physics journal* Band 27(47), S. 475401, **2015**.
- [90] CANÇADO, L.G.; HARTSCHUH, A.; NOVOTNY, L.: "Tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon nanotubes." In: *Journal of Raman Spectroscopy* Band 40(10), S. 1420–1426, **2009**.
- [91] ISHIKAWA, R.; OKUNISHI, E.; SAWADA, H.; KONDO, Y.; HOSOKAWA, F.; ABE, E.: "Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy." In: *Nature materials*, S. 278–281, **2011**.
- [92] FINDLAY, S.D.; SAITO, T.; SHIBATA, N.; SATO, Y.; MATSUDA, J.; ASANO, K.; AKIBA, E.; HIRAYAMA, T.; Ikuhara, Y.: "Direct Imaging of Hydrogen within a Crystalline Environment." In: *Applied Physics Express* Band 3(11), S. 116603, **2010**.
- [93] CHEN, Y.-S.; LU, H.; LIANG, J.; ROSENTHAL, A.; LIU, H.; SNEDDON, G.; MCCARROLL, I.; ZHAO, Z.; LI, W.; GUO, A. et al.: "Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates." In: *Science* Band 367(6474), S. 171–175, **2020**.
- [94] CHEN, Y.-S.; HALEY, D.; GERSTL, S.S.A.; LONDON, A.J.; SWEENEY, F.; WEPF, R.A.; RAINFORTH, W.M.; BAGOT, P.A.J.; MOODY, M.P.: "Direct observation of individual hydrogen atoms at trapping sites in a ferritic steel." In: *Science* Band 355(6330), S. 1196–1199, **2017**.

- [95] CHEN, Y.-S.; BAGOT, P.A.J.; MOODY, M.P.; HALEY, D.: "Observing hydrogen in steel using cryogenic atom probe tomography: A simplified approach." In: *International Journal of Hydrogen Energy* Band 44(60), S. 32280–32291, **2019**.
- [96] EDMONDSON, P.D.; PARISH, C.M.; ZHANG, Y.; HALLÉN, A.; MILLER, M.K.: "Helium bubble distributions in a nanostructured ferritic alloy." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 434(1-3), S. 210–216, **2013**.
- [97] MAZUMDER, B.; PARISH, C.M.; MILLER, M.K.: "Correlative TEM and APT of Helium Bubbles in Ion-Irradiated RAFM Steel." In: *Microscopy and microanalysis the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* Band 21(S3), S. 587–588, **2015**.
- [98] MAZUMDER, B.; BANNISTER, M.E.; MEYER, F.W.; MILLER, M.K.; PARISH, C.M.; EDMONDSON, P.D.: "Helium trapping in carbide precipitates in a tempered F82H ferritic–martensitic steel." In: *Nuclear Materials and Energy* Band 1, S. 8–12, **2015**.
- [99] SCHIERHOLZ, R.; LACROIX, B.; GODINHO, V.; CABALLERO-HERNÁNDEZ, J.; DUCHAMP, M.; FERNÁNDEZ, A.: "STEM-EELS analysis reveals stable high-density He in nanopores of amorphous silicon coatings deposited by magnetron sputtering." In: *Nanotechnology* Band 26(7), S. 75703, **2015**.
- [100] BLACKMUR, M.S.; DUMBILL, S.; MACLAREN, I.; HERNANDEZ-MALDONADO, D.; STYMAN, P.D.; GASS, M.; NICHOLLS, R.J.; HYDE, J.M.; RAMASSE, Q.M.; ANNAND, K.J. et al.: "The association of hydrogen with nanometre bubbles of helium implanted into zirconium." In: *Scripta Materialia* Band 152, S. 102–106, **2018**.
- [101] XIE, D.-G.; WANG, Z.-J.; SUN, J.; LI, J.; MA, E.; SHAN, Z.-W.: "In situ study of the initiation of hydrogen bubbles at the aluminium metal/oxide interface." In: *Nature materials* Band 14(9), S. 899–903, **2015**.
- [102] SURREY, A.; SCHULTZ, L.; RELLINGHAUS, B.: "Electron beam induced dehydrogenation of MgH₂ studied by VEELS." In: *Advanced Structural and Chemical Imaging* Band 2(1), S. 526, **2016**.
- [103] BALDI, A.; NARAYAN, T.C.; KOH, A.L.; DIONNE, J.A.: "In situ detection of hydrogen-induced phase transitions in individual palladium nanocrystals." In: *Nature materials* Band 13(12), S. 1143–1148, **2014**.
- [104] KRIVANEK, O.L.; LOVEJOY, T.C.; DELLBY, N.; AOKI, T.; CARPENTER, R.W.; REZ, P.; SOIGNARD, E.; ZHU, J.; BATSON, P.E.; LAGOS, M.J. et al.: "Vibrational spectroscopy in the electron microscope." In: *Nature* Band 514(7521), S. 209–212, **2014**.
- [105] WATANABE, M.; ACKLAND, D.W.; BURROWS, A.; KIELY, C.J.; WILLIAMS, D.B.; KRIVANEK, O.L.; DELLBY, N.; MURFITT, M.F.; SZILAGYI, Z.: "Improvements in the X-ray analytical capabilities of a scanning transmission electron microscope by spherical-aberration correction." In: *Microscopy and microanalysis the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* Band 12(6), S. 515–526, **2006**.
- [106] PALUMBO, G.; AUST, K.T.: "Structure-dependence of intergranular corrosion in high purity nickel." In: *Acta Metallurgica et Materialia* Band 38(11), S. 2343–2352, **1990**.
- [107] LA PEÑA, F. DE; BERGER, M.-H.; HOICHEPIED, J.-F.; DYNYS, F.; STEPHAN, O.; WALLS, M.: "Mapping titanium and tin oxide phases using EELS: an application of independent component analysis." In: *Ultramicroscopy* Band 111(2), S. 169–176, **2011**.
- [108] GRAHN, H.; GELADI, P.: "Techniques and applications of hyperspectral image analysis." ebrary, Inc, J. Wiley, Chichester, England, Hoboken, NJ, **2007**.

- [109] SATOPAA, V.; ALBRECHT, J.; IRWIN, D.; RAGHAVAN, B.: "Finding a "Kneedle" in a Haystack: Detecting Knee Points in System Behavior." In: *2011 31st International Conference on Distributed Computing Systems Workshops, Minneapolis, MN, USA*, S. 166–171. IEEE, **2011 - 2011**.
- [110] KEENAN, M.R.; KOTULA, P.G.: "Accounting for Poisson noise in the multivariate analysis of ToF-SIMS spectrum images." In: *Surface and Interface Analysis* Band 36(3), S. 203–212, **2004**.
- [111] HYVÄRINEN, A.; OJA, E.: "Independent component analysis: algorithms and applications." In: *Neural Networks* Band 13(4-5), S. 411–430, **2000**.
- [112] SÄRELÄ, J.; VIGÁRIO, R.: "The Problem of Overlearning in High-Order ICA Approaches: Analysis and Solutions." In: G. Goos, J. Hartmanis, J. van Leeuwen, J. Mira, A. Prieto (Hrsg.), *Bio-Inspired Applications of Connectionism*, S. 818–825. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2001**.
- [113] UCHIDA, M.; KAWAMURA, H.; UDA, M.; ITO, Y.: "Elementary development for beryllide pebble fabrication by rotating electrode method." In: *Fusion Engineering and Design* Band 69(1-4), S. 491–498, **2003**.
- [114] FEI - APPLICATION NOTE: "ChemSTEM Technology A revolution in EDX analytics." Von: <https://www.fei.com/documents/chemstem-technology/#gsc.tab=0>; Abgerufen: 11.08.2021, **2010**.
- [115] WATANABE, M.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.: "Absorption correction and thickness determination using the ζ factor in quantitative X-ray microanalysis." In: *Ultramicroscopy* Band 65(3-4), S. 187–198, **1996**.
- [116] MACARTHUR, K.E.; SLATER, T.J.A.; HAIGH, S.J.; OZKAYA, D.; NELLIST, P.D.; LOZANO-PEREZ, S.: "Quantitative Energy-Dispersive X-Ray Analysis of Catalyst Nanoparticles Using a Partial Cross Section Approach." In: *Microscopy and microanalysis the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* Band 22(1), S. 71–81, **2016**.
- [117] CLIFF, G.; LORIMER, G.W.: "The quantitative analysis of thin specimens." In: *Journal of Microscopy* Band 103(2), S. 203–207, **1975**.
- [118] BRYDSON, R.; BROOKS, S.: "Aberration-corrected analytical transmission electron microscopy." *RMS - Royal Microscopical Society* Band v.2, Royal Microscopical Society (Great Britain); ebrary, Inc, Wiley, Hoboken, N.J, **2011**.
- [119] RIEGLER, K.; KOTHLEITNER, G.: "EELS detection limits revisited: Ruby — a case study." In: *Ultramicroscopy* Band 110(8), S. 1004–1013, **2010**.
- [120] EGERTON, R.F.: "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope." 3. Aufl., Springer Science+Business Media LLC, Boston, MA, **2011**.
- [121] HAWKES, P.W.; LOTSCH, H.K.V.; REIMER, L.: "Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy." Band 71, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [122] EGERTON, R.F.: "K-shell ionization cross-sections for use in microanalysis." In: *Ultramicroscopy* Band 4(2), S. 169–179, **1979**.
- [123] LEAPMAN, R.D.; REZ, P.; MAYERS, D.F.: "K L and M shell generalized oscillator strengths and ionization cross sections for fast electron collisions." In: *Ultramicroscopy* Band 72(2), S. 1232–1243, **1980**.
- [124] KUHN, H.G.: "Atomic spectra." 2. Aufl., Longman, London, **1971**.
- [125] GATAN: "EELS Atlas." Von: <https://eels.info/atlas>; Abgerufen: 25.08.2020.
- [126] JANISH, M.T.; SCHNEIDER, M.M.; HOLBY, E.F.; RICHARDS, A.W.; SCHULZE, R.K.; HOLESINGER, T.G.: "Hydride Mapping in Uranium Using MLLS Fitting of Electron Energy-Loss Spectra." In: *JOM* Band 72(5), S. 2096–2103, **2020**.

- [127] ZACHMAN, M.J.; TU, Z.; CHOUDHURY, S.; ARCHER, L.A.; KOURKOUTIS, L.F.: "Cryo-STEM mapping of solid-liquid interfaces and dendrites in lithium-metal batteries." In: *Nature* Band 560(7718), S. 345–349, **2018**.
- [128] HOJOU, K.; FURUNO, S.; SOGA, T.; IZUI, K.: "New in-situ parallel-detection electron energy-loss spectroscopy of SiC crystals irradiated with hydrogen ions." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 179-181, S. 411–414, **1991**.
- [129] JONATHAN, N.; MORRIS, A.; SMITH, D.J.; ROSS, K.J.: "Photoelectron spectra of ground state atomic hydrogen, nitrogen and oxygen." In: *Chemical Physics Letters* Band 7(5), S. 497–499, **1970**.
- [130] LIU, J.; SALUMBIDES, E.J.; HOLLENSTEIN, U.; KOELEMIEJ, J.C.J.; EIKEMA, K.S.E.; UBACHS, W.; MERKT, F.: "Determination of the ionization and dissociation energies of the hydrogen molecule." In: *The Journal of chemical physics* Band 130(17), S. 174306, **2009**.
- [131] HOJOU, K.; FURUNO, S.; KUSHITA, K.N.; SASAJIMA, N.; IZUI, K.: "EELS analysis of SiC crystals under hydrogen and helium dual-ion beam irradiation." In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* Band 141(1-4), S. 148–153, **1998**.
- [132] LU, Y.; YIN, W.-J.; PENG, K.-L.; WANG, K.; HU, Q.; SELONI, A.; CHEN, F.-R.; LIU, L.-M.; SUI, M.-L.: "Self-hydrogenated shell promoting photocatalytic H₂ evolution on anatase TiO₂." In: *Nature Communications* Band 9(1), S. 2752, **2018**.
- [133] LEAPMAN, R.D.; SUN, S.: "Cryo-electron energy loss spectroscopy: observations on vitrified hydrated specimens and radiation damage." In: *Ultramicroscopy* Band 59(1-4), S. 71–79, **1995**.
- [134] ZIMBER, N.; VLADIMIROV, P.; KLIMENKOV, M.; JÄNTSCH, U.; VILA, R.; CHAKIN, V.; MOTA, F.: "Microstructural evolution of three potential fusion candidate steels under ion-irradiation." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 535, S. 152160, **2020**.
- [135] MCKENZIE, W.R.; QUADIR, M.Z.; GASS, M.H.; MUNROE, P.R.: "Focused Ion beam implantation of diamond." In: *Diamond and Related Materials* Band 20(8), S. 1125–1128, **2011**.
- [136] SUGIMOTO, Y.; NAKAMICHI, M.; KIM, J.-H.; KURATA, H.; HARUTA, M.; MIYAMOTO, M.: "Deuterium and helium desorption behavior and microstructure evolution in beryllium during annealing." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 544, S. 152686, **2021**.
- [137] ABRAMOV, E.; ELIEZER, D.: "Hydrogen trapping in helium damaged metals: a theoretical approach." In: *Journal of Materials Science* Band 27(10), S. 2595–2598, **1992**.
- [138] ABRAMOV, E.; ELIEZER, D.: "Trapping of hydrogen in helium-implanted metals." In: *Journal of Materials Science Letters* Band 7(2), S. 108–110, **1988**.
- [139] LEE, S.R.; MYERS, S.M.; SPULAK, R.G.: "Trapping of deuterium by helium bubbles and defects in ion-implanted tantalum." In: *Radiation Effects* Band 66(3), S. 1137–1148, **1989**.
- [140] HAYWARD, E.; DEO, C.: "Synergistic effects in hydrogen-helium bubbles." In: *Journal of physics. Condensed matter an Institute of Physics journal* Band 24(26), S. 265402, **2012**.
- [141] NATTA, M.: "Surface plasma oscillations in bubble." In: *Solid State Communications* Band 7(11), S. 823–825, **1969**.
- [142] FUJII, Y.; MIYAMOTO, M.; KIM, J.-H.; NAKAMICHI, M.; MURAYOSHI, N.; IWAKIRI, H.: "Hydrogen retention behavior of beryllides as advanced neutron multipliers." In: *Nuclear Materials and Energy* Band 9, S. 233–236, **2016**.

- [143]COLLIEUX, C.; KOCIAK, M.; STÉPHAN, O.: "Electron Energy Loss Spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale." In: *Ultramicroscopy* Band 162, S. A1-A24, **2016**.
- [144]DAVID, M.-L.; ALIX, K.; PAILLOUX, F.; MAUCHAMP, V.; COUILLARD, M.; BOTTON, G.A.; PIZZAGALLI, L.: "In situ controlled modification of the helium density in single helium-filled nanobubbles." In: *Journal of Applied Physics* Band 115(12), S. 123508, **2014**.
- [145]ALIX, K.; DAVID, M.-L.; LUCAS, G.; ALEXANDER, D.T.L.; PAILLOUX, F.; HÉBERT, C.; PIZZAGALLI, L.: "Gentle quantitative measurement of helium density in nanobubbles in silicon by spectrum imaging." In: *Micron (Oxford, England 1993)* Band 77, S. 57–65, **2015**.
- [146]TAO, R.; ROMANENKO, A.; COOLEY, L.D.; KLIE, R.F.: "Low temperature study of structural phase transitions in niobium hydrides." In: *Journal of Applied Physics* Band 114(4), S. 44306, **2013**.
- [147]GRAAF, S. DE; MOMAND, J.; MITTERBAUER, C.; LAZAR, S.; KOOI, B.J.: "Resolving hydrogen atoms at metal-metal hydride interfaces." In: *Science advances* Band 6(5), S. eaay4312, **2020**.
- [148]WINKLER, B.; AVALOS-BORJA, M.; MILMAN, V.; PERLOV, A.; PICKARD, C.J.; YATES, J.R.: "Oxygen K-edge electron energy loss spectra of hydrous and anhydrous compounds." In: *Journal of physics. Condensed matter an Institute of Physics journal* Band 25(48), S. 485401, **2013**.
- [149]JIANG, N.; SPENCE, J.C.H.: "In situ EELS study of dehydration of Al(OH)₃ by electron beam irradiation." In: *Ultramicroscopy* Band 111(7), S. 860–864, **2011**.
- [150]GARVIE, L.A.J.: "Can electron energy-loss spectroscopy (EELS) be used to quantify hydrogen in minerals from the O K edge?" In: *American Mineralogist* Band 95(1), S. 92–97, **2010**.
- [151]FIELD, G.B.; SOMERVILLE, W.B.; DRESSLER, K.: "Hydrogen Molecules in Astronomy." In: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* Band 4(1), S. 207–244, **1966**.
- [152]MANZKE, R.; JÄGER, W.; TRINKAUS, H.; CRECELIUS, G.; ZELLER, R.; FINK, J.: "Quantitative determination of the pressure of He in bubbles in Al and Ni." In: *Solid State Communications* Band 44(4), S. 481–484, **1982**.
- [153]JÄGER, W.; MANZKE, R.; TRINKAUS, H.; CRECELIUS, G.; ZELLER, R.; FINK, J.; BAY, H.L.: "Density and pressure of helium in small bubbles in metals." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 111-112, S. 674–680, **1982**.
- [154]LUCAS, A.A.; VIGNERON, J.P.; DONNELLY, S.E.; RIFE, J.C.: "Theoretical interpretation of the vacuum ultraviolet reflectance of liquid helium and of the absorption spectra of helium microbubbles in aluminum." In: *Phys. Rev. B* Band 28(5), S. 2485–2496, **1983**.
- [155]TAYLOR, P.R.: "On the relationship between rare gas density and spectral line shifts." In: *Chemical Physics Letters* Band 121(3), S. 205–208, **1985**.
- [156]TAVERNA, D.; KOCIAK, M.; STÉPHAN, O.; FABRE, A.; FINOT, E.; DÉCAMPS, B.; COLLIEUX, C.: "Probing physical properties of confined fluids within individual nanobubbles." In: *Physical review letters* Band 100(3), S. 35301, **2008**.
- [157]IAKOUBOVSKII, K.; MITSUISHI, K.; NAKAYAMA, Y.; FURUYA, K.: "Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy." In: *Microscopy research and technique* Band 71(8), S. 626–631, **2008**.
- [158]MALIS, T.; CHENG, S.C.; EGERTON, R.F.: "EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM." In: *Journal of electron microscopy technique* Band 8(2), S. 193–200, **1988**.

- [159] KLIMENKOV, M.; VLADIMIROV, P.; HOFFMANN, J.; ZIMBER, N.; MÖSLANG, A.; KUKSENKO, V.: "First simultaneous detection of helium and tritium inside bubbles in beryllium." In: *Micron (Oxford, England 1993)* Band 127, S. 102754, **2019**.
- [160] LA PEÑA, F. DE; PRESTAT, E.; FAUSKE, V.T.; BURDET, P.; JOKUBAUSKAS, P.; NORD, M.; FURNIVAL, T.; OSTASEVICIUS, T.; MACARTHUR, K.E.; JOHNSTONE, D.N. et al.: "HyperSpy 1.6.0." Von: <https://hyperspy.org>; Abgerufen: 05.09.2021, **2020**.
- [161] ANACONDA SOFTWARE DISTRIBUTION: "Computer Software Vers. 3-5.1.0 Anaconda (2018)." Von: <https://anaconda.com>; Abgerufen: 30.09.2019.
- [162] VAN OMME, J.T.; ZAKHOZHEVA, M.; SPRUIT, R.G.; SHOLKINA, M.; PÉREZ GARZA, H.H.: "Advanced microheater for in situ transmission electron microscopy; enabling unexplored analytical studies and extreme spatial stability." In: *Ultramicroscopy* Band 192, S. 14–20, **2018**.
- [163] KOVALSKY, S.: "Unveröffentlichte Berechnungen zur Senkenstärke von Blasen." Karlsruher Institut für Technologie, **2020**.
- [164] SINGH, B.N.; FOREMAN, A.J.E.: "On Transport of Helium to Grain Boundaries during Irradiation: Risø-M; No. 2612." Technical University of Denmark, **1986**.
- [165] SINGH, B.N.; FOREMAN, A. J. E.: "Calculated grain size-dependent vacancy supersaturation and its effect on void formation." In: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* Band 29(4), S. 847–858, **1974**.
- [166] I.J. BEYERLEIN; M.J. DEMKOWICZ; A. MISRA; B.P. UBERUAGA: "Defect-interface interactions." In: *Progress in Materials Science* Band 74, S. 125–210, **2015**.
- [167] GANCHENKOVA, M.G.; BORODIN, V.A.: "Ab initio study of small vacancy complexes in beryllium." In: *Phys. Rev. B* Band 75(5), S. 603, **2007**.
- [168] KONOBEV YU. V.; SUBBOTIN A. V.; BYKOV V. N.; TSCHERBAK V. I.: "Grain boundary void denuded zone in irradiated metals." In: *physica status solidi (a)* Band 29(2), S. K121-K124, **1975**.
- [169] ZIMBER, N.; VLADIMIROV, P.; KLIMENKOV, M.; KUKSENKO, V.: "Investigation of a high-dose irradiated beryllium microstructure." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 540, S. 152374, **2020**.
- [170] KLIMENKOV, M.: "Quantitative measurement of argon inside of nano-sized bubbles in ODS steels." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 411(1-3), S. 160–162, **2011**.
- [171] KLIMIANKOU, M.; LINDAU, R.; MÖSLANG, A.: "Energy-filtered TEM imaging and EELS study of ODS particles and argon-filled cavities in ferritic-martensitic steels." In: *Micron (Oxford, England 1993)* Band 36(1), S. 1–8, **2005**.
- [172] CATARINO, N.; ALVES, L.C.; DIAS, M.; BARRADAS, N.P.; VAN TIL, S.; ZMITKO, M.; ALVES, E.: "Oxidation behaviour of neutron irradiated Be pebbles." In: *Nuclear Materials and Energy* Band 23, S. 100748, **2020**.
- [173] TOMASTIK, C.; WERNER, W.; STÖRI, H.: "Oxidation of beryllium—a scanning Auger investigation." In: *Nuclear Fusion* Band 45(9), S. 1061–1065, **2005**.
- [174] LO, R.: "Advanced Chemical Rocket Propellants: On the Way from Theory to Hardware." In: G. A. Partel (Hrsg.), *Space Engineering*, S. 155–162. Springer Netherlands, Dordrecht, **1969**.

- [175]MAKEPEACE, C.; PARDANAUD, C.; ROUBIN, P.; BORODKINA, I.; AYRES, C.; COAD, P.; BARON-WIECHEC, A.; JEPU, I.; HEINOLA, K.; WIDDOWSON, A. et al.: "The effect of beryllium oxide on retention in JET ITER-like wall tiles." In: *Nuclear Materials and Energy* Band 19, S. 346–351, **2019**.
- [176]ZIMBER, N.; VLADIMIROV, P.; DÜRRSCHNABEL, M.; KLIMENKOV, M.; LAMMER, J.; KUKSENKO, S.; KOTHLEITNER, G.: "Investigation of a high-dose irradiated beryllium microstructure including a STEM-EELS analysis of helium/tritium-bubbles, Konferenzabstract für European Microscopy Congress 2020, Kopenhagen, DOI: 10.22443/rms.emc2020.282." **2020**.
- [177]CARRABINE, J.A.: "Ternary AlMnBe₄ phases in commercially pure beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 8(2), S. 278–280, **1963**.
- [178]ROOKSBY, H.P.: "Intermetallic phases in commercial beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 7(2), S. 205–211, **1962**.
- [179]FLOYD, D.R.; LOWE, J.N.: "Beryllium Science and Technology." Springer US, Boston, MA, **1979**.
- [180]LONGHURST, G. R.: "Tritium Behavior in ITER Beryllium: Report EGG-FSP-9304." Idaho National Lab, **1990**.
- [181]FORTY, C.B.A.; FORREST, R.A.; BUTTERWORTH, G.J.: "Activation of beryllium in a fusion power plant." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 258-263, S. 793–797, **1998**.
- [182]WEISZ, M.; MALLEN, J.; BARON, J.L.: "Possibilité d'apparition d'une phase liquide à partir de 430° C dans le beryllium commercial." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 10(1), S. 56–59, **1963**.
- [183]STILTZ, S.: "The Al-Be-Mg system." In: *Journal of Phase Equilibria* Band 13(6), S. 636–640, **1992**.
- [184]NAYEB-HASHEMI, A.A.; CLARK, J.B.: "The Mg–Si (Magnesium-Silicon) system." In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Band 5(6), S. 584–592, **1984**.
- [185]KLEYKAMP, H.: "Selected thermal properties of beryllium and phase equilibria in beryllium systems relevant for nuclear fusion reactor blankets." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 294(1-2), S. 88–93, **2001**.
- [186]GOLDBECK, O.K. VON: "Fe—Be Iron—Beryllium." In: O. K. von Goldbeck (Hrsg.), *IRON—Binary Phase Diagrams*, S. 18–22. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1982**.
- [187]BLACK, P.J.: "The structure of T (AlFeBe)." In: *Acta Crystallographica* Band 8(1), S. 39–42, **1955**.
- [188]OKAMOTO, P.R.; REHN, L.E.: "Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 83(1), S. 2–23, **1979**.
- [189]NELSON, R.S.; HUDSON, J.A.; MAZEY, D.J.: "The stability of precipitates in an irradiation environment." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 44(3), S. 318–330, **1972**.
- [190]KLIMENKOV, M.; JÄNTSCH, U.; RIETH, M.; MÖSLANG, A.: "Correlation of microstructural and mechanical properties of neutron irradiated EUROFER97 steel." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 538, S. 152231, **2020**.
- [191]DERLET, P.M.; DUDAREV, S.L.: "Microscopic structure of a heavily irradiated material." In: *Physical Review Materials* Band 4(2), S. 582, **2020**.
- [192]SINGH, B.N.; LEFFERS, T.; GREEN, W.V.; VICTORIA, M.: "Nucleation of helium bubbles on dislocations, dislocation networks and dislocations in grain boundaries during 600 MeV proton irradiation of aluminium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 125(3), S. 287–297, **1984**.

- [193]KHAKOO; ROUNDY; RUGAMAS: "Electron-impact excitation of the 1 1S--3 1P and 1 1S--4 1P transitions in helium." In: *Physical review. A, Atomic, molecular, and optical physics* Band 54(5), S. 4004–4014, **1996**.
- [194]DOERNER, R.P.; BALDWIN, M.J.; BUCHENAUER, D.; TEMMERMAN, G. DE; NISHIJIMA, D.: "The role of beryllium deuteride in plasma-beryllium interactions." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 390-391, S. 681–684, **2009**.
- [195]HU, W.; GUO, L.; CHEN, J.; LUO, F.; LI, T.; REN, Y.; SUO, J.; YANG, F.: "Synergistic effect of helium and hydrogen for bubble swelling in reduced-activation ferritic/martensitic steel under sequential helium and hydrogen irradiation at different temperatures." In: *Fusion Engineering and Design* Band 89(4), S. 324–328, **2014**.
- [196]MAIENSCHNEIN, J.L.; BOWERS, J.S.; CANTRELL, J.S.; BEITER, T.A.: "Thermal crystalline-to-amorphous transition of beryllium hydride." In: *Journal of Alloys and Compounds* Band 179(1-2), S. 157–163, **1992**.
- [197]MCAULIFFE, C.A.: "Hydrogen and Energy." *Energy Alternatives Series*, Palgrave Macmillan UK, London, s.l., **1980**.
- [198]ISMAIL, I.M.K.; HAWKINS, T.: "Kinetics of thermal decomposition of aluminium hydride: I-non-isothermal decomposition under vacuum and in inert atmosphere (argon)." In: *Thermochimica Acta* Band 439(1-2), S. 32–43, **2005**.
- [199]GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A.: "Chemistry of the elements." 2. Aufl., Elsevier-Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2010**.
- [200]WANG, Y.; ZHANG, F.; STUMPF, R.; LIN, P.; CHOU, M.Y.: "Catalytic effect of near-surface alloying on hydrogen interaction on the aluminum surface." In: *Phys. Rev. B* Band 83(19), S. 392, **2011**.
- [201]WANG, Z.-Y.; ZHAO, Y.-J.: "Role of metal impurity in hydrogen diffusion from surface into bulk magnesium: A theoretical study." In: *Physics Letters A* Band 381(43), S. 3696–3700, **2017**.
- [202]ONO, K.; MIYAMOTO, M.; KURATA, H.; HARUTA, M.; YATOMI, A.: "Dynamic behavior of helium bubbles at high temperature in Si studied by in situ TEM, STEM-EELS, and TDS." In: *Journal of Applied Physics* Band 126(13), S. 135104, **2019**.
- [203]GRIFFIOEN, C.C.; EVANS, J.H.; JONG, P.C. DE; VAN VEEN, A.: "Helium desorption/permeation from bubbles in silicon: A novel method of void production." In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* Band 27(3), S. 417–420, **1987**.
- [204]COUILLARD, M.; KOCIAK, M.; STÉPHAN, O.; BOTTON, G.A.; COLLIEX, C.: "Multiple-interface coupling effects in local electron-energy-loss measurements of band gap energies." In: *Philosophical Magazine B* Band 76(16), S. 149, **2007**.
- [205]COUILLARD, M.; YURTSEVER, A.; MULLER, D.A.: "Competition between bulk and interface plasmonic modes in valence electron energy-loss spectroscopy of ultrathin SiO₂ gate stacks." In: *Philosophical Magazine B* Band 77(8), S. 149, **2008**.
- [206]MOREAU, P.; BRUN, N.; WALSH, C.A.; COLLIEX, C.; HOWIE, A.: "Relativistic effects in electron-energy-loss-spectroscopy observations of the Si/SiO₂ interface plasmon peak." In: *Phys. Rev. B* Band 56(11), S. 6774–6781, **1997**.

- [207] YESHCENKO, O.A.; BONDARCHUK, I.S.; GURIN, V.S.; DMITRUK, I.M.; KOTKO, A.V.: "Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles." In: *Surface Science* Band 608, S. 275–281, **2013**.
- [208] V. KUKSENKO: "Private Kommunikation per E-Mail am 28.09.2020." **2021**.
- [209] MECKLENBURG, M.; HUBBARD, W.A.; WHITE, E.R.; DHALL, R.; CRONIN, S.B.; ALONI, S.; REGAN, B.C.: "Thermal measurement. Nanoscale temperature mapping in operating microelectronic devices." In: *Science* Band 347(6222), S. 629–632, **2015**.
- [210] BACHURIN, D.V.; VLADIMIROV, P.V.: "Ab initio study of beryllium surfaces with different hydrogen coverages." In: *Acta Materialia* Band 134, S. 81–92, **2017**.
- [211] VAGIN, S.P.; CHAKROV, P.V.; UTKELBAYEV, B.D.; JACOBSON, L.A.; FIELD, R.D.; KUNG, H.: "Microstructural study of hydrogen-implanted beryllium." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 258-263, S. 719–723, **1998**.
- [212] GALVIN, C.O.T.; RUSHTON, M.J.D.; COOPER, M.W.D.; ANDERSSON, D.A.; BURR, P.A.; GRIMES, R.W.: "The predicted shapes of voids and Xe bubbles in UO₂." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 543, S. 152622, **2021**.
- [213] MAO; HEMLEY; WU; JEPHCOAT; FINGER; ZHA; BASSETT: "High-pressure phase diagram and equation of state of solid helium from single-crystal x-ray diffraction to 23.3 GPa." In: *Physical review letters* Band 60(25), S. 2649–2652, **1988**.
- [214] LOUBEYRE; LETOULLEC; PINCEAUX; MAO; HU; HEMLEY: "Equation of state and phase diagram of solid 4He from single-crystal x-ray diffraction over a large P-T domain." In: *Physical review letters* Band 71(14), S. 2272–2275, **1993**.
- [215] HAFEZ HAGHIGHAT, S.M.; LUCAS, G.; SCHÄUBLIN, R.: "State of a pressurized helium bubble in iron." In: *Chinese Physics B* Band 85(6), S. 60008, **2009**.
- [216] XIA, M.; GUO, H.-Y.; DAI, Y.; YAN, Q.-Z.; GUO, L.-P.; LI, T.-C.; QIAO, Y.; GE, C.-C.: "Atomic origins of solid helium bubbles in tungsten." In: *Chinese Physics B* Band 23(12), S. 127806, **2014**.
- [217] P.A. THORSEN; J.B. BILDE-SØRENSEN; B.N. SINGH: "Bubble formation at grain boundaries in helium implanted copper." In: *Scripta Materialia* Band 51(6), S. 557–560, **2004**.
- [218] HAN WEIZHONG; DEMKOWICZ MICHAEL J.; MARA NATHAN A.; FU ENGANG; SINHA SUBHASIS; ROLLETT ANTHONY D.; WANG YONGQIANG; CARPENTER JOHN S.; BEYERLEIN IRENE J.; MISRA AMIT: "Design of Radiation Tolerant Materials Via Interface Engineering." In: *Advanced Materials* Band 25(48), S. 6975–6979, **2013**.
- [219] O. EL-ATWANI; J.E. NATHANIEL; A.C. LEFF; B.R. MUNTIFERING; J.K. BALDWIN; K. HATTAR; M.L. TAHERI: "The role of grain size in He bubble formation: Implications for swelling resistance." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 484, S. 236–244, **2017**.
- [220] EL-ATWANI, O.; NATHANIEL, J.E.; LEFF, A.C.; HATTAR, K.; TAHERI, M.L.: "Direct Observation of Sink-Dependent Defect Evolution in Nanocrystalline Iron under Irradiation." In: *Scientific reports* Band 7(1), S. 1836, **2017**.
- [221] BARR, C.M.; BARNARD, L.; NATHANIEL, J.E.; HATTAR, K.; UNOCIC, K.A.; SZLURFARSKA, I.; MORGAN, D.; TAHERI, M.L.: "Grain boundary character dependence of radiation-induced segregation in a model Ni–Cr alloy." In: *Journal of Materials Research* Band 30(9), S. 1290–1299, **2015**.

- [222]SEKIO, Y.; YAMASHITA, S.; SAKAGUCHI, N.; TAKAHASHI, H.: "Void denuded zone formation for Fe–15Cr–15Ni steel and PNC316 stainless steel under neutron and electron irradiations." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 458, S. 355–360, **2015**.
- [223]SAYLOR, DAVID M. AND EL-DASHER, BASSEM S. AND ADAMS, BRENT L. AND ROHRER, GREGORY S.: "Measuring the five-parameter grain-boundary distribution from observations of planar sections." In: *Metallurgical and Materials Transactions A* Band 35(7), S. 1981–1989, **2004**.
- [224]VALERIE RANDLE: "A methodology for grain boundary plane assessment by single-section trace analysis." In: *Scripta Materialia* Band 44(12), S. 2789–2794, **2001**.
- [225]KISS, Á.K.; RAUCH, E.F.; PÉCZ, B.; SZÍVÓS, J.; LÁBÁR, J.L.: "A Tool for Local Thickness Determination and Grain Boundary Characterization by CTEM and HRTEM Techniques." In: *Microscopy and Microanalysis* Band 21(2), S. 422–435, **2015**.
- [226]PAUL C. MILLETT; ANTER EL-AZAB; SRUJAN ROKKAM; MICHAEL TONKS; DIETER WOLF: "Phase-field simulation of irradiated metals: Part I: Void kinetics." In: *Computational Materials Science* Band 50(3), S. 949–959, **2011**.
- [227]LIU, P.; ZHAN, Q.; HU, W.; JIA, Y.; HAN, W.; YI, X.; WAN, F.: "Microstructure evolution of beryllium with argon ion irradiation." In: *Nuclear Materials and Energy* Band 13, S. 99–103, **2017**.
- [228]SUN, C.; MALERBA, L.; KONSTANTINOVIC, M.J.; GARNER, F.A.; MALOY, S.A.: "Emulating Neutron-Induced Void Swelling in Stainless Steels Using Ion Irradiation." In: J. H. Jackson, D. Paraventi, M. Wright (Hrsg.), *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, S. 669–680. Springer International Publishing, Cham, **2019**.
- [229]FEDOROV, A.V.; VAN TIL, S.; STIJKEL, M.P.; NAKAMICHI, M.; ZMITKO, M.: "Post irradiation characterization of beryllium and beryllides after high temperature irradiation up to 3000 appm helium production in HIDOBE-01." In: *Fusion Engineering and Design* Band 102, S. 74–80, **2016**.
- [230]KWAIST, H.; CONRAD, R.; PRESTON, S.D.; VERSTAPPEN, G.; ROUX, N.; CASADIO, S.; WERLE, H.; ELEN, J.D.: "Comparison of the tritium residence time of various ceramic breeder materials irradiated in exotic experiments 4 and 5." In: *Fusion Technology 1990*, S. 847–851. Elsevier, **1991**.
- [231]DREXLIN, G.; HANNEN, V.; MERTENS, S.; WEINHEIMER, C.: "Current Direct Neutrino Mass Experiments." In: *Advances in High Energy Physics* Band 2013(1–3), S. 1–39, **2013**.
- [232]DENS SOLUTIONS - PRODUKTBROSCHÜRE: "In Situ Gas and Heating Systems for TEM platforms." Von: <https://denssolutions.com/products/climate/brochure/>; Abgerufen: 05.09.2021, **2020**.
- [233]VLADIMIROV, P.V.; CHAKIN, V.P.; DÜRRSCHNABEL, M.; GAISIN, R.; GORAIEB, A.; GONZALEZ, F.A.H.; KLIMENKOV, M.; RIETH, M.; ROLLI, R.; ZIMBER, N. et al.: "Development and characterization of advanced neutron multiplier materials." In: *Journal of Nuclear Materials* Band 543, S. 152593, **2021**.
- [234]TOMBERLIN, T.A.: "Beryllium - A Unique Material in Nuclear Applications: Report INEEL/CON-04-01869." Idaho National Lab, **2004**.
- [235]JEON, B.; KIM, J.; LEE, E.; MOON, M.; CHO, S.; CHO, G.: "Target-Moderator-Reflector system for 10–30 MeV proton accelerator-driven compact thermal neutron source: Conceptual design and neutronic characterization." In: *Nuclear Engineering and Technology* Band 52(3), S. 633–646, **2020**.
- [236]DAVENNE, T.; CARETTA, O.; DENSHAM, C.; FITTON, M.; LOVERIDGE, P.; HURH, P.; ZWASKA, R.; HYLEN, J.; PAPADIMITRIOU, V.: "Segmented beryllium target for a 2 MW super beam facility." In: *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams* Band 18(9), **2015**.

- [237]BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: "Die Nationale Wasserstoffstrategie: Stand Juni 2020." Von: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.html>; Abgerufen: 10.08.2021, **2020**.
- [238]FUEL CELLS AND HYDROGEN JOINT UNDERTAKING: "Hydrogen roadmap Europe: Hydrogen roadmap Europe: A sustainable pathway for the European energy transition." Von: https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/Hydrogen%20Roadmap%20Europe_Report.pdf; Abgerufen: 11.08.2021, **2019**.
- [239]ROSEN, M.A.; KOOHI-FAYEGH, S.: "The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems." In: *Energy, Ecology and Environment* Band 1(1), S. 10–29, **2016**.
- [240]BRANDON, N.P.; KURBAN, Z.: "Clean energy and the hydrogen economy." In: *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* Band 375(2098), **2017**.