

KfK 5374
Juli 1994

Untersuchung über die Gasabgabe aus den Wänden eines Tokamak-Fusionsreaktors vom Typ ITER II

I. Kunz
Institut für Reaktorsicherheit
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Reaktorsicherheit
Projekt Kernfusion

KfK 5374

Untersuchung über die Gasabgabe aus den Wänden eines
Tokamak-Fusionsreaktors vom Typ ITER II

Ines Kunz*

*"Otto von Guericke"-Universität Magdeburg
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Experimentelle Physik
Abteilung Vakuumphysik und -technik

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Investigations about the outgassing behaviour of the walls of a Tokamak fusion reactor

The outgassing behaviour of vacuum materials influences the possible ultimate pressure in a vacuum system, the pumping time and the purity of the vacuum. At fusion reactor first walls the quantity and also the kinds of delivered gases and materials determine the quality of plasma. Especially material with high Z numbers influences negatively the energy balance of the plasma discharge. Further problems are particle bombardment, high temperatures and radiation loading of the first wall.

The present paper represents a „state of the art“-review about some aspects of outgassing. First some theoretical models of outgassing and models for calculating outgassing rates will be discussed. The adsorption-diffusion-model of MALEV is considered as the most universal model and will be presented detailed. Finally some methods for the measurement of small outgassing rates, some selected measuring results and possible surface preparation methods reducing the outgassing rate for practical working are presented.

The special problems concerning fusion materials, i.e. surface modifications due to extreme conditions in fusion reactors, are not discussed. The named measuring results have to be considered under the aspect of different measuring conditions, which can influence the results.

Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht wird ein aktueller Überblick über theoretische Modelle und Modelle zur Berechnung der Gasabgabe von Materialien gegeben. Dabei wird besonders auf das Modell von MALEV als das allgemeinste eingegangen. Weiterhin werden einige Meßmethoden für kleine Gasabgaberraten, ausgewählte Meßergebnisse und mögliche Oberflächenbehandlungen zur Senkung der Gasabgaberrate vorgestellt.

Inhaltsangabe:

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	3
1. Einleitung	5
2. Allgemeine Bemerkungen zur Gasabgabe der ersten Wand eines Tokamak-Fusionsreaktors	7
2.1 Kurze Übersicht über Aufbau und Wirkungsweise eines Tokamak-Fusionsreaktors	7
2.2 Gasabgabe der ersten Wand	8
2.3 Weitere Kriterien zur Auswahl von geeigneten Materialien	11
3. Theorie der Gasabgabe	12
3.1 Diffusionsgesteuerte Gasabgabe	12
3.2 Desorptionsgesteuerte Gasabgabe	12
3.3 Theoretische Grundlagen der Desorption	13
3.3.1 Desorption 1. Ordnung	13
3.3.2 Desorption 2. Ordnung	14
3.3.3 Theorie der aktivierten Komplexe oder der absoluten Reaktionsraten auf Sorptionsprozesse angewandt	15
3.3.4 Quantenmechanische Theorien	15
3.3.5 POLANY-WIGNER-Gleichung der Desorption	15
3.4 Adsorptions-Diffusions-Modell von MALEV	16
3.4.1 Thermische Gasabgabe von reinen Materialien	19
3.4.2 Gasabgabe unter dem Einfluß von Elektronenbeschuß	28
3.4.3 Gasabgabe unter dem Einfluß von Synchrotronstrahlung	34
4. Einfluß der verschiedenen Materialien der ersten Wand eines Fusionsreaktors auf die Gesamtgasabgabe	38
4.1 Gasabgabe	38
4.1.1 Graphit	38
4.1.2 C-C-Verbundmaterial	44
4.1.3 Edelstahl	46
4.2 Wasserstoffrecycling und -abgabe	49
5. Einfluß von Oberflächenbehandlungen	51
5.1 Chemische Reinigung	51
5.2 Glimmentladungskonditionierung	53
5.2.1 Edelstahl	54
5.2.2 Kohlenstoff	55
5.3 Oberflächenmodifikation mit Kohlenstoffschichten	58
6. Mögliche Meßverfahren zur Bestimmung der Gasabgabe	59
6.1 Druckanstiegsverfahren	59
6.2 Durchsatzverfahren	61
6.3 Molekularstrahlverfahren	65

6.4	Flash-Filament-Technik	66
6.5	Thermische Desorptionsspektrometrie	67
	Anhang I	69
	Anhang II	70
	Anhang III	71
	Literaturverzeichnis	73
	Abbildungsverzeichnis	75
	Tabellenverzeichnis	77

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

A	...	Oberfläche des Rezipienten [cm ²]
B	...	Konstante
c	...	Konzentration der Gasteilchen im Festkörper [cm ⁻³]
c _{max}	...	max. Gehalt an Sauerstoff in der Probe bezogen auf 1cm ² bombardierter Oberfläche [Liter·Torr/cm ²]
c _O	...	Konzentration des Gases im Metall in chemischen Verbindungen [cm ⁻³]
c(0,t)	...	Konzentration des Gases an der Oberfläche [cm ⁻²]
grad c _s	...	Konzentrationsgradient an der Oberfläche [cm ⁻⁴]
D	...	Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
d	...	doppelter gaskinetischer Stoßradius der Teilchen; Breite; Porengröße [cm]
E	...	Teilchenenergie [J]
E _B	...	Bindungsenergie [J]
E _D	...	Desorptionsenergie [J]
ΔE	...	Potentialdifferenz zwischen adsorbiertem und gelöstem Zustand pro Teilchen [J]
e	...	Elementarladung [C]
f	...	präexponentieller Faktor
h	...	Gasaustauschkoeffizient [cm ⁻¹], PLANCKsches Wirkungsquantum
I _{ads}	...	Adsorptionsstrom [Torr·Liter/s]
I _{des}	...	Desorptionsstrom; setzt sich zusammen aus Strömen, verursacht durch thermische Desorption (I _{therm}) und Desorption durch Elektronenbeschuß (I _{el}) [Torr·Liter/s]
I _{diff}	...	Diffusionsstrom [Torr·Liter/s]
I _{ges}	...	Gesamtgasabgabestromstärke [Torr·Liter/s]
J	...	Strahlungsstrom der Teilchen [A]
j	...	Stromdichte der bombardierenden Teilchen [mA/cm ²]
k	...	Boltzmann-Konstante [J/K]
L	...	Leitwert [Liter/s]
ℓ _O	...	Wasserstofflöslichkeit [cm ³ /g] bei Normaldruck
m _O	...	Molekülmasse [kg]
N	...	Flächendichte der Adatome [cm ⁻²]
N _O	...	max. Flächendichte der Adsorbateilchen [cm ⁻²]
N _φ	...	Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden Photonen mit Energien größer als τ _O
p	...	Druck im Rezipienten [Torr]
p _O	...	Anfangsdruck [Torr]

p_H	...	Wasserstoffpartialdruck [Torr]
Q	...	abgegebene Gasmenge [Torr·Liter]
q	...	Gasabgaberate [Teilchen/s]
j_{el}	...	Stromdichte der durch Elektronen, Photonen usw. verursachten Gasabgabe [Torr·Liter/(s·cm ²)]
j_{ges}	...	Gesamtgasabgabestromdichte; $j_{ges} = I_{ges}/A$
q_0	...	Anfangsgasabgaberate [Teilchen/s]
R	...	Radius; Oberflächenrauigkeitsfaktor
$s(\vartheta)$...	Haftkoeffizient
S_{eff}	...	effektives Saugvermögen [m ³ /s] .
S_{IM}	...	Saugvermögen des Ionisationsmanometers [Liter/s]
T	...	absolute Temperatur des Systems [K]
t	...	Zeit [s]
V_R	...	Rezipientenvolumen [m ³]
V_0	...	Anfangsvolumen [cm ³]
x_0	...	Dicke der Oberflächenschicht [cm]
ε	...	Konstante
ε_0	...	Dissoziationsenergie des Oxids [J]
γ	...	Koeffizient der elektronenstimulierten Gasabgabe [Moleküle/Elektron]
γ_ϕ	..	Koeffizient der photonenstimulierten Gasabgabe [Moleküle/Photon]
ν	...	Desorptionsordnung
ϑ	...	Oberflächenbedeckung, $\vartheta = N/N_0$
τ	...	mittlere Aufenthaltszeit [s]
τ_0	...	Verweilzeit [s]

1. Einleitung

Bringt man eine Festkörperoberfläche ins Vakuum, so erhält man einen Gasstrom von dieser Oberfläche in den Vakuumraum. Diesen Prozeß bezeichnet man als Gasabgabe. Er ist in Bezug auf die Reinheit des Vakuums und den erreichbaren Enddruck im System sowie die dafür benötigte Pumpzeit von großer Bedeutung.

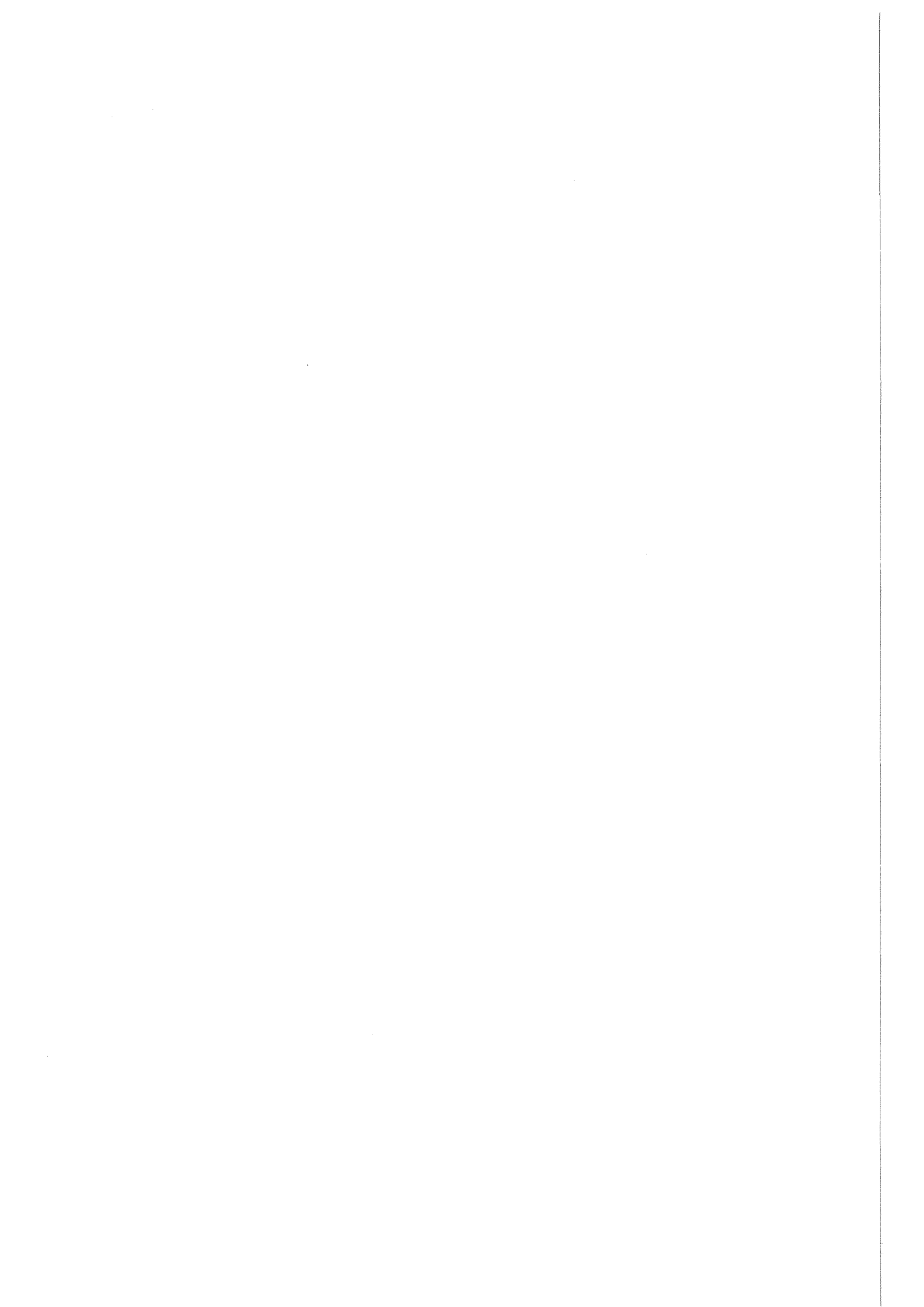
Beim Bau von Fusionsanlagen spielt die Gasabgabe aufgrund der großen Oberfläche der ersten, ans Plasma grenzenden Wand eine große Rolle. Bei einem im Innern des Reaktors herrschenden Druck von 10^{-3} mbar, hohen Temperaturen sowie Teilchenbeschuß der Oberfläche und hoher Strahlungsbelastung kommt es zu einer wesentlichen Abgabe von Atomen und Molekülen von dieser ersten Wand. Das führt zu u.a. aus Sicht der Energiebilanz sehr unerwünschten Verunreinigungen des Plasmas. Die als erste Wand verwendeten Materialien sind Edelstahl, Legierungen (z.B. Inconel), Graphit, C-C-Verbundstoffe, Oberflächenbeschichtungen dieser Stoffe mit Kohlenstoff oder Beryllium sowie Volumenmodifikationen (z.B. Borierung).

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Sichtung der vorhandenen Literatur einen Bericht über den aktuellen Erkenntnisstand bezüglich

- der Modelle zur Berechnung der Gasabgabe von vakuumtechnisch bedeutsamen Materialien (wobei speziell auf das Modell von MALEV als das allgemeinste eingegangen wird),
- der Meßmethoden für geringe Gasabgaberaten,
- ausgewählter Meßergebnisse für die aufgeführten Materialien und
- möglicher Vorbehandlungen der Oberfläche zur Verringerung der Gasabgabe zu geben.

Dabei bleiben allerdings die speziellen Schwierigkeiten, z.B. die bei Fusionsmaterialien durch die hohe Belastung der Oberfläche entstehenden Veränderungen, die die Gasabgabe beeinflussen, noch unberücksichtigt.

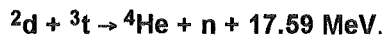
Desweiteren sind die in der Literatur angegebenen Meßergebnisse nur bedingt vergleichbar, da sie unter abweichenden Versuchsbedingungen (Druck, verwendetes Verfahren, exakte Vorbehandlung) aufgenommen wurden.



2. Allgemeine Bemerkungen zur Gasabgabe der ersten Wand eines Tokamak-Fusionsreaktors

2.1 Kurze Übersicht über Aufbau und Wirkungsweise eines Tokamak-Reaktors

Als Kernfusion bezeichnet man die Verschmelzung der Atomkerne zweier leichter chemischer Elemente zu einem Atomkern mittlerer Ordnung. Die heute wichtigste Reaktion ist dabei die von Deuterium und Tritium zu Helium:



Die Energie von 17.59 MeV tritt als kinetische Energie der Reaktionsprodukte auf. Laut Impulserhaltungssatz verteilt sie sich auf beide Teilchen umgekehrt proportional zu ihren Massen. Der Heliumkern nimmt nur 20% der genannten Energie auf, das Neutron dagegen den Rest von 14.44 MeV.

Die oben genannte Reaktion liefert die größte Energiemenge der heute bekannten Reaktionen und läuft bei Temperaturen von 100 Millionen Grad ab. Bei diesen Temperaturen sind die Atome vollständig ionisiert, d.h. das Gas ist ein Plasma. Die Geschwindigkeit der Ionen beträgt ca. 100 km/s. Die entsprechende kinetische Energie erlaubt den Reaktionspartnern, die COULOMB-Abstoßungskräfte zu überwinden und zu verschmelzen.

Voraussetzung für eine positive Energiebilanz des Fusionsreaktors ist das LAWSON-Kriterium, das aus dem hinreichend langen Einschluß des Plasmas bei ausreichender Dichte besteht.

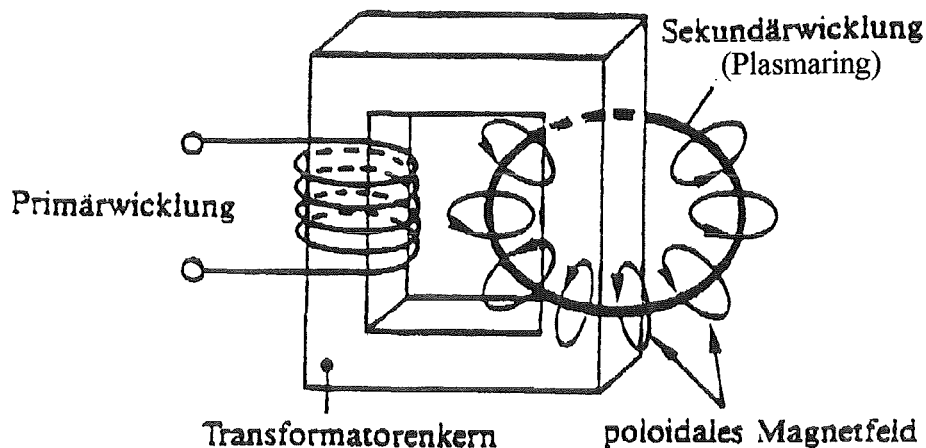


Bild 2.1: Prinzipieller Aufbau eines Tokamak-Fusionsreaktors nach KARAMANOLIS [2.1]

Eine Lösung dafür ist das Tokamak-Prinzip. Dieses Konzept (toroidale Kammer im Magnetfeld) wurde ab 1956 von L.A.ARCIMOVICH entwickelt und besteht im wesentlichen aus einem von Spulen umgebenen ringförmigen Metallgefäß, das einen Plasmaring als Sekundärwicklung eines Transformators enthält (siehe Bild 2.1). Durch Überlagerung des toroidalen Magnetfelds der Spulen mit dem poloidalen Magnetfeld des Plasmastromes entstehen spiralförmige Feldlinien. Bei entsprechend gewählten Flußdichten bilden die Feldlinien eine magnetische Fläche. Wesentlich für die Stabilität des Plasmas ist jedoch die Verwindung der Feldlinien. Das Magnetfeld verursacht eine relativ kalte Randschicht zwischen Plasma und der Wand des Vakuumgefäßes, in dem sich das Plasma befindet. Diese Wand wird auch "erste Wand" bzw. "first wall" genannt.

2.2 Gasabgabe der ersten Wand

Reaktionen von Teilchen des Plasmas, die aus dem magnetischen Einschluß austreten, mit der ersten Wand verursachen eine Freisetzung von Verunreinigungen, die in das Plasma eindiffundieren. Diese Verunreinigungen (atomare Partikel jeder Art mit einer Massenzahl größer als eins) sind verantwortlich für eine Reihe von nachteiligen Effekten im Plasma, die zu Energieverlusten oder Änderung der Transporteigenschaften des Plasmas führen. Je größer die Ordnungszahlen der Verunreinigungen, desto schwerwiegender sind auch die von ihnen verursachten Effekte.

Verluste treten vor allem infolge der Bremsstrahlung, die durch Zusammenstöße zwischen Elektronen und Ionen verursacht wird, auf. Die Bremsstrahlungsleistung in einem "sauberen" Plasma, d.h. in einem Plasma, das nur aus Wasserstoffionen besteht, ist nach KUNZE [2.4] proportional

$$P_B \sim n^2 \cdot (kT)^{1/2} \quad (2.1)$$

n ... Teilchendichte der Elektronen und Ionen im Plasma

Die Bremsstrahlungsverluste im verunreinigten Plasma hängen quadratisch von der Ladungszahl der enthaltenen Ionen ab

$$P_B \sim n_{el} \sqrt{kT_{el}} \sum_i n_i z_i^2 \quad (2.2)$$

n_{el} ... Teilchendichte der Elektronen im Plasma

n_i .. Teilchendichte der Ionen mit der Ladung z_i im Plasma

Die Verluste steigen bei einer Erhöhung der Ladungs- bzw. Ordnungszahl der im Plasma befindlichen Ionen stark an.

Ein weiterer Faktor ist die durch die starke Bahnkrümmung der elektrisch geladenen Teilchen im Magnetfeld auftretende Synchrotronstrahlung. Bremsstrahlung und Synchrotronstrahlung bewirken im Fusionsreaktor die sogenannte "Strahlungskühlung" des Plasmas. Eine Diffusionskühlung wird durch die Abwanderung von Teilchen quer zum Magnetfeld aus der zentralen Plasmazone bewirkt. Die

Größe der Teilchenverluste wird durch die Aufenthaltsdauer der Teilchen im Plasma beschrieben. Nach [2.4] kann die Energiedichte von Ionen und Elektronen im Plasma als $(3nkT)$ angegeben werden, die mittlere Aufenthaltsdauer der Teilchen soll mit τ bezeichnet werden. Dann beträgt die durch die entweichenden Teilchen verursachte Energieverlustdichte

$$P_e = 3 \cdot n \cdot kT / \tau \quad [\text{J}/(\text{s} \cdot \text{cm}^3)]. \quad (2.3)$$

Diese geht gemeinsam mit der Bremsstrahlungsleistung und der dem Plasma zugeführten Energie in die Energiebilanz des Reaktors ein.

Die auftretenden Verunreinigungen im Plasma teilt man nach WINTER [2.5] ein in "hoch-Z"-Kontaminanten, d.h. Verunreinigungen mit hohen Ordnungszahlen, vor allem Fe, Cr, Ni aus Edelstahl und Inconel, und "niedrig-Z"-Kontaminanten, hauptsächlich C und O.

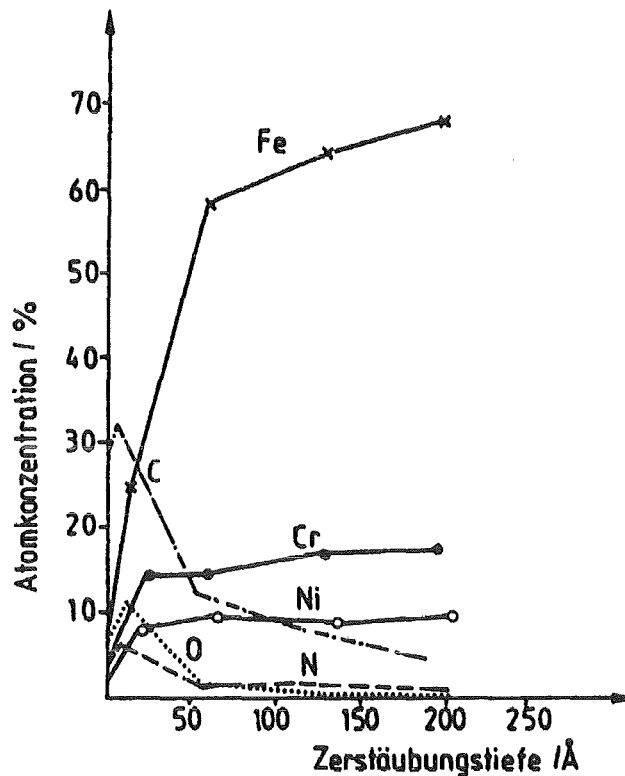


Bild 2.2: AUGER-Tiefenprofil einer elektrolierten Edelstahlprobe (1.4311) nach WINTER [2.5]

Um diese negativen Einflüsse zu verringern, muß die Abgabe von Partikeln von der ersten Wand minimiert werden. Doch selbst nach sorgfältiger Vorbehandlung und Reinigung (Ultraschallbad, Elektrolieren), verbleibt auf der Oberfläche eine mehrere nm dicke sauer- und kohlenstoffreiche Schicht, wie in Bild 2.2 zu sehen ist. Der atomare Wasserstoff bildet durch die ihm durch chemische Reaktionen zugeführte thermische Energie große Mengen an flüchtigen Verbindungen (CH_4 , H_2O) an den Oberflächen. Nach der Ionisierung dissoziieren diese Gase und C und O gelangen ins Plasma

[2.6]. Steigt die Plasmatemperatur an, werden nach [2.5] zusätzliche Zerstäubungsprozesse wirksam. Die Zerstäubungswirkung von Protonen ist relativ gering, "niedrig-Z"-Verunreinigungen erhöhen die Zerstäubungsausbeute. Größere Mengen an Metallatomen im Plasma können möglicherweise zur Selbstzerstäubung führen, die einen exponentiell wachsenden Prozeß darstellt. Lokale Bogenbildung, Verdampfen und Sublimieren, durch thermische Überlastung hervorgerufen, können gleichfalls für eine Freisetzung von Wandmaterial verantwortlich sein.

Daneben werden Verunreinigungen durch Desorption verursacht; da im Reaktor Drücke von ca. 10^{-3} mbar herrschen, muß auch die Gasabgabe, bestehend aus Adsorption, Diffusion und Desorption, betrachtet werden.

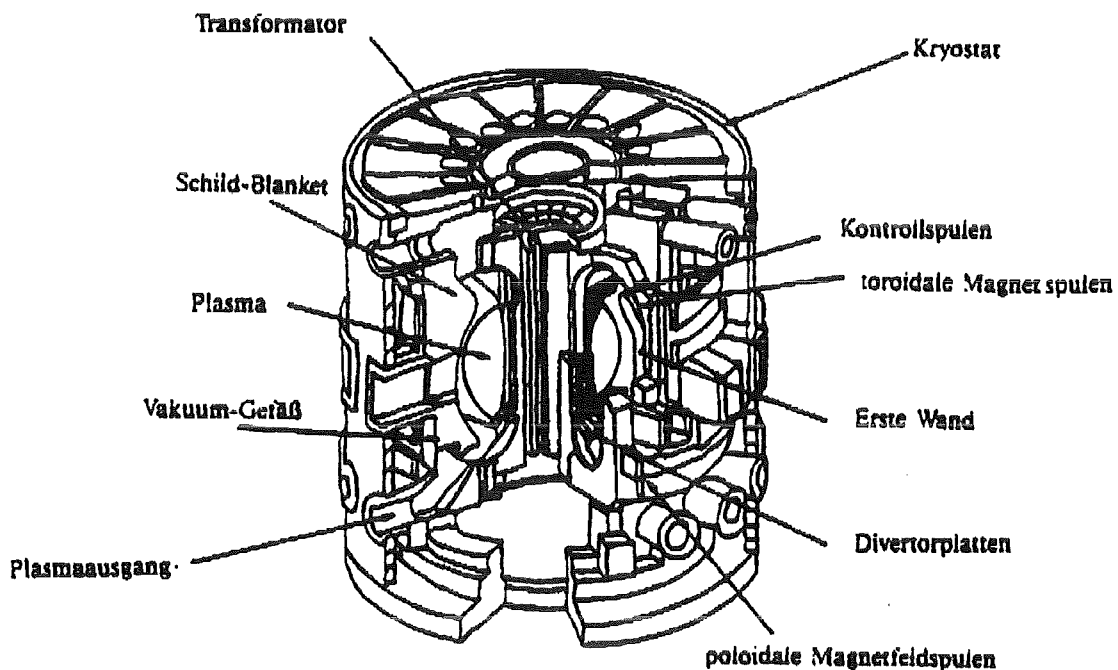


Bild 2.3: Entwurf des ITER-Reaktors [2.1]

Als Material für die erste Wand kommen Edelstahl, Inconel, Vanadium- und auch andere Metallegierungen in Frage. Als Wärmeschutz wird davor eine Schicht aus Graphitziegeln bzw. aus C-C-Verbundstoffen angeordnet. In diesen Materialien treten immer auch Fremdstoffe in unterschiedlichen Konzentrationen auf, die gleichfalls einen Einfluß auf das Gasabgabeverhalten besitzen.

Entscheidend für die Gasabgabe der ersten Wand sind neben der Materialwahl unter anderem auch die Geometrie des Rezipienten (Größe der ans Vakuum grenzenden Oberfläche) sowie die durch das Design des Reaktors bestimmte Anzahl der Schweißnähte (dadurch erhöhte Oberflächenrauigkeit, Gefügeänderungen, Änderungen der chemischen Zusammensetzung, ein durch den Schweißprozeß hervorgerufener erhöhter Gasgehalt sowie Oxidbildung auf der Oberfläche im Bereich und der unmittelbaren Umgebung der Schweißnaht und damit eine Erhöhung der Gasabgabe). Dabei muß man die Gasabgabe nach zwei verschiedenen Bedingungen unterscheiden:

a) die Gasabgabe vor dem ersten Zünden des Reaktors

Dabei kann man die Ergebnisse von Gasabgabemessungen ohne Strahlungseinflüsse, d.h. nur bei definierten Druck- und Temperaturbedingungen, verwenden. Schwierigkeiten können für in der Vakuumtechnik eher unübliche Materialien auftreten, da nur wenige Angaben dazu vorhanden sind. Bei anderen Literaturquellen fehlen zum Teil Angaben über die Versuchsbedingungen, das verwendete Meßverfahren und die exakten Vorbehandlungen.

b) die Gasabgabe während und nach einem Brennszyklus des Reaktors

Dabei müssen die Einflüsse der auftretenden Strahlung sowie durch Erosion von der Oberfläche abgetragene und wieder angelagerte Partikel und ins Material eingedrungene Stoffe (Wasserstoffisotope) berücksichtigt werden. Diese eingelagerten Partikel führen u.a. zu einer Versprödung der Materials und verkürzen damit seine Lebensdauer. Zu dieser Problematik wurden bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt und veröffentlicht, so daß es ein Ziel sein müßte, die Gasabgabe unter diesen vorgegebenen Bedingungen für mögliche verwendbare Materialien zu untersuchen.

2.3 Weitere Kriterien zur Auswahl von geeigneten Materialien

Neben einer geringen Gasabgabe, Temperatur- und Strahlungsbeständigkeit spielt auch die Kompatibilität der für die einzelnen Komponenten eingesetzten Materialien eine große Rolle. Besonders die Wechselwirkung zwischen dem Brütermaterial und den übrigen Blanketbestandteilen erfordert Überlegungen bei der Auswahl.

Weiterhin muß das Tritiumverhalten beachtet werden. Die in der ersten Wand enthaltene Menge ist zwar wesentlich geringer als die Menge, die beim Recycling der aus dem Rezipienten abgepumpten Gase entsteht, sollte jedoch trotzdem gering gehalten werden, um im Falle einer Havarie die Menge des freisetzbaren Tritiums zu verkleinern. Im betriebenen Reaktor sollte die Tritiumabgaberate gleich der Produktionsrate sein. Die Tritiumrückgewinnungsverfahren und -permeationsverluste sind abhängig von der chemischen Form des abgegebenen Tritiums. Die Tritiumabgaberate wird nach ROUX, JOHNSON und NODA [2.3] primär durch zwei Prozesse gesteuert:

- Diffusion aus dem Innern innerhalb der Körner und
- Desorption von der Kornoberfläche.

Ungeachtet der Bedeutung der Tritiumrückgewinnung für die Auswahl des Brütermaterials, liegen nur wenig Erkenntnisse über den Tritiumdesorptionsprozeß an diesen Materialien vor.

3. Theorie der Gasabgabe

Als Gasabgabe wird nach [3.1] der Strom des im Volumen eines Festkörpers oder an dessen Oberfläche gebundenen Gases in den an den Festkörper angrenzenden Vakuumraum bezeichnet. Der Gasabgabestrom setzt sich aus folgenden Teilprozessen zusammen:

- Diffusion von Gas aus dem Inneren des Festkörpers zur Grenzfläche Festkörper - Vakuum
- Desorption von der Grenzfläche in den Vakuumraum

Da eine komplexe theoretische Behandlung dieses Problems sehr aufwendig ist, wurden früher i. a. folgende Grenzfälle behandelt:

3.1 Diffusionsgesteuerte Gasabgabe

Die Größe des Gasabgabestroms wird allein durch den im Festkörper auftretenden Diffusionsvorgang des Gases bestimmt. Jedes Gasteilchen, das durch die Diffusion aus dem Inneren die Grenzfläche erreicht, wird sofort desorbiert. Der Gasabgabestrom ist dann gleich dem Diffusionsstrom und kann mit Hilfe der Diffusionsgleichung und dem 1. FICKschen Gesetz berechnet werden. Durch die extreme Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten benötigt man bei steigenden Temperaturen immer kürzere Zeiten, um die Gasabgabe eines Materials auf einen bestimmten Wert zu senken. CALDER und LEWIN [3.2] haben für den Fall des Systems Edelstahl und Wasserstoff beispielsweise die Zeit- und die Temperaturabhängigkeit des Gasabgabestromes einer ebenen Platte berechnet und bei langen Zeiten eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis gefunden.

3.2 Desorptionsgesteuerte Gasabgabe

Der Gasabgabestrom wird allein durch die Desorption von Gas von der Festkörperoberfläche bestimmt. Dabei muß man zwei Fälle betrachten:

- Für den Fall, daß aus dem Materialinneren kein Gas nachdiffundiert, verarmt die Oberfläche an Adsorbatteilchen und die Gasabgabestromdichte fällt bei konstanter Temperatur exponentiell mit der Zeit gemäß $e^{-t/\tau}$. SCHWENKE [3.3] gibt an, daß einige Autoren einen zeitlichen Abfall der Gasabgabestromdichte gemäß einer $1/t^2$ -Abhängigkeit ebenfalls als eine desorptionsgesteuerte Gasabgabe interpretieren. Man kann jedoch für die Desorption zweiter Ordnung nur einen zeitlichen Abfall nach $1/t$ nachvollziehen.

Dieser Fall tritt bei allen Anlaufvorgängen der Gasabgabe sowie bei extrem belegten Oberflächen und extrem entgasten Materialien auf. MORAW [3.4] weist auf die Existenz verschiedener Ad-

sorptionsplätze an der Oberfläche hin, die sich durch ihre Desorptionsenergie, d.h. durch ihre charakteristischen Verweilzeiten, und ihre präexponentiellen Faktoren unterscheiden.

- aus dem Materialinnern diffundiert ständig Gas an die Oberfläche, die Desorption ist jedoch der langsamere Teilschritt und bestimmt die Gasabgabe. Im stationären Zustand stellt sich eine Gleichgewichtsbedeckung ein, die über lange Zeit konstant bleibt und einen nahezu zeitlich konstanten Gasstrom liefert.

3.3 Theoretische Grundlagen der Desorption

3.3.1 Desorption 1. Ordnung :

Als Desorption 1. Ordnung wird die Desorption eines einzelnen Teilchens von der Festkörperoberfläche betrachtet. FRENKEL [3.15] untersuchte ein einfaches eindimensionales Modell: Ein Adteilchen wird an einer starren Oberfläche in einem Potentialfeld der Tiefe E_B gebunden, es ermöglicht harmonische Adteilchenschwingungen mit der Frequenz ν . Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen gebundenen und freien Zuständen kann aus der Zustandssumme die Besetzung berechnet werden. Mit der Näherung $h\nu \ll kT$ folgt für die Desorptionsrate

$$-\frac{dN}{dt} = N \nu \exp(-E_B / kT) \quad (3.1)$$

Diese Gleichung gilt nur für eine Desorption 1. Ordnung, da die Desorptionsrate proportional zur Oberflächenteilchendichte σ ist. Für ν wird ein Wert von 10^{13} s^{-1} angenommen.

Das Modell von GOODMAN [3.16] erlaubt qualitative Aussagen über den Einfluß der Schwingungen des Substrats. Danach ist ein adsorbiertes Teilchen der Masse m_0 über einem harmonischen Potential der Federkonstante K_0 an eine Kette harmonisch gekoppelter Massenpunkte der Massen m_s gebunden, dabei werden nur Längsschwingungen zugelassen.

Eine Desorption tritt ein, wenn der Abstand des Adatoms zum ersten Atom der Kette einen kritischen, von Desorptionsenergie und Potential abhängigen Wert übersteigt.

Aus der Wahrscheinlichkeit einer solch günstigen Phasenlage (wenn alle Moden im thermodynamischen Gleichgewicht sind) sowie dem großen Einfluß geringer Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht (wenn sie lokale Oberflächenmode für leichte Adteilchen betreffen) folgt

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{N}{2\pi} \sqrt{K_0 \frac{m_s + m_0}{m_s m_0}} \exp(-E_B / kT) = \frac{N}{\tau} \quad \text{mit} \quad \tau = \tau_0 \exp(E_B / kT) \quad (3.2)$$

τ	...	mittlere Verweilzeit des Adteilchens auf der Oberfläche
τ_0	...	Schwingungsdauer des gebundenen Teilchens

3.3.2 Desorption 2. Ordnung

Bei einer Desorption 2. Ordnung müssen sich zwei Adteilchen (meist adsorbierte Atome) auf der Oberfläche zu einem Molekül verbinden, um danach als Molekül zu desorbieren.

Beim einfachsten Modell [3.3] wird aus der Bewegung der Teilchen auf der Oberfläche die Häufigkeit eines Zusammenstoßes untereinander berechnet. Eine Desorption tritt ein, wenn die Energie beider Teilchen größer als die Desorptionsenergie ist. Für eine ungehinderte Bewegung auf der Oberfläche (das Adsorbat verhält sich wie ein zweidimensionales Gas) gilt

$$-\frac{dN}{dt} = N^2 d \sqrt{\frac{\pi kT}{m_0}} \exp\left(-\frac{2E_B - E_{Diss}}{kT}\right) \quad (3.3)$$

d	...	gaskinetischer Stoßdurchmesser
$\sqrt{\frac{\pi kT}{2m_0}}$...	mittlere Geschwindigkeit der Atome, die sich auf der Oberfläche bewegen
E_B	...	Bindungsenergie eines Adatoms
E_{Diss}	...	Dissoziationsenergie des Moleküls

Gleichung (3.3) verbindet die Kollisionswahrscheinlichkeit in einem zweidimensionalen atomaren Gas mit der Desorptionswahrscheinlichkeit der Moleküle. Für den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen nutzt man nach REDHEAD, HOBSON, KORNELSEN [3.17] eine vereinfachte Formel

$$-\frac{dN_2}{dt} = N_1^2 f_2 \exp\left(-\frac{E_{des}}{kT}\right)$$

f_2	...	Konstante der Desorption 2. Ordnung
-------	-----	-------------------------------------

Sind die Teilchen an bestimmte Adsorptionsplätze gebunden, so können sie sich nur von Platz zu Platz fortbewegen. Aus der Wahrscheinlichkeit, beim Sprung einen besetzten Platz zu treffen, folgt

$$-\frac{dN}{dt} = N^2 \frac{\nu_{Diff}}{N_0} \exp\left(-\frac{2E_B - E_{Diss}}{kT}\right) \quad (3.4)$$

ν_{Diff}	...	mittlere Sprungfrequenz des Oberflächendiffusionsprozesses
N_0	...	Oberflächendichte der Adsorptionsplätze

3.3.3 Theorie der aktivierten Komplexe oder der absoluten Reaktionsraten auf Sorptionsprozesse angewandt

Jedes System zweier miteinander reagierender Teilchen muß auf dem Reaktionsweg zum Endzustand einen Potentialberg überwinden, der durch die Aktivierungsenergie gekennzeichnet ist.

Die Verteilung der reagierenden Systeme auf Anfangszustand und aktivierten Zustand wird entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht als Boltzmannverteilung angesehen [3.3].

Unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade der Translation, Rotation und der Molekülschwingungen sowie der ihnen entsprechenden Zustandssummen Z gilt für die Desorption 1. Ordnung

$$-\frac{dN}{dt} = N r \frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{trans}}^* Z_{\text{vibr}}^* Z_{\text{rot}}^*}{Z_{\text{trans}} Z_{\text{vibr}} Z_{\text{rot}}} \exp(E/kT) \quad (3.5)$$

$r = r(T)$... Transmissionskoeffizient der Größenordnung 1
 * ... aktivierter Komplex

Bei dieser Theorie werden jedoch die Gitterschwingungen des Substrats nicht berücksichtigt.

3.3.4 Quantenmechanische Theorien

Quantenmechanische Theorien sind auf die Desorption physisorbierter Teilchen beschränkt, es werden keine Oberflächenmoden berücksichtigt. LENNARD-JONES u.a. entwickelten ein eindimensionales Modell, wobei der präexponentielle Faktor nur in kleinen Temperaturintervallen konstant ist. BENDOW u.a. führten Berechnungen für den dreidimensionalen Fall durch. Die Ergebnisse zeigten starke Abweichungen von Gleichung (3.1) und änderten sich sehr beträchtlich mit der Temperatur. Die Werte liegen um sieben Größenordnungen unter der Schwingungsfrequenz der Adsorptionskomplexe.

3.3.5 POLANY-WIGNER-Gleichung der Desorption

Die Desorptionsgesetze (außer den quantenmechanischen Modellen) können zur POLANY-WIGNER-Gleichung zusammengefaßt werden

$$-\frac{dN}{dt} = N^{\nu} f_{\nu} \exp(-E/kT) \quad (3.6)$$

f ... präexponentieller Faktor
 ν ... Ordnung der Desorption.

Oft wird eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Desorption vom Bedeckungsgrad $E=E(\theta)$ bzw. vom präexponentiellen Faktor $f=f(\theta)$ angenommen. Die Parameter der Gleichung lassen sich selten theoretisch ermitteln. Die mittlere Verweilzeit ergibt sich aus der Theorie der absoluten Reaktionsraten

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp(\Delta S / k) \exp(E / kT) \quad (3.7)$$

ΔS ... Differenz der differentiellen Entropien für den aktivierten Komplex und die Adsorptionsrate

Mit der Desorptionsordnung ν ergibt sich die Desorptionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{N^\nu}{N_0^{\nu-1} \tau} \quad (3.8)$$

N_0 ... max. Anzahl von Adsorptionsplätzen pro Flächeneinheit

Neben den hier gezeigten Theorien zur thermischen Desorption existieren weitere unter anderem von SUTHERLAND und FABEL u.a. zur photonenstimulierten Desorption und von MENZEL/GOMER und REDHEAD zur elektronenstoßstimulierten Desorption.

3.4 Adsorptions-Diffusions-Modell von MALEV

Von MALEV [3.6] wurde der Gasabgabeprozess erstmals komplex behandelt, d. h., sowohl die Diffusion von Gas aus dem Inneren des Festkörpers zur Grenzfläche als auch die Desorption von Adsorbaten in den Vakuumraum, aber auch die Readsorption von Gas wurden berücksichtigt. Durch den letztgenannten Effekt beeinflusst der Umgebungsdruck und mit ihm das effektive Saugvermögen, mit dem ein Rezipient evakuiert wird, den Gasabgabestrom. Die von MALEV aufgestellte Theorie ist in die Literatur als Adsorptions-Diffusions-Modell eingegangen. Dieses Modell stellt eine sehr allgemeine mathematische Formulierung des Gasabgabeprozesses dar und enthält die in Kapitel 3.1 und 3.2 dargestellten, vereinfachenden Theorien als Sonderfälle. Durch diese allgemeine Darstellungsform führt MALEV entsprechend viele Parameter ein, die die Berechnung einer konkreten Gasabgabestromdichte erschweren bzw. deren geeignete Wahl die Anpassung der Formeln an beliebige experimentelle Ergebnisse möglich macht.

Das Adsorptions-Diffusions-Modell von MALEV [3.1] betrachtet die Gasabgabe als Ergebnis mehrerer nichtstationärer Prozesse, in deren Verlauf sich ein Gleichgewicht zwischen der Menge der Gasmoleküle im Probeninneren, auf der Probenoberfläche und im Rezipienten einstellt. Damit läßt sich die Änderung des Gasgehalts durch die Aufstellung von Bilanzgleichungen erfassen:

a) Im Inneren der Probe gilt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (3.9)$$

c ... Konzentration der Gasteilchen im Festkörper
D ... Diffusionskoeffizient .

b) Für die Änderung der Adsorbatteilchenzahl auf der Probenoberfläche gilt

$$kT \frac{dN}{dt} = I_{\text{ads}} + I_{\text{diff}} - I_{\text{des}} \quad (3.10)$$

N ... Flächendichte der Adatome
 I_{ads} ... Adsorptionsstrom
 I_{diff} ... Diffusionsstrom
 I_{des} ... Desorptionsstrom; setzt sich zusammen aus Strömen, verursacht durch thermische Desorption (I_{therm}) und Desorption durch Elektronenbeschuß (I_{el}) .

c) im Rezipienten gilt die Pumpgleichung

$$V_R \frac{dp}{dt} = I_{\text{des}} - I_{\text{ads}} - pS_{\text{eff}} \quad (3.11)$$

V_R ... Rezipientenvolumen
p ... Druck im Rezipienten
 S_{eff} ... effektives Saugvermögen .

Für die Gasströme setzt man ein:

- Diffusionsstrom aus dem Metallinneren: $I_{\text{diff}} = -kTDA \text{grad } c|_s \quad (3.12)$

- Adsorptionsstrom auf die Oberfläche: $I_{\text{ads}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot p \cdot s(\vartheta) \quad (3.13)$

- Desorptionsstrom von der Oberfläche: $I_{\text{des}} = kT \frac{N^\nu}{A^{\nu-2}} f_\nu \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (3.14)$

A ... Oberfläche des Rezipienten
 $\text{grad } c|_s$... Konzentrationsgradient an der Oberfläche
 m_0 ... Molekülmasse
 $s(\vartheta)$... Haftkoeffizient
 ϑ ... Oberflächenbedeckung
 ν ... Desorptionsordnung
f ... präexponentieller Faktor

E_B ... Bindungsenergie

Dabei stellt der präexponentielle Faktor bei einer Desorption erster Ordnung das Reziproke der Verweilzeit dar, bei Desorption zweiter Ordnung setzt er sich aus

$$f_2 = d \cdot \sqrt{\frac{\pi kT}{m_0}}$$

d ... doppelter gaskinetischer Stoßradius der Teilchen, zusammen.

Aus Bild 3.1 ergeben sich im stationären Zustand, der gekennzeichnet ist durch

$$\frac{dp}{dt} \approx 0 \quad \frac{dN}{dt} \approx 0 \quad (3.15), (3.16)$$

die folgenden Bilanzgleichungen

$$\begin{aligned} I_{\text{diff}} + I_{\text{ads}} - I_{\text{des}} &= 0 \\ I_{\text{des}} - I_{\text{ads}} - S_{\text{eff}} p &= 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

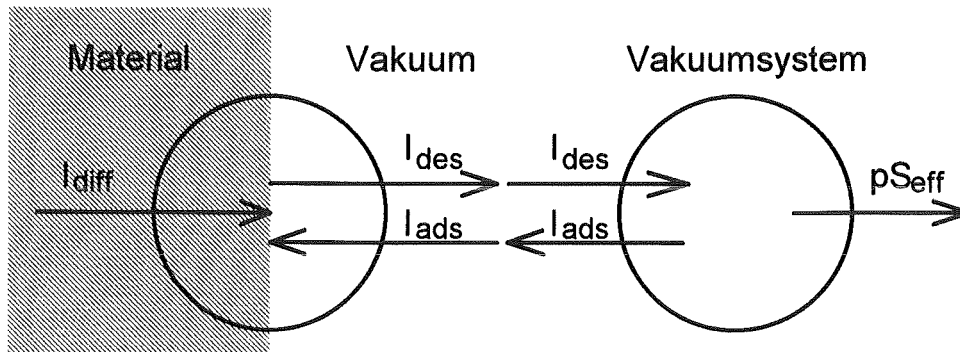


Bild 3.1: Teilchenbilanz nach MALEV [3.1]

Für das Adsorptions-Diffusions-Modell gelten drei Annahmen:

1. Solange die Diffusionszeitkonstante wesentlich kleiner ist als die Zeit der Wechselwirkung zwischen Gas und Metall, d.h. die Einstellung des Gleichgewichts zwischen adsorbierter und gelöster Phase zu vernachlässigen ist, gilt

$$\frac{N(t)}{N_0} = \frac{c(0,t)}{c_0} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.18)$$

- c_0 ... Konzentration des Gases im Metall in chemischen Verbindungen
 $c(0,t)$... Konzentration des Gases auf der Metalloberfläche
 ΔE ... Potentialdifferenz zwischen adsorbiertem und gelöstem Zustand pro Teilchen .

Diese Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen (3.9) und (3.10) her.

2. Die Prozesse in der adsorbierten und der Gasphase laufen quasistationär ab:

$$\frac{dp}{dt} \approx 0 \quad \frac{dN}{dt} \approx 0. \quad (3.15), (3.16)$$

Damit gehen (3.10) und (3.11) über in (3.17)

$$\begin{aligned} I_{\text{diff}} + I_{\text{ads}} - I_{\text{des}} &= 0 \\ I_{\text{des}} - I_{\text{ads}} - S_{\text{eff}} p &= 0 \end{aligned}$$

d.h. die Randbedingungen werden homogen.

Die Gleichungen (3.17) und (3.18) sind nichtlinear in Bezug auf die Energie, was die Lösung des Systems erschwert. Für eine Reihe wichtiger Fälle können diese Gleichungen jedoch linearisiert werden, z.B. wenn für den Haftkoeffizienten (vgl. Gl. 3.13) die in Punkt 3 genannte Annahme gilt:

3. Für sehr reine Oberflächen mit einer Oberflächenbedeckung $\vartheta \leq 0.2 \dots 0.4$ wird der Haftkoeffizient s konstant und nimmt Werte zwischen 0.1 und 0.5 an. Mit der Erhöhung der Bedeckung fällt s monoton und erreicht für $\vartheta \approx 1$ Werte zwischen 10^{-3} und 10^{-5} . Daraus kann man eine lineare Approximation mit ε als Konstante ableiten:

$$s(\vartheta) = \begin{cases} s_0 & \text{für } \vartheta < \varepsilon \\ s_0(1-\vartheta) & \text{für } \vartheta > \varepsilon \end{cases} \quad (3.19)$$

ε ... Konstante
 ϑ ... Oberflächenbedeckung, $\vartheta = N/N_0$

Bei entsprechender Formulierung der Anfangsbedingungen für die jeweilige Probe sind diese drei Annahmen ausreichend, um die Diffusionsgleichung des Gases im Metall zu lösen.

3.4.1 Thermische Gasabgabe von reinen Materialien

Bei Metallen werden durch die Gasabgabe vorrangig Wasserstoff und Kohlenmonoxid freigesetzt, Kohlenwasserstoffe, Wasserdampf und Stickstoff nur in geringen Mengen. Sauerstoff wird so gut wie nie beobachtet, da er sich aufgrund seiner hohen chemischen Aktivität mit dem stets vorhandenen Kohlenstoff verbindet. Das Mengenverhältnis von Wasserstoff zu sauerstoffhaltigen Gasen hängt von der Temperatur und den Metalleigenschaften ab:

- chemisch aktive Metalle wie Titan, Tantal und Aluminium geben bei beliebigen Temperaturen fast ausschließlich Wasserstoff ab (90...99%)
- bei Nickel, Kupfer, Stahl und Molybdän wächst der Anteil sauerstoffhaltiger Gase mit der Temperatur, bei 1000...1200°C beträgt er 80...90%

Die Erklärung dafür ist, daß sich bei allen unedlen Metallen auf der Oberfläche eine dünne Oxidschicht bildet, sobald sie mit der Atmosphäre in Verbindung kommen. Dieser Oxidfilm ist von hoher chemischer Beständigkeit. Er dissoziiert nicht thermisch, was ein Konzentrationsgefälle ins Innere der Probe zur Folge hat. Damit wird die Diffusion des Sauerstoffs aus der Probe hinaus verhindert. Sauerstoffhaltige Gase können nur abgegeben werden, wenn über die Reaktion



der Oxidfilm durch den in der oberflächennahen Schicht gelösten Kohlenstoff reduziert wird. Diese Reaktion ist bei Metallen wie Tantal und Titan bis zum Schmelzpunkt thermodynamisch nicht möglich, so daß bei ihnen nur eine Wasserstoffabgabe zu beobachten ist.

a) Abgabe sauerstoffhaltiger Gase

Als Beispiel wird die Abgabe von Kohlenmonoxid betrachtet. Da CO ohne Dissoziation adsorbiert, liegt eine Desorption 1. Ordnung (Desorptionsordnung $\nu=1$) vor. Eliminiert man den Druck aus den Gleichungen (3.17), so erhält man mit Hilfe von Gleichung (3.15) eine Randbedingung für die eindimensionale Diffusionsgleichung (Herleitung siehe Anhang I):

$$0 = \text{grad}c|_s - h_{\text{CO}}c(0, t) \quad (3.21)$$

mit dem Gasaustauschkoeffizienten

$$h_{\text{CO}} = \frac{N_0}{D\tau_0 c_0} \exp\left(\frac{\Delta E - E_{\text{des}}}{kT}\right) \left(\frac{-S_{\text{eff}} / A}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} s(\vartheta) + S_{\text{eff}} / A} \right) \quad (3.22)$$

h_{CO}	...	Gasaustauschkoeffizient
$c(0, t)$...	Konzentration des Gases an der Oberfläche
τ_0	...	Verweilzeit
c_0	...	Konzentration von Sauerstoff im Metall in chemischen Verbindungen

Der Koordinatenursprung $x=0$ liegt dabei auf der Grenzfläche Metall-Vakuum, der Einheitsvektor \vec{e}_x ist ins Probeninnere gerichtet

Gleichung (3.22) wird bezüglich der Bedeckung linear, wenn für die Oberflächenbedeckung $\vartheta \approx 1$ gilt (ist beim Ausheizen im Druckbereich von $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Pa stets erfüllt):

$$\frac{S_{\text{eff}}}{A} \gg \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} s(\vartheta) \approx 10 \frac{[1]}{[s] \cdot [\text{cm}^2]} s(\vartheta) . \quad (3.23)$$

Damit gilt für Gleichung (3.22) :

$$h_{\text{CO}} = \frac{N_0}{Dc_0\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta E - E_{\text{des}}}{kT}\right) . \quad (3.24)$$

Da es sich um die Gasabgabe von CO handelt, ist hier c_0 die Sauerstoffkonzentration in der Oxidschicht und D der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff im Metall.

Die Reaktion (3.20) verläuft genügend langsam, so daß die Oxidschicht auch bei längerem Glühen bei 1000°C erhalten bleibt. Daraus kann man in erster Näherung ableiten, daß nur der Sauerstoff aus der Oxidschicht am Gasabgabeprozess teilnimmt. Damit ergibt sich die zweite Anfangsbedingung zu:

$$c(x,0) = c_0 . \quad (3.15)$$

Der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff hat in allen vakuumtechnisch bedeutsamen Metallen bei $800 \dots 1000^\circ\text{C}$ Werte unter 10^{-8} cm^2/s . Das bedeutet, daß schon $0.2 \dots 0.3$ mm starke Proben als halbunendlich angesehen werden können.

Damit ergibt sich als Lösung der Diffusionsgleichung der Gesamtgasabgabestrom von CO :

$$I_{\text{ges}} = kTc_0DAh_{\text{CO}}F(h_{\text{CO}} \cdot \sqrt{D \cdot t}) . \quad (3.26)$$

Setzt man Gleichung (3.18) ein, erhält man:

$$I_{\text{ges}} = kTA \frac{N_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta E - E_{\text{des}}}{kT}\right) F(h_{\text{CO}} \cdot \sqrt{D \cdot t}) \quad (3.27)$$

mit $F(z) = (1 - \text{erf}(z)) \exp(z^2) , \quad (3.28)$

wobei erf(z) für die "error function" steht (Werte sind in [3.6] tabellarisch angegeben):

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt . \quad (3.29)$$

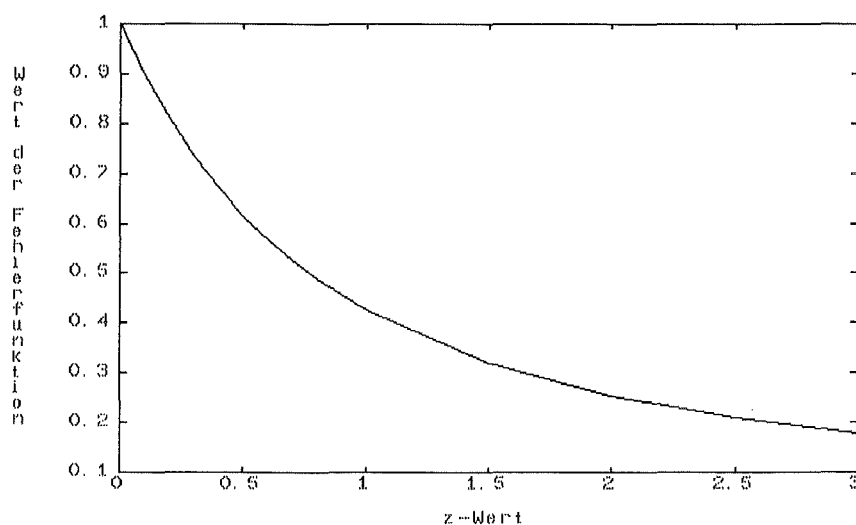


Bild 3.2: Graphische Darstellung der Fehlerfunktion $F(z)$

Aus (3.24) und (3.27) kann man die Abgabe von CO unabhängig vom Druck des Restgases ermitteln, sie wächst exponentiell mit der Temperatur und nimmt bei höheren Temperaturen wesentlich schneller mit der Zeit ab als bei niedrigen. Für genauere quantitative Untersuchungen müßte die Abnahme der Sauerstoffkonzentration c_O während der Entgasung mittels Elektronenstoßdesorption erfaßt werden. Dies ist aber meist nicht nötig, da die Abgabe sauerstoffhaltiger Gase in der UHV-Technik nicht die entscheidende Rolle spielt.

Zur Berechnung der Gasabgabe sind, wie oben zu sehen, relativ viele Variable notwendig (siehe Anhang II). Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, die Potentialdifferenz ΔE zu berechnen. MALEV gibt in [3.7] Werte für die Desorption von Wasserstoff aus Edelstahl und Kupfer an. Die Desorptionsenergie für das System CO-Stahl wird ebenfalls nicht explizit in der Literatur angegeben. Auch Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Energien (E_{des} sowie ΔE) standen nicht zur Verfügung, so daß sich bei geeigneter Wahl der übrigen Parameter die Formeln an beliebige experimentelle Ergebnisse anpassen ließen.

b) Wasserstoffgasabgabe

Nach 150...200 Stunden Evakuierungszeit bei Zimmertemperatur (bei 250...300°C schon nach 3...5 Stunden) besteht das Restgas in metallischen Vakuumsystemen zu 90...95% aus Wasserstoff. Das erklärt das große praktische Interesse an diesem Thema.

Die Wasserstoffadsorption verläuft dissoziativ, d.h. die Desorptionsordnung ν beträgt 2.

Da die meisten Metallhydride der in der Vakuumphysik verwendeten Materialien sehr instabil sind, liegt der Wasserstoff im Metall nur in gelöster Form vor. Das bedeutet, die Sauerstoffkonzentration c_O in Gleichung (3.18) wird durch die Wasserstofflöslichkeit ℓ_O ersetzt:

$$c_o = \ell_o \sqrt{p_H} \quad \text{SIEWERTSches Gesetz} \quad (3.30)$$

p_H ... Wasserstoffpartialdruck
 ℓ_o ... Wasserstofflöslichkeit bei Normaldruck

Eliminiert man den Druck p aus den Gleichungen (3.17) und setzt die Gleichungen (3.15) und (3.30) ein (Herleitung siehe Anhang III), erhält man für die x -Abhängigkeit der Konzentration:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_s + h_H c(0, t) = 0 \quad (3.31)$$

$$h_H = \frac{N_o}{\ell_o(T)DA} \sqrt{\frac{f_2}{kT}} \frac{S_{\text{eff}}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_o} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}}} \exp\left(\frac{2\Delta E - E_B}{2kT}\right) \quad (3.32)$$

h_H ... Gasaustauschkoeffizient
 $d=2 \cdot r$; r ... gasketischer Stoßradius
 $f_2 = d \cdot \sqrt{\frac{\pi kT}{m_o}}$... präexponentieller Faktor [m^2/s]

Für Wasserstoff ergibt sich nach [3.3] mit

$$k/m_o = 8372 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}),$$

$$r = 1.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

ein Faktor $f_2 = 7.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die Randbedingung wird bei Sättigung der Bedeckung $\vartheta \approx 1$ linear, weil

$$\frac{S_{\text{eff}}}{A} \gg \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_o}} s(\vartheta) \approx 30 \frac{[\text{liter}]}{[\text{s} \cdot \text{cm}^2]} \cdot s(\vartheta) \quad (3.33)$$

gilt, solange das effektive Saugvermögen über $10^{-3} \text{ l}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ liegt.

Damit wird aus Gleichung (3.32):

$$h_H = \frac{N_o}{\ell_o(T)DA} \sqrt{\frac{S_{\text{eff}} f_2}{AkT}} \exp\left(\frac{2\Delta E - E_B}{2kT}\right) \quad (3.34)$$

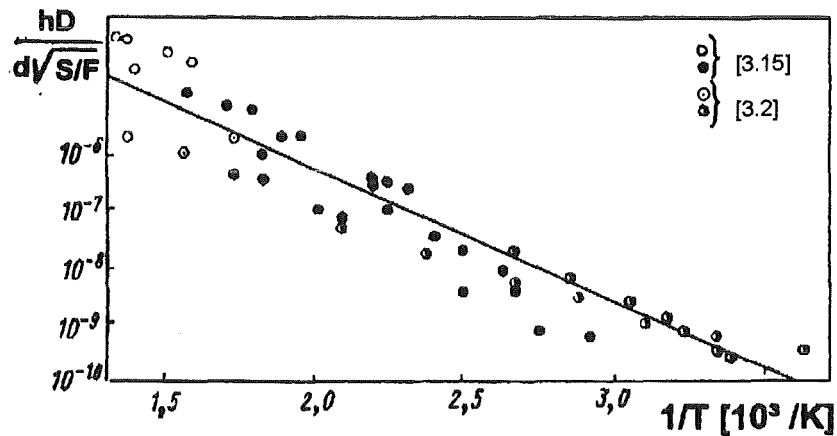


Bild 3.3: Abhängigkeit des Gasaustauschkoeffizienten von der Temperatur für Wasserstoff in Edelmetall 1Cr18Ni9Ti mit $c_1 = 0.3$ Liter-Torr/cm³ und $d = 0.2 \dots 0.4$ cm, wobei die Ergebnisse, die durch den gefüllten sowie halbgefüllten Kreis dargestellt wurden, beim Abkühlen der ausgeheizten Proben entstanden

Bild 3.3 zeigt die Ergebnisse der Berechnung des Gasaustauschkoeffizienten auf der Grundlage von experimentellen Werten von ZHILNIN, ZHILNINA, KUZMIN sowie CALDER, LEWIN. In der Arbeit von MALEV wurde jedoch keine Fehlerabschätzung vorgenommen.

Als zweite Randbedingung ergibt sich für die Gasabgabe von Wasserstoff aus einer Rezipientenwand der Dicke d

$$c(d, t) = c_2 \quad , \quad (3.35)$$

da angenommen wird, daß auf der Außenseite eine konstante Wasserstoffkonzentration c_2 vorliegt, die durch das Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Wasserstoff bestimmt wird. Bei Bedingungen, die davon abweichen, muß diese Randbedingung entsprechend geändert werden. Die Anfangsbedingung ergibt sich aus der gleichmäßigen Verteilung des Wasserstoffs im Innern der Wand

$$c(x, 0) = c_1 \quad . \quad (3.36)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3.31), (3.32), (3.35) als Randbedingungen und der Anfangsbedingung (3.36) läßt sich die Diffusionsgleichung lösen und man erhält die Wasserstoffgasabgaberate für eine nicht entgaste Probe.

Gasabgaberate nach der Entgasung

Zur Berechnung der Gasabgaberate, die erhalten wird, nachdem ein Körper eine bestimmte Zeit im Vakuum verbracht hat, muß man die Wasserstoffverteilung nach der Entgasung kennen. Es ergibt sich eine Differentialgleichung mit veränderlichen Randbedingungen, die sehr schwer zu lösen ist. Eine Vereinfachung erhält man, wenn die Arbeitstemperatur der Wände unter 200°C liegt. Dann ist der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff so klein, daß nur die Konzentration in einer dünnen, oberflächennahen Schicht Einfluß auf die Gasabgabe hat. Bei Vernachlässigung der x-Abhängigkeit der Anfangskonzentration erhält man analog zu Gleichung (3.26) die Lösung:

$$I_{\text{ges}} = kTc(0, t_1)h_HDAF(h_H\sqrt{Dt}), \quad (3.37)$$

wobei h_H durch Gleichung (3.34) definiert und $c(0, t_1)$ die Wasserstoffkonzentration auf der inneren Wandfläche nach einer Entgasungszeit t_1 bei einer Temperatur von T_1 und $S_{\text{eff}}/A = S_1/A$ (S_1 ist das effektive Saugvermögen während der Entgasung) ist. Zur Berechnung von $c(0, t_1)$ löst man die Diffusionsgleichung mit der Anfangsbedingung (3.36)

$$c(0, t_1) = \frac{c_2}{1 + dh_H} + c_1 \sum_{n=1}^{\infty} u(a_n) \exp\left(-\frac{a_n^2 Dt}{d^2}\right) \quad (3.38)$$

mit a_n als die aufeinanderfolgenden Wurzeln der Gleichung

$$d \cdot h_H + a \cot a = 0 \quad (3.39)$$

und

$$u(a_n) = \frac{2(1 - \cos a_n) \sin a_n}{a_n - \sin a_n \cos a_n} \quad (3.40)$$

Die Gleichung (3.38) vereinfacht sich für folgende Fälle:

- für lange Zeiten ($t > 0.1 d^2/D$), wenn alle Glieder der Summe außer dem ersten vernachlässigt werden können,
- für kurze Zeiten ($t < 0.05 d^2/D$), wenn man die Lösung der entsprechenden Aufgabe für die unendliche Halbgerade (ohne Berücksichtigung der Randbedingung (3.35)) betrachten kann.

$$c(0, t) = c_1 F(h_H\sqrt{Dt}) \quad (3.41)$$

Die Parameter t_1 , D_1 und h_1 werden entsprechend dem Entgasungsregime in (3.38) und (3.41) eingesetzt.

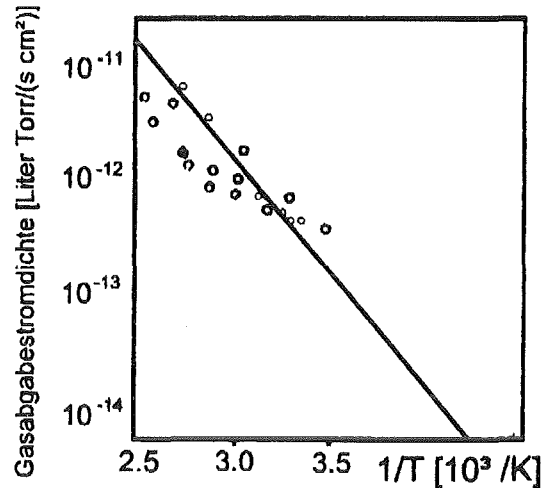


Bild 3.4: Abhängigkeit der Gasabgabe von der Temperatur bei Edelstahl nach [3.7]
 ($d=0.1$ cm, $S_{\text{eff}}/A=10^{-2}$ Liter/(s·cm²), $c_1=0.3$ Liter·Torr/cm³, Bedingungen für die Entgasung: $t_1=12$ h, $T_1=400^\circ\text{C}$, $S_{\text{eff}}/A=10^{-2}$ Liter/(s·cm²))

Aus (3.37) erhält man die Wasserstoffgasabgabe einer entgasten Rezipientenwand nach langer Entgasungszeit $t_1 > 0.1 d^2/D_1$

$$I_{\text{ges}} = B \sqrt{\frac{S_{\text{eff}}}{A}} \left[\frac{c_2}{1+dh_1} + c_1 u(a) \exp\left(-\frac{a^2 D_1 t_1}{d^2}\right) \right] F(h_H \sqrt{Dt}) \quad (3.42)$$

und nach kurzer Entgasungszeit $t_1 < 0.05 d^2/D_1$

$$I_{\text{ges}} = B \sqrt{\frac{S_{\text{eff}}}{A}} c_1 F(h_1 \sqrt{D_1 t_1}) F(h_H \sqrt{Dt}) \quad (3.43)$$

mit der Konstanten

$$B = kT \frac{N_0}{l_0} \sqrt{\frac{f_2}{kT}} \exp\left(-\frac{E_B - 2\Delta E}{2kT}\right) \quad (3.44)$$

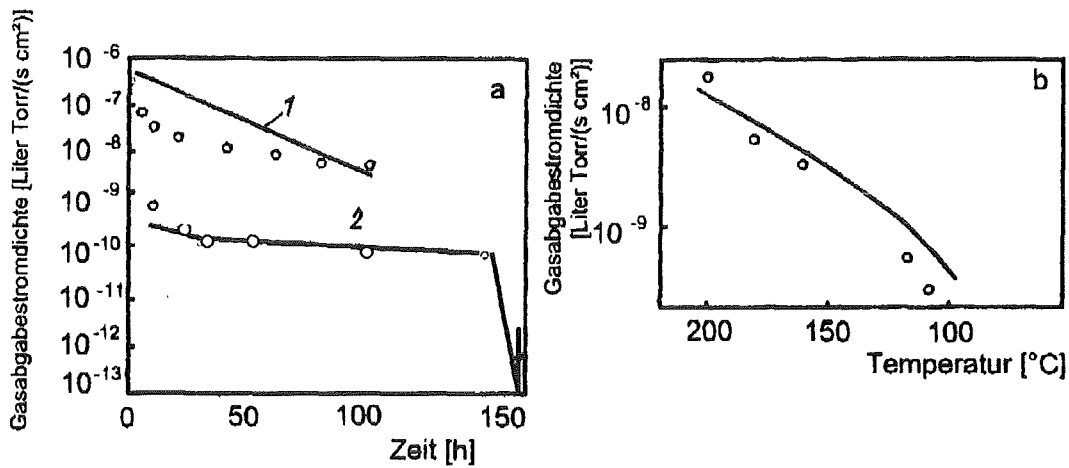


Bild 3.5: Abhängigkeit der Gasabgabe von a) der Zeit und b) der Temperatur bei Edelstahl nach MALEV [3.7]

- a) (1) $d=0.3 \text{ cm}$, $S_{\text{eff}}/A=0.041 \text{ Liter}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$, $c_1=0.3 \text{ Liter}\cdot\text{Torr}/\text{cm}^3$, $T=400^\circ\text{C}$
 (2) $d=0.3 \text{ cm}$, $S_{\text{eff}}/A=1.9 \text{ Liter}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$, $c_1=0.003 \text{ Liter}\cdot\text{Torr}/\text{cm}^3$, $T=200^\circ\text{C}$
 b) $d=0.2 \text{ cm}$, $S_{\text{eff}}/A=0.02 \text{ Liter}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$, $c_1=0.3 \text{ Liter}\cdot\text{Torr}/\text{cm}^3$, $T=30^\circ\text{C}$

Dabei kann man für die Energiedifferenz einen Wert von 83 kJ/mol annehmen (nach [3.8], Desorptionsenergie für H₂ in Ni). Werte für die Löslichkeit von einigen Metallen findet man z.B. in [3.9]. Verbindet man diese Gleichungen mit dem Diffusionsmodell, so wird der Wasserstoffgasabgabestrom proportional dem Diffusionskoeffizienten D . Die Temperaturabhängigkeit der Gasabgabe wird durch den Term im Exponenten ausgedrückt. Die Konzentration ist abhängig von den Bedingungen, unter denen die Gasabgabe stattfindet. Dabei wird der Gasabgabestrom nicht vom Diffusionskoeffizienten, sondern von der Desorptionsenergie, die wiederum von der Oberflächenkonzentration abhängt, beeinflusst.

3.4.2 Gasabgabe unter dem Einfluß von Elektronenbeschuß

Die Gasabgabe metallischer Proben bei Elektronenbeschuß mit Energien z.B. größer als 5-10 eV überschreitet die thermische Gasabgabe dieser Proben um Größenordnungen. Eine Beschreibung der stimulierten Gasabgabe ist mit dem Adsorptionsmodell nicht möglich. Experimentelle Erfahrungen wurden von MALEV [3.7] an Edelstahlproben mit einem hohen Sauerstoffgehalt gesammelt. Nach dem Beschuß der Proben sank die Gasabgabe der Proben um ein bis zwei Größenordnungen, worauf der Beschuß eingestellt wurde. Heizt man diese Proben anschließend bei 700...800 °C im Vakuum aus und beschießt sie danach erneut mit Elektronen, so ist das Ansteigen der Gasabgaberate auf den ersten Wert nur mit der Diffusion von Sauerstoff zu erklären. Nach Auswertung der gesamten experimentellen Daten kommt MALEV zu dem Schluß, daß die stimulierte Gasabgabe auf die Dissoziation der Oberflächenoxidschicht unter dem Einfluß des Aufpralls der Elektronen und auf die Diffusion von Sauerstoff aus dem Metallinneren an die Oberfläche zurückzuführen ist.

MALEV geht aus von der Desorptionsrate von Teilchen bei der elektronenstoßstimulierten Desorption

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{j_{el}}{e} \cdot N \cdot A_{D/el}, \quad (3.45)$$

die proportional zur Stromdichte der bombardierenden Elektronen j_{el} [Elektronen pro Fläche und Zeit] und zur Adsorbatteilchendichte N ist. Der Proportionalitätsfaktor $A_{D/el}$ ist dann der Wirkungsquerschnitt für durch Elektronenbeschuß desorbierte Teilchen. Betrachtet man eine von einer Monoschicht bedeckte Oberfläche, die mit einer Stromdichte j_{el} beschossen wird, so gilt für die Desorptionsrate

$$-\frac{dN}{dt} = N_0 \cdot \frac{j_{el}}{e} \cdot w, \quad (3.46)$$

wobei w die Wahrscheinlichkeit, daß ein von einem Elektron getroffenes Teilchen desorbiert, und N_0 die maximale Adsorbatteilchendichte ist. Der Faktor γ ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Wirkungsquerschnitt $A_{D/el}$ und der Fläche eines Adsorbatteilchens A_{ads}

$$\gamma = \frac{A_{D/EL}}{A_{ads}}. \quad (3.47)$$

Damit berechnet sich der Wirkungsquerschnitt nach

$$A_{D/EL} = \gamma \cdot A_{ads} = \gamma \cdot \frac{1}{N_0}. \quad (3.48)$$

Es ergibt sich die von MALEV für die Bestimmung der elektronenstoßstimulierte Gasabgabe in [3.7] angegebene Gleichung

$$j_{el} = - \frac{dN}{dt} \cdot kT = 0.175 \cdot \gamma \cdot \frac{j}{e} \cdot \frac{N}{N_0} \cdot kT \quad (3.49)$$

j_{el}	...	Stromdichte der durch Elektronen, Photonen usw. verursachten Gasabgabe
γ	...	Koeffizient der elektronenstimulierten Gasabgabe
j	...	Stromdichte der bombardierenden Teilchen

Der Faktor 0.175 ergibt sich laut MALEV aus Gründen der Einheitenormierung.

Im Ergebnis der Dissoziation tritt ein Sauerstoffatom in die Gasphase über, so daß nach MALEV die Energiedifferenz zwischen dem gelösten und dem adsorbierten Zustand in Gleichung (3.18) fast Null wird. Daraus folgt

$$\frac{N(t)}{N_0} = \frac{c(0,t)}{c_0} \quad (3.50)$$

Bei einem Elektronenstrom von $j > 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ und Temperaturen unterhalb 800°C kann die thermische Gasabgabe vernachlässigt werden. Als Randbedingung der Diffusionsgleichung ergibt sich nach [3.7] in diesem Fall

$$0 = \text{grad}c|_s - \frac{0.175 \cdot \gamma \cdot j \cdot kT \cdot S_{\text{eff}}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} \cdot A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}} \cdot \frac{c(0,t)}{A \cdot c_0} \quad (3.51)$$

Der Elektronenbeschuß führt schnell zu einer weiteren Entfernung der Oxidschicht, der Diffusionsprozeß ergreift das ganze Volumen des Metalls. Die Verteilung der Sauerstoffkonzentration kann in erster Näherung exponentiell beschrieben werden

$$c(x,0) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right) = c_0 \cdot \exp\left(-x \frac{c_0}{c_{\text{max}}}\right) \quad (3.52)$$

c_{max}	...	max. Gehalt an Sauerstoff in der Probe bezogen auf 1cm^2 bombardierter Oberfläche
x_0	...	Dicke der Oberflächenschicht

Bei Temperaturen unter 1000 °C ist der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff klein, so daß eine Probe beliebiger Form als halbbunendlicher Körper betrachtet werden kann. Die Lösung der Diffusionsgleichung lautet in diesem Fall

$$I_{\text{ges}} = \frac{q_0}{h \cdot x_0 - 1} \left[h \cdot x_0 \cdot F(h\sqrt{Dt}) \right] - F\left(\frac{\sqrt{Dt}}{x_0}\right) \quad (3.53)$$

mit
$$h = \frac{0.175 \cdot \gamma \cdot j \cdot kT}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} \cdot A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}} \frac{S_{\text{eff}}}{A \cdot c_0} \quad \text{als Gasaustauschkoeffizient} \quad (3.54)$$

und
$$q_0 = 0.175 \cdot \gamma \cdot j \quad \text{als Anfangsgasabgaberate.} \quad (3.55)$$

Mittels (3.55) läßt sich der Koeffizient der stimulierten Gasabgabe aus den experimentellen Werten der Anfangsgasabgaberate q_0 berechnen. Für Kupfer, Nickel, Titan, Edelstahl und Aluminium hängt der Koeffizient γ nach [3.7] nicht von der Stromstärke und der Temperatur ab und beträgt $(0.5 \dots 5) \cdot 10^{-2}$ Mol./Elektron. MALEV stellt fest, daß im Rahmen der Genauigkeit der ihm zur Verfügung stehenden experimentellen Werte der Koeffizient γ unabhängig vom Material und den Energien der Elektronen ist, jedoch durch das Entgasungsregime beeinflusst wird: nach 10 Stunden Ausheizen bei $T=400 \dots 500^\circ\text{C}$ verringert sich γ auf $(1 \dots 5) \cdot 10^{-3}$ Moleküle/Elektron, nach 30...40 Stunden auf $(2 \dots 4) \cdot 10^{-4}$ Mol./Elektron.

Einer der wesentlichen Mängel des reinen Adsorptionsmodells war die Streuung der ermittelten Werte von γ von $10^{-7} \dots 10^{-2}$ Mol./Elektron. Dies ist ein Hinweis darauf, daß dieses Modell die Gasabgabe zu einem Zeitpunkt $t \gg 0$ betrachtet, wenn die stimulierte Gasabgabe bereits von Diffusionsprozessen begrenzt wird. Die Verringerung des Koeffizienten γ nach der Evakuierung ruft eine Verringerung des Sauerstoffgehalts in der Oxidschicht aufgrund der Reaktion (siehe Seite 20)



hervor. Damit ist die Verringerung von γ proportional zur Änderung der Konzentration und kann aus den experimentell gegebenen Werten für c_0 auf der Probenoberfläche des Metalls berechnet werden. Die Randbedingung (Gleichung (3.51)) wird für einen hohen Bedeckungsgrad ϑ sowie für eine gut gereinigte Oberfläche (mit Haftkoeffizient $s(\vartheta) = s_0 = \text{konstant}$) linear. Aus den Gleichungen (3.51) sowie (3.21) und (3.23) läßt sich der Gasaustauschkoeffizient für eine elektronenstoßstimulierte Gasabgabe berechnen (Gl.(3.54)). Bei kurzzeitigem Beschuß einer nichtentgasten Probe erhält man

$$h = 0.175 \cdot \gamma \cdot j \cdot \frac{kT}{A \cdot c_0} \quad (3.56)$$

Von besonderem Interesse ist die Betrachtung der elektronenstoßstimulierten Gasabgabe bei Temperaturen unterhalb von 300...400°C, wenn die Diffusionskonstante klein und das Produkt aus Gasaustauschkoeffizient und der Dicke der Oxidschicht $h \cdot x_0 \gg 1$ ist. Dann gilt für die Gleichung der Gesamtgasabgabe

$$I_{\text{ges}} = q_0 \cdot F(h\sqrt{Dt}) \cdot kT. \quad (3.57)$$

Diese Gleichung ist analog zur Lösung der Diffusionsgleichung mit konstanter Randbedingung für die thermische Gasabgabe.

Entwickelt man die Fehlerfunktion $F(z)$ als Reihe

$$F(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} z + z^2 \quad z \leq 0.4 \quad (3.58)$$

$$F(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3} \right) \quad z \geq 2 \quad (3.59)$$

so erhält man aus Gl.(3.53) eine näherungsweise Beziehung für kleine und große Integrationszeiten

$$\frac{0.4}{h} \geq \sqrt{Dt} \leq 0.4x_0 : \quad I_{\text{ges}} = q_0 \cdot kT \left[1 - \frac{hx_0 + 1}{x_0} \frac{2}{\pi} \sqrt{Dt} + \frac{(hx_0)^2 + hx_0 + 1}{x_0^2} \right] \quad (3.60)$$

$$\sqrt{Dt} \geq \frac{3}{h} : \quad I_{\text{ges}} = \frac{c_0}{S_{\text{eff}} / A} \left(\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} s(\vartheta) + \frac{S_{\text{eff}}}{A} \right) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \cdot kT \quad (3.61)$$

Analog wird der Fall für Temperaturen über 300...400°C betrachtet. Aus Gleichung (3.57) erhält man für

$$\sqrt{Dt} \leq \frac{0.2}{h} : \quad I_{\text{ges}} = q_0 \cdot kT \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{S_{\text{eff}} / A}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} s(\vartheta) + S_{\text{eff}} / A} q_0 \frac{t^{1/2}}{c_0 \sqrt{D}} \right) \quad (3.62)$$

$$\sqrt{Dt} \geq \frac{3}{h} : \quad I_{\text{ges}} = c_0 \cdot kT \frac{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} s(\vartheta) + S_{\text{eff}} / A}{S_{\text{eff}} / A} \sqrt{D / \pi t} \quad (3.63)$$

Da die Annäherung der Kurve nur für sehr große und sehr kleine Zeiten durch relativ einfache Gleichungen möglich und für Zwischenwerte nur von geringer Bedeutung ist, beschränkt sich MALEV hier auf die genannten Gleichungen. Durch diese Vereinfachung treten jedoch in den folgenden Gleichungen für die Zwischenwerte Inhomogenitäten der Kurven auf.

Die stimulierte Gasabgabe nimmt also mit der Zeit anfangs schnell und danach bedeutend langsamer ab. Die Dauer des anfänglichen Bereichs ist umgekehrt proportional zur Anfangsgasabgaberate q_0 ,

d.h. der Elektronenstromdichte j . Im Anfangsbereich stimmen die Abhängigkeiten für hohe Temperaturen $I_{\text{ges}} \sim 1/q_0 t^{3/2}$ und niedrige Temperaturen $I_{\text{ges}} \sim t^{1/2}$ mit den beobachteten experimentellen Ergebnissen überein.

Dabei ist im Bereich niedriger Temperaturen die stimulierte Gasabgabe unabhängig von q_0 (Gl(3.63)), eine zeitliche Verringerung der Abhängigkeit $q(j)$ wurde auch in der Realität vorgefunden. Aus dem Vergleich der experimentell erhaltenen und der berechneten Werte für die Gasabgabe können mit den Gleichungen (3.60 bis 3.63) der Diffusionskoeffizient D , der Haftkoeffizient s sowie der Sauerstoffgesamtgehalt der Probe berechnet werden.

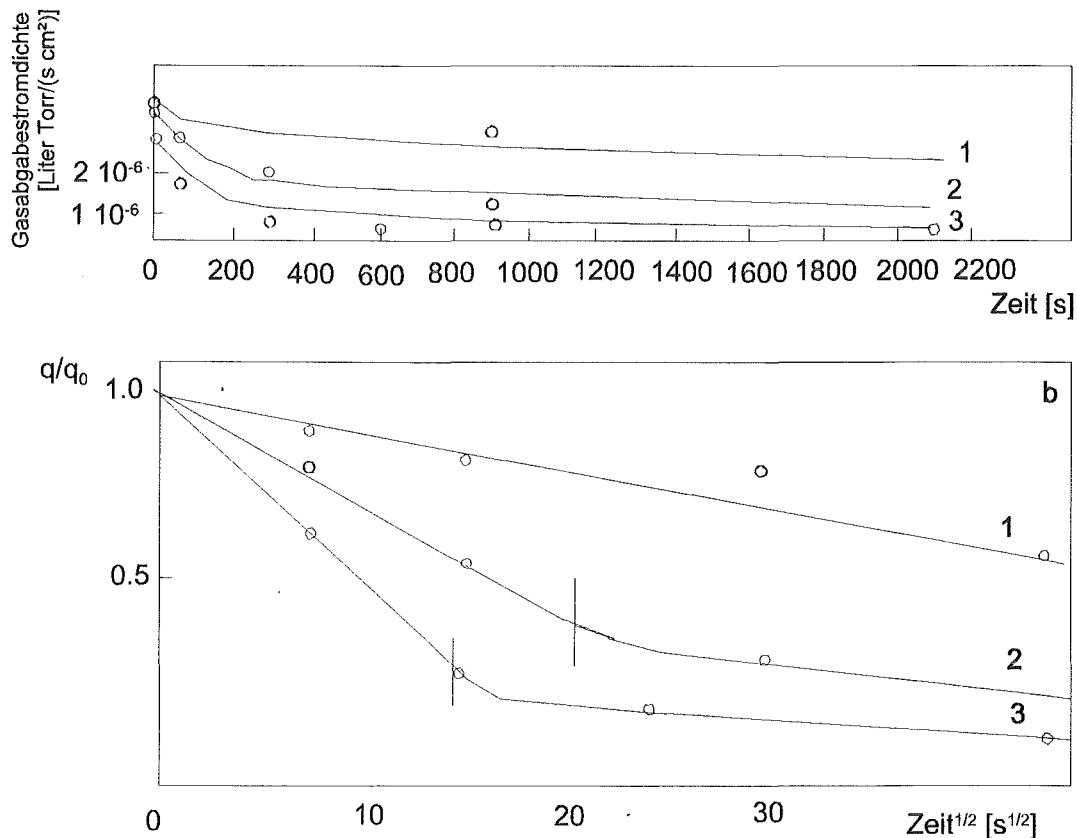


Bild 3.6: Abhängigkeiten (a) der Gasabgaberate von der Zeit und (b) des Quotienten q/q_0 von ($t^{1/2}$),

von verschiedenen Metallen nach [3.7]; o - experimentelle Werte, — - berechnete Werte

1 - aluminisiertes Eisen; $T=700^\circ\text{C}$, $j=16 \text{ mA/cm}^2$, $d=0.02 \text{ cm}$

2 - Nickel; $T=700^\circ\text{C}$, $j=5.5 \text{ mA/cm}^2$, $d=0.01 \text{ cm}$

3 - Titan; $T=800^\circ\text{C}$, $j=15 \text{ mA/cm}^2$, $d=0.005 \text{ cm}$

In Bild 3.6 wird die Gasabgabe einer nichtentgasten Probe mit $\vartheta=1$ betrachtet, in Bild b erkennt man, daß der Anfangsbereich der Kurve $q(t^{1/2})$ tatsächlich eine Gerade ist. Aus dem Neigungswinkel dieser Geraden und dem Abszissenkoeffizient des Übergangs zum parabolischen Bereich lassen sich die Werte des Diffusionskoeffizienten D und der Dicke der Oberflächenschicht x_0 bestimmen. Die Ergebnisse der Berechnung nach MALEV sind in Tabelle 3.1 zu sehen. In der letzten Spalte ist der Sauerstoffgehalt der Probe angegeben, der aus Langzeitmessungen der thermischen Gasabgabe

nahe des Schmelzpunktes erhalten wurden. Wie zu sehen, tritt durch die elektronenstimulierte Gasabgabe nicht mehr als die Hälfte des in der Nickelprobe befindlichen Gases aus, bei chemisch aktiven Metallen wie Titan und Aluminium werden insgesamt nur 1...2% abgegeben.

Tabelle 3.1: Konstanten der Gasabgabe von Metallen unter Elektronenbeschuß (siehe Bild 3.6) nach MALEV [3.7]

Material	aluminisiertes Eisen	Nickel	Titan
j [mA/cm ²]	16	5.5	15
T [°C]	700	700	800
$\gamma \cdot 10^{-3}$ [Mol./El.]	1.5	4	1
$q_0 \cdot 10^{-6}$ [Liter·Torr/s·cm ²]	4.2	3.8	2.6
$D \cdot 10^{-12}$ [cm ² /s]	2	0.5	0.01
$x_0 \cdot 10^{-4}$ [cm]	5	0.1	0.03
c_0 [Liter·Torr/cm ³]	1.85	1.7	2
O ₂ -Gehalt/cm ² [Liter·Torr/cm ²]	0.900	0.023	0.007
d [cm]	0.020	0.010	0.005
O ₂ -Gehalt/g [Liter·Torr/g]	5.8	0.25	0.25
exper. O ₂ -Gehalt [Liter·Torr/g]	0.05...0.10	0.1...0.2	0.002

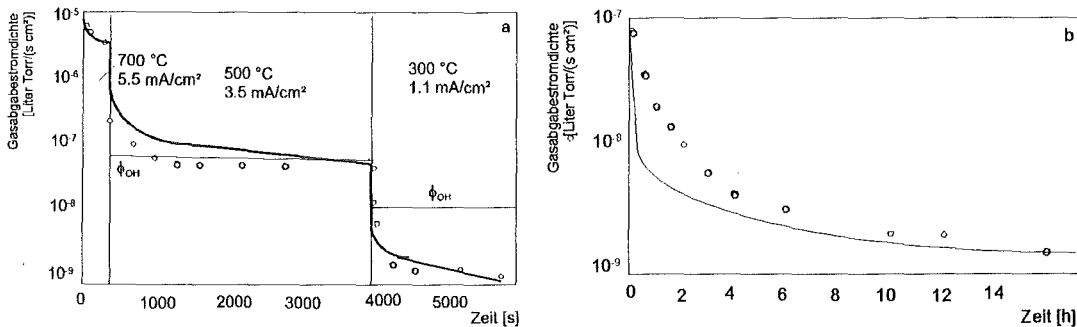


Bild 3.7: Abhängigkeit der Gasabgaberate von der Zeit für (a) Nickel und (b) entgastes Titan mit $T=200^\circ\text{C}$, $j=0.8 \text{ mA/cm}^2$, $S_{\text{eff}}/A=0.05 \text{ Liter/(s} \cdot \text{cm}^2)$ nach [3.7]
o - experimentelle Werte, — - berechnete Werte

Die Bedeutung des Haftkoeffizienten s kann aus zwei verschiedenen Kurven der Gasabgabe bei gleicher Temperatur vor und nach der Entgasung bewertet werden. Einige, nach dieser Methode berechnete Werte sind in Tabelle 3.2 zu sehen (siehe auch Bild 3.7). Es ist zu erkennen, daß die Theorie für große Zeiten gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt, beim Anfangsverhalten treten aufgrund der dem Modell zugrundeliegenden Voraussetzungen (Gl. 3.15 bis 3.17, 3.18) Diskrepanzen auf.

Tabelle 3.2: Konstanten der Gasabgabe von Metallen unter Elektronenbeschuß nach Bild 3.7 [3.7]

Material	Ti [3.10]		Edelstahl			Cu [3.12]			Al [3.13]			
			[3.10]	[3.11]								
T [°C]	200		200	20		20			20			
j [A/cm ²]	8 · 10 ⁻⁴		8 · 10 ⁻⁴	10 ⁻³		10 ⁻³	7.5 · 10 ⁻³	2.4 · 10 ⁻³	1.5 · 10 ⁻⁷		1.5 · 10 ⁻⁶	
S _{eff} /A [Liter/ (s·cm ²)]	0.05		0.05			0.5			0.006			
Parameter d. Gas- abgabe	/	450 °C, 48 h	/	450 °C, 48 h	400 °C, 48 h	/	400°C, 48 h		/	450 °C, 48 h	/	450 °C, 48 h
γ [Mol./El.]	1.4 · 10 ⁻²	4.2 · 10 ⁻⁴	1.4 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻³	3.6 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁴
D [cm ² /s]	2 · 10 ⁻¹⁷	2 · 10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁷	10 ⁻²⁰	/	10 ⁻¹⁹	2.5 · 10 ⁻¹⁹	10 ⁻²³	10 ⁻²³	9 · 10 ⁻²⁴	9 · 10 ⁻²⁴
ϑ ₀	10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁴	10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁴	10 ⁻²
c ₀ [Liter- Torr/cm ³]	2 · 10 ³	60	1.5 · 10 ³	40	45	1.5 · 10 ³	450	540	1.4 · 10 ³	5	1.4 · 10 ³	5

3.4.3 Gasabgabe unter dem Einfluß von Synchrotronstrahlung

In Beschleunigern und Speicherringen für Elektronen und Protonen ist die durch Synchrotronstrahlung relativistischer Teilchen verursachte Gasabgabe der hauptsächliche Ursprung der Gasbelastung. Für Elektronen tritt die Synchrotronstrahlung merklich bei Energien höher als 100 MeV auf, bei der Beschleunigung von Protonen wird ein ähnlicher Effekt für Energien von ca. 200 GeV erreicht. Die Synchrotronstrahlung ist dabei als Strom von Quanten mit Energien von einigen eV bis zu mehreren keV zu betrachten. Die Gasabgabe wird von Photonen, deren Energie den Grenzwert ε_0 übersteigt und die auf die Oberfläche treffen, verursacht. Die Menge dieser Photonen, bezogen auf 1 cm Länge der Kreisbahn, berechnet sich laut MALEV nach

$$N_{\phi} = 1.29 \cdot 10^{17} \left(\frac{J \cdot E}{R} \right) \chi \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\max}} \right) \left[\frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{cm}} \right]. \quad (3.64)$$

- J ... Strahlungsstrom der Teilchen [A]
E ... Teilchenenergie im Strahl [MeV]

R	...	Radius der Kreisbahn [cm]
ε_0	...	Dissoziationsenergie des Oxids; $\varepsilon_0 \approx 5$ eV
ε_{\max}	=	$2.2 \cdot 10^{-4} \cdot E^3/R$ [eV]
$\chi(\varepsilon_0 / \varepsilon_{\max})$		siehe Bild 3.8

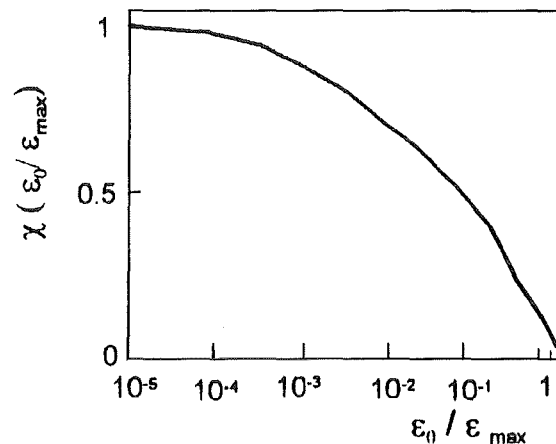


Bild 3.8: Funktion $\chi(\varepsilon_0 / \varepsilon_{\max})$ aus Gleichung (3.64) nach [3.7]

MALEV vermutet, daß der Mechanismus der Gasabgabe, stimuliert durch Synchrotronstrahlung, dem der elektronenstoßstimulierten Gasabgabe entspricht. Die Zeitabhängigkeit der Gasabgabe wird dann beschrieben durch:

$$I_{\text{ges}} = kT \cdot 0.004 \cdot \frac{\gamma_{\Phi}}{d} \cdot \frac{J \cdot E}{R} \cdot \chi\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\max}}\right) \quad \left[\frac{\text{Liter} \cdot \text{Torr}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right] \quad (3.65)$$

γ_{Φ}	...	Koeffizient der photonenstimulierten Gasabgabe [Mol./Photon]
d	...	Breite der bestrahlten Zone auf der Wand des Rezipienten [cm]

Für UV-Licht mit der Wellenlänge $\lambda=2800 \dots 5000 \text{ \AA}$ ($\varepsilon=3 \dots 4$ eV) ist der Koeffizient durch

$$\gamma_{\Phi} = 10^{-8} \dots 10^{-6} \text{ Mol./Photon}$$

gegeben. Da er bei Energien größer als 300 MeV wesentlich größer ist ($\gamma_{\Phi} = 10^{-3} \dots 10^{-4}$ Mol./Photon), wird von MALEV das sogenannte photoelektronische Modell vorausgesetzt. Die Bedingung dafür ist, daß die Gasabgabe durch Beschuß mit Photoelektronen hervorgerufen wird. Wenn die Temperatur der Wände sich wenig von der Raumtemperatur unterscheidet und die Energie der Photoelektronen 500...1000 eV nicht überschreitet, kann die Gasabgabe beschrieben werden durch

$$I_0 = 0.004 \cdot \frac{\gamma_{el} \cdot \delta}{d} \cdot kT \cdot \frac{J \cdot E}{R} \cdot \chi \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{max}} \right) \quad \left[\frac{\text{Liter} \cdot \text{Torr}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right] \quad (3.66)$$

γ_{el} ... Koeffizient der elektronenstoßstimulierten Gasabgabe
 δ ... Quantenzahl des Photoeffekts

Überschreitet die Energie der Photonen einen Wert von 500...1000 eV, so kann der Koeffizient γ_{ϕ} so vergrößert werden, daß die Gasabgabe als direkte Wechselwirkung hochenergetischer Quanten der Synchrotronstrahlung mit den Wänden betrachtet werden kann. Es kann nur durch experimentelle Befunde zwischen dem photoelektrischen und dem Modell der direkten Photostimulation entschieden werden.

Tabelle 3.3: Stimulierte Gasabgabe von Edelstahl unter Einfluß von Synchrotronstrahlung [3.7]
mit E=300MeV, I=50mA, R=150 cm, $\phi=80^\circ$, d=0.1 cm, $N_{\phi}=2 \cdot 10^{15}$ Photonen/(s cm)

Stromstärke d. Photonen [A-Teilchen]	spezifische Gasabgabe bezogen auf 1mA Strom im Bündel [10 ⁻⁹ Torr-Liter/(s·mA)]					q/N _φ [Mol./ Photon]	Zeit [s]		
	bez. auf 1 mA Strom [10 ⁻⁹ Liter·Torr/(s·mA)]								
	CO	CO ₂	H ₂	Ar	Σ	bez. auf 1cm Kreis- bahn [10 ⁻⁸ Liter·Torr/ (s cm)]	bez. auf 1cm ² Rez.- oberfläche [Liter·Torr/ (s·cm ²)]		
0.1	750	240	/	6.3	1000	2.65	2.65 · 10 ⁻⁷	4.5 · 10 ⁻⁴	7.2 · 10 ³
5	33	1	65	0.24	34	9 · 10 ⁻¹⁰	9 · 10 ⁻⁹	1.5 · 10 ⁻⁵	3.6 · 10 ⁵
12	4.2	1.3	49	/	5.5	1.46 · 10 ⁻¹⁰	1.46 · 10 ⁻⁹	2.5 · 10 ⁻⁶	8.65 · 10 ⁵
25	/	/	/	/	4.0	1.06 · 10 ⁻¹⁰	1.06 · 10 ⁻⁹	1.8 · 10 ⁻⁶	1.8 · 10 ⁶

Im weiteren Verlauf bezieht sich MALEV auf Gasabgabeuntersuchungen an nichtrostendem Stahl bei Energien von 300 MeV und einem Strahlungsstrom von 20...100 mA im Synchrotron. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Man stellt fest, daß das Produkt aus der Gasabgaberate q und $t^{3/2}$ konstant ist. Aus Gleichung (3.61) erhält man eine Gleichung für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Dicke der Oberflächenschicht x_0

$$q \cdot t^{3/2} = \frac{x_0 \cdot c_0}{2\sqrt{\pi\beta\sqrt{D}}} \left(x_0 + \frac{c_0 \cdot D}{\beta \cdot q_0} \right) \quad (3.67)$$

mit

$$\beta = \frac{S_{eff} / A}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} s(\vartheta) + \frac{S_{eff}}{A}} \quad (3.68)$$

und

$$\sqrt{Dt_1} = \frac{2}{h} = 2 \frac{c_0 \cdot D}{\beta \cdot q_0} \quad (3.69)$$

Als Saugvermögen gibt MALEV ca. 100 Liter/s an und erhält für folgende Ausgangswerte:

$$\begin{aligned} S_{\text{eff}}/A &= 0.02 \text{ Liter}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2) \\ s_0 &= 10^{-2} \\ \beta &= 0.167 \\ qt^{3/2} &= 1.3 \text{ Liter} \cdot \text{Torr} \cdot \text{s}^{1/2} / \text{cm}^2 \\ t_1 &= 3.6 \cdot 10^4 \text{ s und} \\ c_0 &= 45 \text{ Liter} \cdot \text{Torr}/\text{cm}^3 \end{aligned}$$

für den Koeffizienten der photoneninduzierten Gasabgabe

$$\gamma_{\Phi} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol./Photon,}$$

die Dicke der Oberflächenschicht

$$x_0 = 3.75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

und den Diffusionskoeffizienten

$$D = 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s.}$$

Die für x_0 und γ_{Φ} erhaltenen Werte stimmen mit den bekannten überein, jedoch sollte der Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur einige Größenordnungen geringer sein. Bei Berücksichtigung der Eindringtiefe der Photonen ins Metall erhält MALEV in [3.7] einen Wert $D=5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die Gasabgabe, berechnet nach Gl.(3.60 und 3.61) und (3.65), stimmt gut mit den in Bild 3.8 gezeigten experimentellen Daten überein. Im Gegensatz dazu kann das photoelektronische Modell (Gl.(3.57) und (3.66)) mit den Voraussetzungen $D=10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\gamma_{\text{el}}=3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol./EI.}$ und $\delta=0.2$ [3.14] die experimentellen Werte der Gasabgabe unter Einfluß der Synchrotronstrahlung nicht erklären.

Für Teilchenenergien größer als 300...500 MeV erhält MALEV aus Gl. (3.66) eine einfache Formel für die stimulierte Anfangsgasabgabe, bezogen auf 1 cm Kreisbahnlänge

$$q_0 \approx 10^{-5} \cdot J \cdot \frac{E}{E_{\text{max}}} \left[\frac{\text{Liter} \cdot \text{Torr}}{\text{s} \cdot \text{cm}} \right] \quad (3.70)$$

E_{max} ... maximale Energie der Teilchen

Die Gasmenge, die mit Gl.(3.70) berechnet wird, ist sehr klein. Werte von $10^{-7} \dots 10^{-8} \text{ Liter} \cdot \text{Torr}/(\text{s} \cdot \text{cm})$ werden nach 15...30 Stunden Konditionierung (Teilchenenergien und Stromstärke werden allmählich entsprechend dem geringeren Druck im Rezipienten erhöht) erreicht. Nach der Konditionierung verursacht vor allem die indirekte Synchrotronstrahlung die stimulierte Gasabgabe. Damit erhält man für die stimulierte Gasabgabe nach der Konditionierung in erster Näherung

$$q_1 = \eta \cdot q_0 = 10^{-5} \cdot \eta \cdot J \cdot \frac{E}{E_{\text{max}}} \quad (3.71)$$

η ... Reflexionskoeffizient der Synchrotronstrahlung an der Wand.

4. Einfluß der verschiedenen Materialien der ersten Wand eines Fusionsreaktors auf die Gesamtgasabgabe

4.1 Gasabgabe

4.1.1 Graphit

Zur Zeit ist Graphit das beste Material zur Beschichtung der ersten Wand von großen Fusionsanlagen, obwohl bei hohen Betriebstemperaturen eine hohe Erosionsrate und ein empfindliches Verhalten gegenüber Neutronenbestrahlung auftritt [4.2]. Während der Tokamakentladung kann die Oberfläche des Graphitlimiters Temperaturen bis zu 2000°C erreichen. Flüchtige Bestandteile des Materials werden dabei ans Plasma abgegeben. Da z.B. im TFTR ca. 2 t AXF-5Q Graphit eingesetzt werden, kann die Gasabgabe als ein wesentliches Problem angesehen werden. Bisher wird durch eine aufwendige Konditionierungsperiode, die sich über mehrere Wochen erstreckt, ein akzeptabel sauberes Plasma erreicht [4.3].

Aufgrund seiner porösen Struktur kann die Gasabgabe von Graphit nicht in Torr-Liter/s-cm² angegeben werden. Zur Definition der effektiven Oberfläche muß ein Oberflächenrauhigkeitsfaktor eingeführt werden, der durch die BET-Methode erhalten wird. Die Hersteller geben die Porosität und die Porengröße an. Damit erhält man nach AKAISHI den Oberflächenrauhigkeitsfaktor [4.2]:

$$R = \frac{2b}{3d} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)$$

mit b = 7.35 · 10⁻² cm
 d ...Durchmesser der Poren [cm]
 ΔV/V ...Porosität in %

PONTAU und MORSE [4.3] untersuchten die Gasabgabe von POCO AXF-5Q Graphit sowie ihr Verhältnis zu Tokamakbetriebsbedingungen. Alle Proben wurden nach einem einheitlichen Schema vorbehandelt:

- (1) Zuschneiden der Proben mit Kantenlängen von 0.2...0.5 cm und Massen zwischen 0.2 und 0.5 g;
- (2) Ultraschallreinigung in drei Schritten in Ethanol oder Methanol zur Beseitigung von Oberflächenstäuben;
- (3) Ausheizen in einem Quarzröhrenofen für 17...18 h bei 1000°C und ca. 10⁻⁴ Pa;
- (4) die Probe wird Luft ausgesetzt und an ein Thermoelement in einem Wechselflansch montiert;
- (5) Aufbau wird in ca. 15 min im Vakuumsystem installiert, dessen geöffnete Teile mit N₂ geflutet werden, danach wird wieder evakuiert;
- (6) die Quarzröhre wird für eine Stunde mit Wolframlampen ausgeheizt, die Probe wird so weit von den Lampen entfernt, daß sie max. eine Temperatur von 125 °C erreicht; damit wird die Hintergrundgasabgabe verringert und die Reproduzierbarkeit der Messungen verbessert;

- (7) nach dem Ausschalten der Lampen wird die Probe in ihre Gasabgabeposition gebracht;
 (8) beim Aufheizen der Probe von 125°C auf 1500 °C in Schritten von 1 grad/s werden die abgegebenen Gase aufgezeichnet.

Abweichungen zu anderen durchgeführten Messungen können u.a. durch folgende Faktoren verursacht werden:

- durch das Ultraschallreinigen werden puderförmige Bestandteile des Graphits entfernt, die sonst auf der Oberfläche gefunden werden, damit kann das Verhältnis der Art der Adsorptionsplätze verändert werden und Lösungen des Bads dringen möglicherweise ins Materialinnere ein;
- die Messungen beginnen erst bei 125°C, nicht bei Zimmertemperatur;
- es werden nur sehr kleine Signale des Quadrupolmassenspektrometers erhalten, so daß Überlagerungen möglich sind;
- der Effekt des Wandpumpens wurde nicht beachtet;
- die Temperaturmessung war nicht sehr genau (nach Angaben der Autoren kann die Proben-temperatur bis zu 50 °C vom angegebenen Wert abweichen).

Die Gasabgabe der Apparatur liegt bei diesem Verfahren um zwei Größenordnungen unter der der Probe.

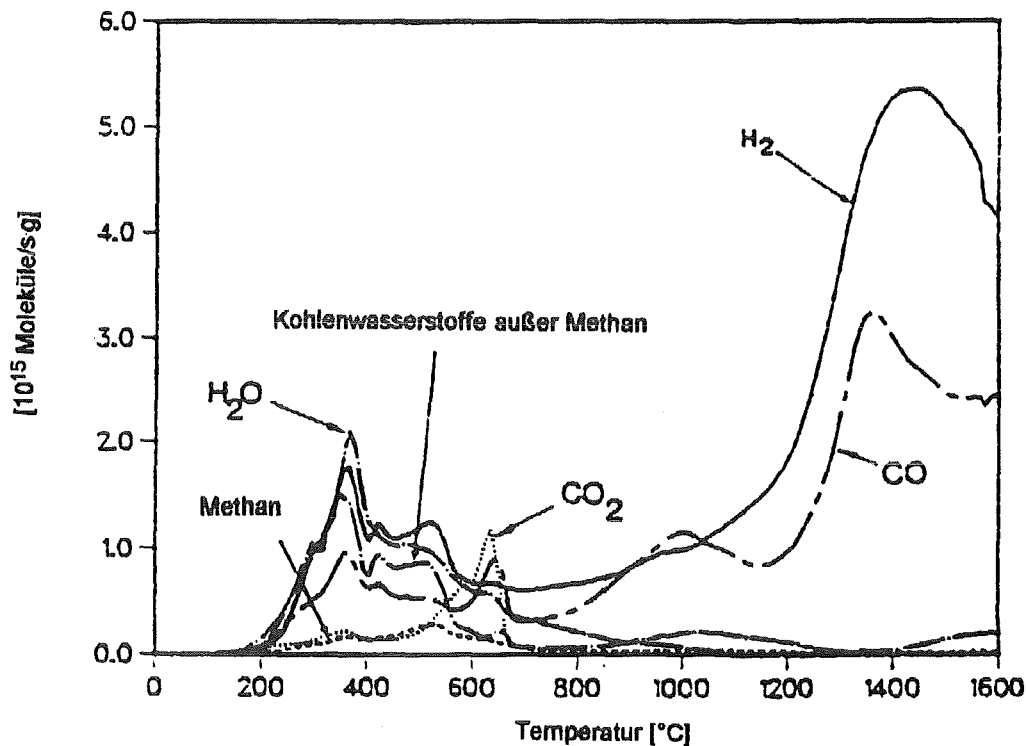


Bild 4.1: Gasabgabespektrum für POCO AXF-5Q, bei 1000°C für 18 h vorgeglüht, für 44 Tage bei Zimmertemperatur Luft ausgesetzt, bei 125°C für eine Stunde im Vakuum gelagert, danach wurde die Temperatur um 1 grad/s erhöht [4.3]

Das in Bild 4.1 zu sehende Spektrum wurde aus der Darstellung von 31 ausgewählten Massen mittels eines Quadrupolmassenspektrometers während des Temperaturanstiegs von 1 grad/s ermittelt. Über die Art der Gasabgabe, besonders oberhalb von 1000°C, werden von PONTAU/MORSE keine Angaben gemacht.

Bei der Auswertung der Ergebnisse wurde festgestellt, daß es nötig ist, die Zeit, in der die Probe der Luft ausgesetzt ist, zu minimieren (Bild 4.2).

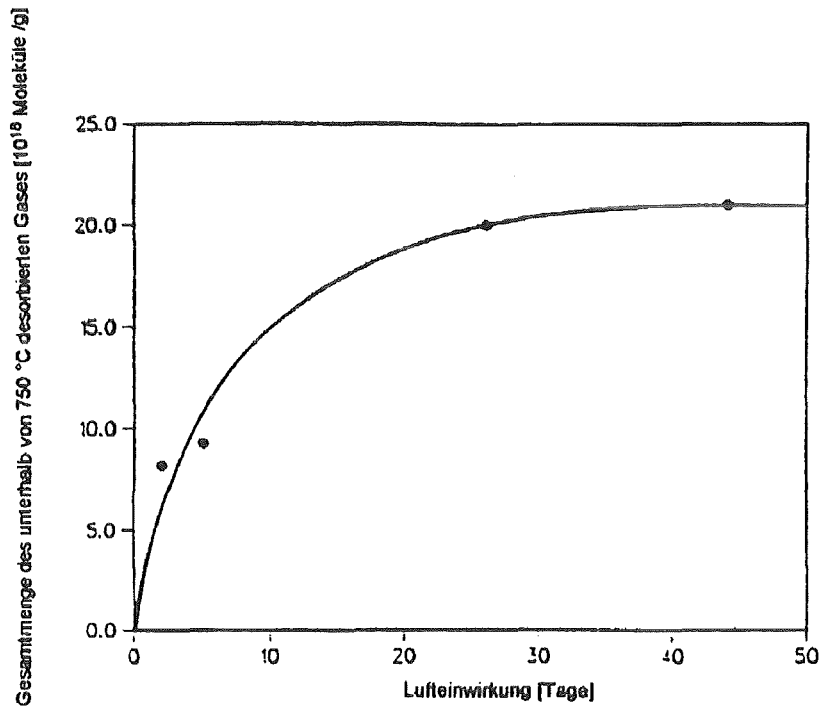


Bild 4.2: Abhängigkeit der Gesamtmenge desorbierten Gases unterhalb von 750°C während des Ansteigens der Temperatur um 1 grad/s von der Zeit, der die AXF-5Q-Probe Luft ausgesetzt war [4.3]

Wie in Bild 4.3 zu sehen ist, verbessert eine Erhöhung der letzten Ausheiztemperatur das Gasabgabeverhalten auch nach langem Aufenthalt an Luft. Unterhalb der Ausheiztemperatur verringert sich die Gasabgabe um ca. die Hälfte. Die abgegebene Gesamtgasmenge bis zu einer Temperatur von 750°C war:

- 6.7 · 10¹⁷ Moleküle/g für bei 1000°C getemperten Proben,
- 8.7 · 10¹⁷ Moleküle/g für bei 600°C getemperten Proben und
- 2 · 10¹⁷ Moleküle/g für ungetemperte Proben.

Erhöht man die Anfangstemperatur (bzw. die Temperatur, der die Proben vor Beginn der Messung eine Stunde lang ausgesetzt sind) von 125°C auf 300°C, so verringert sich der Wert bei Proben, die 44 Tage Luft ausgesetzt waren, von $1.9 \cdot 10^{18}$ Moleküle/g auf $8.6 \cdot 10^{17}$ Moleküle/g.

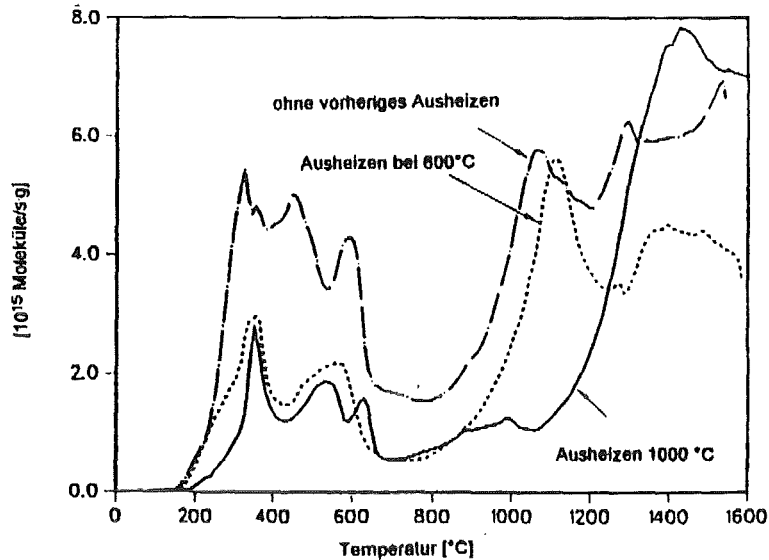


Bild 4.3: Änderung des Gasabgabespektrums mit der Glühtemperatur für AXF-5Q Proben, die für zwei Tage Luft ausgesetzt waren [4.3]

Bild 4.4 stellt die Ergebnisse der Untersuchung je einer Probe jedes Materials dar. Damit können keine Schwankungen innerhalb des Materials bzw. der Reproduzierbarkeit angegeben werden. Es wurde festgestellt, daß die Gasabgabe von IG 11 (siehe Tabelle 4.1) im Vergleich zu den anderen Proben klar überlegen ist. Die C-C-Verbundstoffe (CC-139C) zeigen ein ähnliches Verhalten wie herkömmliches Graphit.

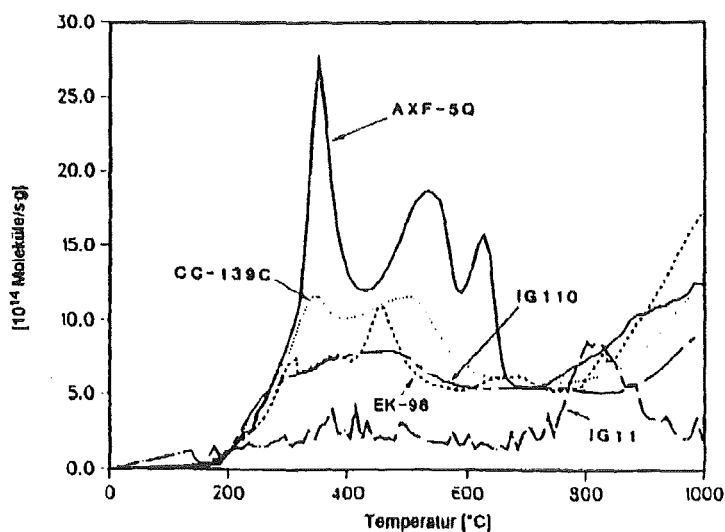


Bild 4.4: Gasabgabe der einzelnen Materialien entsprechend Tabelle 4.1 [4.3]

Tabelle 4.1: Gesamtmenge an desorbiertem Gas unterhalb von 750°C nach zwei Tagen an Luft [4.3]

Probe	Masse (g)	Desorption ($\cdot 10^{16}$ Moleküle/g)					Desorption ($\cdot 10^{18}$ e/g)
		H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	HC	
AXF-5Q	0.43	6.5	33	12	7.4	9.1	8.2
EK-98	0.34	10	4.5	11	1.8	9.5	4.2
IG-11	0.45	1.6	6.1	2.5	1.4	1.5	1.6
IG-110	0.29	7.2	8.6	9.7	2.5	7.0	4.2
CC-139C	0.25	5.1	19	9.5	2.0	10	5.6

Hersteller/Quelle nach [4.3]: AXF-5Q : POCO/ J. Kopel, POCO; EK-98 : Ringsdorf/ J. Linke, KFA Jülich; IG-11 : TOYO/ A. Miyahara, IPP Nagoya; IG-110 : TOYO (gereinigtes IG-11) / A. Miyahara, IPP Nagoya; CC-139C : HITCO (2D-Faser)/ S. Lee, HITCO

Bei der Anwendung der Materialien im Tokamak muß jedoch beachtet werden, daß die Proben relativ klein und bei den in Bild 4.4 gezeigten Ergebnissen nur für zwei Tage der Raumluft ausgesetzt waren. Größere Proben können möglicherweise größere Diffusionslängen aufweisen. Außerdem beeinflußt das Bombardement des Plasmas und der Verunreinigungen die Ad- und Desorption, die unterschiedlichen Temperaturen der einzelnen Teile der ersten Wand führen zu unterschiedlichen Gasabgaberraten. Jedoch sind die Vorteile der maximalen Vorglühtemperatur und des in-situ-Ausheizens (bis 1000°C) sowie der minimale Luftkontakt für AXF-5Q -Proben deutlich sichtbar.

Die Abhängigkeit der Gasabgabe von der Porosität, der Dichte und anderen Eigenschaften von Graphit sind noch zu untersuchen.

Bisher erfolgte die Modifikation und Verbesserung der Oberflächencharakteristik von Graphit durch Beschichtung, es ergab sich jedoch eine Unverträglichkeit mit dem hohen Neutronenfluß und dem stationären Plasma [4.4]. Um die Schwächen von Graphit zu beheben, wurde er von HIROOKA u.a. [4.4] volumenboronisiert. Zu Vergleichszwecken wurden Proben folgender Materialien unter gleichen Bedingungen untersucht:

- isotropischer Graphit (POCO: AXF-5Q und Toyo Tanso: GB-100)
- pyrolytischer Graphit (Pfizer und Union Carbide)
- volumenboronisierter Graphit (Toyo Tanso:GB-101,GB-103, GB-110, GB-120, GB-130 mit einer Gesamt-Bor-Konzentration von 1, 3, 10, 20 bzw. 30 Gew.%); hat die gleiche Matrixstruktur wie nichtboronisierter Graphit, GB-100.
- boronisiertes C-C-Verbundmaterial mit einer Gesamt-Bor-Konzentration von 7 Gew.% (Toyo Tanso: CCB-407), besteht aus an boronisiertes Harz angelagerten zerkleinerten Kohlenstoff-Fasern.

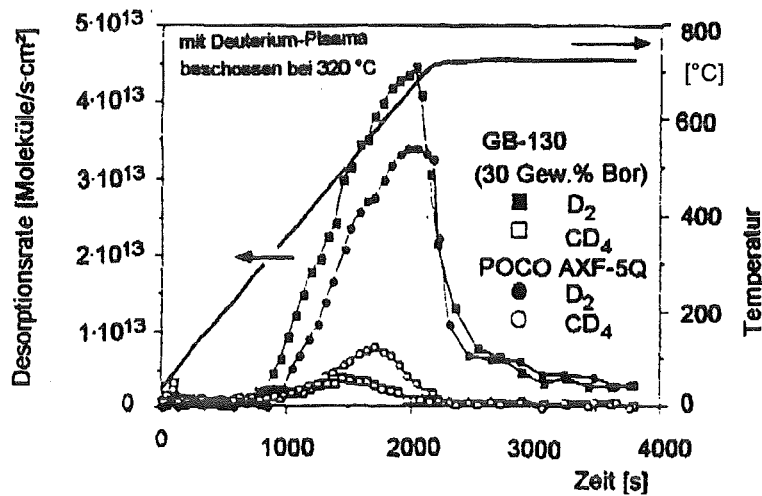


Bild 4.5 : Thermische Desorption von plasmabombardiertem Graphit [4.4]

Bei Graphit spielt der Prozeß der thermischen Desorption nach dem Plasmabeschuß (sogenannte "Postbombardement thermal desorption") eine Rolle [4.4]. Der Deuterium-Plasma-Beschuß wurde bei Ionen-Bombardierungsenergien von 300 eV bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 800°C ausgeführt. Die Gesamt-Ionenbombardierungsstromdichte beträgt etwa $3 \cdot 10^{20}$ Ionen cm^{-2} und stellt den kleinsten Strom zur Sättigung der Oberflächenschicht dar.

Die TDS-Messungen wurden mittels computergesteuertem IR-Ofen und einem Restgasanalysator durchgeführt. Das Ansteigen der Proben temperatur wurde mit einer Rate von 20 grad/min von Zimmertemperatur auf 720°C programmiert. Die deuteriumenthaltenden Gasarten, die während der thermischen Desorption aufgezeichnet wurden, sind HD, D_2 , CD_4 , C_2D_4 . Bild 4.5 zeigt das thermische Desorptionsspektrum für Deuterium und Deuteromethan (D_2 und CD_4) von 30 Gew.% volumenboronisiertem Graphit (GB-130) und POCO-Graphit (AXF-5Q), beide bei 320°C mit Deuterium-Plasma bombardiert. Die Desorption von Deuterium von boronisiertem Graphit steigt deutlich an als die von POCO-Graphit. Für Deuteromethan trifft das Gegenteil zu. Ein ähnlicher Verlauf wurde für HD und C_2D_4 beobachtet. Diese Beobachtungen sind nach [4.4] ein Indikator für die Katalysatorwirkung von Bor.

Die Gasabgabe von unbehandelten POCO-Graphitproben beim Aufheizen bis 1400°C mit einer Temperatursteigerung von 10 grad/min beträgt nach MIYAHARA [4.2] 0.051 Torr-Liter/g, beim dritten Aufheizen verringert sich die Rate auf 0.001 Torr-Liter/g (siehe Bild 4.6). Die Verunreinigungen von Graphitproben sind gering im Vergleich mit Keramik oder Metall, da hohe Temperaturen zu ihrer Erzeugung notwendig sind. Durch Halogenbehandlung im Vakuum bei 2000°C können Verunreinigungen (Asche) weiter verringert werden; nach dieser Behandlung zeigten einige Proben bei Temperaturen von über 1000°C Peaks bei HCl^{35} , HCl^{37} und Ca^{40} , die Konzentrationen waren jedoch geringer als 1 ppm [4.2].

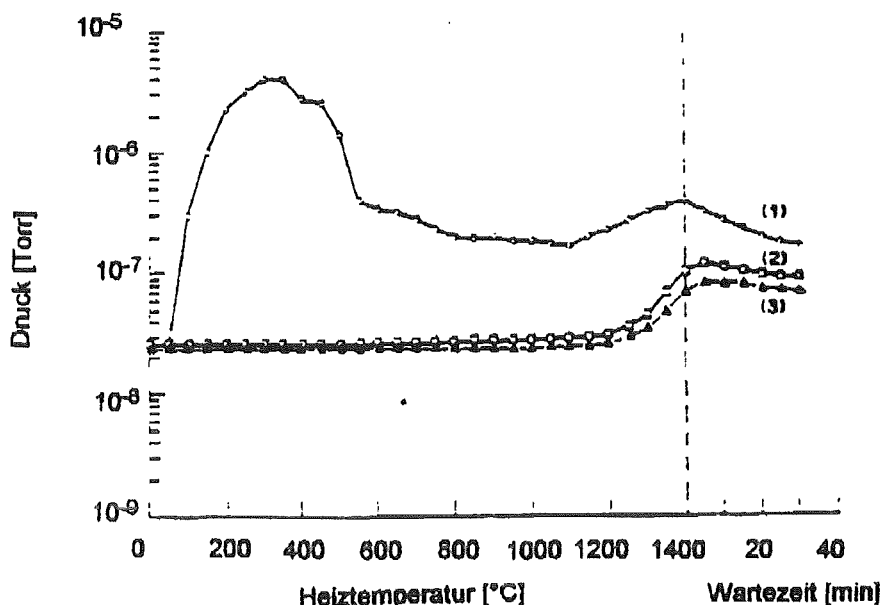


Bild 4.6: Thermische Desorptionskurven von POCO DFP 3-2 Isographitproben während des ersten(1), zweiten (2) und dritten (3) Ausheizens [4.2]

Kritische Punkte bei der Anwendung von volumenboronisiertem Graphit sind nach [4.4] die thermische Stabilität bei erhöhten Temperaturen (1600-1800°C für strahlungsgekühlte erste Wand bzw. 1000°C für wärmeleitungsgekühlte erste Wand und aktiv gekühlte Divertorplatte), die Neutronenstrahlung, die Materialerosion durch Plasmawechselwirkung, die Tritiumaufnahme und das Aufbrechen durch thermische Beanspruchung.

4.1.2 C-C-Verbundmaterial

Nach [4.2] ist die Gasabgabe von C-C-Verbundstoffen mit der von einfachem Graphit vergleichbar.

CAUSEY u.a. [4.5] führten quantitative Gasabgabeexperimente mit folgenden Materialien durch:

- B.F.Goodrich 2-D Bindungsmaterial - besteht aus 7-8 μm Fasern, mittels CVP wird eine Dichte von bis zu 1.7-1.8 g/cm^3 erreicht.
- HITCO CC-139C - ähnlich dem B.F.Goodrich-Material
- 4-D-Bindung, hergestellt von FMI, die Dichte beträgt $\sim 1.6 \text{ g/cm}^3$

Aus diesen Messungen sollten Kenntnisse über die nötigen *in-situ* Konditionierungen gewonnen werden, die die Abgaberate von Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Kohlendioxid aus dem Verbundwerkstoff während des Tokamakbetriebs auf ein akzeptables Niveau senken.

Die Proben wurden zunächst in Vakuum für 14 h bei 1000°C ausgeheizt, danach für 48 h bei Raumtemperatur der Luft ausgesetzt und dann mit einem Thermoelement in eine Quarzröhre gehängt, die mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert wurde. Die Proben wurden dort mittels einer Wolframdrahtlampe in Rampen von 1 grad/s aufgeheizt, die Temperatur wurde danach eine Stunde auf 125°C

gehalten. Die austretenden Gase wurden angezeigt durch ein BAYARD-ALPERT-Ionisationsvakuummeter und ein Quadrupolmassenspektrometer [QMS]. Das System wurde durch Standardlecks und Gasmischungen kalibriert. Die 0.10 - 0.25 g schweren Proben haben ein Loch mit dem Durchmesser von 0.5 mm für das Thermoelement.

Die Ergebnisse für die Gasabgabeuntersuchungen sind in Bild 4.7 dargestellt. Die geschätzte mittlere Pumpgeschwindigkeit des Systems war 20 Torr-l/s. Aus Vergleichsgründen ist auch das Ergebnis für eine POCO AXF-5Q Graphitprobe aufgeführt.

Einzig das FMI-Material ist bezüglich der Menge des abgegebenen Gases den restlichen Proben klar überlegen. Die desorbierten Gase sind primär Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlendioxid. Die Gesamtzahl der Moleküle/g des Materials aller desorbierten Gase unterhalb 750 °C beträgt für:

FMI 4-D	:	$1.1 \cdot 10^{17}$,
HITCO CC-139 C	:	$4.6 \cdot 10^{17}$,
B.F.Goodrich 2-D Bindung	:	$6.3 \cdot 10^{17}$ und
POCO AXF-5Q	:	$6.7 \cdot 10^{17}$.

Die Unterschiede bei den drei höchsten Werten sind primär auf die verschiedenen Mengen an desorbiertem Wasser zurückzuführen, das FMI-Material desorbierte die geringsten Mengen von jeder Art.

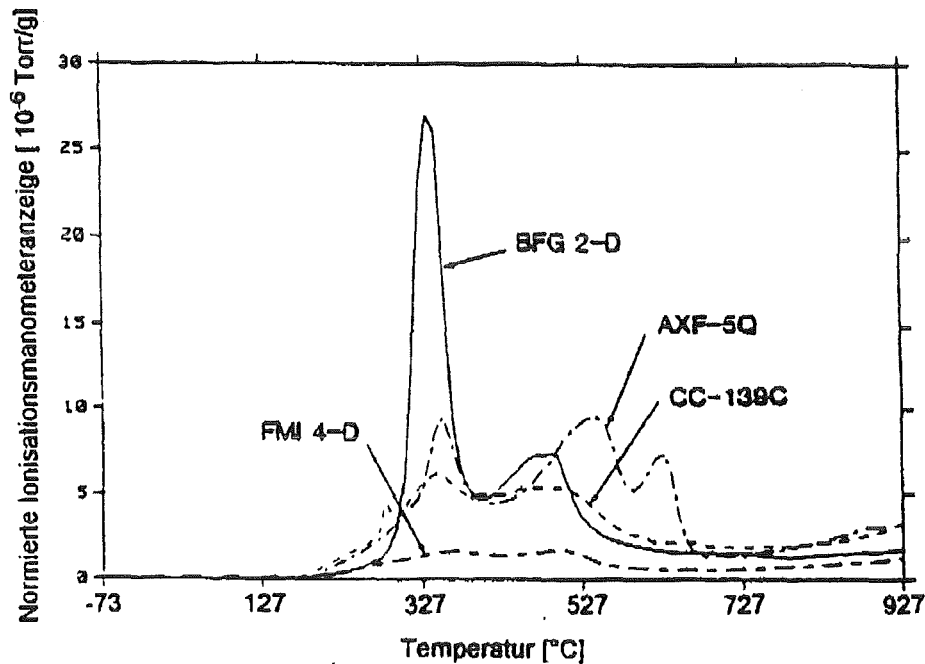


Bild 4.7: Druck am Massenspektrometer als Funktion der Temperatur während eines Temperaturanstiegs von 1grad/s [4.5]

4.1.3 Edelstahl

a) Gasabgabe vor dem ersten Zünden des Plasmas

Meßwerte für Edelstähle unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen sowie für vorgegebene Vorbehandlungen werden z.B. in [3.3] angegeben. Dabei spielt die thermische Vorbehandlung eine große Rolle, daneben auch chemische Reinigungsverfahren und die Glimmentladungsreinigung. Hier soll nur auf die Ergebnisse der thermische Behandlung eingegangen werden, zu den anderen Reinigungsverfahren finden sich in Kapitel 5 weitere Ausführungen.

Um die wahre Oberfläche der Proben im Verhältnis zu ihrer geometrischen zu verringern, können die Proben vorher mechanisch oder elektrolytisch poliert bzw. auch glaskugelgestrahlt werden. Die wesentliche Verringerung der Gasabgaberate wird dann aber durch Ausheizen erzielt. Dabei liegen jedoch sich widersprechende Meßwerte über die Wirksamkeit des Elektropolierens und des Glaskugelstrahlens vor. FISCHER u.a. [4.6] erhielten bei elektrolytisch poliertem und bei 300 °C ausgeheiztem Edelstahl eine spezifische Gasabgabe von $(1...3) \cdot 10^{-13}$ Torr·Liter/(s·cm²), ohne die Politur erhöhte sich die Gasabgaberate um einen Faktor 3...10. YOUNG [4.7] hingegen fand bei Ausheiztemperaturen von 250°C keinen Einfluß der Politur. Bei ihm verringerte sich die Gasabgabe durch Ausheizen an Luft (da sich eine Oxidschicht auf der Oberfläche bildet, die die Wasserstoffpermeation verringert), sowie durch Erhöhen der Ausheiztemperatur.

In Langzeitmessungen von BERMAN und FREMEREY [4.8] wurde Edelstahl 5 Stunden bei 600°C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Einsetzen in die Meßapparatur wurde die Probe erneut bei 250°C für 170 Stunden *in-situ* ausgeheizt. Mit der Druckanstiegsmethode bestimmte man einen konstanten Anstieg von 4 µPa je Stunde während der gesamten Messung über 1000 Stunden. BENNETT und ELSEY [4.9] sowie MESSER und TREITZ [4.17] berichteten über ähnliche Ergebnisse. Diese Resultate können nach EDELMANN/KUNZ [4.10] möglicherweise durch die Nutzung der Theorie von MALEV durch eine desorptionsgesteuerte Gasabgabe mit konstanter Oberflächenbedeckung erklärt werden.

Viele in der Literatur für Edelstahl angegebene Meßwerte lassen sich jedoch nicht auf die speziellen Temperaturbedingungen, die in einem Fusionsreaktor herrschen, anwenden.

b) Gasabgabe mit Strahlungseinfluß

SUTHERLAND u.a. [4.11] untersuchten die strahlungsinduzierte Gasabgabe an Proben aus Edelstahl (SS) und Inconel (bei 400°C unter Vakuum ausgeheizt bzw. im unbehandelten Zustand). Aus der Änderung des Partialdrucks, der Pumpgeschwindigkeit und dem Photonenstrom bestimmten sie die Neutralteilchen-Desorptionsausbeute. Es wurde ein anfänglicher schneller Druckanstieg mit einer Ausbeute von 10^{-4} Mol. je Photon beobachtet. Bei kontinuierlicher Bestrahlung erfolgt eine

strahlungsinduzierte Ausgasung sowie eine Abnahme der strahlungsinduzierten Desorption. Bei direkter photonenstimulierter Desorption (PSD) reagieren H_2, CO_2, CH_4 sofort, Sauerstoff wird erst durch Aufspaltung dieser Gase freigesetzt. Ein Ansteigen der PSD wurde mit dem Anstieg der Gesamtphotonenenergie bei Inconel und SS (Verdopplung der Rate bei einem Anstieg der Gesamtenergie der Synchrotronstrahlung von 1.0 auf 2.2 keV) beobachtet. Bei der Untersuchung des Verlaufs der strahlungsinduzierten Desorption an Inconel erhält man eine anfängliche Abhängigkeit von der PSD und danach ein Absinken auf einen stationären Wert mit dem Desorptionsquerschnitt von $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^2$, was mit Ergebnissen der elektronenstoßstimulierten Desorption (ESD) vergleichbar ist.

Die Bedeckung im Desorptionszustand beträgt einige Zehntel einer Monolage. Stationäre Zustände der Desorptionsrate treten auf, wenn ein dynamisches Gleichgewicht zwischen strahlungsinduzierter Abnahme der Gasteilchen an der Oberfläche und darunter und ihrer Auffüllung durch Absorption des Umgebungsgases und durch Diffusion aus dem Materialinnern erreicht wird. Im Photonenstrom an den Wänden des JET-Tokamaks treten Photonenenergien zwischen 1 keV und $\leq 20 \text{ keV}$ auf, die Desorptionsraten fallen exponentiell mit ansteigender Energie. Ungeheizte Inconel-Proben besitzen Desorptionsraten zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ Molekülen je Photon. Die PSD kann nach [4.11] für mehr als 10% der Verunreinigungen von den Wänden des JET verantwortlich sein, i.a. ist es jedoch weniger.

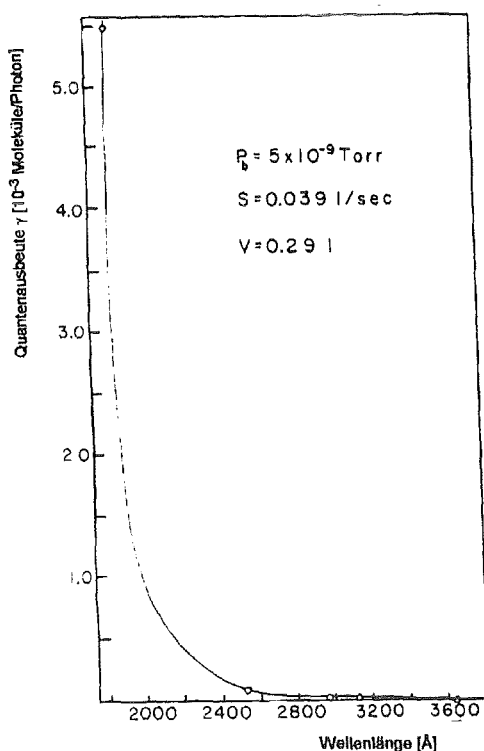


Bild 4.8: Änderung der Photodesorptionsrate γ mit der Wellenlänge für Edelstahl [4.12]. Die Photonenflußdichte ist bei allen untersuchten Wellenlängen kleiner als $290 \cdot 10^{-6} \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. Die Werte wurden in einem Vakuumsystem mit kleinem Volumen V bei einem Druck p_b und der Pumpgeschwindigkeit S erhalten.

Für auftreffende Photonen mit Wellenlängen größer als 3200 Å sind die Ausbeuten für das studierte Metall-Gas-System (304 SS) nach FABEL u.a.[4.12] kleiner als 10^{-7} Moleküle je Photon (siehe Bild 4.8). Nach MCALLISTER/WHITE [4.12] ist die Rate für das System CO adsorbiert auf polykristallinem Ni noch kleiner (10^{-9} Mol.je Photon) bei Wellenlängen über 3200 Å .

Tabelle 4.2: Wasserstoff- und Heliumerzeugungsraten in atomic parts per million per year (appm/y) für das Strukturmaterial. Die spezifische Energiebelastung der Wand beträgt 1.0 MW/m² nach DOS SANTOS [4.14]

Material	Wasserstoff- und Heliumerzeugungsraten [appm/y] für das Strukturmaterial		
	Beschichtung		
	ohne	Beryllium	Graphit
AMCR	390/110	302/102	286/95
LRO-37	421/131	358/106	353/99
Ti6Al4V	143/87	109/66	99/60
V20Ti	155/55	119/41	109/37
V15Cr5Ti	172/58	132/42	122/37
VANSTAR-7	175/56	134/42	123/37
SS-316	462/118	371/119	350/212

AMCR - Mangan-austenitischer Stahl; LRO-37 - Fernordnungslegierung, eine Legierung aus Nickel, Eisen und Vanadium;

Ti6Al4V - Titanlegierung, V20Ti, V15Cr5Ti, VANSTAR-7 - Vanadiumlegierungen, SS-316 - austenitischer Edelstahl

Die Wasserstoff- und Heliumbildungsrate im Strukturmaterial wurden von DOS SANTOS in [4.14] berechnet und sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Heliumerzeugungsraten von ca. 3000 appm/y (atomic parts per million per year) in Beryllium und 1000 appm/y in Graphit werden für alle Blanketzusammensetzungen erreicht und werden durch den hohen ($n_{,4}\text{He}$) Wirkungsquerschnitt verursacht. Ein großer Nachteil des Berylliums ist jedoch seine Giftigkeit. Weiterhin sind Besonderheiten bei der Diffusion in Beryllium zu beachten, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Nach DOS SANTOS ergibt sich in Bezug auf das Tritiumbrutverhältnis und die Gaserzeugungsraten in den Materialien folgende Reihenfolge für die Verwendbarkeit der untersuchten Legierungen: Vanadiumlegierungen vor Titan-, Ferrit-, Mangan-, Fernordnungslegierungen. Dabei muß jedoch auch der Grad der Verunreinigung mit Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Silizium in den Strukturmaterialien betrachtet werden, da bereits geringe Veränderungen ihrer Konzentration die oben erwähnten Eigenschaften stark verändern.

4.2 Wasserstoffrecycling und -abgabe

Es ist nicht möglich, nur mit einem Typ des Deuteriumtransports und der -abgabe das Recycling während der Entladung und das Gasabgabeverhalten nach der Entladung in befriedigender Weise zu erklären. Es werden nach PHILIPPS und EHRENBURG [4.15] zwei mögliche Mechanismen betrachtet:

1. Mechanismen, bei denen man eine Aufladung der Wände und des Limiters mit Teilchen aus einzelnen Entladungen annimmt, um die Gasabgabe zu erklären

Für diesen Fall ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- a) für thermische Abgabemechanismen ist ein entsprechender Betrag der Bindungsenergien nötig
- b) für einen reinen rekombinationsgesteuerten Prozeß ist ein vernachlässigbar kleiner Diffusionskoeffizient in Kombination mit einer geringen Rekombination ($<10^{-35} \text{ m}^4/\text{s}$) oder eine schnelle Diffusion mit schneller Rekombination ($>10^{-28} \text{ m}^4/\text{s}$) und zusätzlich ein Beitrag von Oberflächengebieten, bedeckt mit unterschiedlichen Deuteriumkonzentrationen, notwendig
- c) für einen diffusionsgesteuerten Prozeß ist eine Schichtstruktur der Oberfläche, die gleichmäßig mit möglichen Ko-Ablagerungen von Deuterium mit Beryllium oder Kohlenstoff bedeckt ist, notwendig. Die Abgabe verläuft entweder durch eine von beiden Oberflächen der Schicht, dabei muß allerdings den Teilchenverlusten in das Materialinnere vorgebeugt werden. Der Diffusionskoeffizient muß kleiner als $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ sein.
- d) für einen Prozeß, der durch die Rekombination auf der Oberfläche und durch Diffusion in das Material gesteuert wird; dabei verhindert die Schichtstruktur der Oberfläche während der Gasabgabe einen zu schnellen Abfall der Abgaberate mit der Zeit

2. die Gasabgabe wird bestimmt durch die Anreicherung von Deuterium aus vorhergehenden Entladungen

Als Konsequenz des unvollständigen Ausgasens kommt es nach [4.15] zu einer progressiven Aufladung des Materials mit Wasserstoff, was allmählich die Abgaberate bestimmt. Die Zeitabhängigkeit kann durch t^{-n} mit $n < 1$ angenähert werden, unabhängig davon, ob die Gasabgabe durch einen diffusionsgesteuerten oder einen rekombinationsgesteuerten Prozeß begrenzt wird. Die steigende Wandbedeckung senkt n allmählich von 1 auf 0.5, damit kann die Zeitabhängigkeit als die natürliche Konsequenz der Teilchenanreicherung in den an das Plasma grenzenden Materialien beschrieben werden.

Aus der globalen Analyse der Gasabgabe kann keine endgültige Entscheidung über die relative Bedeutung dieser Mechanismen getroffen werden. Jedoch folgt aus der Tatsache, daß in Tokamaks mit unterschiedlichen Wandbedingungen (Stahl, Kohlenstoff, Beryllium, Bor) das zeitliche Gasabgabeverhalten sehr ähnlich und die Gasabgabe normalerweise $<100\%$ zwischen den Entladungen ist, die

sehr plausible Erklärung, daß die Anreicherung von Deuterium in an das Plasma grenzende Materialien eine dominierende Rolle für das beobachtete Gasabgabeverhalten spielt. Gleiches gilt für Tritium [4.16].

Eine wesentliche Voraussetzung zur effektiven Plasmadichtekontrolle ist ein niedriges Wasserstoffrecyclingverhalten des Materials der ersten Wand. Karbonisierte Materialien, die an das Plasma grenzen, erschweren diese Dichtekontrolle. Kohlenstoffoberflächen halten dynamisch Wasserstoff zurück, so daß selbst nach dem Ende der Entladung eine Gasabgabe von Wasserstoff aus den Wänden und dem Limiter beobachtet wurde. Diese dynamische Rückhaltung kann durch Verunreinigungen der Kohlenstoffoberfläche mit Metallen verursacht werden, was in Tokamaks immer auftritt. Durch eine Berylliumschicht auf der Kohlenstoffoberfläche (durch Aufdampfen gebildet oder durch feste Berylliumteile als Limiter und Targetplatten) wurde die dynamische Rückhaltung erhöht. Damit tritt meist ein kontinuierliches Deuteriumpumpen aus der Entladung auf, was eine gute Plasmadichtekontrolle ermöglicht. Um eine bestimmte Elektronendichte zu erhalten, ist nun viermal so viel Deuteriumgas als bisher nötig. Das ist nicht nur auf das Sinken der Plasmaverdünnung auf Grund der Reduzierung der Ordnungszahl Z der Verunreinigungen und der Verunreinigungskonzentration, sondern hauptsächlich auf das Ansteigen der dynamischen Rückhaltung von Deuterium in den Materialoberflächen zurückzuführen. Der globale Recyclingkoeffizient liegt jetzt unterhalb von 0.9 (vorher 0.99). Ein Zeichen für die größere Rückhaltung von Wasserstoff ist auch die höhere Gasabgabe nach der Entladung (Faktor 2 verglichen mit einer reinen Kohlenstoffwand).

Bei allen hier genannten Ergebnissen ist jedoch zu beachten, daß die im Labor gemessenen Rückhaltungskoeffizienten sich von denen im JET um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, da verschiedene Oberflächenbedingungen vorliegen.

Die Gasabgabe von Kohlenwasserstoffen beträgt bei mit Beryllium beschichtetem Kohlenstoff nur $3 \cdot 10^{-3}$... $12 \cdot 10^{-3}$ der Deuteriumgasabgabe, der Teil der CO-Gasabgabe ist kleiner als 10^{-3} der Deuteriumgasabgabe. Kohlenwasserstoff- und CO-Gasabgabe sinken um einen Faktor von etwa 5...10 und mehr als 100 verglichen mit einer Wandoberfläche aus Kohlenstoff. Die Zeitabhängigkeit der Deuteriumgasabgabe nach der Plasmaentladung kann mit t^{-n} (mit $n=0.73 \pm 0.2$) beschrieben werden und hält für die Zeitdauer von 3000 s nach einer Entladung an. Dabei ist keine Abhängigkeit vom Typ des Plasmabetriebs zu beobachten. Die Anfangsgasabgaberate von Deuterium von der Oberfläche nach Beendigung der Entladung liegt im Bereich der Recyclingrate am Ende der Entladung, was darauf hindeutet, daß die Abgabe mit und ohne Plasmaeinfluß die gleiche ist.

5. Einfluß von Oberflächenbehandlungen

Da das Plasma in Tokamaks durch die Induktion einer elektrischen Entladung in einer hochreinen Mischung aus Wasserstoff-Isotopen bei niedrigem Druck entsteht, wird ein gründlich gereinigter und evakuierter Rezipient vorausgesetzt. Die Wand des Rezipienten ist in manchen Fällen auch die erste Wand, an die das Plasma grenzt. Übliche Materialien für die Rezipienten in Tokamaks sind Edelstähle und andere Cr-Ni-Legierungen (Inconel). Bei Metallen ist immer eine Abgabe von Sauerstoff zu erwarten, er liegt als passive Schicht von Metalloxiden auf der Oberfläche. Nach einer Standardreinigung, bestehend aus Entfetten und Ausheizen, sowie verschiedenen Arten von Oberflächenätzen bzw. -polieren (chemisch, elektrochemisch, mechanisch) befinden sich jedoch noch kohlenstoff- und sauerstoffhaltende Schichten auf der Oberfläche.

In vielen Fällen reicht die Standardreinigung nicht aus, um ein sauberes Plasma zu erhalten. Die Behandlung der Proben z.B. durch Ätzen an Atmosphärendruck verursacht auf der anderen Seite immer wieder eine spontane Oxidation.

Bei normalen Tokamakentladungen werden die Protonen und die Verunreinigungen im Magnetfeld eingeschlossen; nach der Entladung prallen sie auf die Wand und bleiben nach [2.5] zum größten Teil da haften, ein Entfernen der Verunreinigungen ist damit nicht möglich. Das *in-situ* Verdampfen von Titan ("Titangettern") führt zu nahezu kohlenstoff- und sauerstofffreien Plasmen, aber zum Teil zu hohen Titanverunreinigungen [2.5]. Außerdem ist eine ständige Wiederholung nötig, da die Getter sehr schnell verbraucht sind. Dies führt zur Gefahr des Abblätterns der Schichten. Ein weiterer Nachteil des Titangetters ist die Eigenschaft von Titan, ein Volumengetter für Wasserstoff zu sein, was zu einem hohen Saugvermögen und einer Reduktion des Recyclings, aber auch zu einem hohen Tritiuminventar im Reaktor führt.

Eine weitere Variante der Wandkonditionierung ist das Chromgettern [5.4]. In situ verdampfte Chromschichten sind kein Volumengetter für Wasserstoff, binden jedoch Sauerstoffatome.

Beryllium als Limitermaterial [2.5] hat den Vorteil eines Sauerstoffgetters und eine geringe Ordnungszahl ($Z=4$). Es verbessert sehr die Eigenschaften des Plasmas, man verfügt jedoch nur über unzureichende Kenntnisse des Wasserstoffrecyclings an Berylliumoberflächen und der Wechselwirkung von Beryllium mit anderen Materialien wie z.B. Graphit.

5.1 Chemische Reinigung

Für den Frascati-Tokamak wurden nach BOSCHI u.a. [5.1] zwei Arten von Edelstahl verwendet: AISi LN gewalzt und maschinell bearbeitet und AISi 316 L gewalzt und kaltgepreßt. Außerdem wurden Proben von AISi 304 untersucht. AISi 316 enthält weniger nichtmetallische Verunreinigungen als das übliche 304. Alle Komponenten wurden vor dem Einbau mit Trichlorethylen entfettet, um Spuren von Schmierstoffen von der Herstellung zu entfernen, danach folgte eine chemische Reinigung und das Ausheizen im Vakuum. Die chemische Reinigung geschieht durch Eintauchen in ein Bad sowie ein

langsames Bewegen in demselben, damit alle Stellen erreicht werden und sich die Lösung auf der Materialoberfläche ständig erneuert. Dieser Reinigungsprozeß wird von BOSCHI aufgrund der Größe der Teile und einer labyrinthartigen inneren Oberfläche bevorzugt. Für Teile aus AISi LN wird ein basisches Bad aus DS 9 (stark basische Lösung, die die Oberfläche von Edelstählen oder anderen Nickel-Basislegierungen (Inconel) unter bestimmten kontrollierten Bedingungen der Lösung, der Temperatur und der Zeit ätzt) verwendet. Zur genauen Zusammensetzung der Lösung werden keine Angaben gemacht. Dieses Bad löst nach [5.1] Spuren von organischem Material oder nichtorganischen Verbindungen (Oxide, Karbide), die auf dem Material gebildet wurden. Es entsteht dabei eine neue Oberfläche, die frei von Rissen und Einlagerungen, sauber, glänzend und ziemlich glatt sein soll. Nach der Behandlung können nach [5.1] enge Toleranzen eingehalten werden, da die verbleibende Schicht bei der maximalen Behandlungszeit von 5 bis 10 min bei der optimalen Temperatur von 78°C etwa 10 µm dick ist. Für Komponenten aus AISi 316 L wird aufgrund ihrer geringeren Stärke (0.4 mm) und ihrer Verwendung an dünnen und belasteten Stellen ein weniger scharfes Bad benutzt. Die Oberflächen werden genügend von Verunreinigungsspuren gereinigt, jedoch nicht so gründlich wie in der starken Lösung. Ein heißes alkalisches Detergent (EXTRAN 101-Lösung) befreit nach den Angaben in [5.1] jede Metalloberfläche von organische Filmen (Ölen, Fetten, Harzen, Farben, Leime, Wachse,...). Die benutzten Bäder zeigen eine gute Aufhellungskraft, eine hohe Wasserlöslichkeit und eine stark emulgierende Wirkung auf verbleibende Verunreinigungen. Diese wurden durch Reinigung in destilliertem Wasser und Trocknen in heißer, staubfreier Luft von den behandelten Oberflächen entfernt. Nach dem Reinigen und Zusammensetzen folgt ein Ausheizen bei 450 °C für 24 h im Vakuum von 10^{-6} Torr für AISi 316 L bzw. 4 Tage bei 360°C bei 10^{-5} torr für AISi 316 LN. Die Temperatur wurde nicht weiter erhöht, um die Struktur nicht zu überlasten. Nach dem Ausheizen ergaben sich Gasabgaberraten von $2 \cdot 10^{-13}$ Torr-Liter·s⁻¹·cm⁻² bei Drücken von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr.

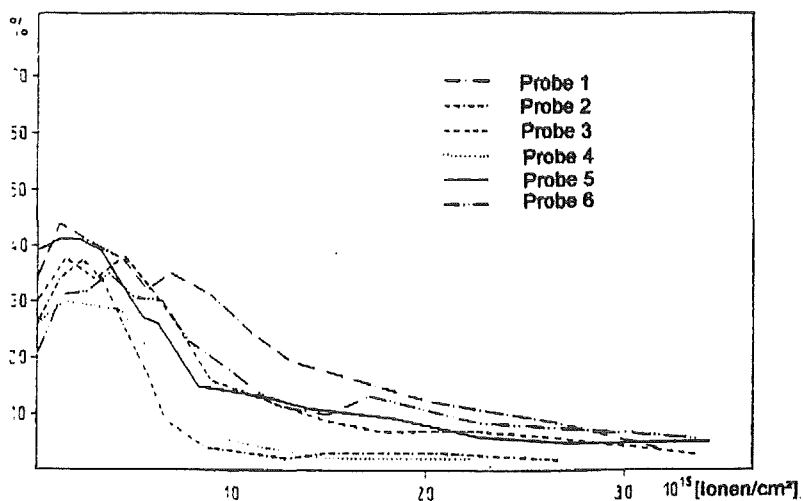


Bild 5.1: Sauerstofftiefenprofil von folgenden Proben [5.1]: Proben 1 und 2: AISI 316 L; Proben 3 und 4: AISI 316 LN; Proben 5 und 6: AISI 304
Proben 1, 3 und 5 wurden mit alkalischem Bad behandelt; Proben 2, 4 und 6 mit Säurebad

Bei der Untersuchung der Proben durch eine AES-Tiefenprofilanalyse [5.1] zeigten alle Proben fast das gleiche Verhalten. Sie besitzen eine Zwischenschicht zwischen der originalen, noch nicht ionengeätzten Oberfläche und der gleichmäßigen Schicht, die durch Ionenätzen erhalten wird. In dieser Region wird die Elementzusammensetzung des Materials durch die Anwesenheit von Fremdelementen verändert (der Anteil von Sauerstoff beträgt 30 Atom% oder mehr in den ersten zehn Monolagen, dann sinkt er bis fast Null in den nächsten Monolagen; siehe Bild 5.1). Kohlenstoff tritt nur in den obersten Monolagen mit ca. 25 Atom% auf und sinkt in den darunterliegenden Monolagen auf Null. Niedrigenergie-Peaks von Fe (47 eV), Cr (36 eV) und Ni (61 eV) auf der Originaloberfläche geben weitere Klarheit über eine sehr dünne verunreinigte Schicht. Es wurden sehr geringe, aber noch nachweisbare Spuren von Chlor beobachtet. Die Zwischenschicht ist auch angereichert mit Chrom (ca. 25 Atom%, vergleichbar mit dem Sauerstoffmaximum in den ersten zehn Monolagen), es wird selbst in den tiefsten Schichten beobachtet. Beim Vergleich der benutzten Bäder zeigt sich, daß das alkalische Detergent-Bad effektiver war beim Entfernen von Kohlenstoff von der Oberfläche, das Säurebad effektiver bei AISi 316 und beide gleich effektiv für Sauerstoff und Oxide.

5.2 Glimmentladungskonditionierung

Nach WINTER [2.5] sind physikalische Zerstäubungsmethoden wenig effektiv, da die so entfernten Verunreinigungen an anderen Stellen der Oberfläche wieder abgelagert und nicht aus dem System entfernt werden können.

Die Glimmentladungskonditionierung soll nach DYLLA [5.3] folgende Aufgaben erfüllen:

- die Reduzierung der üblichen Verunreinigungen mit kleinen Ordnungszahlen (C, O, S, Cl, N) an der Oberfläche und an oberflächennahen Bereichen der ersten Wand;
- die Substitution oder Reduzierung der Oberflächenkonzentration von Wasserstoffarten in der ersten Wand;
- die Reduzierung der Bogenzündplätze. Die Anzahl der Bogenzündplätze sank bei den von DYLLA durchgeführten Experimenten an metallischen und Kohlenstoffwänden exponentiell mit der Einwirkzeit.

Der typische Bereich von erreichbaren Katodenstromdichten für eine DC-betriebene abnorme Glimmentladung liegt in der Größenordnung von 1 bis 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ oder entsprechend für einfach geladene Ionen bei $5 \cdot 10^{12}$ bis $5 \cdot 10^{14}$ Ionen/ cm^2 . Typische experimentelle Parameter sind in Tabelle 5.1 dargestellt:

Tabelle 5.1: Experimentelle Parameter zur Untersuchung der Effekte der Glimmentladungs-konditionierung auf die erste Wand nach DYLLA [5.3]

Gastyp	H(D)	He
Spannung [V]	400	300
Stromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	10	10
Druck [10^{-3} torr]	5	5
Teilchenstrom [Teilchen/ cm^2]	10^{19}	$10^{17} \dots 10^{19}$
Wandtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]		
Edelstahl	25...250	/
Kohlenstoff	25...350	25...350

Die Glimmentladungskonditionierung wirkt sich unterschiedlich auf die Eigenschaften von Edelstahl und Kohlenstoff aus. Aus diesem Grund werden die beiden Materialien getrennt betrachtet.

5.2.1 Edelstahl

Wasserstoff- oder Deuterium-Glimmentladungskonditionierungen dienen nach DYLLA [5.3] zur ersten Behandlung von Fusionsanlagen nach der Evakuierung des Rezipienten. Bild 5.2 zeigt ein Beispiel für die reziproke Zeitabhängigkeit der Restgase wie H_2O , CH_4 , $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$ für Edelstahl.

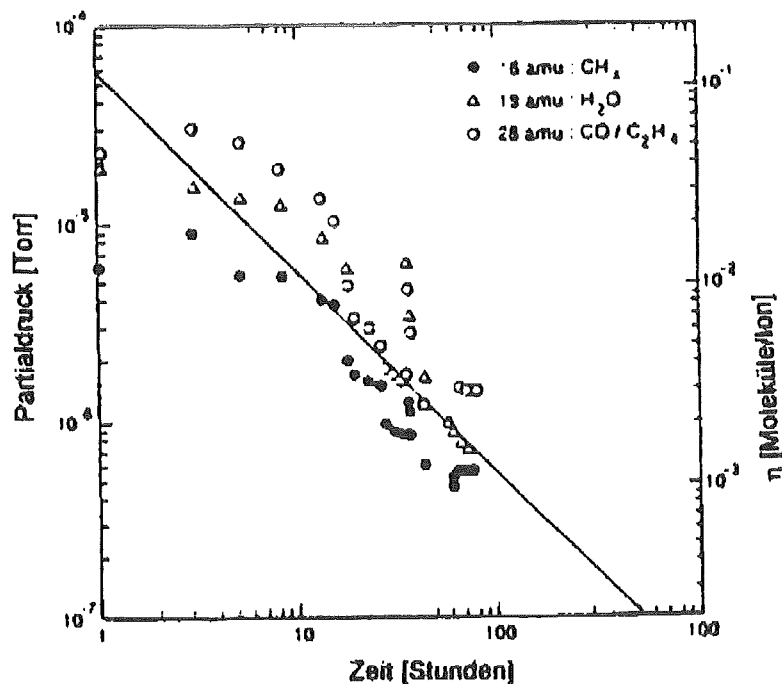


Bild 5.2: Restgasproduktion während der Wasserstoffentladungskonditionierung im TFTR mit einer ersten Wand aus Edelstahl nach DYLLA [5.3]

Dieses Ergebnis stimmt mit der Hypothese überein, daß die Diffusion von C und O in der oberflächennahen Schicht (≤ 20 nm) des Stahls der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt der Gasabgabe ist [5.5],[5.6],[5.7]. Der Endpunkt der Glimmentladungskonditionierung auf Edelstahloberflächen wird nach ca. 100 Stunden einer 15 A - DC-Entladung bei einer Flächendichte der H-Ionen von 10^{19} cm⁻² erreicht. An diesem Punkt hat sich die Gesamtmenge von Kohlenstoff und Sauerstoff entsprechend 100 Monolagen verflüchtigt und wurde aus dem Rezipienten abgesaugt. Der Koeffizient der ioneninduzierten Desorption sinkt von ca. 1 beim Start der Glimmentladungskonditionierung auf einen Wert $< 6 \cdot 10^{-3}$ am Endpunkt.

Zur Entfernung von Kohlenstoff und Sauerstoff aus Tokamak-Reaktoren werden Entladungen in durchströmendem Wasserstoff, der zur Bildung abpumpbarer, flüchtiger Gase führt, genutzt [2.5]. Eine Entoxidierung von Metall geschieht durch Entladungen mit hohem Fluß atomaren Wasserstoffs. Die Dichte und Temperatur sind jedoch so gering, daß nur ein geringer Teil der gebildeten Moleküle wieder ionisiert und auf die Wand geworfen wird. TAYLOR [5.8] optimierte die Freisetzung von H₂O in Tokamakentladungen geringer Leistung, aber hoher Wiederholungsrate (Pulsentladungen). Ein Nachteil ist dabei, daß die Hauptspulensysteme des Tokamaks genutzt werden müssen, was aus Sicherheitsgründen andere Arbeiten am Tokamak in dieser Zeit ausschließt.

Glimmentladungen arbeiten kontinuierlich, man benötigt dafür nur die in den Reaktor eingebrachten Anoden. Die gebildeten Wasserstoffatome oder -moleküle werden in Richtung Wand beschleunigt und dringen atomar ins Material ein. Dies führt zu einer homogenen Wandbeaufschlagung mit Wasserstoff auch bei einer komplizierten Wandflächengeometrie. Eine Verbesserung stellt die hochfrequenzunterstützte Glimmentladungsreinigung (RG-Entladung) [5.9] dar.

Die Wirkungsmechanismen sind für alle Reinigungsentladungen in Wasserstoff ähnlich. Sie basieren auf chemischen Reaktionen der Oberflächenverunreinigungen mit atomarem Wasserstoff und unterscheiden sich nur in der Art der Bereitstellung dieses Wasserstoffs. Nach Anwendung der RG-Entladung in TEXTOR beobachtete man eine stabile Tokamakentladung mit einer effektiven Massenzahl $Z_{\text{eff}} \sim 2 \dots 3$ [2.5]. Mit abnehmendem Anteil von Sauerstoff und Kohlenstoff steigt jedoch der Anteil der Metallverunreinigungen.

Bei der Helium-Glimmentladungskonditionierung sind die ioneninduzierte Desorption und das physikalische Sputtern die dominierenden Oberflächenprozesse. Dabei sind jedoch die Reaktionsprodukte vernachlässigbar gegenüber der Produktion bei der H-Glimmentladungskonditionierung. Die Heliumioneninduzierten Desorptionsraten während der Glimmentladungskonditionierung waren um den Faktor 10 geringer als die entsprechenden Werte der Wasserstoff-Glimmentladungskonditionierung.

5.2.2 Kohlenstoff

Die Ergebnisse der Wasserstoff-Glimmentladungskonditionierung an der ersten Wand aus Kohlenstoff waren ähnlich denen der Edelstahlwand (siehe Bild 5.3).

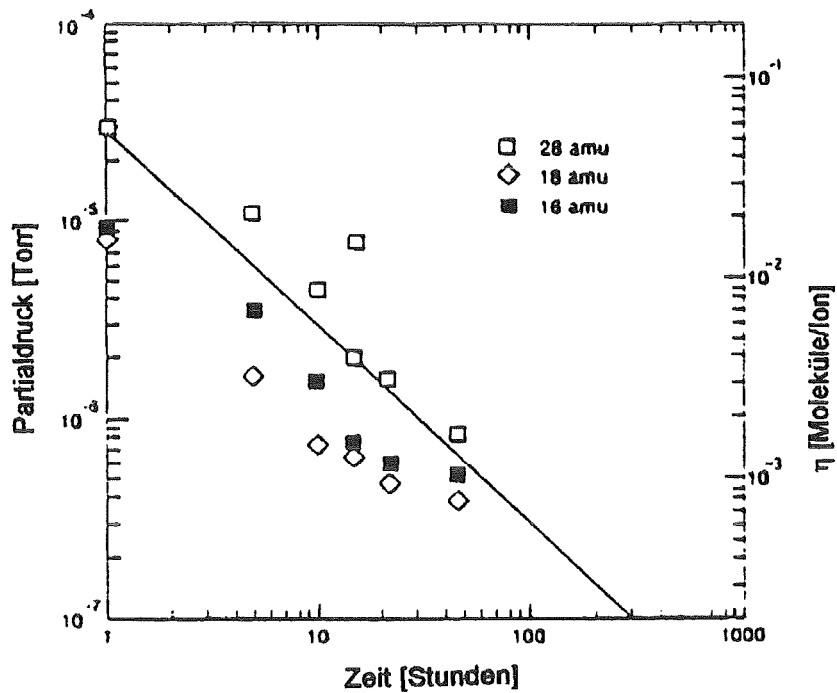


Bild 5.3: Restgasproduktion während der Wasserstoffentladungskonditionierung im TFTR mit einer ersten Wand aus Kohlenstoff nach DYLLA [5.3]

Die dominierenden Reaktionsprodukte und die Zeitabhängigkeit stimmten bei Edelstahl und Kohlenstoff überein, es trat nur ein reichhaltigeres Kohlenwasserstoffspektrum besonders während der ersten Stunden der Behandlung auf (Bild 5.4).

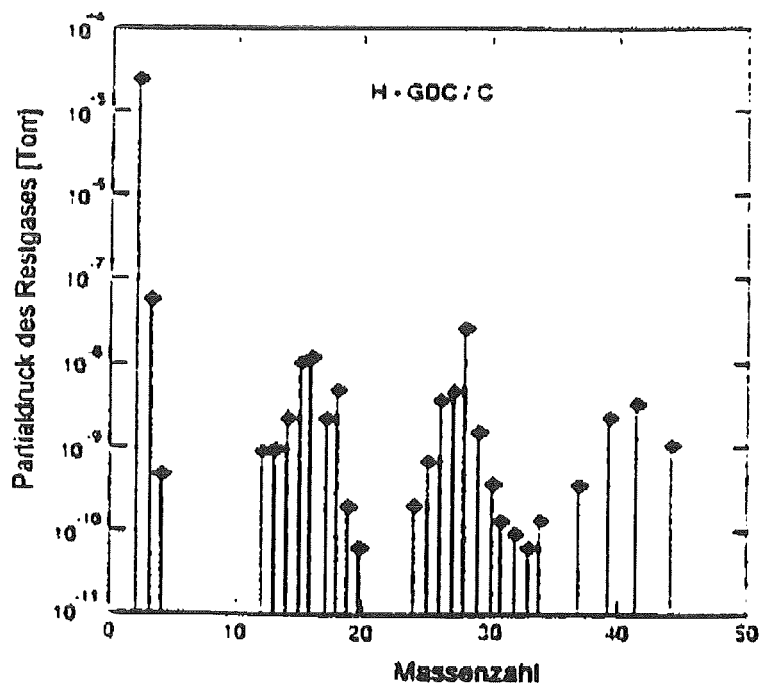


Bild 5.4: Restgasspektrum, erstellt während der Wasserstoff-Glimmentladungskonditionierung im TFTR mit einer ersten Wand aus Kohlenstoff nach DYLLA [5.3]

Eine Erklärung dafür, daß eine ähnliche Menge an C und O von der Edelstahl- und der Kohlenstoffwand gelöst wurde, könnte sein, daß ähnliche Reservoirs von desorbierbarem C und O außerhalb des Bereichs der H^+ -Ionen in beiden Materialien vorhanden sind. Auf Edelstahloberflächen sind die Verunreinigungen, die abzutragen sind, durch die Oxidschutzschicht (ca. 20 nm) begrenzt. Im Innern des Graphits befindet sich jedoch ein großes Reservoir von potentiell desorbierbarem C und O. Diese große Sauerstoffquelle kann nur durch Vakuum-Ausheizen bei Temperaturen höher als 300 °C beseitigt werden. Die Helium- Glimmentladungskonditionierung bei Kohlenstoff zeigt ein im wesentlichen anderes charakteristisches Desorptionsspektrum als in den Fällen der He-Glimmentladungskonditionierung auf Edelstahl und der H- Glimmentladungskonditionierung auf Kohlenstoff. Die dominierenden Desorptionsprodukte sind hier die sauerstoffenthaltenden Moleküle CO, CO₂ und H₂O, die eine exponentielle Zeitabhängigkeit der ioneninduzierten Desorption von Oberflächenteilchen zeigen. Die desorbierte Gesamtmenge von Kohlenstoff und Wasserstoff entspricht etwa einer Monolage über 100 m² der geometrischen Oberfläche der ersten Wand.

In Bild 5.5 wird die Zeitabhängigkeit der Bildung von CO und H₂O bei der Helium-Glimmentladungsreinigung während eines pulsierenden Glimmentladungsvorgangs gezeigt. Dabei wird der Charakter der pulsierenden Gleichspannung verändert, d.h. die Zahl der freiwerdenden Elektronen und die Bestrahlungsleistung sinkt während einer Periode von weniger als einer Stunde. Diese Veränderung wird als Ergebnis der Sauerstoffoberflächendesorption, die bei einer Helium-Glimmentladungsreinigung auftritt, interpretiert. DYLLA u.a. brechen die Aufzeichnungen leider noch während des Sinkens des Partialdrucks ab, so daß sein weiterer Verlauf nicht sichtbar wird.

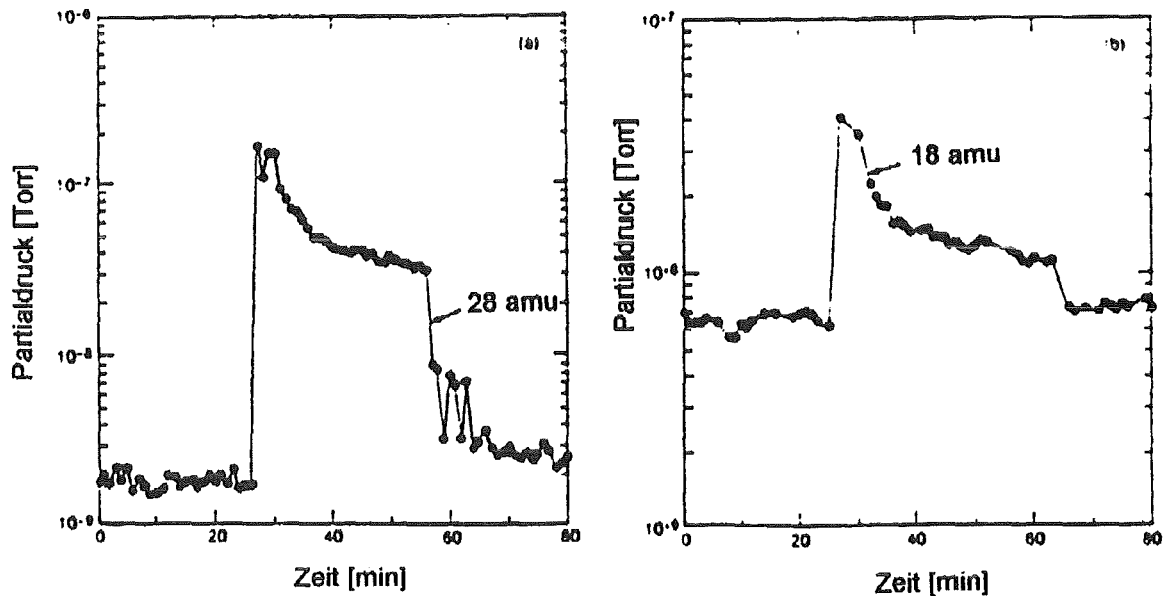


Bild 5.5: Zeitabhängigkeit der CO- (28 amu) und der H₂O- (18 amu) Bildung während der Helium-Glimmentladungskonditionierung im TFTR mit einer first wall aus Kohlenstoff [5.3]

Die Helium-Glimmentladungskonditionierung erweist sich als nützlich beim Entfernen von starken Oberflächenverunreinigungen, die durch längere Pausen im Plasmabetrieb (z.B. über Nacht) oder durch Effekte der Plasmaauflösung entstehen. Außerdem dient sie der Entfernung von Wasserstoffisotopen aus dem oberflächennahen Bereich der Kohlenstoffstrukturen der ersten Wand. Dies führt zu einem Abfallen des Wasserstoffrecyclings und zur Verringerung der Tritiumrückhaltung in der ersten Wand.

5.3 Oberflächenmodifikation mit Kohlenstoffschichten

Um den steigenden Anteil von Metallverunreinigungen bei sinkendem Gehalt von Kohlenstoff und Sauerstoff im Plasma zu kompensieren, nutzt man die Karbonisierung [2.5]. Darunter versteht man die *in-situ* Abscheidung dünner, amorpher, "diamantähnlicher" Kohlenstofffilme auf der gesamten Wandoberfläche. Sie basiert auf der Ionisation von CH_4 -Molekülen in einer RG-Entladung in einem CH_4/H_2 -Gemisch. Methanionen werden mit einer Energie von 270 eV in die Wandoberfläche implantiert. Das führt zu einer Verbesserung der Plasmabedingungen gegenüber RG-Entladungen in H_2 durch weniger Metallverunreinigungen, einen geringeren Sauerstoffpegel im Plasma sowie einer geringen C-Konzentration. Die effektive Massenzahl erreicht bei den folgenden Tokamakentladungen einen Wert von $Z_{\text{eff}}=1.5$. Die Wirkung einer 100...200 nm dicken Karbonisierungsschicht auf Liner und Edeltallimiter hält für mehrere hundert Plasmaentladungen an, das deutet auf eine Wiederbeschichtung des Limiters durch Transportvorgänge während der Entladung hin. Durch eine Karbonisierung kann auch das Wasserstoffrecycling beeinflusst werden: Kohlenstoffschichten können große Mengen Wasserstoff enthalten (Verhältnis H/C ~ 0.4). Das führt je nach Konzentration zur Freisetzung oder Aufnahme bei Kontakt zwischen Plasma und Wand. Durch vorherige Ausgasung läßt sich der Wasserstoffgehalt senken und das Wasserstoffrecycling gezielt beeinflussen.

Die Karbonisierung besitzt einen weiteren Vorteil: ihre Reversibilität. Durch RG-Entladungen in Wasserstoff bzw. einem He/O_2 -Gemisch läßt sich die Schicht wegätzen. Probleme liegen beim Wandpumpen, den geringen Kenntnissen über das Wasserstoffrecycling und dem Sauerstoffgehalt der amorphen Karbonisierungsschicht.

SUGAI u.a. untersuchten in [5.2] eine durch eine reine Azetylen-Entladung auf die Wand eines Fusionsreaktors aufgebrauchte dünne Kohlenstoffschicht. Es besteht dabei die Möglichkeit der Reduzierung des H-Gehalts des Entladungsgases gegenüber den CH_4/H_2 -Entladungen. Die wichtigsten Parameter der in [5.2] benutzten Karbonisierung sind:

- die Produktion der Filme in einer Heißkathoden-DC-Toroidal-Entladung,
- die Nutzung der Gase C_2H_2 und CH_4 zum Vergleich bei gleichen Bedingungen,
- eine Gasstromdichte von 2 sccm,
- ein Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr,
- eine Plasmadichte von $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und
- eine Elektronentemperatur von 4 eV.

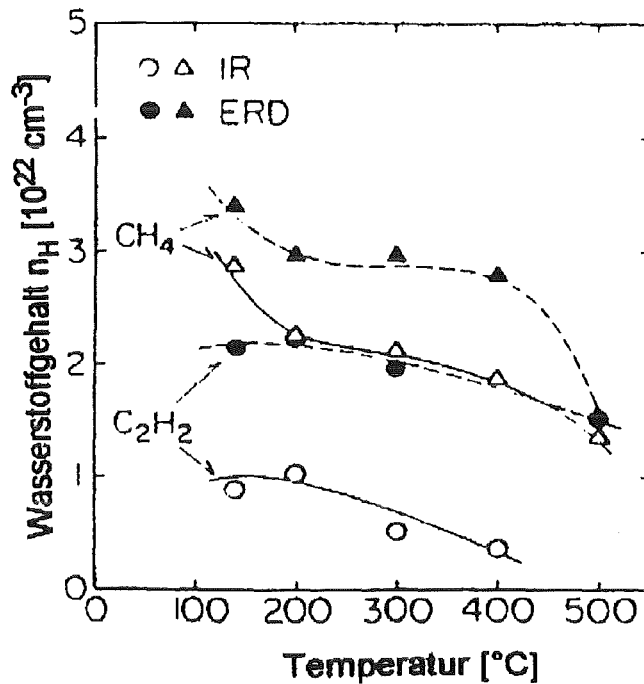


Bild 5.6: Wasserstoffgehalt n_H von dünnen Filmen, aufgetragen durch C_2H_2 und CH_4 -Entladungen, als Funktion der Substrattemperatur T nach SUGAI [5.2]

Der Wasserstoffatomgehalt der Filme bei unterschiedlichen Wandtemperaturen (100 bis 500°C) wurde durch IR- Absorption, ERD (elastic recoil detection) und Kernreaktionsverfahren bestimmt (siehe Bild 5.6). Das H/C-Atomverhältnis der dünnen Schichten sank um die Hälfte durch Nutzung von Azetylen gegenüber der Nutzung von Methan. Die Azetylen-Entladung ergab auch eine höhere Beschichtungsrate und eine höhere C-Atomdichte.

6. Meßverfahren zur Bestimmung der Gasabgabe

Aufgrund der zu erwartenden geringen Gasabgaberraten soll in dieser Arbeit nicht auf solche Verfahren wie das Wägeverfahren eingegangen werden, da diese nur für Materialien mit einer weitaus größeren austretenden Gasmenge geeignet sind. Die Gasabgabe von radioaktiven Isotopen kann durch die Messung der von ihnen abgegebenen Strahlung nachgewiesen werden.

6.1 Druckanstiegsverfahren

Beim Druckanstiegsverfahren [6.1] wird der durch die abgegebene Gasmenge verursachte Druckanstieg in einem geschlossenen Rezipienten mit dem Volumen V_0 gemessen :

$$\Delta p = (p - p_0) = Q / V_0 \quad (6.1)$$

- p ... Druck zur Zeit t
 p_0 ... Anfangsdruck zur Zeit $t = 0$
 Q ... abgegebene Gasmenge.

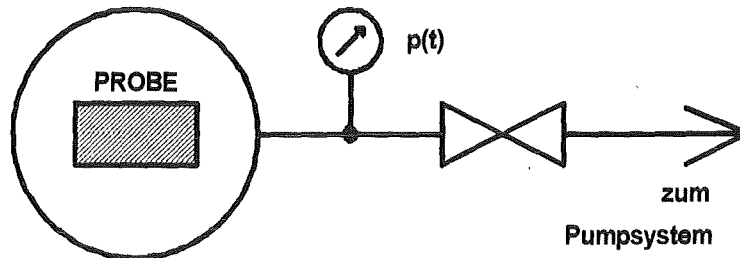


Bild 6.1: Schema des Druckanstiegsverfahrens [6.1]

Die Gasabgabe ergibt sich dann als:

$$I_{\text{ges}}(t) = \frac{dQ}{dt} = V_0 \frac{dp}{dt}. \quad (6.2)$$

Bei diesem Verfahren ist jedoch eine Korrektur der Meßwerte erforderlich, da sich die berechnete Gasabgabe aus der Gasabgabe der Probe sowie der der Rezipientenwände zusammensetzt. Zur Reduzierung dieses Fehlers gibt es in der Literatur verschiedene Vorschläge: MARKLEY u.a. [6.2] entgasten den Rezipienten so lange, bis seine Gasabgaberate weit unter der für die Probe zu erwartenden liegt. Die Probe wurde danach eingeschleust.

YOSHIMURA u.a. [6.3] arbeiteten mit zwei abgeschlossenen Rezipienten mit dem Volumen $V_1 + V_2$ und der Gesamtoberfläche $A_1 + A_2$. Darin entsteht eine Druckänderung durch die Gasabgabe der Probe (I_{Probe}), die Gasabgabe der Rezipientenwände ($q(A_1 + A_2)$) und das Saugvermögen des benutzten Ionisationsmanometers (S_{IM}).

Die Gleichung für den Druckanstieg lautet [6.3]:

$$(V_1 + V_2) \frac{dp}{dt} = I_{\text{PROBE}} - pS_{\text{IM}} + q(A_1 + A_2). \quad (6.3)$$

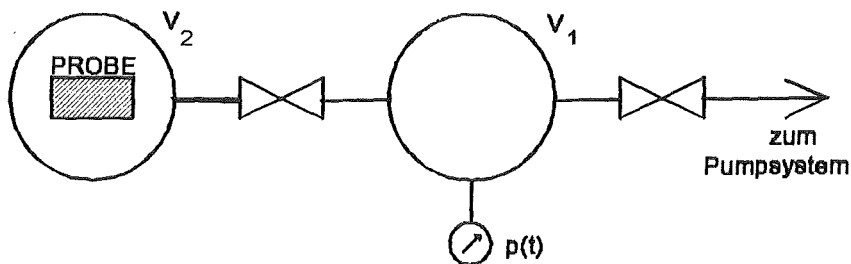


Bild 6.2: Schema des Verfahrens nach YOSHIMURA, OIKAWA und MIKAMI [6.1]

Trennt man die beiden Rezipienten durch Schließen des Ventils, so wird der Druckanstieg im Volumen V_1 nur durch die Gasabgabe der Wandoberfläche A_1 verursacht, nicht jedoch durch die Probe:

$$(V_1) \frac{dp}{dt} = qA_1 - pS_{IM}. \quad (6.4)$$

Durch Kombination beider Gleichungen sowie eine geeignete Wahl der Apparaturdimensionen erhält man für die Gasabgabe der Probe:

$$I_{\text{PROBE}} \approx (V_1 + V_2) \frac{dp}{dt} - V_1 \frac{A_1 + A_2}{A_1} \frac{dp}{dt}. \quad (6.5)$$

YOSHIMURA, OIKAWA und MIKAMI [6.1] schlugen weiterhin vor, den Rezipienten selbst als Probe zu benutzen. Damit entfällt der sonst störende Einfluß der Rezipientenwände und das Meßergebnis wird nur durch die Saugwirkung des Ionisationsmanometers beeinflusst. Einen solchen Versuchsaufbau benutzten auch BERMAN und FREMEREY [4.8]. Sie zeigten, daß sich mit Hilfe des Druckanstiegsverfahrens bei hinreichend langen Meßzeiten sehr kleine Gasabgaberaten nachweisen lassen.

6.2 Durchsatzverfahren

Beim Durchsatzverfahren [6.1] wird der abgegebene Gasstrom über einen bekannten Strömungsleitwert abgepumpt. Die Gasabgaberate berechnet sich nach:

$$\frac{dQ}{dt} = L(p_1 - p_2). \quad (6.6)$$

- p_1 ... Druck auf der Probenseite
 p_2 ... Druck auf der Pumpenseite des Leitwertes.

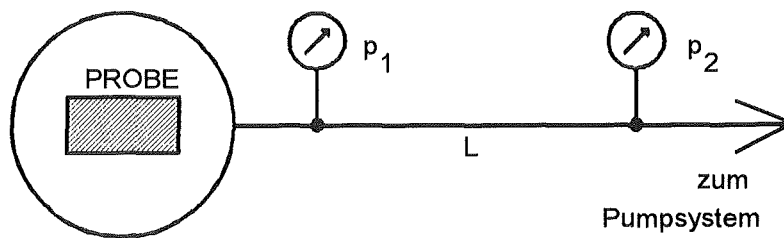


Bild 6.3: Schema des Durchsatzverfahrens nach [6.1]

Gilt $p_1 \gg p_2$, so vereinfacht sich die Gleichung folgendermaßen:

$$\frac{dQ}{dt} \approx L p_1 \quad (6.7)$$

Die gesamte abgegebene Gasmenge berechnet sich nach

$$Q = \int_0^t \dot{Q} dt = L \int_0^t (p_1 - p_2) dt \quad (6.8)$$

Als Probe kann entweder der Rezipient selbst [6.4] oder ein eingeführtes Probenstück genutzt werden. Beim zweiten Fall setzt sich die gemessene Gasabgabe jedoch wieder aus der Gasabgabe der Probe und der Rezipientenwände zusammen. Den Einfluß dieses Fehlers kann man durch Blindversuche bestimmen. HENRY [6.4] entwickelte ein Verfahren mit variablen Leitwerten, um die Abhängigkeit der Gasabgaberate vom Druck zu eliminieren. Nimmt man dann an, daß die Gasabgabe während der kurzen Meßzeit konstant bleibt, so lassen sich die Gleichungen des Durchsatzverfahrens wie folgt modifizieren:

$$I = \dot{Q} = S_1 p_1 = S_2 p_2$$

$$\frac{1}{S_1} = \frac{1}{S_2} + \frac{1}{L} \quad (6.9)$$

$$\frac{p_1}{I} = \frac{1}{S_2} + \frac{1}{L}$$

S_1 ... wirksames Saugvermögen auf der Probenseite

S_2 ... Saugvermögen auf der Pumpenseite

Da S_2 annähernd konstant gehalten werden kann und der Gasabgabestrom I als während der Meßzeit konstant vorausgesetzt wurde, folgt

$$p_1 \sim 1/L \quad (6.10)$$

Eine Variation von p_1 als Funktion von $1/L$ ergibt Geraden, die $p_1=0$ bei $1/L = -1/S_2$ schneiden. Der Gasabgabestrom I ist dann

$$I = S_2 p_2 \quad (6.11)$$

Eine andere Möglichkeit, die Gasabgabe des Rezipienten aus der Messung zu eliminieren, ist das sogenannte Differenzverfahren [6.6]. Dabei werden zwei identische Rezipienten, von denen einer die Probe enthält, über einen bekannten Leitwert evakuiert.

Der Gasabgabestrom wird nach

$$I_{\text{PROBE}} = L(p_1 - p_2) \quad (6.12)$$

berechnet.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man nur die Gasabgabe der Probe mißt; durch zusätzliche Leermessungen kann der Fehler der Anlage bestimmt werden. Nachteilig ist der durch die notwendigerweise völlig identischen Rezipienten erschwerte Aufbau sowie der doppelte Reinigungsaufwand.

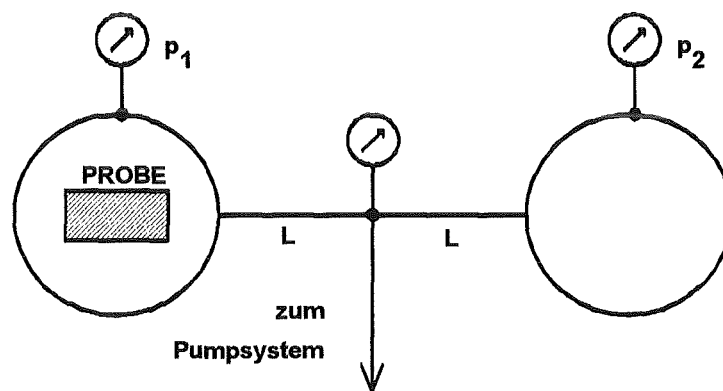


Bild 6.4: Schema des Differenzverfahrens [6.6]

Auch durch das gezielte Aufheizen der Probe kann ihre Gasabgabe vergrößert und damit der Einfluß des Rezipienten verringert werden. Bei der von PONTAU/MORSE in [6.7] vorgeschlagenen Anordnung wird eine Probe an einem vertikalen Manipulator mit einem W-Rh-Thermoelement aufgehängt. Zwei fokussierte 750 W-Wolframlampen heizen die Probe von außerhalb der Vakuumkammer in Schritten von 1grd/s auf. Austretende Gase werden durch BAYARD-ALPERT-Ionisationsmanometer sowie ein Quadrupolmassenspektrometer erfaßt. Das System wird von einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 330 l/s evakuiert, das Saugvermögen wird jedoch auf ca. 20 l/s begrenzt. Das gesamte Vakuumsystem wird vor der Messung bei 125°C ausgeheizt, um die Wandkontamination zu verringern.

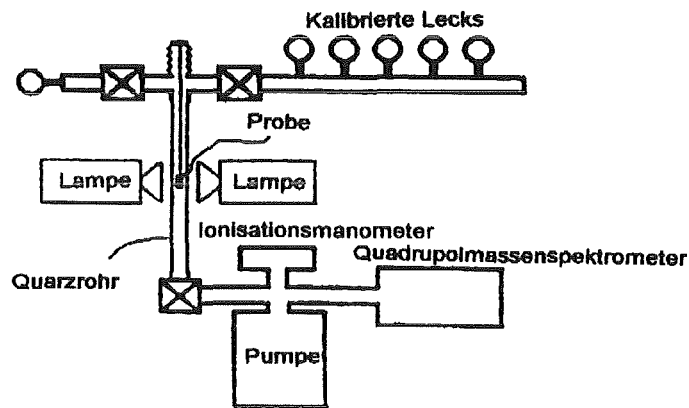


Bild 6.5: Gasabgabesystem nach PONTAU/MORSE [6.7]¹

Die Nachteile des Durchsatzverfahrens sind:

- das Saugvermögen der Ionisationsmanometer kann die Messung beeinflussen;
- bei kleinen Gasabgaberraten können die Kalibrierfehler der Meßgeräte das Ergebnis verfälschen;
- da die Gasabgabe druckabhängig ist [6.8], können die auf diese Weise von verschiedenen Autoren aufgenommenen Meßwerte nur schlecht miteinander verglichen werden.

Im Institut für Experimentelle Physik/Abteilung Vakuumphysik der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg wird zur Zeit eine Apparatur zur Gasabgabemessung getestet, die die Vorteile des Differenzverfahrens mit denen der Methode der variablen Leitwerte sowie der externen Probenheizung verbindet.

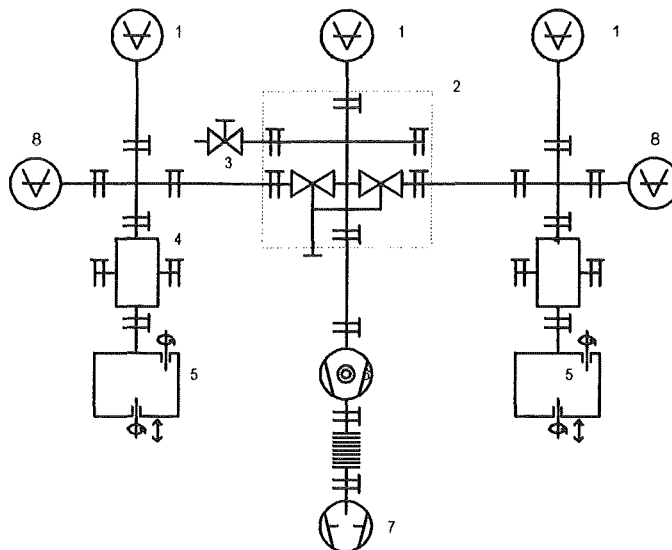


Bild 6.6: Vakuumschaubild der verbesserten Apparatur zur Gasabgabemessung nach [6.9]

1-Vakuumdruckmeßgeräte, 2-synchroner UHV-Doppel-Leitwertsteller, 3-Belüftungsventil, 4-Rezipienten, 5-Probenschleusen, 6-Turbomolekularpumpe, 7-Vorvakuumpumpe, 8-Quadrupolmassenspektrometer

¹Der hier gezeigte Versuchsaufbau wurde der zitierten Arbeit von PONTAU/MORSE entnommen. Nach Ansicht des Verfassers sollte die Anordnung des Ionisationsmanometers und des folgenden Ventils vertauscht werden. Das Ventil kann dann zur Leitwertregulierung genutzt werden.

6.3 Molekularstrahlverfahren

Wie in Bild 6.7 zu sehen, wird bei diesem Verfahren, das 1909 von KNUDSEN zur Dampfdruckmessung entwickelt wurde, ein Teil der von einer geheizten, drehbar gelagerten Probe abgegebenen und durch eine Lochblende strömenden Teilchen von einem Quadrupolmassenspektrometer ausgewertet. Dieses befindet sich gegenüber einem mit Helium gekühlten Zylinder, dessen Einlaßöffnung mittels eines Shuttters geschlossen werden kann. Damit ist es möglich, aus der Differenz des gemessenen Partialdrucks bei geschlossenem und offenem Shutter sowie der Auswertung der Winkelabhängigkeit des in die Meßanordnung gelangenden Gasstroms die Gasabgabe der Probe zu bestimmen.

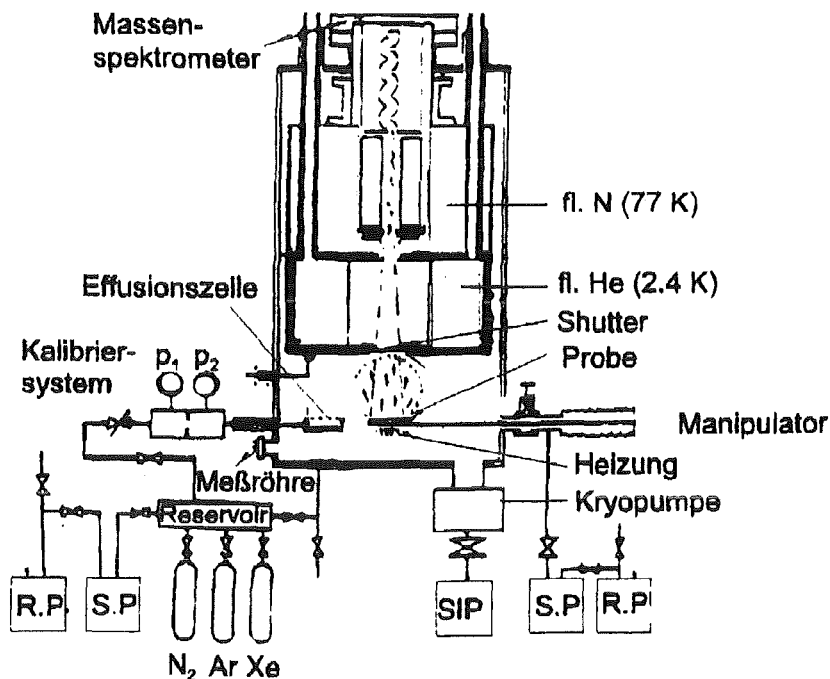


Bild 6.7: Experimenteller Aufbau für die Messung der Gasabgabe mit dem Molekularstrahlverfahren nach [6.11]

Nachteilig an diesem Verfahren ist der komplizierte Meßaufbau sowie die Meßgrenze von 10^{-7} Torr·Liter/(s·cm²), die wesentlich schlechter als die der anderen genannten Verfahren ist. Sie wird u.a. durch die Adsorptionseffekte in der Meßzelle verursacht, wodurch nur ein kleiner Teil des durch die Blendenöffnung strömenden Gases zur Anzeige gelangt.

6.4 Flash-Filament-Technik

Die Flash-Filament-Technik wird zur Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit und der Adsorbatteilchendichte genutzt. Das von APKER vorgeschlagene Verfahren benutzt die in Bild 6.8 gezeigte Anordnung. Unter Ultrahochvakuumbedingungen wird durch Hochtemperaturglühen bei geöffnetem Ventil eine band- oder drahtförmige Probe gesäubert. Durch Kenntnis des konstanten Drucks p_0 im Rezipienten kann man die sich ausbildende Adsorbatteilchendichte nach [6.10] berechnen

$$N = \int_0^{t_k} \frac{s(\vartheta) \cdot p_0}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} dt . \quad (6.13)$$

p_0	...	Druck während der Gasbeladung
t_k	...	Zeit, während der die Probe kalt ist und Gas adsorbiert
$s(\vartheta)$...	Haftkoeffizient
m_0	...	Molekülmasse

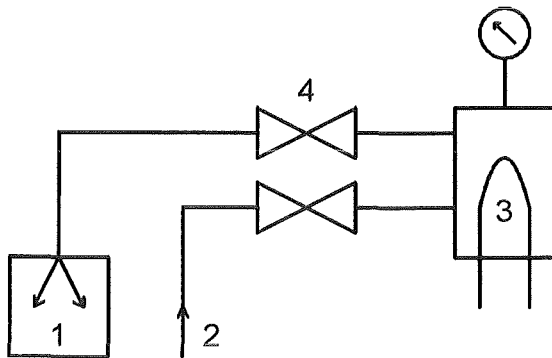


Bild 6.8: Versuchsanordnung für die thermische Desorptionsspektrometrie nach [6.10]

- 1 - Pumpaggregat für UHV
- 2 - Gaseinlaß
- 3 - Probe
- 4 - Ventil

Danach wird der Druck wesentlich unter den Wert von p_0 gesenkt und das Ventil 4 geschlossen. Durch ein plötzliches Aufheizen bis zu höchstmöglichen Temperaturen desorbieren alle Gasadsorbate von der Probe und erhöhen den Druck p im abgeschlossenen Volumen V um

$$\Delta p = N \cdot A \cdot kT / V . \quad (6.14)$$

Variiert man die Kaltzeiten t_k bei konstantem Druck p_0 , so erhält man eine $(\Delta p, t_k)$ -Kurve, aus deren Anstieg die Haftwahrscheinlichkeit und der Verlauf der jeweiligen N -Werte sowie die maximale Adsorbatteilchendichte N_0 berechnet werden kann.

Voraussetzungen für dieses Verfahren sind:

- Das Substrat muß so hoch erhitzt werden, daß alle Adsorbate desorbieren.
- Das Substrat darf die Adsorbate nicht lösen.
- Die Rezipientenwände dürfen die desorbierten Adsorbate nicht sorbieren.
- Das Druckmeßgerät muß in den Rezipienten hineinragen.

6.5 Thermische Desorptionsspektrometrie

Bei diesem von REDHEAD und CARTER [6.10] entwickelten Meßverfahren wird eine ähnliche Meßanordnung wie die in Bild 6.8 gezeigte benutzt. Im Gegensatz zur Flash-Filament-Technik wird die Probe langsam mit

$$\begin{aligned} T &= T_0 + \alpha t && \text{für einen linearen oder} \\ (1/T) &= (1/T_0) - \beta t && \text{für einen hyperbolischen Temperaturanstieg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_0 & \dots && \text{Temperatur zur Zeit } t=0, \\ \alpha, \beta & \dots && \text{Temperaturanstiegsfaktoren,} \end{aligned}$$

erhitzt. Infolge des Temperaturanstiegs beginnt die Desorptionsrate der Probe zu steigen. Aufgrund der damit verbundenen Abnahme der Adsorbateilchen auf der Oberfläche durchläuft sie ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Die Temperatur im Maximumpunkt ist eine eindeutige Funktion der Desorptionsenergie

$$\frac{E_D}{kT_m} = \ln \frac{T_m}{\beta \tau_0} - 3.64 \quad (6.15)$$

für eine Desorption erster Ordnung und einer Näherung für $10^{13} \text{K}^{-1} \geq \frac{1}{\beta \tau_0} \geq 10^8 \text{K}^{-1}$ und

$$\frac{E_D}{kT_m^2} = \frac{\vartheta_0 f_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_D}{kT_m}\right) \quad (6.16)$$

für eine Desorption zweiter Ordnung.

$$\begin{aligned} \tau_0 & \dots && \text{Verweilzeit der Adatome auf der Festkörperoberfläche} \\ \vartheta_0 & \dots && \text{Bedeckung zur Zeit } t=0, \\ f_2 & \dots && \text{präexponentieller Faktor.} \end{aligned}$$

Für die thermische Desorptionsspektrometrie gelten ähnliche Voraussetzungen wie für die Flash-Filament-Technik. Damit eignet sich die thermische Desorptionsspektrometrie zur Bestimmung der Desorptionsenergie, der Desorptionsordnung sowie des präexponentiellen Faktors besonders von hochschmelzenden Materialien. Im Gegensatz zu den zuerst genannten Meßverfahren, läßt sich nur der Desorptionsstrom bestimmen, nicht jedoch der Diffusionsstrom der Proben.

Danksagung

Für die mir freundlich gewährte Unterstützung und Beratung während der Zeit der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Edelmann ("Otto von Guericke"-Universität Magdeburg) sowie Herrn Dr. Class, meinem Betreuer im Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Reaktorsicherheit, bedanken. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Röhrig und Herrn Dr. Brockmüller, die mit ihren Hinweisen einen wertvollen Beitrag zur Entstehung des Beitrags leisteten.

Anhang I

Herleitung der Gleichungen (3.21) und (3.22):

Aus Gleichungen (3.12), (3.13) und (3.14)

$$I_{\text{diff}} = -kTDA \text{grad } c|_s \quad (3.12)$$

$$I_{\text{ads}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot p \cdot s(\vartheta) \quad (3.13)$$

$$I_{\text{des}} = kTNA \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (3.14)$$

sowie $I_{\text{ads}} + I_{\text{diff}} - I_{\text{des}} = 0$ und (3.17)

$$I_{\text{ads}} - I_{\text{des}} + pS_{\text{eff}} = 0$$

folgt $0 = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} p \cdot A \cdot s(\vartheta) - kTAD \text{grad } c|_s - \frac{1}{\tau_0} kTNA \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right)$ $(A.1)$

sowie $0 = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} p \cdot A \cdot s(\vartheta) - \frac{1}{\tau_0} kTNA \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) + p \cdot S_{\text{eff}}$ $(A.2)$

Für den Druck erhält man:

$$p = \frac{\frac{1}{\tau_0} kTNA \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right)}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}} \quad (A.3)$$

Setzt man Gleichung (A.3) in Gleichung (A.1) ein, erhält man

$$0 = -kTDA \text{grad } c|_s + \frac{1}{\tau_0} kTNA \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) \left(\frac{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta)}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}} - 1 \right) \quad (A.4)$$

und mit Gleichung (3.18)

$$0 = \text{grad } c|_s - \frac{N_0}{D\tau_0 c_0} \exp\left(\frac{\Delta E - E_{\text{des}}}{kT}\right) \left(\frac{-S_{\text{eff}}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}} \right) c(0, t) \quad (A.5)$$

$$0 = \text{grad } c|_s - h_{\text{co}} c(0, t) \quad (3.21)$$

mit $h_{\text{co}} = \frac{N_0}{D\tau_0 c_0} \exp\left(\frac{\Delta E - E_{\text{des}}}{kT}\right) \left(\frac{-S_{\text{eff}} / A}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} s(\vartheta) + S_{\text{eff}} / A} \right)$ (3.22)

Anhang II

Berechnung der CO-Abgabe durch thermische Desorption

Zur Berechnung wurden folgende Parameter benutzt:

k	=	$1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K	
T	=	300 K	
A	=	1 cm ²	
N_0	=	10^{14} cm ⁻²	
τ_0	=	10^{-13} s	
$\Delta E - E_{\text{des}}$	=	-10^2 kJ/mol	= $-1.67 \cdot 10^{-19}$ J

Für die Energiedifferenz ($\Delta E - E_{\text{des}}$) wird auf der Grundlage der Angabe von $E_{\text{des}} = 170$ kJ/mol für N₂ auf Stahl [3.8] ein Wert von 10^2 kJ/mol angenommen.

Damit kann der Wert der Fehlerfunktion $F \approx 1$ gerundet werden und für den Gasabgabestrom bei 300 K ergibt sich mit :

$$I_{\text{ges}} = kTA \frac{N_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta E - E_{\text{des}}}{kT}\right) F(h_{\text{CO}} \cdot \sqrt{D \cdot T})$$

$$I_{\text{ges}} \approx 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{Liter/s} \approx 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ mbar} \cdot \text{Liter/s}$$

Anhang III

Herleitung der Gleichungen (3.31) und (3.32):

$$I_{\text{diff}} = -kTDA \text{grad } c|_s \quad (3.12)$$

$$I_{\text{ads}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot p \cdot s(\vartheta) \quad (3.13)$$

$$I_{\text{des}} = f_2 \cdot kT \cdot N^2 \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (3.14)$$

sowie

$$I_{\text{ads}} + I_{\text{diff}} - I_{\text{des}} = 0 \quad \text{und} \quad (3.17)$$

$$I_{\text{ads}} - I_{\text{des}} + pS_{\text{eff}} = 0$$

folgt

$$0 = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} p \cdot A \cdot s(\vartheta) - kTAD \text{grad } c|_s - f_2 kTN^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) \quad (A.6)$$

sowie

$$0 = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} p \cdot A \cdot s(\vartheta) - f_2 kTN^2 A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) + p \cdot S_{\text{eff}} \quad (A.7)$$

Für den Druck erhält man:

$$p = \frac{f_2 kTN^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right)}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}} \quad (A.8)$$

Damit folgt aus Gleichung (3.30):

$$c_0 = \ell_0(T) \cdot \frac{\sqrt{f_2 kTN^2 \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right)}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}} \quad (A.9)$$

und aus Gleichung (3.18):

$$N(t) = \frac{N_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}}{\ell_0(T) \cdot \sqrt{f_2 kTN^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right)}} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \cdot c(0, t) \quad (A.10)$$

$$N^2(t) = \frac{N_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0}} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}}{\ell_0(T) \cdot \sqrt{f_2 kT}} \exp\left(\frac{2\Delta E - E_B}{2kT}\right) \cdot c(0, t) \quad (A.11)$$

In Gleichung (A.6) eingesetzt, ergibt sich:

$$\text{grad } c|_s = \frac{N_0 \sqrt{f_2}}{DA \ell_0(T) \sqrt{kT}} \cdot \frac{S_{\text{eff}}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}}} \cdot \exp\left(\frac{2\Delta E - E_B}{2kT}\right) \cdot c(0, t) \quad (\text{A.12})$$

Daraus folgt eine Randbedingung der Diffusionsgleichung für den Fall einer Desorption 2. Ordnung:

$$\text{grad } c|_s - h_H \cdot c(0, t) = 0 \quad (3.31)$$

$$\text{mit } h_H = \frac{N_0 \sqrt{f_2}}{DA \ell_0(T) \sqrt{kT}} \cdot \frac{S_{\text{eff}}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0} A \cdot s(\vartheta) + S_{\text{eff}}}} \cdot \exp\left(\frac{2\Delta E - E_B}{2kT}\right) \quad (3.32)$$

Literaturverzeichnis

Kapitel 2:

- [2.1] Karamanolis, S.: Heißer als die Sonne. Energie aus Kernfusion? Elektra Verlags-GmbH, Neubiberg b. München, 1992
- [2.2] Boschi u.a., J.Vac.Sci.Technol.16(4)July/Aug 1979,S.1037-1041
- [2.3] Roux,Johnson,Noda,J.of Nucl.Materials,191-194(1992),S.15-22
- [2.4] Grimsehl: Lehrbuch der Physik Bd.4, BSB Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1990
- [2.5] Winter,J: Wandkonditionierung von Fusionsanlagen durch reaktive Plasmen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-2207, Juni 1988
- [2.6] Dietz,K.J.,Ali-Khan,I.,Waelbroeck,F.,Wienhold,P.,Proc. 4th Int. Symp.Plasma Chemistry, Zürich, Aug.1979, IUPAC Communications und Dietz,K.J.,Waelbroeck,F.,Wienhold,P., Report Jül-PP-1448 (1977), Kernforschungsanlage Jülich

Kapitel 3:

- [3.1] Edelmann, Vakuumtechnik (38) 8/1989, S.223-243
- [3.2] Calder, R. und Lewin, G.: Reduction of stainless-steel outgassing in ultra-high vacuum. Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) S.1459 - 1472
- [3.3] Edelmann, Chr. und Schneider, H.-G. (Hrsg.): Vakuumphysik und -technik, Monographie, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG Leipzig 1978
- [3.4] Moraw, Vacuum/vol 36/No. 7-9/1986, S.523-525
- [3.5] Edelmann, Chr., persönliche Mitteilung
- [3.6] Crank,"The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 1975
- [3.7] Malev, M. D. : Zurn. Techn. Fiz. XLII (1972) 12, S.2589 - 2595 und in:Saksaganskii, G. L.: Sverchvysokii vakuum v radiazonno-fiziceskom apparatostrojenii (Ultrahochvakuum im strahlenphysikalischen Apparatebau), Moskau 1976, Atomizdat.
- [3.8] Wutz,M., Adam,H., Walcher,W.: Theorie und Praxis der Vakuumtechnik. Friedr.Vieweg & Sohn GmbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1982
- [3.9] Heinze,W.:Einführung in die Vakuumtechnik. Bd.1,Verlag Technik,Berlin,1955
- [3.10] Vachrushin, Ryabov, Proc. 4th Intern. Vacuum Congr., Pt.1, Manchester, 1968, S. 141
- [3.11] Bernardini, Matter, J.Vac. Sci. Technol. 1965,vol.2, No.3,S.130
- [3.12] Aislender, Minchenkov, Zurn.Tech. Fiziki,1966,vol.36,No.11,S.2964 (in Russisch)
- [3.13] Cummings u.a., J.Vac. Sci. Technol. 1971,vol.8, No.1,S.340
- [3.14] Proposal of a High-Energy Electron-Positron Colliding Beam Storage at the Stanford Accelerator Center. Stanford, California,1966,S.49
- [3.15] Zhilnin, Zhilnina, Kuzmin, Proc.4th Intern.Vac.Congr.,Pt.2,Manchester,1968,S.801

Kapitel 4 :

- [4.1] Mattas u.a., J.of Nuclear Materials, 191-194(1992)S.139-145
- [4.2] Miyahara, Vacuum,vol.41,No.7-9,1990,S.1866-1869
- [4.3] Pontau, Morse, J.Nucl.Materials,141-143(1986)S.124-130
- [4.4] Hirooka u.a., J.of Nucl.Materials 176&177(1990)S.473-480
- [4.5] Causey u.a., J.Vac.Sci.Technol. A6(3),May/June 1988, S.2122-2124
- [4.6] Fischer,E.,Campoy,J.L.,Souchet,R.,Phys. und Technik von Sorptions- und Desorptionsvorgängen bei niedrigen Drücken. 2.Europ.Symp."Vakuum",1963,S.311-314
- [4.7] Young, J.Vac.Sci.Technol.6(1969)3,S.398-400
- [4.8] Berman,A.,Fremerey,J.K.,J.Vac.Sci.Technol. A 5(1987)4,S.2436-2439
- [4.9] Bennett,J.R.J.,Eley,R.J.,Vacuum 44(1993)5/7,S.647-651
- [4.10] Edelmann,Chr.,Kunz,I.:Zur Interpretation von Langzeit-Gasabgabemessungen mit der Druckanstiegsmethode durch die Gasabgabetheorie von Malev. Zur Veröffentlichung eingereicht
- [4.11] Sutherland u.a.,Vacuum,vol.38/No. 8-10,1988,S.913-916
- [4.12] Fabel u.a.,Surface Science 40(1973)S.571-582
- [4.13] Boschi u.a., J.Vac.Sci.Technol.16(4)July/Aug 1979,S.1037-1041

- [4.14] dos Santos, J. of Nucl. Materials, 155&157(1988)S.589-591
- [4.15] Philipps, Ehrenberg: J. Vac. Sci. Technol. A 11(2), Mar/Apr 1993, S.437-445
- [4.16] Class: persönliche Mitteilung
- [4.17] Messer, G. und Treitz, N., Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977), 223-226

Kapitel 5:

- [5.1] Boschi u.a., J. Vac. Sci. Technol. 16(4) July/Aug 1979, S.1037-1041
- [5.2] Sugai u.a., Japan. J. of Appl. Phys., Vol. 25, No. 9, Sept. 1986, S.1749-1751
- [5.3] Dylla, AIP conference proc., New York, Bd. 199(1990)1, S.3-18
- [5.4] Simpkins, Mioduszewski, Stralton, J. Nucl. Mater. 111+112 (1982), 827
- [5.5] Dylla, H.F., J. Vac. Sci. Technol. A6(1988)1276
- [5.6] Dylla, Cohen, Rosnagel, McCracken, Staib, J. Vac. Sci. Technol. 17(1980)286
- [5.7] K. Dimoff, A.K. Vijn, Surf. Technol. 25(1985)175
- [5.8] Oren, Taylor, J. Nucl. Mater. 93+94(1980)812
- [5.9] Winter u.a., J. Nucl. Mater. 93+94 (1980) 812
Waelbroeck, F., Winter, J., Wienhold, P., J. Vac. Sci. Technol. A2(1984)1521

Kapitel 6:

- [6.1] Edelmann, Chr. und Schneider, H.-G. (Hrsg.): Vakuumphysik und -technik, Monographie. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG Leipzig 1978
- [6.2] Markley, Roman, Vosecek, Trans. 8th Vac. Symp. 1961, Bd. 1, S. 78
- [6.3] Yoshimura, Oikawa, Mikami, J. Vac. Sci. Technol. Jap. 13(1970)1, S.23-30
- [6.4] Young, J. Vac. Sci. Technol. 6(1969)3, S.398-400
- [6.4] Henry, Le Vide 14(1959)82, S.226-240
- [6.6] Edelmann, Vakuumentchnik(38) 8/1989, S.223-243
- [6.7] Pontau, Morse, J. Nucl. Materials, 141-143(1986)S.124-130
- [6.8] Diez: Herstellung und phys. Charakterisierung permeationshemmender Schichten. Diplomarbeit 1993, TU Magdeburg
- [6.9] Knapp, Diez, unveröffentlicht
- [6.10] Edelmann, Chr.: Taschenbuch der Vakuumentchnik. Hüthig-Verlag, 1990
- [6.11] Komiya u.a., J. Vac. Sci. Technol. 16(2), March/April 1979, S.689

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Bild 2.1: Prinzipieller Aufbau eines Tokamak-Fusionsreaktors nach KARAMANOLIS [2.1]	7
Bild 2.2: AUGER-Tiefenprofil einer elektroplierten Edelstahlprobe (1.4311) nach WINTER [2.5]	9
Bild 2.3: Entwurf des ITER-Reaktors [2.1]	10
Bild 3.1: Teilchenbilanz nach MALEV [3.1]	18
Bild 3.2: Graphische Darstellung der Fehlerfunktion $F(z)$	22
Bild 3.3: Abhängigkeit des Gasaustauschkoeffizienten von der Temperatur für Wasserstoff in Edelstahl 1Cr18Ni9Ti mit $c_1 = 0.3$ Liter-Torr/cm ³ und $d=0.2...0.4$ cm	24
Bild 3.4: Abhängigkeit der Gasabgabe von der Temperatur bei Edelstahl nach [3.7]	26
Bild 3.5: Abhängigkeit der Gasabgabe von a) der Zeit und b) der Temperatur bei Edelstahl nach MALEV [3.7]	27
Bild 3.6: Abhängigkeiten (a) der Gasabgaberate von der Zeit und (b) des Quotienten q/q_0 von $(t^{1/2})$, von verschiedenen Metallen nach [3.7];	32
Bild 3.7: Abhängigkeit der Gasabgaberate von der Zeit für (a) Nickel und (b) entgastes Titan nach [3.7]	33
Bild 3.8: Funktion $\chi(\epsilon_0 / \epsilon_{max})$ aus Gleichung (3.64) nach [3.7]	35
Bild 4.1: Gasabgabespektrum für POCO AXF-5Q, bei 1000°C für 18 h vorgeglüht, für 44 Tage bei Zimmertemperatur Luft ausgesetzt, bei 125°C für eine Stunde im Vakuum gelagert, danach wurde die Temperatur um 1 grad/s erhöht [4.3]	39
Bild 4.2: Abhängigkeit der Gesamtmenge desorbierten Gases unterhalb von 750°C während des Ansteigens der Temperatur um 1 grad/s von der Zeit, der die AXF-5Q-Probe Luft ausgesetzt war [4.3]	40
Bild 4.3: Änderung des Gasabgabespektrums mit der Glüh Temperatur für AXF-5Q Proben, die für zwei Tage Luft ausgesetzt waren [4.3]	41
Bild 4.4: Gasabgabe der einzelnen Materialien entsprechend Tabelle 4.1 [4.3]	41
Bild 4.5: Thermische Desorption von plasmabombardiertem Graphit [4.4]	43
Bild 4.6: Thermische Desorptionskurven von POCO DFP 3-2 Isographitproben während des ersten(1), zweiten (2) und dritten (3) Ausheizens [4.2]	44
Bild 4.7: Druck am Massenspektrometer als Funktion der Temperatur während eines Temperaturanstiegs von 1grad/s [4.5]	45
Bild 4.8: Änderung der Photodesorptionsrate γ mit der Wellenlänge für Edelstahl [4.12]	47

Bild 5.1:	Sauerstofftiefenprofil von folgenden Proben [5.1]: Proben 1 und 2: AISI 316 L; Proben 3 und 4: AISI 316 LN; Proben 5 und 6: AISI 304; Proben 1, 3 und 5 wurden mit alkalischem Bad behandelt; Proben 2, 4 und 6 mit Säurebad	52
Bild 5.2:	Restgasproduktion während der Wasserstoffentladungskonditionierung im TFTR mit einer ersten Wand aus Edelstahl nach DYLLA [5.3]	54
Bild 5.3:	Restgasproduktion während der Wasserstoffentladungskonditionierung im TFTR mit einer ersten Wand aus Kohlenstoff nach DYLLA [5.3]	56
Bild 5.4:	Restgasspektrum, erstellt während der Wasserstoff-Glimmentladungskonditionierung im TFTR mit einer ersten Wand aus Kohlenstoff nach DYLLA [5.3]	56
Bild 5.5:	Zeitabhängigkeit der CO- (28 amu) und der H ₂ O- (18 amu) Bildung während der Helium- Glimmentladungskonditionierung im TFTR mit einer first wall aus Kohlenstoff [5.3]	57
Bild 5.6:	Wasserstoffgehalt n_H von dünnen Filmen, aufgetragen durch C ₂ H ₂ und CH ₄ -Entladungen, als Funktion der Substrattemperatur T nach SUGAI [5.2]	59
Bild 6.1:	Schema des Druckanstiegsverfahrens [6.1]	60
Bild 6.2:	Schema des Verfahrens nach YOSHIMURA, OIKAWA und MIKAMI [6.1]	60
Bild 6.3:	Schema des Durchsatzverfahrens nach [6.1]	61
Bild 6.4:	Schema des Differenzverfahrens [6.6]	63
Bild 6.5:	Gasabgabesystem nach PONTAU/MORSE [6.7]	64
Bild 6.6:	Vakuumschaubild der verbesserten Apparatur zur Gasabgabemessung nach [6.9]	64
Bild 6.7:	Experimenteller Aufbau für die Messung der Gasabgabe mit dem Molekularstrahlverfahren nach [6.11]	65
Bild 6.8:	Versuchsanordnung für die thermische Desorptionsspektrometrie nach [6.10]	66

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle 3.1: Konstanten der Gasabgabe von Metallen unter Elektronenbeschuß nach MALEV [3.7]	33
Tabelle 3.2: Konstanten der Gasabgabe von Metallen unter Elektronenbeschuß [3.7]	34
Tabelle 3.3: Stimulierte Gasabgabe von Edelstahl unter Einfluß von Synchrotronstrahlung [3.7]	36
Tabelle 4.1: Gesamtmenge an desorbiertem Gas unterhalb von 750°C nach zwei Tagen an Luft [4.3]	42
Tabelle 4.2: Wasserstoff- und Heliumerzeugungsraten in atomic parts per million per year (appm/y) für das Strukturmaterial nach DOS SANTOS [4.14]	48
Tabelle 5.1: Experimentelle Parameter zur Untersuchung der Effekte der Glimmentladungskonditionierung auf die erste Wand nach DYLLA [5.3]	54