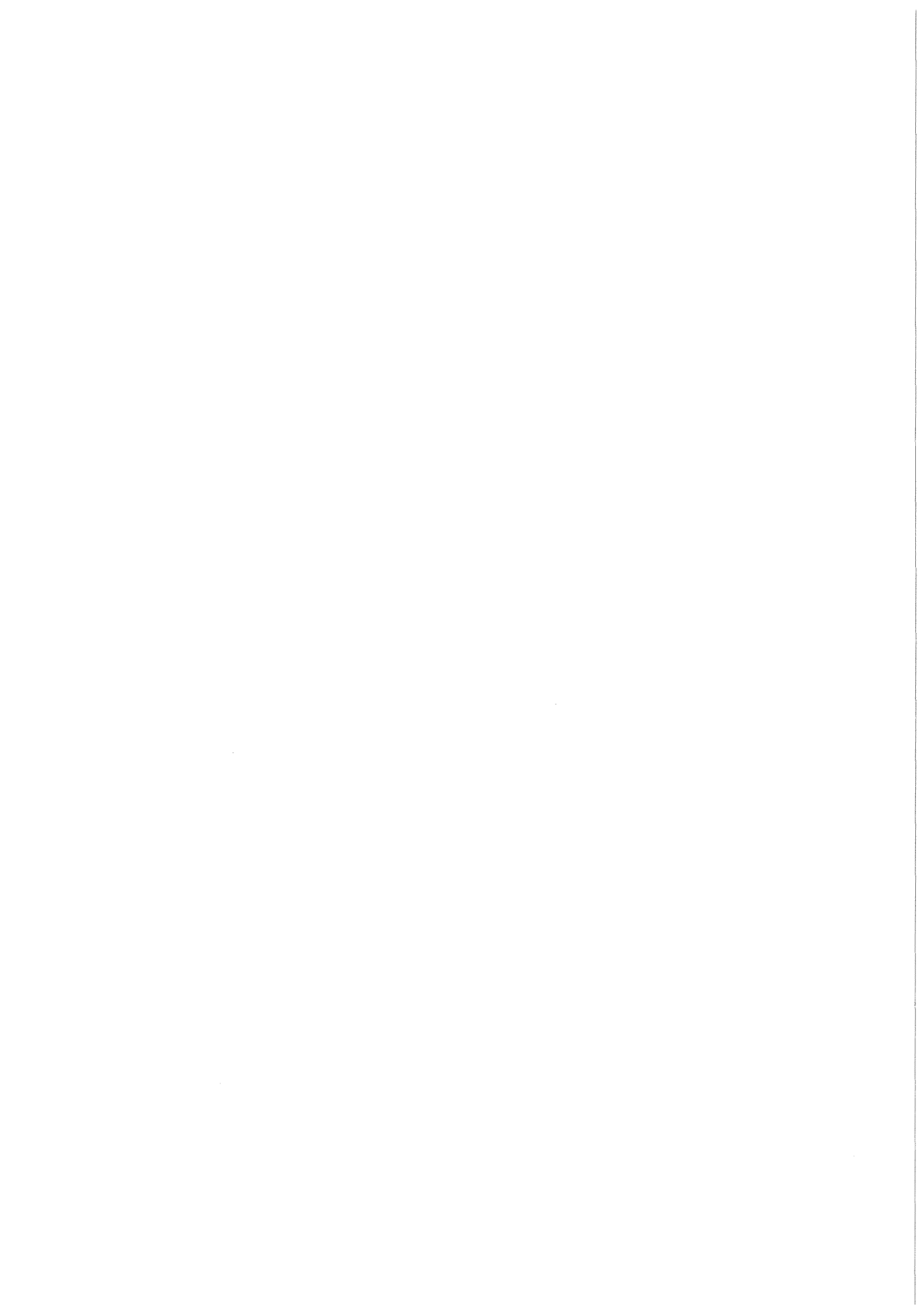


KfK 3499
Mai 1983

**Simulationsbestrahlungen
binärer Kupferlegierungen
zur Untersuchung des
Einflusses von Fremdelementen
auf das Schwellen**

K. H. Leister
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe



Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

KfK 3499

Simulationsbestrahlungen binärer
Kupferlegierungen zur Untersuchung des
Einflusses von Fremdelementen auf das
Schwellen ⁺

K.-H. Leister

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

⁺Vom Fachbereich Maschinenbau der Technischen
Hochschule Darmstadt genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Abstract

LEISTER, KARL-HEINZ

SIMULATIONSBESTRAHLUNGEN BINÄRER KUPFERLEGIERUNGEN ZUR UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES VON FREMDELEMENTEN AUF DAS SCHWELLEN

Das strahlungsinduzierte Schwellen von Metallen, das u.a. von der Zusammensetzung abhängt, wird an Kupfer und niedriglegierten Kupferlegierungen untersucht. Entscheidend für die Auswahl der Zulegierungen waren die Größe der Diffusionskoeffizienten dieser Elemente und ihre Löslichkeit in Kupfer. Die Bestrahlungen wurden mit 200keV-Kupferionen vorgenommen; das Schwellen und die Porendichten wurden elektronenmikroskopisch gemessen. Es zeigt sich, daß das Schwellen weniger von den Diffusionskoeffizienten als von der Konzentration abhängt. Legierungen mit 0.1at% Fremdelementanteil schwellen stärker, Legierungen mit 1at% Fremdelementanteil schwellen weniger als reines Kupfer. Unterschiede des Schwellens werden bei Cu-Ni-Legierungen auf Unterschiede der Porendichte zurückgeführt.

INFLUENCE OF SOLUTES ON HEAVY ION INDUCED VOID-SWELLING IN BINARY COPPER ALLOYS

As radiation induced swelling of metals depends on their constitution, swelling of copper and copper alloys with low solute concentration is studied. Diffusion coefficients and solubility of solute in copper were used as criteria of selection of the alloys. The samples were irradiated by 200keV copper ions. Swelling and void densities were measured by transmission electron microscopy. The measurements show low dependence of swelling upon the diffusibility of the solute in the solvent and a strong dependence on their concentration. Alloys of 0.1at% solute show more swelling than pure copper, and alloys of 1at% show less swelling under the irradiation conditions. The different swelling behavior in Cu-Ni alloys is due to the different void densities.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
1. Schwelltheorien	4
1.1 Ratengleichungen	5
1.1.1 Defektproduktion	7
1.1.2 Rekombination	13
1.1.3 Senkenverluste	14
1.1.4 Diffusionsverluste	15
1.2 Keimbildung	17
1.3 Porenwachstum	21
2. Interdependenz von Schwellen und anderen Größen	22
2.1 Temperatur und Schädigungsrate	22
2.2 Oberfläche	27
2.3 Gefüge	28
2.4 Versetzungsdichte und Porengröße	28
2.5 Selbstioneninjektion	30
2.6 Fremdelemente	31
2.6.1 Das "Trapping"	32
2.6.2 Segregation	36
2.7 Gase	38
3. Diffusion in festen Metallen	41
3.1 Diffusionskoeffizienten und Meßmethoden	41
3.1.1 Gemeinsame Diffusionskoeffizienten	42
3.1.2 Partielle Diffusionskoeffizienten	44
3.2 Einführung und Bedeutung von Korrelationseffekten	46
3.3 Diffusionsmechanismen	49
3.3.1 Leerstellenmechanismus	50
3.3.2 Zwischengittermechanismen	53
3.3.3 Zwischengitteratom-Leerstellenpaare	55
3.4 Einfluß der Strahlung auf die Diffusion	56

4. Diffusionskoeffizienten der Komponenten einer Legierung	60
4.1 Diffusionskoeffizienten bei der Diffusion über den Leerstellenmechanismus	60
4.1.1 Selbstdiffusion	61
4.1.2 Fremddiffusion	62
4.1.3 Zusammenhänge	63
4.2 Diffusionskoeffizienten bei der Diffusion über den Zwischengittermechanismus	65
4.3 Bestrahlungsstimulierte Diffusion	67
5. Materialdiffusion und Schwellen	72
5.1 Beweglichkeit der Defekte	74
5.2 Konzentration der Defekte	78
5.3 Leerstellendiffusion und Keimbildung	80
6. Experimente	
6.1 Auswahl der Legierungen	83
6.2 Herstellung der Legierungen und der Proben	86
6.3 Bestrahlungsapparatur und -parameter	92
7. Volumenschwellen verschiedener Kupferlegierungen	96
7.1 Dickenbestimmung	97
7.2 Schwellen	100
7.3 Porendichten	104
7.4 Dosisabhängigkeit des Schwellens und der Porendichte	108
8. Interpretation der Meßergebnisse	110
8.1 Fehlerbetrachtung	110
8.2 Korrelation mit den Diffusionskoeffizienten	114
8.3 Korrelation mit anderen Größen	115

9. Diskussion	118
9.1 Legierungen mit 0.1at% Fremdelement- anteil	119
9.2 Legierungen mit 1at% Fremdelement- anteil	122
9.3 Die Kupfer-Nickel-Legierungen	124
9.4 Einige kritische Bemerkungen	130
Zusammenfassung	132
Literaturverzeichnis	135

VI

Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen

A	Vorfaktor der Diffusionskoeffizienten (cm^2/s)
a	Gitterkonstante (cm)
B	Verstärkungsfaktor (1)
b	Verstärkungsfaktor (1)
C_V^{th}	thermische Leerstellenkonzentration (1)
C_i	Konzentration der Zwischengitteratome (1)
C_V	Konzentration der Leerstellen (1)
C^{t}	Konzentration der "Trappingzentren" (1)
c	Konzentration der Komponenten (kg/m^3)
c_D	Temperaturkoeffizient der Versetzungsdichte (1/K)
D_I	Dosis (cm^{-2})
D	Diffusionskoeffizient (cm^2/s)
\tilde{D}	Interdiffusionskoeffizient (cm^2/s)
D^*	"Tracer-Diffusionskoeffizient" (cm^2/s)
D_o	Vorfaktor der Diffusionskoeffizienten (cm^2/s)
D_o	Diffusionskoeffizient der Matrix (cm^2/s)
dpa	displacements per atom
$d\sigma$	differentieller Wirkungsquerschnitt
d	Verschiebung der Schweißnaht
	od. Dicke der geschädigten Schicht (nm)
E^{m}	Bewegungsenergie (eV)
E^{b}	Bindungsenergie (eV)
E^{f}	Bildungsenergie (eV)
E^*	Energiebarriere (eV)
E_d	Verlagerungsenergie (eV)
E_1	Primärenergie (eV)
$E_{2\text{max}}$	maximal übertragbare Energie
F_{el}	elastische Energie pro Leerstelle (eV/cm^2)
F_i	Porenfläche (nm^2)
F	projizierte Fläche (nm^2)
f	Korrelationskoeffizient (1) od. Bildung
G	freie Energie (eV)
ΔG	Zusatzenergie (eV)
J	Teilchenfluß ($1/\text{cm}^2\text{s}$)
i	Zwischengitteratome

VII

K	Defektproduktionsrate (1/s)
k^2	Senkenstärke (1/cm ²)
k	Boltzmannkonstante (1/k=1.16·10 ⁴ K/eV)
L	empirischer Diffusionskoeffizient (cm ² /s)
m	Masse (kg)
n	Anzahl der Poren (1)
PKA	primary knocked on atom
p	Gasdruck (eV/cm ³)
Q	Aktivierungsenergie (eV)
R	Rekombinationskoeffizient (1/s)
R _{GB}	Korngröße (cm)
$\langle R^2 \rangle$	Mittelwert der Abstandsquadrate (cm ²)
r _O , r _α	Rekombinationsradius (cm)
r'	Einfangradius für getrappte Defekte (cm)
r _C	Porenradius (nm)
r	Sprungweite (cm)
S	Entropie (eV/K)
SC	Einkristall
s	Kaskadenfaktor (1)
T	absolute Temperatur (K)
T _M	absolute Schmelztemperatur (K)
t	Zeit (s)
th	thermisch
x	Molenbruch (1)
x _{Gas}	Konzentration der Gasatome (1)
V	Korrekturfaktoren (1) od. Volumen (cm ³)
v	Leerstellen od. Geschwindigkeit (cm/s)
w	Sprungfrequenzen (1/s)
Z	"Biasfaktor" (1)
α	i od. v; Öffnungsparameter (1)
γ	Oberflächenspannung (eV/cm ²)
$\bar{\delta}$	Stapelfehlerenergie (eV/cm ²)
α	Einfangkoeffizient (1/s)
ν	Debye-Frequenz (1/s)
ρ _D	Versetzungsdichte (1/cm ²)
ρ _C	Porendichte (1/cm ³)
σ _D	totaler Verlagerungsquerschnitt (cm ²)
τ	Verweildauer (s)

VIII

χ	Partielle Korrelationskoeffizienten (1)
Δ	Laplace-Operator
θ	Winkel
ϕ	Teilchenfluß ($1/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) od. thermodynamischer Bindungsfaktor
Ω	Atomvolumen
$\vec{\nabla}$	Gradient

E i n l e i t u n g

Strahlungsinduziertes Schwellen von Reaktorbauelementen verändert deren geometrische Abmessungen und mechanische Eigenschaften. Typische Reaktorbauelemente, die unter Bedingungen eingesetzt werden, bei denen Schwellen möglich ist, sind Brennstabhüllen und Brennelementkomponenten in schnellen Brutreaktoren, aber auch die ersten Wände in Fusionsreaktoren, wie man sie sich heute vorstellt. Mikroskopisch betrachtet äußert sich das Schwellen durch kleine Hohlräume (Poren, engl. "voids") im Werkstoff. Diese Poren, deren Durchmesser einige Nanometer betragen, sind Ansammlungen von Leerstellen, die unter bestimmten Bedingungen bei der Bestrahlung des Werkstoffs mit Neutronen, Elektronen oder Ionen entstehen. Das Problem kennt man seit etwa 1967, als Cowthorne und Fulton über Schwellen bei austenitischem Stahl berichteten, der als Hüllwerkstoff in einem Brutreaktor mit schnellen Neutronen bestrahlt worden war (Ca-67).

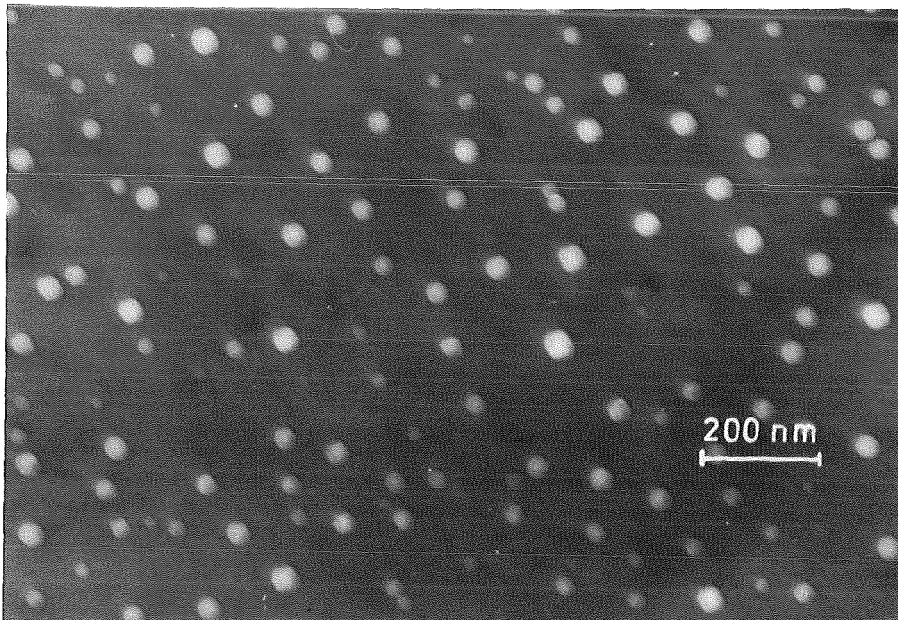


Abb. 1 Poren in einer Cu-0.1at%Sb-Legierung;
Bestrahlungstemperatur 450°C; Dosis:
 $7.8 \cdot 10^{15} \text{Cu}^+$ -Ionen/cm²; Bestrahlungszeit: 10 min

Wegen der Relevanz der mit dem Schwellen auftretenden Problematik für die projektierten bzw. im Bau befindlichen Brutreaktoren (z.B. SNR 300) ist die Zahl der Arbeiten auf diesem Gebiet der Werkstoffwissenschaften und der Metallphysik sehr groß. Es soll deshalb lediglich auf zwei Übersichtsartikel und die darin zitierte Literatur verwiesen werden. Es sind die Arbeiten von Mansur (Ma-78) und von Mayer, Brown und Gösele (Ma-80).

Auf der technischen Seite ist man daran interessiert, Werkstoffe mit möglichst geringem oder keinem Schwellen zu verwenden; die genannten Wissenschaften möchten das unterschiedliche Schwellverhalten verschiedener Werkstoffe erklären. Entsprechend ist auch das Vorgehen bei Werkstoffuntersuchungen. Man kann einmal bekannte Reaktorstrukturwerkstoffe auf ihr Schwellverhalten hin untersuchen und weiterentwickeln. Die geeignetsten werden dann technisch eingesetzt. Zum anderen kann man auf Grund theoretischer Überlegungen das Schwellverhalten einfacher Systeme (z.B. reine Metalle, binäre Legierungen) untersuchen, um Eigenschaften herauszufinden, die das Schwellen beeinflussen. Diese Arbeit ist zu der zweiten Art zu rechnen.

Nachdem Brailsford und Bullough den starken Einfluß der Versetzungen auf das Schwellen nachweisen konnten (Br-72), wurde zunehmend auch der Einfluß der chemischen und strukturellen Zusammensetzung der Werkstoffe diskutiert. Hier ist das "Trapping", der Einfang von Punktdefekten an Fremdatomen, zu nennen (Sm-73); später wurde auch die Segregation, die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Werkstoffe in der Umgebung von Senken für Defekte, diskutiert (Br-75). Diese beiden Punkte sind noch heute Gegenstand der Diskussion.

Venker, Giesecke und Ehrlich veröffentlichten 1976 und 1977 zwei Arbeiten, in denen an einigen Beispielen demonstriert wurde, daß das Schwellen durch Legierungs-

komponenten reduziert wird, deren thermische Diffusionskoeffizienten sich unterscheiden (Ve-76), (Ve-77). Es wird die Vermutung geäußert, daß man durch Berücksichtigung dieser Parameter Werkstoffe entwickeln kann, die weniger schwellen.

Ziel dieser Arbeit ist es, am Beispiel von Kupferlegierungen diese Hypothese zu überprüfen. Zum Verständnis der Zusammenhänge ist in den ersten beiden Kapiteln Material über das Schwellen und die das Schwellen beeinflussenden Parameter zusammengetragen. Der Einfluß von Fremdelementen wird besonders ausführlich diskutiert. Die Kapitel 3 und 4 beschäftigen sich mit der Diffusion in Metallen. Es wird herausgearbeitet, welche Aussagen die thermischen Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Gitterdefekten liefern. In diesem Zusammenhang wird die strahlungsstimulierte Diffusion in reinem Kupfer und in Kupferlegierungen berechnet. Im Kapitel 5 ist dargestellt, welche Zusammenhänge sich zwischen thermischer Diffusion und Schwellen herstellen lassen. Es ergibt sich, daß der Einfluß von Fremdelementen auf die Leerstellendiffusion und damit auf das Schwellen dann besonders stark ist, wenn sich durch die Diffusion die Zusammensetzung der Legierung in der Nähe von Senken ändert (Segregation).

Die folgenden Kapitel stellen die durchgeführten Experimente vor. Es wird über die Auswahlkriterien für die Legierungen, die Herstellung der Proben, die Bestrahlungsparameter und die Auswertung berichtet. Anschließend sind die Meßergebnisse dargestellt, eine Fehlerbetrachtung durchgeführt und die Zusammenhänge überprüft, die Ausgangspunkt der Überlegungen waren. Daran schließt sich eine Diskussion der gewonnenen Ergebnisse an. Die Arbeit schließt mit einigen kritischen Bemerkungen zu den Experimenten und den Grundlagen.

K a p i t e l 1

Schwelltheorien

In einem schnellen Reaktor sind Werkstoffe der Bestrahlung mit schnellen Neutronen ausgesetzt, die unter anderem dazu führt, daß jedes Atom bis zu etwa hundertmal verlagert werden kann (Schädigungsdosis $D=100\text{dpa}$ "displacements per atom"). Um diese hohe Schädigung zu erreichen, muß man den Werkstoff allerdings etwa zwei bis drei Jahre auf diese Art bestrahlen. Auf Grund der langen Bestrahlungsdauern ist man für Forschungszwecke dazu übergegangen, die Neutronenstrahlung durch Schwerionen oder Elektronen zu simulieren. Um vergleichbare Schädigungsdosen zu erreichen (100dpa), benötigt man mit der Simulationsmethode einige Minuten bis maximal einige Stunden. Allerdings ist der Unterschied in den Auswirkungen der Neutronen- und der Elektronen- bzw. Ionenbestrahlung relativ groß, so daß bis heute ein einfacher Zusammenhang zwischen echter Neutronenbestrahlung und deren Simulation noch nicht herzustellen ist.

Durch die Verlagerung der Atome entstehen leere Gitterplätze, sog. Leerstellen (engl. "vacancies") und Atome in Zwischengitterpositionen (Zwischengitteratome, engl. "interstitials"). Diese Defekte haben zum Teil so große Abstände voneinander, daß es nicht mehr zu einer vollständigen Rekombination kommt. Es entstehen Leerstellen- und Zwischengitteratomüberschüsse (Leerstellen sind aus thermodynamischen Gründen schon in unbestrahltem Material vorhanden).

Bei niedrigen Temperaturen sind lediglich die Zwischengitteratome in der Lage, durch das Gitter zu wandern. Sie können dabei mit Leerstellen rekombinieren, in Senken verschwinden oder sich zu Scheibchen zusammenlagern (engl. "interstitial loops"). Bei höheren Temperaturen nimmt die Mobilität der Leerstellen und der Zwischengitteratome merklich zu. Die Rekombination wird stärker,

Leerstellen gehen an Senken verloren und außerdem können sich Leerstellenagglomerate bilden. Diese Agglomerate stellen neue Senken und Quellen für Zwischengitteratome und Leerstellen dar. In einem bestimmten Temperaturbereich liefert die Bilanz ein Anwachsen der Leerstellenagglomerate, d.h. Poren entstehen und wachsen.

Die Poren bewirken den mit "Schwellen" bezeichneten Volumenzuwachs des Materials und die Änderung der Materialeigenschaften. Sie treten jedoch nur deshalb auf, weil Leerstellen und Zwischengitteratome ungleichmäßig auf die Senken verteilt werden und weil diese Defekte unterschiedlich schnell diffundieren. Eine Überzahl von Zwischengitteratomen wandert zu den Versetzungen. Bei noch höheren Temperaturen wird die Leerstellenbilanz an Poren negativ, d.h. existierende Poren schrumpfen und neue Poren werden nicht gebildet.

Bei Neutronenbestrahlung liegt der für Porenbildung günstige Temperaturbereich bei

$$0.3 < T/T_M < 0.5$$

wobei T die absolute Temperatur und T_M die absolute Schmelztemperatur des Materials bedeuten. Bei Bestrahlung mit geladenen Teilchen verschiebt sich dieser Bereich zu höheren Temperaturen T hin.

1.1 Ratengleichungen

Das dynamische Verhalten der Defektkonzentrationen kann man durch chemische Ratengleichungen beschreiben.

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \nabla (D_v \cdot \nabla C_v) + K_v - k_v^2 D_v C_v - R C_i C_v \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla (D_i \cdot \nabla C_i) + K_i - k_i^2 D_i C_i - R C_i C_v \quad (1.2)$$

Die Terme mit den räumlichen Ableitungen stellen die Diffusionsverluste dar, z.B. an der Oberfläche oder an den Korngrenzen. Die Größen k_i^2 und k_v^2 sind die Senkenstärken. Gibt es im Material j Typen dieser Senken (Poren, Versetzungen), dann gilt

$$k_{i,v}^2 = \sum_j k_{j,i,v}^2 \quad (1.3)$$

Die Indizes i und v stehen für Zwischengitteratome bzw. Leerstellen. D sind die Diffusionskoeffizienten und C die Konzentrationen der Punktdefekte (Punktdefekte pro Gitterplatz). Die Größen K_i , K_v sind die effektiven Produktionsraten für Punktdefekte. R ist der Rekombinationskoeffizient und t die Zeit.

Die Diffusionskoeffizienten D werden durch die Bewegungsenergie der Defekte E^m , die Boltzmannkonstante k , die absolute Temperatur T und die Konstanten D_0 bestimmt.

$$D_{i,v} = D_{0,i,v} \exp(-E_{i,v}^m / kT) \quad (1.4)$$

Die linken Seiten der Gleichungen (1.1) und (1.2) beschreiben die zeitliche Änderung der Defektkonzentrationen. Zur Lösung des Gleichungssystems wurden numerische Verfahren entwickelt (z.B. (Ma-80)). Außer am Beginn der Bestrahlung können die zeitlichen Ableitungen jedoch vernachlässigt werden, weil sich schnell Gleichgewichte der Defektkonzentrationen einstellen. Es wird mit momentan festen Senkenstärken und zeitunabhängig gerechnet.

Werden die eigentlich diskreten Senken gleichmäßig über das Material verschmiert, d.h. wird die räumliche Ableitung unterdrückt und kein Oberflächeneffekt berücksichtigt, erhält man analytische Lösungen der Gleichungen (1.) und (1.2) (vergl. (Ma-78), (Br-72)).

$$C_i = \frac{k_i^2 k_v^2 D_i D_v + R (K_v - K_i)}{2 R k_i^2 D_i} \cdot \left\{ \left(1 + \frac{4 R K_i k_i^2 k_v^2 D_i D_v}{[k_i^2 k_v^2 D_i D_v + R (K_v - K_i)]^2} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (1.5)$$

$$C_v = \frac{k_i^2 k_v^2 D_i D_v + R(K_i - K_v)}{2 R k_v^2 D_v} \cdot \left\{ \left(1 + \frac{4R K_v k_i^2 k_v^2 D_i D_v}{[k_i^2 k_v^2 D_i D_v + R(K_i - K_v)]^2} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (1.6)$$

In diese einfachen Näherungen gehen Annahmen ein:

1. die inhomogene Defektproduktion wird gleichmäßig über das Material verteilt (Kaskaden).
2. es wandern nur Einfachdefekte.
3. die Senken sind über das Kontinuum verteilt.

Besonders die Annahme 3. verdient Beachtung, da an einigen Beispielen beobachtet wurde, daß Poren gerade in der Nähe von Versetzungen wachsen, während sie an anderen Stellen nicht auftreten (s. Abb. 8-3).

1.1.1 Defektproduktion

Im folgenden soll der Schädigungsprozeß dargestellt werden, den u.a. Leibfried sehr ausführlich behandelt (Le-65). Läßt man bei der Betrachtung der Bestrahlungseffekte alle inelastischen Wechselwirkungen beiseite ((n,n)-, (n, α)-, (n,p)-Prozesse, Anregung der Elektronenhülle bei geladenen Teilchen), so bleiben noch elastische Stoßprozesse, deren Auswirkungen zu betrachten sind. Haben die stoßenden Teilchen kleine Energien (einige eV), werden die Gitteratome zu Schwingungen mit größerer Amplitude angeregt. Sind die übertragenen Energien groß genug, bilden sich Frenkeldefekte. Ein Matrixatom erhält dabei so viel Energie, daß es seinen Platz verlassen kann. An dem Gitterplatz entsteht eine Leerstelle; das Atom befindet sich auf einem Zwischengitterplatz. Sind Leerstelle und Zwischengitteratom weit genug voneinander entfernt (zwei bis vier Gitterabstände), so kommt es nicht zur sofortigen Rekombination, d.h. das Frenkelpaar ist stabil. Ist die Energie, die beim Stoß übertragen wurde, entsprechend groß, kann das primär aus seinem Gitterplatz herausgeschlagene

Atom (engl. "primary knocked-on atom" PKA) weitere Verlagerungen verursachen; es entsteht eine Verlagerungskaskade.

Aus der klassischen Stoßtheorie ist bekannt, daß bei einem elastischen Stoß die übertragbare Energie einen Maximalwert besitzt.

$$E_{2max} = 4 \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \quad (1.7)$$

In der Tabelle 1.1 sind typische maximale Energieüberträge auf Kupferatome aufgelistet.

Tab. 1.1 Typische maximale Energieüberträge auf Kupferatome

stoßendes Teilchen	Energie E_1	übertragene Energie E_{2max}
Neutron	2 MeV (Spaltung)	122 keV
Elektron	1 MeV (HVEM)	34 eV
Heliumion	200 keV } Test- injektor (GSI)	44.6 keV
Argonion		189.6 keV
Kupferion		200 keV

Um einen stabilen Frenkeldefekt zu erzeugen, müssen einem Gitteratom wenigstens 20 eV bis 40 eV Energie übertragen werden. Aus der Tabelle 1.1 geht hervor, daß man durch Elektronenstrahlung einzelne Frenkeldefekte erzeugt. Mit Spaltneutronen und den angegebenen Ionen sind wesentlich höhere Energieüberträge möglich. Es können sich also Verlagerungskaskaden bilden. Der höchste Energieübertrag wird mit Selbstionen erreicht.

Außerdem erkennt man, daß ein eingestrahltes Ion von der oben angegebenen Energie beim ersten Stoß so viel abgeben kann, wie das für ein Neutron auch möglich ist. Aus der Tabelle geht weiterhin hervor, daß die eingestrahlten

Teilchen nicht in jedem Fall ihre gesamte Energie beim ersten Stoß verlieren (nur für Kupferionen möglich), so daß sie weitere Defekte produzieren. Abbildung 1-1 zeigt den Unterschied in der Defekterzeugung von Neutronen und Ionen.

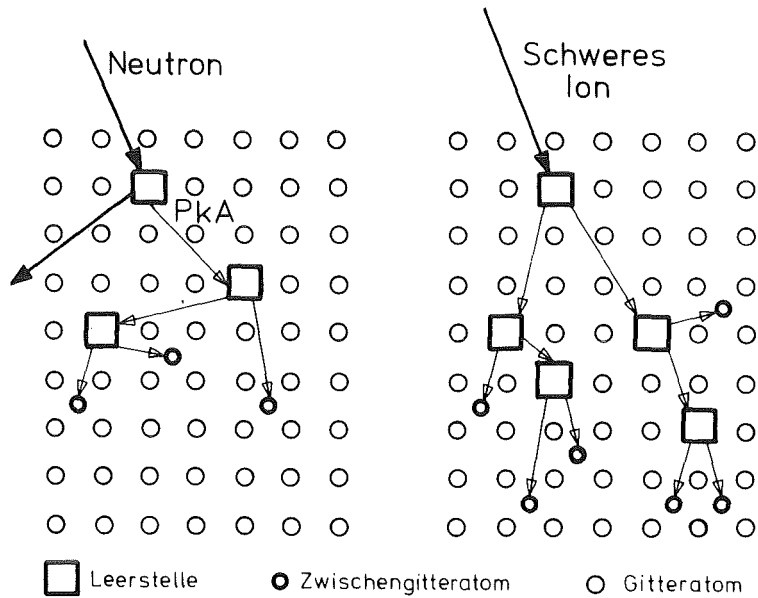


Abb. 1-1 Frenkeldefektproduktion durch Neutronen und Ionen

In der Abbildung ist ein weiterer Unterschied zwischen Neutronen- und Ionenbestrahlung angedeutet, der bisher noch nicht angesprochen wurde. Durch die geringe Wahrscheinlichkeit, mit der ein Neutron mit der Materie wechselwirkt, ergibt sich eine große freie Weglänge für Neutronen. Das bedeutet, daß sich die Verlagerungskaskaden der Primäratome (PKA) nicht überlagern. Außerdem dringt das Neutron weit in das Gitter ein, so daß man in diesem Sinne von einer homogenen Schädigung sprechen muß.

Elektronen und Ionen wechselwirken über die Coulombkräfte mit den Gitteratomen. Der Wirkungsquerschnitt ist relativ groß, so daß die Schädigung auf einen kleinen Bereich an der Oberfläche beschränkt bleibt. Man erhält so eine inhomogene Schädigung des Materials. Abbildung 1-2 zeigt die Schädigungsrate (Verlagerungen pro einfallendes Ion) in

Abhängigkeit von der Eindringtiefe für verschiedene Projektile.

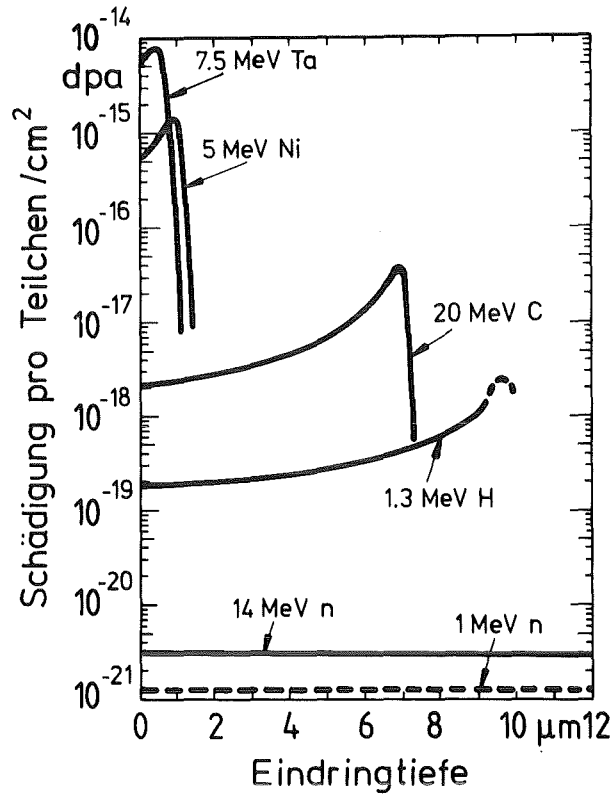


Abb. 1-2 Verhältnis der Verlagerungsdosis zur Ionen-dosis als Funktion der Eindringtiefe in ein Ni-Target (Ku-71)

Es zeigt sich, daß die Defektproduktionsrate in einer bestimmten Materialtiefe abhängt von der Art und der Energie der Projektile. Diese Abhängigkeit kann man einer Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für Verlagerungen zuschreiben. Abbildung 1-3 zeigt die Energieabhängigkeit des Verlagerungsquerschnittes.

Der totale Verlagerungsquerschnitt setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\sigma_D = \int_{E_d}^{E_{2max}} s \, d\sigma \quad (1.8)$$

Dabei sind E_d die Energie, die für eine Verlagerung mindestens aufzubringen ist; E_{2max} die maximal übertragbare

Energie (nach 1.7), s der Kaskadenfaktor, der die sekundären Verlagerungen berücksichtigt und $d\sigma$ der differentielle Wirkungsquerschnitt für einen bestimmten Energiebetrag.

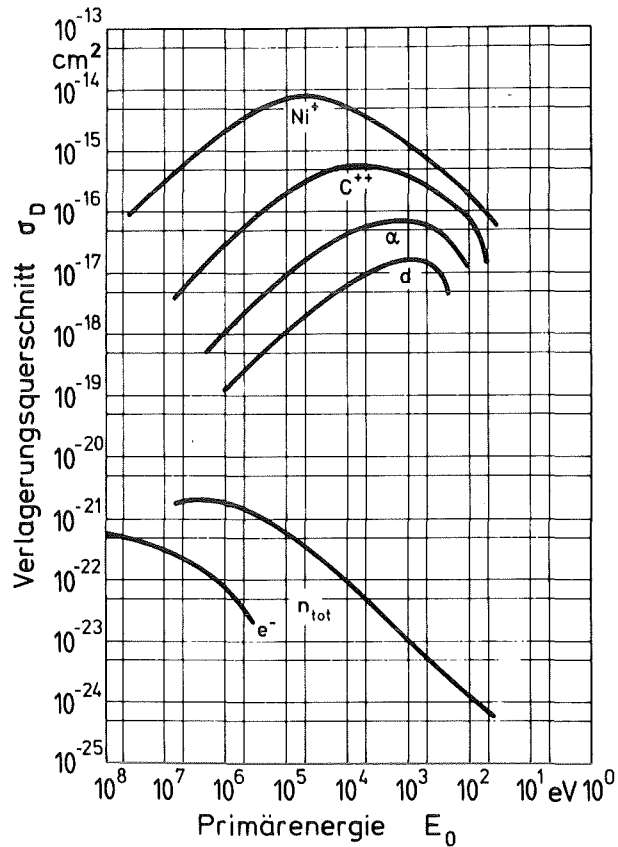


Abb. 1-3 Verlagerungsquerschnitte für verschiedene Einschussteilchen in Abhängigkeit von der Primärenergie (Eh-71).

Bezeichnet man die Flußdichte des Projektilstrahls mit ϕ , dann ist die Ionendosis zur Zeit t (Fluenz)

$$D_I = \int_0^t \phi dt \quad (1.9)$$

Die Produktionsrate der Frenkeldefekte durch Bestrahlung ist dann

$$K_{oi,v} = \sigma_D \phi \quad (1.10)$$

Außer der Bestrahlung selbst gibt es noch andere Quellen der Defektproduktion, die teilweise erst durch diese aufgebaut werden. Dabei ist zu beachten, daß wegen der hohen Bildungsenergie für Zwischengitteratome auf diesem Wege nur Leerstellen produziert werden. Als Quellen für Leerstellen treten ohne Bestrahlung auf:

1. Korngrenzen
2. inkohärente Ausscheidungen
3. Versetzungsnetzwerke

Bei Bestrahlung kommen neu hinzu:

1. Poren
2. Versetzungsringe (engl. "interstitial loops")

Brailsford und Bullough haben die Produktionsraten solcher Quellen berechnet (Br-72). Für die Produktion von Leerstellen an Versetzungsringen wird angegeben

$$K_{VL} = \rho_{DL} C_v^{th} \exp \left[-(\bar{\gamma} + F_{el}) a^2 / kT \right] \quad (1.11)$$

mit der Stapelfehlerenergie $\bar{\gamma}$, der Änderung der elastischen Energie des Rings pro emittierter Leerstelle F_{el} , der thermischen Leerstellenkonzentration C_v^{th} und der Dichte der Versetzungsringe ρ_{DL} .

Die Produktion von Leerstellen an Netzwerkversetzungen K_{VN} ist proportional zur Dichte solcher Versetzungen ρ_{DN} und zur thermischen Leerstellenkonzentration

$$K_{VN} = \rho_{DN} C_v^{th} \quad (1.12)$$

Die Produktion von Leerstellen an Poren, die man sich als Abdampfprozeß der Leerstellen vorstellen kann, hängt ab von der Porengröße (Radius r_c) und der Konzentration der

Poren ρ_C . Außerdem spielen der Gasdruck in der Pore p und die Oberflächenspannung γ eine wichtige Rolle.

$$K_{VC} = 4\pi r_C \rho_C D_V C_V^{th} \exp \left[\left(\frac{2\gamma}{r_C} - p \right) a^3 / kT \right] \quad (1.13)$$

Die Produktion von Leerstellen an Ausscheidungen soll hier nicht berücksichtigt werden, weil das Problem in dieser Arbeit experimentell nicht auftritt. Die Leerstellen aus Quellen, die nicht von der Bestrahlung abhängen, treten als thermische Leerstellen auf, deren Konzentration bekannt ist.

$$\begin{aligned} C_V^{th} &= \exp(S_V^f / k) \exp(-E_V^f / kT) \\ &\approx \exp(-E_V^f / kT) \end{aligned} \quad (1.14)$$

1.1.2 Rekombination

Die Rekombinationsrate $R C_i C_V$ von Leerstellen und Zwischengitteratomen ist diffusionsbestimmt, d.h. sie ist proportional zu den Diffusionskoeffizienten der Defekte. Zur Bestimmung von R wird das erste Ficksche Gesetz benutzt. Bei der Rekombination sind die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen C_i und C_V gleich

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} \Omega = \frac{\partial C_i}{\partial t} \Omega = C_i 4\pi r_0^2 D_V \frac{\partial C_V}{\partial r} \Big|_{r=r_0} + C_V 4\pi r_0^2 D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=r_0} \quad (1.15)$$

Unter der Bedingung $\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \frac{C}{r_0}$ folgt

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{4\pi r_0 C_i C_V}{\Omega} (D_i + D_V) \quad (1.16)$$

Für den Rekombinationskoeffizienten R kann man also schreiben

$$R = \frac{4\pi r_0}{\Omega} (D_i + D_V) \quad (1.17)$$

Die Größe r_0 ist der Abstand, unter dem die Defekte sicher rekombinieren, d.h. unter dem ein Frenkeldefekt nicht mehr stabil ist. Berechnungen von Vineyard et al. ergeben, daß dieser Wert für Kupfer bei $(3/2)a$ bis $2a$ liegt (Gi-60). Die Autoren geben jedoch an, daß dieser Wert sehr stark von den eingesetzten Potentialen abhängt.

Hayns konnte zeigen, daß die Annahme, die Rekombinationsspiele bei oder oberhalb der Temperatur des maximalen Schwellens keine Rolle mehr, so nicht gilt (Ha-79). Diese Ansicht wird von Brailsford und Bullough vertreten (Br-72). Sie gilt nur für bestimmte Fälle temperaturunabhängiger Senken und auch dann nur bei der Wahl bestimmter Senkendichten.

1.1.3 Senkenverluste

In den Ratengleichungen (1.1) und (1.2) treten Verlustterme $k_i^2 D_i C_i$ und $k_v^2 D_v C_v$ auf, die den Verlust von Defekten an Senken beschreiben. Als Senken kommen in Betracht: Versetzungsnetzwerke, Poren, Zwischengitterversetzungsringe und Korngrenzen. Die Größen k_i^{-1} und k_v^{-1} sind die Diffusionslängen im Medium, bevor die jeweiligen Defekte vernichtet werden. Es wird nach (1.3) über alle Senkentypen summiert.

Im folgenden werden die Größen k_{ij}^2 und k_{vj}^2 für die verschiedenen Senkentypen angegeben und diskutiert. Für Poren und Versetzungen haben Brailsford und Bullough (Br-72, Br-78) und Brailsford, Bullough und Hayns (Br-76) die Senkenstärken k^2 berechnet.

Die Senkenstärke der Poren wird mit

$$k_{rc}^2 = 4\pi r_c \rho_c (1 + k_v r_c) \quad (1.18)$$

$$k_{ic}^2 = 4\pi r_c \rho_c (1 + k_i r_c) \quad (1.19)$$

angegeben. Das bedeutet, daß sich die Senkenstärken für Leerstellen und Zwischengitteratome kaum unterscheiden. Die Senkenstärken der Versetzungen sind

$$k_{vD}^2 = Z_v \rho_D \quad (1.20)$$

$$k_{iD}^2 = Z_i \rho_D \quad (1.21)$$

Der Unterschied im sog. "Biasfaktor" beträgt etwa

$$0.01 < Z_i - Z_v < 0.10 \quad (1.22)$$

Die Versetzungen stellen also für Zwischengitteratome stärkere Senken dar als für Leerstellen. Z_v wird auf den Wert 1 normiert.

Brailsford und Bullough berechneten auch die Senkenstärken der Korngrenzen (Br-78). Wenn k_{iSC}^2 und k_{vSC}^2 die gesamte Senkenstärke in einem Einkristall darstellen

$$k_{i,vSC}^2 = k_{i,vD}^2 + k_{i,vC}^2 = k_{i,v}^2 - k_{i,vGB}^2 \quad (1.23)$$

dann haben die Korngrenzen folgende Stärken

$$k_{iGB}^2 = \frac{3}{R_{GB}} k_{iSC} \quad (1.24)$$

$$k_{vGB}^2 = \frac{3}{R_{GB}} k_{vSC} \quad (1.25)$$

R_{GB} ist der Radius eines sphärischen Kornes.

Die Autoren konnten zeigen, daß zur Erklärung des Schwellens der Unterschied in den "Biasfaktoren" ($Z_i - Z_v > 0$) notwendig ist. Eine weitere Bedingung ist das Vorhandensein von neutralen Senken.

1.1.4 Diffusionsverluste

Gerade bei den Simulationsexperimenten spielen die Verluste von Defekten an der Oberfläche der Proben eine große Rolle. Wie schon Abbildung 1-2 zeigt, dringen Ionen mit

Energien im MeV-Bereich nur einige Mikrometer in das Material ein, d.h. die Defektproduktion spielt sich in einer sehr dünnen Schicht nahe der Oberfläche ab. Diese Oberfläche stellt jedoch eine unsaturierbare Senke für Punktdefekte dar. Die Defektkonzentration am Probenrand wird auf keinen Fall größer als die thermische Konzentration.

$$\begin{aligned} c_v(x=0) &= c_v^{th} \\ c_i(x=0) &= c_i^{th} = 0 \end{aligned} \quad (1.26)$$

Da im Material höhere Defektkonzentrationen entstehen, stellt sich ein Konzentrationsgradient und damit ein ständiger Defektstrom zur Oberfläche ein.

Sizmann hat die Defektkonzentration unter Bestrahlung am Probenrand betrachtet (Si-78). Aus seinen Berechnungen geht hervor, daß das Konzentrationsprofil sehr stark von den Senkenstärken und dem Defektyp abhängt. In Abbildung 1-4 sind Konzentrationsprofile für Leerstellen und Zwischengitteratome angegeben. Sie sind durch die in Kapitel 6 beschriebenen Bestrahlungsparameter und die dort angegebenen Größen bestimmt.

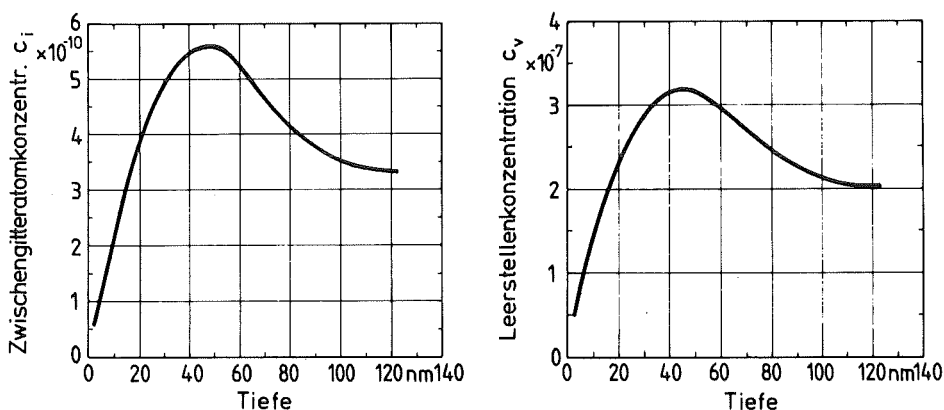


Abb. 1-4 Leerstellenkonzentration c_v und Zwischengitteratomkonzentration c_i am Probenrand

Defektproduktion $K_0 = 0.1 \text{ dpa/s}$ für $0 < x < 610 \text{ \AA}$
 $\rho_C = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_D = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $r_C = 255 \text{ \AA}$
 $D_v = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

1.2 Keimbildung

In der Beschreibung der Verluste von Defekten an Poren wurden im Abschnitt 1.1.3 eine bestimmte Porendichte angenommen. Es wird im folgenden dargestellt, von welchen Größen die Porendichte abhängt, welche Mechanismen zur Porenbildung beitragen oder sie behindern.

Man kann sich verschiedene Möglichkeiten der Porennukleation vorstellen (Ru-78).

1. Gleichzeitiges Ausscheiden von Leerstellen und Zwischengitteratomen.
2. Heterogene Keimbildung an einzelnen Gasatomen oder Gasatomanhäufungen (engl. "clusters").
3. Gleichzeitiges Ausscheiden von Leerstellen, Zwischengitteratomen und mobilen Gasatomen.
4. Entwicklung aus leerstellenreichen Verlagerungskaskaden, wobei sich die Porenkeime möglicherweise durch Fremdatomeinfang stabilisieren.
5. Nukleation aus kleinsten gasgefüllten Blasen durch Brownsche Bewegung.

Von Maydet und Russel wurde eine Theorie entwickelt, die alle Anhäufungs- und Auflösungsprozesse von Leerstellen, Zwischengitteratomen, gasförmigen und nichtgasförmigen Verunreinigungen und kleinen "Clustern" berücksichtigt (Ma-79), Ru-78). Zur Lösung des Problems werden Bilanzgleichungen aufgestellt; die entstehenden Differentialgleichungen, in denen die Zeit nicht explizit auftaucht, werden mit einem Knotenlinien - kritischer Punkt - Formalismus nach Poincaré analysiert, was die Möglichkeiten auf einige einfach zu behandelnde Fälle reduziert. Man findet, daß Gase einen erheblichen Einfluß auf die Keimbildung haben.

Mayer und Brown haben eine Kritik dieser Theorie erarbeitet (Ma-80 S.48). Sie stellen fest, daß einige fragliche Annahmen in die Rechnung von Maydet und Russel eingehen:

1. Während der Nukleationsprozesse wird die Defektkonzentration konstant gehalten, was zur Folge hat, daß die Nukleationsrate ebenso konstant ist.
2. Die Nukleation wird erst beendet, wenn die Senkenstärke der Poren so groß ist, daß die Übersättigung einen bestimmten Wert unterschreitet. Diese beiden Annahmen sind widersprüchlich.
3. Sind inerte Gase im Material enthalten, so wird von Russel angenommen, daß ein Porenkeim zwei Gasatome enthält. Dies ist thermodynamisch nicht möglich.
4. Das Wachstum von Zwischengitterversetzungsringen wird nicht berücksichtigt. Diese Ringe stellen aber eine stärker werdende Senke für Defekte, besonders für Zwischengitteratome dar.

Mayer und Brown stellen fest, daß diese Theorie nicht zu einer realistischen Beschreibung des Porenwachstums taugt, obwohl Russel und Maydet in ihren Arbeiten Schwellraten von reinem Nickel, dem Stahl AISI 316 und der Nickelbasislegierung PE 16 gut beschreiben können.

In der Arbeit von Mayer, Brown und Gösele werden einige typische Annahmen über die kritische Keimgröße von Versetzungsringen und Poren gemacht (Ma-80). Die Autoren verwenden aber Ratengleichungen, um die Kinetik der Keimbildung und des Porenwachstums verfolgen zu können. Es wird Folgendes vorausgesetzt:

1. Die chemischen Ratengleichungen werden benutzt. Allerdings wird nicht mit Größenverteilungen, sondern mit mittleren Größen von Poren und Versetzungsringen gerechnet.
2. Bestrahlung mit einem Teilchenfluß ϕ produziert Einzeldefekte mit der Produktionsrate K_0 .
3. Zwischengitterversetzungsringe entstehen beim Zusammentreffen zweier Zwischengitteratome; sie wachsen solange, bis sie sich berühren.
4. Leerstellenversetzungsringe entstehen homogen; ein stabiler Keim besteht aus fünf bis sechs Leerstellen.
5. Gas ist entweder als Restgas vorhanden oder wird während der Bestrahlung produziert.
6. Poren entstehen durch Stabilisieren von Leerstellenanhäufungen mit Hilfe von ein oder zwei Gasatomen.
7. Zwei zusammengelagerte Gasatome können auch als Porenkeime dienen.
8. Fremdatome gehen in die Theorie ein, indem sie Gasatome oder Punktdefekte festhalten können (engl. "trapping"). Dies wird durch eine Bindungsenergie beschrieben.
9. Poren und Leerstellenanhäufungen können durch thermische Emission von Leerstellen schrumpfen.
10. Es werden keine Oberflächeneffekte berücksichtigt.

Mit Hilfe der Ratentheorie wird die zeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies n_1 , die durch Agglomeration der Defekte mit den Konzentrationen n_2 und n_3 entstehen, beschrieben.

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = - \sigma_i n_2 n_3 v \quad (1.27)$$

Dabei sind v die relativen Geschwindigkeiten von n_2 und n_3 und σ_i der Einfangquerschnitt der beiden Spezies.

Als mobil werden Einfach- und Doppelleerstellen angesehen. Die Mobilität erhält man aus Diffusionsexperimenten. Die Geschwindigkeiten werden mit Hilfe der Gleichung

$$v = a \nu \exp(-E^m / kT) \quad (1.28)$$

ausgedrückt. Dabei sind a die Sprungweite, ν die Sprungfrequenz und E^m die Bewegungsenergie.

Abbildung 1-5 zeigt die Dosisabhängigkeit der Porendichte und des Porenradius bei Bestrahlung von Kupfer mit Neutronen.

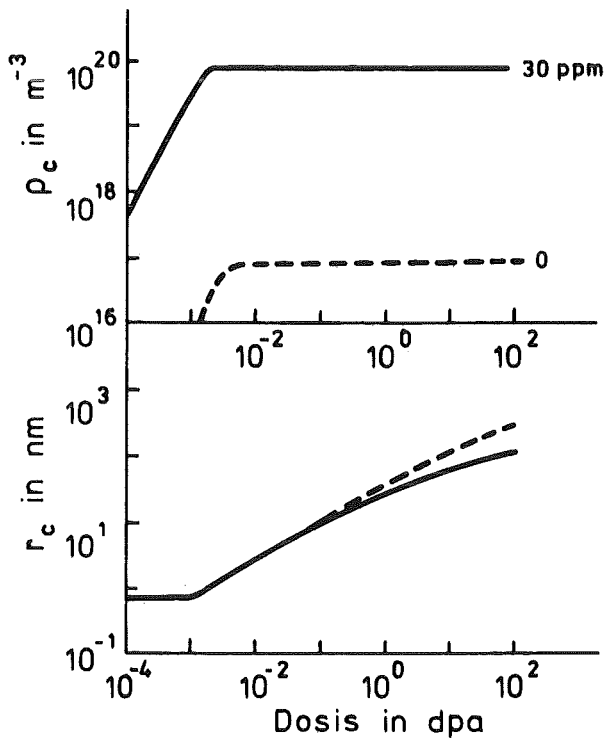


Abb. 1-5 Porendichte ρ_c und Porenradius r_c als Funktion der Neutronendosis (dpa) in Kupfer bei 0 und 30 ppm Sauerstoffgehalt (Ma-80)

1.3 Porenwachstum

Aus der Diskussion der Stärken der einzelnen Senkentypen geht hervor, daß Poren als Senken für Leerstellen und für Zwischengitteratome angesehen werden. Außerdem spielen die Poren als Quellen für Leerstellen eine gewisse Rolle. Die Wachstumsrate einer Pore mit dem Radius r_C setzt sich somit zusammen aus

1. dem Zuwandern von Leerstellen (nach (1.18))
2. dem Abdampfen von Leerstellen (nach (1.13))
3. dem Zuwandern von Zwischengitteratomen (nach 1.19)).

Wegen der großen Bildungsenergie für Zwischengitteratome wird ein Abdampfen derselben vernachlässigt. Lediglich der erste Mechanismus führt zum Wachsen der Poren; die beiden anderen Prozesse bewirken einen Schrumpfvorgang. Mit den schon angegebenen Termen für Zu- bzw. Abwandern der Defekte an Poren gilt für die Wachstumsrate die Gleichung (1.29).

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r_C^2 \rho_C \frac{dr_C}{dt} = \{ D_v C_v k_{rc}^2 - D_i C_i k_{ic}^2 - D_v \bar{C}_v k_{rc}^2 \} (1.29)$$

mit

$$\bar{C}_v = C_v^{th} \exp \left[\left(\frac{2\gamma}{r_C} - p \right) \frac{a^3}{kT} \right] \quad (1.30)$$

K a p i t e l 2

Interdependenz von Schwellen und anderen Größen

Im ersten Kapitel wurde eine Bilanz der Punktdefekte aufgezeigt und mit deren Hilfe ein Ausdruck für das Volumenschwellen gefunden. Diese Beschreibung ist vollständig, bzw. es kann eine Vollständigkeit erreicht werden. Vollständigkeit soll heißen, daß alle notwendigen Größen und Abhängigkeiten in die Theorie eingebaut sind. Allerdings ist zu bedenken, daß der Einfluß der einzelnen Variablen unterschiedlich ist und diskutiert werden muß.

2.1 Temperatur und Schädigungsrate

Das Volumenschwellen bei der Bestrahlung metallischer Werkstoffe mit energiereichen Teilchen tritt nur in einem ganz bestimmten Temperaturbereich auf. Dieser Bereich hängt u.a. vom Material und von der Projekttilart, genauer gesagt von der Schädigungsrate ab. Für Neutronenbestrahlung von reinem Kupfer liegt der in Kapitel 1 beschriebene Schwellbereich zwischen 140°C und 540°C . Das Schwellmaximum liegt bei etwa $0.45T_M$, was für dieses Material etwa 340°C bedeutet (La-75).

Eine Änderung der Temperaturabhängigkeit des Schwellens ergibt sich aus der Veränderung der Schädigungsrate. Wird bei festgehaltener Temperatur die Defektproduktion erhöht, so nimmt das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Leerstellen an Poren ab. Die Defektkonzentration in der Matrix wird beschränkt durch die zunehmende Rekombination, die proportional zur Defektkonzentration ist.

Diese Veränderung der Leerstellenbilanz an den Poren bewirkt eine Verschiebung des Schwellmaximums zu höheren Temperaturen, wenn die Defektproduktion erhöht wird. Nach

Mansur ist die Temperaturverschiebung des Schwellmaximums (Ma-78, Ma-78a):

$$T(2) - T(1) = \frac{\frac{k T(1)}{E_v^m + 2(E_v^f + E_v^*)} \ln M}{1 - \frac{k T(1)}{E_v^m + 2(E_v^f + E_v^*)} \ln M} \quad (2.1)$$

$$M = \frac{S_i(1) S_v(1) r_0(1) K(2)}{S_i(2) S_v(2) r_0(2) K(1)} \left\{ \frac{S_i(2) \exp(-E_i^*/KT(2)) - S_v(2) \exp(-E_v^*/KT(2))}{S_i(1) \exp(-E_i^*/KT(1)) - S_v(1) \exp(-E_v^*/KT(1))} \right\}^2 \quad (2.2)$$

Die Indizes (1) und (2) gehören jeweils zur Schädigungsrate K(1) und K(2) mit den entsprechenden Temperaturen T(1) und T(2). E* sind die Energiebarrieren für Zwischengitteratome bzw. Leerstellen an den Porenoberflächen. Die Größen S sind die Senkenstärken und r₀ die Einfangradien bei der Rekombination.

Tab. 2.1 Parameter zur Berechnung der Temperaturverschiebung bei der Änderung der Schädigungsrate

Bezeichnung	Wert	Lit.
$4\pi r_c \rho_c$	$6.28 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$	
Z_i	1.02	
Z_v	1.00	
$\rho_D(300\text{K})$	10^{10} cm^{-2}	
ρ_{0D}	$6.869 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	
c_D	$1.14 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$	(Sp-74)
K(1)	$1.0 \cdot 10^{-6} \text{ dpa/s}$	
T(1)	620K	(La-75)
E_v^*	0.05eV	(Ma-78)
E_i^*	0.05eV	(Ma-78)
E_v^m	0.7eV	(Ba-78)

Bezeichnung	Wert	Lit.
E_V^f	1.3eV	(Ba-78)
r_o	$6.93 \cdot 10^{-9}$ cm	

In den Abbildungen 2-1 bis 2-3 sind die Temperaturen der Schwellmaxima T_{max} als Funktion der Schädigungsrate $K(2)$ aufgetragen. Es wird eine temperaturabhängige Versetzungsdichte nach Sprague et al. (Sp-74) mit dem Ansatz

$$\rho_D = \rho_{0D} \exp(-c_D T) \quad (2.3)$$

verwendet. Wenn auf den Darstellungen nichts anderes angegeben ist, sind die in Tabelle 2.1 angegebenen Parameter eingesetzt.

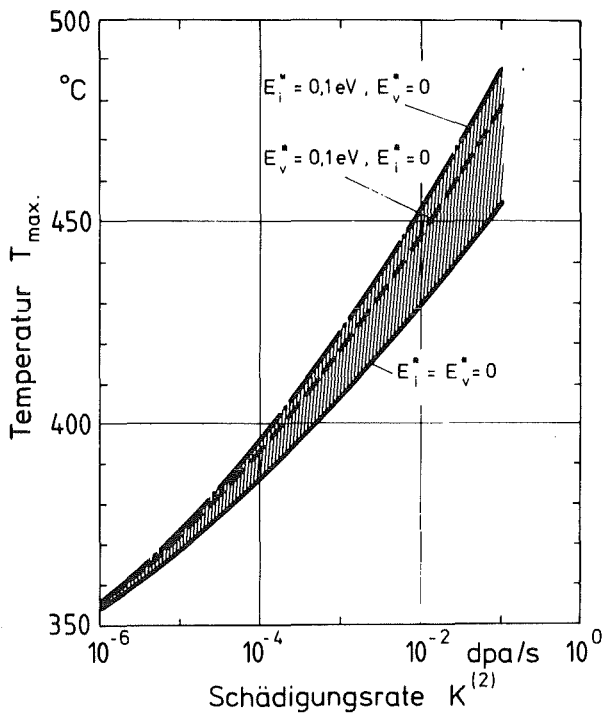


Abb. 2-1 Abhängigkeit der Temperatur des Schwellmaximums von der Schädigungsrate und den Energiebarrieren an der Porenoberfläche

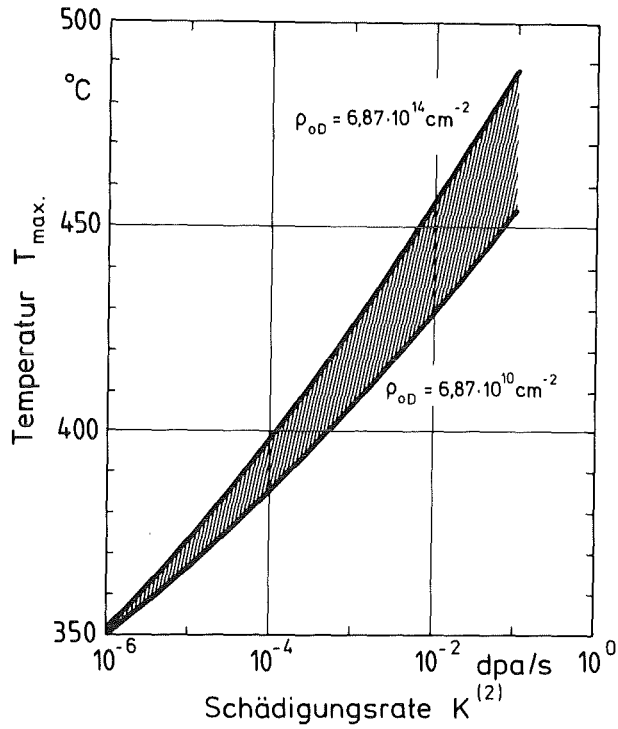


Abb. 2-2 Abhängigkeit der Temperatur des Schwellmaximums von der Schädigungsrate und der Versetzungsdichte

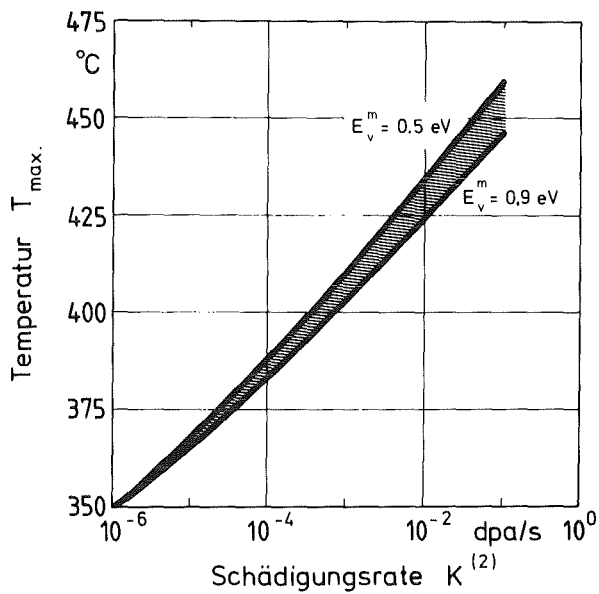


Abb. 2-3 Abhängigkeit der Temperatur des Schwellmaximums von der Schädigungsrate und der Bewegungsenergie der Leerstellen

Man erkennt, daß die Temperatur maximalen Schwellens von Potentialbarrieren an den Porenoberflächen (Segregation) und durch Versetzungen stark beeinflußt wird, während eine Veränderung der Bewegungsenergie der Leerstellen E_V^m sich wenig auswirkt.

2.2 Oberfläche

Der starke Einfluß der Oberfläche auf die Defektkonzentration wurde in Kapitel 1.1.4 behandelt. Er besteht natürlich auch für das Schwellen. Durch die geringe Leerstellenübersättigung an der Oberfläche werden Porenbildung und Wachstum gehemmt oder unterbunden. Direkt an der Oberfläche sind keine Poren zu erwarten.

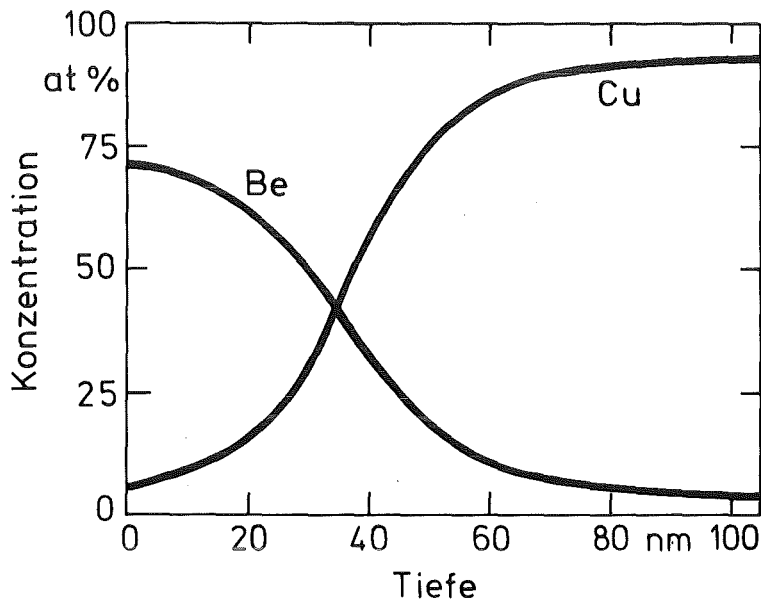


Abb. 2-4 Profil der Zusammensetzung einer Cu-3.4at.%Be-Legierung, bei 475°C mit 14MeV-Cu⁺-Ionen bestrahlt (Dosis $1.8 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm² = 46dpa) (Kn-80a). Die Sauerstoffkonzentration ist nicht eingezeichnet.

Durch den Leerstellenstrom zur Oberfläche hin entsteht ein Materialstrom von der Oberfläche weg. Es kann zu Anreicherung oder Verarmung oberflächennaher Schichten an bestimmten Legierungskomponenten kommen. Dieser Effekt scheint gerade bei Cu-Be-Legierungen eine große Rolle zu spielen ((Ba-79), (Kn-80a)) und wurde bei Fe-Cr-Ni-Stählen von Okamoto und Wiedersich (Ok-74), Johnston, Norris und Turkalo (Jo-77) und in einem weiteren Experiment von Marwick (Ma-78b) beobachtet.

2.3 Gefüge

Auch Korngrenzen sind Senken für Gitterdefekte. Korngrenzen sind ungeordnete Grenzbereiche zwischen zwei Körnern, in denen ohne großen Energieaufwand Atome eingelagert werden (Senke für Zwischengitteratome) oder von denen aus Leerstellen ins Gitter wandern können (Quelle für Leerstellen). Diesen Quellterm in den Ratengleichungen (1.1) und (1.2) geben Brailsford und Bullough an (Br-78).

$$K_{VGB} = D_V C_V^{th} \frac{3}{R_{GB}} k_{VSC} \quad (2.4)$$

Hierbei ist k_{VSC} die totale Senkenstärke für Leerstellen in einem Einkristall und R_{GB} die Korngröße (Radius eines sphärischen Korns).

Aus Rechnungen geht hervor, daß der Einfluß der Korngrenzen sich erst bei Korngrößen $R_{GB} < 1 \mu\text{m}$ wesentlich in der Leerstellenkonzentration bemerkbar macht. Bei Ionenbestrahlungen wird der Einfluß der Korngrenzen wichtig, wenn die Eindringtiefe der Ionen mit der Korngröße vergleichbar wird. Ansonsten überwiegt die Wirkung der Oberfläche.

2.4 Versetzungsdichte und Porengröße

Brailsford und Bullough konnten zeigen, daß Schwellen nur dann auftritt, wenn Versetzungen unterschiedlich stark Leerstellen und Zwischengitteratome absorbieren (Br-72). Zur Beschreibung dieses Unterschieds führten sie sog. "Bias-Faktoren" $Z_{i,v}$ ein (s. 1.1.3).

Es ist zu erwarten, daß bei höheren Versetzungsdichten das Schwellen reduziert wird. Genauere Rechnungen ergeben jedoch, daß diese Aussage so nicht gilt; vielmehr hängt das Schwellen auch noch von der momentan vorhandenen Porengröße ab. Abbildung 2-5 zeigt, daß unter bestimmten Bedingungen eine Kaltverformung sogar das Schwellen verstärken kann.

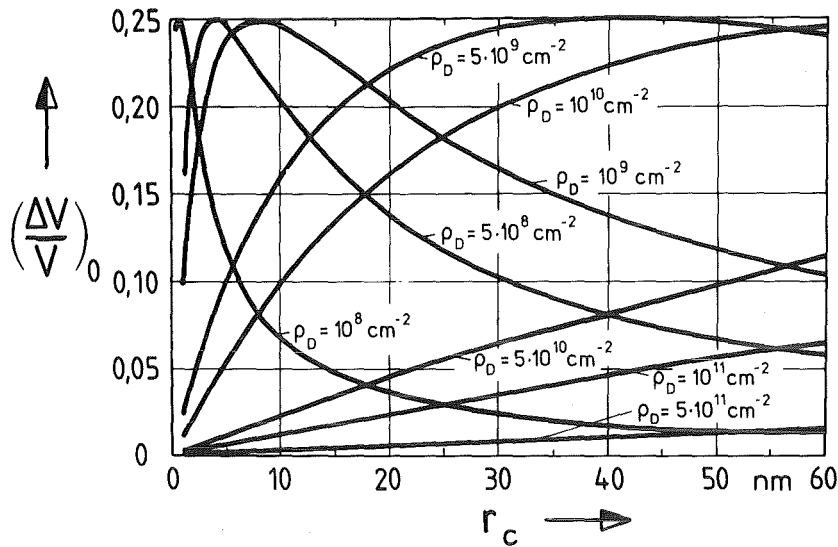


Abb. 2-5 Schwellen als Funktion der Versetzungsdichte und der Porenradien (gerechnet nach (Br-72))

Die Versetzungsdichte hat auch einen gewissen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit des Schwellens. Aus den Berechnungen geht hervor, daß für den Fall, in dem die Senkenverluste an neutralen Senken größer sind als die Rekombination, eine Kaltverformung das Schwellmaximum zu höheren Temperaturen verschiebt. Wenn andererseits die Versetzungen dominieren, wird durch eine ansteigende Versetzungsdichte T_{\max} kleiner (Br-72).

Auf die Rolle der Versetzungen beim Porenschwellen von Kupfer bei Schwerionenbestrahlungen sind Glowinski und Mitarbeiter in systematischen Untersuchungen eingegangen (La-75, Gl-73, Gl-76). Sie fanden, daß sich Poren fast nur in der Nähe von Versetzungslinien oder von Versetzungsringen bilden, daß eine minimale Versetzungsdichte zur Porenbildung vorhanden sein muß, daß es einen Zusammenhang zwischen Porendichte und Versetzungsdichte gibt und daß das Porenwachstum von der Nähe von Versetzungen beeinflusst wird. All diese Beobachtungen können damit erklärt werden, daß Versetzungen als verstärkte Senken für Zwischengitteratome wirken, so daß ein Überschuß an Leerstellen entsteht, der dann Ausscheidungen (Poren) bildet (Kn-80).

2.5 Selbstioneninjektion

Bei der Bestrahlung von Proben mit Selbstionen tritt eine zusätzliche lokale Quelle von Zwischengitteratomen auf: Die injektierten Ionen werden am Ende ihres Weges durch das Kristallgitter als Zwischengitteratome deponiert. Am Ort der maximalen Schädigung hat die Konzentration der so deponierten Ionen etwa den halben Maximalwert erreicht. Abbildung 2-6 zeigt eine Energieverlustkurve für 4MeV-Nickelionen in Nickel und die dazugehörige Verteilung der injektierten Nickelionen.

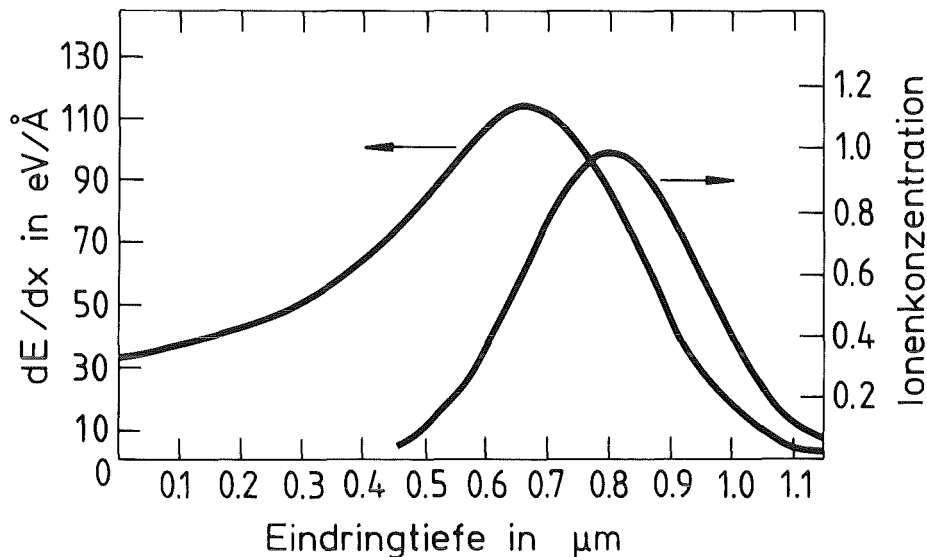


Abb. 2-6 Energieverlust- und Injektionsprofil für 4MeV-Nickelionen in Nickel (Br-77)

Bei der Bestrahlung von Kupfer mit 200keV-Kupferionen mit einem Strahlstrom von $1.3 \cdot 10^{13} \text{Cu}^+$ -Ionen/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) entsteht eine Zwischengitteratomproduktion von etwa 0.1/(Atom·s). Nimmt man an, daß sämtliche eingeschossenen Ionen in einer Schicht von 20 nm Dicke ($=1.69 \cdot 10^{17}$ Atome/ cm^2) deponiert werden, dann entsteht dort eine zusätzliche Zwischengitteratomproduktion von $7.7 \cdot 10^{-5}$ /(Atom·s).

Mansur erklärt, warum selbst solche geringen Zwischengitteratomproduktionsraten einen Einfluß auf das Schwellen

haben (Ma-78): Durch Verlagerung entstandene Zwischengitteratome haben immer Leerstellen als Partner. Das ist bei den Injizierten nicht der Fall. Im rekombinationsbestimmten Fall gelangen also mehr Zwischengitteratome zu den Poren und verringern so den Nettozustrom an Leerstellen. Mansur zeigt, daß die Reduktion des Schwellens durch injizierte Zwischengitteratome stark von der Bewegungsenergie und damit von dem Diffusionskoeffizienten der Leerstellen abhängt. So ist die Reduktion im Maximum etwa 1 % für $E_V^m = 1\text{eV}$, vollständig bei tieferen Temperaturen und stärker im Maximum für $E_V^m = 1.38\text{ eV}$ (Ma-78).

2.6 Fremdelemente

Mit Hilfe der bisher beschriebenen Theorie ist es nicht direkt möglich, etwas über den Einfluß von Fremdelementen auf das Schwellverhalten von Werkstoffen auszusagen. Es ist jedoch erkennbar, daß Materialeigenschaften über solche Größen wie Diffusionskoeffizienten, Senkenstärken und Defektproduktionsraten in die Theorie eingehen. Seit 1973 taucht in der englischsprachigen Fachliteratur der Begriff des "Trapping" auf. Darunter versteht man den Einfang von Punktdefekten an Fremdatomen (Sm-73). Durch diesen Vorgang wird die Rekombinationsrate erhöht und damit das Schwellen reduziert. Es ist nun möglich, diesen Mechanismus mit Hilfe von Ratengleichungen zu beschreiben, die (1.1) und (1.2) entsprechen, oder mit Hilfe geeigneter Definitionen effektive Diffusionskoeffizienten für Zwischengitteratome und Leerstellen einzuführen.

Fremdatome können sich auch an Senken absondern (segregieren). Diese Segregation beeinflußt die Senkenstärken. Sie wird mit der unterschiedlichen Diffusion von Punktdefekten und unterschiedlichen elastischen Eigenschaften in den segregierten Schichten und der Matrix erklärt.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß Fremdatome die Konfiguration der verlagerten Atome nach einem Stoß beeinflussen und dabei die Schädigungsrate effektiv ändern. Diese Möglichkeit ist schon mit Gleichung (1.7) begründet und findet ihre Konsequenz in Tabelle 1.1. Auf unterschiedlich schwere Atome sind unterschiedliche Energieüberträge möglich.

2.6.1 Das "Trapping"

Wie einleitend angedeutet wurde, kann der Einfluß von Gitterdefekten durch Erweitern und Ergänzen der Raten-gleichungen (1.1) und (1.2) beschrieben werden. Dies geschieht durch Subtraktion und Addition von Termen, die die Vorgänge Einfang und Rekombination an "Trapping-zentren" und Absprung von "Trappingzentren" beschreiben. Außerdem benötigt man Gleichungen, die das Verhalten der eingefangenen Defekte beschreiben.

Diese Gleichungen sollen im Folgenden für den Fall einer Spezies von "Trappingzentren" (Fremdatome) dargestellt werden.

Freie Leerstellen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_v}{\partial t} = & D_v \Delta C_v + K_v + \tau_v^{-1} C_v' \\ & - R C_i C_v - R_i C_v C_i' \\ & - C_v \alpha_v (C^t - C_v' - C_i') - k_v^2 D_v C_v \end{aligned} \quad (2.5)$$

Freie Zwischengitteratome:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} = & D_i \Delta C_i + K_i + \tau_i^{-1} C_i' \\ & - R C_i C_v - R_v C_i C_v' \\ & - C_i \alpha_i (C^t - C_v' - C_i') - k_i^2 D_i C_i \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die Differentialgleichungen für die Konzentrationen der eingefangenen Defekte lauten:

Eingefangene Leerstellen:

$$\frac{\partial C_v'}{\partial t} = C_v \kappa_v (C^t - C_v' - C_i') - \tau_v^{-1} C_v' - R_v C_i C_v' \quad (2.7)$$

Eingefangene Zwischengitteratome:

$$\frac{\partial C_i'}{\partial t} = C_i \kappa_i (C^t - C_v' - C_i') - \tau_i^{-1} C_i - R_i C_v C_i \quad (2.8)$$

Die Konzentration der "Trappingzentren" ist ebenfalls eine Funktion von Ort und Zeit:

$$\frac{\partial C^t}{\partial t} = f(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

Die linken Seiten der Gleichungen (2.5) bis (2.9) geben die zeitliche Änderung der entsprechenden Konzentrationen wider. Die ersten Terme in (2.5) und (2.6) stellen die Diffusionsverluste an Senken, wie z.B. Oberflächen dar. Die K's beinhalten die Produktion von Defekten durch Strahlung und die thermische Emission an Quellen. Die Terme mit τ^{-1} beschreiben das Ablösen von "Trappingzentren". Die übrigen Terme in (2.5) und (2.6) beinhalten Punktdefektverluste durch Rekombination mit entgegengesetzten freien und eingefangenen Defekten, durch Einfang an Fremdatomen und an Senken. Die Gleichungen (2.7) und (2.8) beschreiben das zeitliche Verhalten der eingefangenen Defekte durch Einfangreaktionen an Fremdatomen, Befreiung von diesen und Rekombination mit den entgegengesetzten freien Defekten.

Die Indizes i und v stehen wieder für Zwischengitteratome bzw. Leerstellen. C^t ist die Konzentration der "Trappingzentren" (Fremdatome). Die Größen C' sind die Konzentrationen der gefangenen Defekte. $R=4\pi r_o (D_i + D_v) / \Omega$ bezeichnet wieder den Rekombinationskoeffizienten für freie Defekte. Die Koeffizienten $R_i = 4\pi r_i \cdot D_v / \Omega$ und $R_v = 4\pi r_v \cdot D_i / \Omega$ sind die Rekombinationskoeffizienten für freie Leerstellen mit gefangenen Zwischengitteratomen bzw. für freie Zwischengitteratome mit gefangenen Leerstellen. Die Größen r_i und r_v sind die Radien der Rekombinationsvolumina.

Die mittlere Zeit, die ein Defekt bei einem "Trappingzentrum" verbringt, ist

$$\tau_\alpha = \frac{b^2}{D_{0\alpha}} \exp \left[(E_\alpha^b + E_\alpha^m) / kT \right] \quad (2.10)$$

In dieser Gleichung bedeuten

α : i oder v

$D_{0\alpha}$: Vorfaktor aus dem Diffusionskoeffizienten

$$D_\alpha = D_{0\alpha} \exp \left(-E_\alpha^m / kT \right)$$

b : etwa ein Gitterabstand

E_α^b : Bindungsenergie des Defekts α an das "Trappingzentrum"

E_α^m : Bewegungsenergie des Defekts α

$\alpha_v = 4\pi r'_v \cdot D_v / \Omega$ und $\alpha_i = 4\pi r'_i \cdot D_i / \Omega$ sind Einfangkoeffizienten ähnlich den Rekombinationskoeffizienten. Sie beschreiben den Einfang von freien Leerstellen bzw.

Zwischengitteratomen an "Trappingzentren". Die Größen r' sind die Einfangradien für diese Punktdefekte. Die Differenz $C^t - C_v - C_i$ berücksichtigt die Tatsache, daß ein "Trappingzentrum" nur von einem Defekt besetzt sein kann und dieser Komplex dann ein Rekombinationszentrum darstellt. Sie beinhaltet aber auch den Fall, daß ein "Trappingzentrum" sowohl Leerstellen als auch Zwischengitteratome einfängt (jedoch nicht gleichzeitig wegen der Rekombination).

Numerische Rechnungen liefern als Ergebnis: Der Leerstelleneinfang mit einer Bindungsenergie von etwa $E_V^b = 0.1\text{eV}$ beeinflusst das Schwellen, während für einen merklichen Effekt auf Grund des Zwischengitteratomeinfangs eine Bindungsenergie von $E_I^b = 1.2\text{eV}$ notwendig ist. Dies ist etwa die Differenz der Bewegungsenergien von Leerstellen und Zwischengitteratomen. Der Effekt des Defekteinfangs bezüglich des Porenwachstums ist in Abbildung 2-7 dargestellt, die der Arbeit von Mansur und Yoo entnommen ist (Ma-78c).

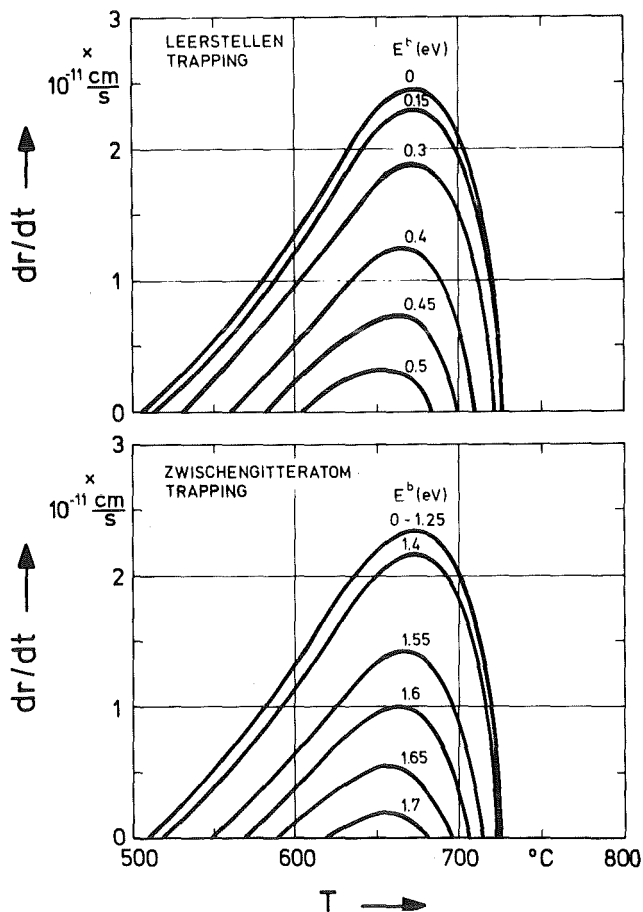


Abb. 2-7 Der Einfluß des Defekteinfangs auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Poren. Die oberen Kurven zeigen den Einfluß des Leerstelleneinfangs, die unteren den Einfluß des Zwischengitteratomeinfangs (Ma-78c)

Die Abbildung 2-8 zeigt das Schwellen bei 10dpa in Abhängigkeit von der Fremdatomkonzentration, d.h. der Konzentration der "Trappingzentren", für vier Fälle:

1. keine Bindung
2. Leerstellenbindung ($E_V^b=0.3\text{eV}$)
3. Zwischengitteratombindung ($E_I^b=1.5\text{eV}$)
4. kombinierte Leerstellen- und Zwischengitteratombindung ($E_I^b=1.5\text{eV}, E_V^b=0.3\text{eV}$).

Es zeigt sich, daß die Fälle 2. und 3. etwa die gleiche Wirkung haben. Durch den Einfang wird das Schwellen stark reduziert.

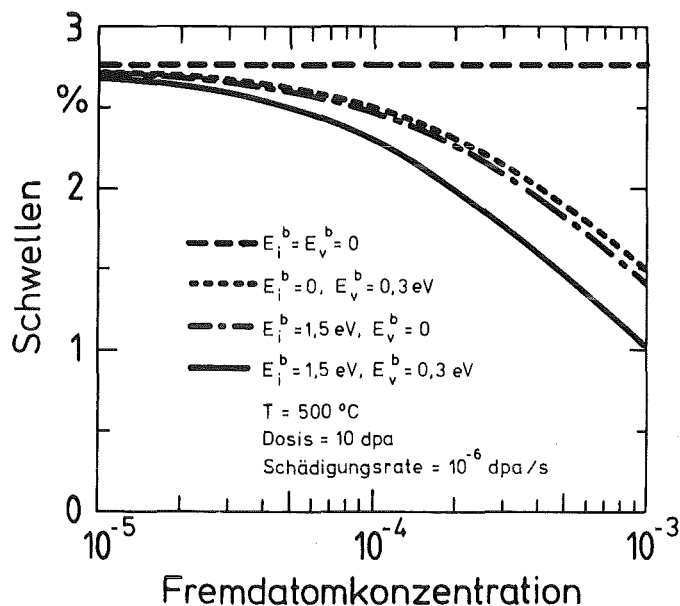


Abb. 2-8 Schwellen bei 10dpa als Funktion der Fremdelementkonzentration (Ma-78c)

2.6.2 Segregation

Defektflüsse zu Senken erzeugen auf Grund der Diffusionsmechanismen Materialflüsse zu den Senken hin oder von diesen weg. Es kann zu Verarmungen oder Anreicherungen

an Atomen einzelner Komponenten in der Nähe der Senken kommen. Brailsford konnte zeigen, daß die Segregation der gelösten Komponente nahe der Porenoberfläche durch Erniedrigung der freien Oberflächenenergie das Porenwachstum verhindern kann (Br-75).

Nach dieser Theorie ist der Mechanismus zur Unterdrückung des Porenwachstums dann wirksam, wenn die Wiederauflösung der als zweite Phase auftretenden Ausscheidungen zu einer Übersättigung der gelösten Komponente führt oder Verunreinigungen (Fremdelemente) als Zwischengitteratome durch Stoßkaskaden in der Matrix gebildet werden.

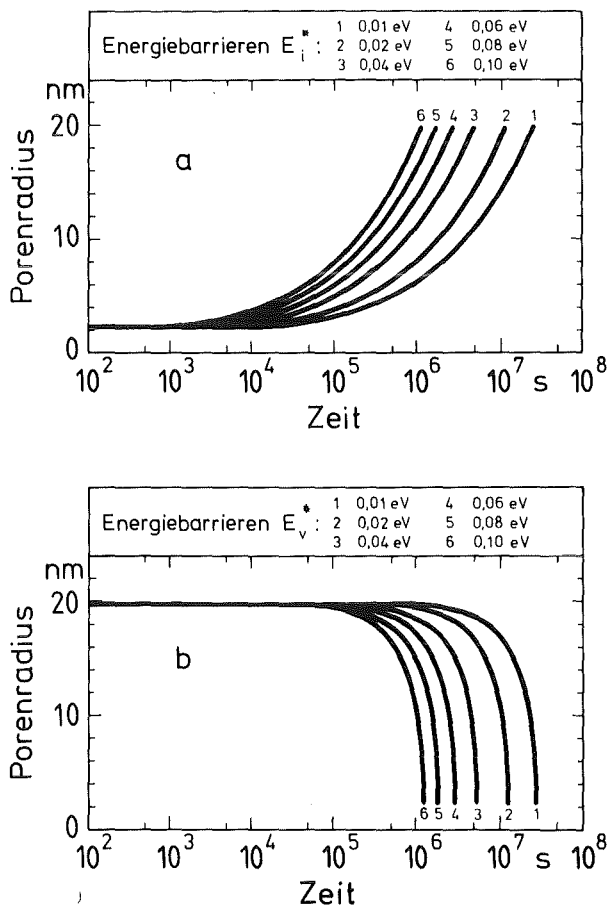


Abb. 2-9 Abhängigkeit der Porengröße von
a) Barrieren für Zwischengitteratome und
b) Barrieren für Leerstellen verschiedener Größe für $T=400^{\circ}\text{C}$ und $K=10^{-3}$ dpa/s (Fi-79)

Fikus und Johnson haben den Einfluß einer Oberflächenbarriere auf das Porenwachstum an einem einfachen Modell studiert (Fi-79). Das Modell beruht auf einer detaillierten Betrachtung der Defektstromdichten in der Nähe der Porenoberflächen. Die Autoren konnten zeigen, daß eine Energiebarriere für Leerstellen das Porenwachstum behindern und eine Energiebarriere für Zwischengitteratome das Wachstum beschleunigen kann. Die Abbildungen 2-9 stellen den Einfluß solcher Energiebarrieren auf das Porenwachstum dar.

Es ist zu erwarten, daß Segregationseffekte gerade bei solchen Legierungen auftreten, bei denen sich thermisch oder unter Bestrahlung Konzentrationsgradienten der einzelnen Komponenten in der Nähe der Probenoberfläche einstellen. Bekannte Beispiele sind Kupfer-Beryllium-Legierungen (Ba-79), (Kn-80) und (Kn-80a) (s. Abb. 2-4).

2.7 Gase

Im Kapitel 1.2 ist im Zusammenhang mit der Keimbildungstheorie schon einmal über den Einfluß von Gasen auf das Schwellen berichtet worden. Gasatome dienen zur Stabilisierung von Leerstellenagglomeraten oder sind Ausgangspunkte für Poren. Außerdem spielt der Gasdruck bei der Beschreibung der Poren als Quellen für Leerstellen eine Rolle, also bei Bilanz der Leerstellenströme an Poren.

Gasatome in einer Pore tragen dazu bei, daß sich die Oberflächenspannung und damit die thermische Emission von Leerstellen reduziert. Diesen Effekt beschreibt man mit Hilfe einer Randbedingung, d.h. man gibt die Konzentration der Leerstellen in der Umgebung einer Pore an.

$$c_v^{th}(r_c) = c_v^{th} \exp \left[\left(\frac{2}{r_c} - p \right) \Omega / kT \right] \quad (2.11)$$

Das entspricht Gleichung (1.30).

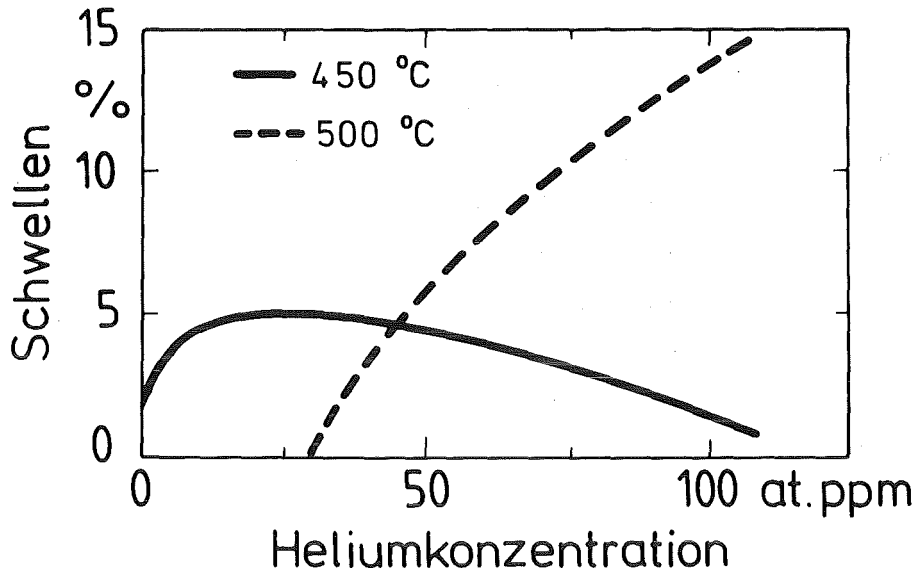


Abb. 2-10a Abhängigkeit des Schwellens von Kupfer von der Heliumkonzentration (G1-76)

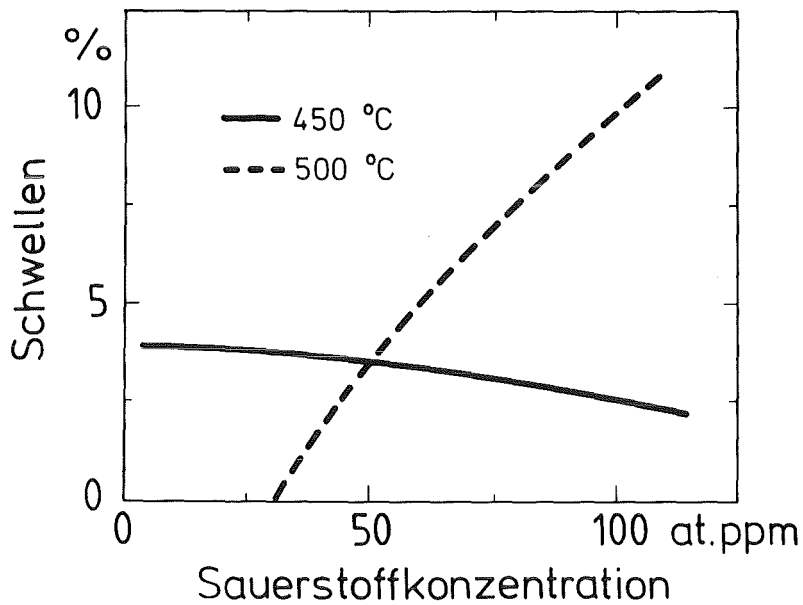


Abb. 2-10b Abhängigkeit des Schwellens von Kupfer von der Sauerstoffkonzentration (G1-76)

Glowinski und Fische haben den Einfluß von Gasen auf das Schwellen von Kupfer systematisch untersucht (Gl-76). Die Autoren konnten zeigen, daß in sehr gut entgasten Kupferproben bei der Bestrahlung mit 500keV-Kupferionen keine Porenbildung auftritt, während nicht entgaste Proben schon bald nach Beginn der Bestrahlungen Poren enthielten. Sie konnten auch eine systematische Abhängigkeit des Schwellens der Kupferproben vom Gehalt an Sauerstoff und Helium nachweisen; diese Abhängigkeiten sind in den Abbildungen 2-10 gezeigt.

K a p i t e l 3

Diffusion in festen Metallen

Aus der Theorie des Schwellens, die in den ersten beiden Kapiteln behandelt ist, geht die Bedeutung der Diffusionsvorgänge hervor. Es sind die Diffusionsgeschwindigkeiten der Gitterdefekte, die die Rekombinationsraten, die Diffusionsverluste und die Senkenstärken wesentlich beeinflussen. Deshalb liegt es auch nahe zu vermuten, daß mit einer Änderung der Diffusionsgeschwindigkeiten der Defekte auch das Schwellen beeinflußt werden kann.

Um die Möglichkeiten eines solchen Einflusses diskutieren zu können, ist es angebracht, die Diffusionsmechanismen in Metallen kennenzulernen. Quantitative Aussagen lassen sich aus der Theorie zur Diffusion gewinnen. Kenntnisse der Meßverfahren und der damit gewonnenen Ergebnisse sind notwendig, wenn man den Einfluß der Diffusion auf das Schwellen diskutieren will.

3.1 Diffusionskoeffizienten und Meßmethoden

Die Diffusionskoeffizienten D sind als phänomenologische Koeffizienten definiert, die den Fluß von Atomen oder Teilchen J pro Einheitsfläche mit dem Gradienten der Konzentration c verknüpfen. Die Verknüpfung beschreibt das erste Ficksche Gesetz:

$$\vec{J} = - D \vec{\nabla} c \quad (3.1)$$

Im Festkörper ist es schwierig, feste Konzentrationsgradienten einzustellen und den Fluß zu bestimmen. Deshalb greift man bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten auf das zweite Ficksche Gesetz zurück: Aus Gründen der Massenerhaltung ist die zeitliche Änderung

der Konzentration gleich der negativen Divergenz des Flusses.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (3.2)$$

Damit erhält man das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \cdot \vec{\nabla} c) \quad (3.3)$$

Bei homogenen Kristallen ist D ortsunabhängig. Deshalb wird aus (3.3)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c \quad (3.4)$$

Die Gleichung (3.4) wird gelöst; man erhält die Konzentration als Funktion des Ortes und der Zeit für verschiedene Randbedingungen (Cr-56). Auf Grund dieser unterschiedlichen Randbedingungen, die durch unterschiedliche Experimente bedingt sind, ergeben sich verschiedene Diffusionskoeffizienten.

3.1.1 Gemeinsame Diffusionskoeffizienten

Zuerst werden die gemeinsamen Diffusionskoeffizienten diskutiert, die man bei Untersuchungen der Diffusion in Substitutionsmischkristallen mit Hilfe von Anordnungen des sog. zweifach unendlichen Halbraums erhält. Dabei werden zwei zylinderförmige Proben verschiedener Zusammensetzung (c_0, c_2) stirnseitig verschweißt. Die Probenlänge ist so bemessen, daß während der Glühzeit der Diffusionsstrom die Probenenden nicht erreicht.

Ist der Diffusionskoeffizient über den ganzen Konzentrationsbereich konstant, so erhält man als exakte

Lösung von (3.4) in diesem Fall

$$\frac{c - c_2}{c_0 - c_2} = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.5)$$

Hierbei sind c_0 und c_2 die Ausgangskonzentrationen. Für den Fall der Diffusion eines Partners 2 in ein reines Metall wird $c_2 = 0$. Der Ausdruck $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ ist das Gaußsche Fehlerintegral.

Da sich gezeigt hat, daß der Diffusionskoeffizient in den meisten Fällen von der Konzentration abhängt, ist die Lösung (3.5) nicht mehr gültig. Trotzdem läßt sich der Diffusionskoeffizient mit Hilfe der Boltzmann-Matano-Methode streng ermitteln, wenn man Gleichung (3.6) anwendet (Ma-33).

$$D(c) = - \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c} \int_{c_0}^c x \, dc \quad (3.6)$$

Der Ursprung der Ortskoordinate liegt hierbei in der sog. Matanoebene, deren Lage so gewonnen wird, daß die von der c -Kurve abgegrenzten Flächen links und rechts dieser Ebene gleich groß werden. Die Matanoebene fällt in der Regel nicht mit der Schweißebene zusammen.

Da in Substitutionsmischkristallen notwendigerweise die Platzwechsel der O-Atome mit denen der 2-Atome gekoppelt sein müssen, liefert die Auswertung der experimentell gefundenen Konzentrations-Weg-Kurven nur einen einzigen gemeinsamen Diffusionskoeffizienten. Dieser ist unabhängig davon, ob c_0 oder c_2 als Konzentrationsmaß benutzt wird. Diesen gemeinsamen Diffusionskoeffizienten bezeichnet man mit \tilde{D} . Er wird Interdiffusionskoeffizient genannt. Es ist nicht gerechtfertigt anzunehmen, daß beiden Legierungspartnern der gleiche Diffusionskoeffizient \tilde{D} zuzuordnen ist.

3.1.2 Partielle Diffusionskoeffizienten

Es folgt nun die Beschreibung der partiellen Diffusionskoeffizienten, ohne die ein Verständnis der Diffusion der einzelnen Komponenten nicht möglich ist. Ihre Messung und ihre Begründung ermöglicht der Kirkendalleffekt (Sm-47). Heumann zeigt, daß für die partiellen Diffusionskoeffizienten gilt (He-76)

$$D_0 = \left[L_{00} \cdot \frac{kT}{c_0} - L_{02} \cdot \frac{kT}{c_2} \right] \cdot \phi \quad (3.7)$$

$$D_2 = \left[L_{22} \cdot \frac{kT}{c_2} - L_{02} \cdot \frac{kT}{c_0} \right] \cdot \phi \quad (3.8)$$

Die Größen c_0 und c_2 sind die Konzentrationen der Komponenten 0 und 2, der Faktor ϕ ist ein thermodynamischer Faktor. Er trägt der Bindungsenergie der Partneratome Rechnung. Bei starker Bindung ist $\phi > 1$. Abstoßung führt zu Werten $\phi < 1$. In idealer Lösung ist $\phi = 1$. Die Koeffizienten L sind Größen aus der empirischen Diffusionstheorie.

Die Gleichungen (3.7) und (3.8) weisen darauf hin, daß die partiellen Diffusionskoeffizienten im Allgemeinen konzentrationsabhängig sind. Darken konnte einen Zusammenhang zwischen den partiellen Diffusionskoeffizienten (D_0 , D_2) und dem Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} herstellen (Da-48).

$$\tilde{D} = D_0 x_2 + D_2 x_0 \quad (3.9)$$

Für die Verschiebung d der Schweißnaht auf Grund des Kirkendalleffekts gilt

$$(D_0 - D_2) \frac{dx_0}{dx} = \frac{d}{2t} \quad (3.10)$$

In diesen "Darken-Gleichungen" (3.9) und (3.10) sind x_0 und x_2 die Molenbrüche der Komponenten 0 und 2, x die Ortsgoordinate und t die Diffusionszeit. Die Gleichungen (3.9) und (3.10) sind allgemeingültig und unabhängig vom Diffusionsmechanismus. Sie erlauben die Bestimmung der partiellen Diffusionskoeffizienten für die Schweißebene.

Selbstdiffusionskoeffizienten und "Tracerdiffusionskoeffizienten" werden mit Hilfe der Dünnschichtmethode gemessen. Dabei wird ein geeignetes Isotop auf die Stirnfläche der zylindrischen Probe in Form einer sehr dünnen Schicht aufgebracht. Während der Glühung wandert das Isotop ins Probeninnere. Unter diesen Versuchsbedingungen wird das Konzentrationsprofil durch Gleichung (3.11), einer Lösung des 2. Fickschen Gesetzes, dargestellt.

$$c = \frac{A}{\sqrt{\pi D^* t}} \exp(-x^2 / 4 D^* t) \quad (3.11)$$

A ist eine Konstante. Benutzt man homogene Legierungen mit bestimmter Konzentration als Probenmaterial, so können durch Eindiffundieren eines "Tracers" von 0 und 2 die Diffusionskoeffizienten D_0^* und D_2^* ermittelt werden. Die Verknüpfung mit den partiellen Diffusionskoeffizienten liefert Gleichung (3.12).

$$D_0 = D_0^* \phi (1 - V_0) ; D_2 = D_2^* \phi (1 - V_2) \quad (3.12)$$

Die Korrekturen V_0 und V_2 wurden für bestimmte Voraussetzungen von Manning berechnet (Ma-67).

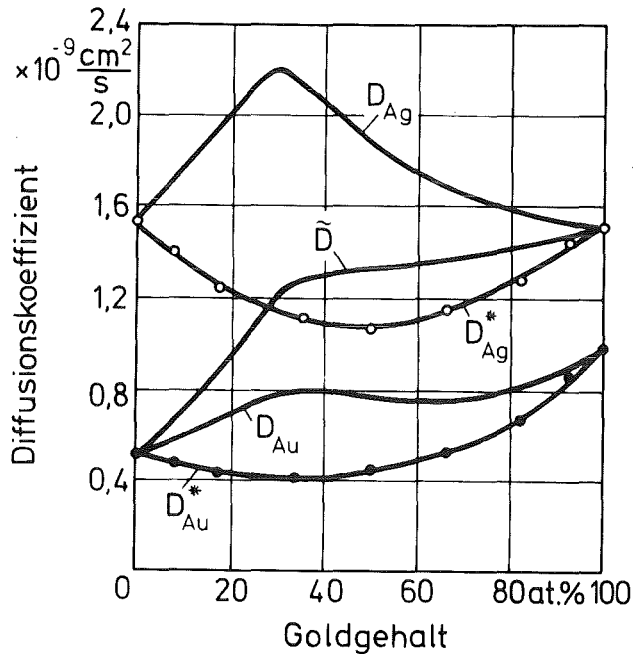


Abb. 3-1 Diffusionskoeffizienten im System Au-Ag bei 875°C (He-76)

Für das System Au-Ag sind die genannten Diffusionskoeffizienten \tilde{D} , D_{Au} , D_{Ag} , D_{Au}^* und D_{Ag}^* für 875°C in der Abbildung 3-1 dargestellt (He-76).

3.2 Einführung und Bedeutung von Korrelationseffekten

In diesem Kapitel soll beschrieben werden, wie sich Diffusionskoeffizienten von Metallen bei rein zufälliger Bewegung der Atome berechnen lassen und wie Korrelationen aufeinanderfolgender Bewegungen berücksichtigt werden. Die Beschreibung ist an (Pe-78) angelehnt.

Die Einsteinsche Beziehung für Diffusionskoeffizienten und das mittlere Entfernungsquadrat $\langle X^2 \rangle$ lautet:

$$D = \frac{1}{2t} \langle X^2 \rangle \quad (3.13)$$

Diese Gleichung gilt für die Diffusion in jede beliebige Richtung; Anisotropie hat keinen Einfluß. Für kubische Kristalle ist

$$\begin{aligned} \langle X^2 \rangle &= \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle \\ \langle R^2 \rangle &= \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle = 3 \langle X^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

Damit gilt

$$D = \frac{1}{6t} \langle R^2 \rangle \quad (3.15)$$

Laufen in der Zeit t insgesamt N Atomsprünge mit der jeweiligen Sprungweite r_i ab, dann erhält man

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle$$

Mit $|r_i| = r$ für alle i folgt

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= Nr^2 + 2r^2 \langle \cos \theta_{12} \rangle + 2r^2 \langle \cos \theta_{13} \rangle + \dots \\ &\quad + 2r^2 \langle \cos \theta_{23} \rangle + \dots \end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung, daß man im Mittel zwischen dem Sprung i und dem Sprung $(i+1)$ den Winkel θ_1 , zwischen dem Sprung i und dem Sprung $(i+2)$ den Winkel θ_2 usw., erhält, gilt:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= Nr^2 + 2Nr^2 \langle \cos \theta_1 \rangle + 2Nr^2 \langle \cos \theta_2 \rangle + \dots \\ &= Nr^2 [1 + 2 (\langle \cos \theta_1 \rangle + \langle \cos \theta_2 \rangle + \dots)] \end{aligned} \quad (3.16)$$

Ist die Atombewegung rein zufallsbedingt, dann sind alle Sprünge unabhängig voneinander und alle θ_i -Werte sind gleich wahrscheinlich. Die Mittelwerte $\langle \cos \theta_i \rangle$ verschwinden deshalb sämtlich.

$$\langle R^2 \rangle_{\text{zufall}} = Nr^2 \quad (3.17)$$

Die Zahl der Sprünge N ist gleich der Sprungfrequenz w multipliziert mit der Diffusionszeit t

$$N = w \cdot t \quad (3.18)$$

Deshalb ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Sprungfrequenz und Diffusionskoeffizienten bei zufallsbedingter Bewegung in kubischen Kristallen

$$D = \frac{1}{6t} \langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} w r^2 \quad (3.19)$$

Wenn die Richtung eines Atomsprungs jedoch von der Richtung des vorhergehenden Sprungs abhängt, verschwinden nicht alle $\langle \cos \theta_i \rangle$ -Werte. An dieser Stelle wird der Korrelationskoeffizient f eingeführt.

$$f = 1 + 2 (\langle \cos \theta_1 \rangle + \langle \cos \theta_2 \rangle + \dots) \quad (3.20)$$

Dieser führt zu einer Korrektur des Ausdrucks für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{1}{6} f w r^2 \quad (3.21)$$

Sobald für den Diffusionsprozeß ein Defekt notwendig ist, treten Korrelationseffekte auf. Für die Diffusion in Kupfer ist sicher, daß die Diffusion über den Leerstellenmechanismus abläuft. Wenn ein Atom sich im Gitter bewegt hat, befindet es sich in der Nachbarschaft einer Leerstelle, so daß eben diese Leerstelle dem Atom wieder zu einem Sprung in die umgekehrte Richtung zur Verfügung steht. Während die Sprungrichtung der Leerstelle zufallsbedingt ist, springt das betrachtete Atom mit größerer Wahrscheinlichkeit auf seinen alten Gitterplatz zurück und $\langle \cos \theta_1 \rangle$ wird negativ. Nach diesem Rücksprung befindet sich die Leerstelle noch immer in der Nachbarschaft des Atoms, so daß ein erneuter Hinsprung wahrscheinlicher ist als eine sonstige Bewegung. Deshalb ist $\langle \cos \theta_2 \rangle > 0$ aber betraglich wahrscheinlich kleiner als $\langle \cos \theta_1 \rangle$.

Insgesamt wird $\sum_i \langle \cos \theta_i \rangle$ negativ und es gilt

$$0 \leq f \leq 1 \quad (3.22)$$

Le Claire und Lidiard konnten zeigen, daß in kubischen Kristallen die verschiedenen $\langle \cos \theta_i \rangle$ untereinander in Beziehung stehen (Cl-78).

$$\langle \cos \theta_i \rangle = \langle \cos \theta_j \rangle^i \quad (3.23)$$

Damit ergibt sich für Gleichung (3.25)

$$f_{1v} = \frac{1 + \langle \cos \theta_i \rangle}{1 - \langle \cos \theta_i \rangle} \quad (3.24)$$

Voraussetzung ist, daß alle Sprünge vom gleichen Typ sind, d.h. die gleiche Sprungweite r und die gleiche Korrelation mit den nachfolgenden Sprüngen haben. Meistens benutzt man heute $f = 0.72722$ für krz- und $f = 0.78146$ für kfz-Gitter mit dem Leerstellenmechanismus der Diffusion.

Wenn nur eine Sprungfrequenz verwendet wird, ist f eine numerische Konstante, die nur vom Diffusionsmechanismus und von der Kristallstruktur abhängt. Gehen mehrere Sprungfrequenzen in die Rechnung ein (Legierungen), wird f eine Funktion von Sprungfrequenzverhältnissen und möglicherweise der Temperatur.

3.3 Diffusionsmechanismen

Es ist heute allgemein akzeptiert, daß die Selbstdiffusion in den meisten kubisch flächenzentrierten und in vielen kubisch raumzentrierten Metallen über den Leerstellenmechanismus abläuft. Derselbe Mechanismus wirkt beim Transport von substitutionell gelösten Fremdatomen in diesen Metallen (Pe-68). Bei geringen Konzentrationen

der Fremdelemente in solchen Systemen unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten der Fremdelemente selten um mehr als einen Faktor 10 bis 20 vom Selbstdiffusionskoeffizienten.

Im Gegensatz zu reinen Substitutionsmischkristallen zeigen Legierungen, in denen Fremdatome wenigstens zum Teil auch auf Zwischengitterplätzen sitzen, ein anderes Diffusionsverhalten. Die Diffusionskoeffizienten dieser Fremdelemente können mehrere Größenordnungen größer sein als die Selbstdiffusionskoeffizienten. Bekannte Beispiele für diese anomal schnelle Diffusion sind verschiedene Bleisysteme (s. Abb. 4-1).

In allen Fällen wird die Temperaturabhängigkeit der Diffusion mit Hilfe einer Arrheniusbeziehung dargestellt.

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (3.25)$$

Q ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion und hängt vom Mechanismus ab.

3.3.1 Leerstellenmechanismus

Wegen der hohen Dichte der Reinmetalle muß unter normalen Bedingungen eine Diffusion über Zwischengitterplätze ausgeschlossen werden, da auf solchen Plätzen sitzende Metallatome eine ungewöhnlich hohe Verspannung des Gitters hervorrufen würden. Ein Austausch zweier Atome oder ein Ringtausch mehrerer Atome wurde in keinem Material beobachtet.

Die Diffusion läßt sich jedoch mit Hilfe von Leerstellen erklären, die aus thermodynamischen Gründen im Metall vorhanden sind. Für jede Temperatur liegt im Metall eine gewisse Gleichgewichtskonzentration an

Leerstellen vor, die experimentell meßbar ist.

$$C_V^{th} = \exp(-G_V^f/kT) = \exp(S_V^f/k) \cdot \exp(-E_V^f/kT) \quad (3.26)$$

G_V^f bedeutet die freie Energie zur Erzeugung einer Leerstelle; entsprechend sind S_V^f und E_V^f die Bildungs-entropie bzw. die Bildungsenthalpie. Die thermische Leerstellenkonzentration steigt also exponentiell mit der Temperatur an. Bei den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, daß die diffundierenden Atome substitutionell gelöst sind. Es kann sich dabei um Traceratome zur Messung der Selbstdiffusion oder um Fremdatome handeln. Diese Atome bewegen sich von einem Gitterplatz zum andern nur über Platztausch mit benachbarten Leerstellen. Der Diffusionsprozeß kann von Fremdatomen nur über eine lokale Modifikation der Austauschfrequenzen von Atomen und Leerstellen verändert werden. Ein Modell dieser Vorstellungen ist in der Abbildung 3-2 gezeigt.

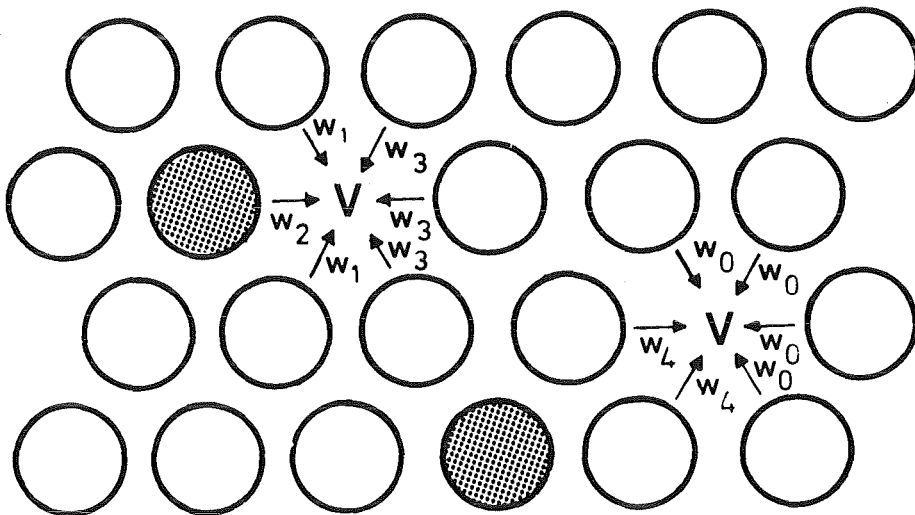


Abb. 3-2 Modell zum Leerstellenmechanismus der Diffusion. Es zeigt die (111)-Ebene eines kfz-Gitters mit Sprungfrequenzen von Atomen zu assoziierten und freien Leerstellen (Wa-75).

Zwischen assoziierten und freien Leerstellen herrscht ein dynamisches Gleichgewicht. Deshalb besteht eine Verknüpfung der Frequenzen w_3 und w_4

$$w_4 / w_3 = \exp(-E^b / kT) \quad (3.27)$$

Hierin ist E^b die Bindungsenergie eines Fremdatom-Leerstellen-Paares.

Die bestimmenden Faktoren für eine schnellere Diffusion von Fremdatomen im Wirtsgitter mit dem Leerstellenmechanismus sind die Bindungsenergie zwischen Fremdatomen und Leerstellen, die Sprungfrequenzen der Fremdatome in die Leerstellen und die Korrelation dieser Sprünge. Die Bindungsenergie hängt gewöhnlich davon ab, welche Elektronegativität das Fremdatom im Vergleich zum Matrixatom besitzt. Die Leerstelle scheint im Gitter negativ geladen und zieht Fremdatome an, wenn deren Elektronegativität kleiner ist als die der Matrixatome. Im umgekehrten Fall werden Fremdatome abgestoßen. Mechanische Spannungen auf Grund unterschiedlicher Größen der Fremd- und Matrixatome scheinen auch eine Rolle zu spielen, sind jedoch weniger bestimmend als die Coulombeffekte (Wa-75).

Die Korrelation einzelner Sprünge wird durch die Verhältnisse der Sprungfrequenzen von Fremd- und Matrixatomen in der Nachbarschaft von Leerstellen bestimmt. Das bedeutet, daß zwei der oben genannten Faktoren stark von den Potentialbarrieren bestimmt werden, die springende Atome überwinden müssen. Die Abbildung 3-3 zeigt Potentialbarrieren für Gitter- und Fremdatome systematisch.

Nach diesen Betrachtungen ergeben sich die Diffusionskoeffizienten für Fremddiffusion D_2 und für Selbstdiffusion D_0 bei geringen Konzentrationen von Fremdatomen

$$D_2 = \frac{1}{6} a^2 f_2 W_2 Z \exp [-(E_v^f + E^b)/kT] \quad (3.28)$$

$$D_0 = \frac{1}{6} a^2 f_0 W_0 Z \exp [-E_v^f/kT] \quad (3.29)$$

Hierin bedeuten a die Sprungweite, f_0 und f_2 die Korrelationskoeffizienten, w die Sprungfrequenzen, E_v^f die Leerstellenbildungsenergie und Z die Koordinationszahl.

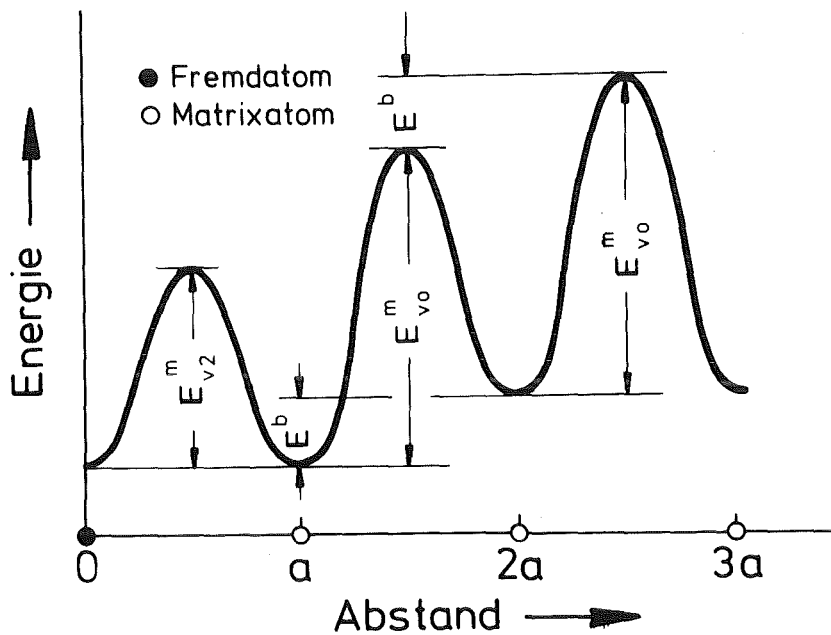


Abb. 3-3 Potentialbarrieren für Leerstellen in der Nähe von Fremdatomen.

3.3.2 Zwischengittermechanismen

Es ist zwischen zwei prinzipiell verschiedenen Konfigurationen zu unterscheiden, über die eine Zwischengitterdiffusion ablaufen kann. Einmal hat das Zwischengitteratom im Mittel gleiche Abstände zu sämtlichen benachbarten Matrixatomen. Dieser konventionelle Fall ist in der Abbildung 3-4 dargestellt.

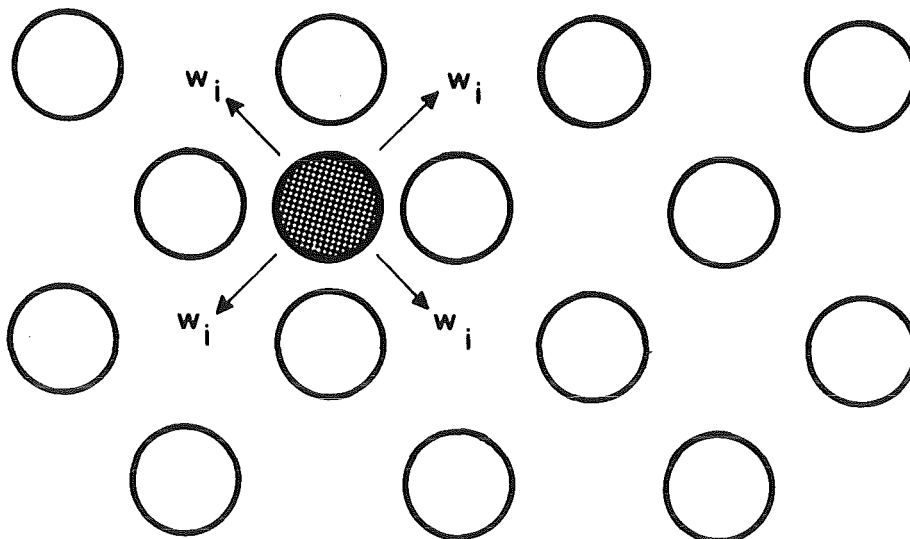


Abb. 3-4 Modell für interstitielle Diffusion (konventioneller Fall) (Wa-75)

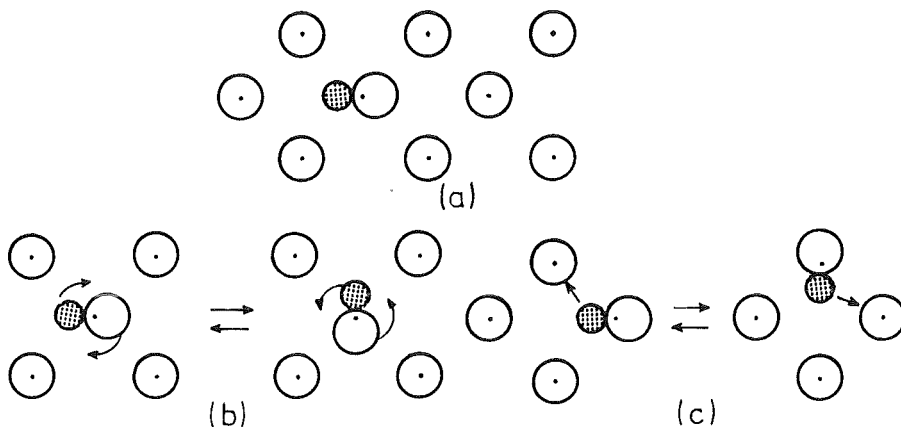


Abb. 3-5 Hantelmechanismus bei der interstitiellen Diffusion (Wa-75)

In der zweiten Konfiguration bilden sich Paare von Atomen auf einem normalen Gitterplatz. Diese können sein:

1. Matrixatompaare
2. Matrixatom-Fremdatom-Paare (gemischte Paare) oder
3. Fremdatom-Fremdatom-Paare

In der Literatur spricht man heute meistens von Hanteln. Dieses Modell ist in der Abbildung 3-5a dargestellt.

Wie aus Abb. 3-4 hervorgeht, benötigt man zur Beschreibung des konventionellen Falls eine Sprungfrequenz w_i . Die Sprünge sind unkorreliert, weil mit großer Wahrscheinlichkeit alle benachbarten Z_i Zwischengitterplätze frei sind ($f=1.0$). Der Diffusionskoeffizient ist demnach

$$D_i = \frac{1}{6} a^2 w_i \quad (3.30)$$

Beim Hantelmechanismus sind die geometrischen Verhältnisse relativ kompliziert. Da bei der reinen Matrixatomhantel ein Atom auf dem Gitterplatz zurückbleibt, wenn sich die Hantel bewegt, ergibt sich eine Diffusion wie im konventionellen Fall. Eine Fremdatom-Fremdatom-Hantel führt zur Fortbewegung einen Austausch mit Nachbaratomen durch.

Gemischte Hanteln können über eine Art Leerstellenmechanismus diffundieren oder aber durch eine Kombination von Translation (w_t) und Rotation (w_r) wandern, wie dies in der Abbildung 3-5b,c dargestellt ist.

3.3.3 Zwischengitteratom-Leerstellen-Paare

Dieser Mechanismus wurde von Miller eingeführt, um einen Austausch von Fremd- und Selbstatomen zu erklären, ohne den direkten Austausch zu benutzen (Mi-69). In Abbildung 3-6 ist dieser Mechanismus schematisch dargestellt.

Die Paare entstehen mit der Frequenz v_1 , annihilieren mit der Frequenz v_2 , dissoziieren durch interstitielle Sprünge k_1 und substitutionelle Sprünge w_1 , assoziieren

durch substitutionelle Sprünge w_3 und bleiben assoziiert bei interstitiellen Sprüngen k_2 und substitutionellen Sprüngen w_2 .

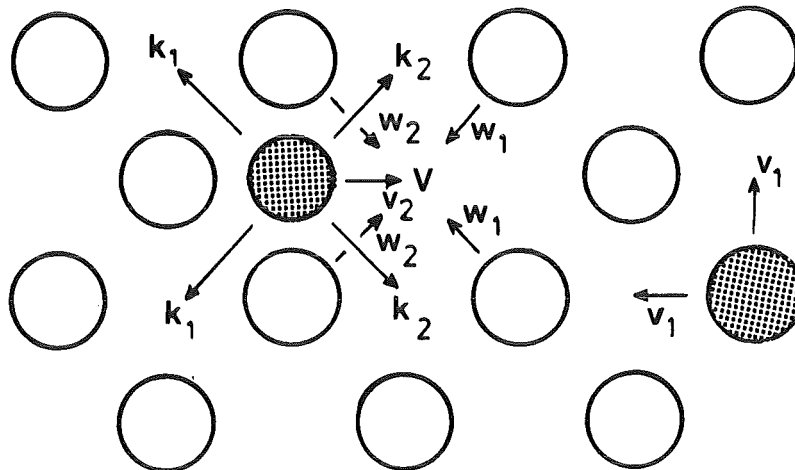


Abb. 3-6 Modell für die Diffusion über Zwischen-gitteratom-Leerstellen-Paare (Wa-75)

Um eine Gleichgewichtskonzentration an Paaren zu erhalten, gibt es Beziehungen zwischen v_1 und v_2 und zwischen k_1 , w_1 und w_3 ; d.h. es gibt fünf unabhängige Frequenzen in diesem Modell.

Für den Fall, daß k_2 viel größer ist als alle anderen Frequenzen, wandert das Fremdatom lange Zeit um die Leerstelle herum, ohne zu rekombinieren. Bei einem Sprung w_2 eines Matrixatoms setzt das Fremdatom seine Bewegung um die Leerstelle fort. Da die meisten Sprünge vom Typ k_2 sind, was keine effektive Diffusion bewirkt, sollte man erwarten, daß gilt

$$f_s \approx 0 \quad (3,31)$$

und die Diffusion durch w_2 bestimmt ist.

3.4 Einfluß der Strahlung auf die Diffusion

Da bei der Bestrahlung Gitterfehler produziert werden (s. Kap. 1.1.1), d.h. da die Konzentration der Gitter-

fehler dann wesentlich höher ist als im thermischen Gleichgewicht, werden vorhandene Diffusionskanäle verstärkt und neue entstehen.

Die Wahrscheinlichkeit für ein Atom, einen Defekt zu einer möglichen Bewegung in seiner Nachbarschaft zu haben, ist gegeben durch die Konzentration C dieser Defekte und die Anzahl der nächsten Nachbarn. Außerdem geht die Anziehung oder Abstoßung von Defekten und bestimmten Atomen in den Diffusionskoeffizienten ein, was durch den Korrelationskoeffizienten berücksichtigt wird. Der Diffusionskoeffizient D_0 für ein bestimmtes Gitteratom ergibt sich somit als Superposition aus Beiträgen verschiedener Diffusionskanäle (Si-78).

$$D_0 = f_v D_v C_v + f_{2v} D_{2v} C_{2v} + f_i D_i C_i \quad (3.32)$$

D_v , D_{2v} und D_i sind die Beweglichkeiten (Diffusionskoeffizienten) von Leerstellen, Doppelleerstellen und Zwischengitteratomen.

Der Normalfall der thermischen Diffusion in Metallen über den Leerstellenmechanismus ist hierin enthalten. Die Leerstellenkonzentration C_v^{th} ist in diesem Fall durch (3.26) gegeben. Die Beweglichkeit der Leerstellen ergibt sich aus der Sprungfrequenz

$$w_v = \nu \exp(-E_v^m / kT) \quad (3.33)$$

und dem Gitterparameter a

$$D_v = \frac{1}{6} a^2 w_v \quad (3.34)$$

E_v^m ist die Bewegungsenergie der Leerstellen, ν ist die Debye-Frequenz der Gitteratome. Das Produkt dieser Größen liefert den Diffusionskoeffizienten D_0 im thermischen Gleichgewicht

$$D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 f_0 \nu \exp(-E_v^m/kT) \cdot 2 \cdot \exp(-E_v^f/kT) \quad (3.35)$$

Ähnliche Ausdrücke ergeben sich für die anderen Diffusionskanäle. Da jedoch die Aktivierungsenergien ($E^f + E^m$) für die anderen Defekte durchweg größer sind als für Leerstellen, spielen diese Defekte bei der thermischen Diffusion keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

Gleichung (3.32) zeigt zwei Aspekte, wie die Diffusion D_0 durch Bestrahlung vergrößert werden kann:

1. durch Anwachsen der Konzentration der Defekte, die im thermischen Gleichgewicht die Diffusion bewirken
2. durch die Öffnung neuer Diffusionskanäle über Defektarten, die im thermischen Gleichgewicht nicht vorhanden sind.

Um den Effekt neuer Diffusionskanäle abzuschätzen, soll angenommen werden, daß durch die Bestrahlung eines reinen Metalls die Zwischengitteratomkonzentration C_i und die Leerstellenkonzentration C_v entstehen.

Der Diffusionskoeffizient setzt sich dann zusammen aus einem Anteil, der durch die Leerstellen verursacht wird, und einem Anteil, der durch die

$$D_{0v} = f_v D_v C_v \quad (3.36)$$

Zwischengitteratome hinzukommt.

$$D_{0i} = f_i D_i C_i \quad (3.37)$$

Eine Beispielrechnung für reines Kupfer ist in der Abbildung 3-7 dargestellt. Zur Berechnung der Defektkonzentrationen werden die Gleichungen (1.5) und (1.6) benutzt

mit der Defektproduktionsrate $K_i = K_v = K_o$. Zu der daraus errechneten Leerstellenkonzentration wird die thermisch bedingte addiert. Die Defektbeweglichkeiten ergeben sich entsprechend (3.25) aus

$$D_{i,v} = A_{i,v} \cdot \exp(-E_{i,v}^m / kT) \quad (3.38)$$

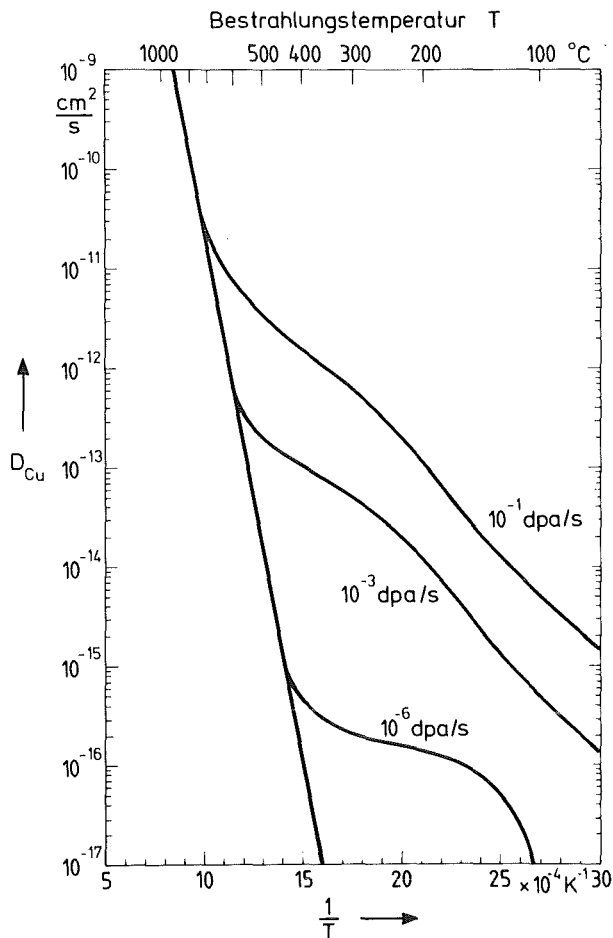


Abb. 3-7 Bestrahlungsstimulierte Diffusion in reinem Kupfer

Von den genannten Effekten muß die Beschleunigung der Diffusion durch direkte Stöße von Projektilen oder Sekundärteilchen mit Gitteratomen unterschieden werden. Diesen Effekt nennt man "bestrahlungsinduzierte Diffusion" im Gegensatz zur "bestrahlungsstimulierten Diffusion", wie sie im vorangegangenen Text beschrieben wurde. Diese Unterscheidung kann man bei Neutronenbestrahlung experimentell überhaupt nicht, bei Bestrahlung mit geladenen Teilchen nur sehr schwer durchführen.

K a p i t e l 4

Diffusionskoeffizienten der Komponenten einer Legierung

Empirische Untersuchungen der Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten von Legierungen zeigen erhebliche Unterschiede für verschiedene Elemente in der gleichen Matrix und für verschiedene Matrizen. Allerdings läßt sich ein Zusammenhang zwischen Fremddiffusion und Matrixdiffusion herstellen. Bisher wurden verschiedene Versuche unternommen, die Erkenntnisse auf grundlegende Unterschiede der Atome (Atomradien, Zahl der Valenzelektronen) zurückzuführen. Sie haben jedoch zu keinem experimentell verwertbaren Ergebnis geführt (Fr-75), (Be-75). Man ermittelt experimentell Aktivierungsenergien Q , deren Interpretation davon abhängt, welchen Diffusionsmechanismus man zu Grunde legen muß.

4.1 Diffusionskoeffizienten bei der Diffusion über den Leerstellenmechanismus

Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten der Komponenten lassen sich durch geänderte Sprungfrequenzen der Leerstellen in der Nähe von Fremdatomen erklären. Damit gekoppelt ist eine Änderung der Korrelationskoeffizienten gegenüber Reinstmetallen.

Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 und Fremddiffusionskoeffizienten D_2 in sehr verdünnten Legierungen (Tracerexperimente) lassen sich für reine Leerstellendiffusion meistens in einfachen Arrhenius-Beziehungen angeben.

$$D_0 = A_0 \exp(-Q_0/kT) \quad (4.1)$$

$$D_2 = A_2 \exp(-Q_2/kT) \quad (4.2)$$

Hierin sind Q_0 und Q_2 die Aktivierungsenergien und A_0 und A_2 Vorfaktoren. Diese Größen lassen sich experimentell bestimmen.

4.1.1 Selbstdiffusion

Unter Selbstdiffusion wird die Diffusion in reinem Metall oder die Diffusion der Matrixatome in Legierungen verstanden. In sehr verdünnten Lösungen ist

$$D_0 = \frac{1}{6} Z f_0 a^2 w_0 \exp(-G_V^f / kT) \quad (4.3)$$

wobei die Exponentialfunktion die Leerstellenkonzentration angibt. Die Bewegungsenergie E_V^m ist in w_0 enthalten

$$w_0 = \nu \exp(-E_V^m / kT) \quad (4.4)$$

Hier ist ν eine Schwingungsfrequenz der Gitteratome in der Größenordnung der Debye-Frequenz.

Fremdatome können die Sprungfrequenzen der Leerstellen in ihrer Umgebung stark beeinflussen, so daß sich auch eine Auswirkung auf die Selbstdiffusion ergibt.

$$D_0(x_2) = D_0(0) (1 + b_1 x_2 + b_2 x_2^2 + \dots) \quad (4.5)$$

Mit x_2 wird die Konzentration der substitutionell gelösten Fremdatome bezeichnet. $D_0(0)$ ist D_0 aus (4.3) und b_1 sind Verstärkungsfaktoren. Der Faktor b_1 berücksichtigt den Einfluß isolierter Fremdatome auf die Sprungfrequenzen der Matrixatome. Durch Abzählen der möglichen Sprungtypen für ein Matrixatom kann man b_1 berechnen (Cl-78).

$$b_1 = -18 + \left(4 \frac{w_1 \chi_1}{w_0 f_0} + 14 \frac{w_3 \chi_2}{w_0 f_0} \right) \exp(-\Delta G / kT) \quad (4.6)$$

Die Exponentialfunktion trägt der geänderten Leerstellenkonzentration in der Nähe der Fremdatome Rechnung. Die Sprungfrequenz w_2 der Fremdatome geht in den Verstärkungsfaktor b_1 nur über die partiellen Korrelationsfaktoren

χ_1 und χ_2 ein, die von Howard und Manning berechnet wurden (Ho-67).

Der Verstärkungsfaktor b_2 berücksichtigt die Auswirkung von Fremdelementpaaren; er soll hier nicht weiter diskutiert werden (Bo-72).

4.1.2 Fremddiffusion

Entsprechend der Gleichung (4.3) läßt sich auch für die Fremddiffusion D_2 ein Zusammenhang zwischen der Sprungfrequenz w_2 , dem Korrelationskoeffizienten f_2 und der Konzentration der Leerstellen in der Umgebung eines Fremdatoms herstellen.

$$D_2 = \frac{1}{6} z f_2 a^2 w_2 \exp [-(G_V^f + 4G) / kT] \quad (4.7)$$

Für einfache Fälle, zu denen die Leerstellendiffusion in isotropen Kristallen gehört, hat f_2 die Form (Ma-78d), (Cl-78).

$$f_2 = \frac{u}{2w_2 + u} \quad (4.8)$$

Hierin ist u eine Funktion aller Sprungfrequenzen der Matrixatome. Für kfz-Gitter ist

$$u = 2w_1 + w_3 F\left(\frac{w_4}{w_0}\right) \quad (4.9)$$

mit (Wa-75)

$$F(X) = 7 - \frac{10X^4 + 180.5X^3 + 927X^2 + 1341}{2X^4 + 40.2X^3 + 254X^2 + 597X + 435} \quad (4.10)$$

$$F(X) = \begin{cases} 2.0 \\ 5.15 \\ 7.0 \end{cases} \text{ für } X = \begin{cases} \infty \\ 1 \\ 0 \end{cases} \text{ mit } X = w_4/w_0$$

Wenn w_2 groß ist gegenüber u , wird f_2 klein. Das bedeutet, daß auf einen w_2 -Sprung mit großer Wahrscheinlichkeit ein zweiter Sprung in die umgekehrte Richtung erfolgt.

Für $w_2 \ll u$ wird f_2 etwa gleich 1. Die Leerstelle führt in diesem Fall viele Platzwechsel mit Gitteratomen durch, bevor sie einen Fremdatomsprung bewirkt. Die Fremdatomsprünge sind deshalb fast unkorreliert.

Auch für die Fremddiffusion ergibt sich eine Abhängigkeit von der Konzentration des Fremdelements, die entsprechend (4.5) dargestellt wird.

$$D_2(x_2) = D_2(0) (1 + B_1 x_2 + B_2 x_2^2 + \dots) \quad (4.11)$$

Dabei wird der konzentrationsunabhängige Term von der Diffusion isolierter Fremdatome verursacht, während der in der Konzentration lineare Term mit B_1 Fremdatompaare berücksichtigt, die so eng benachbart sind, daß ihre Sprungfrequenz von w_2 verschieden ist.

Unter der Voraussetzung, daß die Bindungsenergie verschwindet, ergibt sich für B_1 ein Zusammenhang mit der Bindungsenergie zwischen Fremdatom und Leerstelle ΔG (Cl-78).

$$B_1 = 18 [\exp(-\Delta G / kT) - 1] \quad (4.12)$$

Rechnungen für B_2 gibt es bisher nicht.

4.1.3 Zusammenhänge

Aus der Definition der Aktivierungsenergien (4.1),

(4.2)

$$Q = k \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \quad (4.13)$$

und aus den Diffusionskoeffizienten nach (4.3) und (4.7) findet man

$$\Delta Q = Q_0 - Q_2 = \Delta E_V^m + E^b - c \quad (4.14)$$

mit $\Delta E_V^m = E_{V0}^m - E_{V2}^m$, $E^b = \Delta G$, $c = k(\partial \ln f / \partial (1/T))$.

Der Koeffizient f_0 ist konstant, während f_2 über die Sprungfrequenzen von der Temperatur abhängt. Da c im Allgemeinen numerisch kleiner ist als $\Delta E_V^m + E^b$, drückt (4.14) aus, daß Fremdatome, die Leerstellen anziehen ($E^b < 0$) und mit diesen schneller Plätze tauschen als Matrixatome ($\Delta E_V^m < 0$), negative Werte für Q liefern. Solche Atome diffundieren sehr wahrscheinlich schneller als Matrixatome. Von der schnellen Diffusion auf ein negatives Q zu schließen, ist nicht erlaubt, da dies auch andere Ursachen (andere Diffusionsmechanismen) haben kann.

Es soll nun ein Zusammenhang zwischen dem Verstärkungsfaktor b_1 für Selbstdiffusion (4.5) und dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D_0 und D_2 (4.3), (4.7) hergestellt werden. Dieses Verhältnis ist

$$\frac{D_2}{D_0} = \frac{f_2 w_2}{f_0 w_0} \exp(-\Delta G / kT) \quad (4.15)$$

Für die Exponentialfunktion in (4.6) kann man also einen Ausdruck nach (4.15) einsetzen. Löst man (4.8) mit (4.9) nach w_2 auf

$$w_2 = \frac{2w_1 + w_3 F}{2} \cdot \left(\frac{1-f_2}{f_2} \right) \quad (4.16)$$

und setzt in (4.5) ein, so ergibt sich im Gegensatz zu (C1-78)

$$b_1 = -18 + \frac{D_2}{D_0} \frac{4f_0}{1-f_2} \left\{ \frac{4 \left(\frac{w_1}{w_3} \right) \chi_1 + 14 \chi_2}{4 \left(\frac{w_1}{w_3} \right) f_0 + 2f_0 F} \right\} \quad (4.17)$$

Für kleine Störungen wird $\chi_1 \approx \chi_2 \approx f_0$, $F \approx 5$, d.h. der Ausdruck in der Klammer ist von der Größenordnung 1. Je größer also D_2 im Vergleich zu D_0 ist, um so wahrscheinlicher wird es, daß b_1 positiv wird. Daraus ist zu schließen, daß schnell diffundierende Fremdatome die Selbstdiffusion verstärken können (C1-78).

Experimentell beobachtet man Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten in der Nähe der Schmelzpunkte mit Maximal-

werten $D_2/D_0 \approx 10$. Für b_1 kann man leicht eine untere Abschätzung erhalten, wenn man voraussetzt, daß $w_1/w_3 \rightarrow \infty$ und $f_2 \rightarrow 0$. Das ist dann der Fall, wenn Leerstellen fast permanent an Fremdatomen festhängen und mit ihnen extrem schnell die Plätze tauschen. Dann ist

$$b_1 = -18 + 4 \chi_1 \frac{D_2}{D_0} \quad (4.18)$$

$$b_1 = -18 + 1.945 \frac{D_2}{D_0} \quad (4.19)$$

wenn $\chi_1 = 0.486$ gesetzt wird (Ho-67).

4.2 Diffusionskoeffizienten bei Diffusion über den Zwischengittermechanismus

Es gibt einige Systeme verdünnter Legierungen, in denen die Fremdatome wesentlich schneller diffundieren als die Matrixatome. D_2 ist dann um mehrere Größenordnungen größer als D_0 . Zu solchen Systemen zählen einige Bleilegierungen. In der Abbildung 4-1 sind die Arrhenius-Darstellungen der Diffusionskoeffizienten verschiedener Fremdelemente in Blei gezeigt.

Einige Elemente, wie z.B. Na, Sn, Tl, diffundieren normal, d.h. D_0 und D_2 sind von der gleichen Größenordnung. Dann gibt es eine Gruppe von Elementen, die sehr schnell in Pb diffundieren. Dazu gehören Cu, Pd, Au, Ni, Zn und Ag. Die Gruppe mit Cd und Hg nimmt eine Mittelstellung ein. In der Tabelle 4.1 sind Systeme zusammengestellt, bei denen eine schnelle Diffusion beobachtet wird.

Es ist heute recht gut abgesichert, daß diese anomal schnelle Diffusion nicht mit einem Leerstellenmechanismus erklärt werden kann. So wird z.B. der nach (4.19) zu erwartende Verstärkungsfaktor weit unterschritten. Für Ag und Au in Pb ist der experimentell gemessene Wert von b_1 nur einige Prozent des Minimalwerts nach (4.19).

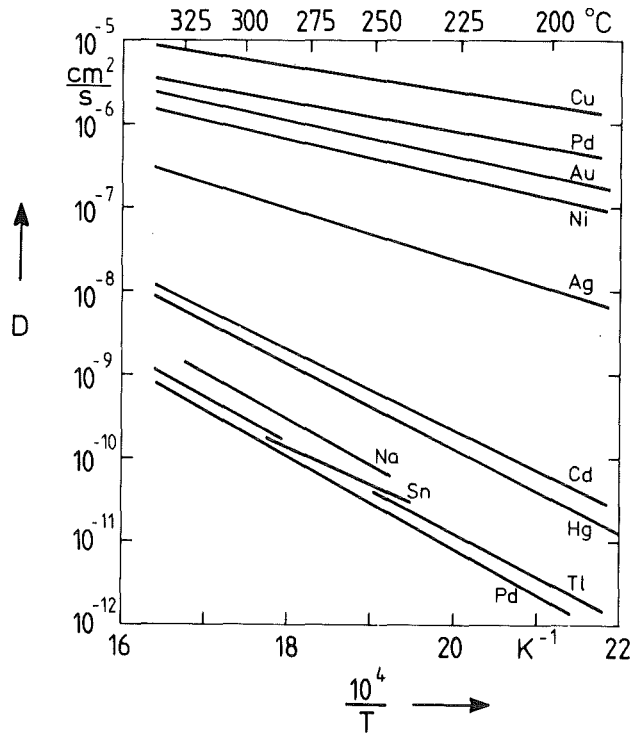


Abb. 4-1 Diffusionskoeffizienten verschiedener Fremdelemente in Blei (Wa-75)

Tab. 4.1. Systeme mit "anomaler" Fremddiffusion; linksstehende Fremdelemente diffundieren anomal schnell in rechtsstehenden Matrizen; die Diffusionskoeffizienten wachsen in Pfeilrichtung

Fremdelement	Matrix
(1) Cu, Au, Ag Be, Zn Cd, Hg (niedrige Valenz)	(1) Pb, Sn, Tl, In (hohe Valenz)
(2) Ni, Co, Fe, Cr Pd Mn Übergangsmetalle	(2) Ti, Zr, Hf, Nb, La, Ce Pr, Nd, U, Pu d-Übergangselemente Lanthaniden, Aktiniden
(1), (2)	(3) Li, Na, K elektropositive Alkalimetalle

D_2
←

Die momentane Hypothese lautet: Schnelldiffundierende Fremdelemente lösen sich zumindest partiell interstitiell. Die Diffusion läuft über eine Art Zwischengittermechanismus.

Sind x_2 die Konzentration des Fremdelements, x_i der interstitielle Anteil und x_s der substitutionelle Anteil des Fremdelements mit

$$x_2 = x_i + x_s \quad (4.20)$$

dann ist der Diffusionskoeffizient dieses Fremdelements in einer entsprechenden Matrix

$$D_2 = \frac{x_i}{x_i + x_s} D_i + \frac{x_s}{x_i + x_s} D_s \quad (4.21)$$

Da D_i im Gegensatz zu D_s keine Defektkonzentration mehr enthält, ist zu erwarten, daß $D_i \gg D_s$ und daß D_2 selbst bei geringen Konzentrationen x_i von der Zwischengitterdiffusion beherrscht wird.

4.3 Bestrahlungsstimulierte Diffusion

Um die Frage zu beantworten, ob bei der Bestrahlung einer Legierung die Komponenten unterschiedliches Diffusionsverhalten zeigen, sind die Einflüsse der einzelnen Diffusionskanäle zu diskutieren. Diese Kanäle wurden in Kapitel 3.4 beschrieben.

Bei der folgenden Betrachtung wird von einer binären Legierung mit den Komponenten 0 und 2 ausgegangen. Die Molenbrüche der Komponenten seien x_0 und x_2 . Es sei vorausgesetzt, daß die Anzahl der verlagerten Atome ihrer Konzentration entspricht. Ist K_0 die Schädigungsrate, dann ist die Produktionsrate

$$K_{i0} = K_0 x_0 \quad (4.22)$$

für Zwischengitteratome der Komponente 0 und

$$K_{i2} = K_0 x_2 \quad (4.23)$$

die Produktionsrate für Zwischengitteratome der zweiten Komponente. Die Leerstellenproduktion ist $K_v = K_0$.

Unter der Voraussetzung der Gleichheit der Wanderungsenergien von Zwischengitteratomen der beiden Elemente

$$E_{i0}^m = E_{i2}^m \quad (4.24)$$

werden sich daraus folgende Zwischengitteratomkonzentrationen ergeben.

$$C_{i0} = C_i x_0 \quad (4.25)$$

für Zwischengitteratome der Komponente 0 und

$$C_{i2} = C_i x_2 \quad (4.26)$$

für Zwischengitteratome der Komponente 2. C_i berechnet man z.B. aus (1.5). Die Beweglichkeit der Defekte geht über (3.32)

$$D = f_v D_v C_v + f_i D_i C_i \quad (4.27)$$

in die Diffusionskoeffizienten der Elemente ein. Diese Beweglichkeiten sind wiederum abhängig von den Energiebarrieren für Defektsprünge, mithin also von den Sprungfrequenzen. Für Leerstellen in einem kfz-Gitter mit Fremdelementen soll eine mittlere Sprungfrequenz nach dem Fünf-Frequenzen-Modell (s. Kap. 3.3.1) in Abhängigkeit von der Fremdelementkonzentration berechnet werden. Diese Situation ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Durch genaues Abzählen der Frequenzen nach dem Fünf-Frequenzen-Modell erhält man die gemittelte Sprungfrequenz der Leerstellen w_v

$$w_v = w_0 + x_2 \left(-\frac{46}{3} w_0 + 4 w_1 + w_2 + 7 w_3 + \frac{10}{3} w_4 \right) \quad (4.28)$$

Nach (3.15) ist D_v mit $\langle R^2 \rangle = (a/2)^2$

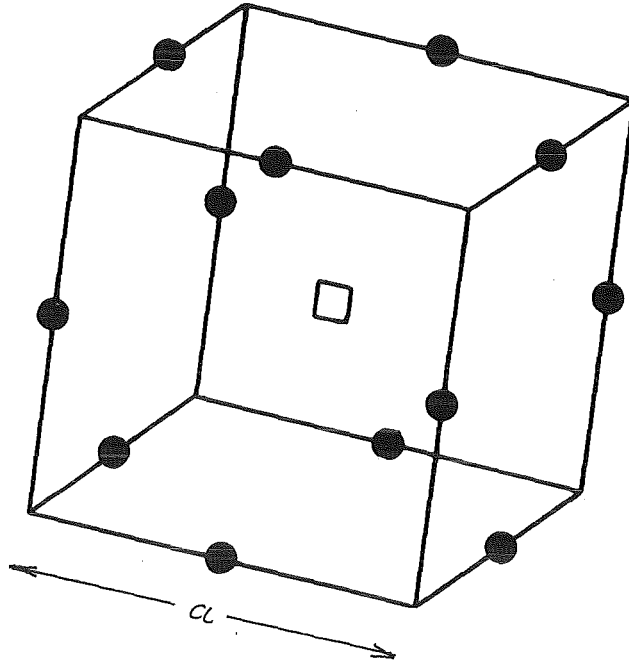


Abb. 4-2 Leerstelle im kfz-Gitter

$$D_v = \frac{1}{6} \left(\frac{a}{2}\right)^2 w_v = \frac{a^2}{24} w_v \quad (4.29)$$

Zur Berechnung der Sprungfrequenzen der Leerstellen w_0 bis w_4 sollen die Energiebarrieren für solche Sprünge in einem Gitter in der Nähe eines fiktiven Fremdatoms betrachtet werden. Für die Berechnung der Frequenzen werden Beziehungen entsprechend (4.4) benutzt.

$$\begin{aligned} w_0 &= w_1 = w_4 = \nu \exp(-E_{v0}^m / kT) \\ w_2 &= \nu \exp(-E_{v2}^m / kT) \\ w_3 &= \nu \exp(-(E_{v0}^m + E^b) / kT) \end{aligned} \quad (4.30)$$

ν ist die Debye-Frequenz von Kupfer (Ko-68)
 ($\nu = 7.0 \cdot 10^{12}$ /s).

Mit (4.3), (4.5), (4.16) und (3.32) ergibt sich der Diffusionskoeffizient für die Komponente 0 unter Bestrahlung

$$D_0(x_2) = \frac{1}{6} Z f_0 a^2 w_0 C_v \cdot \left\{ 1 - 18x_2 + \frac{D_2}{D_0} \frac{2}{1-f_2} \frac{4 \frac{w_1}{w_3} x_1 + 14 x_2}{2 \frac{w_1}{w_3} + F} \right\} + f_i D_{i0} C_{i0} \quad (4.31)$$

Entsprechend gilt für die bestrahlungsstimulierte Diffusion

der Komponente 2 nach (4.7), (4.11), (4.12) und (3.32)

$$D_2(x_2) = \frac{1}{6} Z^2 f_2 a^2 W_2 C_V \exp(-E^b/kT) \cdot$$

$$\cdot \left\{ 1 + 18x_2 [\exp(-E^b/kT) - 1] \right\} + f_i D_{i2} C_{i2} \quad (4.32)$$

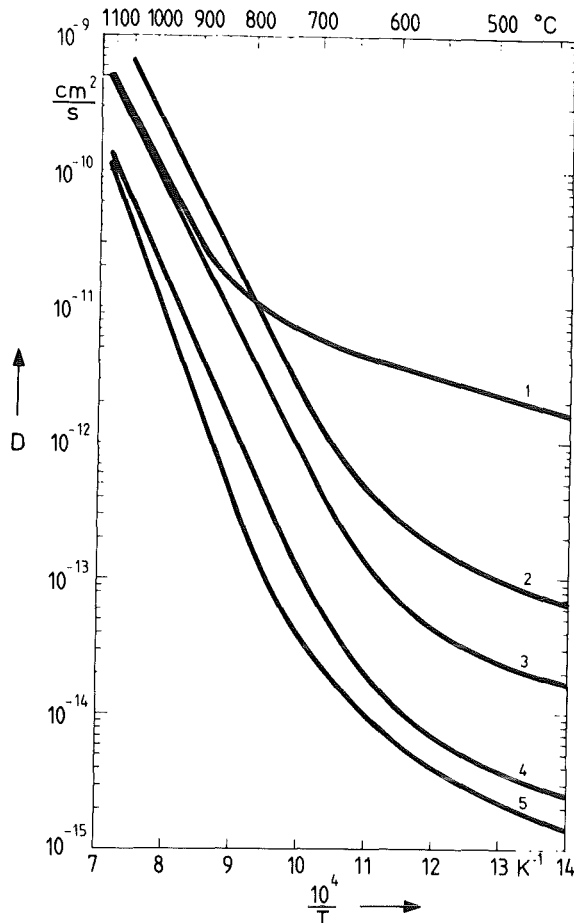


Abb. 4-3 Bestrahlungsstimulierte Diffusion in fiktiven Kupferlegierungen mit 0.1 % Fremdelement und $K=0.1 \text{dpa/s}$, $E_{V1}^m = 0.78 \text{eV}$

- 1: D_0 für alle Datenfälle
- 2: D_2 , $E_{V2}^m = 0.58 \text{eV}$, $E^b = 0$
- 3: D_2 , $E_{V2}^m = 0.78 \text{eV}$, $E^b = 0$
- 4: D_2 , $E_{V2}^m = 0.58 \text{eV}$, $E^b = 0.2 \text{eV}$
- 5: D_2 , $E_{V2}^m = 0.98 \text{eV}$, $E^b = 0$

Die Abbildung 4-3 zeigt Diffusionskoeffizienten verschiedener Kupferlegierungen (0.1% Fremdelemente) für ver-

schiedene Bewegungs- und Bindungsenergien der Fremdelemente. Die Selbstdiffusion von Kupfer wird durch die Fremdelemente wenig beeinflusst (Abweichungen von D_0 nicht eingezeichnet). Bindungs- und Bewegungsenergien der Fremdelemente wirken sich stark auf deren Diffusionskoeffizienten aus.

K a p i t e l 5

Materialdiffusion und Schwellen

Bei der Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Metallen wurde gezeigt, daß die Diffusion nur mit Hilfe von Gitterdefekten erklärt werden kann. Da die Temperatur die Defektkonzentration und die Beweglichkeit der Defekte stark beeinflusst, ist sie ein grundlegender Faktor. Die Diffusionskoeffizienten hängen exponentiell von der Temperatur T ab. Die Stärke dieser Temperaturabhängigkeit wird bestimmt durch die Aktivierungsenergie der Diffusion, die in die Defektkonzentration C und die Sprungfrequenzen w eingeht. Für das Auftreten verschiedener Sprungfrequenzen ist das Vorhandensein von Fremdelementen (x_2) in der Matrix verantwortlich. Diese Fremdelemente beeinflussen ebenfalls die Defektkonzentrationen: Bei der normalen Diffusion kann die Leerstellenkonzentration etwas verändert sein; bei der anomal schnellen Diffusion treten zusätzliche Zwischengitteratome C_i auf. Durch die Frequenzverhältnisse werden die Korrelationskoeffizienten f bestimmt. Aus diesen, den Defektkonzentrationen und den Sprungfrequenzen ergeben sich die Diffusionskoeffizienten D_0 der Matrix und der Fremdelemente D_2 in der Matrix. Mit Hilfe der Sprungfrequenzen und der Korrelationskoeffizienten läßt sich eine mittlere Sprungfrequenz der Leerstellen w_v errechnen. Systematisch sind die Zusammenhänge in Abbildung 5-1 dargestellt.

Ebenso wie die Diffusion hängt das Volumenschwellen stark von der Temperatur T ab. Die Temperatur bestimmt mit den Aktivierungsenergien die Beweglichkeit der Defekte, mit der Schädigung K die Leerstellenkonzentration C_v und die Versetzungsdichte ρ_D .

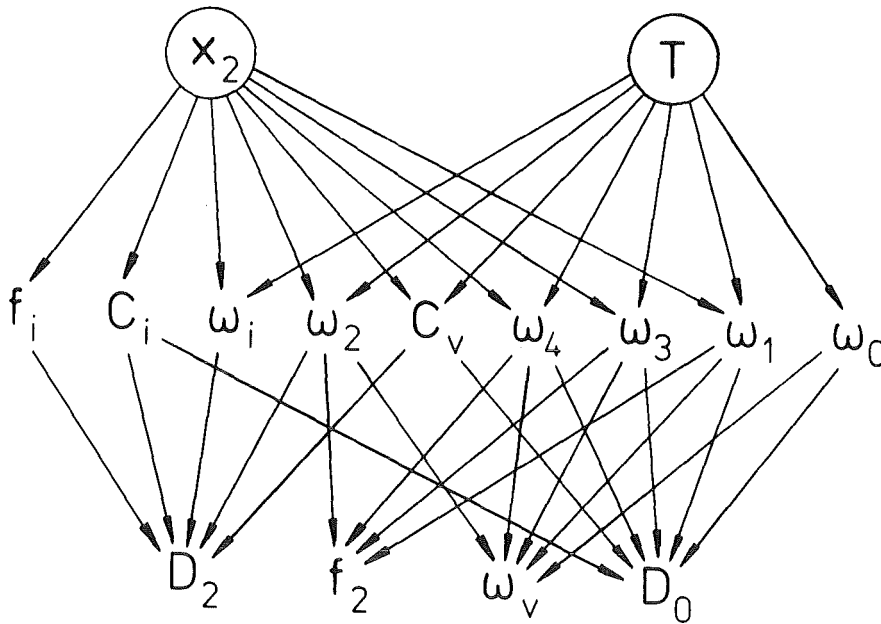


Abb. 5-1 Parametrisierung der Diffusion

Der strahlungsbedingte Leerstellenüberschuß erzeugt mit Unterstützung von Gasatomen x_{Gas} die Porenkeime; es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Zustrom und Abdampfen von Leerstellen ein. Ebenso haben die Poren Auswirkungen auf die Zwischengitteratomkonzentration C_i , die auch das Porenwachstum ΔV beeinflusst. Fremdatome können Einfluß nehmen auf die Defektkonzentration und die Beweglichkeit der Defekte. Nachdem Poren entstanden sind, können Fremdatome zu Segregationserscheinungen an Porenoberflächen führen und so das Porenwachstum beschleunigen oder verhindern.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Defektkonzentration hat die Rekombination. Sie wird stärker bei größeren Defektkonzentrationen und -beweglichkeiten, reduziert aber die Zahl der Defekte.

Während es bei der Diffusion nur geradlinige Ursache-Wirkungs-Mechanismen gibt, treten beim Schwellen Regelkreise auf. Die Zusammenhänge beim Schwellen sind in Abbildung 5-2 dargestellt. An dieser Stelle kann man ansetzen, um einen möglichen Zusammenhang zwischen Diffusion und Schwellen herzustellen.

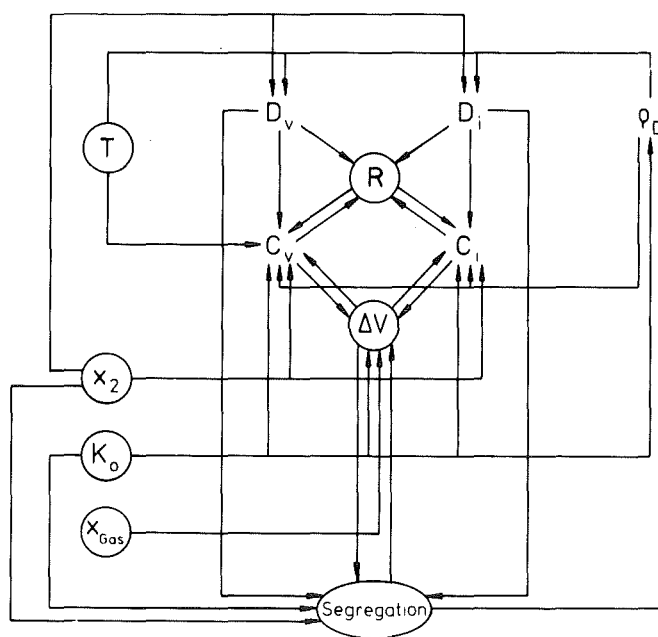


Abb. 5-2 Parametrisierung des Volumenschwellens

Wenn man von der normalen Diffusion ausgeht, dann ergeben sich zwei Stellen der möglichen Beeinflussung; die Leerstellenkonzentration und die Leerstellenbeweglichkeit. Geht man von der anomal schnellen Diffusion aus, ergeben sich zusätzlich die Zwischengitteratomkonzentration und -beweglichkeit als Berührungspunkte. Nur über diese Größen ist ein Zusammenhang zwischen Diffusion und Schwellen zu sehen. Wie stark die Einflüsse sind, wird aus den obigen Darstellungen nicht klar. Dazu sind Parameterrechnungen nötig.

5.1 Beweglichkeit der Defekte

In Kapitel 4.3 ist mit Hilfe des Fünf-Frequenzen-Modells eine mittlere Sprungfrequenz der Leerstellen w_v berechnet worden (4.28). Unter der Voraussetzung eines Potentialmodells entsprechend der Abbildung 3-3 lassen sich die Einflüsse unterschiedlicher Bewegungs- und Bindungsenergien auf diese mittlere Sprungfrequenz untersuchen. Ergebnisse sind in der Abbildung 5-3 dargestellt.

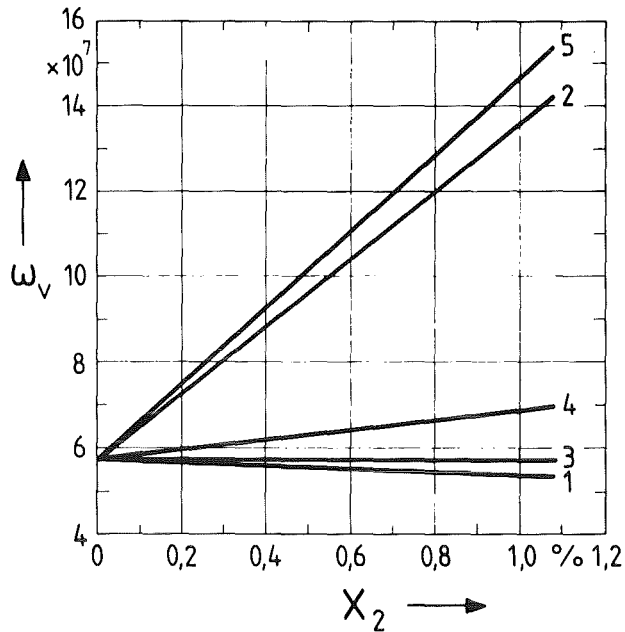


Abb. 5-3 Leerstellensprungfrequenzen bei 500°C als Funktion der Fremdatomkonzentration

- 1: $E_{V0}^m = E_{V2}^m = 0.78\text{eV}$; $E^b = 0.2\text{eV}$
- 2: $E_{V0}^m = E_{V2}^m = 0.78\text{eV}$; $E^b = -0.2\text{eV}$
- 3: $E_{V2}^m = 0.98\text{eV}$; $E^b = 0$
- 4: $E_{V2}^m = 0.58\text{eV}$; $E^b = 0$
- 5: $E_{V2}^m = 0.58\text{eV}$; $E^b = -0.2\text{eV}$

Für die Berechnung der Frequenzen werden Beziehungen entsprechend (4.4) benutzt. Man erkennt den geringen Einfluß, den die Bewegungsenergie für Fremdatome auf w_v hat, und den starken Einfluß, der von einer Bindungs- oder Abstoßungsenergie E^b ausgeht. Wie sich eine schnellere Diffusion auf das Schwellen auswirkt, wird in der Abbildung 5-4 dargestellt. Hier ist das Schwellen nach (1.29) mit den in der Bildunterschrift angegebenen Daten für Kupfer berechnet. Zum Vergleich wurde die Bewegungsenergie der Leerstellen variiert.

Die in Kapitel 2.6.1 ausgesprochene Veränderung der Zusammensetzung einer Legierung in der Nähe von Senken soll

zum Anlaß genommen werden, den Einfluß von schnell diffundierenden Fremdatomen auf das Porenwachstum zu studieren. Da eine schnelle Diffusion im Leerstellenmechanismus bedeutet, daß gewisse Atome bei Platzwechseln mit Leerstellen im Gitter bevorzugt werden, kann sie bei einem Leerstellenstrom in die eine Richtung zu einem erhöhten Atomstrom in die andere Richtung führen. Bei einem Leerstellenstrom zu den Poren hin wird dieser Mechanismus zu einer Verarmung an diesen speziellen Atomen in der Umgebung der Poren führen. Entsprechende Überlegungen gelten für andere Senken.

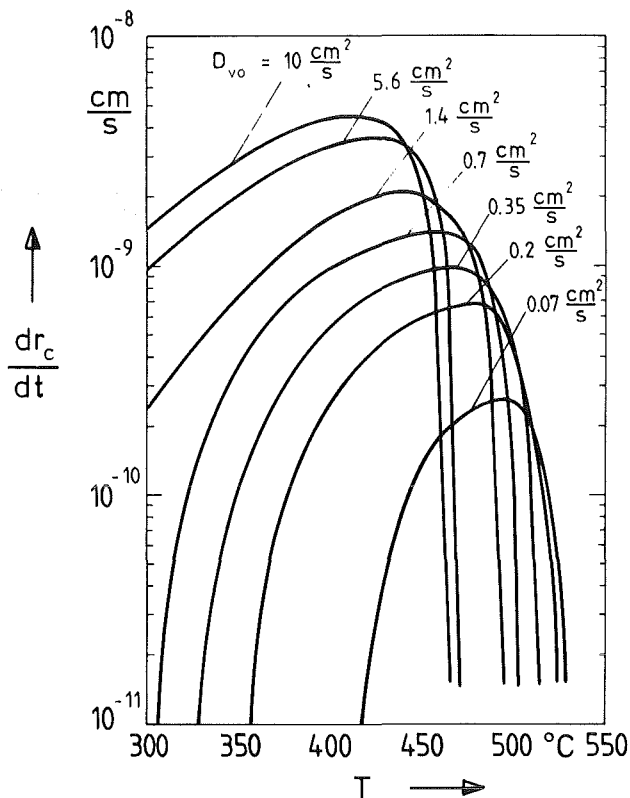


Abb. 5-4 Wachstumsgeschwindigkeiten von Poren ($r_c=10\text{nm}$) als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Leerstellen ($D_{oi}=10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$, $E_i^m=0.12\text{eV}$, $E_V^m=0.7\text{eV}$, $\rho_D=10^8\text{cm}^{-2}$, $\rho_C=10^{14}\text{cm}^{-3}$)

Geht man davon aus, daß die Zusammensetzung der Legierung in der Umgebung von Senken eine andere ist als in der als ungestört geltenden Matrix, so kann man folgern, daß sich die Bewegungsenergien der Leerstellen und die Gitterpara-

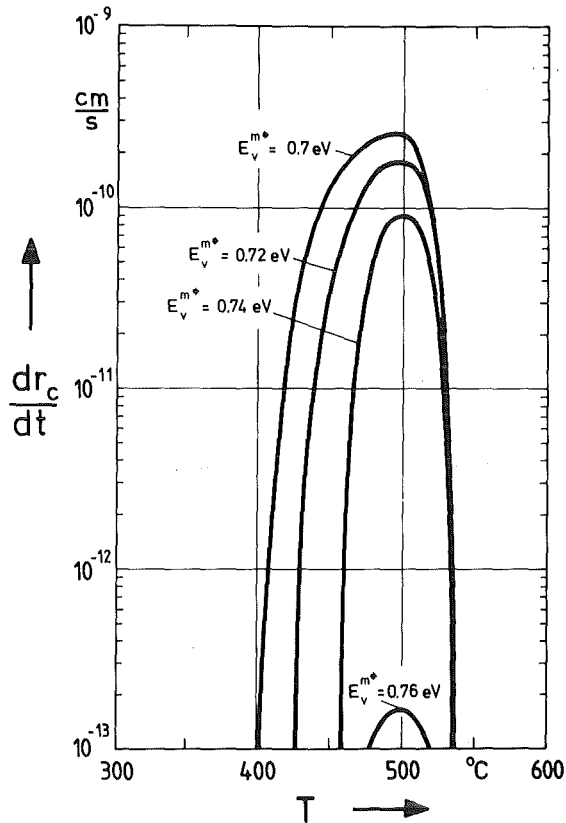


Abb. 5-5 Porenwachstum bei Segregation
 $E_V^m = 0.7 \text{ eV}$, E_V^{m*} var., $D_{Oy} = 0.07 \text{ cm}^2/\text{s}$
 $\rho_D = 10^8 \text{ cm}^{-2}$, $\rho_C = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $K_O = 0.1 \text{ dpa/s}$

meter ebenfalls unterscheiden. Eine schnelle Leerstellendiffusion geht einher mit einer niedrigen Bewegungsenergie. Nach dem obigen Modell ist also E_V^m in der Umgebung der Senken größer als in der ungestörten oder sogar mit Schnelldiffundierenden angereicherten Matrix.

Mit diesem Modell ergeben sich die in der Abbildung 5-5 angegebenen Wachstumsgeschwindigkeiten für Poren ($r_c = 10 \text{ nm}$). Die Bewegungsenergie in der senkenfreien Matrix ist konstant 0.7 eV . Die Bewegungsenergie in der Umgebung von Senken, die in die Senkenstärken eingeht, ist variiert zwischen 0.70 eV und 0.76 eV . Man erkennt, daß eine Änderung dieser Bewegungsenergie um 0.05 eV einen sehr großen Einfluß auf das Porenwachstum hat.

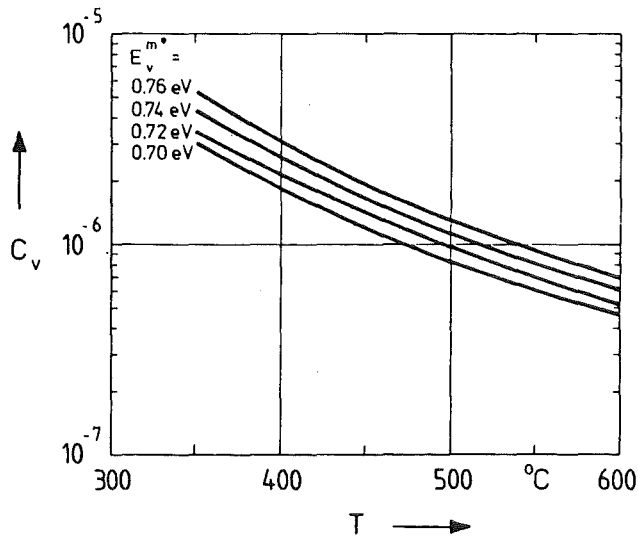


Abb. 5-6 Leerstellenkonzentration in der Matrix bei Segregation

In der Abbildung 5-6 sind die zugehörigen Leerstellenkonzentrationen in der Matrix dargestellt. Sie sind erwartungsgemäß größer, wenn sich Energiebarrieren in der Umgebung von Senken aufbauen.

Die dargestellten Rechnungen können nur eine Tendenz andeuten; es ist bisher nicht möglich, die sich ändernde Zusammensetzung der Legierung in der Umgebung von Senken zu berechnen und daraus eine effektive Bewegungsenergie E_v^{m*} abzuleiten.

5.2 Konzentration der Defekte

Neben der Beweglichkeit der Defekte spielt deren Konzentration eine wesentliche Rolle sowohl bei der Diffusion nach (5.1) als auch beim Schwellen nach (1.29). Für das Studium des Zusammenhangs zwischen thermischer Diffusion und Schwellen ist zu bedenken, daß im thermischen Gleichgewicht praktisch keine Zwischengitteratome vorhanden sind. Es ist folglich nur nach einem Zusammenhang zwischen der thermischen Leerstellenkonzentration und dem Schwellen zu suchen. Weiterhin ist die Frage zu stellen, ob Fremdatome die Leerstellenkonzentration beeinflussen.

Aus (1.29) geht hervor, daß die Verluste an Leerstellen bei den Poren proportional zur Gleichgewichtskonzentration sind. Eine höhere Leerstellenkonzentration im thermischen Gleichgewicht würde also eine höhere Abdampftrate mit sich bringen. Diese führt zu einer geringeren Wachstumsgeschwindigkeit der Poren und damit zu einem geringeren Schwellen. Demnach müßten Metalle mit unterschiedlichen Leerstellenbildungsenergien auch unterschiedlich stark schwellen. Die Abdampftrate hängt außerdem exponentiell von der Oberflächenspannung an der Pore, vom Porenradius und vom Gasdruck in der Pore ab, so daß nicht zu erwarten ist, daß sich ein einfacher Zusammenhang zwischen Bildungsenergie der Leerstellen E_v^f und dem Schwellen ergibt.

Lidiard zeigt, daß für die Konzentration der freien Leerstellen in einer Legierung mit geringem Fremdelementanteil x_2 gilt (Li-60):

$$C_v^f = (1 - Z x_2) \exp(-G_v^f / kT) \quad (5.1)$$

wenn diese Fremdelemente Leerstellen mit der Energie ΔG binden. Die Konzentration der gebundenen Leerstellen C_v^t ist dann

$$C_v^t = x_2 Z \exp(-(G_v^f + \Delta G) / kT) \quad (5.2)$$

Damit ist die Gesamtkonzentration der Leerstellen

$$C_v = C_v^f + C_v^t = (1 - x_2) \exp(-G_v^f / kT) + x_2 Z \exp(-(G_v^f + \Delta G) / kT) \\ \approx \exp(-G_v^f / kT) (1 - x_2 Z \Delta G / kT) \quad (5.3)$$

Sie ist also um den Faktor $(1 + x_2 Z \Delta G / kT)$ größer als im reinen Metall. Dieser Faktor ist für $x_2 = 0.1\%$, $Z = 12$, $\Delta G = -0.1 \text{ eV}$ und $T = 500^\circ \text{C}$ 1.018 und für $x_2 = 1\%$ 1.18. Bei dieser Konzentration gilt jedoch die Näherung kaum noch.

5.3 Leerstellendiffusion und Keimbildung

Trotz der im Kapitel 3 beschriebenen Schwierigkeiten mit der Keimbildungstheorie haben Garner und Wolfer den Versuch unternommen, den Einfluß schnell diffundierender Komponenten auf die Keimbildung zu rechnen (Ga-82). Die Diffusion der Leerstellen wird beschleunigt durch Fremdatom-Leerstellen-Paare (Fl-64), (Ho-65), deren Bewegungsenergie sich von der der freien Leerstellen um maximal 0.2 eV unterscheidet. Nach Flynn ergibt sich aus diesem Modell ein effektiver Diffusionskoeffizient D_v^{eff} der Leerstellen

$$D_v^{eff} = \frac{D_v + Kx_2 D_2}{1 + Kx_2} \quad (5.4)$$

mit $K = 12 \exp(E^b/kT)$ (Fl-64). Nach Howard und Lidiard hat diese Gleichung dann Gültigkeit für schnell bewegliche Fremdatome, wenn diese Beweglichkeit mehr durch hohe Sprungfrequenzen w_1 und w_2 verursacht wird als durch hohe Bindungsenergien (Ho-65). x_2 ist die Konzentration der Fremdatome und D_2 der Diffusionskoeffizient der Fremdatom-Leerstellen-Paare, die mit der Bindungsenergie E^b zusammenhängen ($E \approx 0.05\text{eV}$), d.h. Kx_2 ist die Anzahl der Fremdatome in der Nachbarschaft einer Leerstelle.

Mit diesen effektiven Diffusionskoeffizienten der Leerstellen werden Leerstellenkonzentrationen aus den Raten-gleichungen und Energiebarrieren für die Nukleation berechnet. Mit Hilfe dieser Energiebarrieren lassen sich Nukleationsraten für Poren in der fiktiven Legierung berechnen, die mit den Nukleationsraten im reinen Material verglichen werden. Es stellt sich heraus, daß nach diesem Modell Fremdatom-Leerstellen-Paare mit kleinerer Bewegungsenergie als freie Leerstellen zu einer Reduktion der Nukleationsrate führen. Paare mit größerer Bewegungsenergie (langsamer wandernde Paare) verstärken die Nukleation. Die Abhängigkeit der relativen Nukleationsrate von der Temperatur ist für verschiedene Bewegungs- und Bindungsenergien in der folgenden Abbildung aufgezeigt.

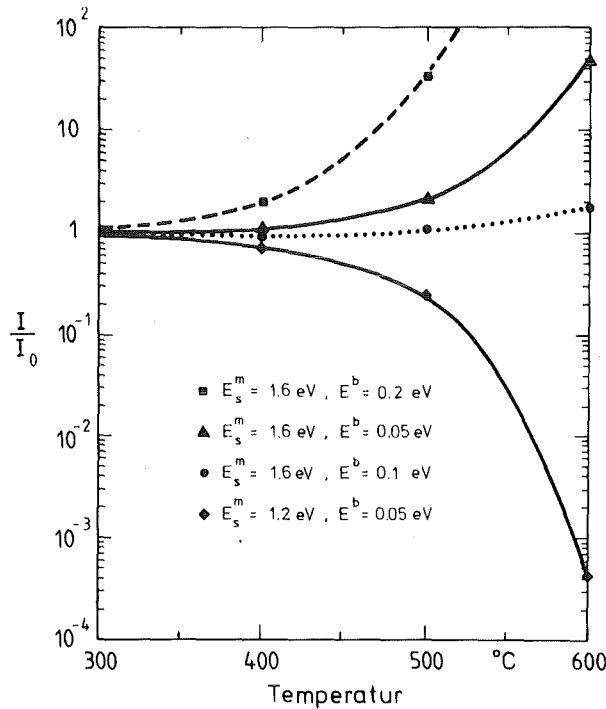


Abb. 5-7 Nukleationsraten bei verschiedenen Bindungsenergien zwischen Fremdatomen und Leerstellen als Funktion der Fremdelementkonzentration (Ga-82)

Mit den Ergebnissen für hohe Bewegungs- und Bindungsenergien, die einem "Trapping"-Prozeß entsprechen, stehen die Autoren im Widerspruch zu Rechnungen von Mansur (Ma-79), der eine Reduktion der Nukleationsrate berechnet. Dieser Widerspruch wird erklärt als Konsequenz der Annahme von Mansur, daß "Trapping-Zentren" saturierbar sind und deshalb nicht als Porenkeime dienen können. Der Unterschied in den Nukleationsraten ist für verzögerte Diffusion diskutiert; die Auswirkungen bei einer beschleunigten Diffusion sind nicht berücksichtigt.

Zu dem Diffusionsmechanismus über Fremdatom-Leerstellen-Paare ist zu bemerken, daß ein solcher Mechanismus in der neueren Literatur, die sich speziell mit Diffusionsmechanismen beschäftigt, nicht diskutiert wird. Er ist auch nicht plausibel. Der von Flynn und in den nach-

folgenden Veröffentlichungen verwendete Begriff der Fremdatom-Leerstellen-Paare ist unter den benutzten Energieverhältnissen sehr fraglich. Zur Diffusion der Fremdatome sind sicher Leerstellen erforderlich. Die kurzzeitige Nachbarschaft von Leerstelle und Fremdatom jedoch als Paarbildung zu bezeichnen, wird mißverständlich. Sicher ist der Diffusionskoeffizient dieser "Paare" nicht der Diffusionskoeffizient der zweiten Komponente einer Legierung. Dieser ist einige Größenordnungen kleiner.

K a p i t e l 6

Experimente

Ausgehend vom Postulat von Venker, Ehrlich und Giesecke (Ve-76), (Ve-77) soll an einer Reihe binärer Legierungen geprüft werden, ob und wie das bestrahlungsinduzierte Volumenschwellen dieser Legierungen von den Diffusionskoeffizienten der Komponenten abhängt. Durch die vorhandenen Experimentiereinrichtungen (300keV-Beschleuniger, Elektronenmikroskop) ist das experimentelle Vorgehen in gewisser Weise festgelegt.

6.1 Auswahl der Legierungen

Zieht man nur die 80 metallischen Elemente des Periodensystems der Elemente in Betracht, so ergeben sich daraus 3160 mögliche binäre Legierungen (Pe-70). Allein an dieser Zahl wird deutlich, daß eine Auswahl an Legierungen getroffen werden muß.

Die Auswahl erfolgt anhand der Kriterien, die im Folgenden aufgezählt werden:

1. Die Diffusionskoeffizienten der Legierungskomponenten müssen bekannt sein. Die Unsicherheit sollte nicht mehr als eine Größenordnung betragen.
2. Das Zustandsdiagramm sollte vermessen sein, um nicht schon mit Sicherheit Ausscheidungen im Material zu haben.
3. Der präparative Aufwand sollte nicht zu groß werden. Dabei ist auch die sicherheitstechnische Seite zu bedenken.
4. Es sollte zu erwarten sein, daß sich möglichst viele Daten, die das Materialverhalten unter Bestrahlung beschreiben, in der Literatur finden lassen.

5. Die Herstellung der Ionen für die Bestrahlung sollte keine großen Probleme bereiten.

Auf Grund dieser Kriterien liegt es nahe, sich für Kupferlegierungen zu entscheiden. Kupfer ist ein bekannter Werkstoff; Diffusionskoeffizienten der Kupferselbstdiffusion und fremder Elemente in Kupfer liegen als Katalog schon vor (Bu-77). Zustandsdiagramme sind in großer Zahl vorhanden (z.B. in (Sm-76)). Von Kupferlegierungen ist zu erwarten, daß ihre Präparation für die Elektronenmikroskopie keine allzu großen Probleme aufwirft. Kupfer und seine Legierungen sind noch immer Gegenstand der Untersuchungen von Bestrahlungseffekten in Metallen. Es ist damit zu rechnen, daß bei unerwartet auftretenden Effekten (z.B. Bildung von Ausscheidungen) bald Erklärungen gefunden werden können. Im Testinjektor der Gesellschaft für Schwerionenforschungen (GS), wo die Bestrahlungen durchgeführt werden, lassen sich Kupferionen leicht herstellen und beschleunigen.

Für die Auswahl der Komponenten, die mit Kupfer legiert werden sollen, liegen folgende Kriterien zu Grunde:

1. Die Diffusionskoeffizienten für die Diffusion dieser Komponenten in Kupfer bei 500°C sollen sich unterscheiden. Es soll möglichst der gesamte Bereich zwischen einer wesentlich schnelleren und einer wesentlich langsameren Diffusion als die Kupfer-Selbstdiffusion gleichmäßig abgedeckt werden.
2. Die Löslichkeit im thermischen Gleichgewicht sollte bei 400°C bis 600°C wenigstens 1 % betragen.

Aufgrund dieser Auswahlkriterien scheinen die in Tabelle 6.1 aufgeführten Komponenten geeignet zu sein.

Tab. 6.1 Ausgewählte Legierungselemente

Komponente	D_2 [cm^2/s] bei 500°C	Löslichkeit bis ...% bei 400°C - 600°C
Pt	$1.17 \cdot 10^{-16}$	25
Ni	$4.64 \cdot 10^{-15}$	100
Au	$3.11 \cdot 10^{-14}$	100
Be	$3.79 \cdot 10^{-14}$	1
Ag	$5.22 \cdot 10^{-14}$	1
Sb	$4.73 \cdot 10^{-13}$	5-12

Die angegebenen Diffusionskoeffizienten sind Mittelwerte aus den zuverlässigen, in (Bu-77) angegebenen Werten, die Löslichkeiten sind (Sm-76) entnommen.

Um die Unterschiede im Diffusionskoeffizienten deutlich zu machen, sind in Tabelle 6.2 die Verhältnisse von Fremddiffusions- und Selbstdiffusionskoeffizienten in Kupfer bei 500°C zusammengestellt.

Tab. 6.2 Normierte Diffusionskoeffizienten

Element	D_2/D_{Cu} (500°C)
Pt	0.0165
Ni	0.65
Au	4.4
Be	5.4
Ag	7.5
Sb	67.0

Aus der Zusammenstellung der Kupfer-Diffusionsdaten (Bu-77) geht hervor, daß der Interdiffusionskoeffizient von Kupfer und Nickel stark von der Konzentration abhängt. Der Zusammenhang ist in der Abbildung 6-1 dargestellt. Es scheint daher von der Motivation dieser Arbeit her sinnvoll, Kupfer-Nickel-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung zu untersuchen.

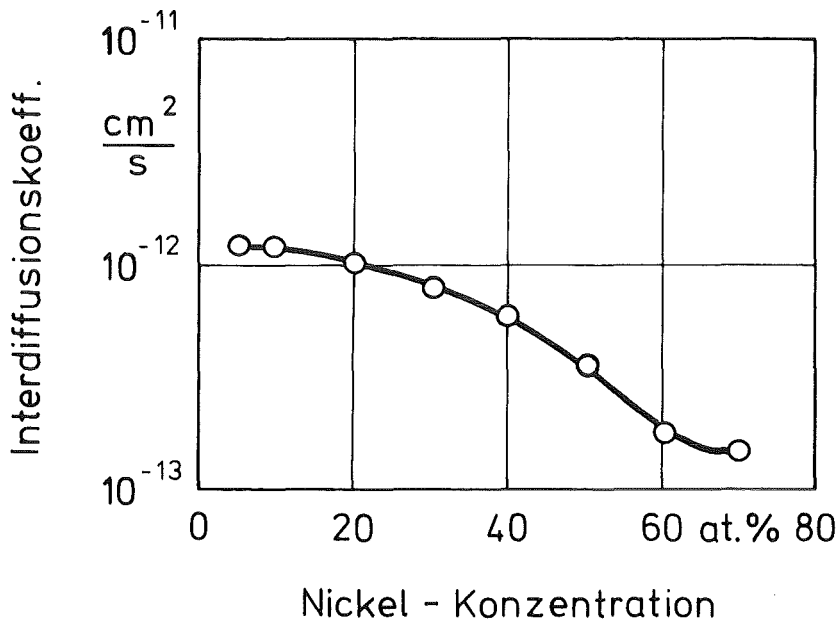


Abb. 6-1 Interdiffusionskoeffizient von Cu und Ni bei 710°C (Br-69)

6.2 Herstellung der Legierungen und der Proben

Als Ausgangsmaterial für die verwendeten Legierungen wird 99,999% Cu benutzt. Die Zugaben haben folgende Reinheit:

Tab. 6.3 Reinheit der Komponenten

Komponente	Au	Ag	Ni	Pt	Sb	Be
Reinheit %	99.999	99.9993	99.998	99.999	99.9999	99.999

Es werden Cu-Legierungen mit 0.1at.% und 1at.% Fremdmaterialanteil hergestellt. Vom Cu-Ni-System gibt es zu-

sätzlich Legierungen mit 5, 10, 20, 30, 40 und 50at%Ni-Gehalt.

Die Anteile werden vor dem Schmelzen abgewogen. Daraus sollte sich die in Tabelle 6.4 angegebene Konzentration x_{soll} der Komponenten in den Kupferlegierungen ergeben.

Tab. 6.4 Zusammensetzung der Kupferlegierungen

Leg.Nr.	Komponente	x_{soll} [at.%]	x_{ist} [at.%]
1	Ni	0.1	0.094
2	Ni	1.0	1.01
3	Ni	5.0	inhom.
4	Ni	10.0	9.8
5	Ni	20.0	22.05
6	Ni	30.0	31.37
7	Ni	40.0	43.32
8	Ni	50.0	51.79
9	Au	0.1	0.102
10	Au	1.0	0.98
11	Ag	0.1	0.082
12	Ag	1.0	0.736
13	Pt	0.1	0.10
14	Pt	1.0	0.98
15	Be	0.1	0.09
16	Be	1.0	1.07
17	Sb	0.1	0.098
18	Sb	1.0	0.98

Das Schmelzen der Legierungen erfolgt am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart unter folgenden Bedingungen (Da-80):

1. Suszeptor und Aluminiumoxidtiegel werden bei 1400°C etwa 10 Minuten im Hochvakuum entgast
2. Die Gießanlage mit der induktiven Heizung wird beschickt.

3. Die Hochvakuumanlage wird mit 99,99% Argon gespült.
4. Die Legierung wird bei 600mbar Argon aufgeschmolzen.
5. Die Schmelze wird bei 1-10 mbar Argon in Kupferkokillen abgegossen.

Die Analyse ergibt die in der Tabelle 6.4 angegebenen Konzentrationen x_{ist} der Komponenten in den Kupferlegierungen (Pf-80). Die Unterschiede in den als x_{soll} und als x_{ist} -Werte angegebenen Konzentrationen kann durch Abdampfen einzelner Legierungskomponenten begründet sein oder an der Inhomogenität der Legierung liegen.

Die Legierungen, die jetzt in zylindrischer Form vorliegen, werden nach einem standardisierten Verfahren weiterverarbeitet. Mit einer Diamanttrennscheibe werden Scheiben von 0.8mm Dicke abgetrennt und anschließend einer Naß - schleifprozedur unterzogen, in der sie zum Schluß mit Papier der Körnung 1000 auf eine Dicke von etwa 600 μ m beidseitig abgeschliffen sind. Die geschliffenen Scheiben machen eine Reinigungsspülung in folgenden Lösungen durch:

1. verdünnte Salzsäure
2. verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure
3. verdünnte Essigsäure
4. destilliertes Wasser
5. Äthylalkohol

Diese Reihenfolge ist in (Ba-79) angegeben. Mit Hilfe einer Folienwalze, die gründlich mit Aceton gereinigt ist, werden die Scheiben dann schrittweise ca. 50 % kaltverformt.

An die Kaltverformung schließt sich eine Wärmebehandlung im Vakuum ($P=5 \cdot 10^{-4}$ Pa) an. Das Vakuum wird eine Stunde gehalten. Daraufhin werden die Proben mit Hilfe eines

Röhrenofens in 20 Minuten auf eine Temperatur von 600°C aufgeheizt.

Diese Temperatur wird 1.5 Stunden gehalten. Der Druck steigt kurzfristig auf $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Die Folien kühlen im Vakuum auf Temperaturen unter 100°C ab, bevor sie wieder der Atmosphärenluft ausgesetzt werden.

Mit Hilfe einer erneuten Kaltverformung erhält man Folien-dicken zwischen $80\mu\text{m}$ und max. $120\mu\text{m}$. Beim Ausstanzen der Proben aus dem kaltverformten Material entstehen kreisförmige Scheiben mit einem Durchmesser von 3mm, die sich für die Elektronenmikroskopie eignen. Diese Scheiben werden nochmals der oben beschriebenen Reinigungs- und Glühprozedur unterzogen.

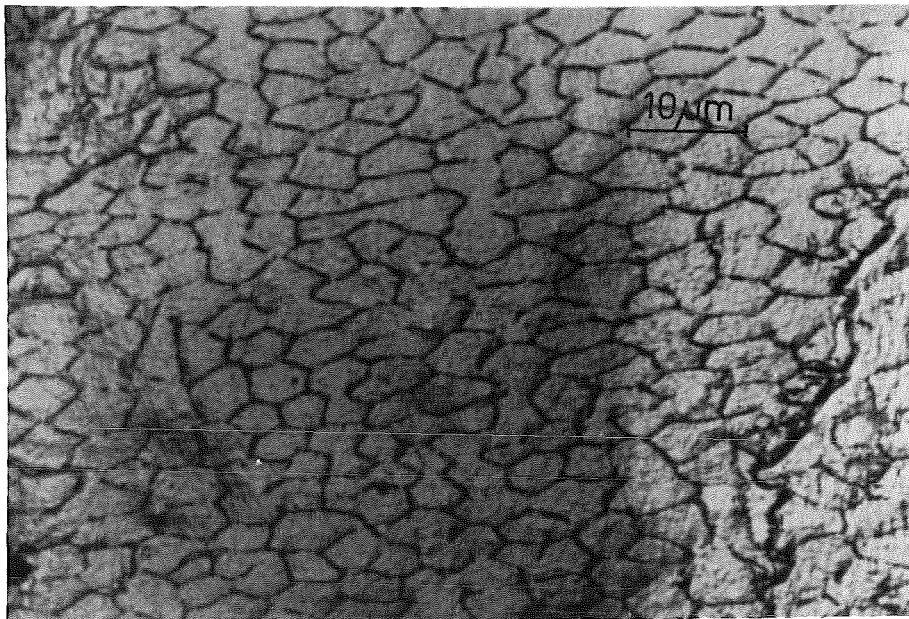


Abb. 6-2 Metallographischer Schliff einer Cu+0.1%Ni-Probe vor der Bestrahlung

Die Veränderung des Gefüges des Materials bei den verschiedenen Behandlungsstufen ist an einem Beispiel untersucht worden. Die Abbildung 6-2 zeigt ein Schliffbild des Materials nach allen Behandlungsstufen.



Abb. 6-3 Polierte (a) und unpolierte Proben (b) nach dem Dünnen

Bei der Bestrahlung der Proben mit Kupferionen der Energie 200keV dringen diese Ionen nur etwa 60nm in das Material ein. Das bedeutet, daß die geschädigte Schicht lediglich eine Dicke in dieser Größenordnung hat. Um eine gute Durchstrahlbarkeit der Proben im Elektronenmikroskop zu erreichen, muß die bestrahlte Probenseite also schon vor der Bestrahlung glatt sein. Diese Glättung erreicht man durch einseitiges elektrolytisches Polieren. Die Abbildung 6-3 zeigt skizzenhaft polierte und unpolierte Proben, die zur Bestrahlung gedünnt sind.

Das Polieren vor der Bestrahlung erfolgt auf dieselbe Art und Weise wie das Dünnen nach der Bestrahlung mit dem Düsenstrahlverfahren (He-70), das im Dünngerät "Tenupol" angewandt wird. Den Aufbau des Geräts zeigt die Abbildung 6-4. Da nur eine Seite der Probe poliert bzw. gedünnt wird, ist am Probenhalter eine Strahlöffnung verklebt.

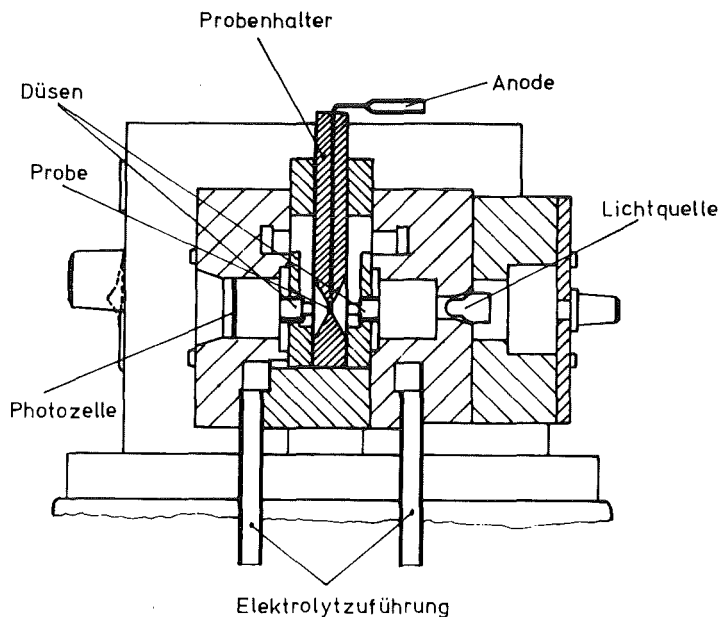


Abb. 6-4 Polierapparatur "Tenupol"

In der Tabelle 6.5. sind die Bedingungen, unter denen Reinstkupfer und die Kupferlegierungen poliert und gedünnt werden, aufgelistet. Es sei hier angemerkt, daß die günstigsten Bedingungen für Polieren und Dünnen mit dem angegebenen Verfahren sich bei den einzelnen Materialien stark unterscheiden. Es erfordert oft einen erheblichen Zeitaufwand, bis der passende Elektrolyt und bei diesem dann die richtige Polierspannung U , Strömungsgeschwindigkeit v und Elektrolyttemperatur gefunden sind.

Tab. 6.5 Bedingungen für die Elektropolitur

Material	Elektrolyt	Spannung [V]	Strömungs- geschwind. [rel.Einh.]	Strom [mA]	Zeit [s]
Cu	D2	4.0	6	45	50
Cu+0.1%Ni	D2	5.5	8	50	100
Cu+1%Ni	D2	6.0	8	50	65
Cu+10%Ni	A8	28.0	3	60	120
Cu+20%Ni	A8	62.0	2.5	90	30
Cu+50%Ni	A8	28.0	3	45	210
Cu+0.1%Au	D2	6.5	4	40	300
Cu+1%Au	(Va-77)	51.0	3	200	30
Cu+0.1%Ag	D2	12.5	5	40	180
Cu+1%Ag	D2	6.0	5	30	420
Cu+0.1%Pt	D2	3.0	5	20	120
Cu+1%Pt	D2	11.0	5	120	90
Cu+0.1%Be	D2	5.0	6	37	100
Cu+1%Be	D2	5.5	6	53	90
Cu+0.1%Sb	D2	5.0	5	40	180
Cu+1%Sb	D2	6.0	5	45	240

6.3 Bestrahlungsapparatur und -parameter

Die Bestrahlungen der Proben werden am 300kV-Testinjektor der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt-Wixhausen vorgenommen. Als Projektile dienen bei allen Proben Cu^+ -Ionen mit der Energie 200keV.

Am Ende der Beschleunigungsstrecke befindet sich die Bestrahlungskammer, an die der Probenträger mit Halter und Justiereinrichtung und das Blendensystem angeflanscht sind. Der Kopf des Probenträgers ist in der Abbildung 6-5 dargestellt. Die Proben werden mit Hilfe einer Maske auf ein Molybdänplättchen gedrückt, das direkt auf dem Heizband ans Kanthal A-1 befestigt ist. In diesem Molybdänplättchen ist auch das Mantelthermoelement (NiCu-Ni) befestigt, mit dem die Targettemperatur bestimmt und die Regelung der Heizung vorgenommen werden.

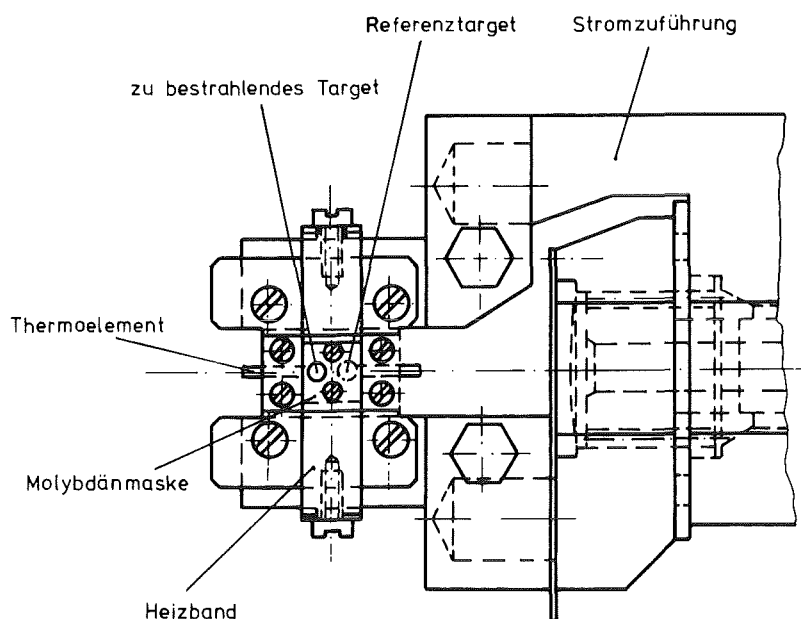


Abb. 6-5 Probenträgerkopf

Bei jeder Bestrahlung befinden sich eine Probe als Target und eine Probe abgedeckt als Referenz auf dem Probenhalter. Die Abbildung 6-6 stellt das Sandwichsystem bestehend aus Heizband, Molybdänplättchen, Proben und Maske dar.

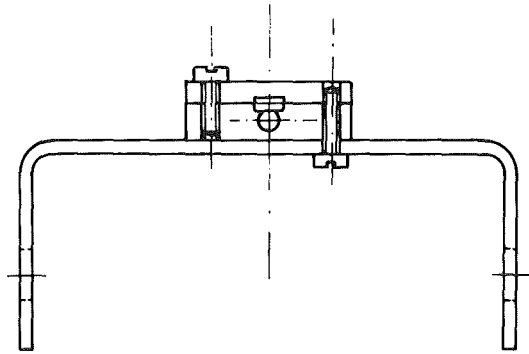


Abb. 6-6 Sandwichsystem

Durch ein Blendensystem, in dem angelegte Gegenspannungen dafür sorgen, daß Sekundärelektronen die Strahlstrommessungen nicht beeinflussen, gelangt der Ionenstrahl auf das vorgeheizte Target. Die Justierung des Strahls kann während der laufenden Bestrahlung mit Hilfe einer vierteiligen Sektorblende kontrolliert werden. An dem Blendenaufbau ist außerdem ein Strahlfänger montiert, der erlaubt, hinter der letzten Blende den Strahlstrom zu messen.

Die Heizung der Targets ist als Widerstandsheizung ausgelegt. Wechselstromimpulse mit 200A (50 Hz) durchfließen den Sandwichaufbau. Das Thermoelement meldet die erreichte Temperatur der Regelung. Dort wird die Thermospannung mit dem eingestellten Sollwert verglichen. Nach der Differenz von Ist- und Sollwert richtet sich die Länge des Stromimpulses, der durch das Heizband fließt. Die Abhängigkeit der Länge der Heizimpulse von der Differenz zwischen Ist- und Sollwert ist in der Abbildung 6-7 dargestellt.

Die Temperaturschwankungen, die sich durch diese Regelungsart ergeben, liegen in der Größenordnung von 3 % der erreichten Temperatur. Ein Vergleich der Temperaturen aus der Messung der Thermospannung und aus einer Strahlungsintensitätsmessung liefert Übereinstimmung innerhalb der Genauigkeit der Meßgeräte. Diese Genauigkeit liegt bei 600°C bei etwa 1 %.

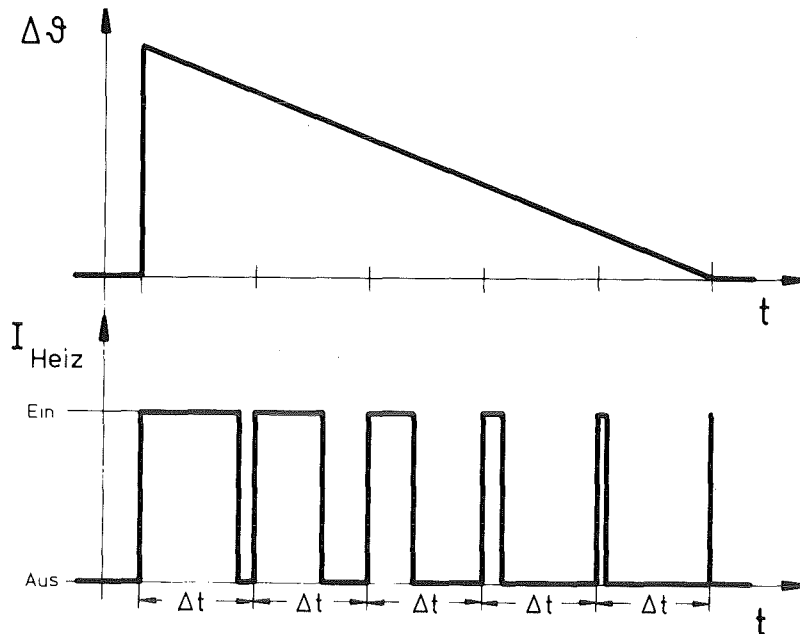


Abb. 6-7 Länge der Heizimpulse

Vor den Bestrahlungen werden die Blende und der Targethalter mit Hilfe eines Theodoliten justiert. Die Justierung wiederholt sich bei jedem neuen Target.

Die kleinste Blende hat eine kreisförmige Öffnung von 3.5 mm Durchmesser. Das entspricht einer Fläche von $F=0.096\text{cm}^2$. Der Strahlstrom hinter dieser Blende beträgt für alle Proben $I=(200\pm 10)\text{nA}$. Demnach ist die Strahlstromdichte $i=(2.08\pm 0.10)\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und die Ionenstromdichte $\phi=(1.30\pm 0.065)\cdot 10^{13}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$

Mit diesen Strömen läßt sich die Schädigungsrate in dpa/s berechnen. Sie beträgt nach Kaletta (Ka-73) $K_0=0.08\text{ dpa/s}$ und mit einem Coulomb-Potential und NRT-Modell (Norgett-Robinson-Torrens) (Co-71) gerechnet, $K_0=0.21\text{ dpa/s}$.

Die Bestrahlungskammer wird durch eine Turbomolekularpumpe evakuiert. Die Drücke, bei denen die Bestrahlungen vorgenommen werden, liegen im Hochvakuumbereich ($6\cdot 10^{-4}\text{Pa} < P < 4\cdot 10^{-3}\text{Pa}$). Die Bestrahlungsdauer beträgt für alle Proben bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des Schwellens $t_s=(600\pm 5)\text{s}$. Das entspricht einer Ionen-

dosis von $(7.80 \pm 0.45) \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$ oder einer Schädigungsdosis von etwa 60 dpa. Außer der Temperaturabhängigkeit wird für die Legierungen Cu+0.1%Ni und Cu+1%Ni die Dosisabhängigkeit des Schwellens bei 525°C bestimmt. Dazu wird die Bestrahlungsdauer zwischen 120s und 1200s variiert. Die übrigen Bestrahlungsparameter sind die gleichen wie bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit.

K a p i t e l 7

Volumenschwellen verschiedener Kupferlegierungen

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Proben erfolgen an einem 100kV-Elektronenmikroskop (JEOL 100C). Die Proben werden mit dem "Quick-Change"-Probenhalter in den Strahlengang gebracht. Bei sehr kleiner Vergrößerung (90fach) findet man das Loch in der Probe, in dessen Umgebung sich durchstrahlbare Bereiche befinden können. Mit stärkeren Vergrößerungen (> 5000fach) werden die durchstrahlbaren Bereiche aufgesucht. Poren werden erst ab 20 000facher Vergrößerung sichtbar. Durch Kippen des Probenhalters kann man die Abbildungsbedingungen optimieren. Es stellt sich heraus, daß Versetzungen und Poren selten gleichzeitig gut abgebildet werden.

Probenstellen, die Poren enthalten, werden fotografiert. Die Vergrößerung ist so gewählt, daß auf dem Negativ möglichst viele Poren enthalten sind. Diese Poren sollen so groß sein, daß sie bei geringer Nachvergrößerung gut ausgemessen werden können, d.h. einen Mindestdurchmesser von ca. 2 µm haben.

Erfahrungsgemäß enthalten Positive des Formats 9 x 13cm² 50 bis maximal 150 Poren. Bei geringen Porendichten ($\rho_C < 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) können aufgrund der benötigten Größe wesentlich weniger Poren abgebildet sein. Ist die Porendichte inhomogen, werden die Stellen mit augenscheinlich höheren Porendichten fotografiert. Bereiche in der Nähe von Korngrenzen werden nur für Demonstrationszwecke berücksichtigt. Von jeder Probe (sie entspricht einer Legierung bei einer bestimmten Bestrahlungstemperatur) werden mehrere Stellen fotografiert (etwa 10 Aufnahmen/Probe). Diese Fotos werden nach der Vergrößerung (meist auf das Format 9x13cm²) als Positive ausgewertet.

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe eines elektronischen Planimeters (MOP AM 03). Das Meßprinzip dieses Gerätes beruht auf der Verwertung elektromagnetischer Impulse, die auf ein Netzwerk von Metalldrähten gegeben werden, die sich in einem Meßtablett befinden. Über die Laufzeit der Impulse werden die Koordinaten eines Meßgriffels bestimmt. Der Mikroprozessor des Auswertegerätes wird so programmiert, daß er die vom Griffel umfahrene Fläche aus den jeweiligen Koordinaten berechnet.

In die Berechnung geht die Vergrößerung des Positivs ein, so daß man die Flächen der abgebildeten (projizierten) Poren im Maßstab 1:1 in nm^2 erhält. Sind weniger als 10 Poren auf einer Aufnahme abgebildet, werden Einzelmessungen vorgenommen. Bei einer größeren Anzahl von Poren erfolgt eine Einteilung in 10 Größenklassen. Die Einzelmessungen werden sofort, die Klassen nach der vollständigen Auswertung ausgedruckt. Auf den Protokollen sind außerdem Bildnummer und Vergrößerungsfaktor vermerkt. An Hand einer sorgfältigen Durchführung kann jederzeit eine eindeutige Zuordnung von Meßprotokoll und Probe erfolgen.

In die weitere Auswertung, d.h. die Berechnung des Schwelens und der Porendichte geht die Probendicke d wesentlich ein. Das Volumen, in dem sich die vermessenen Poren befinden, ist

$$V = F \cdot d \quad (7.1)$$

wobei F die abgebildete Fläche ist. Diese Fläche ist problemlos durch Ausmessen und Berücksichtigen der Vergrößerung zu bestimmen.

7.1 Dickenbestimmung

Zur Bestimmung der Probendicke d eignet sich besonders gut die Methode der "kleinsten angedünnten Pore". Sie ist in der Abbildung 7-1 skizziert.

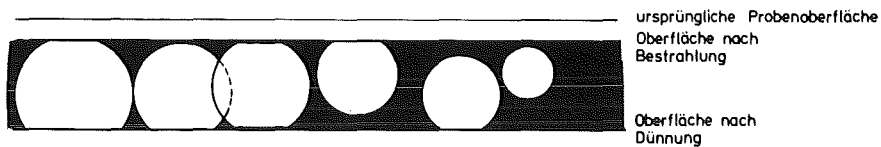


Abb. 7-1 Angedünnte Poren in der Folie

Dieses Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn erstens die Poren einen Durchmesser in der Größenordnung der Foliendicke haben und zweitens bei der Bestrahlung Material von der Oberfläche der Probe abgesputtert wird, so daß diese Oberfläche ins Porenvolumen wandert. Sucht man dann die kleinste Pore auf, die gerade noch von den beiden Begrenzungsflächen der Probe geschnitten wird (durchgehender Elektronenstrahl), dann hat diese Pore einen Durchmesser, der in guter Näherung der Probendicke entspricht. Diese Methode ist schnell und einfach anwendbar.

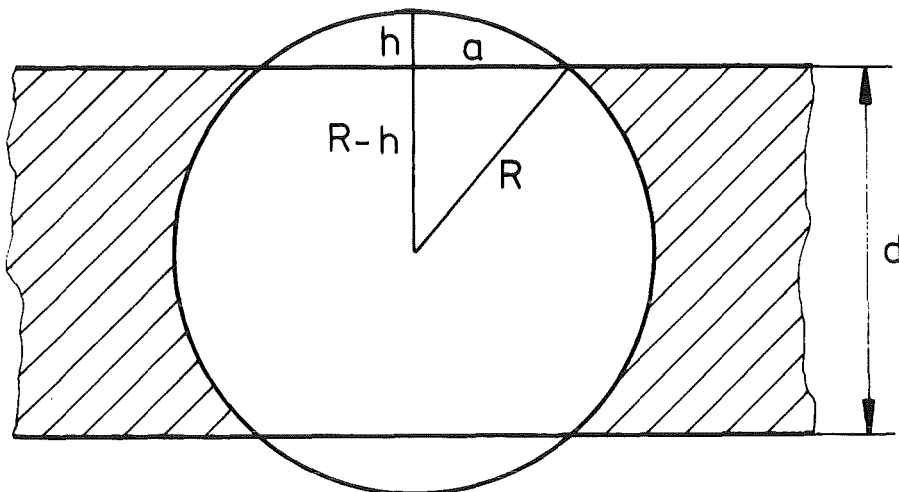


Abb. 7-2 Foliendickenbestimmung aus der kleinsten angedünnten Pore

Mit Hilfe der Abbildung 7-2 soll eine Fehlerrechnung für diese Methode durchgeführt werden. Zur Vereinfachung der Rechnung wird eine symmetrische Lage der Pore vorausgesetzt. Die quadratische Gleichung

$$R^2 = a^2 + (R-h)^2 \quad (7.2)$$

hat als sinnvolle Lösung

$$h = R - \sqrt{R^2 - a^2} \quad (7.4)$$

Setzt man eine Parametrisierung an

$$a = \alpha \cdot R \quad (7.3)$$

und berücksichtigt, daß

$$d = 2(R-h) \quad (7.5)$$

dann ist der Fehler

$$\frac{2h}{d} = \frac{1}{\frac{R}{h} - 1} = \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha^2}} - 1 \quad (7.6)$$

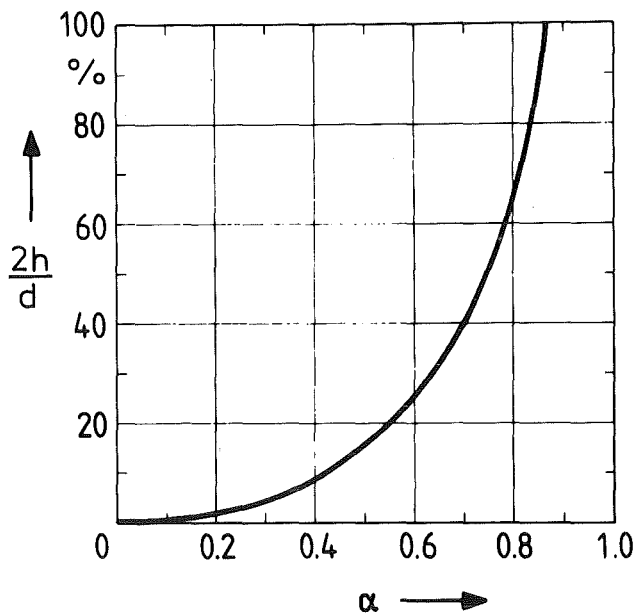


Abb. 7-3 Fehler in der Foliendickenbestimmung

Es stellt sich heraus, daß dieser Fehler bei etwa 15 % liegt, wenn die Öffnung von der Größenordnung des Kugelradius ist. Verglichen mit anderen Methoden (z.B. Stereometrie) ist diese Methode genau, individuell und schnell. Ist diese Methode nicht anwendbar, wird eine Foliendicke

in der Größenordnung der Eindringtiefe der Ionen angenommen. Es werden hier 80 nm angesetzt.

7.2 Schwellen

Das Volumen der Poren ΔV , um das das untersuchte Material geschwollen ist, läßt sich aus den Flächenmessungen der Porenprojektionen berechnen. Für die Einzelmessungen wird mit Hilfe der Beziehung (7.7) das Volumen V_i

$$V_i = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{F_i^3}{\pi}} \quad (7.7)$$

jeder Pore berechnet, und dann über alle Poren summiert.

$$\Delta V = \sum_i V_i \quad (7.8)$$

Ist die Flächenverteilung gemessen, wird aus der mittleren Fläche F_j der Klasse j ein mittleres Volumen \bar{V}_j entsprechend (7.7) berechnet und dieses mit der Anzahl der Poren in dieser Klasse n multipliziert. Die Summation über sämtliche Klassen liefert das gesamte Porenvolumen

$$\Delta V = \sum_j n_j \bar{V}_j \quad (7.9)$$

Das Schwellen, d.h. die relative Volumenzunahme des Materials, $\Delta V / (V - \Delta V)$ ergibt sich somit aus (7.7) oder (7.9). Für kleine ΔV gilt:

$$\frac{\Delta V}{V - \Delta V} = \frac{\Delta V}{V} \quad (7.10)$$

Das Schwellen wird in Prozent angegeben.

Für jeden Ausschnitt einer Probe, auf dem Poren zu sehen sind und der bei einer visuellen Beurteilung keine Anomalitäten zeigt, kann so das Schwellen angegeben werden. Unter dem Schwellen einer Probe wird der Mittelwert des

Schwellens der verschiedenen Probenstellen verstanden. Streuen die Werte sehr, werden die Fotos nochmals begutachtet und die besten zur Berechnung herangezogen.

Mit dem beschriebenen Verfahren sind die folgenden Abhängigkeiten des Schwellens der angegebenen Legierungen von der Temperatur gewonnen worden. Es zeigt sich, daß die Cu-20%Ni- und die Cu-50%Ni-Legierungen unter den genannten Bedingungen nicht schwellen. Deshalb wurden die Cu-30%, 40%Ni-Legierungen nicht untersucht.

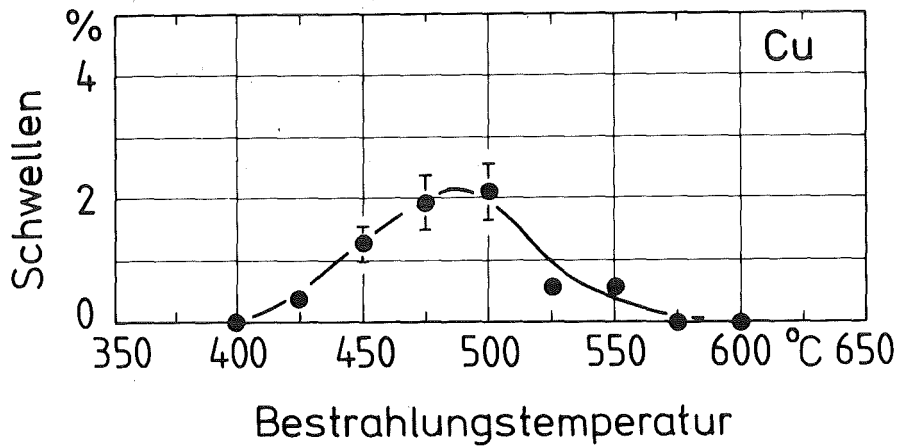


Abb. 7-4 Schwellen von reinem Kupfer

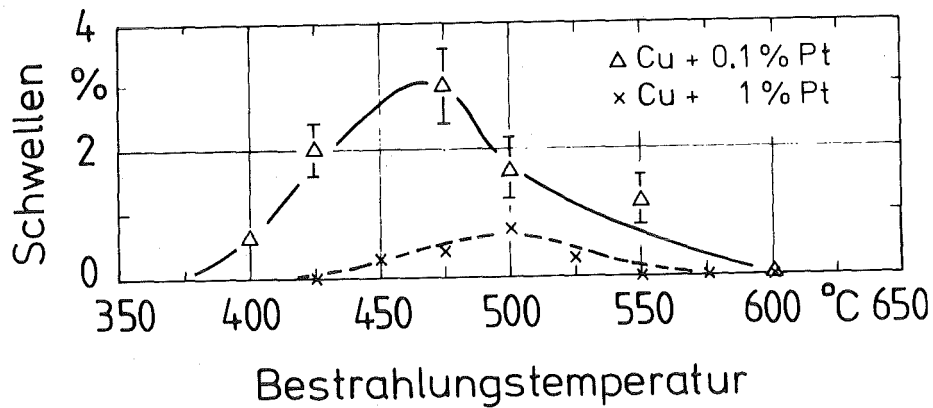


Abb. 7-5 Schwellen der Cu-Pt-Legierungen

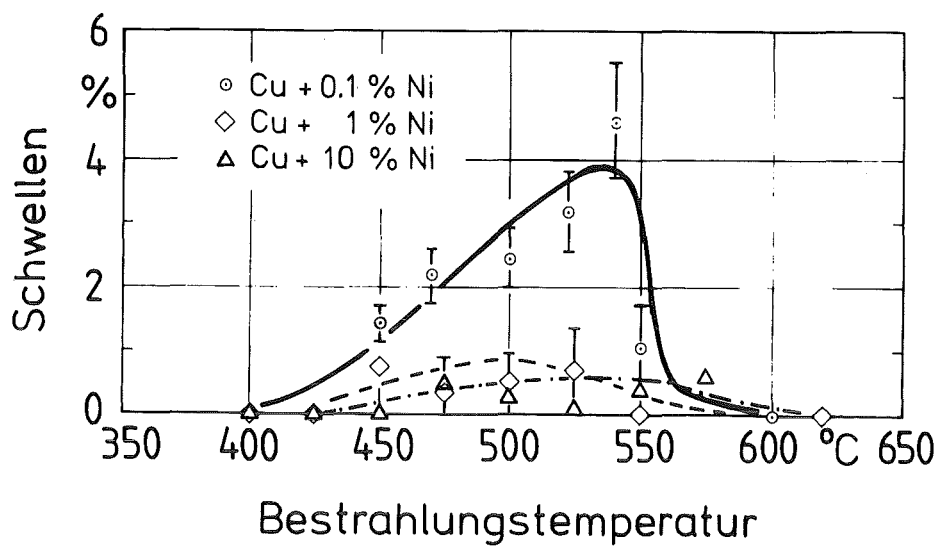


Abb. 7-6 Schwellen der Cu-Ni-Legierungen

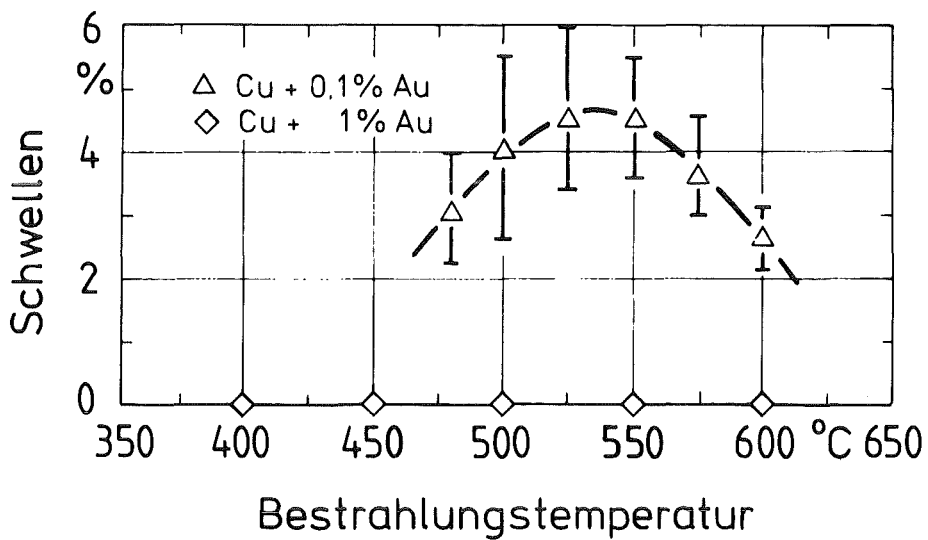


Abb. 7-7 Schwellen der Cu-Au-Legierungen

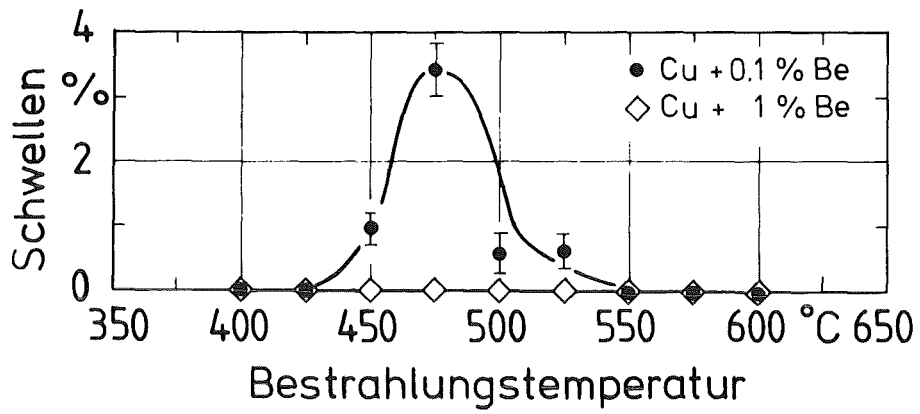


Abb. 7-8 Schwellen der Cu-Be-Legierungen

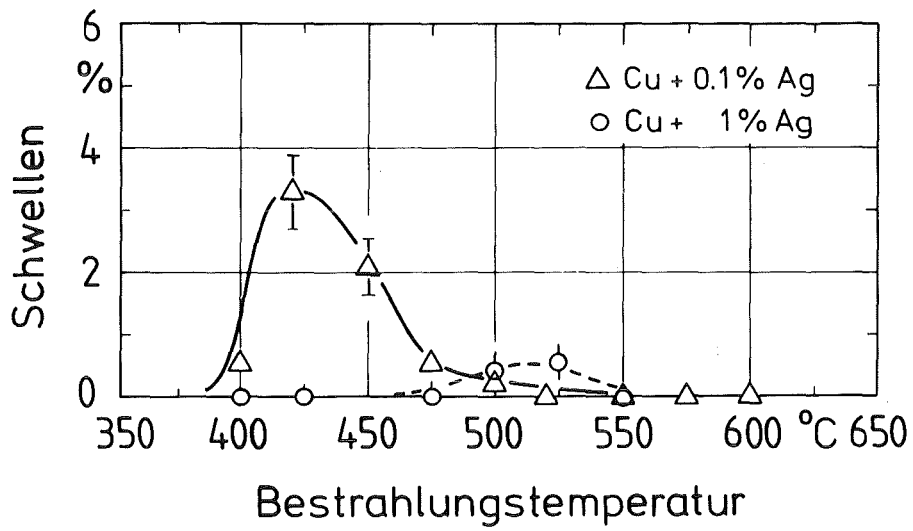


Abb. 7-9 Schwellen der Cu-Ag-Legierungen

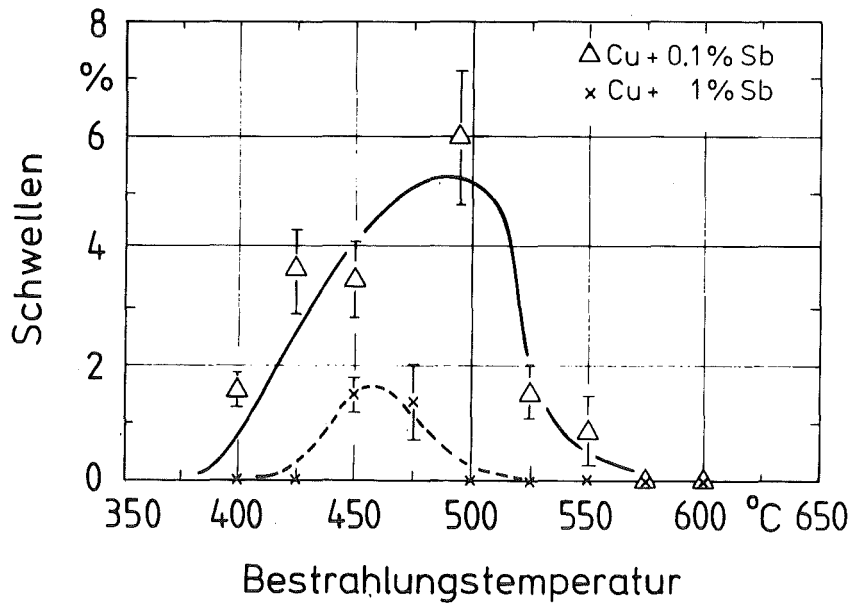


Abb. 7-10 Schwellen der Cu-Sb-Legierungen

7.3 Porendichten

Mit Hilfe der Volumina aus (7.1) und der Anzahl der abgebildeten Poren errechnet sich die Porendichte ρ_C für die einzelnen Abbildungen. Wieder ist die Porendichte einer Probe der Mittelwert über alle Einzelmessungen. Die folgenden Abbildungen zeigen die gemessenen Porendichten im Kupfer und den Legierungen bei den Bestrahlungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur.

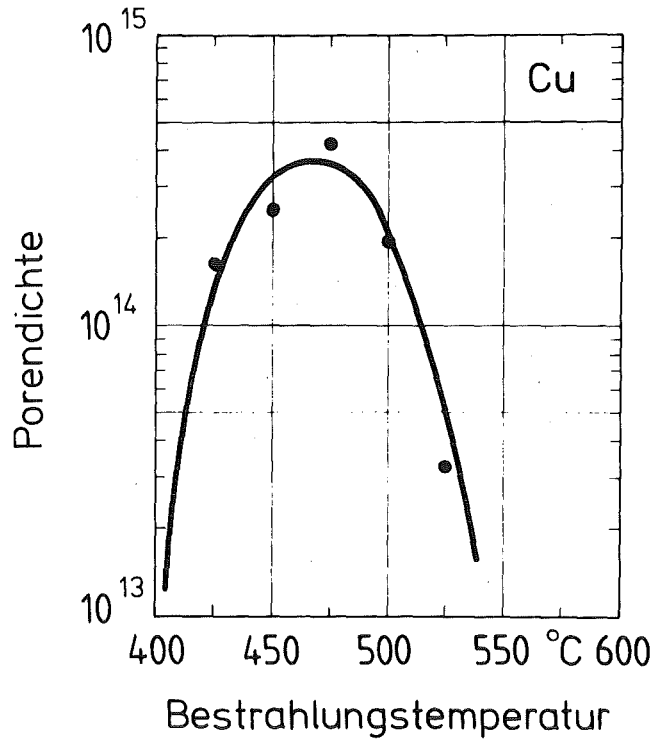


Abb. 7-11 Porendichten in reinem Cu

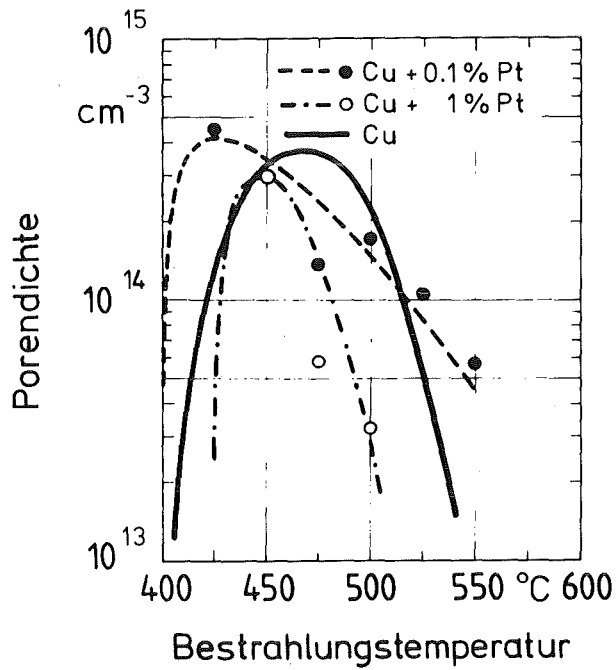


Abb. 7-12 Porendichten in den Cu-Pt-Legierungen

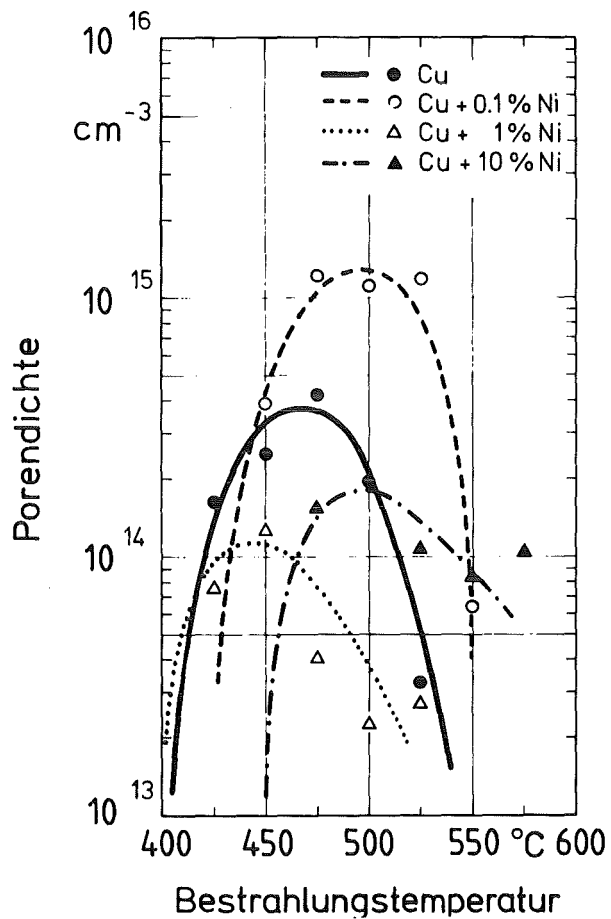


Abb. 7-13 Porendichten in den Cu-Ni-Legierungen

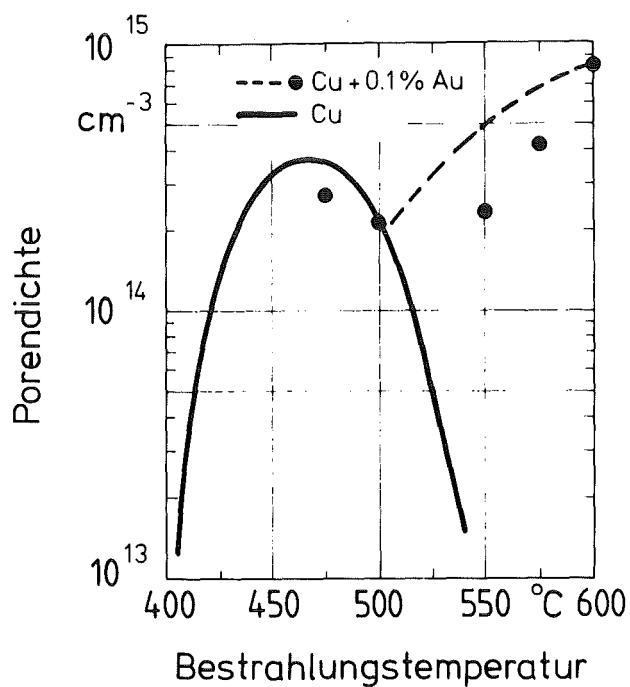


Abb. 7-14 Porendichten in den Cu-Au-Legierungen

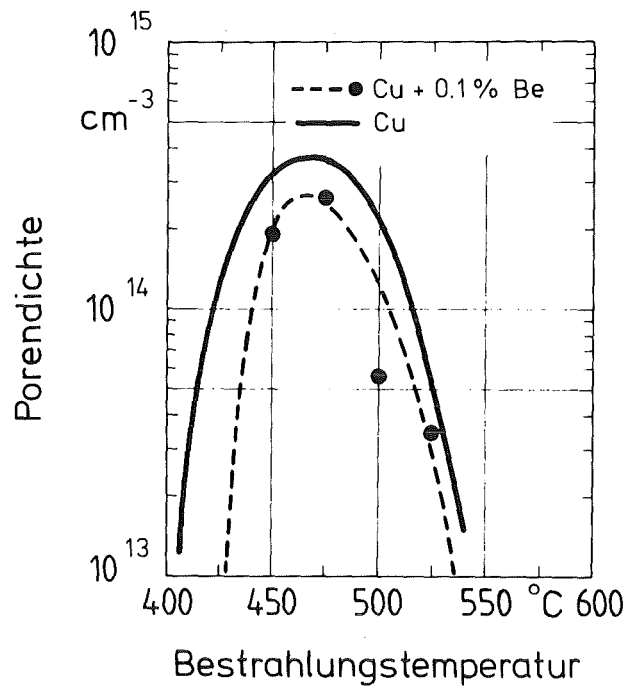


Abb. 7-15 Porendichten in den Cu-Be-Legierungen

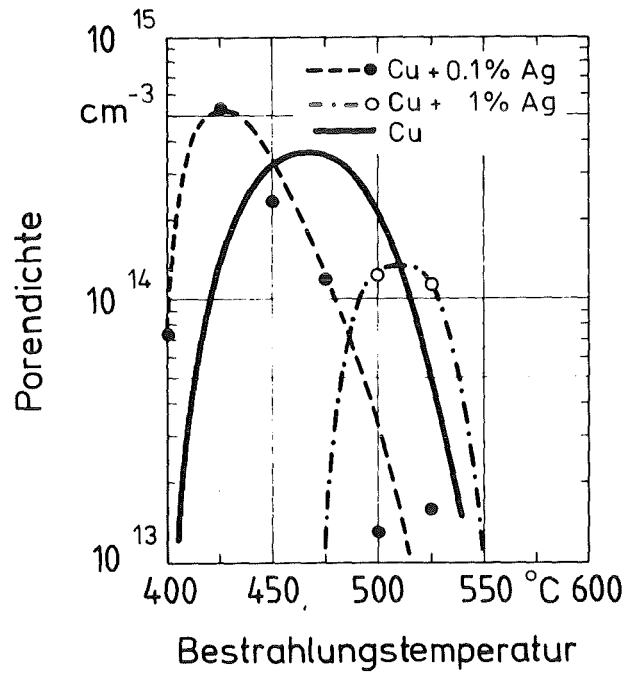


Abb. 7-16 Porendichten in den Cu-Ag-Legierungen

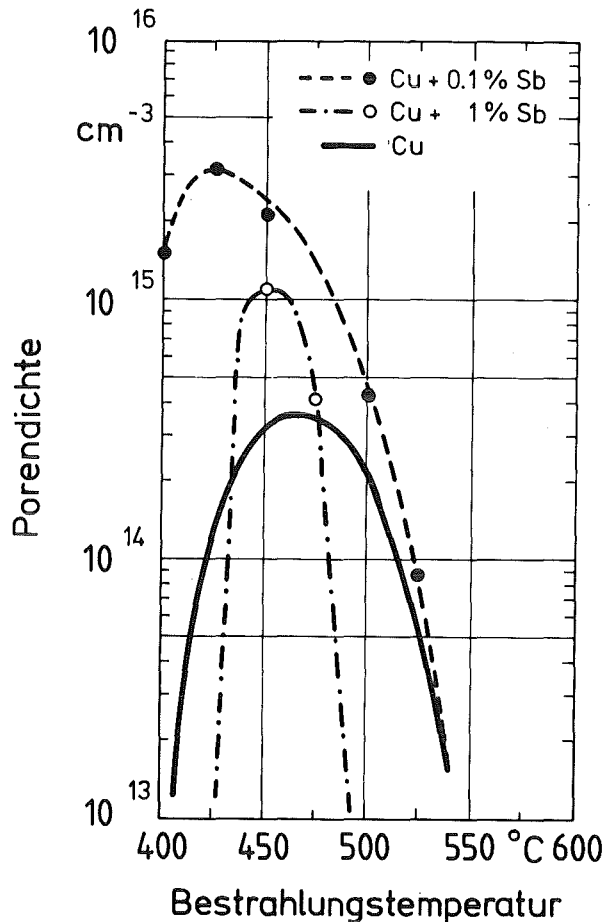


Abb. 7-17 Porendichten in den Cu-Sb-Legierungen

7.4 Dosisabhängigkeit des Schwellens und der Porendichte

Die Proben zur Messung der Dosisabhängigkeit werden auf dieselbe Art und Weise untersucht und ausgewertet. Es ergibt sich die in der Abb. 7-18 dargestellte Abhängigkeit des Schwellens von der Bestrahlungsdosis bei den Legierungen Cu+0.1%Ni und Cu+1%Ni. Die Werte für 60 dpa oder 600 s sind den Messungen der Temperaturabhängigkeit des Schwellens entnommen. Man erkennt, daß die Kurven den auch von Giesecke beobachteten s-förmigen Verlauf haben (Gi-78).

In der Abb. 7-19 sind die Porendichten aufgetragen, die sich aus den Messungen der Dosisabhängigkeiten ergeben. Auch hier werden Sättigungswerte erreicht.

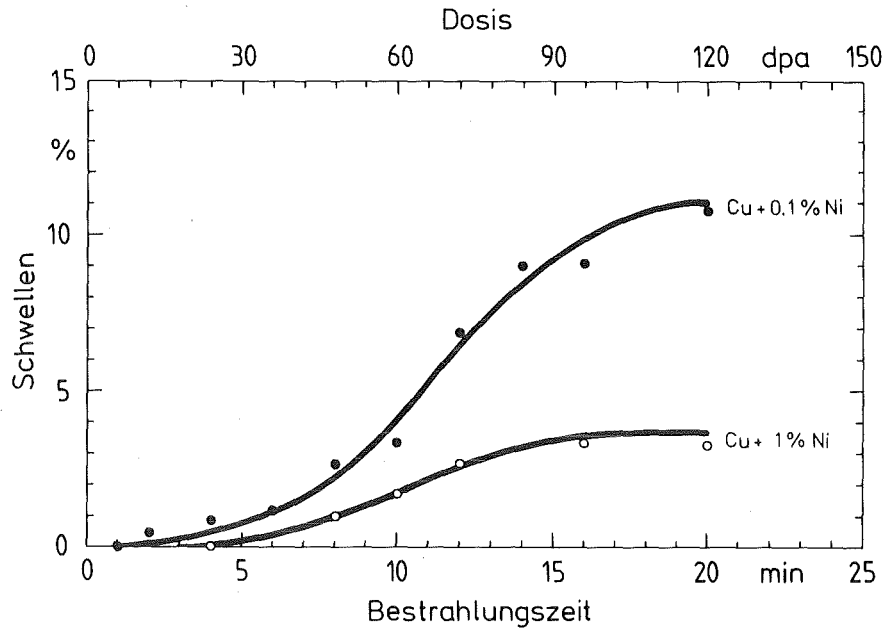


Abb. 7-18 Schwellen der Cu-Ni-Legierungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis

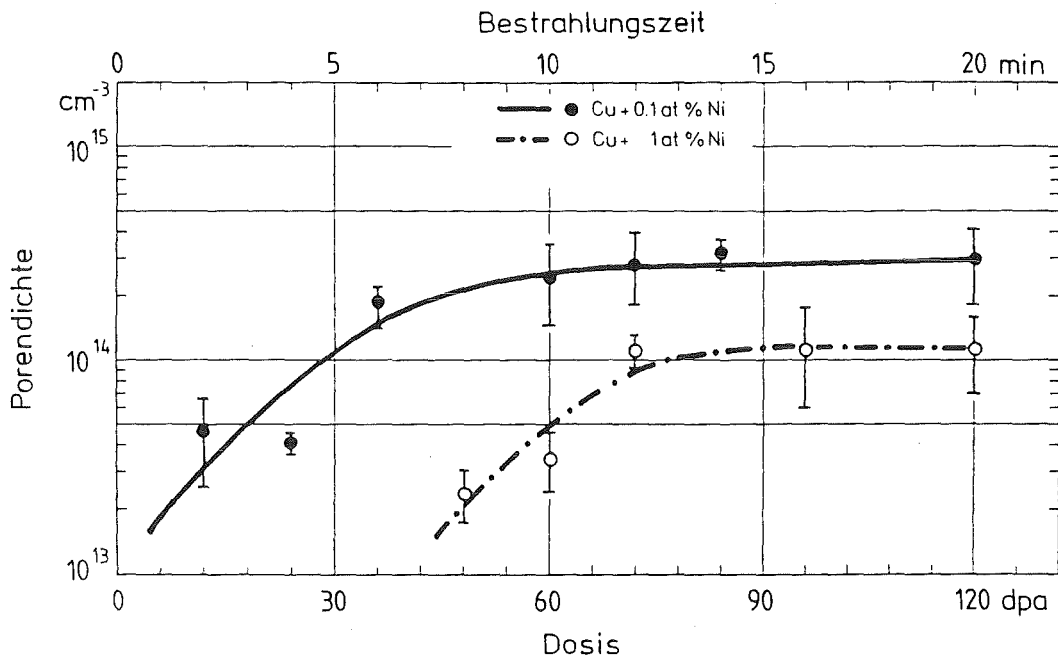


Abb. 7-19 Porendichten in Cu-Ni-Legierungen in Abhängigkeit von der Dosis

K a p i t e l 8

Interpretation der Meßergebnisse

Die Abhängigkeit des Schwellens von der Temperatur entspricht für alle Legierungen, bei denen Schwellen gemessen wurde, dem nach Kap. 1 erwarteten Verlauf. Das Schwellen setzt bei einer bestimmten Temperatur ein, wird mit zunehmender Temperatur stärker, überschreitet einen Maximalwert und wird oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr beobachtet. Von der Temperaturachse her gesehen scheinen die meisten Kurven zunächst konvexe Äste zu haben, nach dem Maximum fallen sie dann konkav ab. Bei den 0.1at%igen Legierungen scheint sich der Einsatzpunkt des Schwellens nur sehr wenig zu verschieben.

8.1 Fehlerbetrachtung

Die Meßfehler sind im einzelnen sehr schwer anzugeben. Für die Meßpunkte in einer Probe ergeben sich Schwankungen bis zu 30%. Dafür gibt es verschiedene Ursachen.

1. Die Dickenbestimmung an der Probe ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die geschilderte Meßmethode ist zwar relativ genau, doch in den Fällen, in denen sie nicht anwendbar ist, muß beim Schätzwert ein Fehler von etwa 20 % angenommen werden.
2. Die elektrolytische Abtragung ist gerade an Inhomogenitäten im Werkstoff besonders stark. Poren stellen solche Plätze dar; es ist zu erwarten, daß vorhandene Poren durch den Dünnvorgang vergrößert werden können. Dieser Fehler tritt besonders deutlich an sehr dünnen Probenstellen auf, wenn sehr viele Poren von den Grenzflächen geschnitten werden.

Die helleren Bildbereiche in der Abbildung 8-1 zeigen solche vergrößerten Poren. Sie sind nicht immer deutlich von ungestörten Poren zu unterscheiden.

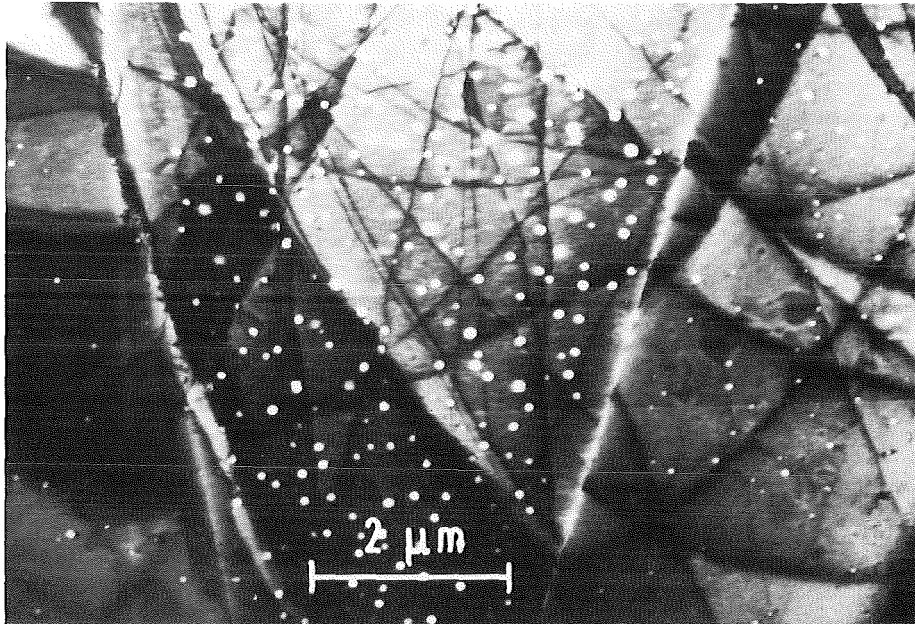


Abb. 8-1 Poren in reinem Cu (525°C , 60dpa)
an einer sehr dünnen Probenstelle

3. Eine weitere Fehlerursache liegt in der Geometrie der beobachteten Poren und dem Meßverfahren begründet. Poren sind keine Kugeln, wie in der Auswertung angenommen, sondern Vielflächner. Unterschiedliche Projektionen eines Vielflächners auf eine Ebene erzeugen verschieden große Flächen. Benutzt man diese Flächen zur Berechnung der Körpervolumina, so können sich sehr große Fehler einstellen. Besonders groß werden diese Fehler bei Körpern mit wenigen Oberflächen (z.B. Würfel). Bei kfz-Gittern und in den betrachteten Legierungen treten meistens vielflächige Poren auf (z.B. Oktaeder). Die Kugelform wird durch diese Gebilde recht gut angenähert. Die Abbildung 8-2 zeigt solche facettierten Poren in einer Cu-0.1at%Ni-Legierung.

Nach v. Harrach und Foreman liegen die bei der genannten Art der Auswertung gemachten Fehler unter 25 % (Ha-80).

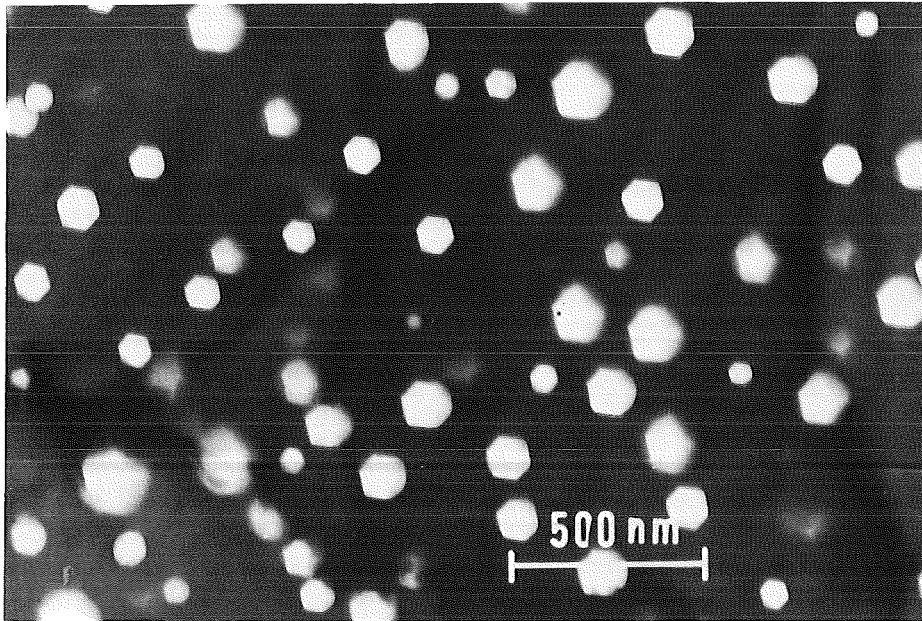


Abb. 8-2 Fazettierte Poren in Cu-0.1at%Ni
(525°C, 120dpa)

4. Poren sind im Material nicht immer homogen verteilt. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten der inhomogenen Anordnung. Erstens kann beobachtet werden, daß die Porendichte innerhalb eines Kornes nicht gleichmäßig ist. Diese Inhomogenität kann z.B. auf inhomogene Senken zurückgeführt werden, wie es in der Abbildung 8-3 an der Anhäufung von Poren entlang einer Korngrenze zu sehen ist. Ein entsprechendes Beispiel sind Poren an Versetzungen. Dieser Fall ist in der Abbildung 8-4 zu sehen. Er tritt besonders häufig in reinem Kupfer und in Cu-Ni-Legierungen auf.

Zweitens kann sich die Porendichte auch von Korn zu Korn stark unterscheiden. Dieser Fall ist in der Abbildung 8-1 zu erkennen. Er kann auf Inhomogenitäten in der Zusammensetzung zurückgeführt werden oder auf die Abhängigkeit der Schädigungsrate von der Orientierung. Darauf wird im nächsten Kapitel eingegangen.

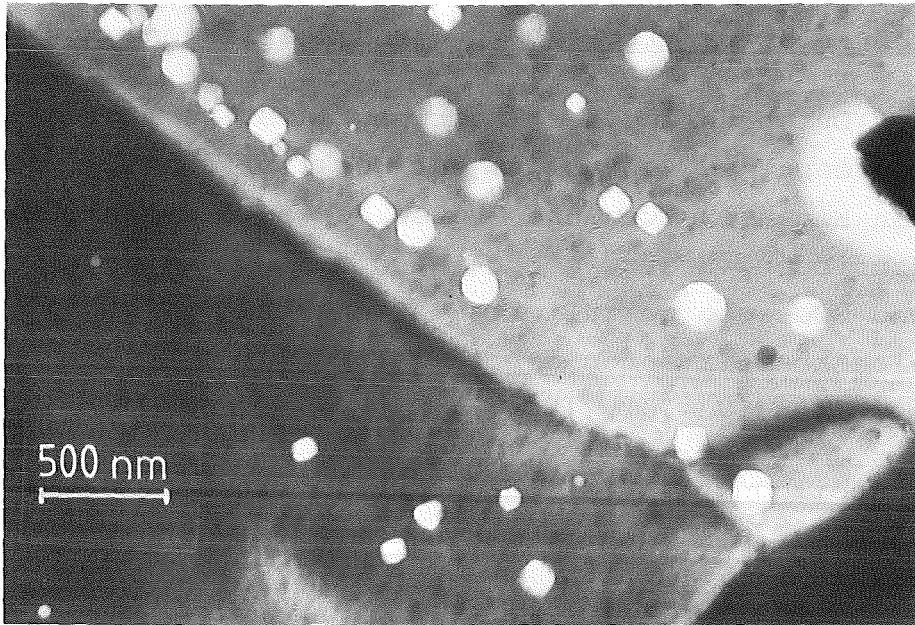


Abb. 8-3 Porenanhäufung entlang einer Korngrenze
in Cu-0.1at%Sb (525°C, 60dpa)

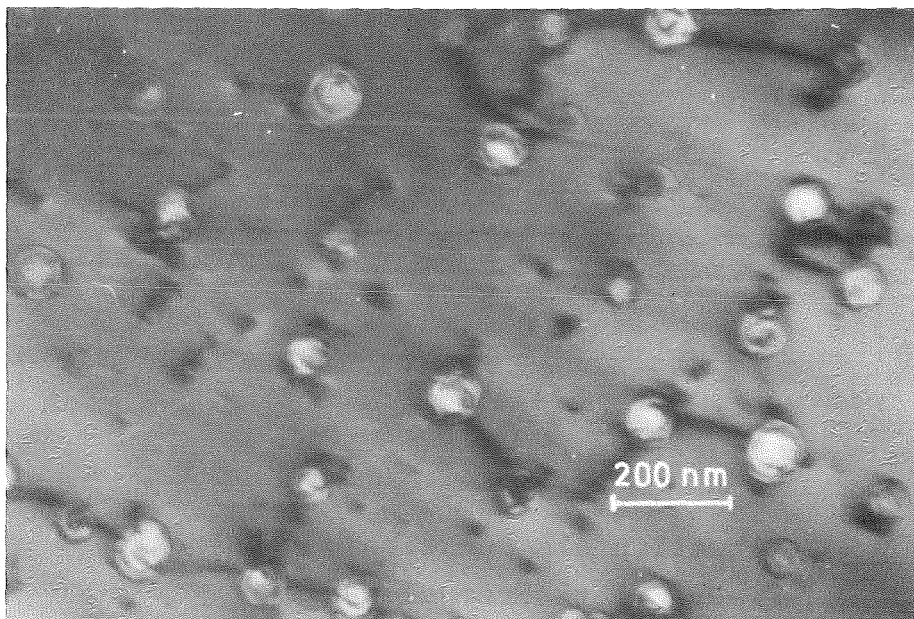


Abb. 8-4 Poren an Versetzungen aufgereiht
(Cu-0.1at%Ni, 525°C, 120dpa)

8.2 Korrelation mit den Diffusionskoeffizienten

Nach der Durchführung der Experimente ist es sinnvoll, Zusammenhänge des Schwellens der Werkstoffe mit grundlegenden Eigenschaften und Größen der Legierungselemente herauszufinden. Hierzu gehört auch der von Venker, Ehrlich und Giesecke postulierte Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten der Legierungskomponenten und dem Schwellen (Ve-76), (Ve-77).

In der Abbildung 8-5 ist das Schwellen in den Maxima (Abb. 7-4 bis 7-10) aufgetragen über dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Fremdelemente in Kupfer zum Selbstdiffusionskoeffizienten von Kupfer jeweils bei 500°C (normierter Diffusionskoeffizient).

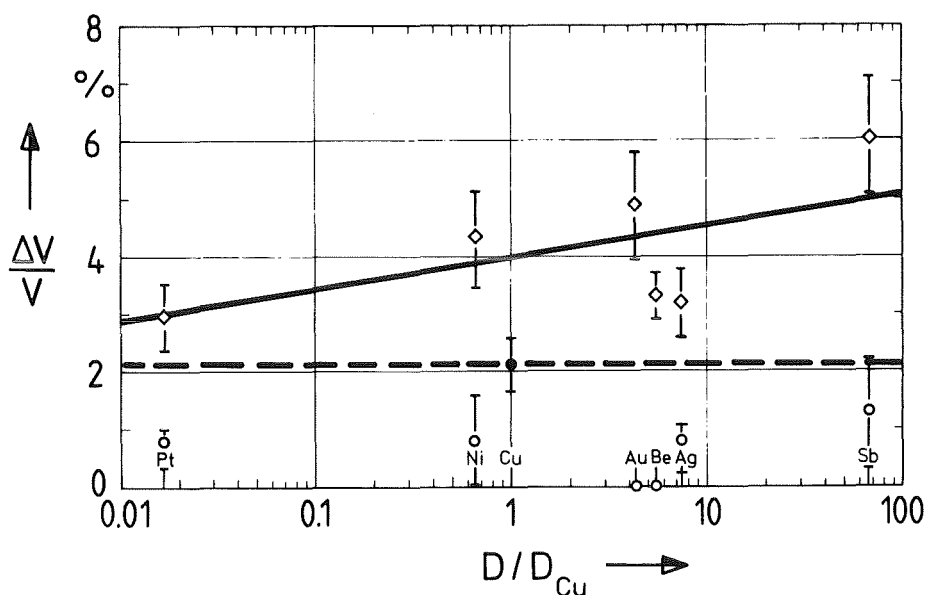


Abb. 8-5 Schwellen als Funktion der Diffusion
 ◇ Cu-0.1at% Fremdelemente
 ○ Cu-1at% Fremdelemente
 ● reines Cu

Man erkennt, daß sämtliche Legierungen mit einer geringen Konzentration an Fremdelementen (0.1at%) stärker schwellen als reines Kupfer. Eine höhere Fremdatomkonzentration

(lat%) reduziert das Schwellen unter den Wert für reines Kupfer. Bei den Elementen Gold und Beryllium ist unter den beschriebenen Bestrahlungs- und Präparationsbedingungen kein Schwellen zu beobachten.

Die Abhängigkeit des Schwellens der niedrig legierten Werkstoffe vom normierten Diffusionskoeffizienten läßt sich durch eine logarithmische Form anpassen

$$\frac{\Delta V}{V} = a + b \cdot \ln \frac{D}{D_{Cu}} \quad (8.1)$$

Für die in der Abbildung 8-5 eingezeichnete Gerade werden folgende Parameter ermittelt: $a=3.93\%$, $b=0.25\%$. Der Korrelationskoeffizient ist $r^2=0.39$ und weicht erwartungsgemäß stark von 1 ab.

Für die niedriglegierten Werkstoffe ist also eine geringe Korrelation zwischen den Diffusionskoeffizienten und dem Schwellen festzustellen. Für die höherlegierten Werkstoffe scheint auf Grund der Meßergebnisse eine Anpassung nicht sinnvoll.

8.3 Korrelation mit anderen Größen

Giesecke hat versucht, durch seine Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen dem Schwellen und den Atomradien der Fremdelemente in den Legierungen herzustellen (Gi-78). Auch an Hand der vorliegenden Messungen soll untersucht werden, ob sich ein einfacher Zusammenhang ergibt. In der Abbildung 8-6 wird deshalb die Abweichung der Atomradien der Fremdelemente vom Atomradius des Kupfers als Variable benutzt (Bi-63).

Eine Regressionsrechnung zeigt, daß man nicht mehr von einer Korrelation zwischen $\Delta r/r$ und dem Schwellen sprechen kann ($r^2=0.04$). Damit werden im Prinzip die Ergebnisse von Giesecke bestätigt, der auch keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen herstellen konnte (Gi-78).

Die im Kapitel 3 genannte Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Elektronegativität M gibt Anlaß, diese Abhängigkeit auch für das Schwellen zu untersuchen. In der Abbildung 8-7 sind die maximalen Schwellwerte der einzelnen Legierungen über der Abweichung der Elektronegativität M der zweiten Komponente von der Elektronegativität M_{Cu} des reinen Kupfers aufgetragen (Mo-73).

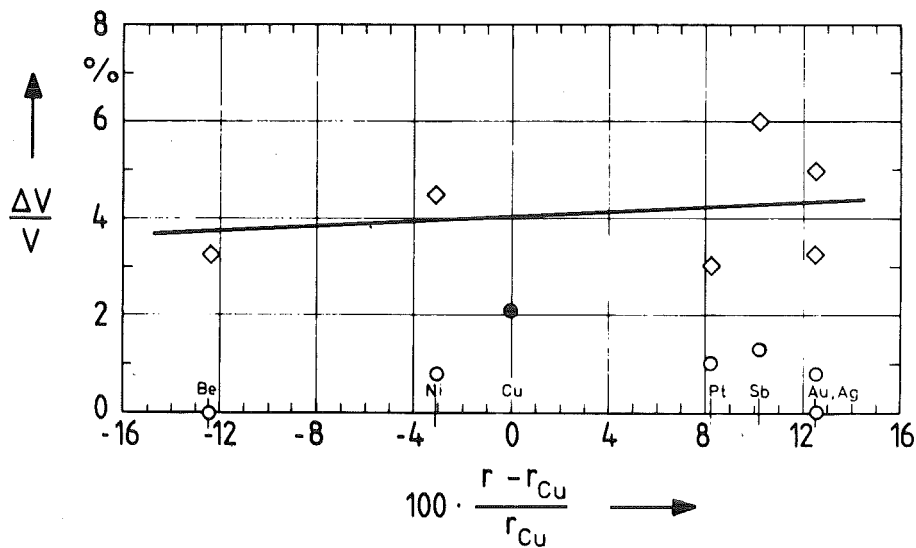


Abb. 8-6 Schwellen und Atomradien
 ◇ Cu-0.1at% Fremdelement
 ○ Cu-1at% Fremdelement
 ● reines Cu

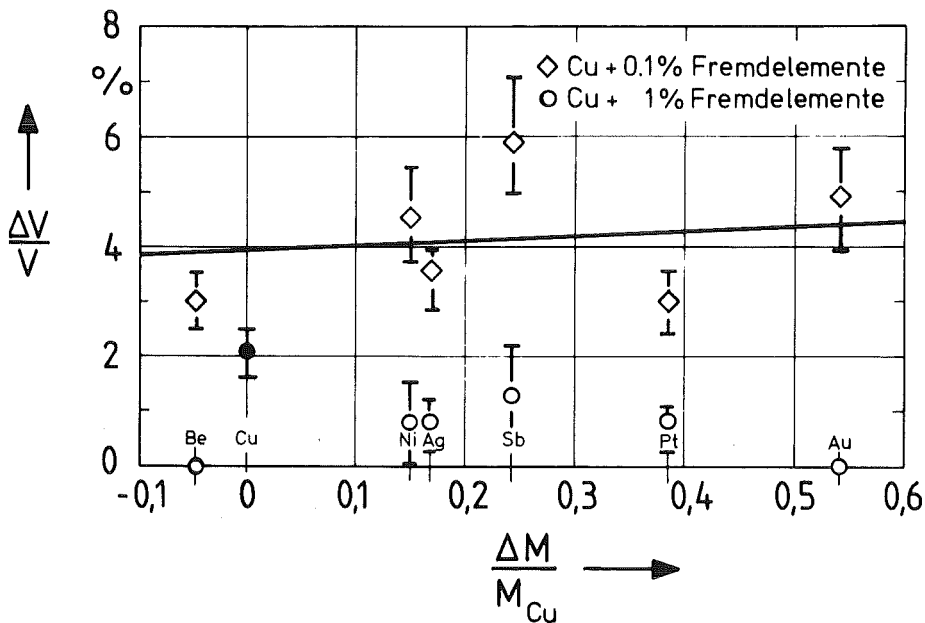


Abb. 8-7 Schwellen und Elektronegativität

Eine statistische Auswertung ergibt einen Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.03$, so daß auch hier nicht von einer Korrelation gesprochen werden kann. Ähnliche Rechnungen mit den Ionenradien der Zulegierungen kommen zu einem entsprechenden Ergebnis ($r^2 = 0.01$).

Diese Resultate verwundern auch nicht, wenn man die Komplexität des Schwellvorgangs, wie er in den Kapiteln 1, 2 und 5 beschrieben wurde, bedenkt.

K a p i t e l 9

Diskussion

Wenn man die Unterschiede im Schwellverhalten der Legierungen diskutieren will, sollte zuerst dargestellt werden, in welchen Punkten sich die Messungen nicht unterscheiden oder wo nur geringe Unterschiede bestehen. Damit werden die Diskussionspunkte eingeschränkt.

Das Schwellen wird bei allen untersuchten Werkstoffen über den gesamten Temperaturbereich, in dem Schwellen auftritt oder zu erwarten ist, gemessen. Dieser Temperaturbereich liegt zwischen 400°C und 600°C. Das Schwellen im Maximum ist also nicht aus Einzelmessungen hervorgegangen, sondern es muß immer im Zusammenhang mit den Messungen am selben Werkstoff bei anderen Temperaturen gesehen werden. Dies gibt eine zusätzliche Sicherheit in Aussagen über das Ausmaß des Schwellens im Maximum. Es führt z.B. bei Kupfer dazu, daß man sagen kann: Das maximale Schwellen liegt nahe bei 2%; es ist sicher größer als 1.5% und kleiner als 3.0%. Entsprechendes gilt für die untersuchten Legierungen, wenn auch nicht immer mit dieser Sicherheit.

Alle Legierungen werden der gleichen Vorbehandlung unterzogen. Man muß also davon ausgehen, daß die Oberflächenbeschaffenheit und das Gefüge bei allen Werkstoffen etwa gleich sind. Wie Rechnungen ergeben, hat das Gefüge bei Korngrößen über $1\mu\text{m}$ keinen Einfluß auf das Schwellen. Bei der Elektronenmikroskopie stellt sich heraus, daß diese Bedingung bei allen Werkstoffen erfüllt ist. Die Versetzungsdichten, die man vor und nach den Bestrahlungen messen kann, sind relativ klein. Sie betragen durchweg etwa 10^8 cm^{-2} bis 10^{10} cm^{-2} .

Es wird angenommen, daß die Schädigungsrate bei allen Proben und an jeder Probenstelle gleich ist. Dies setzt

einen homogenen Ionenstrahl und einen von der Kristallorientierung unabhängigen Verlagerungsquerschnitt voraus. Leibfried gibt jedoch an, daß die Verlagerungsenergie je nach Orientierung des Kristalls zwischen 20eV und 80eV liegt (Le-65). Damit erhält man nach dem NRT-Modell Verlagerungsquerschnitte zwischen $3.3 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2$ und $6.9 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2$ bei der Bestrahlung mit 200keV-Cu⁺-Ionen. Damit liegt die Schädigungsrate bei den genannten Strahlströmen ($\phi = 1.3 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2 \text{s}$) zwischen 0.43dpa/s und 0.09dpa/s. Diese Unterschiede machen sich durch unterschiedliches Schwellen einzelner Körner in einer Probe bemerkbar (s. Abb. 8-1). Um die Ergebnisse vergleichen zu können, ist bei jeder Probe der Bereich mit maximalem Schwellen untersucht und ausgewertet worden. Die Vergleichbarkeit ist also auch hier gegeben.

Da bei allen Bestrahlungen mit den gleichen Projektilen gearbeitet wird, ist der Einfluß der zusätzlich implantierten Zwischengitteratome bei allen Werkstoffen gleich.

Den größten Teil der untersuchten Legierungen kann man in zwei Gruppen einteilen: Kupferlegierungen mit 0.1at% Fremdelementanteil und Kupferlegierungen mit 1at% Fremdelementanteil. Diese beiden Gruppen unterscheiden sich deutlich in ihrem Schwellverhalten voneinander und von reinem Kupfer. Während reines Kupfer unter den beschriebenen Bedingungen maximal etwa 2 % schwillt, liegt der Mittelwert des maximalen Schwellens der 0.1at%igen Legierungen deutlich höher bei 4.17%, während der Mittelwert des maximalen Schwellens der 1at%igen Legierungen bei 0.63% liegt. Die geringere Zulegierung hat also das Schwellen deutlich verstärkt, während die höhere Zulegierung das Schwellen gegenüber reinem Kupfer deutlich reduziert hat.

9.1 Legierungen mit 0.1at% Fremdelementanteil

Außer dem Maximalwert des Schwellens ist die Temperaturverschiebung des Schwellmaximums eine weitere gut meßbare

Größe. In der Abbildung 9-1 sind die maximalen Schwellwerte der 0.1at%igen Legierungen über der relativen Temperaturverschiebung des Schwellmaximums aufgetragen. Bezugspunkt ist das Maximum bei reinem Kupfer.

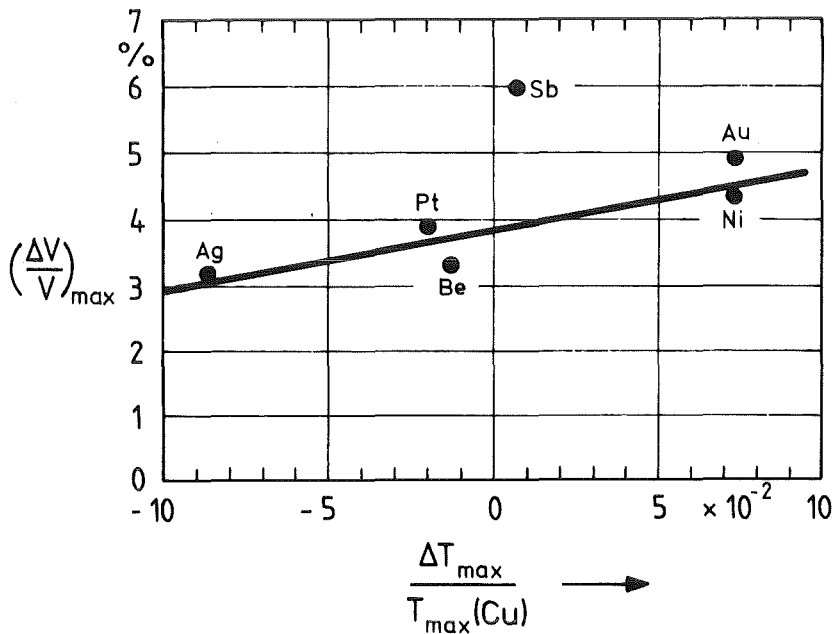


Abb. 9-1 Schwellmaxima und Temperaturverschiebung bei den Legierungen mit 0.1at% Fremdelementanteil

Wenn man den Wert für die Cu-Sb-Legierung vernachlässigt, weil er in dieser Darstellung weit herausfällt, dann ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der maximalen Schwellwerte der Legierungen von der Temperaturverschiebung des Maximums.

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\max} = 3.88\% + 9.37\% \cdot \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max}(\text{Cu})} \quad (9.1)$$

Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten ist $r^2=0.79$, d.h. die Abweichung der berücksichtigten Punkte von der Geraden ist gering. Bei Berücksichtigung der Cu-Sb-

Legierung würde die Gerade etwa parallel verschoben und die Korrelation wäre wesentlich geringer ($r^2=0.30$).

Der in (9.1) wiedergegebene Trend soll verglichen werden mit Rechnungen über den Einfluß der Zugabe von verschiedenen Fremdelementen mit unterschiedlichen Bindungsenergien von gemischten Hanteln und zu Messungen an Fe-Cr-Ni Legierungen mit verschiedenen Zugaben von Fremdelementen (Johnston und Mitarbeiter (Jo-76), (Jo-76a), (Ok-76)).

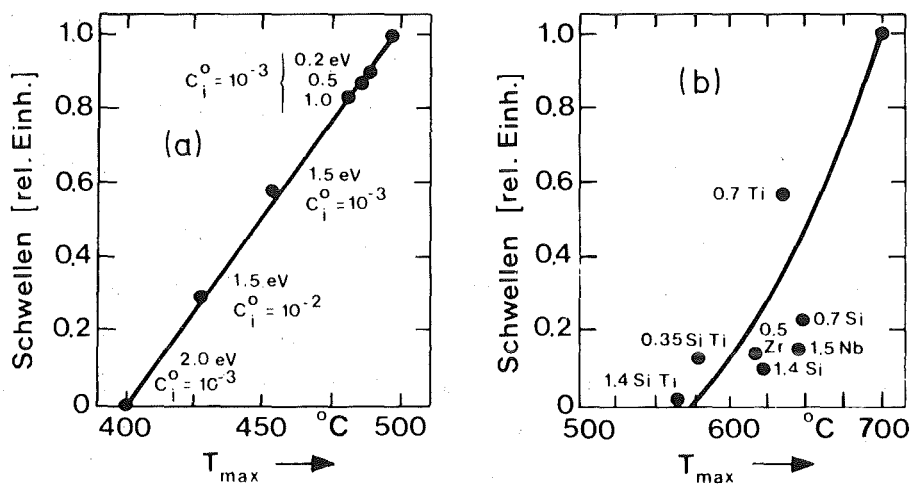


Abb. 9-2 a) Reduktion des Schwellens als Funktion der berechneten Temperatur des Schwellmaximums. Es werden Zulegierungen mit verschiedenen Bindungsenergien (in eV) von gemischten Hanteln bei verschiedenen Konzentrationen C_i^0 von interstitiell gelösten Fremdatomen simuliert.

b) Reduktion des Schwellens als Funktion der beobachteten Temperatur des Schwellmaximums in einer Fe-Cr-Ni-Legierung (mit Ni-Ionen bestrahlt), die verschiedene Zulegierungen in at% enthält.

Johnston und Mitarbeiter führen das Verhalten der genannten Legierungen auf eine Kombination von "Trapping" und Segregation zurück (Johnson-Lam-Modell) (Jo-76b). Dieses Modell ist auch in (Ok-76) beschrieben. Nach (Jo-76b) segregieren Fremdatome, die mit Zwischengitteratomen wechselwirken, stärker als solche, die mit Leerstellen wechselwirken. Experimentell scheint auch gesichert zu sein, daß die Bindungsenergien für Fremdatom-Zwischengitteratom-Paare größer sind als für Fremdatom-Leerstellen-Paare (Dw-75). Fremdatom-Zwischengitteratom-Bindungen begünstigen die Segregation an Senken und die damit verbundene Verdünnung der Matrix an Fremdatomen. Die Verdünnung reduziert die Rekombination in der Matrix und vergrößert damit das Schwellen im Vergleich zu dem Fall mit immobilen "Trapping-Zentren".

Es ist jedoch zu beachten, daß in der Abbildung 9-2 nur Reduktionen des Schwellens und Verschiebungen des Maximums zu tieferen Temperaturen beobachtet werden. Außerdem wird hier von interstitiell gelösten Fremdatomen ausgegangen, während im beschriebenen Experiment nur substitutionelle Lösungen verwendet wurden. Ein direkter Vergleich ist also nicht möglich. Hier kann nur eine Analogie gesehen werden.

9.2 Legierungen mit lat% Fremdelementanteil

Diese Legierungen schwellen deutlich weniger als die niedrig legierten Werkstoffe und reines Kupfer. Zwei Legierungen (Cu-Be und Cu-Au) schwellen unter den angegebenen Bestrahlungsbedingungen nicht. Dazu ist zu bemerken, daß gerade diese Legierungen präparativ am schwierigsten sind. Die Legierung Cu-lat%Au oxidiert sehr schnell bei der elektrolytischen Politur. Auf den Proben können sich also optisch nicht sichtbare, doch

für die Bestrahlungen nachteilige Oxidschichten befinden. Bei der Cu-1at%Be-Legierung bilden sich bei der Wärmebehandlung oberhalb 400°C und daher auch bei der Bestrahlung Oberflächenschichten aus. Die Abbildungen 9-3 und 9-4 zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen einer solchen Schicht.

Die Cu-Sb-Legierung zeigt wieder das höchste Schwellen aller 1at%igen Legierungen. Mit den drei verbleibenden Legierungen ist es nicht möglich, Betrachtungen wie bei den 0.1at%igen Legierungen anzustellen.

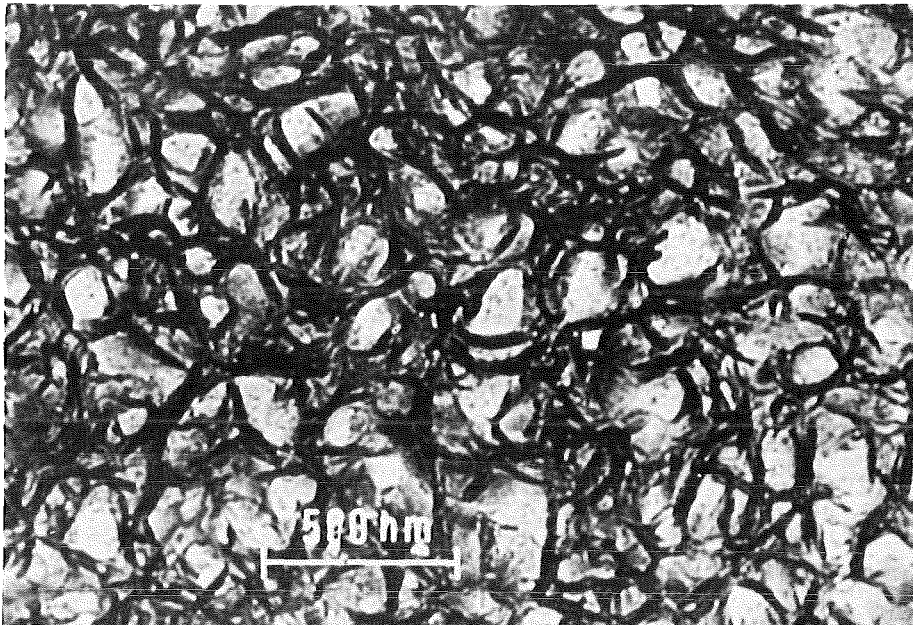


Abb. 9-3 TEM-Aufnahme einer Cu-1at%Be-Probe bei 600°C bestrahlt

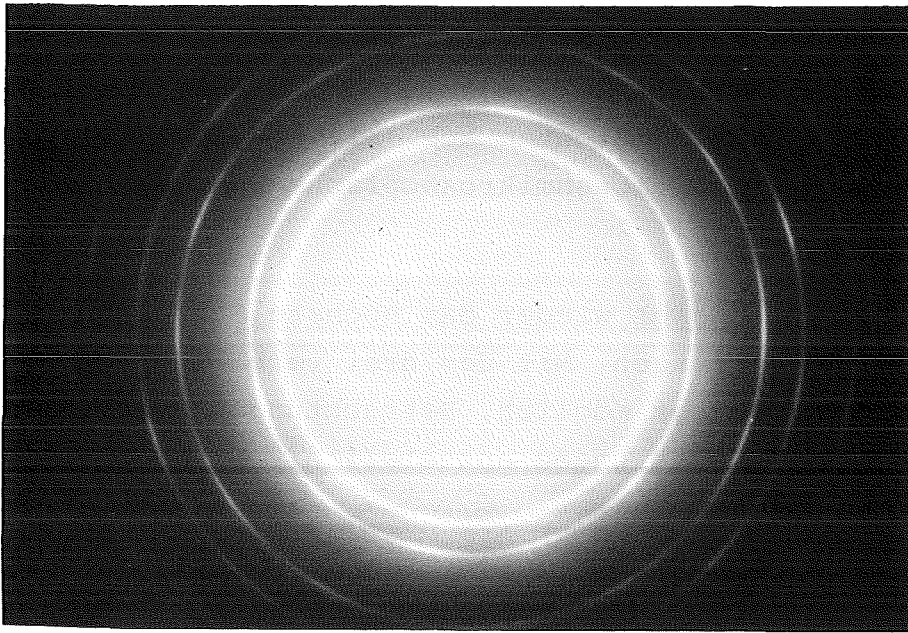


Abb. 9-4 Elektronenbeugung an der Oberflächenschicht einer Cu-1at%Be-Probe

9.3 Die Kupfer-Nickel-Legierungen

Das Schwellen dieser Legierungen hängt sehr stark von der Konzentration des Nickels ab. Bei 0.1at%Ni-Gehalt schwillt der Werkstoff noch mehr als 4%. Das Schwellen der Legierung mit 1at% Nickel liegt unter 1% und verschwindet sogar bei mehr als 20at% Nickelgehalt. Dieses Verhalten, verglichen mit dem Interdiffusionskoeffizienten (s. Abb. 6-1), liefert die Aussage, daß das Schwellen offensichtlich geringer wird, wenn der Interdiffusionskoeffizient abnimmt.

Die Ergebnisse dieser Messungen bestätigen Untersuchungen von Brimhall und Kissinger (Br-72a) und von Mazey und Menzinger (Ma-73). Die erstgenannten Autoren untersuchten das Schwellverhalten verschiedener Cu-Ni-Legierungen bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen ($E > 1 \text{ MeV}$). Sie fanden bei 285°C in den Legierungen keine Poren bei Dosen bis zu $2.4 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$, während reines

Kupfer und reines Nickel unter diesen Bedingungen schwellen. Die Schwellresistenz wird damit begründet, daß in den Legierungen mit hohem Nickelgehalt Leerstellen von den größeren Fremdatomen "getrappt" werden; in Legierungen mit niedrigem Nickelgehalt soll "Trapping" von Zwischengitteratomen wirken.

Mazey und Menzinger untersuchten die reinen Werkstoffe und einige Legierungen mit Ionenbestrahlung bei verschiedenen Temperaturen und Dosen ($2.5-20 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm²). Die Proben wurden mit Helium vorimplantiert. Die Autoren fanden kein Schwellen bei Legierungen mit 20%, 50% und 80% Nickelgehalt; die reinen Metalle und die Legierungen mit 2% Fremdelementanteil zeigten auch bei diesem Experiment Porenbildungen. Mazey und Menzinger begründen die Schwellresistenz der höher legierten Werkstoffe mit sehr kleinen "Clustern" unterschiedlicher Zusammensetzung in dem als uneingeschränkt löslich geltenden Kupfer-Nickel-System. Über diese kurzreichweitige "Clusterbildung" in Cu-Ni-Legierungen im Temperaturbereich zwischen 623K und 750K wird auch von Poerschke, Theis und Wollenberger berichtet (Po-80).

In der Abbildung 9-5 sind die Porenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Dosis aufgetragen. Im Unterschied zur Abbildung 7-19 sind auch die Porenkonzentrationen in reinem Kupfer nach Messungen von Fisher, White und Miller (Fi-79a) bei 220°C am Hochspannungs-Elektronenmikroskop und von Glowinski und Fische (Gl-76) bei 450°C mit 500keV - Cu⁺-Ionen eingezeichnet.

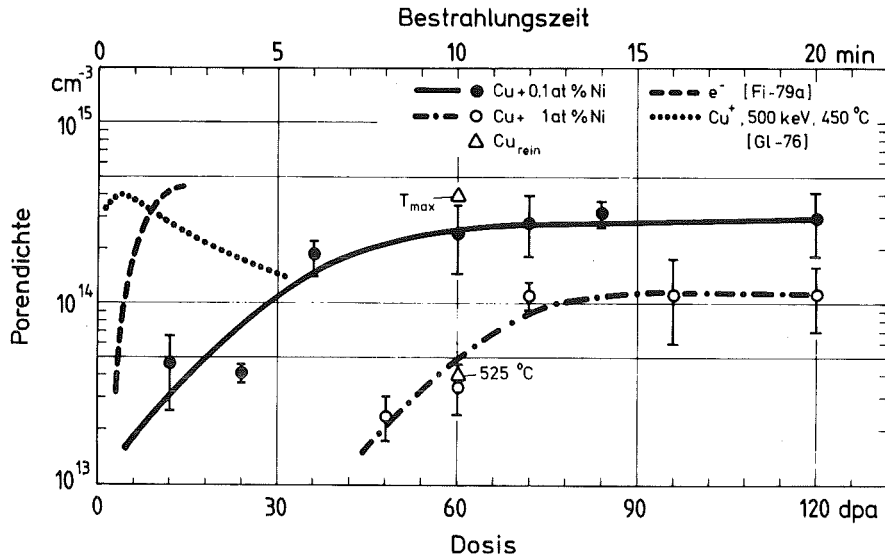


Abb. 9-5 Porendichten in reinem Kupfer und in Cu-Ni-Legierungen in Abhängigkeit von der Dosis

Aus der Darstellung geht deutlich hervor, daß in den Legierungen Poren erst bei höheren Dosen beobachtet werden können. In der Abbildung 9-6 sind die mittleren Porenradien als Funktion der Dosis dargestellt. Sie werden mit (9.2) aus dem Schwellen und der Porendichte gewonnen.

$$\bar{r} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right) \frac{3}{4\pi \rho_c}} \quad (9.2)$$

Aus dem Zusammenhang der Dosisabhängigkeiten des Schwellens, der Porendichte und der Porenradien ist zu schließen, daß das höhere Schwellen der Legierung Cu-0.1at%Ni auf die höhere Porendichte zurückzuführen ist. Im Vergleich mit den meisten anderen untersuchten Werkstoffen ist das Schwellen der Cu-0.1at%Ni-Legierung schwächer, als nach der hohen Porendichte zu erwarten ist. Dieser Zusammenhang zeigt die Abbildung 9-7.

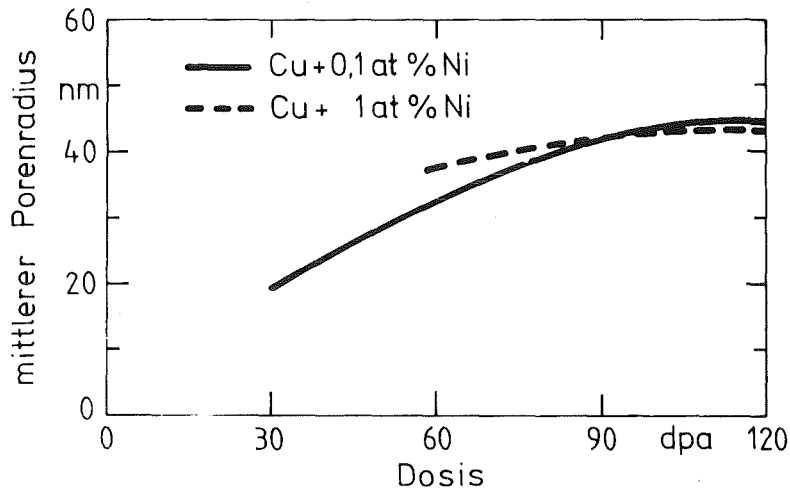


Abb. 9-6 Mittlere Porenradien der Cu-Ni-Legierungen als Funktion der Bestrahlungsdosis

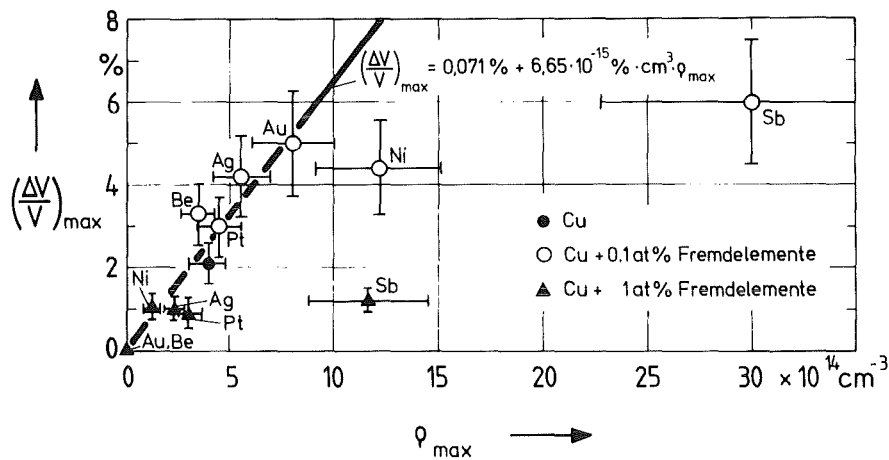


Abb. 9-7 Zusammenhang zwischen Porendichte und Schwellen bei den untersuchten Legierungen

Im Sättigungsbereich haben die Poren in beiden Legierungen etwa die gleiche mittlere Größe. Die Abbildung 7-13 zeigt auch, daß die höhere Porenkonzentration im

gesamten untersuchten Temperaturbereich beobachtet wird.

Aus der Dosisabhängigkeit der mittleren Porenradien kann auch entnommen werden, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der Poren in den beiden Cu-Ni-Legierungen vergleichbar sind. Das unterschiedliche Schwellverhalten kann also nicht durch Prozesse begründet werden, die den Wachstumsprozeß beeinflussen, sondern ist eindeutig durch unterschiedliche Nukleationsraten begründet.

Wie ist zu erklären, daß bei den verschiedenen Werkstoffen (Abb. 9-5) Poren bei verschieden hohen Dosen beobachtet werden können? Zum Beantworten dieser Frage sind Überlegungen zum Nukleations- und Wachstumsprozeß der Poren notwendig. Es soll jedoch bemerkt werden, daß diese Überlegungen wegen der in Kap. 1 angedeuteten Problematik in der Nukleationstheorie nur qualitativer Art sein können.

Zu Beginn der Bestrahlung bauen sich Gleichgewichtskonzentrationen von Leerstellen und Zwischengitteratomen auf. Die Zeiten für die Einstellung des Gleichgewichts liegen im Mikrosekundenbereich. Danach entwickeln sich Versetzungsringe; zur Nukleation und zum Wachstum von Poren sind diese Senken, die Zwischengitteratome bevorzugen, notwendig. Damit kann der Nukleations- und Wachstumsprozeß einsetzen. Die Nukleationsrate wird also allmählich ansteigen, einen Maximalwert erreichen und dann wieder abfallen, weil der Leerstellenüberschuß auf Grund der schon entstandenen Poren abfällt. Die Nukleation ist sicher dann beendet, wenn die Porendichte nicht mehr mit der Bestrahlungsdosis variiert (s. Abb. 9-5). Man kann sich den in der Abbildung 9-8a dargestellten Zeitablauf für die Nukleation vorstellen.

Die entstandenen Keime wachsen auf Grund des effektiven Zustroms an Leerstellen mit einer Geschwindigkeit, die nach (1.29) umgekehrt proportional zum Quadrat des Porenradius ist. Nach einer gewissen Zeit erhält man eine Größenverteilung der Poren, die in der Abbildung

9-8b skizziert ist. Zur Beobachtung ist eine Mindestgröße der Poren (r_{\min}) erforderlich. Diese Größe ist keine scharfe Grenze, sondern hängt von der Qualität der Probenpräparation und der Elektronenmikroskopie ab. Sie liegt bei Radien $r_c < 10\text{nm}$. Außerdem ist zur Beobachtung eine Mindestporendichte ρ_{\min} notwendig. Die Porendichte ist definiert als

$$\rho_c = \int_{r_{\min}}^{\infty} N(r_c) dr_c \quad (9.3)$$

Eine Verzögerung der Beobachtbarkeit von Poren kann damit auf ein verspätetes Einsetzen der Nukleation und eine geringe Nukleationsrate über die gesamte Nukleationszeit zurückgeführt werden.

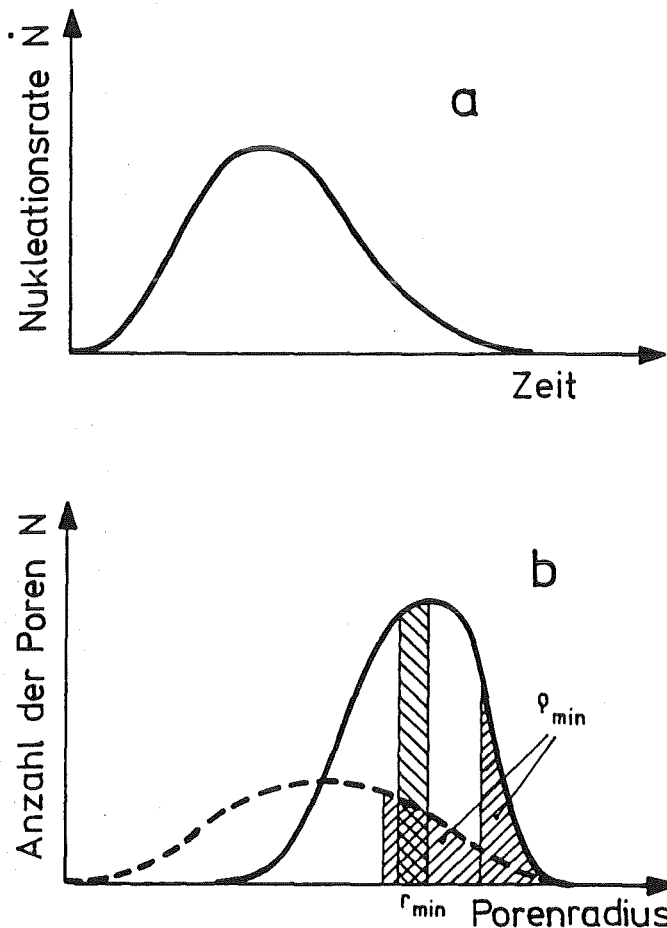


Abb. 9-8 Nukleationsrate und Größenverteilung der Poren qualitativ

9.4 Einige kritische Bemerkungen

Außer der allgemeinen Kritik an der Simulationsmethode, die in der Fachliteratur geübt wird (z.B. (Yo-79), (Bu-77a), (Av-78)), ist den in dieser Arbeit gemachten Überlegungen und Experimenten eine kritische Betrachtung anzuschließen.

1. Es ist bekannt, daß die nahe Oberfläche entscheidenden Einfluß auf die Defektkonzentration hat. Was bei den vorliegenden Messungen jedoch auffällt, ist die Tatsache, daß nur in Ausnahmefällen Versetzungsringe beobachtet werden können. Möglicherweise wandern sehr viele Zwischengitteratome zur Oberfläche, so daß die "Loop-Bildung" beeinträchtigt wird.
2. Damit wird auch ein anderer Punkt angesprochen: Man kennt die Versetzungsdichte während der Bestrahlung nicht. Durch die hohen Bestrahlungstemperaturen können sich wahrscheinlich keine hohen Versetzungsdichten aufbauen. Die induzierten Versetzungen können in der Abkühlphase aus dem Material wandern.
3. Die Bestimmung der Dicke der geschädigten Schicht ist in den Fällen relativ ungenau, in denen die Methode der kleinsten angedünnten Pore nicht angewendet werden kann. Eine Messung der Verteilung der Poren über der Tiefe war experimentell noch nicht möglich.
4. Es hängt mit dem Sputtern zusammen, daß diese Dickenmeßmethode überhaupt zum Einsatz kommt. Die wirklichen Sputterraten kennt man jedoch nicht (Gi-78).

5. Die Diffusionsdaten variieren stark, d.h. der Diffusionskoeffizient der Fremdelemente in der Kupferbasis ist nicht genau bekannt. Oft variieren die Daten von zwei Autoren, die an der gleichen Metallkombination die gleichen Meßverfahren verwenden. Heumann sagt, daß ein guter Vergleich zweier Diffusionskoeffizienten nur dann möglich ist, wenn beide mit dem selben Verfahren vom selben Experimentator gewonnen wurden (He-76).

6. Entsprechendes kann auch von den Schwellendaten gesagt werden, die man der Literatur entnimmt. So ist der Unterschied im Schwellen von reinem Kupfer, der sich aus dem Vergleich der Messungen von Giesecke (Gi-78) und den vorliegenden ergibt, wahrscheinlich auf unterschiedliche Dickenbestimmungsmethoden zurückzuführen.

7. Die Frage der Porennukleation ist in der Literatur sehr widersprüchlich behandelt (s. Kap. 1). Es scheint auch schwierig zu sein, zuverlässige Modelle aufzustellen. Deshalb wurde in der Arbeit auch darauf verzichtet, spezielle Überlegungen zu dieser Fragestellung anzustellen. Über die Rechnungen von Garner und Wolfer wird kritisch berichtet (Ga-82).

8. Wegen der Komplexität der Vorgänge und der Unsicherheit in wichtigen Einflußgrößen ist es bis heute nicht möglich, mehr als Parameterrechnungen zum Schwellen anzustellen. Damit können in gezeigter Weise gewisse Tendenzen untersucht werden.

Zusammenfassung

Gegenstand der Betrachtungen und Untersuchungen, die in dieser Arbeit durchgeführt werden, ist das strahlungsinduzierte Volumenschwellen in Kupfer und in binären Kupferlegierungen im Zusammenhang mit der thermischen Diffusion. Die Werkstoffe sind als Modelle für Reaktorstrukturwerkstoffe anzusehen. Da das Schwellen, d.h. die Agglomeration von Gitterleerstellen, ein relativ komplexer Vorgang ist, wird dargestellt, von welchen Bedingungen und Einflüssen das Schwellen abhängt. Besonders beachtet ist der Einfluß von Fremdelementen in Legierungen auf das Schwellen.

Um die Frage zu beantworten, wie die Diffusion auf das Schwellen wirkt, sind die Kenntnisse über Diffusionsvorgänge in Metallen zusammengestellt. Es steht fest, daß die Diffusion von Fremdatomen in einem Metall über verschiedene Mechanismen ablaufen kann. Je nach Mechanismus und Experiment ergeben sich unterschiedlich große Diffusionskoeffizienten. Es stellt sich heraus, daß der "Tracer-Diffusionskoeffizient" ein gutes Maß für den Einfluß von Fremdatomen auf die Leerstellendiffusion ist. Mit Hilfe des Fünf-Frequenzen-Modells der Leerstellendiffusion wird die mittlere Sprungfrequenz der Leerstellen in verdünnten Legierungen berechnet. Außerdem sind Diffusionskoeffizienten für die bestrahlungsstimulierte Diffusion von Kupfer und Kupferlegierungen angegeben.

Anhand dieser Grundlagen können Zusammenhänge zwischen der Diffusion und dem Schwellen hergestellt werden. Beweglichkeiten und Konzentrationen der Leerstellen und Korrelationseffekte stellen die Verknüpfungspunkte dar. Parameterrechnungen ergeben, daß eine schnellere Leerstellendiffusion die Wachstumsgeschwindigkeit der Poren erhöht und daß Segregationseffekte, die durch die Diffusion verursacht sind, das Wachstum stark

hemmen können. Es ist zur Zeit nicht möglich, verlässliche Aussagen über die Porennukleation zu machen; bestehende Keimbildungstheorien gehen von einer homogenen Nukleation aus und sind in sich teilweise widersprüchlich.

Die Bestrahlungsexperimente wurden am 300-kV-Testinjektor der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt durchgeführt. Die Werkstoffproben (100 μ m dicke Folien) wurden mit 200keV-Cu⁺ bestrahlt. Die Elektronenmikroskopie dieser Folien erfolgte am institutseigenen 100kV-Elektronenmikroskop. Das wichtigste Auswahlkriterium für die Komponenten, die der Kupferbasis zulegiert sind, war die Größe der "Tracer-Diffusionskoeffizienten" dieser Elemente in Kupfer.

Als Ergebnisse der Messungen liegen vor: das Schwellen von Kupfer und dreizehn Kupferlegierungen bei Bestrahlung mit etwa 10^{16} Kupferionen pro Quadratmeter bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C, die Porendichten bei diesen Bedingungen, die Dosisabhängigkeit des Schwellens und der Porendichte zweier Cu-Ni-Legierungen.

Es stellt sich heraus, daß das Schwellen bei den untersuchten Werkstoffen in größerem Maße von der Konzentration der Zulegierten als vom Diffusionskoeffizienten abhängt. Die Legierungen mit 0.1at% Fremdelementen schwellen stärker als reines Kupfer, während die höherlegierten Werkstoffe (1at% Fremdelemente) weniger schwellen. Diese Unterschiede sind bei den Cu-Ni-Legierungen eindeutig auf eine stärkere Nukleation zurückzuführen. Die Temperaturabhängigkeiten der Porendichten deuten allerdings darauf hin, daß dieses Verhalten für die meisten Legierungen zutrifft. Die Abhängigkeit des Schwellens vom Diffusionskoeffizienten

der Fremdelemente ist gering. Man kann bei den niedriglegierten Werkstoffen (0.1at%) auf wachsendes Schwellen mit zunehmendem Diffusionskoeffizienten schließen. Abhängigkeiten des Schwellens von anderen grundlegenden Größen (Atomradien, Elektronegativität) sind nicht feststellbar.

Literaturverzeichnis

- (Av-78) R.S.Averback, R.Benedek, K.L.Merkle
Journal of Nuclear Materials 75(1978)162-166
- (Ba-79) A.Bartels, F.Dworschak, H.-P.Meurer, C.Abromeit,
H. Wollenberger
Journal of Nuclear Materials 83(1979)24-34
- (Be-75) C.H.Bennet
in: A.S.Nowick, J.J.Burton (Hrsgb.)
Diffusion in solids
Academic Press, New York, London, 1975
S.73-113
- (Bi-63) B.H.Billings et al. (Hrsgb.)
American Institute of Physics Handbook
2.Edition, 1963
McGraw-Hill Book Comp., New York, London
- (Bo-72) J.-L.Bocquet
Saclay Report CEA-R-4292 (1972)
und Thesis, Paris (1973)
- (Br-69) G.Brunel, G.Cizeron, P.Lacombe
C.R.Acad.Sci. C 269(1969)895-898
- (Br-72) A.D.Brailsford, R.Bullough
Journal of Nuclear Materials 44(1972)121-135
- (Br-72a) J.L.Brimhall, H.E.Kissinger
Radiation Effects 15(1972)259
- (Br-75) A.D.Brailsford
Journal of Nuclear Materials 56(1975)7-17
- (Br-76) A.D.Brailsford, R.Bullough, M.R.Hayns
Journal of Nuclear Materials 60(1976)246-256
- (Br-77) A.D.Brailsford, L.K.Mansur
Journal of Nuclear Materials 71 (1977)110
- (Br-78) A.D.Brailsford, R.Bullough
Journal of Nuclear Materials 69&70(1978)434-450
- (Bu-77) D.B.Butrymowicz, J.R.Manning, M.E.Read
Diffusion rate data and mass transport phenomena
for copper systems
International Copper Research Association
Monograph V, 1977

- (Bu-77a) R.Bullough, M.R.Hayns
Journal of Nuclear Materials 68(1977)286-293
- (Ca-67) C.Cawthorne, E.J.Fulton
Nature 216(1967)576
- (Cl-70) A.D. Le Claire
in: Physical chemistry-An advanced treatise
vol. 10, Academic Press, 1970
- (Cl-78) A.D.Le Claire
Journal of Nuclear Materials 69&70(1978)70-96
- (Co-71) J.W.Corbett, L.C.Ianniello (Hrsgb.)
Radiation induced voids in metals
Albany, N.Y., USA, 1971
AEC Symposium Series (CONF-710601)
- (Cr-56) J.Crank
The mathematics of diffusion
Oxford University Press, London, New York 1956
- (Da-48) L.S.Darken
Transactions of the American Institute
of Metallurgical Engineering AIME
175(1948)184
- (Da-80) J.Dahmen priv. Mitteilung
- (Dw-75) F.Dworschak, R.Lennartz, H.Wollenberger
Journal of Physics B 10(1976)1
- (Eh-71) K.Ehrlich, D.Kaletta, W.Schneider
Bericht KfK 1438 (1971)
- (Fi-79) J.H.Fikus, R.A.Johnson
Radiation Effects 40(1979)63-70
- (Fi-79a) S.B.Fisher, R.J.White, K.M.Miller
Philosophical Magazine A 40(1979) 239-255
- (Fl-64) C.P.Flynn
Philosophical Magazine 10(1964)909-912
- (Fr-75) W.M.Franklin
in: A.S.Nowick, J.J.Burton
Diffusion in solids
Academic Press, New York, London, 1975
S. 1-72
- (Ga-82) F.A.Garner, W.G.Wolfer
Journal of Nuclear Materials 102(1982)143-150

- (Gi-60) J.B.Gibson, A.N.Goland, M.Milgram, G.H.Vineyard
Physical Review 120(1960)1229
- (Gi-78) F.Giesecke
Bericht KfK 2639, 1978
- (Gl-73) L.Glowinski, C.Fiche, M.Lott
Journal of Nuclear Materials 47(1973)295-310
- (Gl-76) L.D.Glowinski, C.Fiche
Journal of Nuclear Materials 61(1976)8-52
- (Gl-76a) L.D.Glowinski, C.Fiche
Journal of Nuclear Materials 61(1976)22-28
- (Ha-79) M.R.Hayns
Journal of Nuclear Materials 79(1979)323-337
- (Ha-80) H.v.Harrach, A.J.E.Foreman
Radiation Effects 46(1980)7-14
- (He-70) M.v.Heimendahl
Einführung in die Elektronenmikroskopie
F.Vieweg u. Sohn GmbH, Braunschweig, 1970
- (He-76) Th.Heumann
Diffusion in festen Metallen
in: Grundlagen der Wärmebehandlung von Stahl
Hrsgb. W.Pitsch
Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1976
- (He-78) Th.Heumann, Th.Rottwinkel
Journal of Nuclear Materials 69&70(1978)567-570
- (Ho-65) R.E.Howard, A.B.Lidiard
Philosophica Magazine 11(1965)1179-1187
- (Ho-67) R.E.Howard, J.R.Manning
Physical Review 154(1967)561
- (Jo-76) W.G.Johnston, T.Lauritzen, J.H.Rosolowski,
A.M.Turkalo
Radiation damage in metals
Hrsgb.: N.L.Peterson, S.D.Harkness
ASM, Metals Park, OH (1976) S.227
- (Jo-76a) W.G.Johnston, T.Lauritzen, J.H.Rosolowski,
A.M.Turkalo
Journal of Metals 28(1976)19
- (Jo-76b) R.A.Johnson, N.Q.Lam
Physical Review B 13(1976)4364

- (Jo-77) W.G.Johnston, W.G.Morris, A.M.Turkalo
Proceedings of the international conference
on radiation effects in breeder reactor
structural materials, Scottsdale, Ariz., (1977)
Hrsgb.: M.L.Bleiberg, J.W.Bennet
New York, Metall.Soc. AIME S.421
- (Kn-80) R.W.Knoll
Fusion Engineering Program
Nuclear Engineering Department, University
of Wisconsin, WI 53706
UFWDM-384 (1980)
- (Kn-80a) R.W.Knoll, P.Wilkes, G.L.Kulcinski
Fall 1980 meeting of the Metals Society
of AIME, Oct. 5-9, Pittsburgh PA
UWFDM-383
- (Ko-68) F.Kohlrausch
Praktische Physik Bd.3
B.G. Teubner, Stuttgart, 1968
- (Ku-71) G.L.Kulcinski, J.L.Brimhall, H.E.Kissinger
in: J.W.Corbett, L.C.Iannello (Hrsgb.)
Radiation induced voids in metals
Albany, N.Y., USA, June 9-11, 1971
AEC Symposium Series CONF-71061
- (La-75) J.M.Lanore, L.Glowinski, A.Risbet, P.Regnier,
J.L.Flament, V.Levy, Y.Adda
in: Proceedings of the international conference
on fundamental aspects of radiation damage in
metals, Gatlinburg, TN (1975), CONF-751006 P2
S. 1169
- (Le-65) G.Leibfried
Bestrahlungseffekte in Festkörpern
Teubner, Stuttgart, 1965
- (Ma-33) C.Matano
Japanese Journal of Physics
8(1933)109-113
- (Ma-67) J.R.Manning
Acta Metallurgica 15(1967)817

- (Ma-68) J.R.Manning
Diffusion kinetics for atoms in crystals
Van Nostrand, 1968
- (Ma-73) D.J.Mazey, F.Menzinger
Journal of Nuclear Materials 48(1973) 15-20
- (Ma-78) L.K.Mansur
Nuclear Technology 40(1978)5-34
- (Ma-78a) L.K.Mansur
Journal of Nuclear Materials 78(1978)156-160
- (Ma-78b) A.D.Marwick
Journal of Physics F: Metal Physics
8(1978)1849-1861
- (Ma-78c) L.K.Mansur, M.H.Yoo
Journal of Nuclear Materials 74(1978)228-241
- (Ma-79) L.K.Mansur
Journal of Nuclear Materials 83(1979)109
- (Ma-80) R.M.Mayer, L.M.Brown, U.Gösele
Journal of Nuclear Materials 95(1980)44-107
- (Mi-69) J.W.Miller
Physical Review 188(1969)1074
- (Mo-73) W.J.Moore
Physikalische Chemie
4. Auflage, 1973
W. de Gruyter, Berlin, New York
- (Ok-74) P.R.Okamoto, H.Wiedersich
Journal of Nuclear Materials 53(1974)336
- (Ok-76) P.R.Okamoto, N.Q.Lam, H.Wiedersich
Proceedings of the workshop on correlation
of neutron and charged particle damage
Oak Ridge National Lab., June 8-10, 1976
CONF-760673, S.111
- (Pe-68) N.L.Peterson
Solid State Physics 22(1968)409
- (Pe-78) N.L.Peterson
Journal of Nuclear Materials 69&70(1978)3-37
- (Pf-80) J.Pflanzer priv. Mitteilung
- (Po-80) R.Poerschke, U.Theis, H.Wollenberger
Journal of Physics F 10(1980)67-74

- (Ru-78) K.C.Russel
Acta Metallurgica 26(1978)1615-1630
- (Si-78) R. Sizmann
Journal of Nuclear Materials 69&70(1978)386-412
- (Sm-47) A.D.Smigelskas, E.O.Kirkendall
Transactions of the American Institute of
Metallurgical Engineering AIME
171(1947)130
- (Sm-73) F.A.Smidt, Jr., J.A.Sprague
Scripta Metallurgica 7(1973)495
- (Sm-76) C.J.Smithells (Hrsgb.)
Metals Reference Book
5. Auflage, 1976
Butterworths, London, Boston
- (Sp-74) J.A.Sprague, J.E.Westmoreland, F.A.Smidt Jr.,
P.R.Malmberg
Journal of Nuclear Materials 54(1974)286
- (Va-77) W.V.Vaidya
Bericht KfK 2567, 1977
- (Ve-76) H.Venker, K.Ehrlich
Journal of Nuclear Materials 60(1976)347-349
- (Ve-77) H.Venker, P.Giesecke, K.Ehrlich
Proceedings of the international conference
on radiation effects in breeder reactor
materials
June 19-23, 1977, Scottsdale, Ariz., S. 415
- (Wa-75) W.K.Warburton, D. Turnbull
in: A.S.Nowick, J.J.Burton (Hrsgb.)
Diffusion in Solids
Academic Press, New York, London, 1975
S. 171-229
- (Yo-79) M.H.Yoo
Journal of Nuclear Materials 79(1979)135-142