



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**  
Institut für Festkörperforschung

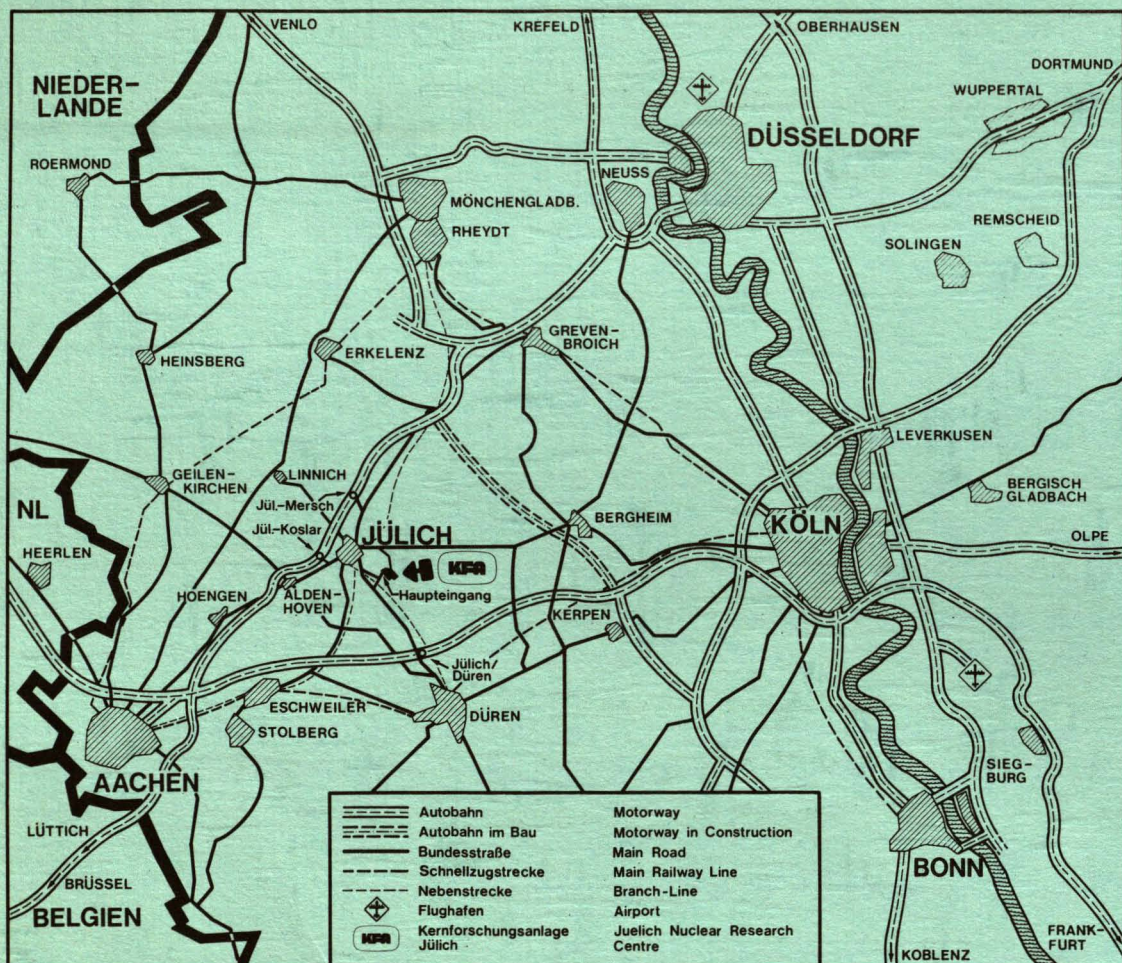
**Tritium in Metallen:**

**Präparationstechnik (Tritiumlabor);  
Eigenschaften von Tritium in Vanadium, Niob,  
Tantal und Palladium**

von

R. Lässer  
K.-H. Klatt  
P. Mecking  
H. Wenzl

**Jül - 1800**  
**August 1982**  
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1800**

Institut für Festkörperforschung Jülich - 1800

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d



## **Tritium in Metallen:**

### **Präparationstechnik (Tritiumlabor); Eigenschaften von Tritium in Vanadium, Niob, Tantal und Palladium**

von

R. Lässer  
K.-H. Klatt  
P. Mecking  
H. Wenzl

Ref. 163693  
Zugangs-Nr.

Summary

In order to study the behaviour of tritium in metals, an all metal apparatus has been built for the safe handling of 100 mg of tritium (1000 Ci). This amount of tritium, for example, can load 10 g Pd to a concentration of  $T/Pd = 0.37$ . Samples can be loaded with tritium in a defined way by changing the gas pressure and the temperature. A PDP-11 computer controlled the experiments by measuring pressures, room and sample temperatures and by adjusting the power for heating the sample.

The main results of our studies in palladium, vanadium, niobium and tantalum are as follows:

For the first time the phase diagram of the palladium-tritium system has been determined up to high concentrations. At constant concentration and temperature the following inequalities hold for the desorption pressure:  $p_T(x,T) > p_{D_2}(x,T) > p_{H_2}(x,T)$ . This is a consequence of the larger decrease of the energy of the vibrational levels in the molecule in comparison to the ones in the palladium lattice under isotopic exchange.

In the two phase region ( $\alpha/\beta$ ) the following values of the disintegration enthalpy  $\Delta H$  and -entropy  $\Delta S$  using the van't Hoff equation  $\ln p = -\Delta H/RT + \Delta S/R$  were obtained:

	$\Delta H$ [ $10^3$ J/Mol $H_2$ ]	$\Delta S$ [J/Mol $H_2 \cdot K$ ]
$PdH_{0.30}$	39.0 $\pm$ 0.5	92.5 $\pm$ 1.3
$PdD_{0.30}$	35.3 $\pm$ 0.4	93.4 $\pm$ 1.2
$PdT_{0.30}$	33.3 $\pm$ 1.0	91.6 $\pm$ 2.8

The enthalpy change  $\Delta H$  shows a strong isotopic dependence, whereas the entropy change  $\Delta S$  is almost negligible.

The tritium loaded V, Nb and Ta-samples are very well sealed by oxide layers on the surfaces, so that they can be handled in a limited temperature range. The evolution behaviour of the tritium can be described by an Arrhenius-plot with an activation energy of about 0.5 eV per tritium atom. This can be interpreted as barriers for the recombination of the interstitial atoms to molecules at the surface.

Due to the small range of the  $\beta^-$ -electrons the detection of tritium in air is more difficult than the one of most other radioactive nuclids. However, in metals tritium can be easily detected by the induced X-rays, which were measured for the metal tritides  $VT_x$ ,  $NbT_x$  and  $TaT_x$  using an intrinsic Ge-detector.

Furthermore, the  $\beta^-$ -electrons and the induced X-rays can be used to make autoradiographic pictures. Precipitates of a higher concentration tritium phase in a lower one can be observed by differences in densities of the irradiated film. With this method, the phase transition of a  $VT_{0.10}$  sample from the  $(\alpha+\beta)$ - into the  $\alpha$ -phase could be measured by observing the  $\beta$ -precipitates to disappear.

The lattice expansion  $\Delta a/a \approx 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $x$  induced by tritium in  $VT_x$  was determined by precision lattice parameter measurements and is about the same as for protium and deuterium. The solvus of the  $\alpha$ -phase in V shows a strong isotopic dependence.

In the concentration range between 10 and 52 % the phase boundary between the  $\alpha$ - and  $(\alpha+\beta)$  or  $\beta$ -phase was measured using differential thermoanalysis (DTA). DTA- and X-ray scattering results agree well in the overlapping region. The main result is that the phase boundary is shifted to lower temperatures in the case of tritium. Furthermore, the phase diagram of  $VT_x$  ( $x \leq 0.52$ ) is homotop to the one of  $VD_x$ .

The elementary cell of  $\beta$ -phase  $V_2T$  was determined using electron microscopy. The unit cell is monoclinic as it is for  $V_2D$ . Therefore, it is believed that the tritium atoms are positioned in octahedral sites on  $[110]$ -planes.

The diffusion of tritium in V, Nb and Ta was studied with the Gorsky-effect. In all three metals the tritium atoms diffuse slower than the stable hydrogen isotopes over the whole temperature range. Using the equation  $D(T) = D_0 e^{-U/kT}$ ,

one finds that the prefactors,  $D_0$ , are mainly isotopic independent, whereas the activation energies  $U$  of the heavier isotopes show larger values.

	$U$ [eV]	$10^4 D_0$ [cm <sup>2</sup> /sec]
<u>V</u> T	$0.092 \pm 0.006$	$4.9 \pm 1.0$
<u>Nb</u> T	$0.135 \pm 0.006$	$4.6 \pm 1.0$
<u>Ta</u> T	$0.165 \pm 0.008$	$3.8 \pm 1.2$

Summary	i - iii
Inhaltsverzeichnis	IV - V
<u>1. Einführung</u>	1
1.1. Allgemeines	1
1.2. Metall-Wasserstoff Systeme	4
1.2.1. Thermodynamik	4
1.2.2. Strukturen	8
1.2.3. Kinetik	9
1.2.4. Isotopeneffekte	15
<u>2. Tritium-Beladungsapparatur</u>	18
2.1. Verschiedene Methoden der Tritium-Dotierung	18
2.2. Gasbeladungsapparatur	19
2.2.1. Tritiumeinschlußtechnik	21
2.2.2. 100 Ci Urantritid-Speicher	23
2.2.3. 1000 Ci Urantritid-Speicher	28
2.2.4. Beladungszelle	28
2.3. Laborausrüstung	30
2.4. Weitere Sicherheitsvorkehrungen	32
2.5. Meß- und Steuergeräte	34
2.5.1. Druckmessung	36
2.5.2. Temperaturmessung	36
2.5.3. Temperaturregelung	37
2.5.4. Digitalvoltmeter	37
2.6. Rechnerkonfiguration	37
2.7. Vorgangsweise beim Beladen mit Tritium	40
2.8. Vorgangsweise beim Entgasen der Proben	42
2.9. Ermittlung der p,x,T-Daten	43

<u>3. Experimente</u>	45
3.1. Die Palladium-Wasserstoffisotopen-Systeme:	45
$\text{PdH}_x$ , $\text{PdD}_x$ und $\text{PdT}_x$	
3.1.1. Experimentelle Gesichtspunkte	45
3.1.2. Ergebnisse	46
3.1.2.1. $\alpha$ -Phase in Palladiumtritid	54
3.1.2.2. $\alpha+\beta$ -Phase in Palladiumtritid	56
3.1.2.3. $\beta$ -Phase in Palladiumtritid	62
3.2. Ausgasen von Tritium aus Metalltritiden	66
3.3. Durch Tritium Zerfall induzierte Röntgenstrahlung	71
3.4. Autoradiographie	78
3.5. Lichtmikroskopie an Metalltritid-Proben	80
3.6. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Tritium in V, Nb und Ta	80
3.7. Elektronenmikroskopie	89
3.8. Gitterparametermessung	93
3.9. Differentialthermoanalyse	96
<u>4. Diskussion und Ausblick</u>	100
4.1. Die Palladium-Tritid-Systeme	100
4.2. Diffusion	103
4.3. Isotopenabhängigkeit des Phasendiagramms von Wasserstoff in Vanadium	106
<u>5. Zusammenfassung</u>	109
<u>6. Anhang</u>	111
6.1. Druckmessung	111
6.2. Reinheit der Wasserstoffisotope	114
6.3. Programme	115
<u>7. Literaturverzeichnis</u>	143



## 1. Einführung

### 1.1. Allgemeines

Die Erforschung von Legierungen mit Wasserstoff als Komponente wird seit einigen Jahren stimuliert durch die technischen Möglichkeiten der Wasserstoffnutzung als chemischer und nuklearer Energieträger. Die wachsende Zahl von Publikationen und Tagungen /1.1/ demonstriert den Anstieg der wissenschaftlichen und technischen Aktivitäten.

In Metallen eingelagerter Wasserstoff hat einige ungewöhnliche Eigenschaften, die eine Herausforderung für die Festkörperforschung darstellen:

- extrem hohe Beweglichkeit des Wasserstoffs mit Sprungraten, die den maximal möglichen Gitterschwingungsfrequenzen nahekommen.
- Auftreten von Phasenumwandlungen zwischen geordneten und ungeordneten Wasserstoffstrukturen in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich.
- Starker Einfluß von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften (Wasserstoffversprödung).
- Änderung der elektronischen Eigenschaften, z.B. Verschwinden der Supraleitung in NbH.

Wasserstoff-Metall Systeme haben eine Schlüsselrolle als Werkstoffe in zahlreichen Gebieten der Technik:

- Reinigung und Speicherung von Wasserstoff /1.2/
- Wärmespeicherung und Wärmetransformation /1.3/
- Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung /1.4/
- Tritiumgewinnung und Speicherung
- Plasma-Wand Wechselwirkung in der Kernfusionstechnik
- Wasserstoffisotopentrennung
- Pulvermetallurgie /1.5/

In diesem Bericht widmen wir uns vor allem dem überschweren Wasserstoffisotop Tritium und den isotonenabhängigen Eigenschaften von Metallhydriden ("Isotopeneffekte"). Die Untersuchung von Tritium in Metallen ist interessant, aber auch schwierig aufgrund folgender Eigenschaften:

- Tritium erweitert die Palette der Wasserstoffisotope Protium (H) und Deuterium (D).
- Wegen seines radioaktiven Zerfalls in  ${}^3\text{He}$ , Elektron und Antineutrino ( $\text{T} \rightarrow {}^3\text{He} + e^- + \bar{\nu} + 18.6 \text{ keV}$ ) mit einer Halbwertszeit von 12,36 a kann es in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden. Die Energieverteilung der  $\beta^-$ -Elektronen zeigt Figur 1.1.

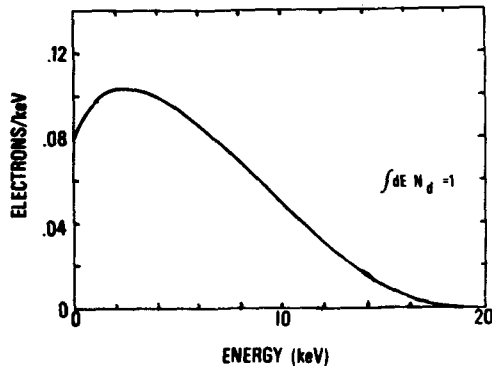
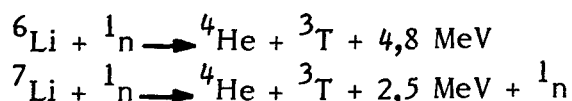


Fig. 1.1:

Energieverteilung der beim Tritiumzerfall emittierten Elektronen /1.6/

- Die Radioaktivität ermöglicht es, die Methode der Autoradiografie zur Bestimmung der räumlichen Tritiumverteilung einzusetzen.
- Die extrem hohe Nachweiswahrscheinlichkeit von Tritium ermöglicht z.B. Messungen extrem niedriger Permeationsraten an nahezu versiegelten Proben.
- Der Zerfall von Tritium ermöglicht es, Heliumatome in relativ großer Konzentration und damit Übersättigung in Metalle einzuführen und deren Verhalten zu studieren ("Tritiumtrick"). Dies ist von großer Bedeutung für die Kernfusionstechnologie, auch für Materialfragen im schnellen Brüter (n,T-Reaktion) und in der Spallationsquelle (p,T-Reaktion). Andererseits ist es bei der Untersuchung von Tritium in Metallen immer notwendig, die Nebenwirkungen des entstehenden Heliums zu berücksichtigen.
- Tritium kommt kaum in der Natur vor. In der Biosphäre (Erdrinde und Atmosphäre) sind nur rd. 3 kg Tritium gespeichert, dessen Zerfall laufend durch (n,T)-Kernreaktionen der Höhenstrahlung in der Atmosphäre kompensiert wird /1.7/. Demgegenüber beträgt der atomare Anteil des Deuteriums am Wasserstoffgehalt der Erdrinde rd.  $1,5 \cdot 10^{-4}$ .
- Tritium kann in großen Mengen künstlich erzeugt werden, wobei vor allem folgende Kernreaktionen von Bedeutung sind:



- In zukünftigen Kernfusionsreaktoren soll die Reaktion von Deuterium und Tritium zu Helium zur Energiegewinnung eingesetzt werden ( $D + T \rightarrow {}^4\text{He} + 3,5 \text{ MeV} + {}^1_0\text{n} + 14,2 \text{ MeV}$ ). Dabei muß laufend Tritium aus einem Brutmantel mit Hilfe der Neutronenstrahlung aus Lithiumkernen erzeugt werden. Man rechnet mit einem laufenden Tritiuminventar von mindestens 10 kg bei einem Reaktor mit einer Leistung von 1 GWatt. Die Probleme der Tritiumextraktion aus dem Lithiumbrutmantel, der Aufbereitung des Brennstoffs und des Abfalls, der starken Wechselwirkung der Kernreaktionsprodukte mit der inneren Wand des Reaktionsraums gehören zu den größten Herausforderungen, mit denen die Materialwissenschaftler konfrontiert worden sind.
- Tritium wird biologisch wirksam vor allem bei der Inkorporation in Lebewesen. Einige Grenzwerte der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) für den Umgang mit Tritium sind im folgenden beschrieben.

Die durch Inhalation oder Ingestion dem Körper zugeführte Aktivität radioaktiver Stoffe darf einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten. Dieser Grenzwert beträgt für Inhalation bzw. Ingestion im Falle von Tritium ( ${}^3\text{T}$ )  $72 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $160 \cdot 10^{-6}$  Ci pro Jahr bei nicht beruflich strahlenexponierten Personen. Für beruflich strahlenexponierte Personen der Kategorie A beträgt der Grenzwert das 500/3 fache des Grenzwertes der Jahresaktivitätszufuhr, also  $12 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $27 \cdot 10^{-3}$  Ci pro Jahr. Daraus ergibt sich, daß die Tritiumkonzentration im Kontrollbereich den Wert von  $5 \cdot 10^{-6}$  Ci/m<sup>3</sup> in der Atemluft nicht übersteigen darf (bei einem gesamten Atemluftvolumen von 2400 m<sup>3</sup> während der jährlichen Arbeitszeit).

Die Grenzwerte der Flächenkontamination für Arbeitsplätze und die Außenseite der Schutzkleidung im Kontrollbereich betragen für Tritium  $10^{-7}$  Ci auf einer Fläche von 100 cm<sup>2</sup>. Außerhalb des betrieblichen Überwachungsbereiches darf der Grenzwert der Flächenkontamination für Arbeitsgegenstände und für die Wäsche den Wert von  $10^{-11}$  Ci/cm<sup>2</sup> gemittelt über eine Fläche von 100 cm<sup>2</sup> nicht übersteigen.

Die aus Kontrollbereichen abgesaugte Luft darf im Jahresdurchschnitt im Kubikmeter Abluft keine höhere Aktivität als 1/7300 der Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr für Inhalation enthalten. Für Tritium darf somit die Grenzkonzentration von rd.  $10^{-8}$  Ci/m<sup>3</sup> ( $72 \cdot 10^{-6}/7300$ ) in der Abluft nicht überschritten werden.

Aktivität enthaltenes Wasser aus Kontrollbereichen darf nur dann in Abwasserkanäle oder oberirdische Gewässer abgeleitet werden, wenn die Aktivität im Kubikmeter Abwasser im Jahresdurchschnitt das 1,25 fache des Grenzwertes der Jahresaktivitätszufuhr für Ingestion nicht überschreitet. Für Tritium beträgt somit der Grenzwert der Konzentration im Abwasser  $90 \cdot 10^{-6} \text{ Ci/m}^3$ .

Tritium verteilt sich gleichmäßig im Körper, weshalb es im Urin in einfacher Weise nachgewiesen werden kann:  $23 \text{ pCi/ml} = 4,3 \text{ mrem/a}$  (bei Dauerbelastung). Bei einer einmaligen Zufuhr wird durch die Aktivität von  $30 \text{ mCi HTO}$  im Körperwasser eines Menschen eine Ganzkörperdosis von  $5 \text{ rem/a}$  verursacht. Dies bedeutet eine Anfangskonzentration von  $700 \text{ nCi}^3\text{T/ml}$  Körperflüssigkeit (Urin) am ersten Tag nach der Zufuhr. Die einmalige Zufuhr von  $1 \text{ Ci HTO}$  entspricht also rd.  $33 \text{ rem}$ .

Beim Umgang mit Tritium muß - genau so wie bei den anderen Radionukliden - eine unnötige Exposition vermieden und eine unvermeidbare Exposition so klein wie möglich gehalten werden. Um dies zu gewährleisten, wurde eine Apparatur zur sicheren Handhabung von Tritium nach dem Mehrfacheinschlußprinzip gebaut.

## 1.2. Metall-Wasserstoff Systeme

### 1.2.1. Thermodynamik

Die Einlagerung von Wasserstoffmolekülen aus der Gasphase in kondensierte Metalle oder Legierungen erfolgt atomar nach der Reaktionsgleichung



In verdünnter Lösung gilt im Gleichgewicht das Sieverts-Gesetz

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p}{\text{bar}} = \frac{\Delta H_{\text{H}}^{\infty}}{kT} - \frac{\Delta S_{\text{H}}^{\infty \text{nc}}}{k} + \ln \frac{x}{x_s}, \quad (1.2)$$

wobei  $p$  den Wasserstoffdruck,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $x$  die Zahl der H-Atome pro Metallatom  $M$ ,  $x_s$  die nominale Sättigungskonzentration,  $\Delta H_{\text{H}}^{\infty}$  die partielle atomare Lösungsenthalpie,  $\Delta S_{\text{H}}^{\infty \text{nc}}$  den Nichtkonfigurationsanteil (nc) der partiellen molaren Lösungsentropie im verdünnten Zustand ( $\infty$ ) darstellen. Meist gilt dabei  $\Delta S_{\text{H}}^{\infty \text{nc}}/k \approx -7$ .  $\Delta H_{\text{H}}^{\infty} \approx -0,3 \text{ eV/H}$  für Nb (exotherm),  $+0,3 \text{ eV/H}$  für Fe (endotherm).

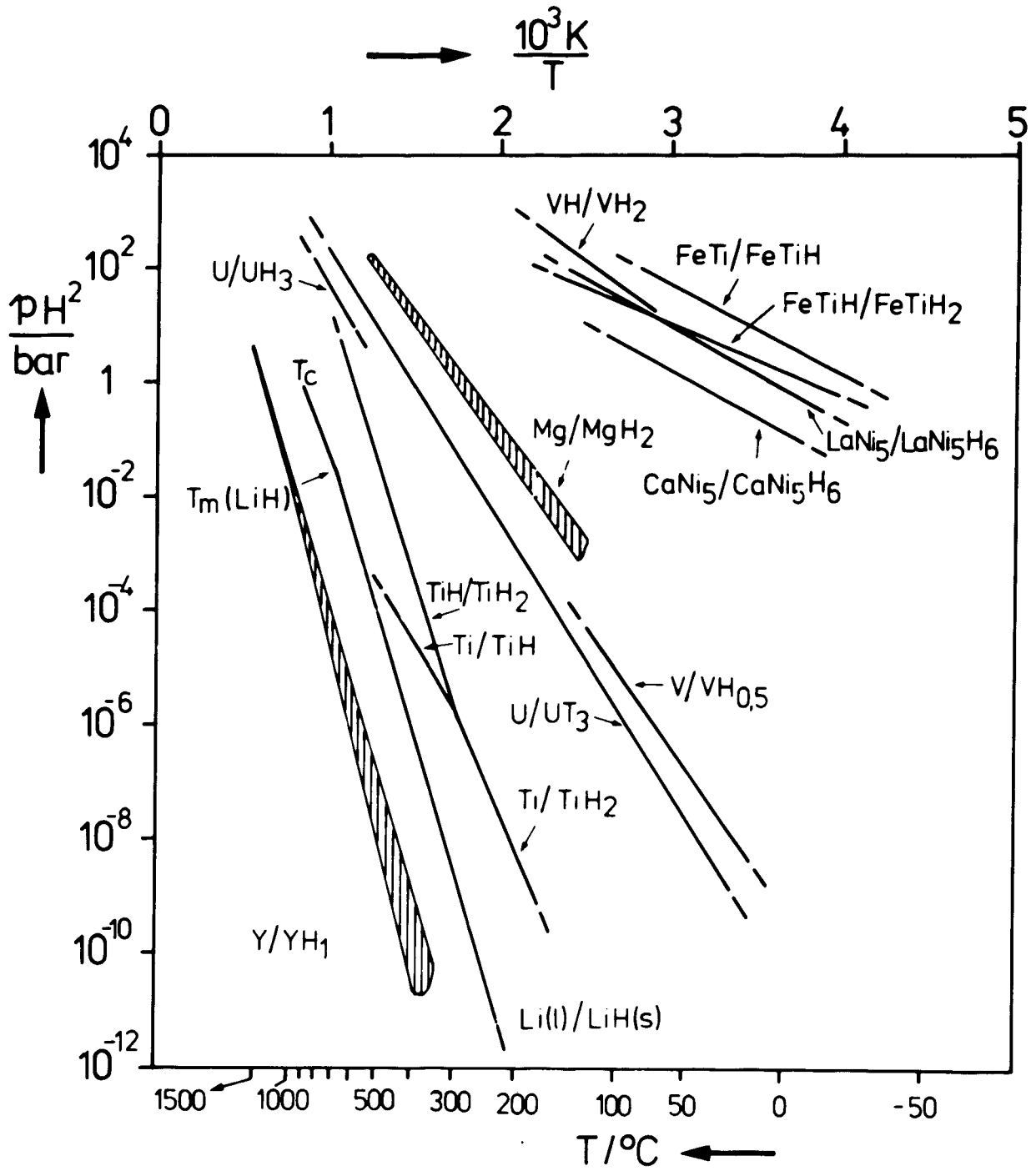
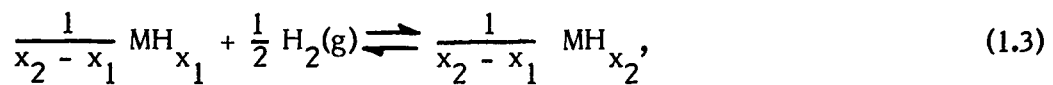


Fig. 1.2: Plateaudrücke verschiedener Metall-Wasserstoff-Systeme

Die Reaktion zwischen zwei koexistierenden kondensierten Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  mit der Gasphase beschreibt die Beziehung



wobei  $x_1$  und  $x_2$  die Wasserstoffkonzentration der koexistierenden Phasen beschreibt. Im Gleichgewicht gilt

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p}{\text{bar}} = \frac{\Delta H(\alpha-\beta)}{kT} - \frac{\Delta S(\alpha-\beta)}{k} \quad (1.4)$$

wobei  $\Delta H(\alpha-\beta)$  die Umwandlungsenthalpie pro H-Atom,  $\Delta S(\alpha-\beta)$  die Umwandlungsentropie pro H-Atom darstellen, wobei  $\Delta H(\alpha-\beta)$  meist temperaturabhängig ist /1.8/ und  $\Delta S$  meist die Größenordnung  $-7 \cdot k$  besitzt.  $\Delta H \approx -0,1$  eV/H für TiFe (exotherm). Gl. (1.4) ergibt, daß endotherme Phasenumwandlungen praktisch nicht von Bedeutung sind, weil sie zu hohe Gasdrucke erfordern würden. Entsprechend der Gibbsschen Phasenregel ist der Druck  $p$  im Gleichgewicht konstant im Koexistenzbereich der beiden kondensierten Phasen ("Plateaudruck"). In Wirklichkeit ergibt sich ein höherer Beladungs- als Entladungsdruck. Diese Hysterese ist bedingt durch die Hemmung der Grenzflächenbewegung im Kristall im Fall inkohärenter Phasenübergänge /1.9/.

Fig. 1.2 zeigt den Verlauf von Gl. (1.4) für einige wichtige Systeme.

Gl. (1.4) stellt eine Form des Phasendiagramms dar, die besonders für technische Anwendungen nützlich ist. Fig. 1.3 und 1.4 zeigen andere Formen des Phasendiagramms, in denen die Phasengrenzlinien und Isobaren von Wasserstoff in Pd und V auf die Temperatur-Konzentrationsebene projiziert sind.

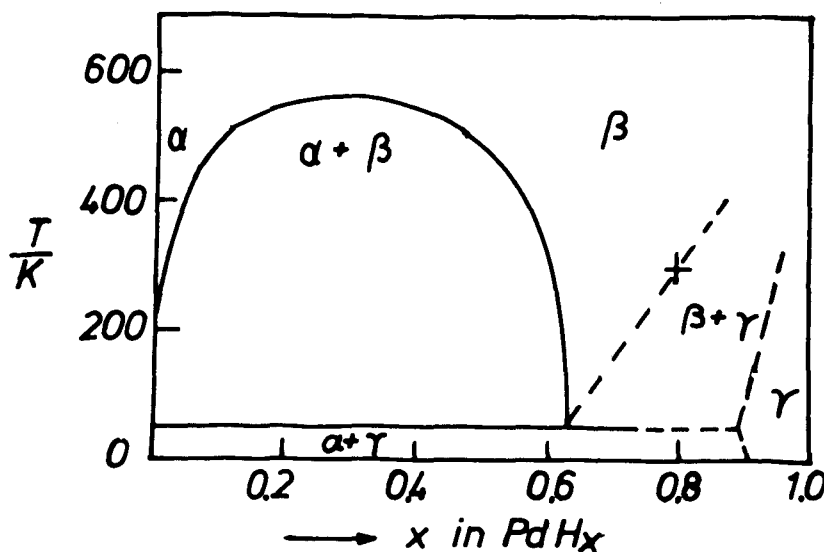


Fig. 1.3:  
Phasendiagramm für PdH<sub>x</sub>

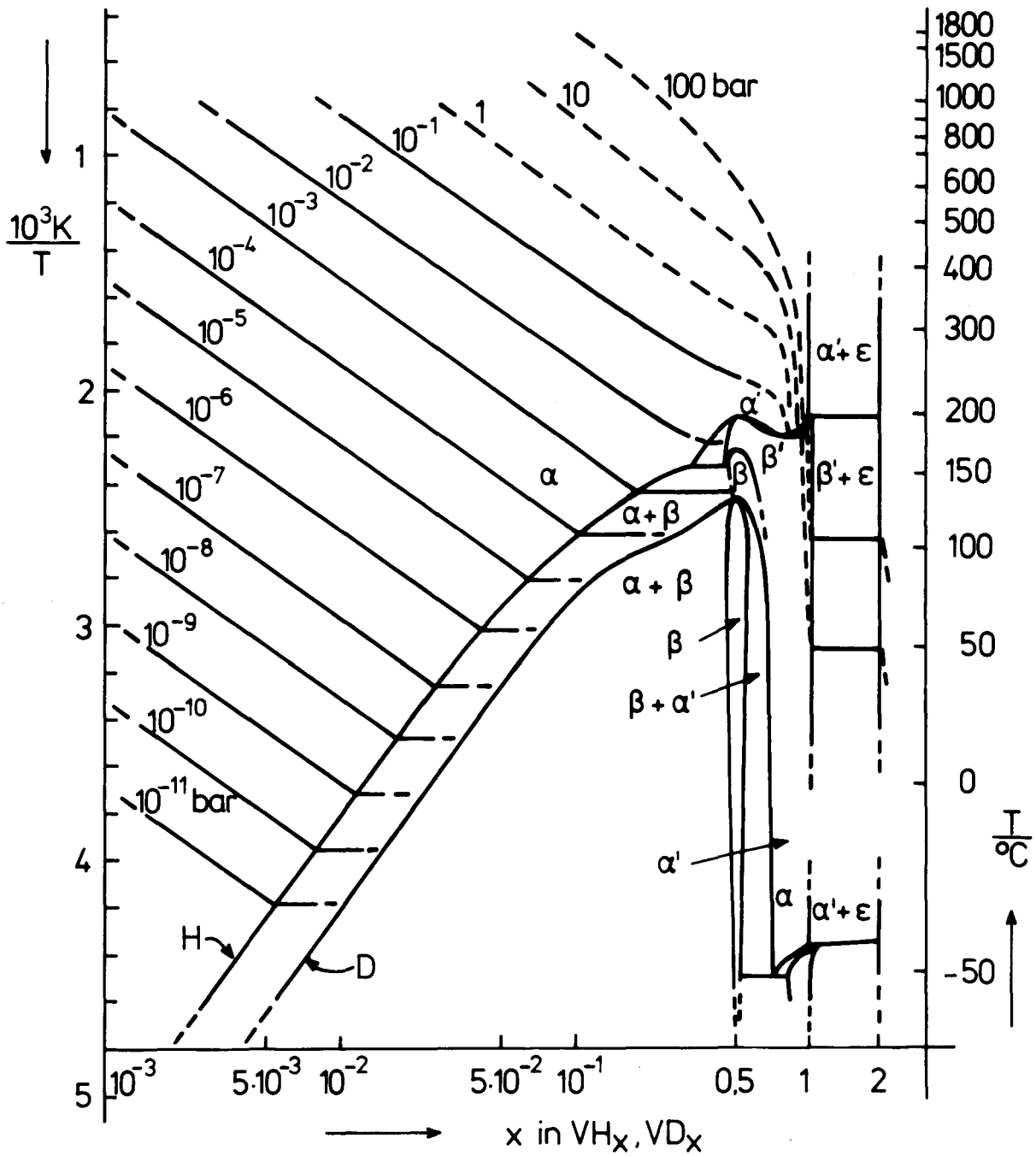


Fig. 1.4: Phasendiagramm für  $VH_x$  und  $VD_x$

### 1.2.2. Strukturen

Wasserstoff lagert sich hauptsächlich atomar auf Zwischengitterplätzen der Wirtskristalle ein. Fig. 1.5 zeigt die wichtigsten Strukturen: Oktaeder- und Tetraederzwischengitterplätze in kfz und krz Kristallstrukturen. In Palladium (kfz) sitzt Wasserstoff auf Oktaederplätzen, in Vanadium (krz) kommt es bei hohen Temperaturen zur ungeordneten Besetzung von Tetraederplätzen, bei tiefen Temperaturen werden bevorzugt Oktaederplätze besetzt.

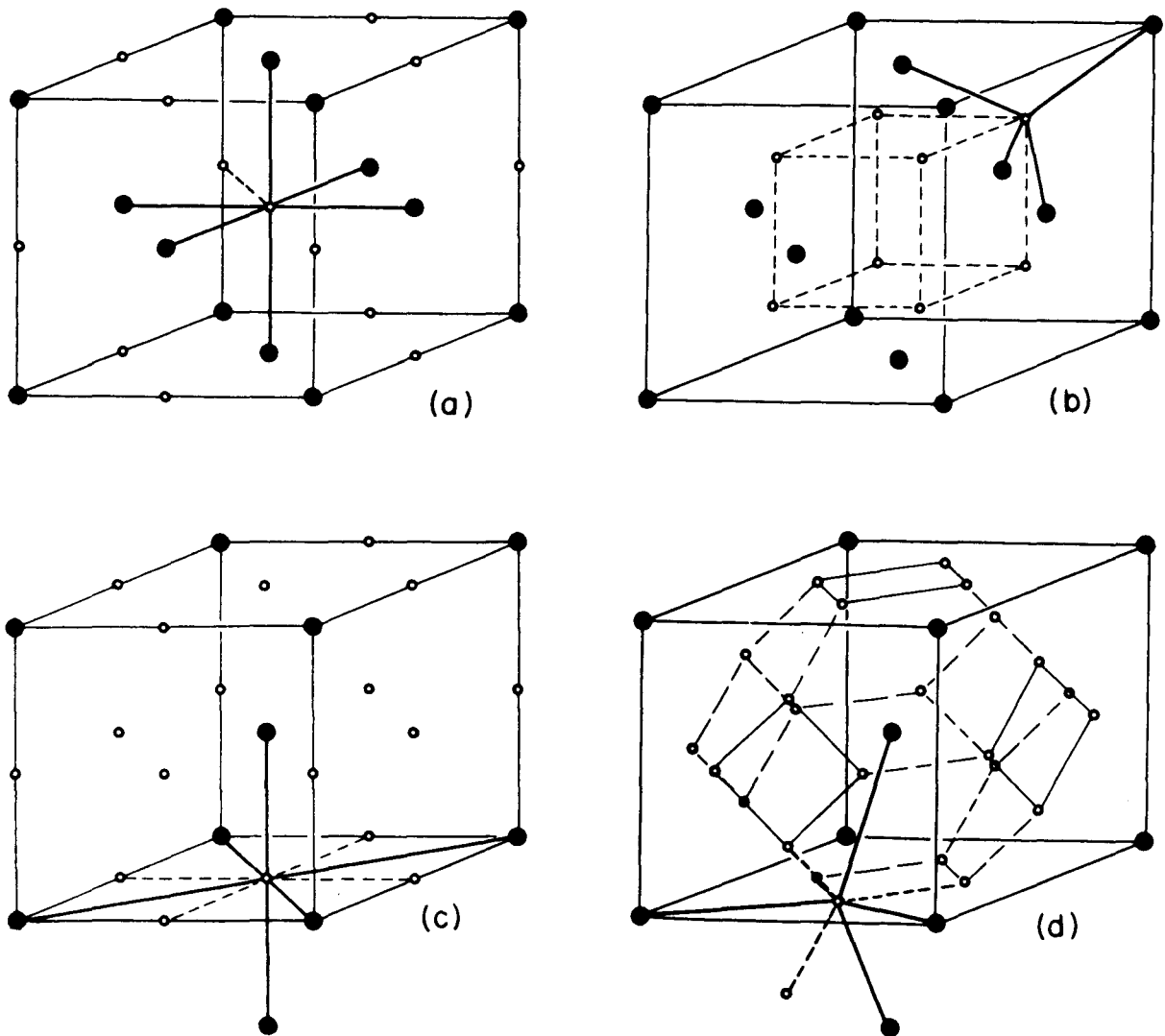


Fig. 1.5: Wichtige Zwischengitterplätze in kubisch flächen- und raumzentrierten Metallen

- a) Oktaederplätze (o) in der kfz Einheitszelle (maximal  $MH_2$ )
- b) Tetraederplätze (o) in der kfz Einheitszelle (maximal  $MH_2$ )
- c) Oktaederplätze (o) in der krz Einheitszelle (maximal  $MH_6$ )
- d) Tetraederplätze (o) in der krz Einheitszelle (maximal  $MH_6$ )



Beim Einbau von Wasserstoff weitet sich das Kristallgitter durch elastische Verzerrungen auf infolge der Abstoßungskräfte zwischen Wasserstoff und den ihn umgebenden Gitteratomen /1.10/. Die entsprechende Volumenänderung beträgt rd. 0,12 Atomvolumina pro H-Atom in nahezu allen Metallen. In Wasserstoffüberstrukturphasen höherer Konzentration findet man relativ geringe Abweichungen von diesem Wert. Diese Abweichungen entstehen infolge der zunehmenden Bedeutung der H-H-Wechselwirkung und infolge der Änderung der elastischen Eigenschaften des Wirtskristalls bei wachsender H-Konzentration.

### 1.2.3. Kinetik

Nähert sich ein Wasserstoffmolekül einer Metalloberfläche, dann fühlt es im Abstand einiger Bohrradien eine anziehende van-der-Waals-Kraft aus, die zu einer schwachen Physisorption des Moleküls an der Oberfläche (Bindungsenergie rd.  $10^{-2}$  eV) führen kann. Aus dieser Lage kann es mit oder ohne Aktivierungsbarriere in einen Bindungszustand übergehen, der meist zu einer Dissoziation des Moleküls führt. Schließlich folgt ein Transfer ins Innere des Kristallgitters, der ebenfalls mit einer thermischen Aktivierung verbunden sein kann, mit anschließender Diffusion im Kristall.

Einlagerung von Wasserstoff in Übergangsmetallen erfolgt reversibel. Die Desorption gelösten Wasserstoffs in Form von  $H_2$ -Molekülen läuft auf umgekehrtem Weg wie die Einlagerung.

Die Ein- oder Auslagerungsrate ist bestimmt durch die Gradienten des chemischen Potentials (treibende Kräfte), die Beweglichkeit und die Reaktionsraten des Wasserstoffs.

Der Diffusionsstrom im Innern des Kristalls ist am leichtesten überschaubar. Die lokale Transportstromdichte  $s$  ist bestimmt durch die Beziehung /1.11/

$$s = - M \cdot \rho \cdot \text{grad } \mu = - M \cdot \rho \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \cdot \text{grad } \rho = - D^* \text{ grad } \rho, \quad (1.5)$$

wobei  $M$  die Mobilität,  $\rho$  die Dichte,  $\mu$  das chemische Potential,  $D^*$  den effektiven Diffusionskoeffizienten darstellen. Die individuelle Sprungrate der H-Atome zwischen benachbarten Zwischengitterplätzen, die Beweglichkeit, wird durch den "Tracer-Diffusionskoeffizienten"  $D$  gekennzeichnet, den Grenzwert von  $D^*$  für ideale Lösungen, für die die Beziehung  $\frac{\partial \mu}{\partial \rho} = kT/\rho$  gilt, aus der  $D = MkT$  folgt.

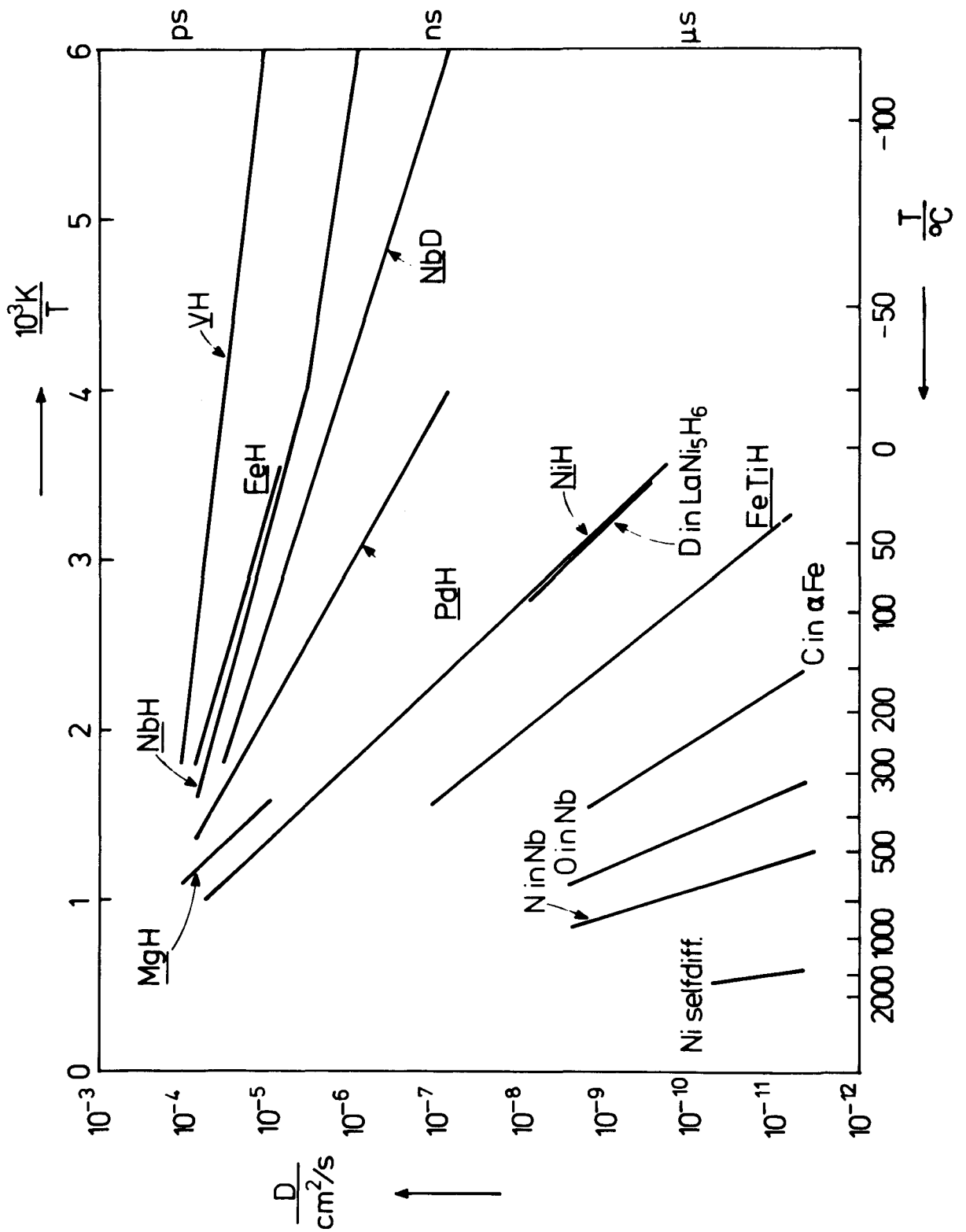


Fig. 1.6: Tracerdiffusionskoeffizient von Wasserstoff in verdünnten Systemen und in Hydriden. Zum Vergleich: Diffusionskoeffizient von C, N, O in Metallen (verdünnt) und Selbstdiffusionskoeffizient von Ni.

Bei höheren Konzentrationen bewirken Wechselwirkungen der H-Atome untereinander meist eine Absenkung von  $D^*$  unter den Wert von  $D$ .

Fig. 1.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Tracerdiffusionskoeffizienten einiger wichtiger Systeme.

Bei folienförmigen Proben mit Schichtdicken im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  und Diffusionskoeffizienten von rd.  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  dauert ein Zufallsweg zwischen den Oberflächen nur rd. eine Sekunde. Unter solchen Bedingungen beherrschen meist die Reaktionen an der Probenoberfläche, vor allem die Dissoziationsrate der Moleküle und die Rekombinationsrate der Atome die Ein- und Auslagerungskinetik. Diese Raten hängen empfindlich von den Oberflächenbedingungen ab. Bei sauberen Metalloberflächen kann im stationären Zustand nahezu jedes auftreffende Molekül dissoziieren und eingelagert werden, falls eine treibende Kraft existiert; bei oxidierten Metalloberflächen wird nahezu jedes auftreffende Molekül wieder in den Gasraum abgegeben. Als pauschale Kenngröße für die katalytische Aktivität der Oberfläche wird der Haftkoeffizient  $S$  verwendet:  $S = (\vec{j}_{\text{H}_2} - \overleftarrow{j}_{\text{H}_2}) / \vec{j}_{\text{H}_2}$ , wobei  $\vec{j}_{\text{H}_2}$  den auf die Oberfläche einfallenden,  $\overleftarrow{j}_{\text{H}_2}$  den die Oberfläche verlassenden Molekülstrom darstellt /1.12/.

Normalerweise ist die Bildung einer Oxidschicht bestimmt durch die konkurrierenden Reaktionen des Sauerstoffs mit Wasserstoff und Metall:



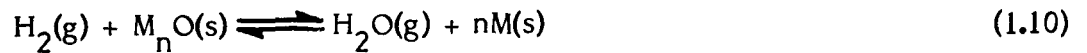
wobei  $n$  einen Stöchiometrieparameter darstellt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G_{\text{I}}^{\circ} = RT \ln (p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} / p_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (1.8)$$

$$\Delta G_{\text{II}}^{\circ} = RT \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad (1.9)$$

wobei  $\Delta G^{\circ}$  den Standardwert der freien Enthalpieänderung darstellt und beim Metalloxid Stöchiometrieabweichungen vernachlässigt sind.

Das thermodynamische Gleichgewicht der Nettoreaktion



ist dann bestimmt durch

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{I}} - \Delta G^\circ_{\text{II}} = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.11)$$

Bei einer bestimmten Temperatur wird das Metall nicht oxidiert, wenn das Verhältnis der Partialdrücke  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  über dem Wert bleibt, der aus Gl. (11) folgt.

Fig. 1.7 zeigt Gl. (11) für einige ausgewählte Metalle. Die Metalle können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- Metalle mit stark negativen Werten von  $\Delta G^\circ_{\text{II}}$ , die auch in sehr reinem Wasserstoffgas vom Restsauerstoff oxidiert werden. Dazu gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle und die Übergangsmetalle im linken Teil des Periodensystems, z.B. La, Mg, Ti, V.
- Metalle mit schwach negativen Werten von  $\Delta G^\circ_{\text{II}}$ , die in reinem Wasserstoff reduziert werden. Dazu gehören die Übergangsmetalle im rechten Teil des Periodensystems, z.B. Fe, Ni, Pd, Cu.

Fig. 1.8 zeigt ein Beispiel für die Auslagerungskinetik in Nb. Unterhalb 400 °C ist die Oberfläche von V durch eine Oxidschicht praktisch für den Durchtritt von Wasserstoff versiegelt. Oberhalb 400 °C löst sich der Sauerstoff im Innern der Probe, die Oberfläche wird im Vakuum oder Reinstwasserstoff katalytisch aktiv. Nach Abkühlung unter 400 °C segregiert der gelöste Sauerstoff wieder an der Oberfläche, so daß die Probe versiegelt wird /1.13/.

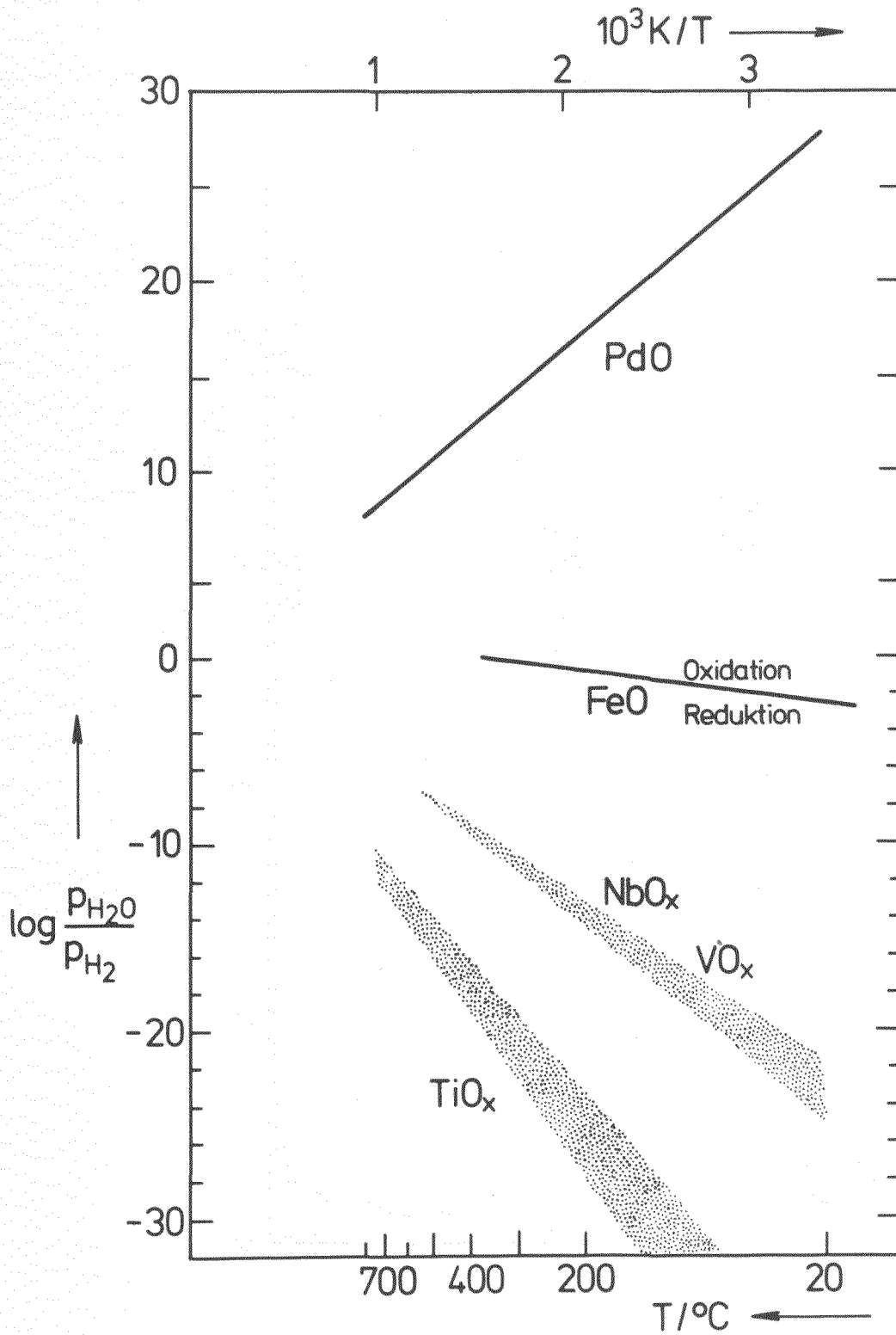


Fig. 1.7: Linien der Koexistenz von Metall und Metalloxid. Oberhalb jeder Linie herrscht Oxidationstendenz, unterhalb Reduktionstendenz für das jeweilige Metall.

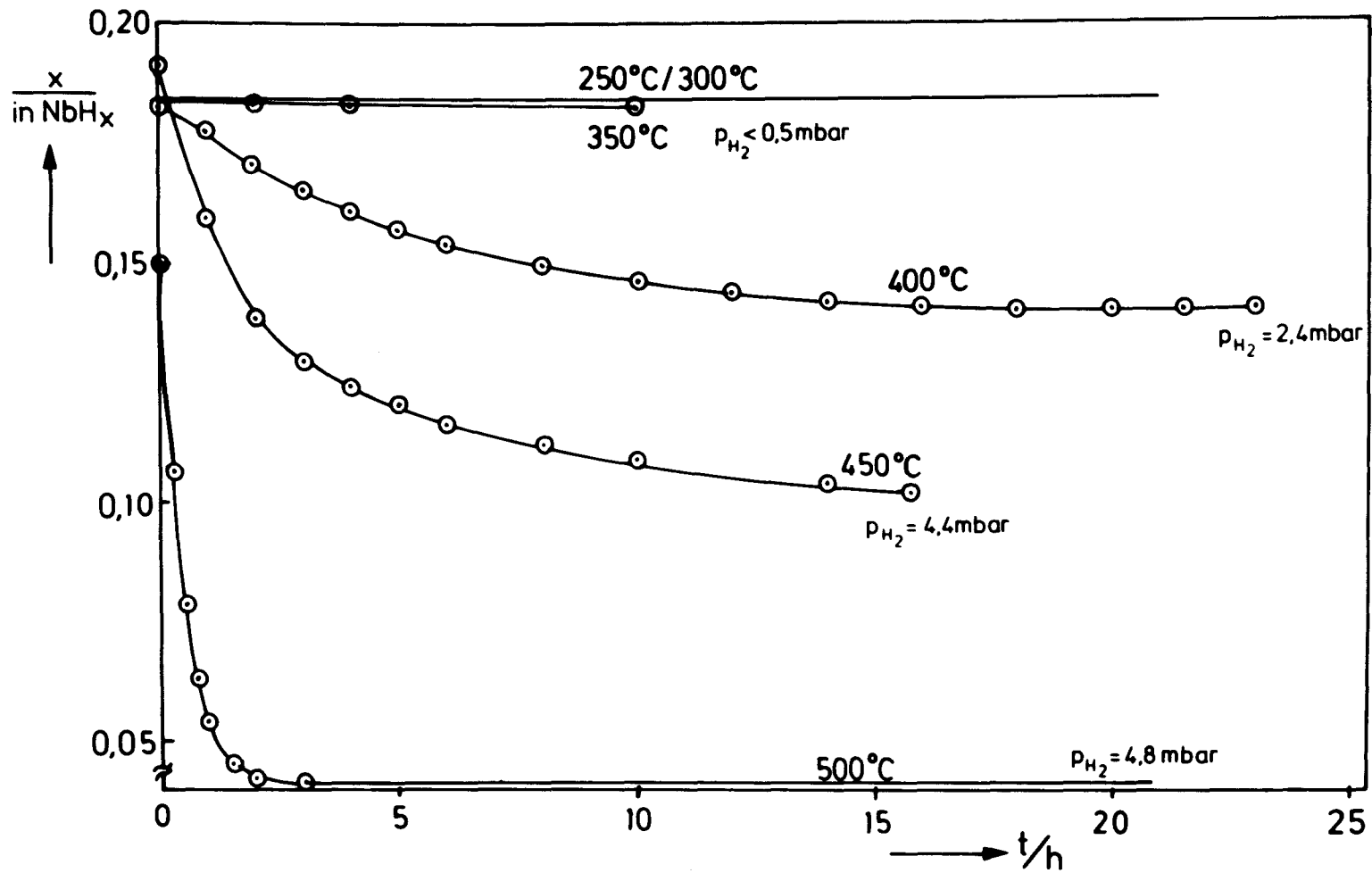


Fig. 1.8: Abnahme der Wasserstoffkonzentration von Niobhydridproben als Funktion der Zeit für verschiedene Entgasungstemperaturen.

#### 1.2.4. Isotopeneffekte

Isotopeneffekte sind Unterschiede im chemischen und physikalischen Verhalten von Elementen infolge unterschiedlicher Masse. Infolge des relativ großen Massenunterschieds der Wasserstoffisotopen H, D und T treten relativ große Isotopeneffekte auf. Sie beruhen im wesentlichen auf der Massenabhängigkeit der Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus der Moleküle und der Schwingungsenergieniveaus der Zwischengitteratome.

Beim Transport von Wasserstoff durch Festkörper können starke Isotopeneffekte auch durch die starke Massenabhängigkeit des quantenmechanischen Tunneleffekts entstehen, der wesentlich zu der hohen Beweglichkeit der Wasserstoffzwischen-gitteratome beitragen kann /1.14/.

Tabelle 1.1 zeigt die wichtigsten Eigenschaften der bekannten Wasserstoffisotope. Auch Myon und Positron wurden aufgenommen, da diese Elementarteilchen sich in Festkörpern wie leichte Wasserstoffisotope verhalten. Wir betrachten hier nur H, D und T. Tabelle 1.2 zeigt die Isotopenabhängigkeit einiger Zustandsgrößen von Wasserstoff und Wasser, die für die Isotopentrennung ausgenutzt werden /1.15/.

Tabelle 1.1: Kenngrößen der Wasserstoffisotope

Teilchen	Positron	Positives Myon	Proton	Deuteron	Triton
Symbol	$e^+$	$\mu^+$	p	d	t
Ruhemasse [kg]	$0.91095 \cdot 10^{-30}$	$1.88356 \cdot 10^{-28}$	$1.67264 \cdot 10^{-27}$	$3.34194 \cdot 10^{-27}$	$5.00622 \cdot 10^{-27}$
Spin	1/2	1/2	1/2	1	1/2
Magnetisches Moment [JT <sup>-1</sup> ]	$9.2849 \cdot 10^{-24}$	$4.4905 \cdot 10^{-26}$	$1.41062 \cdot 10^{-26}$	$4.3306 \cdot 10^{-27}$	$1.5045 \cdot 10^{-26}$
Quadrupol Moment [em <sup>2</sup> ]	0	0	0	$2.77 \cdot 10^{-31}$	0
Halbwertszeit T <sub>1/2</sub> [s]	stabil, zerstrahlt mit e <sup>-1</sup> in 10 <sup>-10</sup> bis 10 <sup>-7</sup> s	$1.523 \cdot 10^{-6}$	stabil	stabil	$3.8978 \cdot 10^8$
Atom	Positronium	Myonium	Protium	Deuterium	Tritium
Symbol	Ps = e <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	Mu = μ <sup>+</sup> + e <sup>+</sup>	${}^1_1\text{H} = p + e^-$	${}^2_1\text{D} \quad {}^2_1\text{H} \quad d + e^-$	${}^3_1\text{T} \quad {}^3_1\text{H} \quad t + e^-$
Masse eines Moles [g]			1.007825	2.014101	3.01605
Häufigkeit [%]			99.9855	0.0145	10 <sup>-17</sup>



Tabelle 1.2: Physikalische Daten der Wasserstoffisotope und von Wasser

		H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	HD	HT	DT
Tripel- punkt	Temperatur/K	13.96	18.73	20.62	16.60	17.62	19.71
	Druck/mbar	71.99	171.45	215.98	123.72	145.99	194.25
Siedepunkt		20.39	23.67	25.04			
krit. Temperatur/K		33.24	38.35	40.44			
krit. Druck/atm.		12.81	16.43	18.26			

		H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	T <sub>2</sub> O
Tripel Punkt: Temperatur/°C		0.01	3.82	4.49

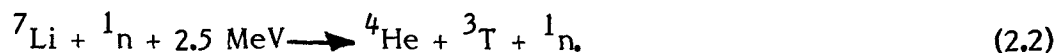
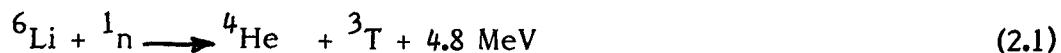
## 2. Tritium-Beladungsapparatur

### 2.1. Verschiedene Methoden der Tritium-Dotierung

Bei der elektrolytischen Beladungsmethode wird die mit Wasserstoff zu beladende Probe in einem Elektrolyten (z.B. HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) negativ gegenüber einer Referenzelektrode gepolt, wobei die angelegten Spannungen 100 mV bis mehrere Volt betragen. Der experimentelle Aufbau ist einfach. Im Prinzip kann durch Einstellen der erforderlichen Spannung die gewünschte Beladung erzielt werden. In der Praxis jedoch dringt ein erheblicher Teil des H<sup>+</sup>-Ionenstromes nach Auftreffen auf die Probe nicht in das Bulkmaterial ein, sondern wird an der Oberfläche adsorbiert und kann über die Reaktion  $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2(\text{Gas})$  verloren gehen.

Ersetzt man sämtliche Protonen in einer Säure durch Tritonen, so können auf analogem Wege tritierte Proben hergestellt werden. Jedoch geht hier der einfache experimentelle Aufbau der elektrolytischen Beladungszelle verloren, da als Nebenreaktion ständig T<sub>2</sub>-Gas erzeugt wird, über der Säure ein Partialdruck von überschwerem Wasserdampf existiert und Vorkehrungen getroffen werden müssen, eine Kontamination der Umwelt zu verhindern. Außerdem können erhebliche Strahlenschutzprobleme auftreten: ein Gramm superschweres Wasser (T<sub>2</sub>O) besitzt eine Aktivität von 2580 Ci!

In Kernreaktoren kann durch den Beschuss geeigneter Materialien mit Neutronen Tritium gebrütet werden, so zum Beispiel bei Verwendung von Li entsprechend den Gleichungen



Der Wirkungsquerschnitt dieser Reaktionen hängt von der Neutronenenergie ab.

Bei Kenntnis des Neutronenflusses, der Neutronenenergie und des Wirkungsquerschnittes können Proben, für die eine (n,T)-Reaktion bekannt ist, homogen mit der gewünschten Tritiumaktivität beladen werden. Durch die notwendige Neutronenbestrahlung kann eine Schädigung des Wirtsgitters nicht ausgeschlossen werden.

Die Probe selbst wird meist durch unerwünschte Kernreaktionen zusätzlich aktiviert, wodurch die Handhabung nach dem Ausbau aus dem Reaktor erschwert wird.

Durch  $(p,T)$ ,  $(\alpha,T)$  und analoge Kernreaktionen können verschiedene Materialien mit Tritium beladen werden. Bestrahlt man z.B. Cu mit He-Kernen der Energie von ca. 100 MeV, so werden Tritiumkerne mit hoher kinetischer Energie erzeugt, die das Cu verlassen können und erst in dem Material gestoppt werden, das mit Tritium dotiert werden soll. Dadurch können beliebige Materialien mit Tritium dotiert werden. Durch die  $(p,T)$ ,  $(\alpha,T)$  Reaktionen entsteht ebenfalls eine Schädigung des Gitters.

Am häufigsten werden Metalltritide durch Tritiumeinlagerung aus der Gasphase erzeugt. Für eine definierte Dotierung ist die Kenntnis der Phasendiagramme notwendig, d.h. des Zusammenhanges zwischen Druck ( $p$ ), Konzentration ( $x$ ) und Temperatur ( $T$ ), ( $p,x,T$  - Kurven). Gegenüber konventionellen Gasbeladungsapparaturen muß bei Tritium ein besonders sicherer Einschluß gewährleistet sein (Strahlenschutz). Die Aktivität von  $100\text{ cm}^3$  Tritiumgas von 1 bar bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt z.B. rd. 233 Ci. Das laufend entstehende Helium muß regelmäßig entfernt werden können, um systematische Fehler bei der Druckmessung und andere Nebeneffekte des Heliums zu verhindern. Dies erfordert spezielle Apparaturen, die im folgenden besprochen werden.

## 2.2. Gasbeladungsapparatur

Figur 2.1 zeigt einen Blick von vorne auf die Ganzmetall-Apparatur, die in einer Plexiglashaube steht. Durch die beiden Klappen auf der Vorderseite können die UHV-Ventile manuell bedient werden. Dabei ist die Verwendung von Drehmomentengriffen empfehlenswert. Die beiden größeren Behälter links unten in der Plexiglasbox sind die 1000 Ci bzw. 100 Ci Urantritidspeicher. Zwischen den Klappen ist die Probenpräparationskammer zu erkennen. Auf der Plexiglasbox stehen die beiden Tritiummonitore, die den Tritiumgehalt der Luft im Absaugkanal und außerhalb der Box messen. Unter der Box ist eine Adsorptionspumpe mit Heizbandage zu sehen, in der eventuell in die äußeren Leitungen gedruckenes Tritium gegettert werden kann. Rechts vor dem Tisch steht ein Turbomolekularpumpstand, mit dem Hochvakuum in der Beladungszelle nach Einbau einer neuen Probe erzielt wird. Am Pumpstand ist ferner ein Quadrupol-Massenspektrometer angeflanscht. Durch An-

schluß an einen Speicheroszillographen erhält man ein visuelles Bild der Häufigkeitsverteilung der abgepumpten Gaskomponenten. Rechts oben in Figur 2.1 sind die Netzgeräte für das Quadrupol und für die Baratron-Kapazitätsmanometer zu sehen.

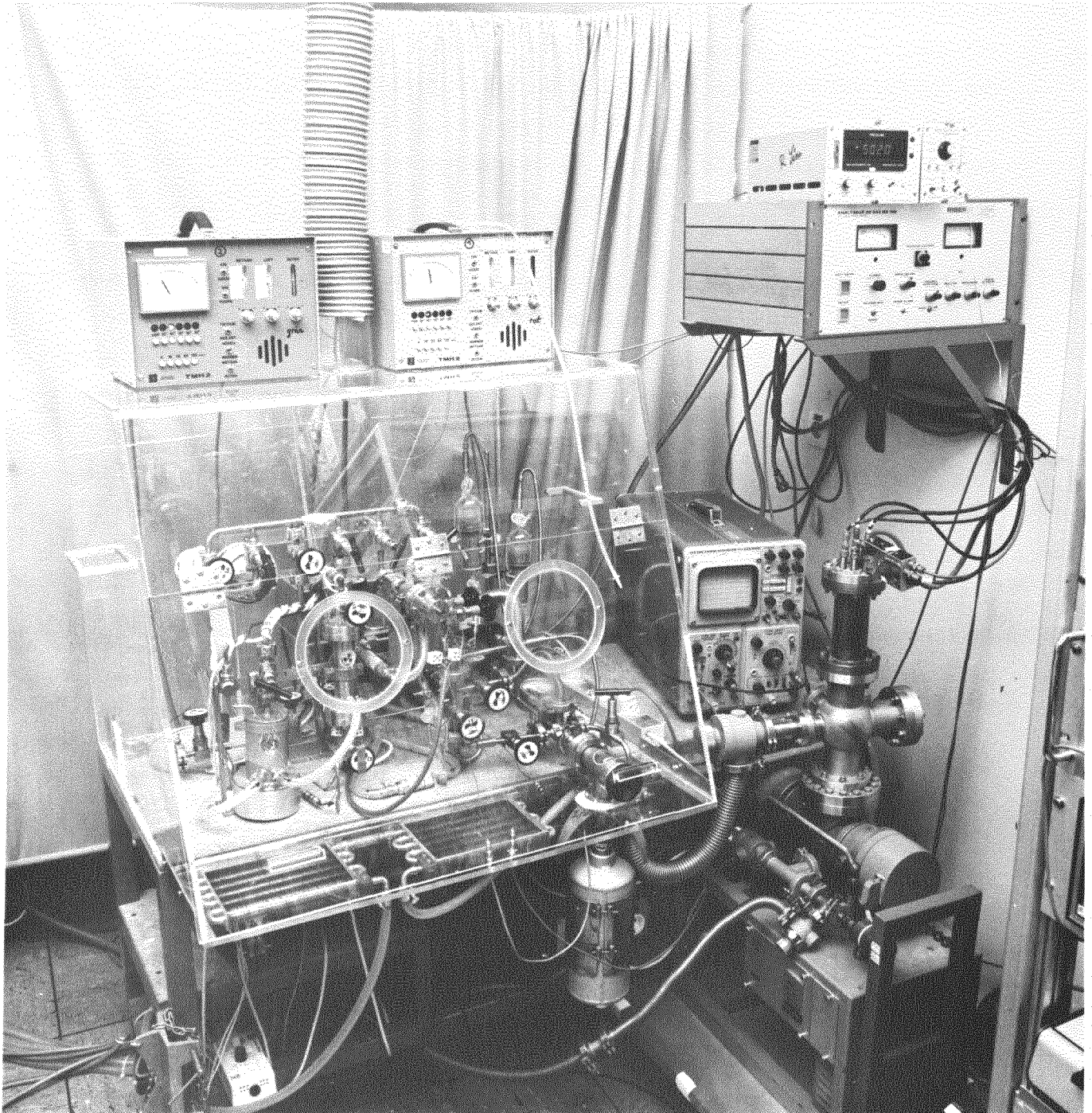


Fig. 2.1: Frontansicht der Beladungs- und Entgasungsapparatur für Tritium.

### 2.2.1. Tritiumeinschlußtechnik

Um die Permeation des Tritiums in die Biosphäre zu vermeiden, wird für die sichere Handhabung von Tritium das Prinzip der Mehrfacheinschlußtechnik verfolgt. Tritium wird durch mehrere, einander umgebende Volumina eingeschlossen, wodurch eventuell durch Behälterwände dringendes Tritium in einem äußeren Volumen aufgefangen wird. Diese Mehrfacheinschlußtechnik wird vor allem bei den Urantritidspeichern und der Beladungszelle verwendet, da hierbei die Innenwände aufgeheizt werden, wodurch sich die Permeationsgefahr erhöht. Zusätzlich befindet sich die gesamte Beladungsapparatur in einer Plexiglasbox, deren Luft dauernd durch einen Ventilator abgesaugt wird. Hierdurch wird eventuell aus der Apparatur entweichendes Tritium von den Experimentatoren ferngehalten.

Fig. 2.2 zeigt einen schematischen Überblick der Apparatur. Die wesentlichen Teile sind:

- (1) Probenkammer
- (2a) 100 Ci Urantritidspeicher
- (2b) 1000 Ci Urantritidspeicher
- (3a)(3b) Kapazitätsmanometer
- (4) Ausgleichsvolumen
- (5)(6) Ionengetterpumpen
- (7a) Turbomolekularpumpe
- (7b) Vorpumpe
- (8) Adsorptionspumpe
- (9) H<sub>2</sub>-, D<sub>2</sub>- und He-Flaschen
- (10) Argon-Flasche
- (11) Molekularsieb- bzw. Silicagel-Flaschen
- (12) Rohröfen mit CuO-Füllung
- (13) primärer und sekundärer Wasserkühlkreislauf
- (14) Durchflußwächter
- (15) Waschflasche
- (V1-V28) UHV-Ventile

Diese Apparatur ist eine ultrahochvakuumdichte Ganzmetallkonstruktion mit eingeschweißten Faltenbalgventilen.

Zur Zeit wird eine weitere 100 Ci Tritium Apparatur für Widerstandsmessungen montiert, bei der die einzelnen Komponenten durch geeignete CF-16 und Cajon-Verschraubungen verbunden sind, um ein leichtes Auswechseln zu ermöglichen.

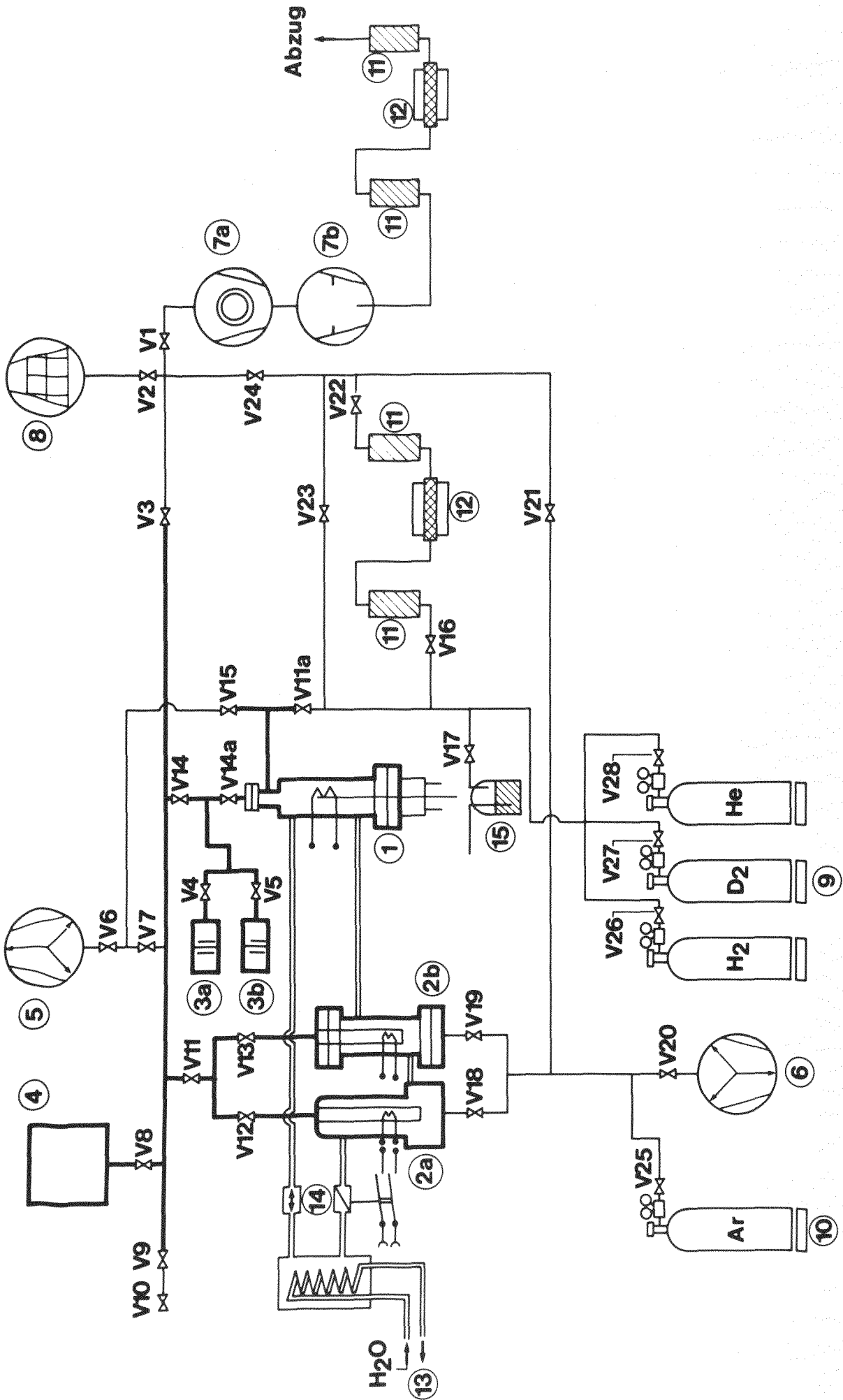


Fig. 2.2: Schematische Anordnung der Beladungs- und Entgasungsapparatur für Tritium

### 2.2.2. 100 Ci Urantritid-Speicher

Tritium wird entweder in Druckflaschen als Gas oder in Metallen als Metalltritid gespeichert.

Bei Verwendung von Gasflaschen steht das Tritium ( $T_2$ ) sofort zur Verfügung, muß jedoch, wenn das Rest- $T_2$ -Gas aus dem Probenvolumen entfernt werden soll, abgepumpt und mittels Kompressor wieder in eine Flasche zurückgepreßt werden.

Bei Verwendung von Metalltritidspeichern bewirkt Hochheizen der Legierung die Freisetzung des Tritiums aus dem Metall auch gegenüber hohem Druck. Beim Abkühlen wird das  $T_2$ -Gas von dem Speichermaterial wieder bis zu niedrigen Partialdrücken (bei Uran bei Raumtemperatur  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar) absorbiert. Hiermit funktioniert ein guter Metalltritidspeicher je nach eingestellter Temperatur als reversibler Tritiumgetter. Der Speicher kann durch Aufheizen bei verhältnismäßig hohem Druck praktisch vollständig entleert werden. Dies erkennt man am Phasendiagramm von Uranhydrid in Fig. 2.3. In manchen Fällen wird auch Ti /Kanada/ oder Zr /TFTR/ als reversibles Tritiumgettermaterial benutzt.

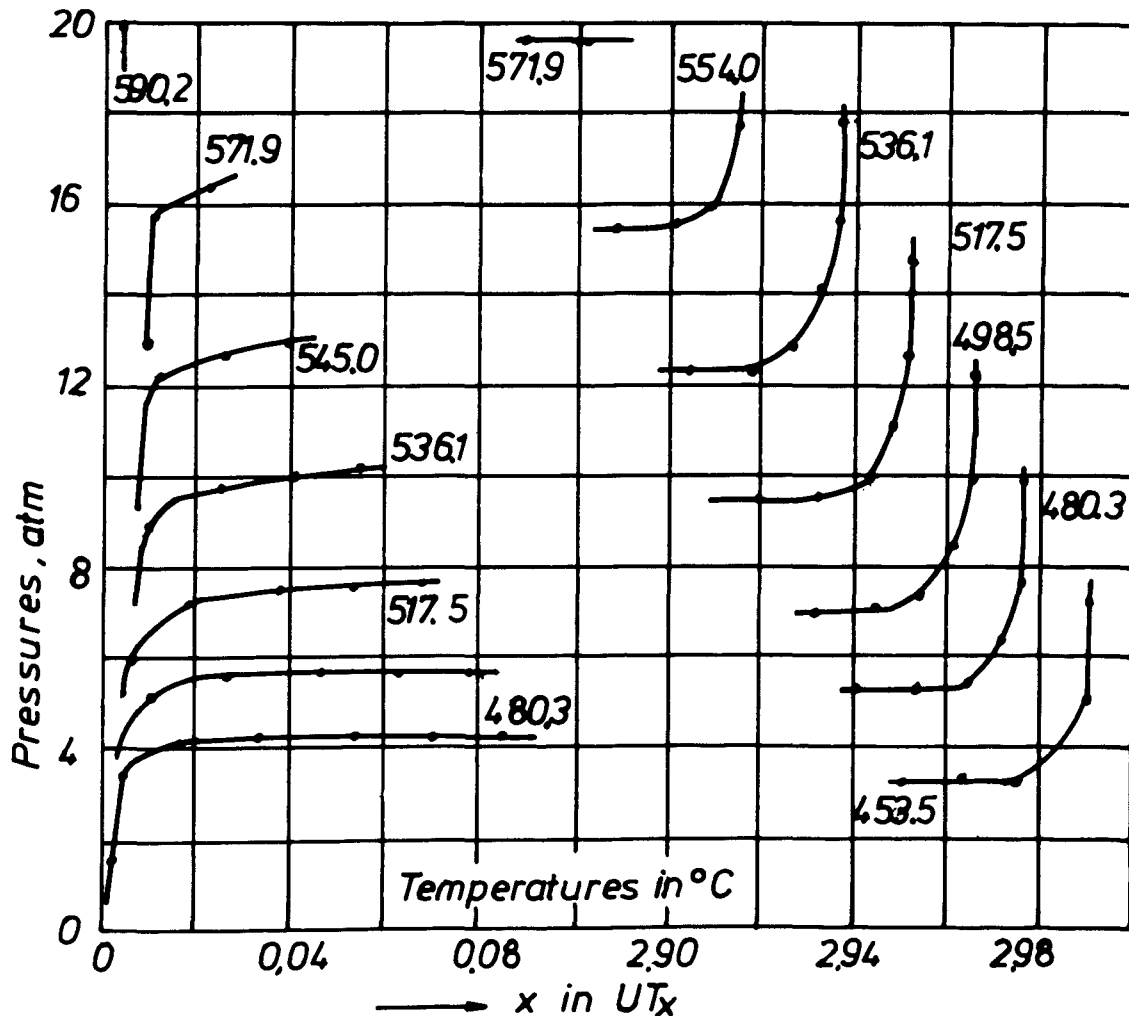


Fig. 2.3: (p,x)-Isothermen des Systems U-T /2.1/.

Im 100 Ci-Speicher wird Tritium in Uran als Metalltritid gespeichert. Einen Querschnitt durch den Behälter zeigt Figur 2.4. Das Mehrfacheinschlußprinzip ist realisiert, indem das Urantritidpulver (7) im innersten Zylinder von zwei weiteren, voneinander getrennten Volumina umgeben ist, von denen das mittlere (11) mit Argon gefüllt ist, und das äußere (5) von Wasser durchströmt wird. Durch die auf Stenan (6) aufgewickelte Molybdändrahtheizung kann das Urantritid so weit erhitzt werden, daß ein Großteil des Tritiums aus dem Uranpulver in die Gasphase getrieben wird. Hierbei wird die innerste VA-Wand ebenfalls erwärmt, womit die Permeation des Tritiums in das Volumen (11) erleichtert wird. Im Volumen (11) befindet sich Argon von ca. 500 mbar zur besseren Wärmekopplung des Ofens an die innerste VA-Wand. Dieses Argon Gas wird etwa halbjährlich regeneriert, wobei bisher kein Tritium im Volumen (11) nachgewiesen werden konnte. Da rechnerisch die Volumenpermeation zu einem merklichen Tritiumdurchtritt führen würde, muß eine weitere Hemmung vorhanden sein, vermutlich infolge der Oberflächenoxidschichten, die eine schnelle Dissoziation von Molekülen und die Rekombination von Atomen behindern. Diese Hemmung katalytischer Oberflächenreaktionen führt auch zu einer starken Hemmung der Permeation.

Das untere Ventil (2) dient zum Einlassen bzw. Abpumpen des Argon-Gases, das obere zum Absperren des Urantritidraumes.

Um den Transport von feinsten Uran-Körnern in die Anlage oder in die Nupro-Ventilsitze zu vermeiden, wurde das Quarzrohr mit Quarz- und VA-Wolle verstopft. Günstig ist es, zusätzlich noch VA- oder Cu-Filter (1 - 2  $\mu$  Porengröße) zu verwenden.

Die Stromdurchführungen für die Heizung sind vor Bruch z.B. infolge Schlageinwirkung durch eine aufgesetzte Kappe geschützt.

Der obere CF 35 Flansch (3) ist doppelschneidig ausgeführt, um die Tritium-Leckrate auch bei hohen Drücken möglichst klein zu halten.

Beim Hochheizen wird auch  $^3\text{He}$  freigesetzt, das beim Abkühlen die Rückdiffusion des Tritiumgases infolge der Ausbildung eines He-Gasstaues oberhalb des Uran-Pulvers vermindern kann. Deshalb ist es zweckmäßig, den Speicher etwa alle 2 Wochen hochzuheizen, und nach Wiederaufnahme des Tritiums in der Quelle das  $^3\text{He}$ -Gas in die Ionengetterpumpe ((5) in Figur 4.3) zu leiten. Der He-Rückstau



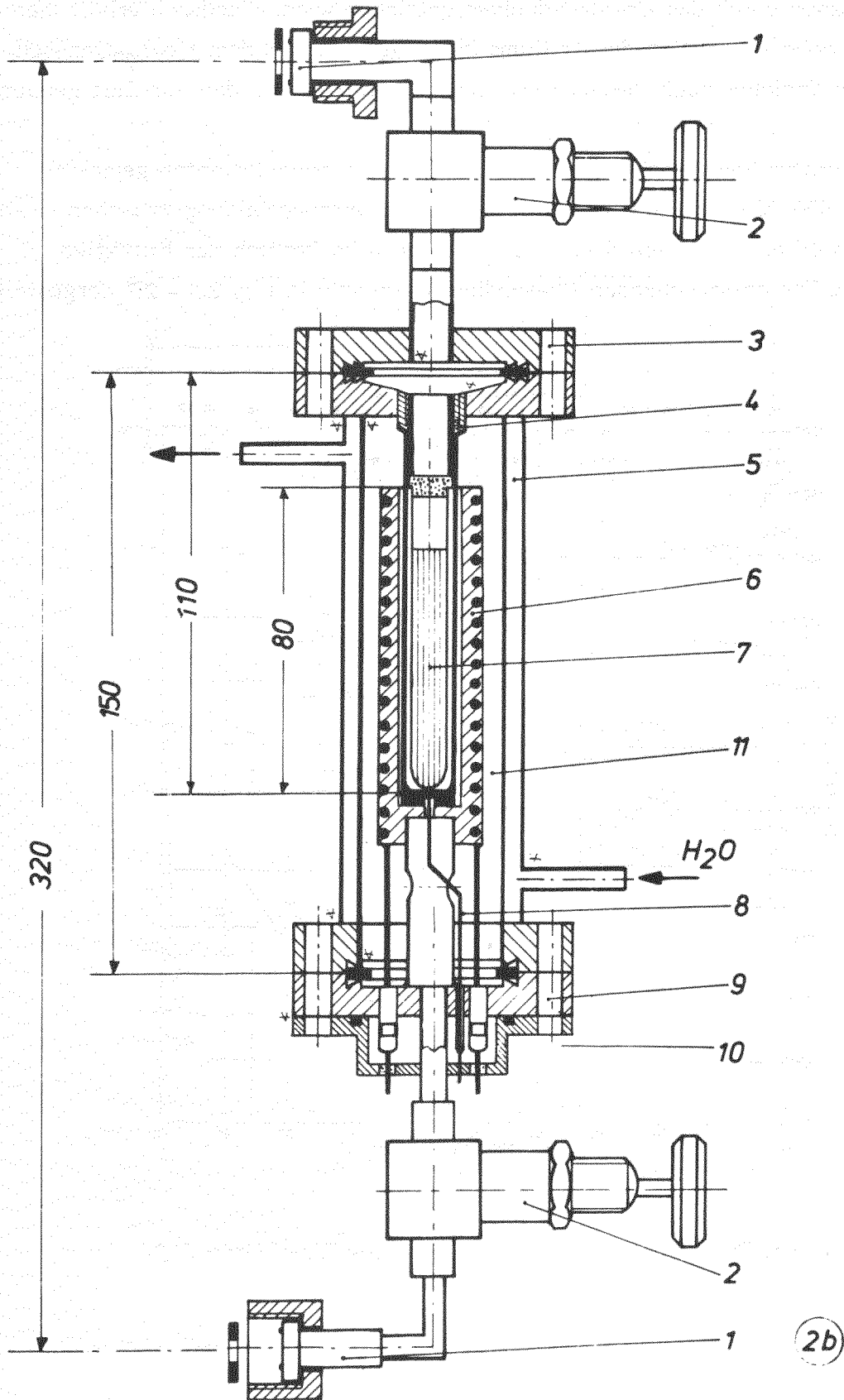


Fig. 2.4: Querschnitt durch den 100 Ci Urantritidspeicher

2b

kann ferner vermieden werden, indem das Tritium-Helium-Gemisch mittels einer Umwälzpumpe durch das Urantritidpulver getrieben wird. Hierdurch erhält man eine sehr hohe Absorption des Tritiums im Uranpulver aus dem He-T<sub>2</sub>-Gemisch. Zwei neue Speicher nach diesem Durchströmungsprinzip werden zur Zeit gebaut.

Die Temperatur beim Hochheizen wird von Mantelthermoelementen gemessen. Sie sollte 600 °C nicht überschreiten, um eine Legierungsbildung zwischen Uran und Edelstahl mit niedrigen Schmelztemperaturen im Bereich der Eutektika zu vermeiden. Die entsprechenden Phasendiagramme sind in Fig. 2.5 - 2.7 dargestellt.

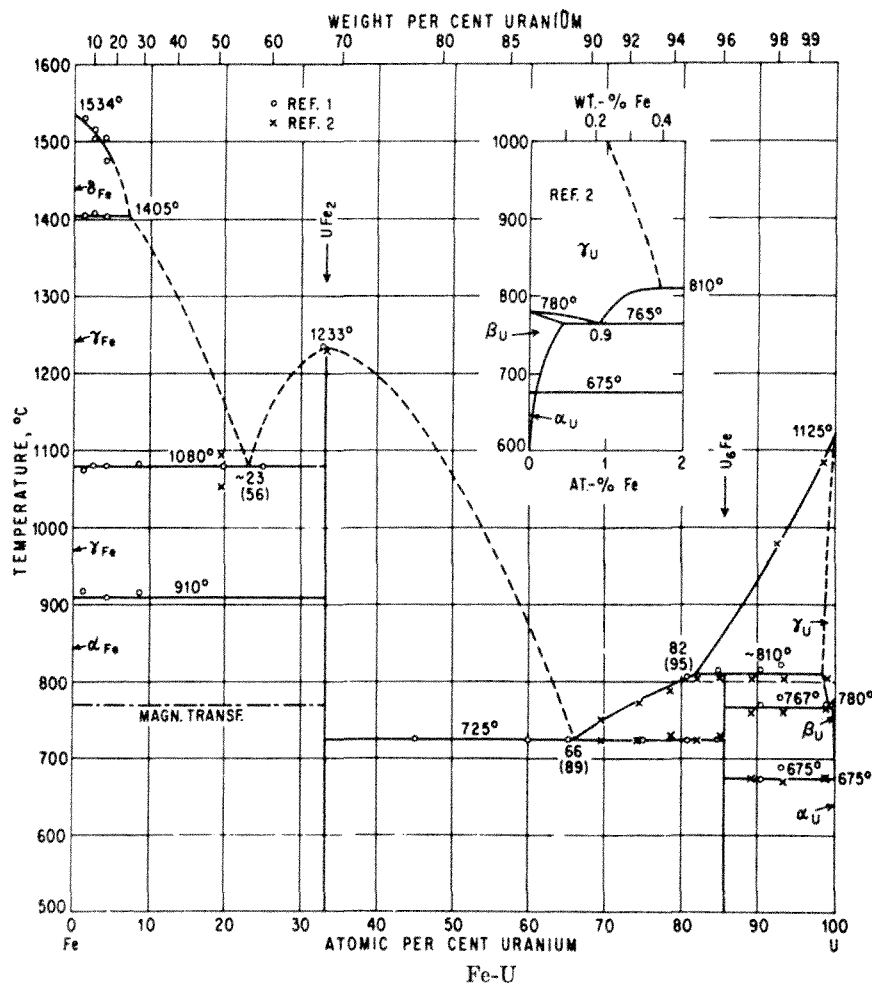


Fig. 2.5: Phasendiagramm für die Legierung Eisen-Uran /2.2/

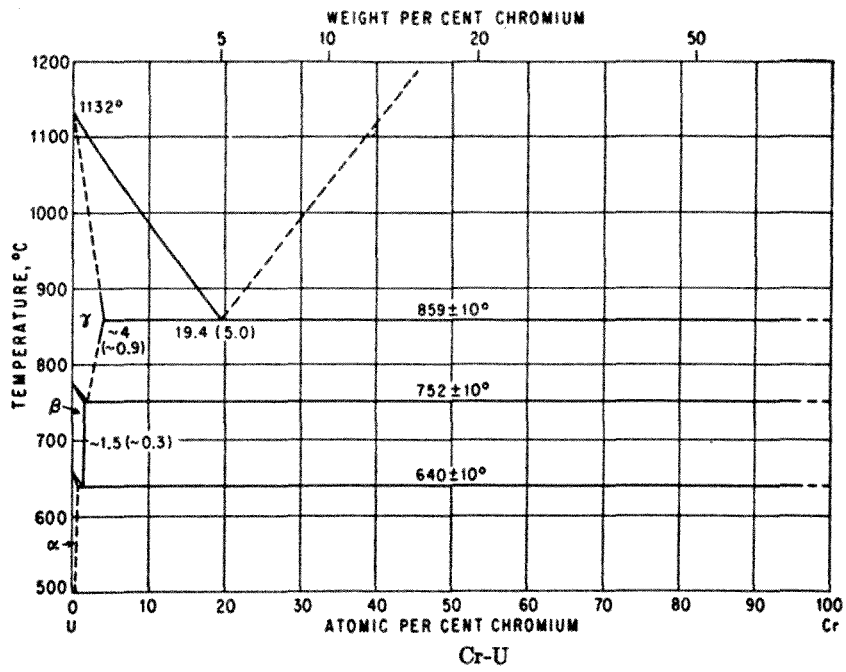


Fig. 2.6: Phasendiagramm für die Legierung Chrom-Uran /2.2/

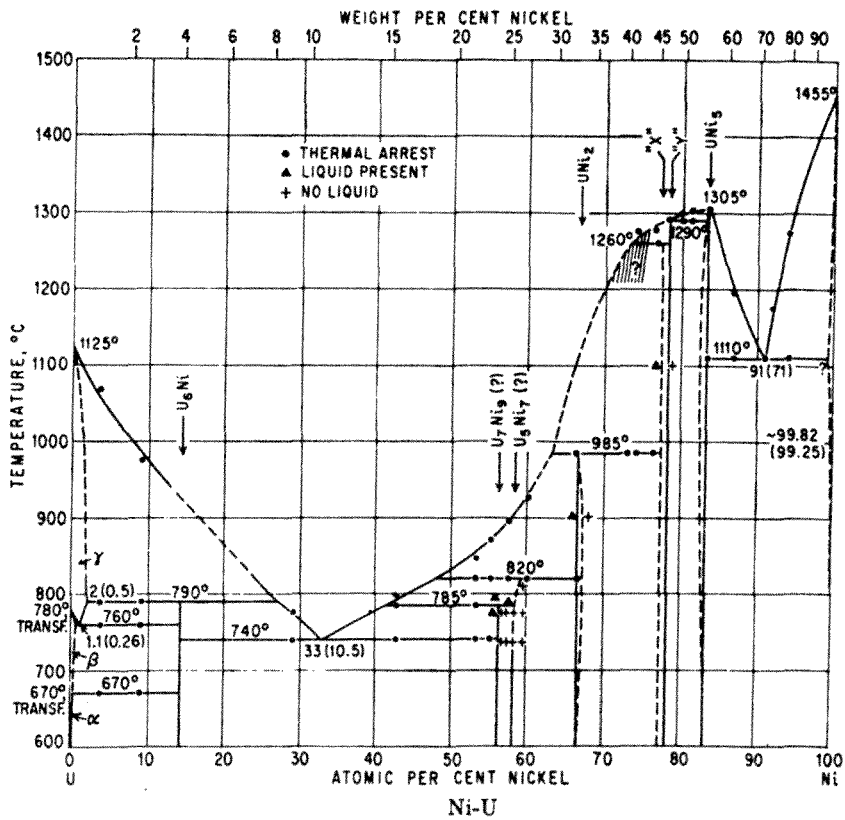


Fig. 2.7: Phasendiagramm für die Legierung Nickel-Uran /2.2/.

Der Speicher bzw. die Rohrleitungen wurden im wesentlichen aus Stahl des Typs 1.4541 bzw. 1.4301 gebaut, der dem in den USA zum Einschließen von Tritium meistverwendetem Edelstahl 1.4404 (amerikanische Norm SS316L) sehr ähnlich ist.

### 2.2.3. 1000 Ci Urantritid-Speicher

Die  $10^3$  Ci Urantritid-Quelle wurde von der Fa. NUKEM erworben. Die wesentlichen konstruktiven Merkmale sind dieselben wie bei der 100 Ci Quelle, nämlich mit Argon gefüllter Zwischenraum und Wasserkühlung des Außenmantels.

### 2.2.4. Beladungszelle

In der Beladungszelle (siehe Figur 2.8) erfolgt die Dotierung der verschiedenen Proben mit Tritium. Um das Tritium durch kalte Wände einzuschließen und so die Permeation zu erniedrigen, wurde eine Heizung entwickelt, die sich vollständig im Gasraum befindet. Sie besteht aus einem auf einem Quarzrohr (4) bifilar aufgewickelten Molybdän-Draht (5). Die Probe befindet sich während des Be- oder Entgasens im Inneren des Quarzrohres in einem isothermen Bereich. Die Innenwände der Beladungszelle werden durch das Wasser (6) des Primärkreislaufes gekühlt. Durch diese Bauweise ist das Tritium wiederum von einem getrennten, mit Wasser durchflossenen Volumen umgeben. Das Wasser zirkuliert in einem geschlossenen Kreislauf und wird halbjährlich ausgewechselt und auf seinen Tritiumgehalt untersucht. Maximale Tritiumkonzentrationen von ca. 10 nCi/ml wurden bisher nachgewiesen.

Die Keramikstromdurchführungen (8) sind durch eine Kappe vor Bruch geschützt.

Die Temperatur des Ofens wird mittels Mantelthermoelementen geregelt und gemessen. Der Quarzofen und die Thermoelemente sind fest am CF 35 Flansch montiert.

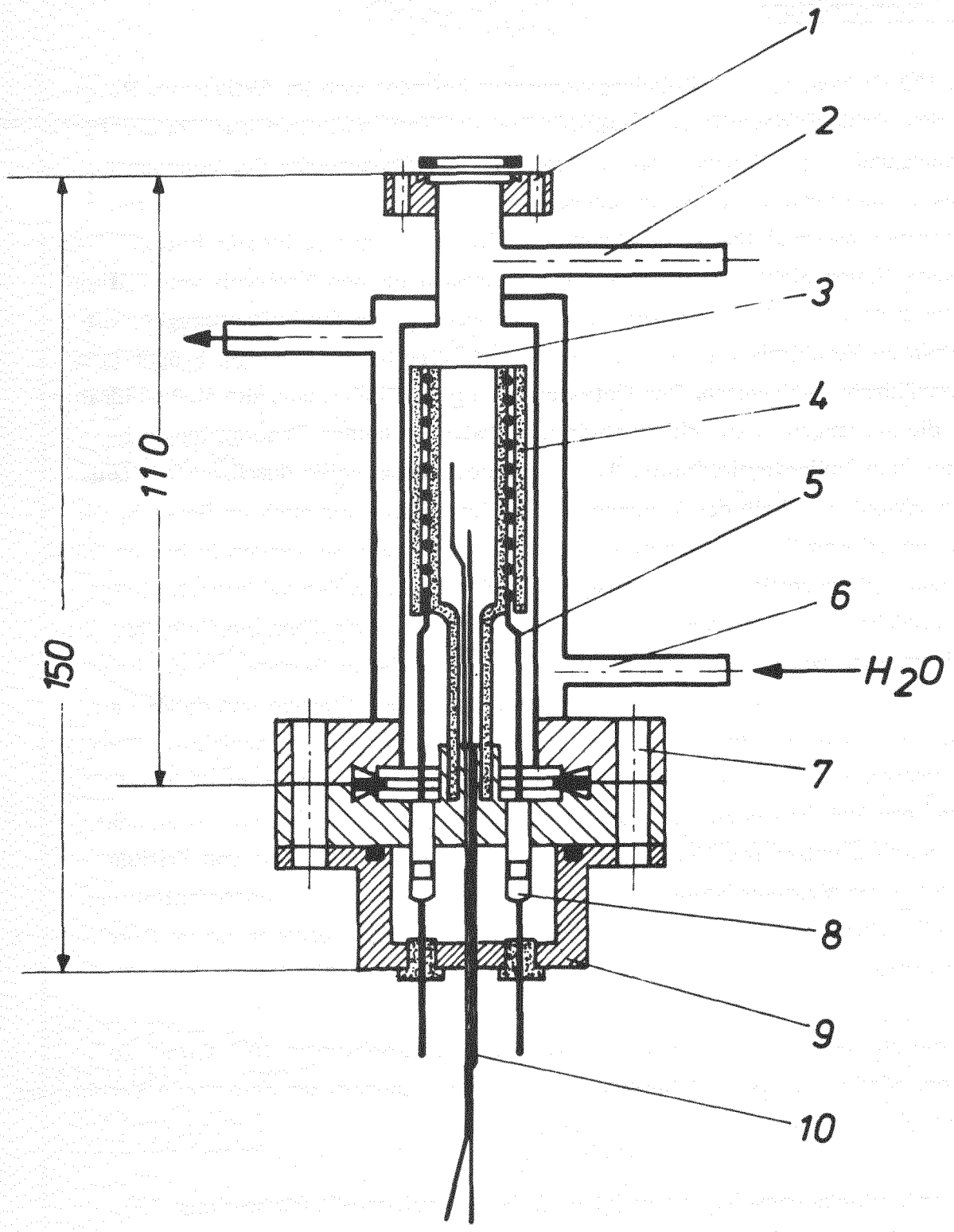


Fig. 2.8: Querschnitt durch die Beladungszelle

### 2.3. Laborausrüstung

Die 100 Ci bzw. 1000 Ci Beladungsapparatur befindet sich im Aktivtrakt, Raum 91, des Altbaues des IFF. Zur Überwachung der Tritiumkonzentration in der Plexiglasbox und in der Raumluft werden zwei Tritiummonitore der Fa. Münchener Apparatebau verwendet. Da die Energie der beim Tritium-Zerfall emittierten Elektronen maximal 18,6 keV beträgt, und Elektronen mit so kleiner Energie auch dünnste Folien nicht durchdringen können, müssen für den Nachweis von Tritium in der Luft fensterlose Monitore verwendet werden, die die Luft ansaugen, mit Methan im Verhältnis 1 : 2 mischen und die  $\beta^-$ -Elektronen in einem Proportionalitätszählrohr nachweisen. Der Detektor besitzt 2 Zählsysteme, die Meßzähldrähte und die sie umgebenden Schirmzähldrähte. Zwischen beiden Drahtsystemen befinden sich Nullpotentialdrähte. Wird nun eine Ladungswolke durch ein  $\beta^-$ -Teilchen sowohl innerhalb des Volumens der Meßzähldrähte als auch im Bereich, der von den Schirmzähldrähten gesehen wird, nachgewiesen, so werden in beiden Zählsystemen gleichzeitige Impulse ausgelöst und von der Antikoinzidenzschaltung unterdrückt. Es werden nur  $\beta^-$ -Teilchen gezählt, die allein über die Meßzähldrähte nachgewiesen werden. Dies ergibt eine tritiumspezifische Messung, da die beim Tritium-Zerfall emittierten  $\beta^-$ -Teilchen eine zu geringe Energie und daher eine zu kurze Reichweite besitzen, um in beiden Zählsystemen gleichzeitig nachgewiesen werden zu können. Die Empfindlichkeit dieser Monitore beträgt ca.  $4 \cdot 10^{-8}$  Ci/m<sup>3</sup> pro Mehrimpuls/Minute. Somit sind bei den Geräten, die einen Nullpunkt von ca. 40 Impulsen pro Minute anzeigen, zum sicheren Nachweis von Tritium mindestens 5 Mehrimpulse pro Minute erforderlich, was einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-7}$  Ci/m<sup>3</sup> entspricht. In der neuen Strahlenschutzverordnung ist im Durchschnitt eine Freisetzung von maximal  $10^{-8}$  Ci/m<sup>3</sup> Tritium in der Abluft erlaubt.

Um die an die Umwelt abgegebene Tritiumkonzentration unter  $10^{-8}$  Ci/m<sup>3</sup> zu halten, wird möglichst viel Luft durch das Labor gepumpt, um eine große Verdünnung eventuell vorhandenen Tritiums zu erreichen.

Die Tritiumbeladungs-Apparatur ist im Labor so aufgestellt (siehe Figur 2,9), daß die mit der Anlage arbeitenden Personen dauernd von Frischluft umströmt werden, und eventuell vorhandenes Tritiumgas von ihnen weg transportiert wird. Diese leichte Strömung wird erreicht durch die Abluftmenge von ca. 1000 m<sup>3</sup>/h

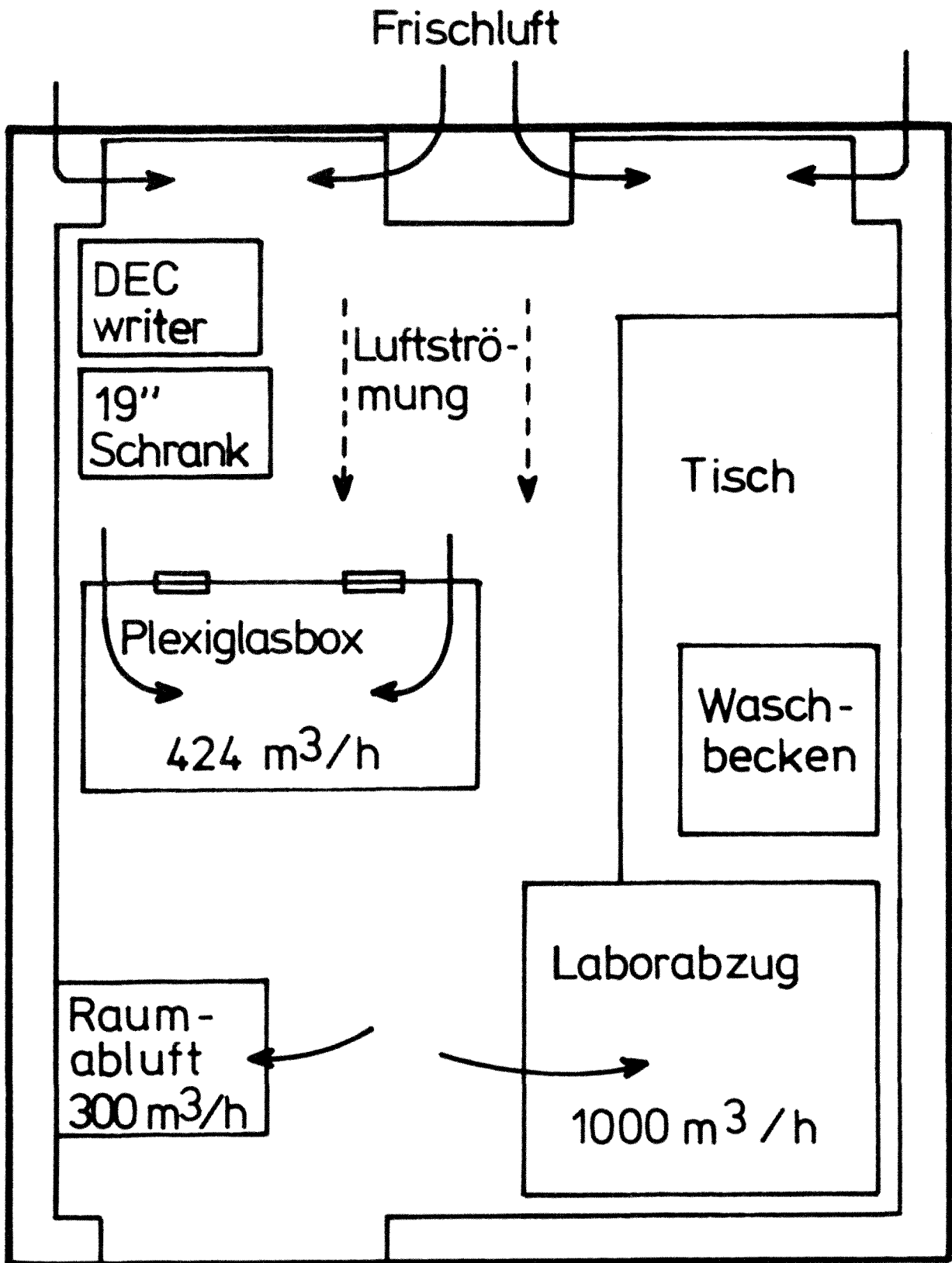


Fig. 2.9: Grundriß des Tritiumlabors (Raum 91) mit Angaben über Frischluftzufuhr und abgesaugte Luftmengen.

des Laborabzuges, die Raumabluft (ca. 300 m<sup>3</sup>/h) und die Abluft von ca. 424 m<sup>3</sup>/h in der Plexiglashaube, die die Beladungsapparatur umgibt, und die entsprechende Frischluftzufuhr. Durch die totale Abluftmenge von ca. 1724 m<sup>3</sup>/h ergibt sich im Raumvolumen von 70 m<sup>3</sup> ein 24,6 facher Luftwechsel pro Stunde.

Für die Entlüftung der Plexiglasbox wurde ein separater Ventilator auf dem Dachboden installiert, der über PVC-Rohre mit der Box verbunden ist. Die Abluft wird mit einem Compularfilter vom Typ Macropur-F der Klasse S gefiltert und in einem bereits vorhandenen Abluftkanal senkrecht über Dach entlassen. Den Filterwiderstand zeigt ein U-Rohrmanometer im Labor an. Der Ventilator wird vom Notstromnetz versorgt. Bei Ausfall ertönt ein Wechselstromhorn im Labor. Durch die Abluftmenge von 424 m<sup>3</sup>/h erneuert sich die Luft in der Box ca. alle 4 Sekunden. Dadurch wird an den Öffnungen der Plexiglasbox eine gerichtete Luftströmung mit der Geschwindigkeit von ca. 1.7 m/sec erzeugt und somit eine denkbare Gegendiffusion von Tritium drastisch reduziert.

#### 2.4. Weitere Sicherheitsvorkehrungen

Neben dem bereits beschriebenen Prinzip der Mehrfacheinschlußtechnik wurden noch folgende weitere Maßnahmen zur sicheren Handhabung des Tritiums durchgeführt.

Die Ganzmetallapparatur wurde mit einem He-Druck von 7 bar getestet. Nach Lecks wurde mit dem Lecksucher sowohl durch Sprühen von He an den V2A-Außenwänden als auch durch Füllen der Apparatur mit einem Überdruck an He und Schnüffeln an den Außenwänden gesucht. Im Bereich der maximalen Empfindlichkeit von  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar  $1 \text{ sec}^{-1}$  des Lecksuchers wurde kein Leck gefunden. Die Tatsache, daß auch beim Füllen der Anlage mit T<sub>2</sub>-Gas von ca. 3 bar kein Ansteigen der Monitoranzeige sowohl innerhalb als auch außerhalb der Box gefunden wird, besagt, daß die Apparatur innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeiten dicht ist.

Um Fehlbedienungen der Ventile zu vermeiden, sind an allen nach außen führenden Leitungen 2 Ventile in Serie angebracht (Siehe Figur 2.2, z.B. die Ventile V9, V10 bzw. V11a, V17).



Um das Tritium aus der Anlage auch dann entfernen zu können, falls das Uran seine Pumpfähigkeit einmal verlieren sollte, ist an der Apparatur über Ventil V2 eine Adsorptionspumpe angeschlossen, in der das Tritium sicher gespeichert werden könnte.

Sollte während des Hochheizens der Urantritidquellen oder des Probenraumes der Wasserdurchfluß im Primär- oder Sekundärkühlkreislauf nicht ausreichen, so wird durch geeignet geschaltete Wasserwächter die Leistungsversorgung zu den verschiedenen Öfen unterbrochen.

Während des Hochheizens der Urantritidquellen befindet sich mindestens ein Experimentator im Tritiumlabor, um die Funktionstüchtigkeit aller Geräte zu überwachen.

Die Urantritidbehälter werden normalerweise nur bis 600 °C hochgeheizt, um den Temperaturbereich möglicher Eutektika zwischen Uran und Stahl bei ca. 720 °C zu vermeiden. Die entsprechenden Phasendiagramme der wesentlichen Komponenten im Stahl und des Urans sind in den Figuren 2.5 - 2.7 dargestellt.

Da auch beim sorgfältigsten Arbeiten Spuren von Tritium in das Öl der Turbo- und Vorpumpe gelangen können, wurde am Auspuff der Vorpumpe eine Vorrichtung für die katalytische Oxidation von  $T_2$  bzw. HT oder DT zu superschwerem Wasser angebracht (siehe (11) und (12) in Fig. 2.2). Hierbei wird das Gasgemisch am Auspuff der Pumpe zunächst durch Silicagel geleitet, das Öldämpfe und Wasserdampf abfangen soll. Danach wird das Gas durch eine Schüttung von Kupferoxid-Pillen bei ca. 250 °C geleitet.  $T_2$ , HT und DT-Moleküle werden hierbei durch das Kupferoxid zu superschwerem Wasser ( $T_2O$ , HTO, DTO) umgewandelt, das in mit Molekularsieb und Silicagel gefüllten Flaschen adsorbiert wird.

Alle Gegenstände die mit Tritium in Kontakt gekommen sind, werden wie offene radioaktive Stoffe behandelt.

Sofort nach Ausbau der Metalltritidprobe aus der Beladungsapparatur wird das Desorptionsverhalten der Probe getestet.

Die Proben werden in einem Glasbehälter aufbewahrt, durch den kontinuierlich Luft gepumpt wird, die dabei drei in Serie geschaltete Waschflaschen durchläuft, die mit Äthylenglycol ( $C_2H_6O_2$ ) gefüllt sind. Im Äthylenglycol wird Wasserdampf

absorbiert. Da aus den oberflächlich oxidierten V-, Nb- und Ta-Proben das Tritium zum wesentlichen Teil als HTO bzw.  $T_2O$  abgegeben wird, werden diese tritiierten Wassermoleküle im Äthylenglycol adsorbiert, das etwa alle zwei Wochen ausgetauscht wird. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer Flaschen erreicht man, daß kein tritierter Wasserdampf mit der Luft abgegeben wird.

Die Abgaberate von Tritium aus den Proben kann durch Aufbewahren in flüssigem Stickstoff, d.h. bei der Temperatur von  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , drastisch reduziert werden, da bei diesen tiefen Temperaturen die Diffusion der T-Atome um mehrere Größenordnungen kleiner ist als bei Raumtemperatur.

Hochheizen der Urantritidbehälter und ein maximaler Tritiumdruck von ca. 3 bar in der Anlage führt zu keinem nachweisbaren Anstieg der Tritiumkonzentration im Abluftkanal der Plexiglashaube. Zu Tritiumfreisetzungen kommt es nur beim Öffnen der Probenkammer, da Tritium von den Wänden der Beladungskammer desorbiert. Sorgfältige Messungen mit drei Tritiummonitoren ergeben eine Tritiumabgabe von ca. 380  $\mu\text{Ci}$  innerhalb der Plexiglasbox. Außerhalb der Box wurde kein Tritium nachgewiesen. Bei 40 maligem Öffnen der Probenkammer im Jahr führt dies zu einer totalen Tritiumabgabe von 15.2 mCi/a und zu einer Tritiumaktivität von ca. 4 nCi/m<sup>3</sup> im Jahresmittel. Da die aus der Plexiglashaube abgesaugte Luft noch vor dem Abblasen über Dach mit der Luft des Laborabzuges vermischt wird, liegt die Tritiumkonzentration in der Abluft weit unter dem erlaubten Wert von  $10^{-8}\text{ Ci/m}^3$ .

Durch all diese Maßnahmen wurde erreicht, daß die Belastung der mit der Tritiumapparatur arbeitenden Personen minimal ist. So beträgt der Mittelwert der Tritiumkonzentration im Urin der Experimentatoren ca. 20 - 30 pCi/ml. Erst eine tausendfache Mehrbelastung von 23 nCi Tritium pro ml (bei Aufnahme von oxidischem Tritium) im Jahresdurchschnitt entspricht einer Dosis von 4,3 rem pro Jahr. Das laufende Experimentieren im Tritiumlabor führt also zu einer zusätzlichen Dosisbelastung des Experimentators von rd. 4,3 mrem pro Jahr.

## 2.5. Meß- und Steuergeräte

Figur 2.10 zeigt den 19-Zoll-Schrank mit einem Teil der Geräte, die zum Betrieb und zur Überwachung der Apparatur verwendet werden. Rechts im Bild ist der

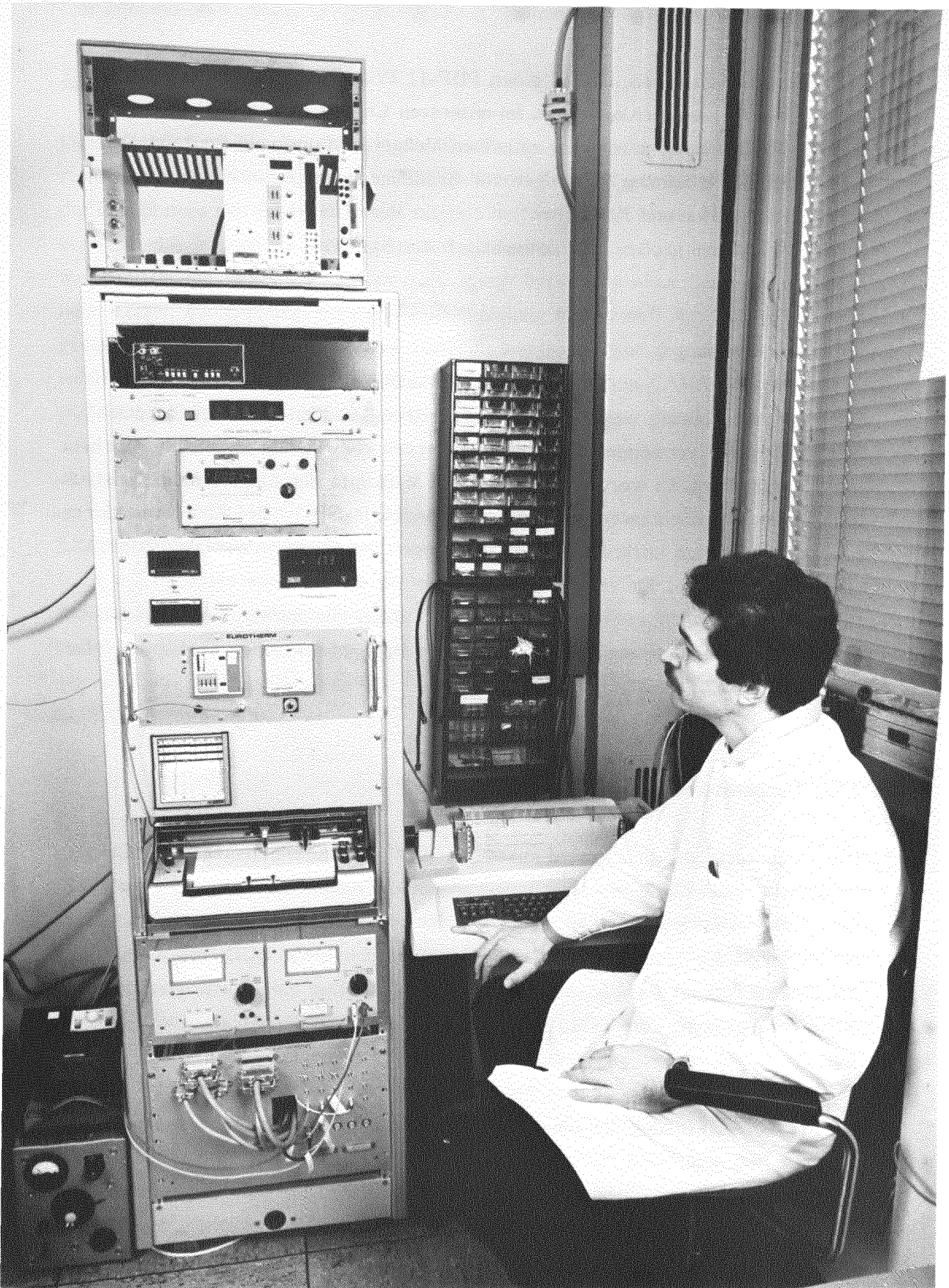


Fig. 2.10: Frontansicht der für den Betrieb der Apparatur und die Datenerfassung erforderlichen elektronischen Geräte.

DEC-Schreiber zu sehen, der an einen PDP-11 Prozeßrechner im Raum 57a, Altbau des IFF, angeschlossen ist. Im untersten Chassis des 19 Zoll-Schranks sind die Kabelleitungen von den einzelnen Meßgeräten und vom Prozeßrechner verdrahtet. Somit können Messungen zur Bestimmung des Zusammenhanges von Druck, Temperatur und Konzentration für ein Metalltritid-System vom PDP-11 Rechner zu einem großen Teil automatisch durchgeführt werden.

### 2.5.1. Druckmessung

Für die Druckmessung werden sowohl kapazitive Baratron- als auch Barocel-Druckaufnehmer verwendet. Beide Typen werden von uns als technisch gleichwertig betrachtet. Es werden ausschließlich Meßköpfe der Single-sided Konstruktion, meist in ausheizbarer Bauweise, verwendet. Damit ist bei Absolutdruckmessungen die Anzeige unabhängig von Änderungen der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Gase. Wir verwenden Meßköpfe für die Druckbereiche  $10^{-5} - 1$ ,  $10^{-4} - 10$ ,  $10^{-3} - 10^2$ ,  $10^{-1} - 10^3$ ,  $10^{-1} - 10^4$  Torr. Die Baratron-Version besitzt einen BCD- und einen analogen Ausgang, die Barocel nur einen analogen (siehe Abschnitt 2.6.4.).

### 2.5.2. Temperaturmessung

Die Temperatur der Probe wird mittels eines Mantelthermoelementes (NiCr-Ni) ermittelt, wobei die Thermospannung von einem Temperaturmeßgerät (Typ 206) der Firma Mawitherm mit elektronischem Referenzpunkt gemessen und die Temperatur digital angezeigt wird. Dieses Gerät besitzt einen BCD-Datenausgang zur Ankopplung an den Prozeßrechner (PDP 11/34) und einen analogen Ausgang mit einer Spannung von 0 - 10 Volt (0.1 mV/0.1 °C) der Genauigkeit von etwa 1 %.

Da für die Auswertung der idealen Gasgleichung die Temperatur der Anlagenrohre bekannt sein muß, wird diese auch mittels eines NiCr-Ni Thermoelementes ermittelt und auf analoge Weise wie die Proben temperatur dem Rechner übergeben. Hierdurch können Schwankungen der Rohrtemperatur berücksichtigt werden, da die Apparatur in einem dauernden Luftstrom von ca.  $424 \text{ m}^3/\text{h}$  steht (siehe auch Abschnitt 2.4).

## 2.5. Temperaturregelung

Die Heizleistung für den Ofen in der Beladungszelle (siehe Abschnitt 2.3.3.) wird mit Hilfe eines PID-Reglers der Fa. Eurotherm Typ 093 geregelt. Den Istwert der Temperatur im Probenvolumen erhält der Regler von einem NiCr-Ni Thermoelement, das eng an der Innenseite des Quarzrohres anliegt, um rasche Ankopplung zu erhalten. Der Sollwert kann manuell durch Verändern einer Spannungsquelle oder extern durch Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0 - 10 Volt vorgegeben werden, wobei 10 V etwa 1000 °C entspricht. Für die externe Steuerung erhält der Eurothermregler vom Prozeßrechner über einen CAMAC-Einschub (KINETICS DAC Typ 3112) die erforderliche Spannung, so daß die Temperatur automatisch variiert werden kann.

### 2.5.4. Digitalvoltmeter

Zur Übermittlung der Meßwerte der Barocel Druckaufnehmer, die in unserem Falle nur einen analogen Ausgang von 0 - 10 Volt besitzen, an den Prozeßrechner wird ein Digitalvoltmeter der Fa. Racal Dana Typ 5100 verwendet, das einen BCD-Datenausgang besitzt.

## 2.6. Rechner-Konfiguration

Der Rechner besteht aus einer PDP 11/34 Zentraleinheit der Fa. Digital mit einem 128 Kilo-Worten Memory. Angeschlossen sind zwei DL 01 - Plattenlaufwerke, ein DEC-Writer, ein CAMAC-Crate, ein graphisches Display HP 2647 A der Fa. Hewlett-Packard und ein Schnelldrucker HP 2631/G. Ein Bild der Anordnung des PDP-11/34 Rechners mit den Peripheriegeräten im Raum 57a, Altbau des IFF, zeigt Figur 2.11. Neben der Steuerung der Tritium-Beladungsapparatur wird die PDP 11 auch noch für die Abwicklung anderer Experimente verwendet /2.3/.

Einen schematischen Überblick der Experiment-Steuerung im Tritium-Labor und der Datenerfassung zeigt Figur 2.12. Ca. 120 m lange Kabelleitungen verbinden den Rechner mit den Meßgeräten im Tritium-Labor. Der Prozeßrechner mißt über CAMAC-Einschübe die Raum- und Proben temperatur, den Gasdruck, wobei bei den Baratron Geräten noch der Meßbereich umgeschaltet werden kann, und steuert

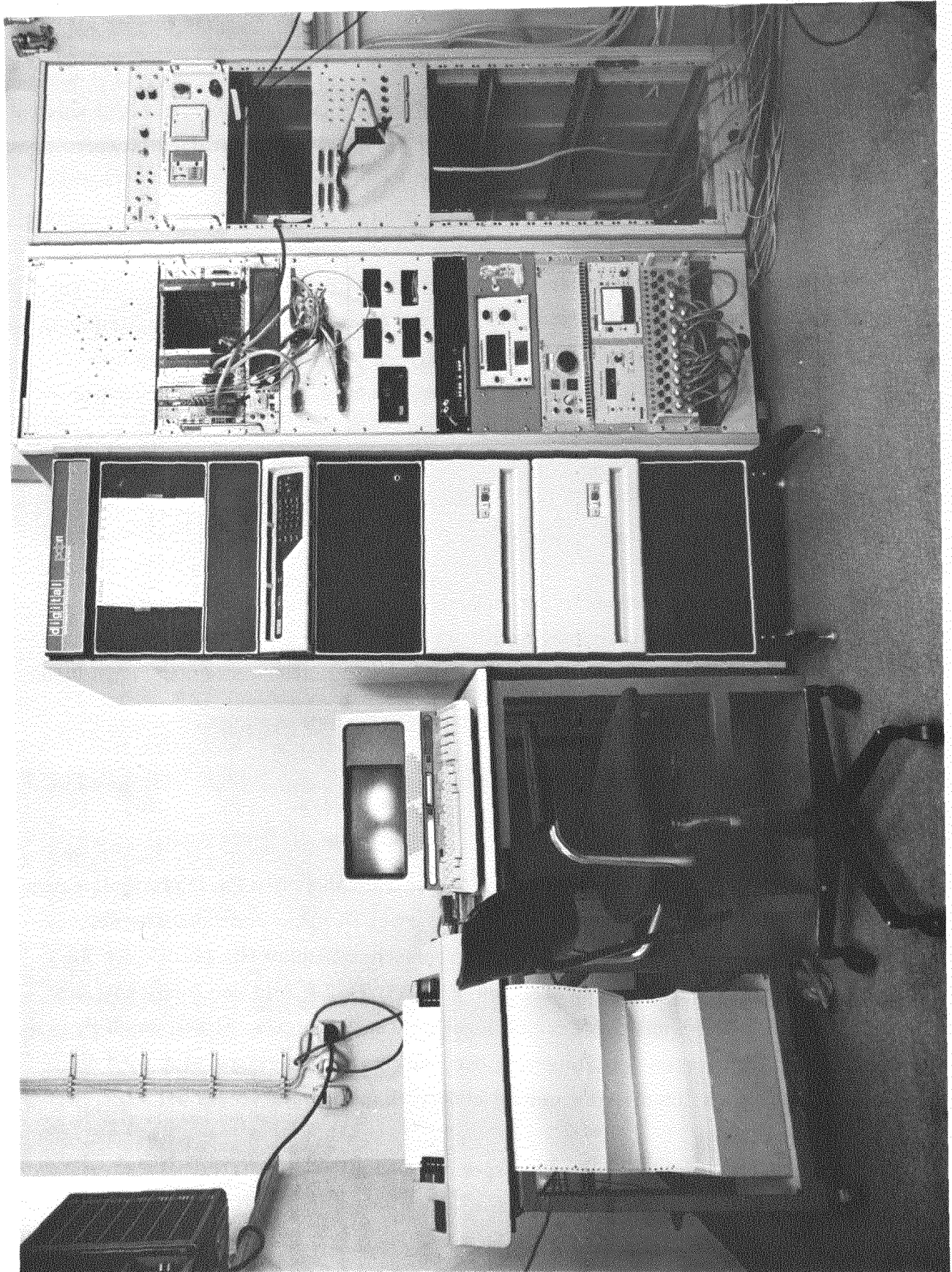


Fig. 2.11: Frontansicht des PDP 11/34 Prozeßrechners und der Steuerelektronik

# ABEA-LABOR

# TRITIUM-LABOR

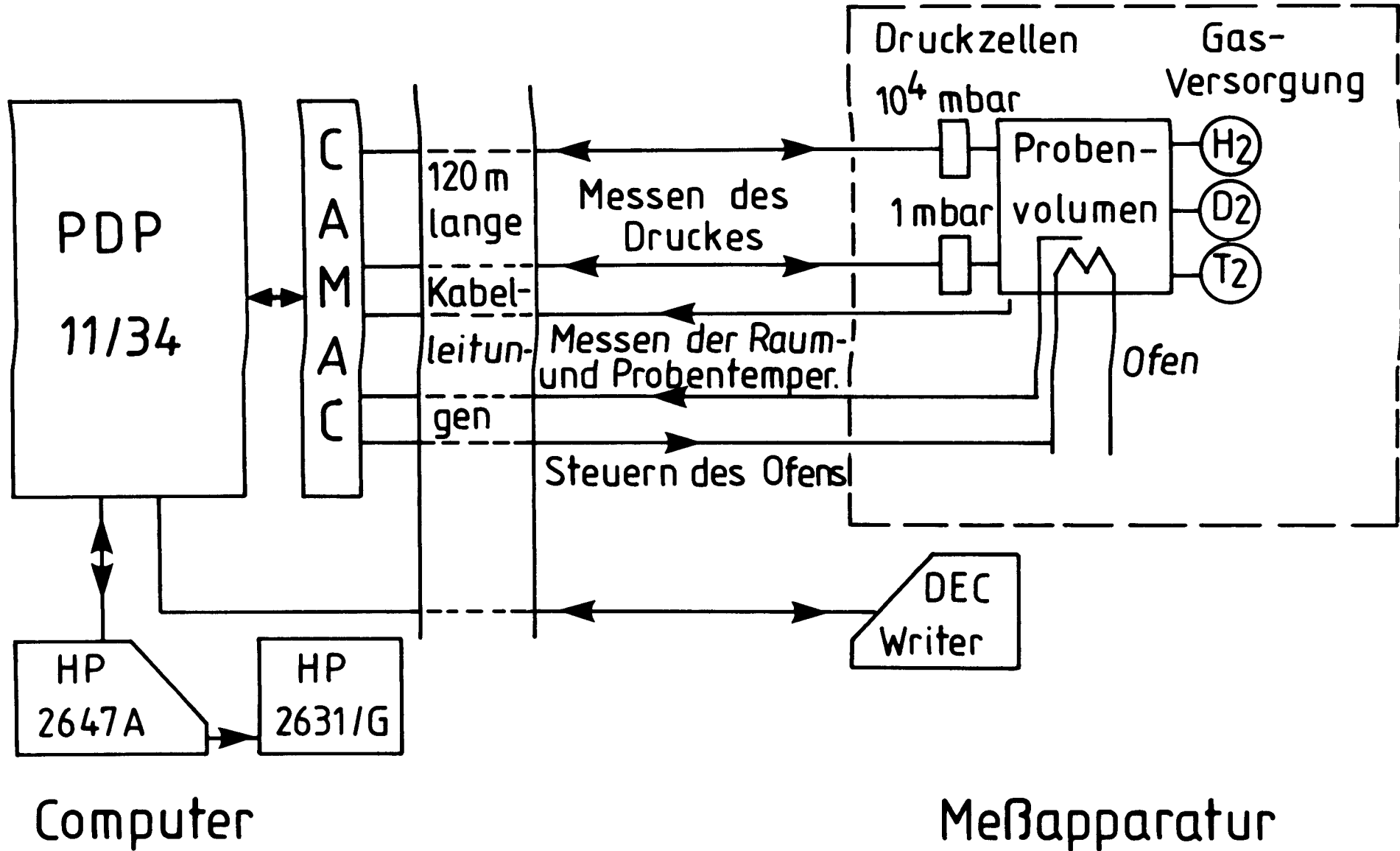


Fig. 2.12: Schemazeichnung der Kabelverbindung zwischen dem Tritium- und ABEA-Labor

die Heizleistung des Ofens. Somit können mit geeigneten Programmen automatisch Be- und Entgasungszyklen durchfahren werden. Im Tritiumlabor wird mit dem Rechner über den DEC-Writer kommuniziert.

## 2.7. Vorgangsweise bei Beladen mit Tritium

Die zu beladende Probe wird in das Quarzrohr ((4) in Figur 2.8) gelegt und der CF 35 Flansch an der Beladungszelle (1) angebracht. Durch Abpumpen der Luft über die Ventile V11a, V23, V24 und V1 (siehe Figur 2.2) wird die Beladungszelle evakuiert. Nach Schließen von Ventil V11a und Öffnen von V15 und V6 kann mittels der Ionengetterpumpe (5) das Vakuum im Probenvolumen verbessert werden.

Das Probenvolumen kann über den Prozeßrechner so hochgeheizt und somit entgast werden, daß der Druck in der Ionengetterpumpe einen vorgebbaren Sollwert nicht übersteigt. Dies verhindert eine weitere Oxidation der Probe.

Nach Erreichen eines genügend guten Vakuums im Probenvolumen und in den Röhren, die in Figur 2.2 verstärkt gezeichnet sind, werden die Ventile V12 oder V13 geöffnet und V14a geschlossen, der entsprechende Urantritid-Speicher hochgeheizt und das Tritium somit aus dem Speicher getrieben, bis der gewünschte Druck vorliegt. Dann werden V12 bzw. V13 und V11 geschlossen, und die durch Druckmessung und bekanntes Volumen eingestellte Tritiummenge in das Probenvolumen expandiert. Durch Ändern der Temperatur kann die gewünschte Tritiumkonzentration erreicht werden.

Die Tritiumkonzentration läßt sich während des Beladens ermitteln, indem der Tritium-Druckabfall infolge der Aufnahme durch die Probe bei der gleichen Temperatur gemessen wird. Bei Kenntnis des Volumens ergibt sich die Konzentration  $x(T/Me)$

$$x = 2 \frac{M_M}{m_M} \frac{\Delta p V}{RT} \quad (2.3)$$

$M_M$	: mittleres Atomgewicht des Metalles	$m_M$	: Masse des Metalles
$\Delta p$	: Druckabfall des $T_2$ -Gases	$R$	: Gaskonstante
$V$	: Volumen	$T$	: Temperatur



Nach Abkühlen des Urantritid-Behälters wird das von der Probe nicht absorbierte Tritium durch Öffnen von V11 und V12 bzw. V13 vom Uranpulver wieder aufgenommen. Es bleibt auch nach längerem Warten von mehreren Stunden meist ein Restdruck von einigen mbar bestehen, der vom  $^3\text{He}$ -Gas stammt, das durch das Hochheizen der Quelle aus dem Urantritid-Pulver diffundierte. Diese He-Gasmenge wird langsam in die Ionengetterpumpe eingelassen. Massenspektroskopische Messungen haben gezeigt, daß hierbei in dem Restgas ein Gemisch  $T_2 : ^3\text{He}$  von ca.  $1 : 10^4 - 10^5$  vorliegt.

Ist das Urantritid-Pulver längere Zeit nicht hochgeheizt worden, so findet man schon beim Öffnen von V12 oder V13 einen merklichen Partialdruck an  $^3\text{He}$  vor. Diese Gasmenge wird vor Hochheizen der Quelle abgepumpt.

Vor Öffnen des CF 35-Flansches zur Entnahme der mit Tritium beladenen Probe müssen das Probenvolumen und die Oberflächen der Zelle von Tritium befreit werden. Hierzu wird das Probenvolumen mit der Ionengetterpumpe (V15, V6 offen, V14a, V11a geschlossen) verbunden und die Desorption des Tritiums von den Oberflächen verstärkt, indem der Ofen etwas hochgeheizt und das Kühlwasser der Beladungszelle durch heißes Wasser ersetzt wird.

Nach Schließen von V15 und Abkühlen des Probenvolumens wird über die Waschflasche (15) (siehe Figur 2.2) feuchte Luft durch den Unterdruck in das Probenvolumen gesaugt. Hierbei sind die Ventile V16, V23, V15 und V14a geschlossen und V17 und V11a geöffnet. In der Probenzelle tauscht Tritium teilweise mit dem Wasserdampf in der Luft aus und wird nach Schließen von V17 über die offenen Ventile V16 und V22 abgepumpt. Wasserdampf wird dabei im Molekularsieb (11) aufgefangen und  $\text{H}_2$ , HT,  $T_2$ -Moleküle im heißen CuO-Pulver (12) zu Wasserdampf verbrannt und wiederum in (11) adsorbiert. Durch diese katalytische Oxidation zwischen den Ventilen V16 und V22 wird eine Reduktion der Kontamination der Turbomolekularpumpe (7a) und der Vorpumpe (7b) erreicht. Durch oftmaliges Wiederholen dieses Spülvorganges kann die Freigabe von Tritium beim Öffnen der Beladungszelle wesentlich reduziert werden.

Der Beladungsvorgang ist mit dem Ausbau der Probe abgeschlossen.

Die Tritiumkonzentration kann ferner durch Wägung der Probenmasse vor und nach der Begasung einfach mit der Gleichung

$$x = \frac{M_M}{M_T} \frac{m_{MT} - m_M}{m_M} \quad (2.4)$$

$M_M$  : mittleres Atomgewicht des Metalls

$M_T$  : Molekulargewicht des Tritiums

$m_{MT}$  : Masse des Metalltritids

$m_M$  : Masse des reinen Metalles

berechnet werden.

## 2.8. Vorgangsweise beim Entgasen der Proben

Die zu entgasende Probe wird im Probenvolumen eingebaut und in den Rohrleitungen, die in Figur 2.2 dicker gezeichnet sind, ein Vakuum von rd.  $10^{-6}$  mbar hergestellt.

Durch Hochheizen wird die Probe von Tritium entgast, wodurch der  $T_2$ -Druck im Volumen zwischen den Ventilen V8, V11, V7, V3, V11a, V9, V5 und V15 ansteigt. Zur Druckmessung wird das Kapazitätsmanometer (3a) verwendet. Nach Schließen von V14a wird der Druck  $p_1$  gemessen und das Tritium aus dem Volumen durch Öffnen der Ventile V11 und V12 von der 1000 Ci Urantritidquelle aufgesaugt. Eine eventuell vorhandene Restgasmenge an He mit dem Druck  $p_2$  wird über V7 in die Ionengetterpumpe geleitet. Nach Schließen von V11 wird V14a wieder geöffnet, es stellt sich ein neuer  $T_2$ -Gleichgewichtsdruck mit einer geringeren Konzentration an Tritium in der Probe ein. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Prozesses ergibt sich schließlich eine Restkonzentration, die vernachlässigt werden kann. Die Konzentration  $x$  zu Beginn des Entgasungsvorganges wird mit der Beziehung

$$x = 2 \frac{M_M}{m_M} \frac{\sum_1 (p_1^i - p_2^i) \cdot V}{RT} \quad (2.5)$$

berechnet, wobei  $M_M$  das mittlere Atomgewicht,  $m_M$  die Masse der Probe,  $p_1$  der  $T_2$ -,  $p_2$  der He-Druck,  $V$  das Volumen,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur ist.

Vor dem Ausbau der entgasten Probe wird das Probenvolumen analog wie in Abschnitt 2.7 beschrieben gespült.

Die Konzentration  $x$  kann ebenfalls durch Wägung mit der Gleichung (2.4) berechnet werden.

### 2.9. Ermittlung der $p, x, T$ -Daten

In der Beladungsapparatur können Druck-, Konzentrations- und Temperaturdaten der verschiedensten Metalle und Legierungen für die Gase  $H_2$ ,  $D_2$  und  $T_2$  bestimmt werden. Mit leichtem und schwerem Wasserstoff kann im Druckbereich von 0 - 10 bar gemessen werden, mit Tritium jedoch nur bis ca. 3 bar, da die vorhandene Tritiummenge und die Größe der Volumina keinen höheren Druck erlauben. Die Temperatur kann von 15° - 600° Celsius variiert werden.

Durch den Anschluß an den Prozeßrechner (siehe Abschnitt 2.7) werden die  $p$ ,  $x$ ,  $T$ -Daten automatisch ermittelt. Das Steuerprogramm ist im Anhang kopiert. Da im Falle von Tritium bei dieser Apparatur eine automatische Ventilsteuerung nicht eingebaut wurde, können Isothermen und Isobaren nicht im herkömmlichen Sinne durch weiteres Zugeben oder Abpumpen von Wasserstoff gemessen werden. Die Isothermen werden indirekt bestimmt, indem für eine Meßserie eine ganz bestimmte Gasmenge der Probe angeboten, der Ofen zwischen vorgegebenen Temperaturgrenzen in definierten Schritten für die Desorption und Absorption hochgeregelt bzw. abgekühlt, der sich einstellende Druck gemessen und aus der Kenntnis der Druckdifferenz, der effektiven Temperatur, der Größe des Volumens und der Probenmasse die Wasserstoffkonzentration nach Erreichen des Gleichgewichtes berechnet wird. Durch Verbinden der  $p$ ,  $x$ ,  $T$ -Daten verschiedener Meßserien für die gleiche Temperatur, die vom Ofen mit Hilfe des Rechners auch bei verschiedenen Drücken sehr genau angefahren wird, erhält man die Isothermen.

Zur Berechnung der Wasserstoffkonzentration ist die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Effektivtemperatur  $T_{\text{eff}}$  und der Probentemperatur erforderlich, der in Figur 2.13 dargestellt ist.  $T_{\text{eff}}$  wird experimentell bestimmt, indem der Druck  $p_1$  bei isothermer Temperatur  $T_1$  der gesamten Anlage gemessen und die Probentemperatur  $T_{\text{Pr}}$  erhöht wird. Dies führt zu einem größeren Druck  $p_2$  im konstanten Volumen. Die Effektivtemperatur kann daraus mittels der Gleichung

$$T_{\text{eff}}(T_{\text{Pr}}) = T_1 \frac{p_2}{p_1}$$

berechnet werden. Die Kurve in Fig. 2.13 wird in sechs aneinandergrenzende Temperaturbereiche geteilt und durch "beste" Geraden gefittet. Der Rechner ermittelt nach Messen der Proben temperatur durch Aufruf eines Unterprogrammes (siehe Anhang) die Effektivtemperatur. Dabei ist angenommen, daß der Druck überall der gleiche ist, was praktisch im verwendeten Druckbereich erfüllt ist. Abweichungen von der Druckgleichheit sind bei sehr niedrigen Drucken ( $<10^{-2}$  mbar) und bei sehr hohen Drucken ( $>100$  bar) zu berücksichtigen.

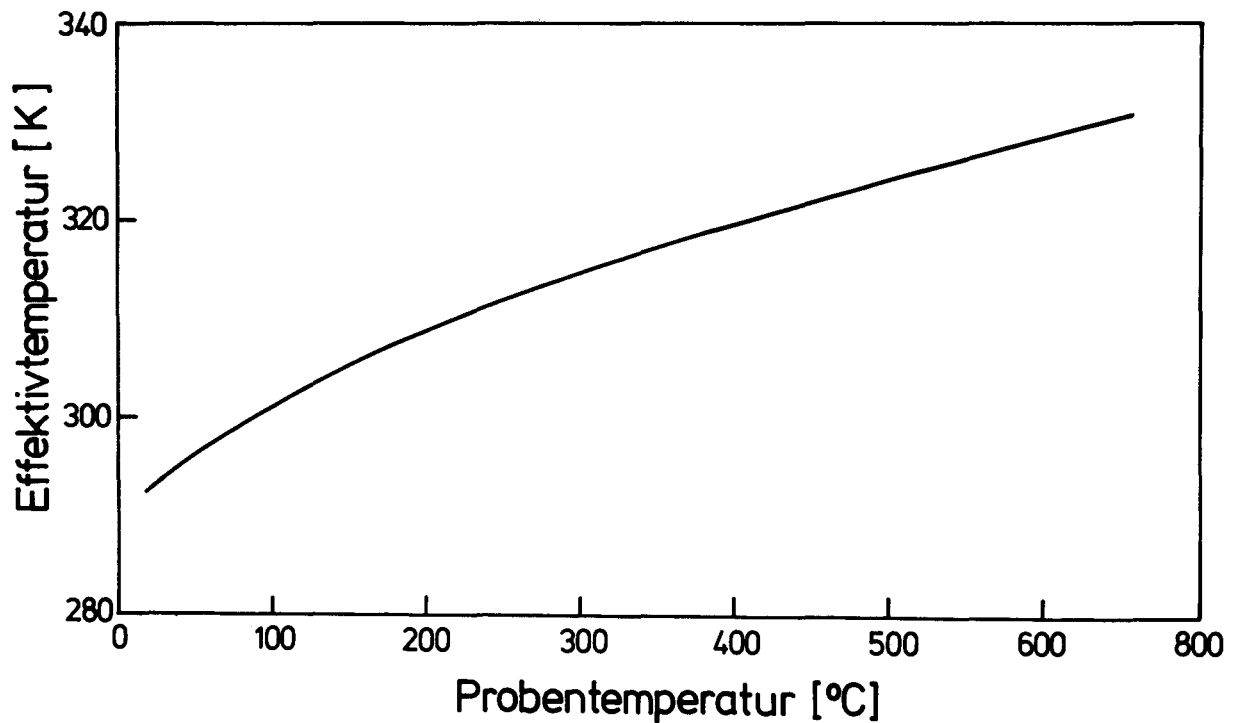


Fig. 2.13: Effektivtemperatur als Funktion der Proben temperatur.

### 3. Experimente

#### 3.1. Die Palladium-Wasserstoffisotopen-Systeme: PdH<sub>x</sub>, PdD<sub>x</sub> und PdT<sub>x</sub>

Das bisher wohl am meisten untersuchte Metall-Gas-System ist Palladiumhydrid, über das die erste Publikation /3.1/ aller Metall-Wasserstoffsysteme im Jahre 1866 veröffentlicht wurde. Mit der Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops <sup>2</sup>D /3.2/ im Jahre 1932 wurde auch das Verhalten von Deuterium in Palladium studiert. 1972 fand Skoskiewicz /3.3/, daß Palladiumhydrid mit einer Konzentration größer als 76 % supraleitend wird. Über Tritium in Palladium gibt es bislang nur sehr wenige Veröffentlichungen, wobei das Löslichkeitsverhalten nach unseren Kenntnissen bisher nur in der  $\alpha$ -Phase im Konzentrationsbereich (T/Pd) kleiner als 1.5 Prozent von S. Schmidt und G. Sicking /3.4/ experimentell untersucht wurde.

Im folgenden wird über unsere Palladiumtritid-Untersuchungen im  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  und  $\beta$ -Phasengebiet berichtet.

#### 3.1. Experimentelle Gesichtspunkte

Als Probe wurde eine 99.99 % Palladiumfolie der Fa. Heraeus mit den Abmessungen von  $10^{-3} \times 2.5 \times 40 \text{ cm}^3$  verwendet. Ihre Hauptverunreinigungen sind 20 ppm Ca, 20 ppm Fe und 20 ppm Mg, bestimmt mittels Emissionsspektroskopie.

Vor dem Einbau in die Tritiumbeladungsapparatur wurde die Pd-Probe in einer UHV-Apparatur bei ca. 800 °C und bei einem Druck von  $10^{-9}$  mbar rd. einen Tag lang geglüht.

Alle Messungen mit den 3 Wasserstoffisotopen wurden an derselben Probe durchgeführt. Die Reihenfolge der Experimente war PdH<sub>x</sub>, PdD<sub>x</sub> und PdT<sub>x</sub>. Bevor die Untersuchung für ein neues Isotop begann, wurde die Probe bei 300 °C für mehr als 34 Stunden in die Ionenzerstäuberpumpe (siehe Figur 2.2) bei einem Druck von ca.  $10^{-7}$  mbar entgast.

Für die Temperaturmessung wurden NiCr-Ni Mantelthermoelemente verwendet. Zur Erzielung optimaler Temperaturankopplung zwischen Probe und Thermoelement wurde die Pd-Folie direkt auf das mittlere Mantelthermoelement (siehe Figur 2.8) aufgewickelt, ohne noch einen anderen Teil des Ofens zu berühren. Nach vollkommenem Entgasen der Pd-Folie und erneutem Wasserstoffeinlaß in die Bela-

dungskammer bei Raumtemperatur ( $p \approx 800$  mbar) wurde ein Temperaturanstieg um rd.  $120$  °C infolge der exothermen Wasserstoffaufnahme beobachtet.

Die Probenmasse wurde so gewählt, daß bei der Umwandlung  $\text{PdH} \rightarrow \text{Pd} + \frac{1}{2} \text{H}_2$  durch Entgasen der Folie im Meßvolumen der Druck um ca.  $800$  mbar ansteigt.

### 3.1.2. Ergebnisse

Fig. 3.1 zeigt ein typisches Protokoll des Druckes (obere Kurve) und der Temperatur (untere Kurve) als Funktion der Zeit für einen Meßzyklus, der allein vom PDP 11 Prozeßrechner (siehe Abschnitt 2.6 und 2.9) nach Vorgabe geeigneter Startwerte gesteuert wurde.

Eine etwas andere Darstellung für die 3 Wasserstoffisotope ist in Fig. 3.2 gegeben. Um eine homogene Beladung zu erreichen, wurde die Probe zunächst bei höherer Temperatur dem entsprechenden Gasdruck ausgesetzt, hernach in definierten Temperaturschritten abgekühlt (Absorptionszyklus) und nach Unterschreiten des unteren Temperaturlimits wieder hochgeheizt (Desorptionszyklus). Die Pfeile geben an, in welcher Richtung die Kurven im  $(p,T)$ -Diagramm (Fig. 3.2) bei den Messungen durchlaufen wurden. Während einer solchen Messung wurde die Anzahl der Wasserstoffatome in der Probenkammer konstant gehalten. Durch Verändern der Temperatur stellte sich ein neues Gleichgewicht ein. Vor dem Start eines neuen Meßzyklus wurde die Zahl der Wasserstoffatome in der Probenkammer verändert. Aus den Fig. 3.1 und 3.2 ist ersichtlich, daß die Desorptions- und Absorptionsdrücke bei der gleichen Temperatur zum Teil recht stark verschieden sind. Diese Hysterese beruht nicht auf zu langsamer Wasserstoffdiffusion; sie hängt vermutlich mit der Entstehung von Gitterdefekten bei der Bewegung von Phasengrenzflächen zusammen.

Die Isothermenscharen, wie sie in den Figuren 3.3 - 3.7 dargestellt sind, erhält man durch Messungen in einem möglichst großen Druck- und Temperaturbereich. Die Figuren 3.3 - 3.5 zeigen die Desorptionsisothermen für Tritium, Deuterium und Protium in Palladium; die Absorptionsisothermen für Deuterium und Protium sind in den Figuren 3.6 und 3.7 dargestellt. Die Kreise stellen die Meßpunkte dar; die Linien sind von Hand durch die Kreise gezogen. Als Parameter ist die Proben-temperatur in Celsius Graden eingetragen. In Fig. 3.3 ist durch die Art der Temperaturbeschriftung demonstriert, wie die Daten sich bei einer Messung ergeben. Absorptionsmessungen für Tritium wurden nur in Einzelfällen (siehe z.B. Figur 3.2) durchgeführt, da sich das Gleichgewicht bei der Absorption des Tritiums wesentlich langsamer einstellte als bei Protium oder Deuterium.

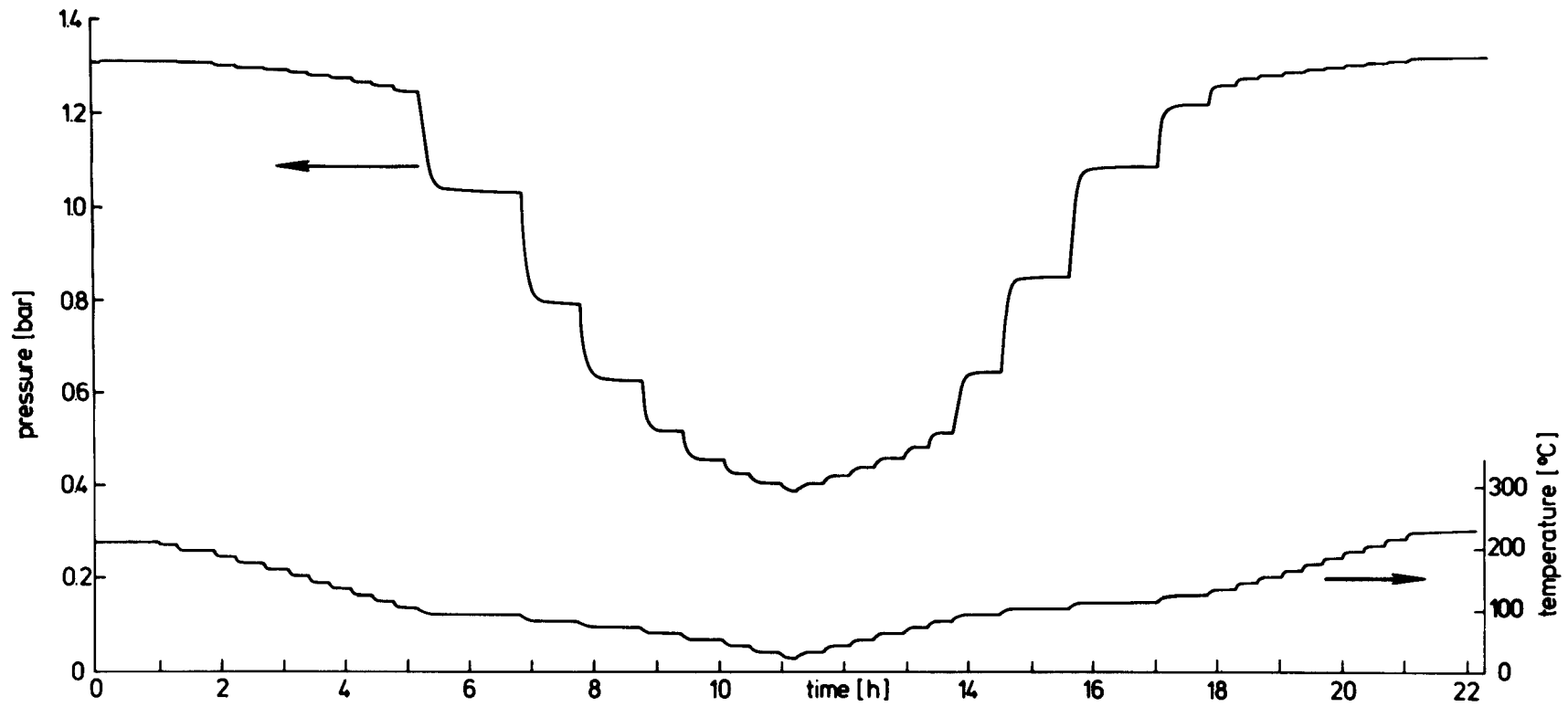


Fig. 3.1: Typisches Schreiberprotokoll während eines Beladungs- und Entgasungszyklus, obere Kurve: Druck, untere Kurve: Temperatur der Pd-Probe.

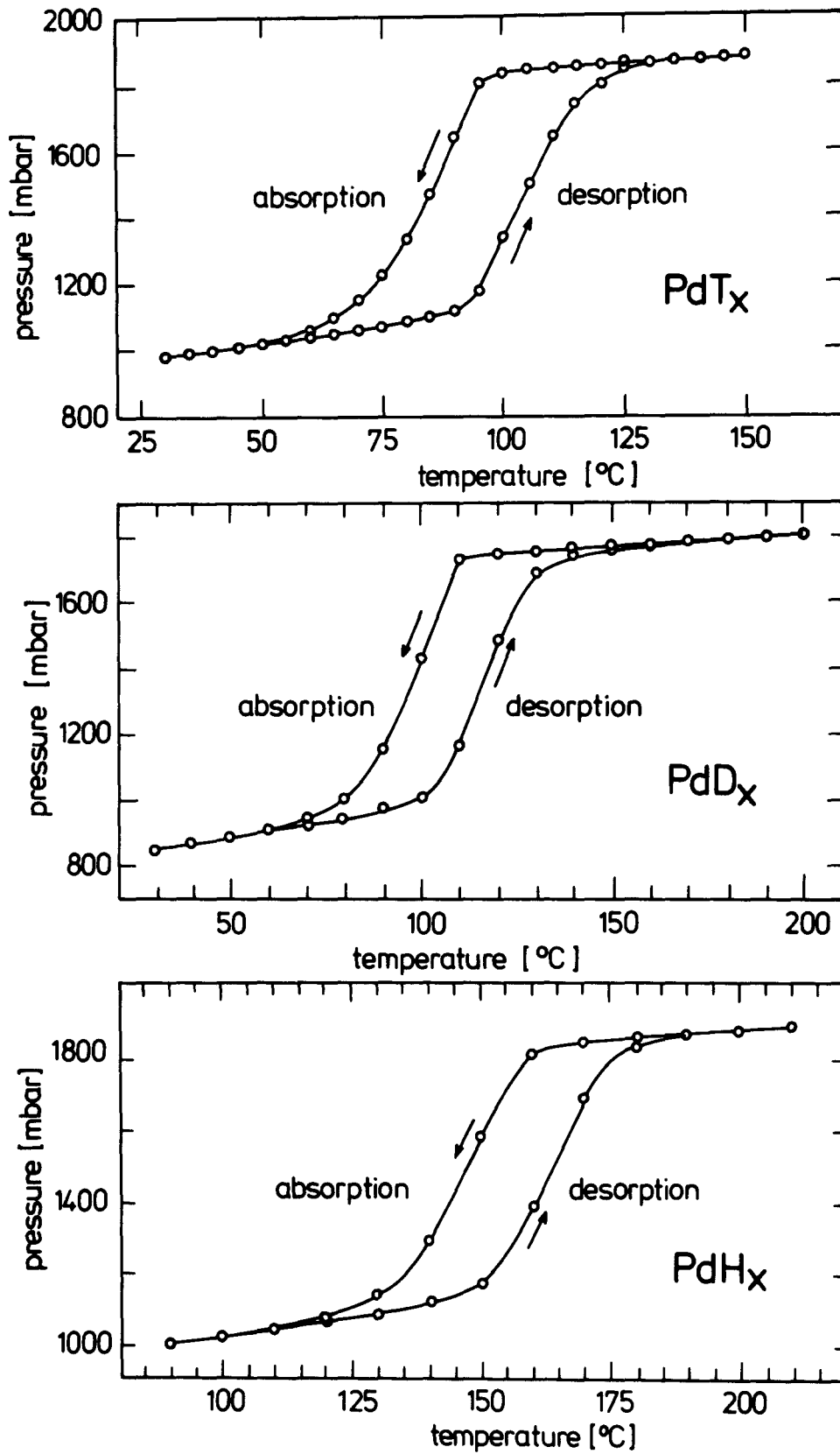


Fig. 3.2: Absorptions- und Desorptionsdaten für je einen Zyklus mit Protium-, Deuterium- und Tritium-Gas



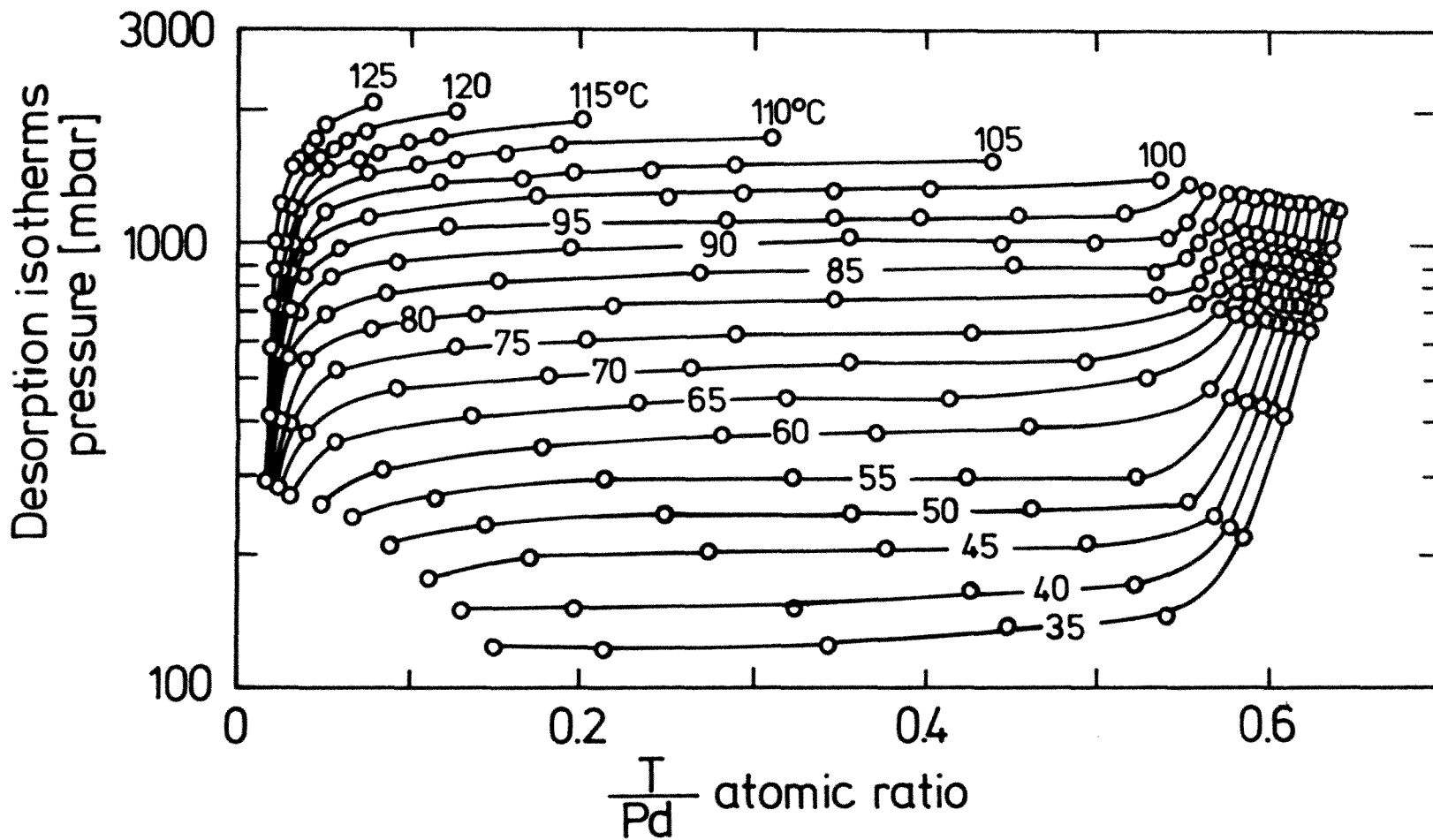


Fig. 3.3: (p,x)-Desorptionsisothermen für das System Pd-T.

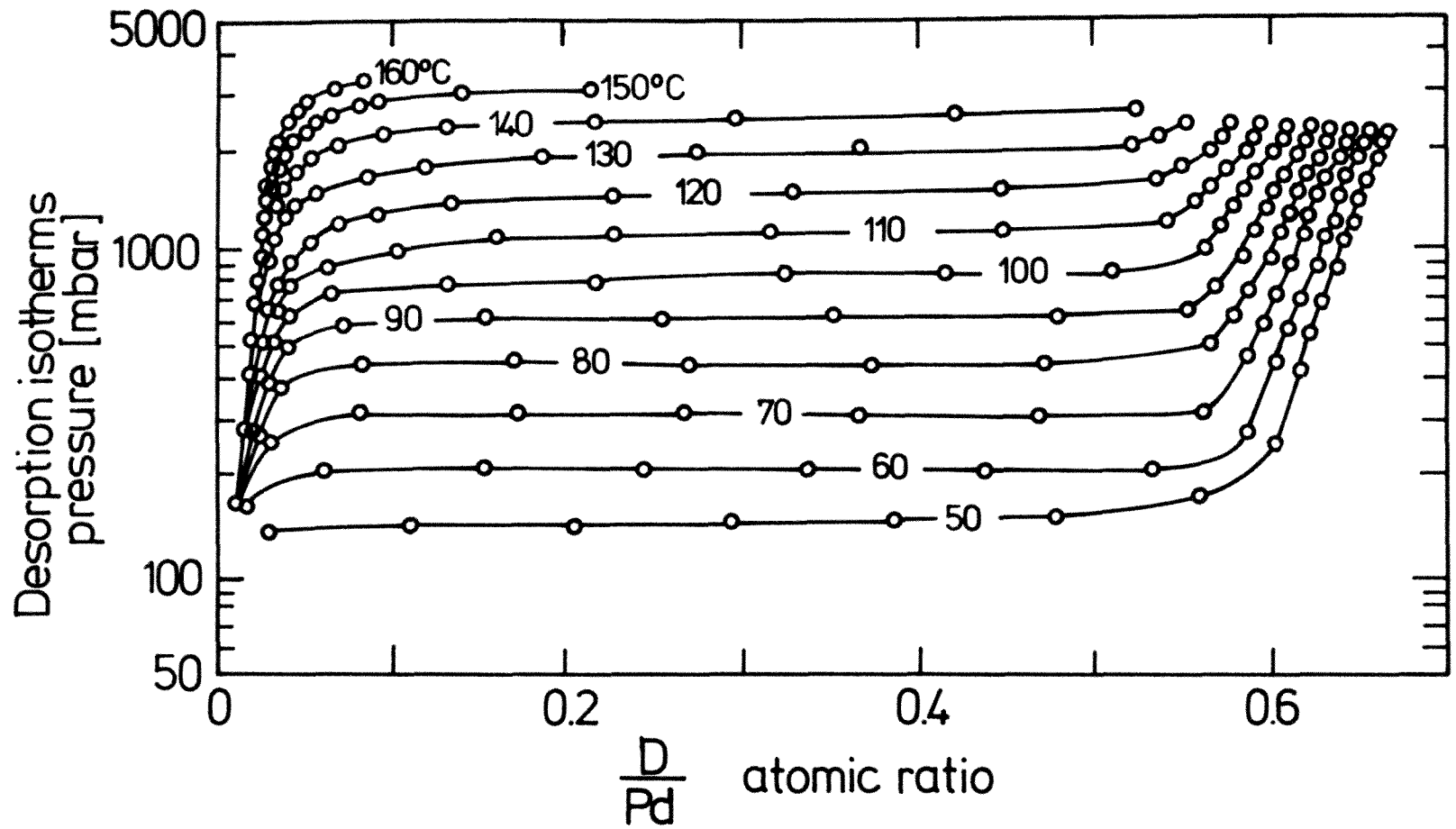


Fig. 3.4: (p,x) -Desorptionsisothermen für das System Pd-D.

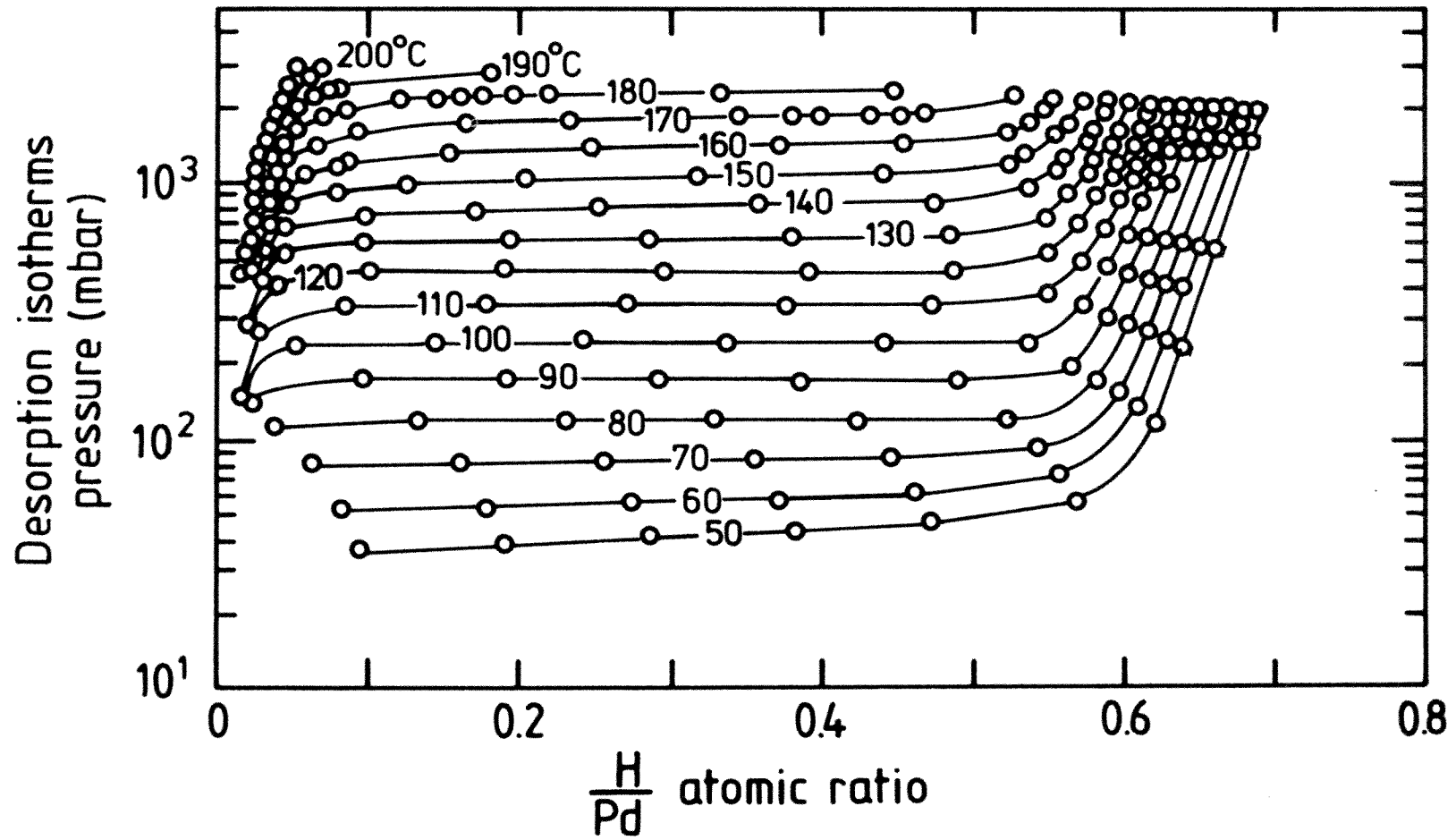


Fig. 3.5: (p,x)-Desorptionsisothermen für das System Pd-H

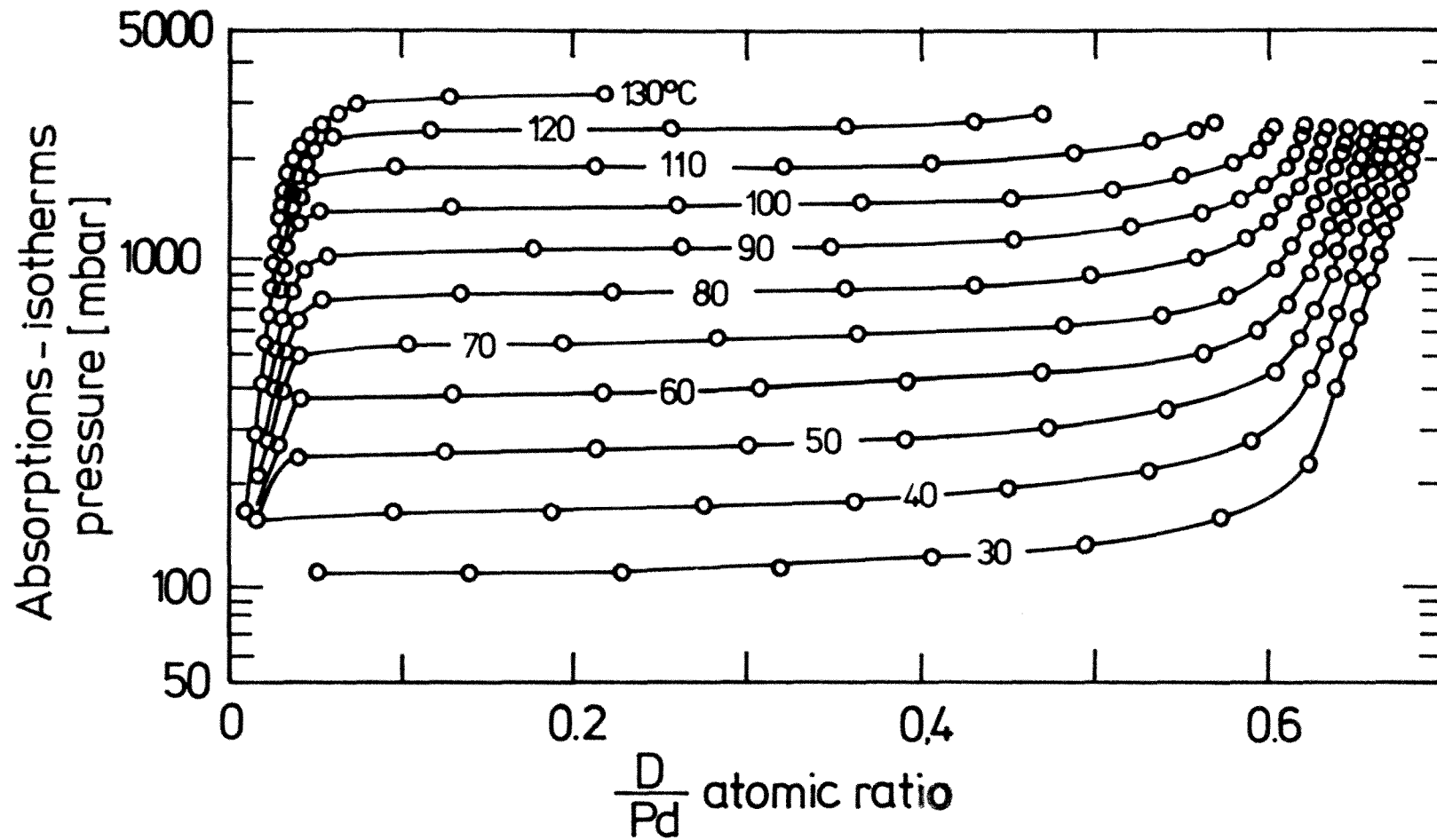


Fig. 3.6: (p,x)-Absorptionsisothermen für das System Pd-D

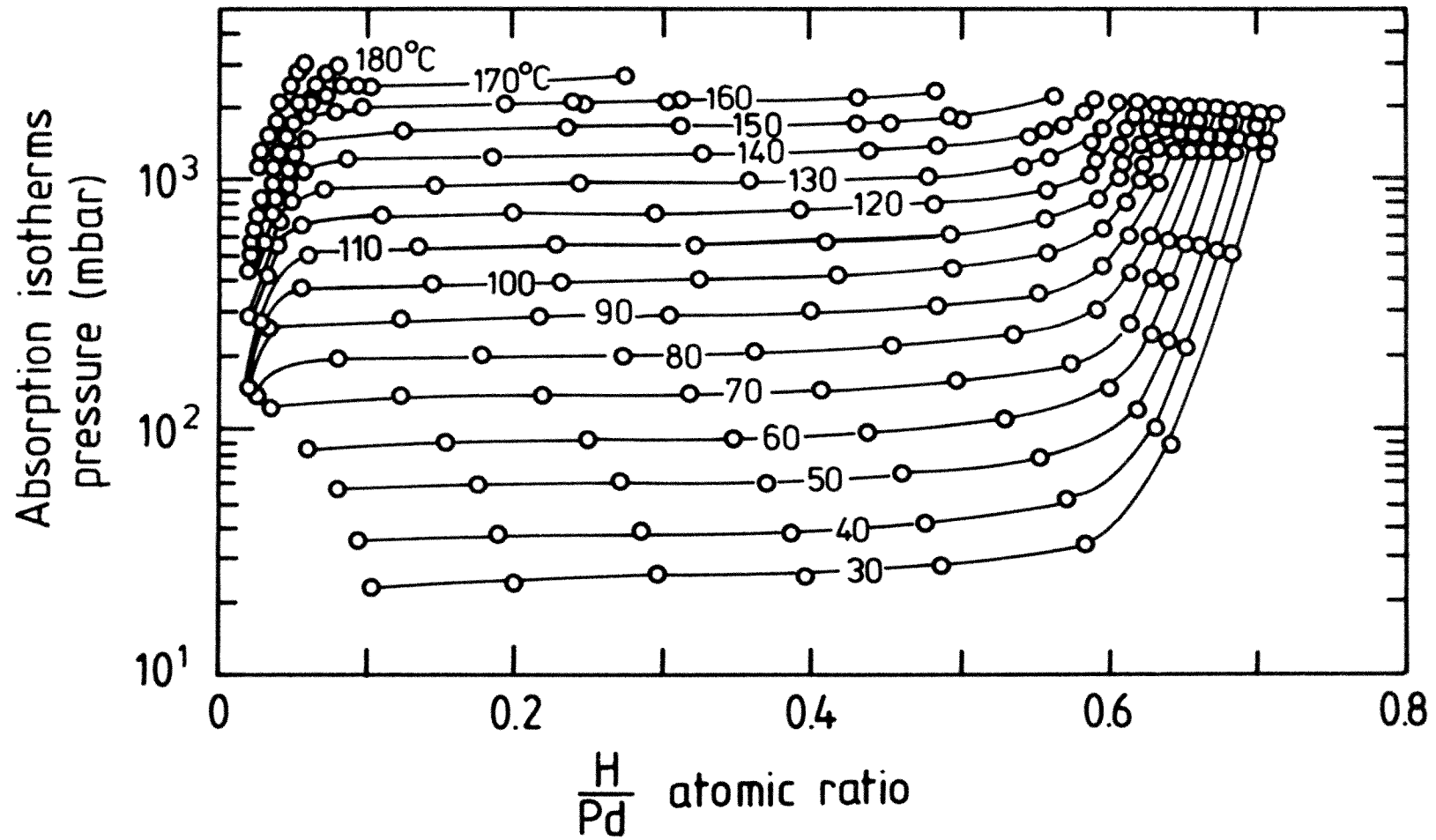


Fig. 3.7: Absorptionsisothermen für das System Pd-H

Der Verlauf der (p,x)-Isothermen im System Pd-T ähnelt den Isothermen der Systeme Pd-D und Pd-H. Wir unterscheiden daher bei Palladiumtritid ebenfalls zwischen der sehr verdünnten  $\alpha$ -Phase, der hochkonzentrierten  $\beta$ -Phase und dem Zweiphasengebiet  $\alpha+\beta$ .

### 3.1.2.1. $\alpha$ -Phase in Palladiumtritid

Die  $\alpha$ -Phase erstreckt sich im gemessenen Temperaturbereich bis zu  $x \leq 0,03$  (in PdT<sub>x</sub>). Die Phasengrenze zwischen der  $\alpha$ -Phase und dem Zweiphasengebiet  $\alpha+\beta$  (Solvus) ist im untersuchten Temperaturbereich nur schwach temperaturabhängig: bei höheren Temperaturen ist die Phasengrenze zu etwas größeren Konzentrationswerten verschoben. Das Sievertssche Gesetz

$$\sqrt{p/\text{bar}} = K \cdot x \quad (3.1)$$

$$\text{mit } 2 \ln K = - \frac{\Delta H_{T_2}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{T_2}^{\circ, nc}}{R} \quad (3.2)$$

ist für verschwindende Konzentration x recht gut erfüllt. Literaturwerte /3,4-3,6/ der partiellen molaren Desorptionsenthalpien  $\Delta H_{H_2}^{\circ}$  und Entropien  $\Delta S_{H_2}^{\circ}$  für H, D und T sind zusammen mit der Sieverts Konstanten bei 298 K (bezogen auf 1 bar Wasserstoffdruck) in Tabelle 3.1 eingetragen.

Tabelle 3.1: Thermodynamische Daten der  $\alpha$ -Phase von Palladium

	H	D	T
$K_x(298)$	12.67 /3.5/ 12.36 /3.6/	24.61 /3.5/ 23.92 /3.6/	31.57 /3.4/
$\Delta H_{x_2}^{\circ}$ J/mol X <sub>2</sub>	19340 /3.5/ 18840 /3.6/	15780 /3.5/ 15715 /3.6/	13830 /3.4/
$\Delta S_{x_2}^{\circ}$ J/K mole X <sub>2</sub>	107.1 /3.5/ 105.0 /3.6/	106.2 /3.5/ 105.5 /3.6/	103.8 /3.4/
$S_x^{\circ}$ J/K gat	11.75 /3.5/ 12.80 /3.6/	19.35 /3.5/ 19.70 /3.6/	24.75 /3.4/

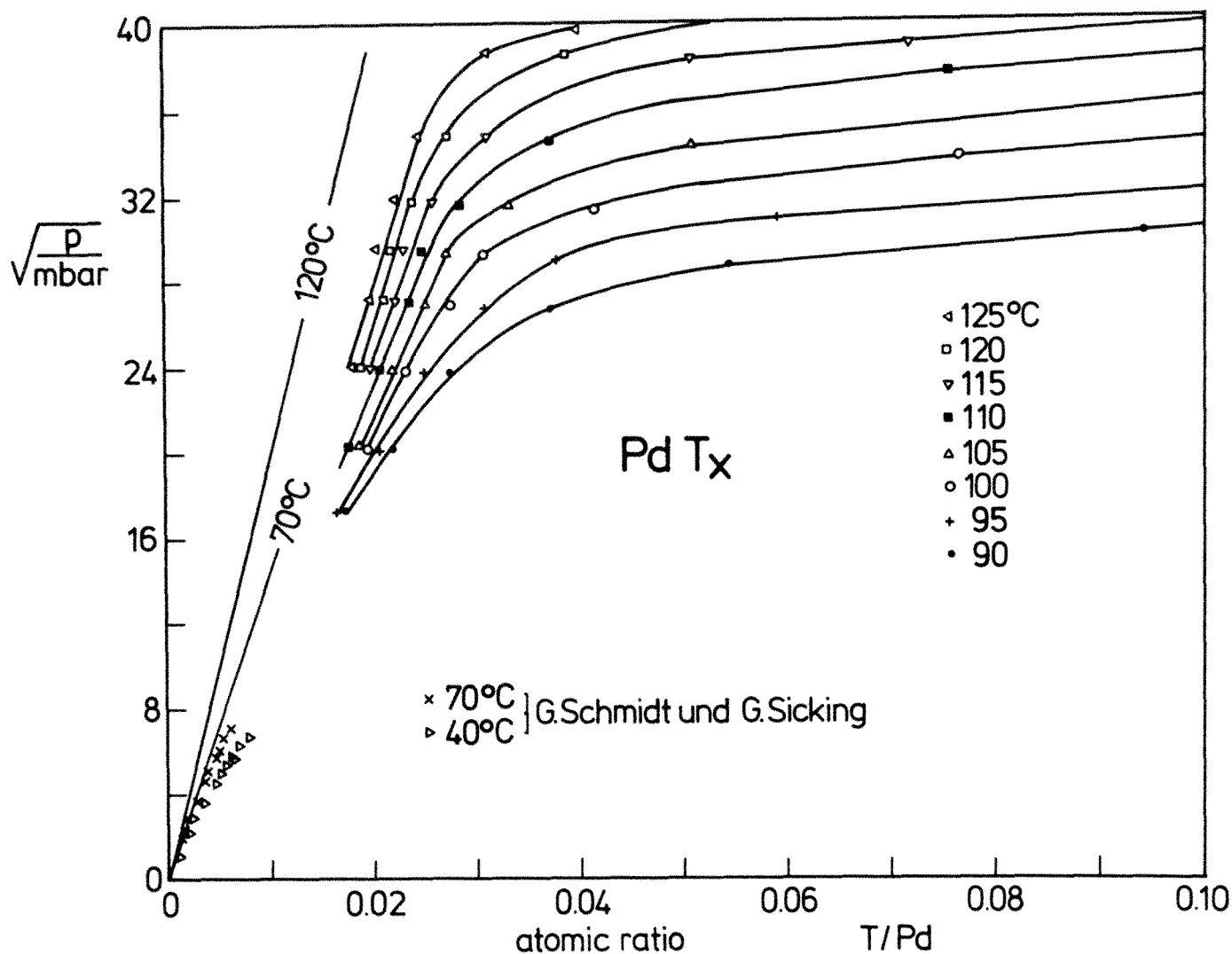


Fig. 3.8: Isothermenschar des Systems Pd-T mit Konzentrationen  $x \leq 0.10$  zusammen mit Daten von Schmidt und Sicking /3,4/.

Figur 3.8 zeigt einen Ausschnitt von Fig. 3.3, nämlich die  $\alpha$ -Phase und einen Teil des Zweiphasengebietes des Pd-T Systems. Zusätzlich sind Daten von Schmidt und Sicking /3,4/ für die Temperaturen von 40° und 70 °C eingetragen. Die Geraden für 70° und 120 °C in Fig. 3.8 sind mit Hilfe der Werte von Tabelle 3.1 und des Sievertsschen Gesetzes berechnet worden. Bereits bei den kleinen Konzentrationen von  $0,5 \leq x \leq 0,8$  % weichen die experimentellen Werte von Schmidt und Sicking /3,4/ von den Sievertsschen Geraden ein wenig ab. Diese Abweichung nimmt bei höheren Konzentrationen zu. Sie signalisiert die zunehmende Stärke der H-H Wechselwirkung. Da unsere Meßwerte der  $\alpha$ -Phase zu nahe am Zweiphasengebiet liegen und nur einen kleinen Konzentrationsbereich im  $\alpha$ -Gebiet überdecken, ist die Ermittlung der partiellen molaren Desorptionsenthalpie und -Entropie für Tritium in der  $\alpha$ -Phase aus diesen Meßwerten zu ungenau. Unsere Meßdaten schließen sich somit gut an die von Schmidt und Sicking /3,4/ gemessenen Werte an.

### 3.1.2.2. Die $\alpha+\beta$ - Phase in Palladiumtritid

Bei Überschreiten der Solvuskonzentration entstehen in der Probe Bereiche der  $\beta$ -Phase. Bei weiterer Erhöhung der mittleren Konzentration nimmt der Anteil der  $\beta$ -Phase immer mehr zu, der der  $\alpha$ -Phase jedoch ab, bis die mittlere Konzentration mit der Konzentration in der  $\beta$ -Phase übereinstimmt. Während dieser Phasenumwandlung bleibt der Wasserstoffdruck konstant (Plateaudruck). Dies ist eine Folge der Gibbsschen Phasenregel. Die Plateaudrücke in den Figuren 3,3 - 3,7 kennzeichnen Gebiete der Koexistenz zweier Hydridphasen mit der Gasphase.

Der besseren Übersicht wegen sind in Figur 3,9 nur die Isothermen bei 80 °C und 110 °C der Absorption und Desorption für das System PdD bzw. PdH eingetragen. Eine starke Hysterese des Druckes liegt im Zweiphasengebiet vor, wobei der Desorptionsdruck stets kleiner als der Absorptionsdruck ist. Die entsprechenden Desorptions- bzw. Absorptionsdrücke sind als Funktion der reziproken Temperatur in Figur 3.10 zu sehen.

C. Wagner /3.7/ deutet die Ursache der Hysterese so, daß in der  $\alpha$ -Phase eine gewisse Übersättigung an Wasserstoffatomen (d.h. zu hoher Gleichgewichtsdruck) vorhanden sein muß, um eine Ausbildung von  $\beta$ -Phasenbereichen mit stärker aufgeweitetem Gitter zu ermöglichen. Umgekehrt ist für die Ausbildung der  $\alpha$ -Phase in der  $\beta$ -Matrix ein Überschuß an Leerstellen erforderlich. Allgemein werden im Zweiphasengebiet die Desorptionsdrücke und nicht die Absorptionsdrücke als thermodynamische Gleichgewichtsgrößen angesehen. Dies beruht jedoch auf der Annahme, daß die Hysterese mit der Diffusionsrate des Wasserstoffs zusammenhängt, die beim Entgasen höher ist, da der Wasserstoff die Probe durch die verdünnte  $\alpha$ -Phase verläßt. Demgegenüber sollte nach den Argumenten von C. Wagner der Gleichgewichtsdruck durch den Mittelwert des Be- und Entladungsdruckes gegeben sein.

In den Gebieten der reinen  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Phase liegen die Meßwerte der Desorption und Absorption sehr nahe beisammen. Somit sind Hystereseeffekte in einphasigen Gebieten im Rahmen unserer Meßgenauigkeit nicht nachzuweisen.

In Figur 3.11 sind die Desorptionsisothermen der 3 Wasserstoffisotope für 3 verschiedene Temperaturen im gesamten gemessenen Konzentrationsbereich gezeichnet. Im Zweiphasengebiet liegen horizontale, parallele Geraden vor. Die Desorptionsdrücke nehmen mit steigender Isotopenmasse zu. Die Zersetzungsdrukke des Zweiphasengebietes als Funktion über der reziproken Temperatur sind in Figur 3.12 für alle drei Wasserstoffisotopen eingezeichnet. Die hieraus berechneten



Umwandlungs-Enthalpien und -Entropien gemäß  $\ln p/\text{bar} = -\Delta H/RT + \Delta S/R$  sind in Tabelle 3.2 zusammen mit den Werten für die Absorptionsdaten (siehe Figur 3.10) eingetragen.

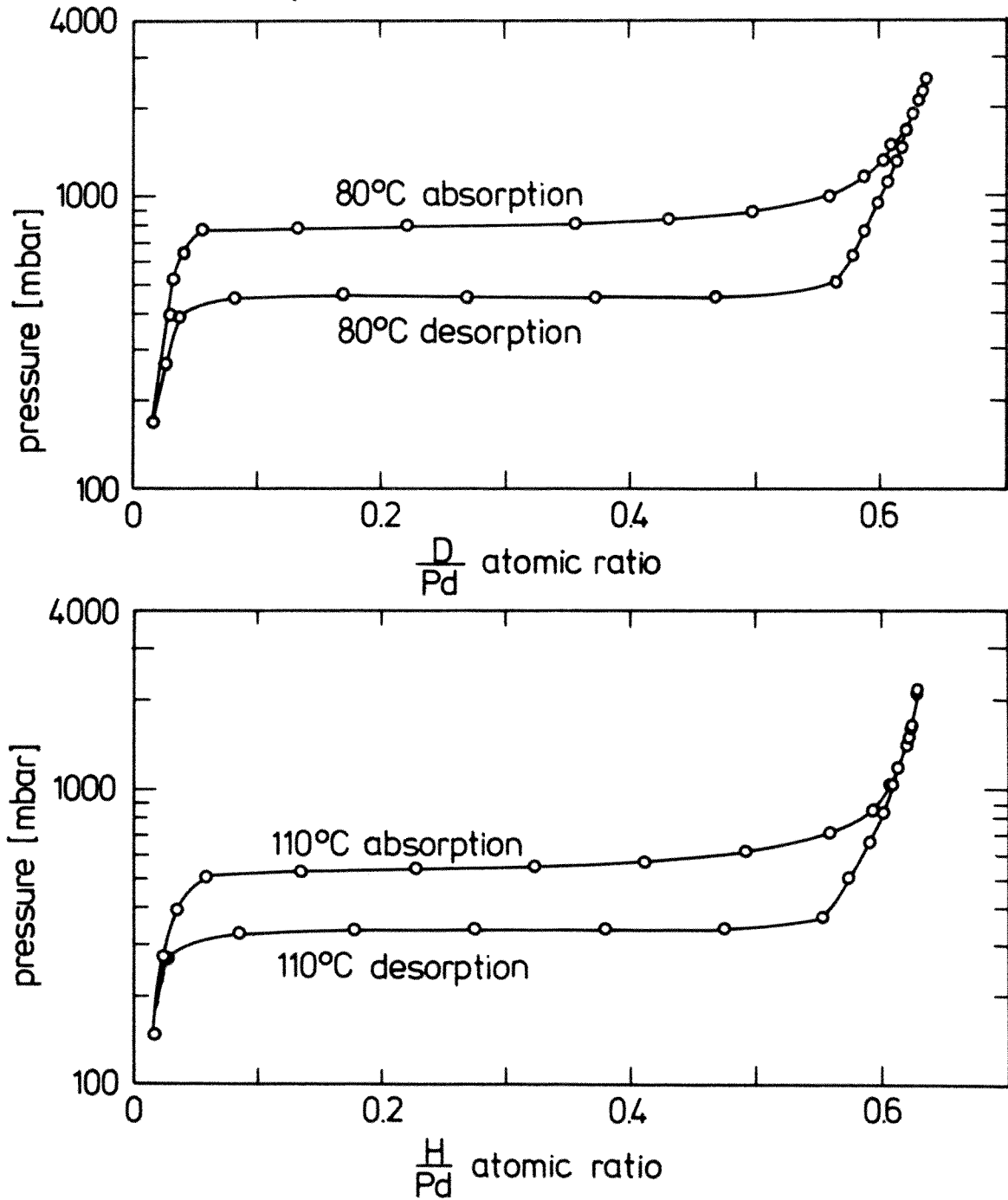


Fig. 3.9: Absorptions- und Desorptionsdrücke für  $PdD_x$  und  $PdH_x$  bei 80 °C und 110 °C.

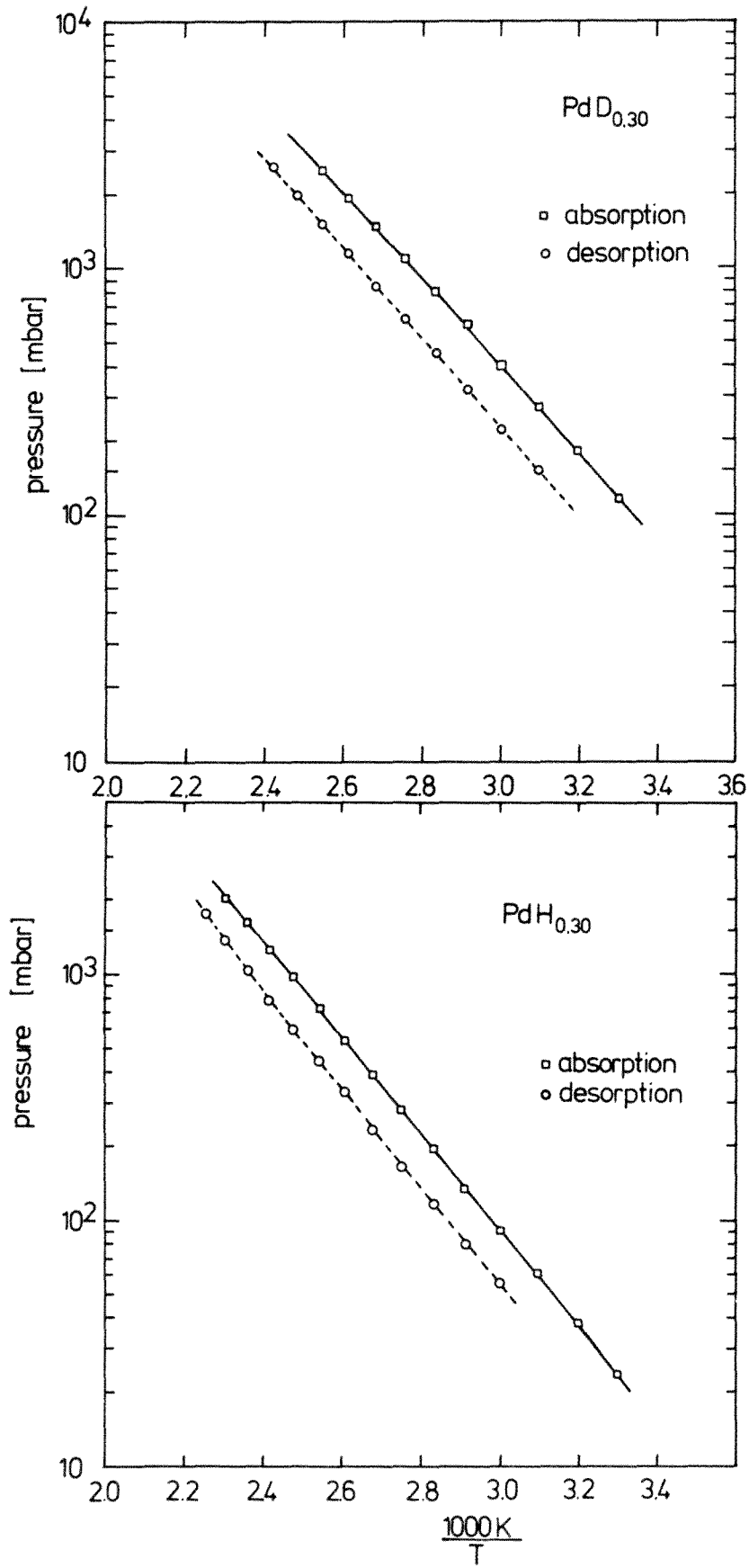


Fig. 3.10: Van't Hoff Auftragung der Absorptions- bzw. Desorptionsdrücke für PdD<sub>0.30</sub> bzw. PdH<sub>0.30</sub>.

Desorption isotherms of H, D, T in Pd

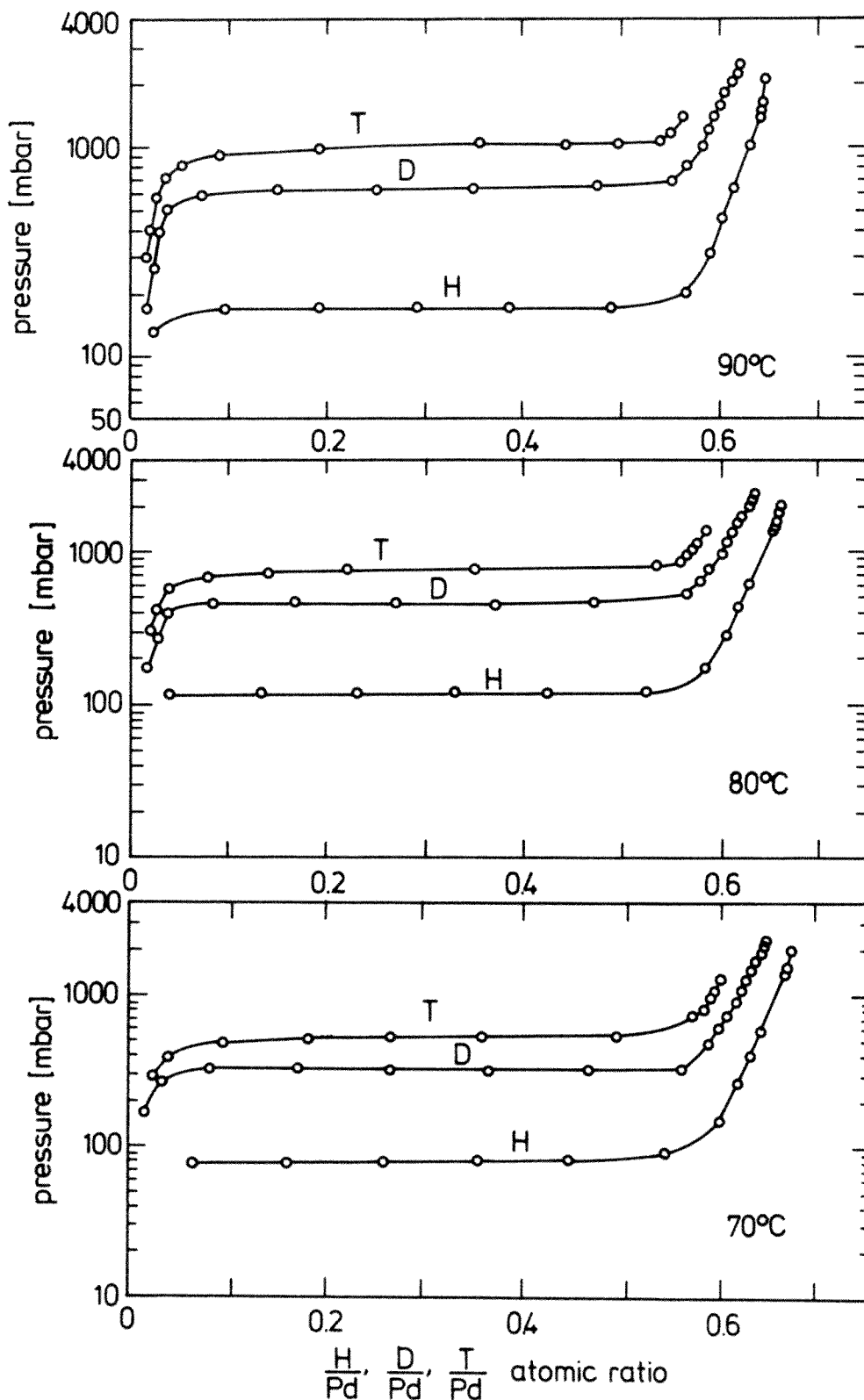


Fig. 3.11: 70 °C, 80 °C und 90 °C Desorptionsisothermen der drei Wasserstoffisotope Protium, Deuterium und Tritium in Palladium.

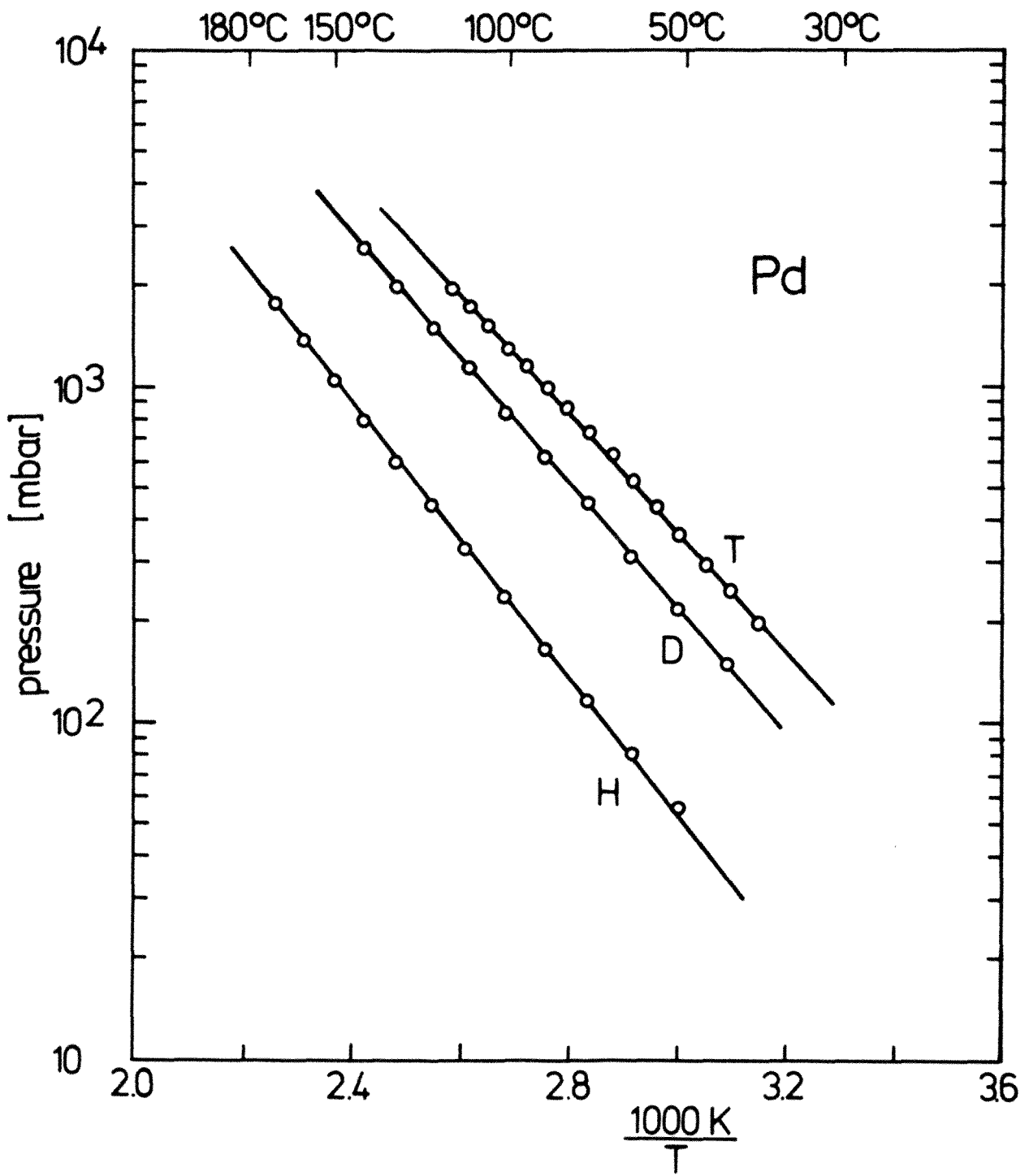


Fig. 3.12: Van't Hoffscher Plot der Zersetzungsdrücke von PdH<sub>0.30</sub>, PdD<sub>0.30</sub> und PdT<sub>0.30</sub>

Tabelle 3.2: Thermodynamische Größen im  $\alpha/\beta$  Phasengebiet:  $\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$

	Desorption			Absorption			Referenz
	$\Delta H$ kJ/Mol H <sub>2</sub>	$\Delta S$ J/Mol H <sub>2</sub> K	Temperatur Bereich/°C	$\Delta H$ kJ/Mol H <sub>2</sub>	$\Delta S$ J/Mol H <sub>2</sub> ·K	Temperatur Bereich/°C	
PdH	39.00 ± 0.54	92.53 ± 1.32	70 - 170	- 37.53 ± 0.32	- 92.74 ± 0.87	30 - 160	diese Arbeit /3.8/ /3.5/
	41.03 ± 0.42	97.55 ± 0.84	20 - 300				
	39.04 ± 0.42	91.27 ± 0.84	-80 - 50				
PdD	35.35 ± 0.48	93.42 ± 1.25	60 - 140	- 33.65 ± 0.60	- 93.23 ± 1.62	40 - 220	diese Arbeit /3.5/
	37.18 ± 0.42	97.97 ± 0.84					
PdT	33.34 ± 1.00	91.69 ± 2.89	45 - 110				diese Arbeit

### 3.1.2.3. $\beta$ -Phase im Palladiumtritid

Im Zweiphasengebiet führen kleine Erhöhungen des Gleichgewichtsdruckes zu großen Änderungen in der absorbierten Wasserstoffmenge. Nach Abschluß der Phasenumwandlung erfordert eine weitere Konzentrationserhöhung in der  $\beta$ -Phase relativ große Druckerhöhungen. Der Zusammenhang zwischen Druck und Konzentration kann im  $\beta$ -Gebiet durch folgende phänomenologische Gleichung /3.5/

$$\ln \frac{p_{H_2}}{\text{bar}} = - A(T) + B(T) \cdot x \quad (3.3)$$

beschrieben werden. Einige Werte der Parameter A und B, bestimmt über die Methode der besten Geraden durch die Meßwerte der  $\beta$ -Phase in den Fig. 3.3-3.7, sind in Tabelle 3.3 dargestellt, zusammen mit den Ergebnissen von Wicke und Nernst /3.5/. Unsere Werte stimmen mit denen von Wicke und Nernst im überlappenden Temperaturbereich von 50 °C überein. Oberhalb von 50 °C zeigen sie den gleichen Trend, sie nehmen mit steigender Temperatur ab. In Fig. 3.13 sind die Desorptionsisothermen aller 3 Wasserstoffisotope für 50° und 60 °C im Konzentrationsbereich von 40 - 75 % dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind von Hand durch die Kreise (Meßpunkte) eingezeichnet. Die lang gestrichelten und strichpunktierten Geraden stellen das Ergebnis der logarithmischen Grenzgeraden für die Isothermen von Protium und Deuterium entsprechend der Gleichung /3.5/

$$\ln \frac{p}{\text{bar}} = - \frac{\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H^{\text{nc}}}{R} + 2 \ln \frac{x}{1-x} \quad (3.4)$$

mit  $\Delta H_H = (100358 - 90016 \cdot x)$  J/mol für Protium

$\Delta H_H = (95543 - 90016 \cdot x)$  J/mol für Deuterium

$\Delta S_H = 107$  J/mol K für Protium

$\Delta S_H = 106.3$  J/mol K für Deuterium dar.

Die entsprechenden Werte  $\Delta H = (92331 - 90016 \cdot x)$  J/mol und  $\Delta S = 103.0$  J/mol K sind von Sicking /3.9/ für die Tritium-Isotherme in der  $\beta$ -Phase angegeben worden, indem er das Verteilungsgleichgewicht von Tritium zwischen Wasserstoffgas und Pd-Hydrid ermittelte und hieraus den Zersetzungsdruck von Tritium über reinem Pd-Tritid berechnete. Diesen Verlauf zeigen die kurz strichlierten Geraden in

Tabelle 3.3: Werte für die Parameter A und B der Gleichung  $\ln P_{H_2} / \text{bar} = -A(T) + B(T) \times$

T/°C	PdH				PdD				PdT	
	diese Arbeit		Wicke u. Nernst /3,5/		diese Arbeit		Wicke u. Nernst /3,5/		diese Arbeit	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0			38.2 ± 0.5	51.9 ± 0.5			36.2 ± 0.3	51.9 ± 0.4		
30			32.9	46.8			29.8 ± 0.3	44.7 ± 0.4		
50	28.8 ± 2.7	42.7 ± 4.1	29.1 ± 0.5	42.7 ± 0.6	21.0 ± 2.3	32.8 ± 3.6	24.5 ± 0.2	38.4 ± 0.3	19.2 ± 5.5	31.0 ± 8.9
60	26.0 ± 1.8	39.1 ± 2.7			18.8 ± 1.9	29.9 ± 3.1			16.2 ± 5.0	26.8 ± 8.4
70	23.4 ± 2.0	35.8 ± 3.0			16.5 ± 1.9	26.8 ± 3.1			12.0 ± 3.6	20.4 ± 6.1
80	20.7 ± 2.0	37.3 ± 3.2			13.9 ± 1.6	23.2 ± 2.6				

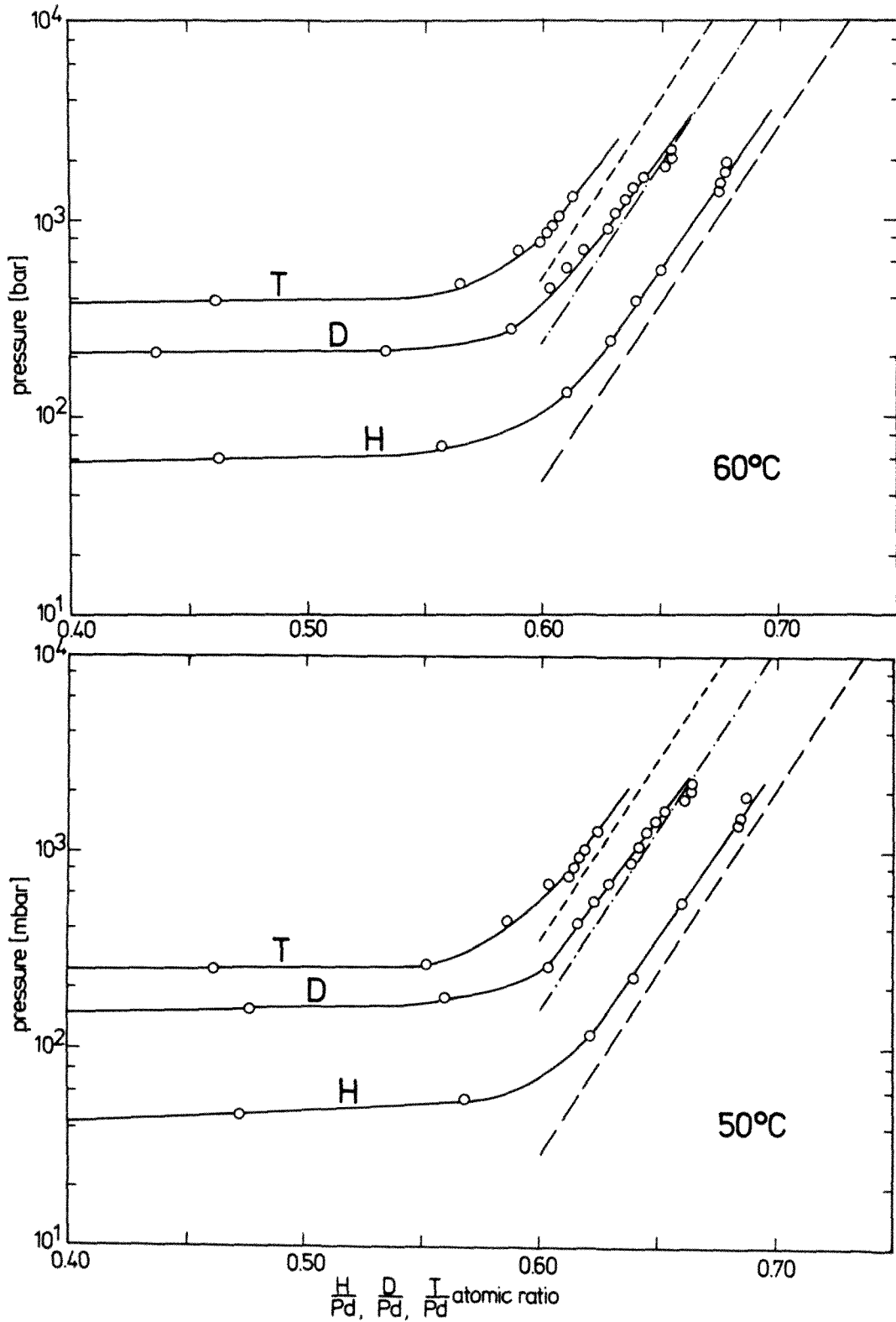


Fig. 3.13: 50 °C und 60 °C Desorptionsisothermen der drei Wasserstoffisotope in Pd. Die strichlierten Geraden ergeben sich durch Berechnung der Gleichung (3.4).



Fig. 3.13. Abgesehen von einer systematischen Abweichung unserer experimentellen Werte von den strichlierten Geraden liegt eine sehr gute Übereinstimmung vor. Somit können wir die in der Arbeit von Sicking durchgeführten Überlegungen und Näherungen experimentell bestätigen. Die systematische Abweichung in der Konzentration von ca. 0,8 % hat ihre Ursache wahrscheinlich in Fehlern bei der Volumen- oder Temperaturbestimmung. In Tabelle 3.4 sind ferner für alle 3 Wasserstoffisotope die Grenzkonzentrationen zwischen dem  $\alpha+\beta$ - und  $\beta$ -Phasengebiet zusammengestellt, die sich als Schnittpunkte durch Extrapolation der Druckplateaus im Zweiphasengebiet und der Meßwerte in der  $\beta$ -Phase ergaben. Die Phasengrenze wird für die schwereren Isotope zu etwas niedrigeren Konzentrationen verschoben.

Die maximale Aktivität der PdT-Probe in der  $\beta$ -Phase betrug rd. 215 Ci.

Tabelle 3.4

Phasengrenzen: ( $\alpha+\beta$ )  $\rightarrow$   $\beta$

T °C	PdH <sub>x</sub> x/%	PdD <sub>x</sub> x/%	PdT <sub>x</sub> x/%	PdH <sub>x</sub> /3.8/ x/%	PdH <sub>x</sub> /3.5/ x/%	PdD <sub>x</sub> /3.5/ x/%
50	60.2 (3)	59.1 (4)	58.0 (5)		59.9 (3)	58.7 (3)
60	59.8 (3)	59.0 (4)	57.5 (6)			
70	59.0 (3)	57.3 (4)	56.7 (6)	57.5 (2)		
80	58.1 (3)	56.9 (5)	56.0 (7)			
90	57.3 (4)	56.2 (5)	54.8 (8)			
100	56.6 (4)	55.8 (6)				
110	56.2 (4)	55.0 (6)				
120	55.5 (5)	54.4 (7)		54.0 (3)		
130	54.7 (6)					
140	53.8 (7)					
150						

### 3.2. Ausgasen von Tritium aus Metalltritiden

Falls Proben aus der Beladungsapparatur für weitere Experimente entnommen werden sollen, ist die Kenntnis des Ausgasungsverhaltens jeder einzelnen Probe in Abhängigkeit von der Temperatur erforderlich.

Die Abgabe von Tritium aus den dotierten Proben wird mit der in Figur 3.14 schematisch dargestellten Anordnung gemessen. Die Probe (3) befindet sich in einem kleinen Cu Behälter (4) dessen Temperatur mit einem NiCr-Ni Thermoelement gemessen wird. Die Temperatur des Rohrofens 2 wird langsam erhöht, über die vom Monitor angesaugte Luft wird das freigewordene Tritium in den Proportionalitätszähler befördert und seine Aktivität bestimmt. Waschflasche 1 dient dazu, der Luft einen Großteil ihrer Feuchtigkeit zu entziehen und somit die Lebensdauer der Wirksamkeit der Silicagel- bzw. Molekularsiebfalle 8 zu erhöhen. In der Waschflasche 1 werden ferner HTO-Moleküle, die entgegen der Strömungsrichtung der Luft diffundieren, getrappt. Das Quarzrohr in Rohrofen 2 ist mit CuO-Pillen (9) gefüllt, um eine katalytische Oxidation von HT bzw.  $T_2$  zu HTO bzw.  $T_2O$  zu bewirken, das in dem mit Molekularsieb gefüllten Behälter aufgefangen wird.

Figur 3.15 zeigt das Ausgasungsverhalten einer mit 51 Prozent Tritium beladenen Probe als Funktion der Zeit. Zunächst wurde etwa eine halbe Stunde lang der Untergrund des Monitors gemessen, wobei sich keine Probe im Cu-Block befand. Die Zählrate des Untergrundes ist etwas erhöht, da die Monitore bei diesen Ausgasungstests bis zu einer Zählrate von  $8 \cdot 10^5$  Impulsen pro Minute (ipm) belastet und dabei die Oberflächen des Zählrohres und die Zähldrähte kontaminiert werden. Die maximale Zählrate bei den verwendeten Monitoren des Typs TMH2 beträgt  $10^6$  ipm. Nach der Messung des Untergrundes wurde die Probe bei Raumtemperatur eingebaut und die sich einstellende Zählrate gemessen. Das kleine Minimum in Fig. 3.15 nach rd. 0,5 h wurde durch den Einbauvorgang verursacht, da infolge kleinerer Reibungswiderstände mehr Luft vom Monitor angesaugt werden konnte. Die angezeigte Zählrate hängt sehr stark vom Mischungsverhältnis Luft/Methan ab. Ferner erkennt man, daß bei höheren Temperaturen die abgegebene Tritiummenge bei konstanter Temperatur ein Maximum durchläuft und danach zum Teil drastisch abnimmt. Durch die Temperaturerhöhung wird zunächst eine gewisse Oberflächenschicht stärker entgast; da jedoch Luft über die Probe hinwegströmt, tritt auch weitere Oxidation ein, die die Permeationsrate reduziert. Die Oxidation kann eine dickere Oxidhaut oder/und die Ausbildung eines bezüglich der Permeation stabileren Oxids bewirken. Die Abnahme der Mehrimpulse pro Minute nach Durch-

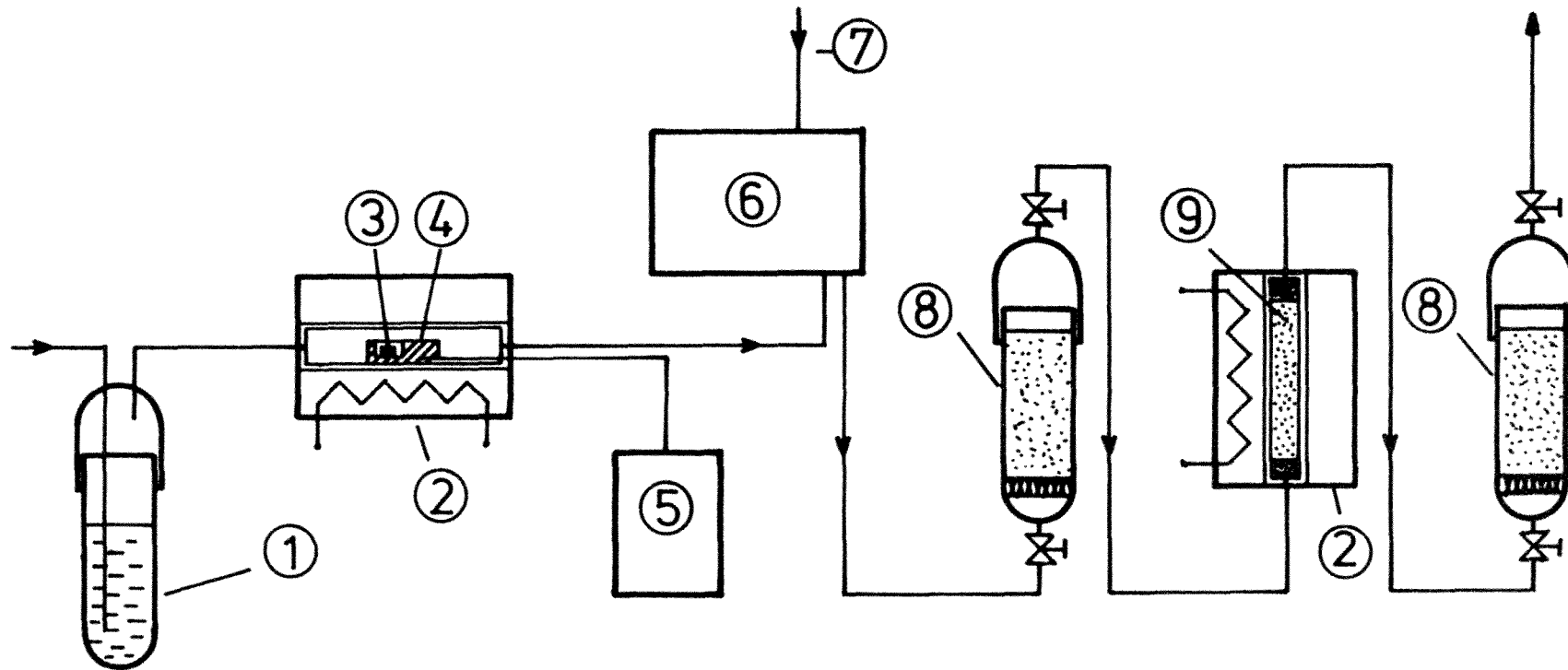


Fig. 3.14: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Ausgasrate: Waschflasche (1), Rohröfen (2), Metalltritidprobe (3), Kupferblock (4), Temperaturmeßgerät (5), Tritiummonitor (6), Methangaszuleitung (7), Molekularsieb (8), Cu(II)-Oxid-Pulver (9).

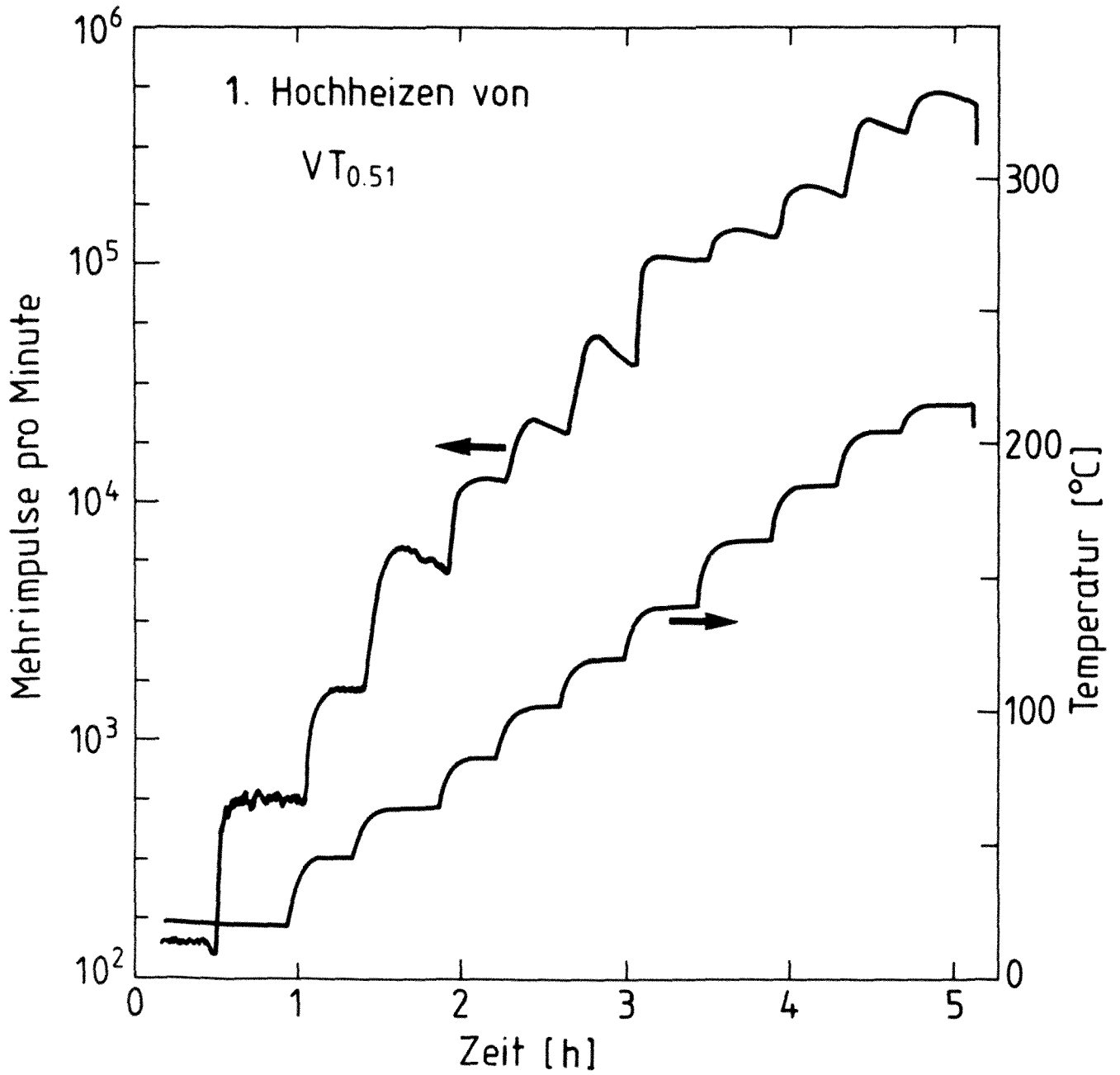


Fig. 3.15: Abgegebene Tritiummenge in Mehrimpulsen/Minute und die Temperatur einer  $VT_{0.51}$ -Probe als Funktion der Zeit.

laufen des Maximums bei konstanter Temperatur erfolgt zunächst stark, wird dann jedoch schwächer, kann aber noch nach Stunden beobachtet werden.

Das ausgasende Tritium wird in Silicagel als HTO oder  $T_2O$  gebunden und nach Austausch mit destilliertem Wasser in einem Flüssigszintillationszähler nachgewiesen (Messung in der Gruppe Dr. Erdtmann der ZCH der KFA). Dabei ergab sich, daß beim 1. Hochheizen von 20 °C bis 220 °C in 4 Stunden eine würfelförmige  $VT_{0.51}$ -Probe (Kantenlänge 1,4 mm) mit einer Aktivität von 4,6 Ci rd. 209  $\mu$ Ci Tritium ausgast. Somit verlor die Probe eine Tritiummenge von 4,8 ng. Dieser Masse entspricht im Volumen der Beladungsapparatur ein Gasdruck von rd.  $1.8 \cdot 10^{-4}$  mbar. Der Nachweis so kleiner Massen- und Druckänderungen ist mit den uns zur Verfügung stehenden Mikrowaagen und Druckaufnehmern nicht möglich. Durch Einsatz kernphysikalischer Meßmethoden kann somit Tritium wesentlich empfindlicher als Protium oder Deuterium nachgewiesen werden.

In Figur 3.16 sind die experimentellen Daten für das 1. bzw. 2. Hochheizen der Probe in etwas anderer Form dargestellt. Eingezeichnet ist die Zählrate (Mehr-impulse pro Minute) als Funktion der reziproken Temperatur. Da sich die Tritium-abgaberrate auch bei konstanter Temperatur ändert (siehe Figur 3.15), wurden die Meßwerte für das Maximum, das Minimum und die Zählrate nach 24 Minuten in dem Diagramm berücksichtigt. Die Ausgasungsrate der Probe liegt beim 2. Hochheizen wesentlich unter den Werten, die beim 1. Hochheizen erzielt wurden. Eine relativ starke Reduzierung der Ausgasrate erfolgt bei niedrigen Temperaturen. Aus dem Anstieg dieser Geraden läßt sich die Aktivierungsenergie der Permeation des Tritiums ermitteln. Sie beträgt bei der  $VT_{0.51}$  Probe für das 1. bzw. 2. Hochheizen im Temperaturbereich oberhalb etwa 100 °C 0,46 bzw. 0,62 eV/T-Atom. Diese hohen Aktivierungsenergien sind kennzeichnend für eine starke Hemmung der Molekülbildung an der Oberfläche, die der Desorption vorausgehen muß.

Infolge der relativ geringen Ausgasraten ist gefahrloses Hantieren auch hochdotierter Proben bis über 100 °C im Abzug möglich.

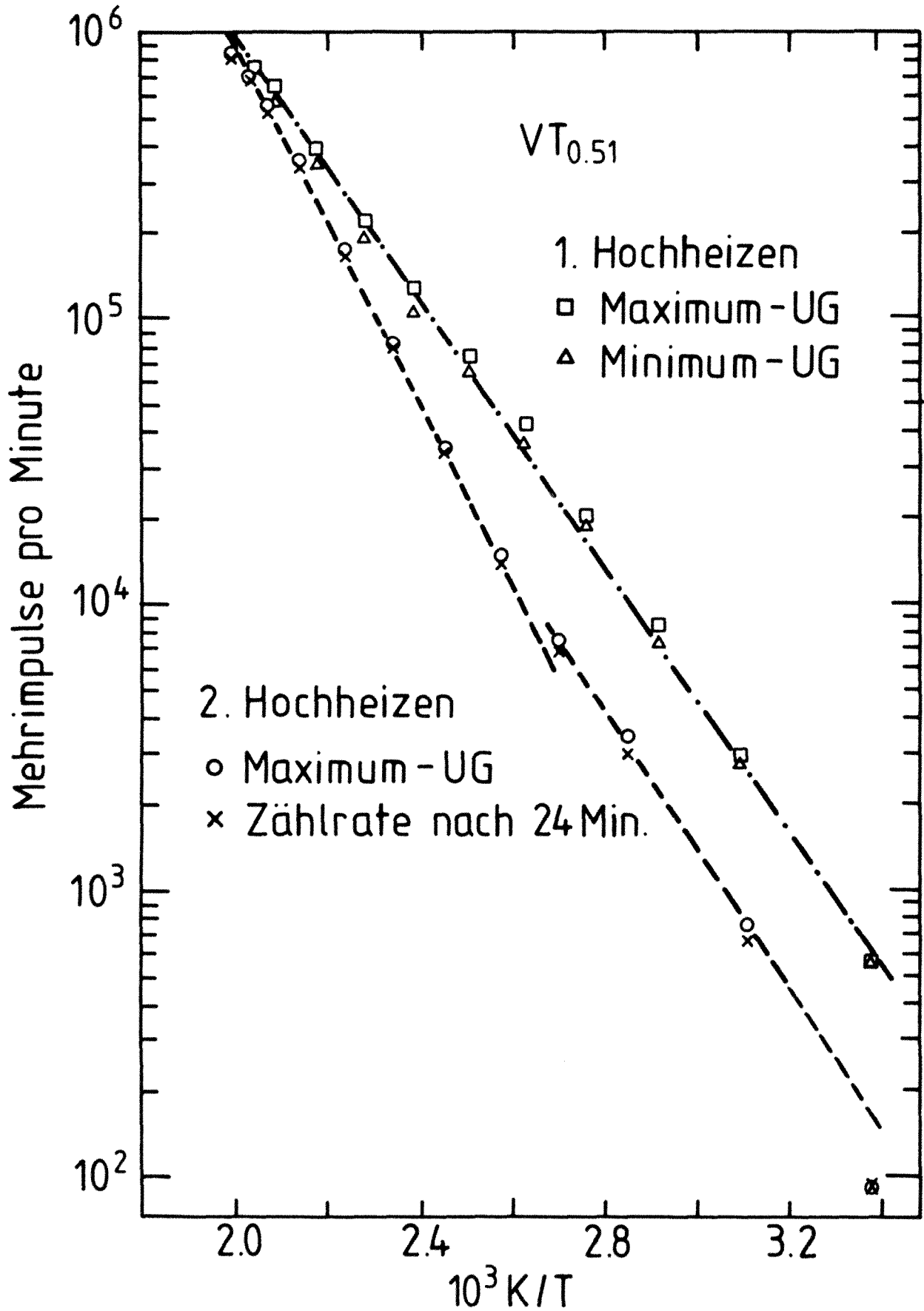


Fig. 3.16: Abgegebene Tritiummenge in Mehrimpulsen/Minute als Funktion der reziproken Temperatur für das 1. und 2. Hochheizen einer VT<sub>0.51</sub>-Probe.

### 3.3. Durch Tritium-Zerfall induzierte Röntgenstrahlung

Die durch den Tritium-Zerfall produzierten Elektronen werden im Metall abgebremst und erzeugen dabei eine kontinuierliche und charakteristische Röntgenstrahlung. Die  $\beta^-$ -Elektronen werden im Festkörper durch die positiven Kerne abgelenkt. Dies führt zur Emission eines kontinuierlichen Bremspektrums. Ferner sind die  $\beta^-$  Elektronen je nach ihrer kinetischen Energie und je nach der Bindungsenergie der Elektronen des Festkörpers in der Lage, diese ins Kontinuum anzuregen und somit Löcher in den Schalen zu hinterlassen. Diese Löcher werden entsprechend ihrer Lebensdauer durch Elektronen mit kleinerer Bindungsenergie aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz entweder als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert oder zur Emission eines weiteren Elektrons (Augerelektron) verwendet wird. Somit kann also Tritium indirekt in Festkörpern über die erzeugte Röntgenstrahlung oder auch über die zu erwartenden Augerelektronen nachgewiesen werden. Die Röntgenstrahlung gelangt noch aus Tiefen von einigen Mikrometern aus den Proben heraus und kann leicht gemessen werden.

Der Nachweis von Augerelektronen ist wesentlich komplizierter: ihre Austrittstiefe beträgt nur wenige Atomlagen. Deshalb wäre hierfür der Einbau der Probe in ein Zählrohr oder eine UHV-Kammer erforderlich.

Zur Aufnahme der Röntgenspektren wurde der in Fig. 3.17 schematisch dargestellte

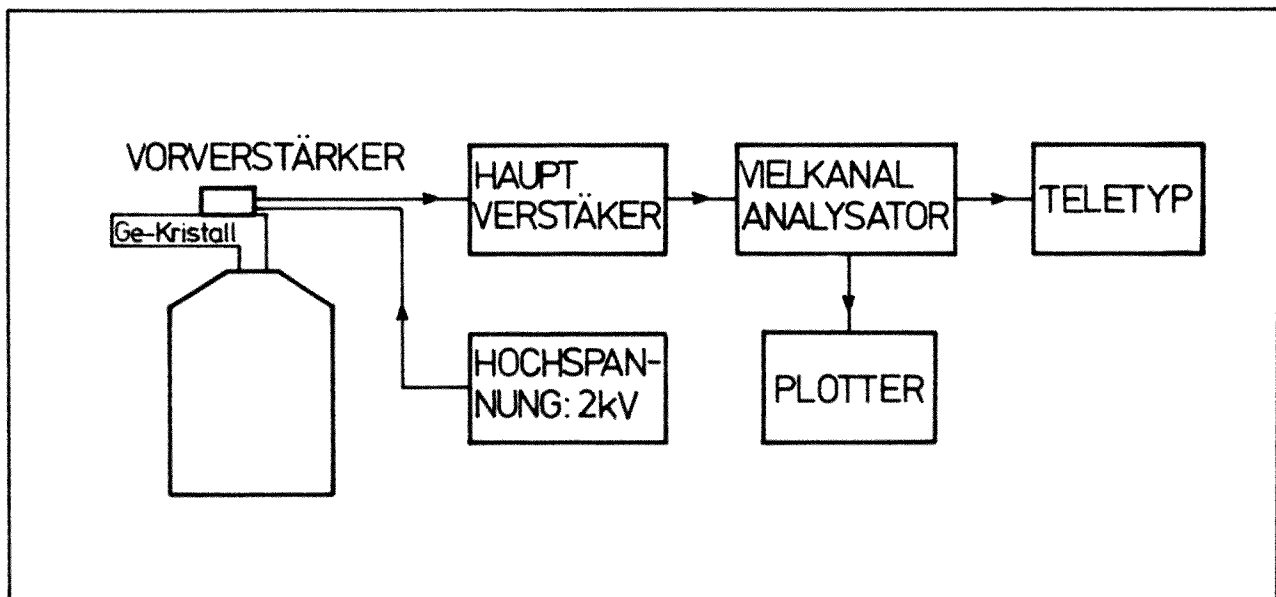


Fig. 3.17: Aufbau der Elektronik für die Messung der Röntgenspektren.

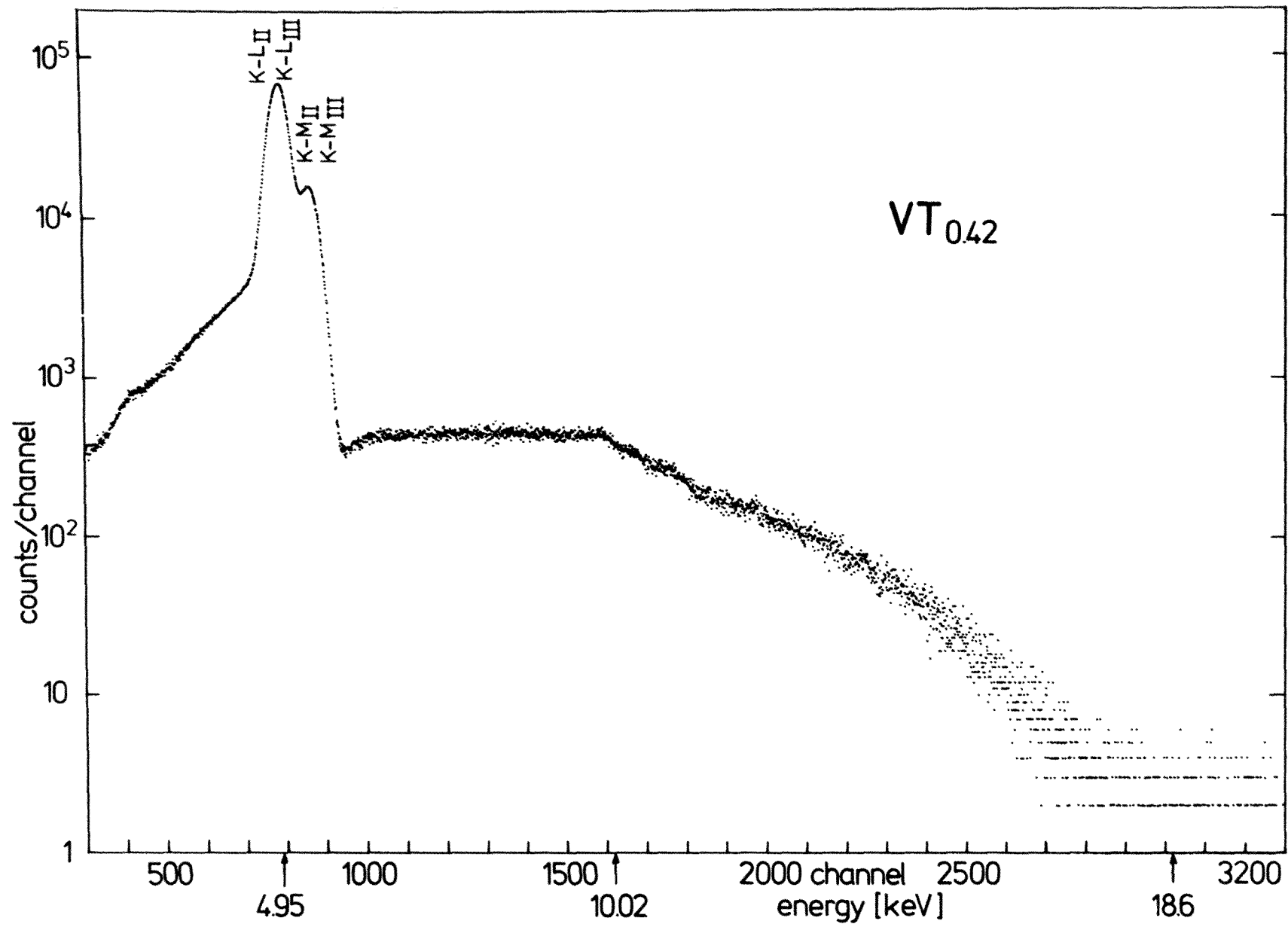


Fig. 3.18: Durch den Tritiumzerfall induziertes Röntgenspektrum einer VT<sub>0.42</sub>-Probe.



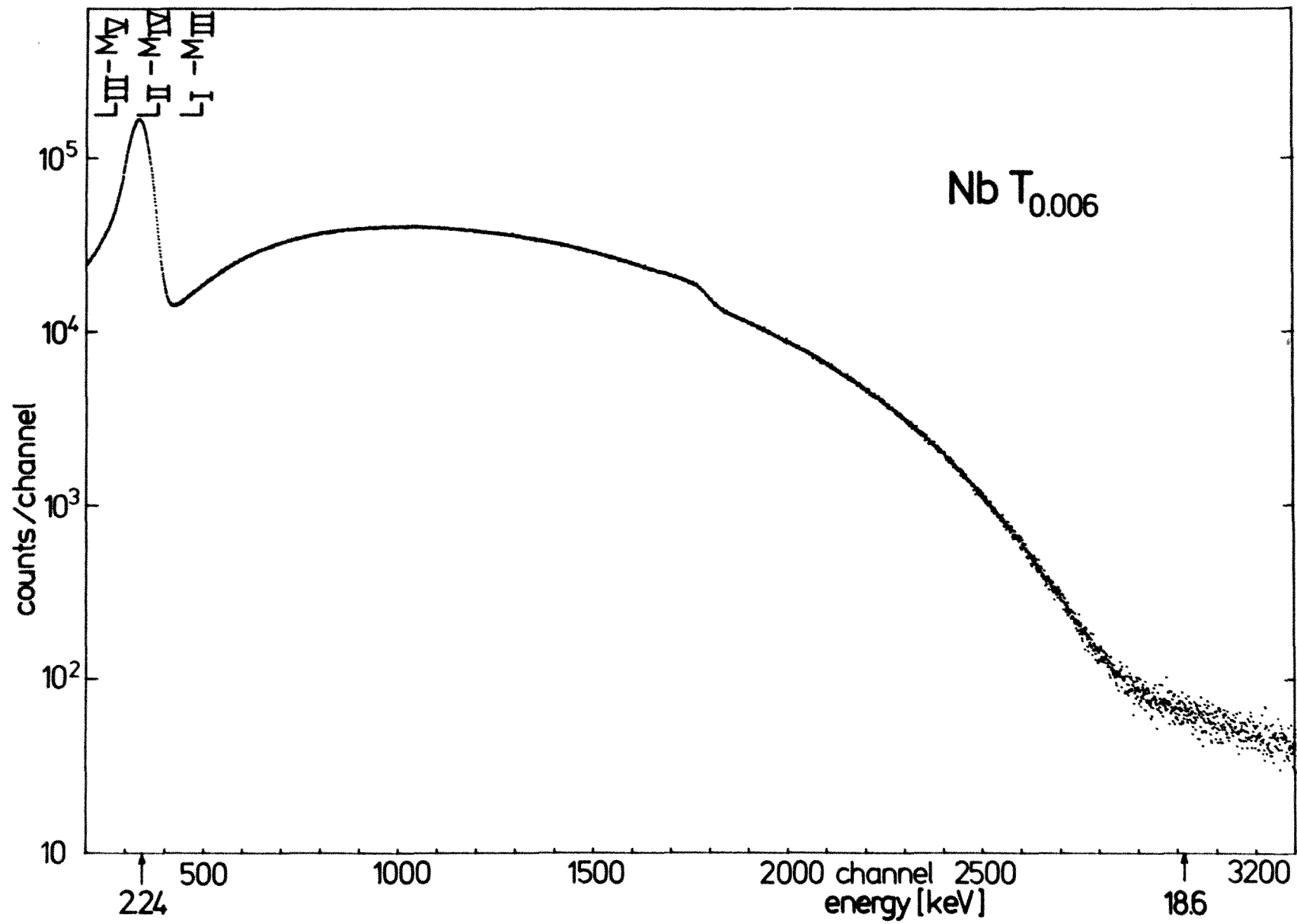


Fig. 3.19: Durch den Tritiumzerfall induziertes Röntgenspektrum einer NbT<sub>0.006</sub>-Probe.

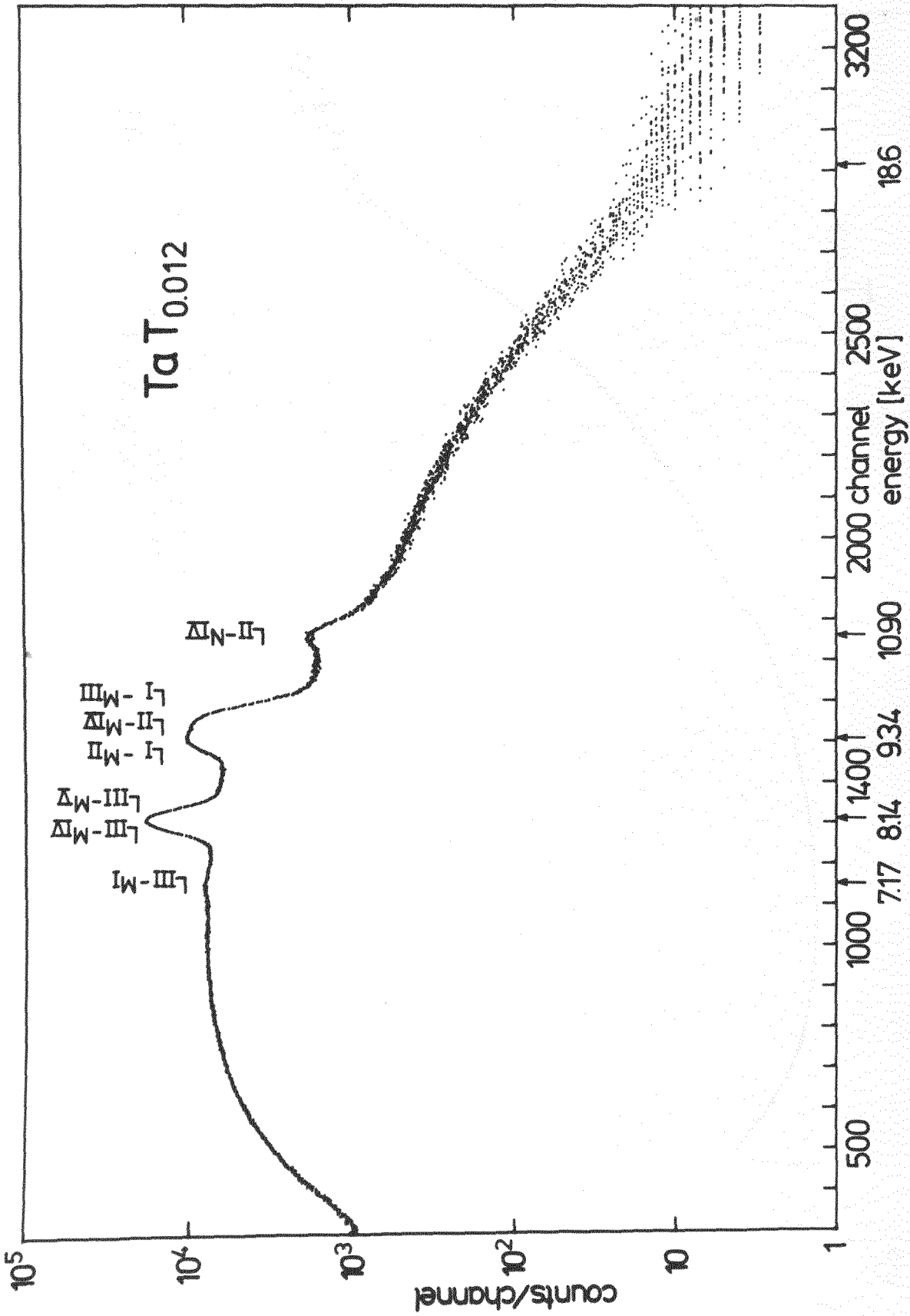


Fig. 3.20: Durch den Tritiumzerfall induziertes Röntgenspektrum einer  $TaT_{0.012}$ -Probe.

stellte Aufbau verwendet. In einem hochreinen Ge-Detektor (ca.  $10^{10}$  Verunreinigungen/cm<sup>3</sup>) werden die Röntgenquanten teilweise absorbiert und Elektronen-Loch-Paare erzeugt, deren Anzahl proportional der eingefallenen Photonenenergie ist. In dem elektrischen Feld der angelegten Spannung (-2 kV) werden die Ladungen zu den Anschlußplatten transportiert; durch einen ladungsempfindlichen Vorverstärker wird eine Spannung erzeugt, die proportional der Energie des Photons ist. Der Hauptverstärker vergrößert und formt die Spannungssignale derart, daß sie den Eingangsbedingungen des Analog Digital Converters (ADC) entsprechen. Im ADC werden die Spannungssignale analysiert und entsprechend ihren Amplituden den verschiedenen Kanälen des Vielkanalanalysators (MCA) zugeordnet.

Die damit gemessenen Röntgenspektren der Metalltritide  $VT_{0.42}$ ,  $NbT_{0.006}$  und  $TaT_{0.012}$  sind in den Fig. 3.18 - 3.20 dargestellt. In den Bildern ist jeweils die Anzahl der Photonen pro Kanal als Funktion der Kanalnummer des Vielkanalanalysators eingezeichnet. Die Relation zwischen den Kanalnummern und der Energie wurde durch die Verwendung von Eichquellen ( $^{241}Am$  und  $^{57}Co$ ) ermittelt. Wichtige Energiewerte sind in den Figuren eingezeichnet.

Die Doppelspitze des Röntgenspektrums der  $VT_{0.42}$ -Probe bei 4,95 keV rührt von der charakteristischen Strahlung der  $K_{\alpha_1, \alpha_2}$  und  $K_{\beta_1, \beta_3}$  Linien des Vanadiums her, da die Bindungsenergie der K-Schalen-Elektronen 5,465 keV (siehe Tabelle 3.5) beträgt und daher viele der Zerfallselektronen in der Lage sind, Elektronen aus dieser Schale anzuregen. Das Loch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz als Röntgenquant emittiert werden kann.

Tabelle 3.5: Bindungsenergien der K- und L-Schalen für V, Nb und Ta

Schale	Bindungsenergien der K- und L-Schalen in keV /3.10/		
	$^{23}V$	$^{44}Nb$	$^{73}Ta$
K	5.465	18.986	67.416
$L_I$	0.628	2.698	11.680
$L_{II}$	0.521	2.464	11.136
$L_{III}$	0.513	2.370	9.880

Die Bindungsenergie der K-Elektronen für Niob ist 18.986 keV [3.10], also gerade etwas größer als die maximale Energie der Elektronen beim Tritiumzerfall. Daher werden im Spektrum (siehe Figur 3.19) nur die L-Linien von Niob beobachtet, jedoch keine K-Linien. Nach Tabelle 3.6 unterscheiden sich die Röntgenenergien der L-Linien von Nb nur wenig und können daher infolge der in diesem Energiebereich ungünstigen Auflösung des Ge-Detektors und der angeschlossenen Elektronik nicht getrennt festgestellt werden.

Im Falle von Ta sind die Bindungsenergien (siehe Tabelle 3.5) der L-Unterschalen doch schon so verschieden, daß zumindest einige Spitzen der charakteristischen L-Linien getrennt festgestellt werden können. Durch Vergleich mit Tabelle 3.6 werden die Spitzen den entsprechenden Übergängen verschiedener Schalen zugeordnet.

Den Bildern 3.18 -3.20 ist gemeinsam, daß die charakteristischen Linien auf einem breiten Rumpf sitzen, dem sogenannten kontinuierlichen Röntgenspektrum, das durch die Beschleunigung der Elektronen in der Nähe der Atomkerne und die damit verbundene Abstrahlung von Photonen hervorgerufen wird. Ferner findet man bei allen drei tritiierten Substanzen oberhalb 18.6 keV nur noch eine sehr geringe Anzahl von Photonen, die durch die kosmische Höhen- und die Labor-Untergrundstrahlung hervorgerufen werden.

Tritium kann also in Metallen indirekt über die beim  $\beta$ -Zerfall induzierte Röntgenstrahlung nachgewiesen werden. Da Röntgenquanten in Metallen auf die verschiedensten Arten angeregt werden können, stellt deren Messung keinen Beweis für die Existenz von Tritium in der Probe dar. Ein wesentlicher Hinweis auf das Vorhandensein von Tritium besteht jedoch, wenn unterhalb 18.6 keV Röntgenstrahlung in der Probe nachgewiesen werden kann, oberhalb jedoch nicht, da die Energie von 18.6 keV eine tritiumspezifische Konstante darstellt.

Die Messung der Intensität der Röntgenstrahlung stellt im Prinzip eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Tritiumkonzentration in einer dünnen, homogen beladenen Probe dar. Ferner könnte auf diese Weise das Diffusionsprofil und somit der Diffusionskoeffizient von Tritium in verschiedenen Materialien ermittelt werden, indem die Probe vor einem schmalen Schlitz in der Abschirmung vor dem Detektor in kleinen Schritten bewegt und die Impulsrate der charakteristischen Röntgenstrahlung gemessen wird.

Tabelle 3.6

Röntgenenergien in keV /3.10/

	$^{23}\text{V}$	$^{41}\text{Nb}$	$^{73}\text{Ta}$
$\text{K-L}_{\text{II}} = \text{K}\alpha_2$	4.944	16.522	52.280
$\text{K-L}_{\text{III}} = \text{K}\alpha_1$	4.952	16.616	57.536
$\text{K-M}_{\text{III}} = \text{K}\beta_1$	5.427	18.625	65.222
$\text{K-M}_{\text{II}} = \text{K}\beta_3$	5.427	18.609	64.947
$\text{L}_{\text{I}}\text{-M}_{\text{II}}$	0.590	2.231	9.211
$\text{L}_{\text{I}}\text{-M}_{\text{III}}$	0.590	2.337	9.486
$\text{L}_{\text{I}}\text{-N}_{\text{II}}$	-	2.666	11.215
$\text{L}_{\text{I}}\text{-N}_{\text{III}}$	-	2.666	11.276
$\text{L}_{\text{II}}\text{-M}_{\text{IV}}$	-	2.258	9.343
$\text{L}_{\text{II}}\text{-N}_{\text{IV}}$	-	-	10.896
$\text{L}_{\text{III}}\text{-M}_{\text{I}}$	0.447	1.903	7.171
$\text{L}_{\text{III}}\text{-M}_{\text{IV}}$	-	2.164	8.087
$\text{L}_{\text{III}}\text{-M}_{\text{V}}$	-	2.166	8.145
$\text{L}_{\text{III}}\text{-N}_{\text{V}}$	-	-	9.652

### 3.4. Autoradiographie

Durch die beim Tritium-Zerfall induzierte Röntgenstrahlung werden auch Filme und Platten mit photographischen Emulsionen geschwärzt /3.11, 3.12/. Da der Schwärzungsgrad des Filmes von der Intensität der  $\beta^-$ -Elektronen und der Röntgenstrahlung abhängig ist, können bei einer nicht homogen beladenen Probe die Bereiche unterschiedlicher Tritiumkonzentration über die verschiedene Schwärzung des Filmes abgebildet und später vergrößert werden. Hiermit läßt sich also leicht nachweisen, ob die Konzentration der Probe in einem Ein- oder Zweiphasengebiet liegt.

Figur 3.21 zeigt das autoradiographische Bild einer Vanadiumtritid-Probe  $VT_{0.10}$ . Die Aufnahme wurde bei Raumtemperatur gemacht. Als Photomaterial wurde eine Glasplatte mit Emulsion (Ilford L4, Korn  $0.14 \mu$ , Schichtdicke  $25 \mu$ ) verwendet.

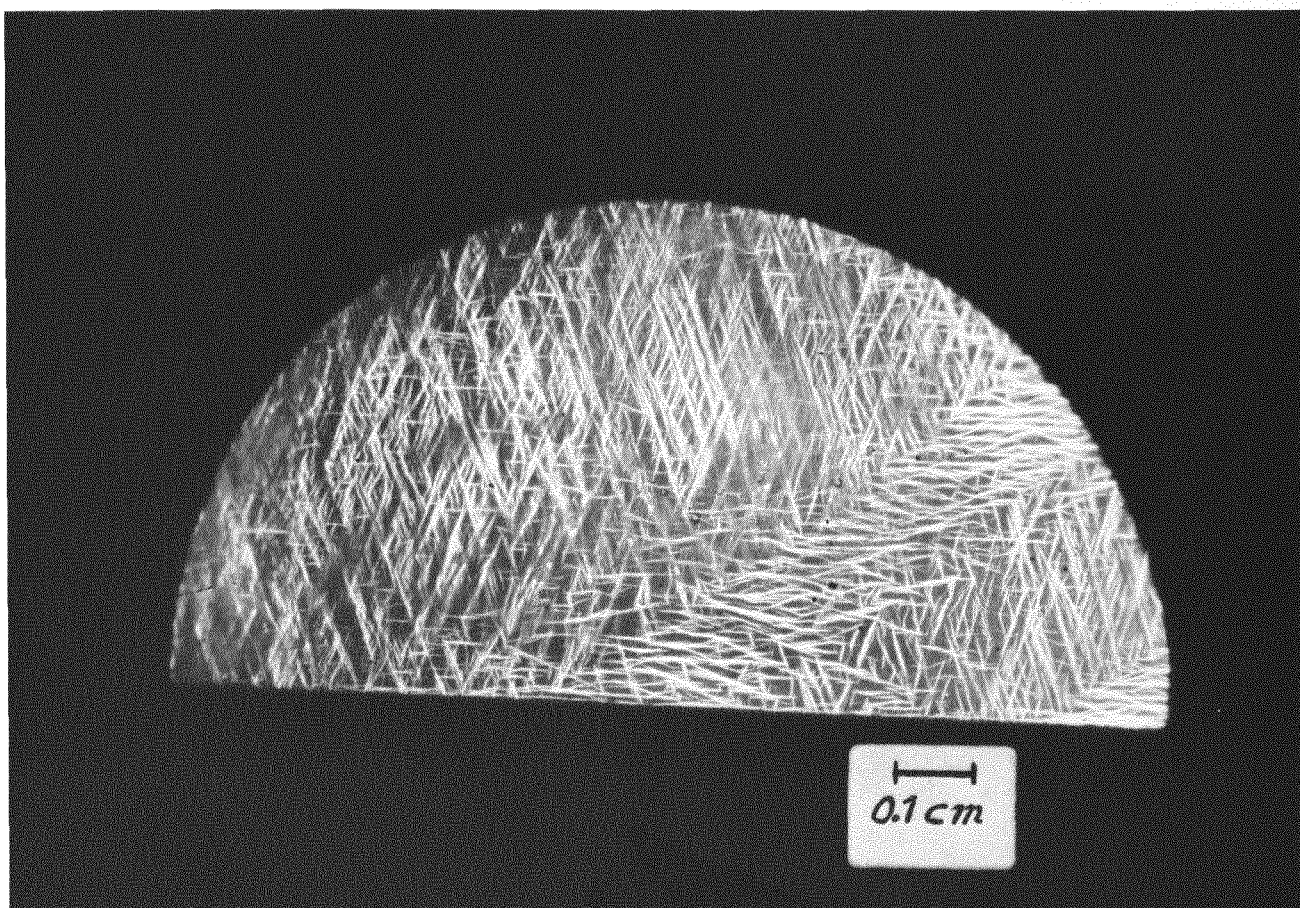


Fig. 3.21: Autoradiographische Aufnahme einer  $VT_{0.10}$ -Probe.

Ausgangsmaterial war eine dünne Vanadiumeinkristallhalbscheibe, die vor dem Einbau in die Tritium-Begasungs-Apparatur mechanisch und elektrochemisch poliert wurde. Der Kristall war so orientiert, daß die Flächennormale bzw. die Scheibenkante parallel zu (110) bzw. (110) lag.

Offensichtlich ist die Tritiumverteilung inhomogen. In der Probe koexistieren Bereiche mit hoher und mit niedriger Tritiumkonzentration.

Die Strukturen in der autoradiographischen Aufnahme sind teilweise sehr scharf, teilweise aber auch etwas verschwommen. Ursache dafür ist, daß die dünne Scheibe ganz leicht verbogen war und deshalb die Glasplatte, die mit der Emulsion auf die tritierte Scheibe aufgelegt wurde, nicht überall in gleich gutem Kontakt mit der Probe stand.

Die weiße Struktur in Figur 3.21 kann der  $\beta$ -Phase zugeordnet werden, die eine Tritiumkonzentration von ca. 50 % aufweist, während die dunklen Bereiche innerhalb der Probe der  $\alpha$ -Phase mit einer Konzentration von rd. 3,5 % angehören. Aus den Bereichen der  $\beta$ -Phase wird mehr Intensität an  $\beta$  Elektronen und Röntgenstrahlung emittiert als aus jenen der  $\alpha$ -Phase; dies führt zu einer stärkeren Schwärzung des Filmes.

Eine Abschätzung der Tritium-Konzentration in der Probe durch einen Vergleich der stärker und schwächer belichteten Flächen erfordert eine Abschätzung des Tiefenbereichs, aus dem die Röntgenstrahlung noch austreten kann.

Um zu zeigen, daß ein Teil der Schwärzung durch die induzierte Röntgenstrahlung erzeugt wird, wurde zwischen Film und Probe eine Al-Folie von rd. 15  $\mu$  Dicke gelegt. Die maximale Reichweite der  $\beta$ -Elektronen mit 18,6 keV beträgt rd. 3  $\mu$  in Al. Durch den Einbau der Al-Folie ergab sich ein undeutlicheres Bild und eine wesentlich längere Belichtungszeit, da der Beitrag der  $\beta$  Elektronen zur Schwärzung eliminiert und die Röntgenstrahlenintensität um den Faktor 2 geschwächt wurde.

Diese autoradiographische Methode wurde verwendet, um das Verschwinden der  $\beta$ -Phasenausscheidungen im  $\alpha/\beta$ -Zweiphasengebiet als Funktion der Temperatur zu beobachten. Oberhalb der Phasengrenze von rd. 73 °C ergibt sich eine gleichmäßige Schwärzung des Films entsprechend der homogenen Tritiumbeladung im reinen  $\alpha$ -Phasengebiet. Die so erzielte Phasengrenze stimmt mit den Resultaten der Abschnitte 3.8 und 3.9 sehr gut überein.

### 3.5. Lichtmikroskopie an Metalltritid-Proben

Im Gegensatz zur Autoradiographie kann die Lichtmikroskopie zur Untersuchung aller Wasserstoffisotope herangezogen werden. Im wesentlichen werden Interferenzkontrast- und Polarisationskontrast-Mikroskope verwendet /3.13, 3.14/.

Hydride mit Wasserstoffüberstrukturen haben meist keine kubischen Elementarzellen mehr, sind also optisch anisotrop. Sie können eine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes oder Umwandlung in elliptisch polarisiertes Licht bewirken. Diese veränderte Phasenbeziehung wird im Phasenkontrast- oder Polarisationskontrastverfahren in einen Amplitudenkontrast umgewandelt. Somit lassen sich ungeordnete, kubische Hydride, die optisch isotrop sind, leicht durch scharfe Kontrastgrenzen von den optisch anisotropen Phasen unterscheiden, wenn sie in der gleichen Probe koexistieren.

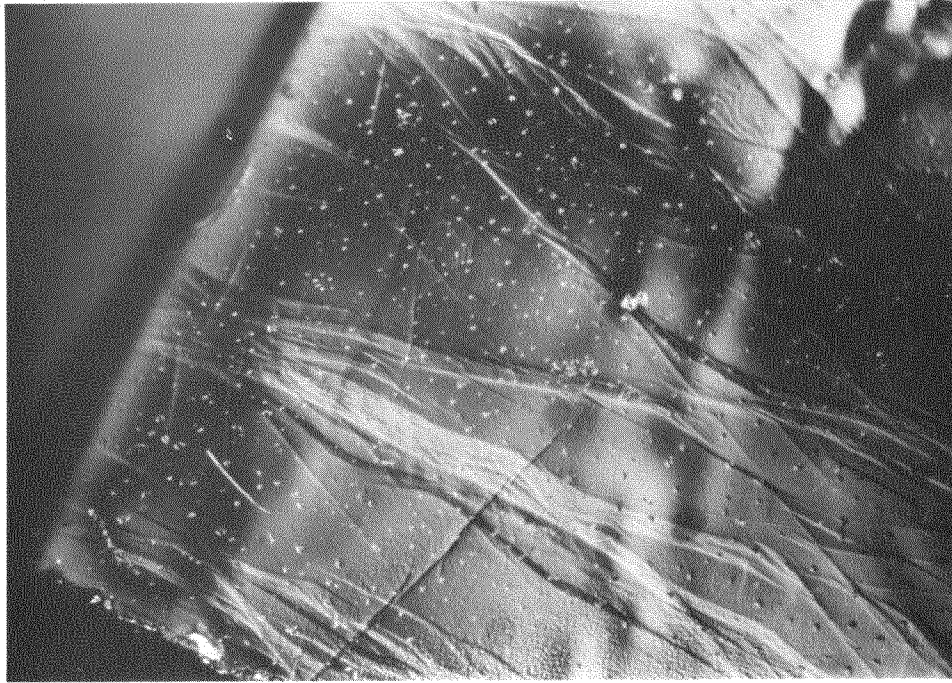
Verschiedene Hydridphasen zeigen - entsprechend der Überstrukturanordnung der Wasserstoffisotope - eine unterschiedliche Aufweitung des Gitters, die isotrop oder anisotrop sein kann. Liegt vor der Beladung mit Wasserstoff eine polierte, ebene Oberfläche vor, so kann die Probe nach der Beladung auf der Oberfläche ein Höhenrelief aufweisen. Beim Interferenzkontrast-Mikroskop wird dann der Gangunterschied benachbarter Punkte mit verschiedener Höhenlage in der Oberfläche in Helligkeitsabstufungen umgewandelt.

Die Figuren 3.22 und 3.23 zeigen Ausschnitte eines Vanadiumtritidwürfels, fotografiert mit Interferenz- und Polarisationskontrast. Die Bilder a) und b) sind unter fast den gleichen Bedingungen aufgenommen worden; lediglich der Kontrast wurde leicht verändert, so daß in den Figuren a) die  $\beta$ -Phasenausscheidungen im Kontrast zur  $\alpha$ -Phase heller, jedoch in den Figuren b) dunkler erscheinen.

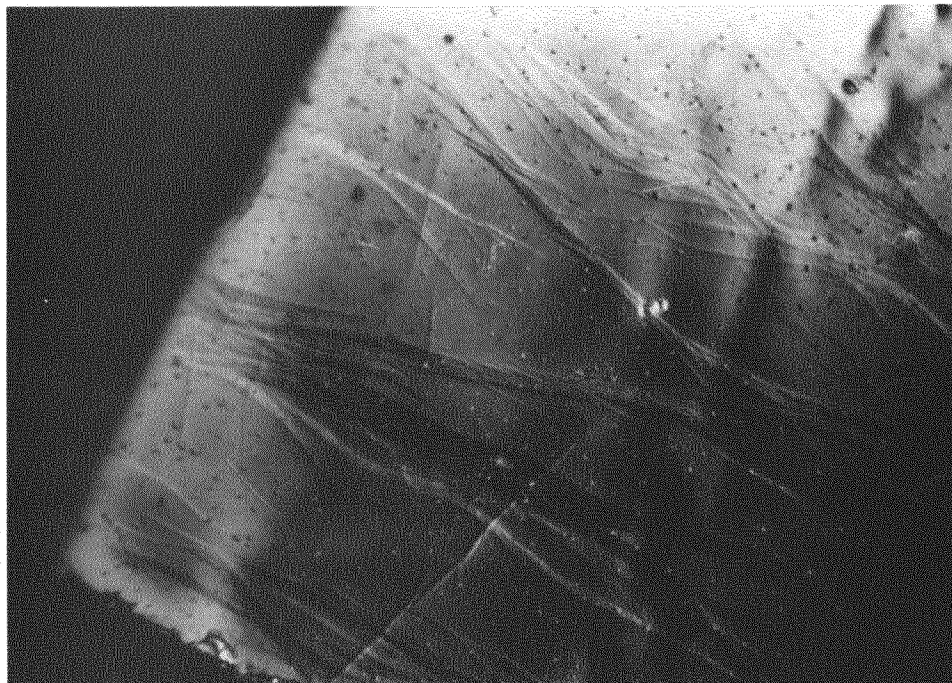
### 3.6. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Tritium in V, Nb und Ta

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Wasserstoff in Metallen stehen die verschiedensten Methoden /3.15/ zur Verfügung, wie Permeation, makroskopische Relaxation, quasielastische Neutronenstreuung, um nur drei wichtige Methoden zu nennen. Da bei den Permeationsverfahren die Ergebnisse teilweise stark von dem Oberflächenzustand der Proben abhängen, und für die Verwendung der quasielastischen Neutronenstreuung aus Intensitätsgründen Probenmengen der Größe von ca.  $1 \text{ cm}^3$  - das bedeutet etwa mehrere Hundert Curie Tritium - not-



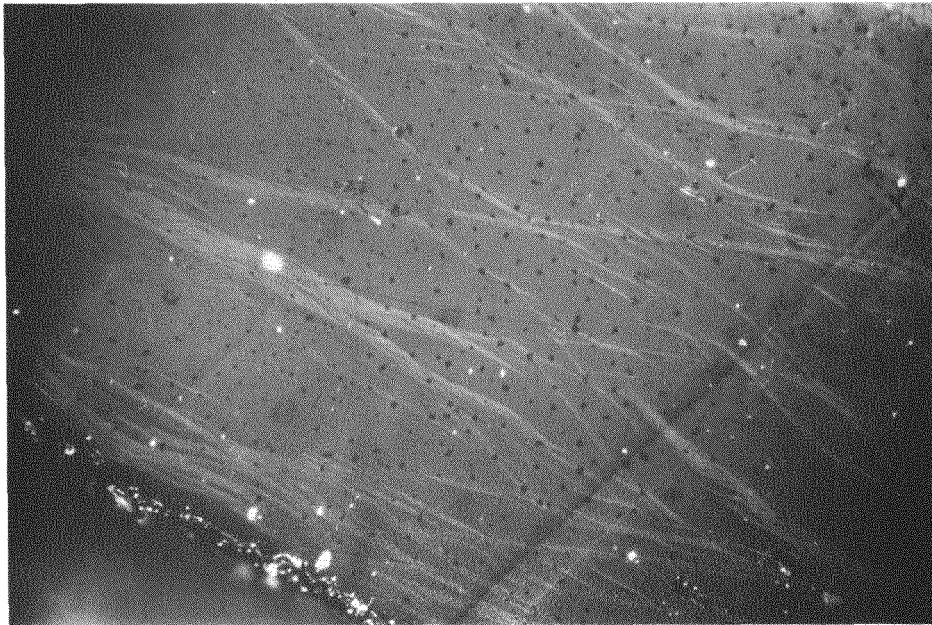


a)

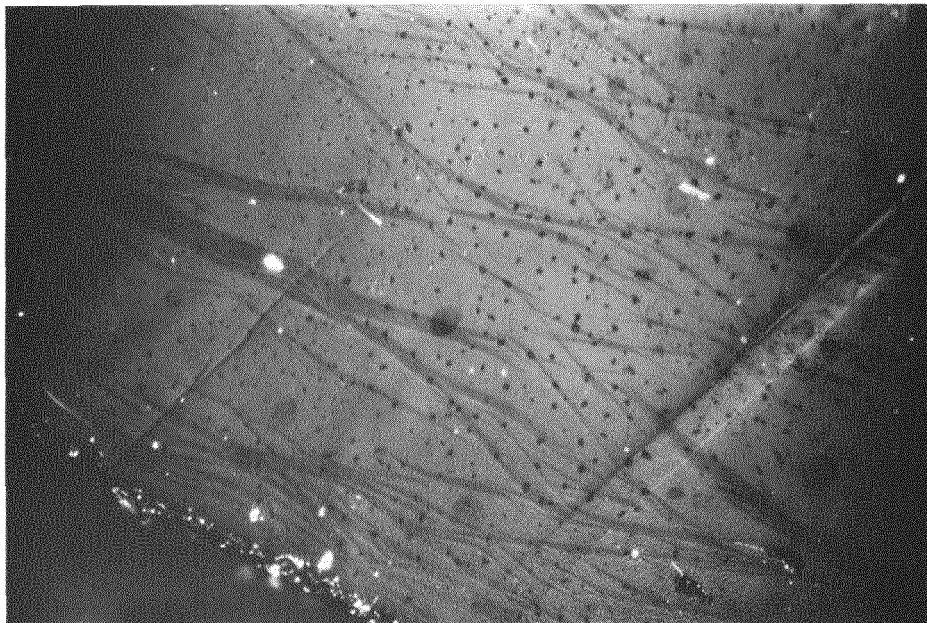


b)

Fig. 3.22: Aufnahme einer VT<sub>0.10</sub>-Probe unter Benutzung des Interferenzkontrastes. Einziger Unterschied zwischen den Bildern a) und b) ist die verschiedene Einstellung des Kontrastes.



a)



b)

Fig. 3.23: Aufnahme einer  $VT_{0.10}$ -Probe unter Benutzung des Polarisationskontrastes. Ein einziger Unterschied zwischen den Bildern a) und b) ist die verschiedene Einstellung des Kontrastes.

wendig sind, wurde der Gorsky-Effekt /3.16/ für die ersten Experimente herangezogen. Es gehört zu den makroskopischen Relaxationsmethoden. Es können versiegelte Proben mit kleinen Massen und Konzentrationen (1/2 %) - d.h. geringe Tritiumaktivität - verwendet werden. Dadurch vermeidet man außerdem systematische Fehler, wie sie bei Permeationsmessungen auftreten können.

Beim Gorsky-Effekt wird die Tatsache ausgenutzt, daß die Wasserstoffatome das Wirtsgitter aufweiten. Wird nun in einer homogen beladenen Probe, z.B. durch Biegen, ein Dilatationsgradient und somit ein Gradient des chemischen Potentials erzeugt, so kann der Wasserstoff einen energetisch günstigeren Platz einnehmen, wenn er von den komprimierten Gebieten der Probe in die expandierten diffundiert. Es entsteht also ein Konzentrationsgefälle in der Probe, das eine zusätzliche, zeitabhängige Dehnung bewirkt. Aus dem zeitlichen Verlauf dieser Nachwirkung und der Probengeometrie läßt sich die Diffusionskonstante D mittels

$$D = \frac{c \cdot d^2}{\tau}$$

berechnen, wobei d die Probendimension,  $\tau$  die Relaxationszeit und c ein probengeometrieabhängiger Faktor sind.

Aus mehreren Wertepaaren der Temperatur und der Diffusionskonstante kann die Aktivierungsenergie U und der Vorfaktor  $D_0$  durch geeignete Fitprogramme für die Gleichung

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-U/kT}$$

bestimmt werden.

Für die Verwendbarkeit dieser Methode ist eine hohe Beweglichkeit der Zwischengitteratome erforderlich, damit die Atome in meßbaren Zeiten die makroskopischen Probenabmessungen durchwandern können.

Die meisten Diffusionsmessungen wurden bisher für Protium und Deuterium durchgeführt, während Tritiumdiffusion nur in wenigen der Übergangselemente wie z.B. Ni /3.17/, Cu /3.17/, Nb /3.18/, Zr /3.19/, Pd /3.20/ und Ta /3.20/ in begrenzten Temperaturbereichen untersucht wurden. Im Falle von Tantal ist der Diffusionskoeffizient von Tritium nur bei 25 °C bestimmt worden.

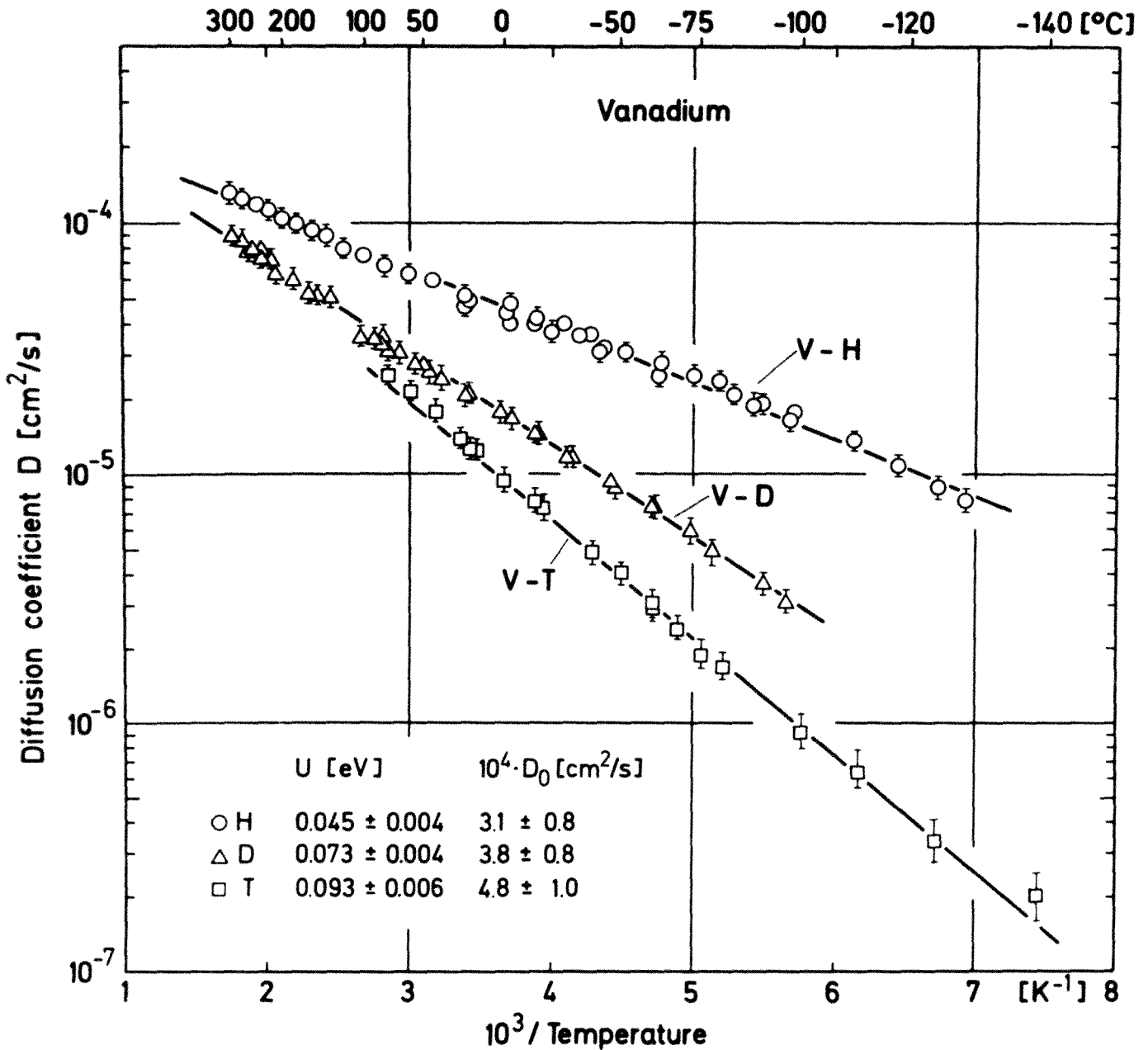
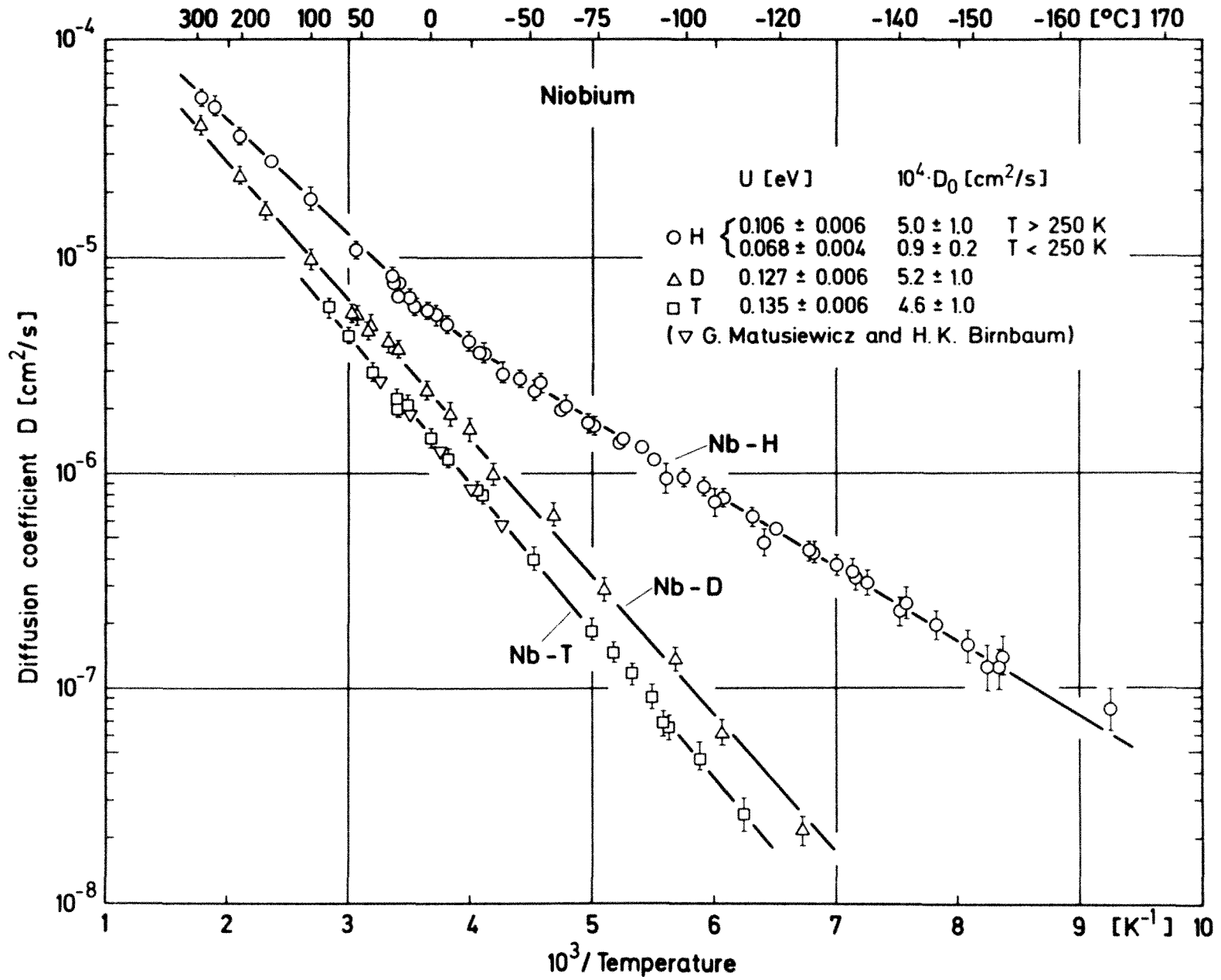


Fig. 3.24: Diffusionskoeffizienten von H, D und T in Vanadium /3.21/.

In Zusammenarbeit mit Qi und Völkl /3.21/ wurde erstmalig die Diffusion von Tritium in Vanadium und Tantal im Temperaturbereich von -120 °C bis +80 °C gemessen. Die Resultate sind in den Figuren 3.24, 3.25 und 3.26 für Vanadium, Niob und Tantal dargestellt.

Aus der Abhängigkeit des Tritium-Diffusionskoeffizienten von der Temperatur (siehe Figuren 3.24 - 3.26) erkennt man, daß eine einzige Arrhenius-Gleichung der Form  $D = D_0 e^{-U/kT}$  zur Beschreibung der Tritiumdiffusion ausreicht.

Fig. 3.25: Diffusionskoeffizienten von H, D und T in Niob /3.21/.



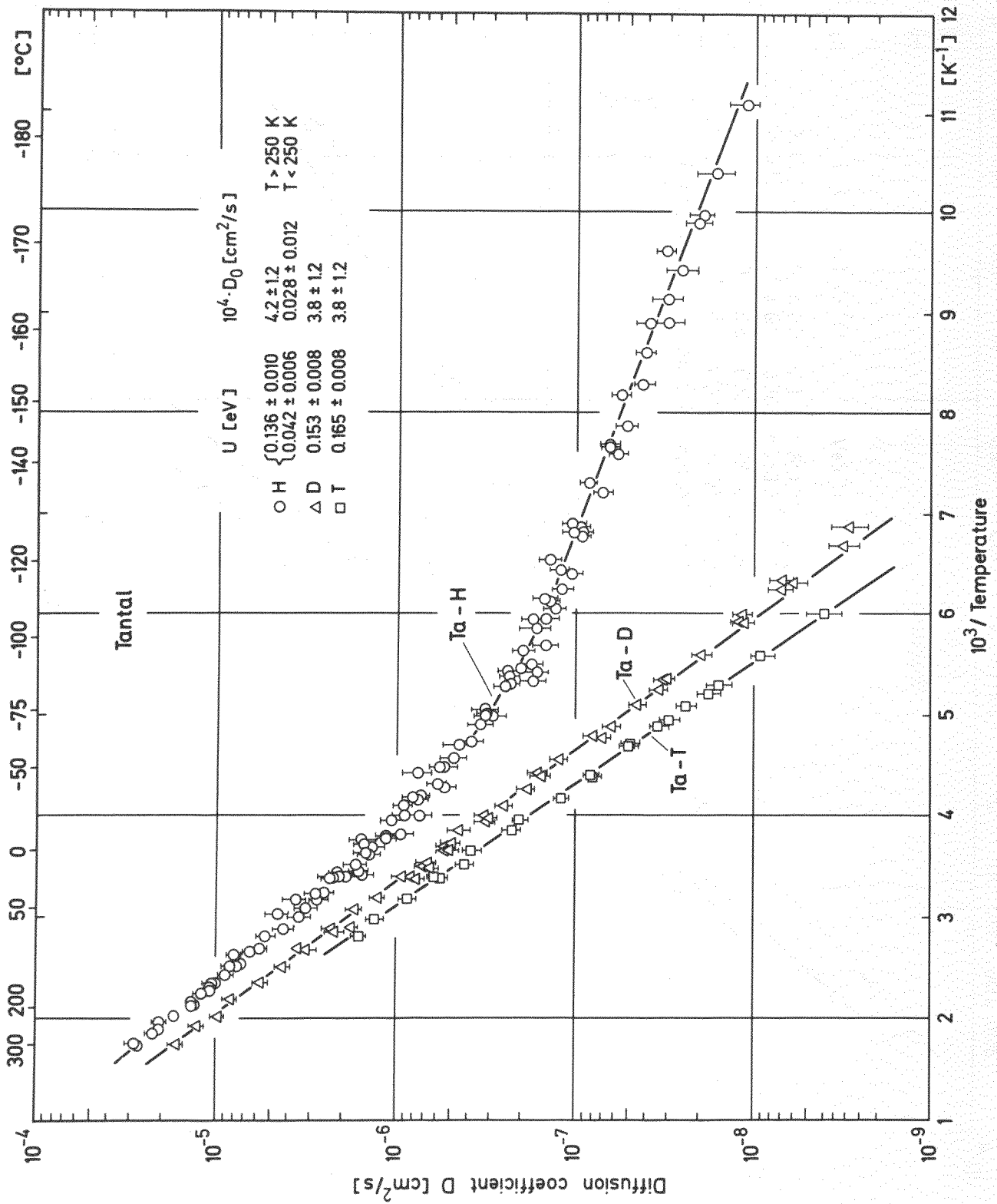


Fig. 3.26: Diffusionskoeffizienten von H, D und T in Tantal /3.21/.

Tritium diffundiert in allen drei Metallen im gesamten gemessenen Temperaturbereich langsamer als schwerer und leichter Wasserstoff. Die entsprechenden Faktoren  $D_0$  und Aktivierungsenergien  $U$  für die einzelnen Wasserstoffisotope sind in jeder Figur aufgeführt und in Tabelle 3.7 mit den Werten der Stickstoff- und Sauerstoff-Diffusion in Niob zusammengefaßt. Im Falle von Tritium in Niob ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Resultaten von G. Matusiewicz und H.K. Birnbaum /3.18/, deren Meßergebnisse im Temperaturbereich von  $-40\text{ °C}$  bis  $35\text{ °C}$  vorliegen (siehe Figur 3.25). Ferner stimmt auch der bei  $25\text{ °C}$  ermittelte Diffusionskoeffizient von Tritium in Ta /3.20/ mit unseren Daten gut überein.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von H unterscheidet sich von der von D und T durch das Auftreten eines "Knicks" in der Arrheniusauftragung (bei Vanadium ist diese Anomalie nur schwach angedeutet und wurde vernachlässigt).

Für die Diffusion aller drei Wasserstoffisotope stimmen die Faktoren  $D_0$  für jedes Element innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es gilt also  $D_0^H \approx D_0^D \approx D_0^T$ . Die Aktivierungsenergie für Tritium ist in allen drei Metallen größer als die für Deuterium und Protium, d.h.  $E_a^T > E_a^D > E_a^H$ .

Diese Isotopieabhängigkeit der Aktivierungsenergien steht in Gegensatz zur klassischen Ratentheorie, nach der die Aktivierungsenergie isotopenunabhängig ist, jedoch die Vorfaktoren entsprechend der Gleichung  $D_1/D_2 = \sqrt{m_2 / m_1}$  von den Massen der Isotop abhängen.

Die niedrigen Aktivierungsenergien und hohen Faktoren  $D_0$  sind im wesentlichen für die schnelle Diffusion der Wasserstoffisotope verantwortlich.

Die Proben wurden bei diesen Experimenten nur bis ca.  $80\text{ °C}$  erhitzt, um die Permeation des Tritiums durch die Oberflächen möglichst klein zu halten. Die verwendeten Massen, Konzentrationen und Aktivitäten der Proben sind in Tabelle 3.8 angegeben.

Tabelle 3.7: Vorfaktoren und Aktivierungsenergien der Wasserstoffisotope für V, Nb und Ta /3.21/

	$10^4 D_0 / \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	U/meV	
V-H	3.1 $\pm$ 0.8	45 $\pm$ 4	
V-D	3.8 $\pm$ 0.8	73 $\pm$ 4	
V-T	4.8 $\pm$ 1.0	93 $\pm$ 6	
NbH	5.0 $\pm$ 1.0	106 $\pm$ 6	T > 250 K
NbD	0.9 $\pm$ 0.2	68 $\pm$ 4	T < 250 K
NbT	5.2 $\pm$ 1.0	127 $\pm$ 6	
NbT	4.6 $\pm$ 1.0	135 $\pm$ 6	
Nb-N	8.6 $10^2$	1515	
Nb-O	2.1 $10^2$	1170	
Ta-H	4.2 $\pm$ 1.2	136 $\pm$ 10	T > 250 K
Ta-D	0.028 $\pm$ 0.012	42 $\pm$ 6	T < 250 K
Ta-T	3.8 $\pm$ 1.2	153 $\pm$ 8	
Ta-T	3.8 $\pm$ 1.2	165 $\pm$ 8	

Tabelle 3.8: Masse, Konzentration und Aktivität der tritierten V-, Nb- und Ta-Proben

	Masse/g	Konzentration/%	Aktivität/Ci
V-T	0.0422	0.94	0.221
Nb-T	0.0770	0.44	0.103
Ta-T	0.0831	1.37	0.178



### 3.7. Elektronenmikroskopie

Neben dem Röntgenverfahren und der Neutronenstreuung ist die Elektronenmikroskopie ein wichtiges Verfahren zur Strukturbestimmung von Metallhydriden. Man erhält eindeutige Informationen über die Form und Größe der Elementarzellen durch Feinbereichsbeugungen in Einkristallbereichen auch dann, wenn die Probe in viele Domänen zerfällt. Dabei sind auch reine Wasserstoffüberstrukturen gut nachweisbar.

Die Vorteile der Elektronenmikroskopie liegen darin, daß infolge des fokussierten Elektronenstrahles nur kleine Bereiche (2  $\mu\text{m}$  Durchmesser) betrachtet werden und daher gute Eindomänenstellen ausgesucht werden können, daß nur kurze Belichtungszeiten (  $\approx 1$  sec) erforderlich sind, daß geordnete Hydridphasen durch Überstrukturreflexe identifiziert werden können und daß eine stark vergrößerte Abbildung der beugenden Bereiche möglich ist.

Leider ist bei der Elektronenmikroskopie die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration sehr schwierig, da bekanntlich nur sehr dünne Proben von den Elektronen durchstrahlt werden können. Bei Proben mit Tritium kann allerdings die Konzentration durch Messung der Aktivität bestimmt werden. Eine eindeutige Festlegung der Wasserstoffplätze in der Elementarzelle ist nicht direkt möglich wegen der starken Abweichung von kinematischen Streubedingungen. Durch kristallografische Symmetriebetrachtungen kann jedoch oft die genaue Struktur abgeschätzt werden /3.22/.

Im Elektronenmikroskop werden bei der Beugung ebene Schnitte durch den reziproken Raum gelegt. Die Reflexe eines solchen Schnittes sind für eine Vanadiumtritidprobe in Fig. 3.27 zu sehen. Die Aufnahme wurde bei einer Probertemperatur von 77 K gemacht. Die Tritium-Konzentration liegt im Zweiphasengebiet (siehe Abschnitte 3.8 und 3.9). Um die Reflexe etwas besser sichtbar zu machen, wurden sie in Figur 3.28 nochmals deutlicher eingezeichnet. Man erkennt recht gut Reflexe der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase, die vom Elektronenstrahl gleichzeitig erfaßt wurden. Auf diese Weise kann die relative Differenz der Einheitszelle von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase direkt bestimmt werden. Die  $\beta$ -Phasenbereiche sind durch Überstrukturreflexe gekennzeichnet.

Da die Löslichkeit der  $\alpha$ -Phase in Vanadium bei 77 K sehr klein ist, entspricht der Gitterparameter der  $\alpha$ -Phase bei dieser Temperatur in guter Näherung dem des reinen Vanadiums. Aus den Reflexen in den Figuren 3.27 und 3.28 ergeben

sich dann die Werte für die Gitterparameter der  $\beta$ -Phase in a-Richtung zu 332 pm, in c-Richtung zu 301 pm, wenn man die monokline Struktur der  $\beta$ -Phase durch eine leicht verzerrte tetragonale beschreibt. Somit beträgt das c/a Verhältnis für Tritium in der  $\beta$ -Phase von Vanadium 0,99. Derartige Verhältnisse wurden auch in der  $\beta$ -Phase von  $\text{VH}_{0,5}$  beobachtet; normalerweise findet man allerdings  $c/a \approx 1,1$  in  $\text{VH}_{0,5}$  und  $\text{VD}_{0,5}$  [3.23]. Die Ursache dieser Zweideutigkeit ist noch ungeklärt.

In der  $\alpha$ -Phase wird das Gitter durch die Aufnahme des Tritiums isotrop expandiert, es liegt also weiterhin kubische Symmetrie vor. Daher beträgt der Winkel zwischen den beiden strichlierten Geraden durch die Reflexe der  $\alpha$ -Phase 90 Grad.

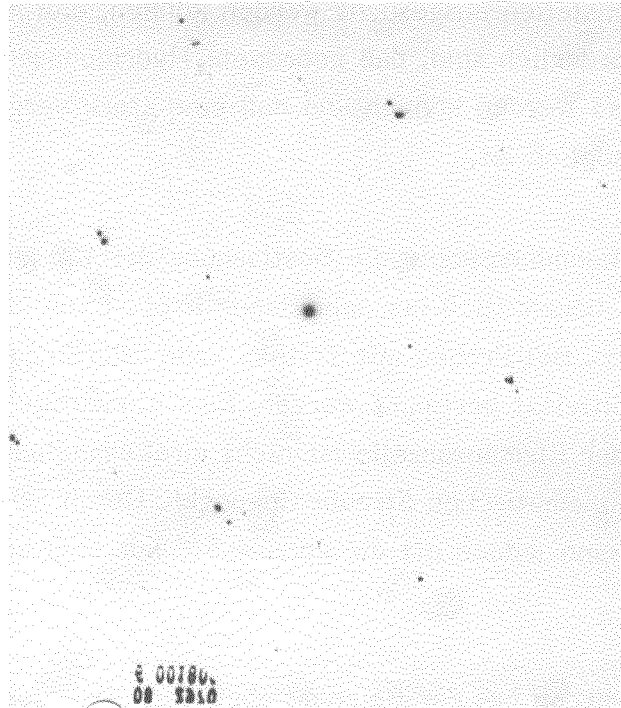
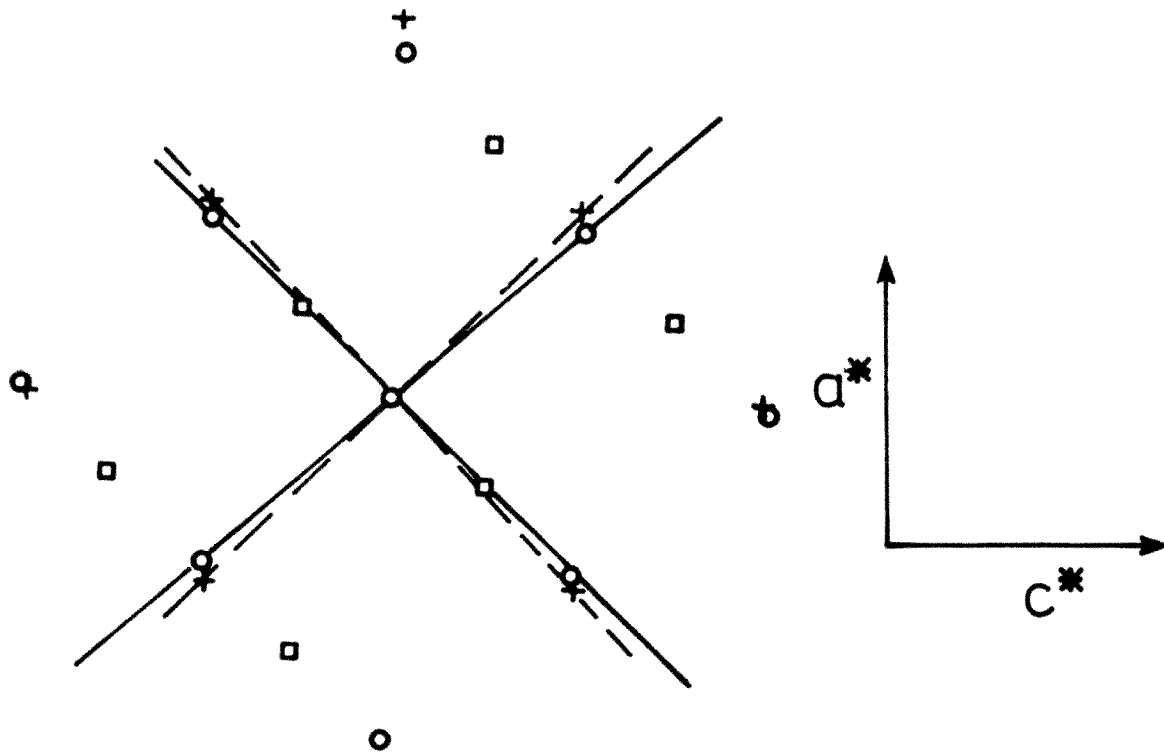


Fig. 3.27: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Beugungsbildes einer Vanadiumtritid-Probe im  $\alpha/\beta$ -Zweiphasengebiet.

Aus Figur 3.28 kann ferner geschlossen werden, daß die vom Elektronenstrahl getroffenen Gitter der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen gegeneinander verkippt sind, da keine der strichlierten und durchgezogenen Geraden aufeinanderfallen. Auf Grund der unterschiedlichen Intensitäten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen-Reflexe (siehe Figur 3.27) wurden bei der Aufnahme wesentlich mehr  $\beta$ - als  $\alpha$ -Phasen-Bereiche vom Elektronenstrahl getroffen.



- + Reflexe der  $\alpha$ -Phase
- o Reflexe der  $\beta$ -Phase
- Überstrukturreflexe

Fig. 3.28: Identifizierung der Reflexe in Fig. 3.27.

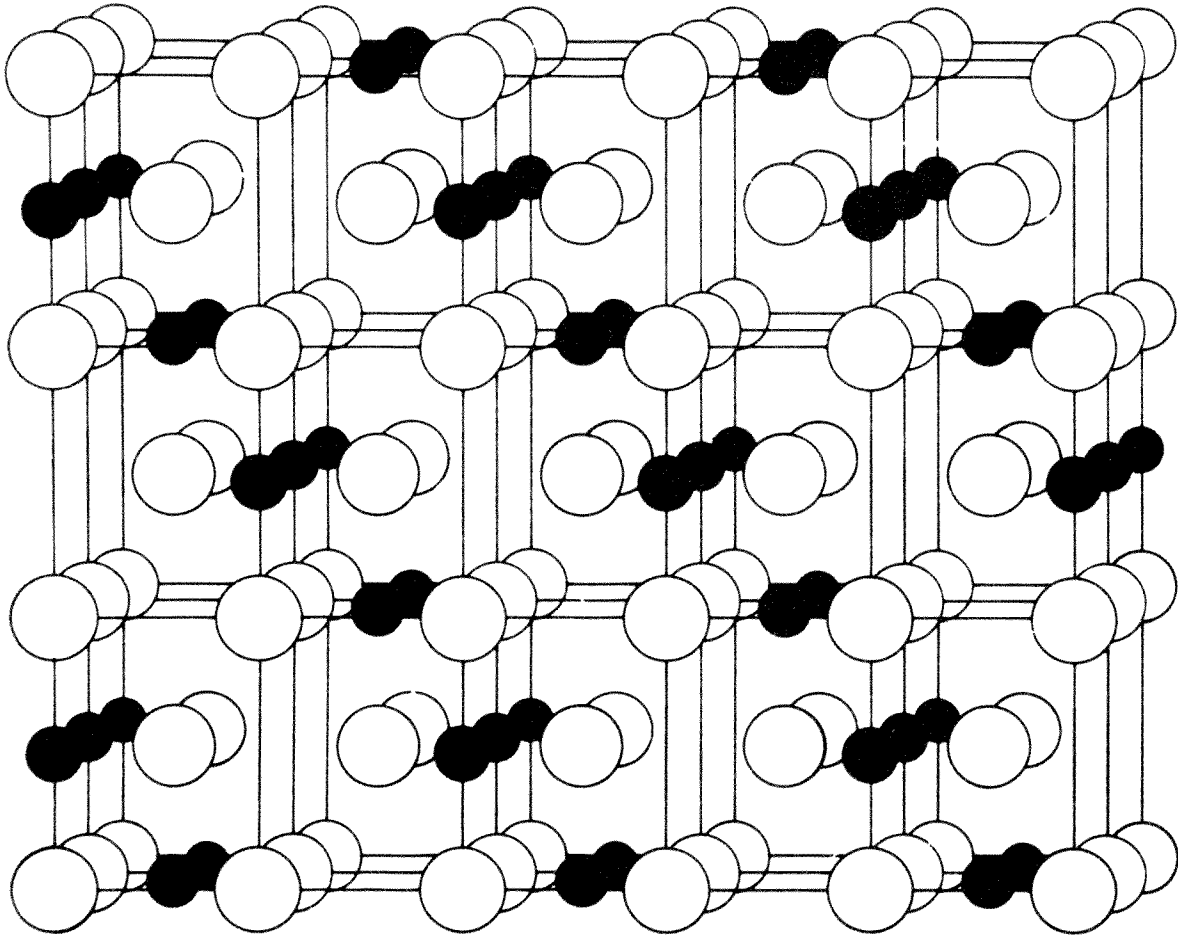


Fig. 3.29: Anordnung der Vanadium (o) und Tritiumatome (●) in der  $V_2T$ -Phase.

In der Mitte zwischen den Reflexen der  $\beta$ -Phase in  $[110]$ -Richtung beobachtet man Überstrukturreflexe, die durch die Ordnung der Tritiumatome hervorgerufen werden. Der halbe Abstand der Reflexe im reziproken Raum bedeutet, daß die Tritiumnetzebenen im Ortsraum doppelt so weit voneinander entfernt sind wie die entsprechenden Netzebenen des Metallgitters. In Analogie zu  $V_2H$  und  $V_2D$  ergibt sich daher für  $V_2T$  eine Struktur, wie sie in Figur 3.29 dargestellt ist. Die Tritiumatome würden danach auf Oktaederplätzen in den (110)-Ebenen sitzen.

### 3.8. Gitterparametermessung

Mittels Röntgenmethoden kann der Gitterparameter  $a$  sowohl geordneter als auch ungeordneter Metallhydridphasen sehr exakt bestimmt werden. Man erreicht eine Genauigkeit der Werte für  $\Delta a/a$  von  $10^{-5}$  /3.24/. Jedoch ist die Wasserstoffkonzentration  $x$  meist so schlecht bekannt, daß die relative Gitterparameteränderung pro Einheitskonzentration ( $x = 1$ ) nur auf rd. 1 % genau angegeben werden kann.

Die Gitterparameteränderung wurde mit der Bond-Methode gemessen /3.25/; sie ist in Figur 3.30 schematisch dargestellt. Der zu untersuchende Kristall wird auf der Drehachse eines Goniometertisches aufgebaut und in zwei spiegelsymmetrischen Beugungslagen so gedreht, daß der Bragg-Reflex der einfallenden monochromatischen Röntgenstrahlung langsam durch das jeweilige Zählrohr wandert. Über die Messung des Winkels  $180 - 2\theta$  (Figur 3.30) zwischen den beiden Stellungen, in

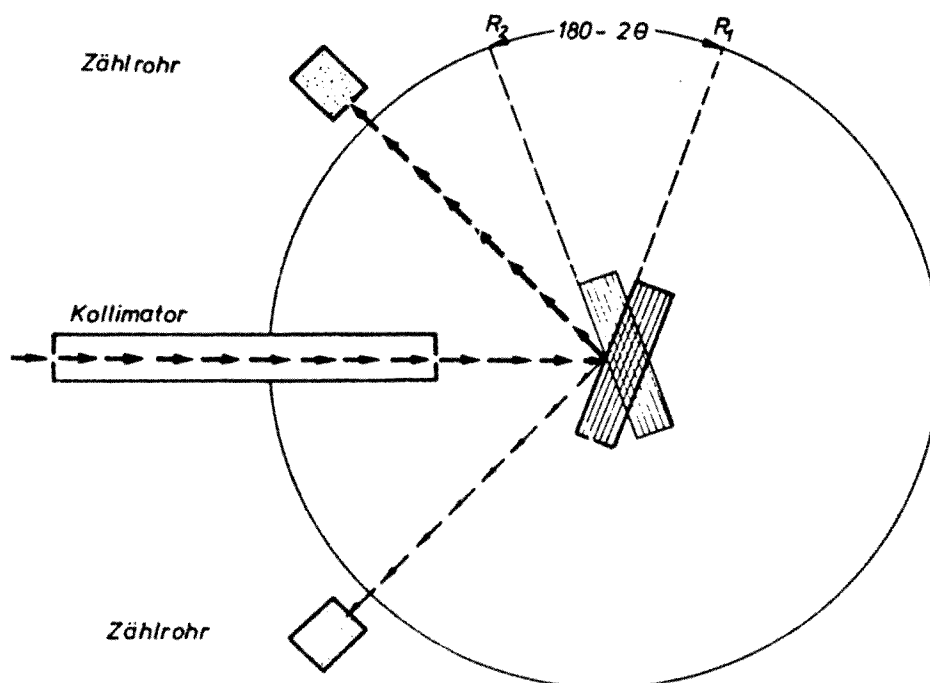


Fig. 3.30: Anordnung für die Präzisionsgitterparametermessung nach Bond /3.25/.

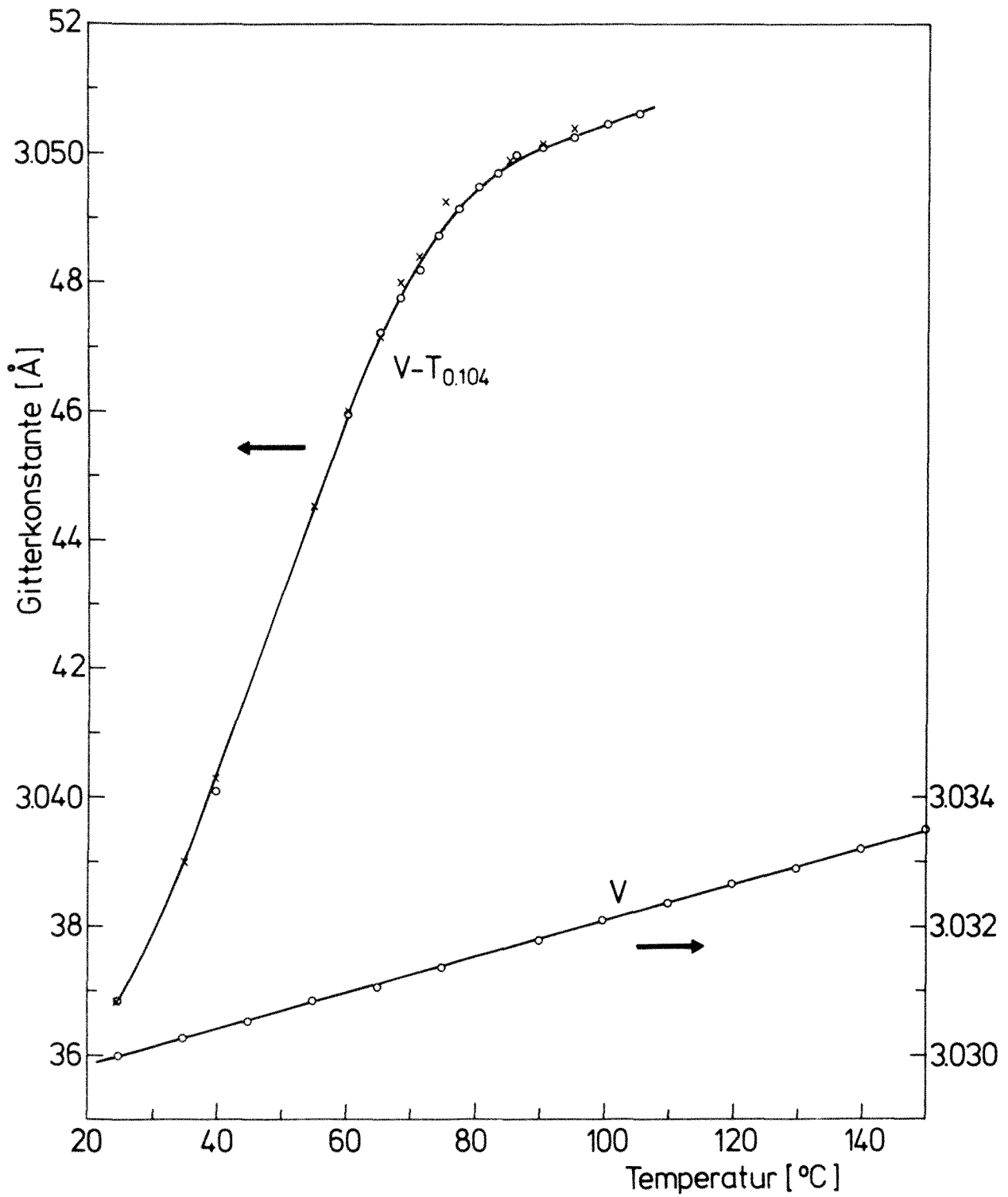


Fig. 3.31: Gitterkonstante einer einkristallinen Vanadiumprobe vor (rechte Skale) und nach (linke Skala) der Tritium-Dotierung /3.27/

denen maximale Intensitäten in den Zählrohren gemessen werden, läßt sich der Braggwinkel  $\theta$  und über die Bragg-Gleichung der Gitterparameter berechnen.

Der Gitterparameter wurde zunächst für den unbeladenen Vanadium-Einkristall und danach für die mit 10,4 % Tritium beladene Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die Meßwerte sind in Figur 3.31 eingezeichnet.

Bei reinem Vanadium vergrößert sich der Gitterparameter linear mit der Temperatur. Bei der tritiierten Probe wurde ein Beugungsreflex vermessen, der der verdünnten  $\alpha$ -Phase entspricht. Zunächst ist ein sehr rascher Anstieg zu beobachten, der oberhalb 65 °C schwächer wird. Ab 95 °C erfolgt die Änderung der Gitterkonstante linear mit der Temperatur, wobei die Steigung etwas größer ist als bei der reinen Vanadiumprobe. Die Differenz zwischen den Gitterkonstanten der beladenen und unbeladenen Probe, gemessen bei der gleichen Temperatur, wird der Expansion des Gitters durch das eingebaute Tritium zugeordnet.

Ein Vergleich mit Figur 1.4 läßt vermuten, daß die  $VT_{0.104}$ -Probe bei 100 °C das  $\alpha$ -Einphasengebiet erreicht hat. Dies zeigt auch die Differentialthermoanalyse (siehe Abschnitt 3.9). Der anomal steile Anstieg des Gitterparameters der  $\alpha$ -Phase beruht auf dem Verlauf der Solvuskurve, die den Gitterparameter der  $\alpha$ -Phase im Koexistenzbereich der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase widerspiegelt. Für den Einphasenbereich oberhalb von 95 °C ergibt sich durch Differenzbildung die relative Gitterparameteränderung pro Einheitskonzentration Tritium ( $x = 1$ ) zu  $\Delta a/a = (5,79 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ . Hiermit zeigt innerhalb der Fehlergrenzen die relative Gitteraufweitung denselben Wert für alle Wasserstoffisotopen: es tritt kein Isotopeneffekt auf.

Mit Hilfe dieser Beziehung kann aus Figur 3.31 die Solvuslinie zwischen 25 °C und 65 °C berechnet werden. Sie ist in Figur 3.34 eingetragen. Man erkennt, daß die Phasengrenze der  $\alpha$ -Phase für Tritium bei Raumtemperatur nur sehr wenig unterhalb der von Deuterium liegt, daß jedoch die Abweichung in der Temperatur mit zunehmender Konzentration ansteigt. Somit setzt sich also die für Protium und Deuterium bereits beobachtete Isotopieabhängigkeit der Phasengrenzen beim Übergang zu Tritium in derselben Weise fort: die Phasengrenzen sind beim jeweils schwereren Isotop zu tieferen Temperaturen verschoben.

Während der Messungen befand sich die Probe in einer dichten Kammer mit einem Mylarfenster, durch die Luft mit einer Umwälzpumpe gesaugt wurde. In den Absaugkanal waren Äthylenglycolflaschen zur Getterung der HTO bzw.  $T_2O$ -Moleküle

eingebaut. Die Kammer wurde ferner von einem Tritium Monitor überwacht. Es konnten keine Spuren von Tritium außerhalb der Probenkammer nachgewiesen werden.

### 3.9. Differentialthermoanalyse

Mittels der Differentialthermoanalyse (DTA) können spezifische Wärmen und Umwandlungsenthalpien ermittelt werden. In qualitativen Messungen wird die DTA zur Ermittlung der Phasengrenzlinien eingesetzt.

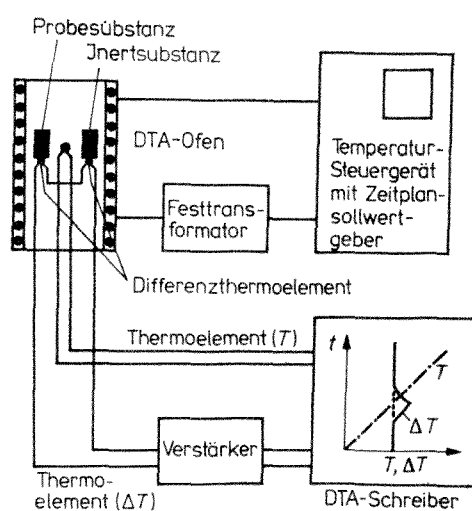


Fig. 3.32: Schematische Anordnung einer Differentialthermoanalyse-Apparatur  
/3.26/.

Das Prinzipschaltbild ist in Figur 3.32 dargestellt. Die Probe und eine inerte Vergleichsprobe werden in einem Ofen unter gleichen Bedingungen mit einstellbarer Geschwindigkeit hochgeheizt. Gemessen wird der Temperaturunterschied der beiden Proben mit Hilfe eines Differenzthermoelementes als Funktion der Zeit bzw. der Ofentemperatur. Schmilzt zum Beispiel die Probe beim Hochheizen, so ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Proben, da die Vergleichsprobe weiterhin mit der Aufheizgeschwindigkeit des Ofens erwärmt wird.

Über das Vorzeichen der Thermospannung lässt sich entscheiden, ob die Phasenumwandlung endothermer oder exothermer Art ist. Aus der Fläche unterhalb der Kurve kann die Umwandlungswärme quantitativ bestimmt werden, wenn die Empfindlichkeit der Apparatur mit einer Substanz, deren bekannte latente Umwandlungswärme



im untersuchten Temperaturbereich der Probe liegt, geeicht wurde. Die kalorische Empfindlichkeit der von uns verwendeten DTA-Maschine (Typ: Mettler DTA 2000) betrug:  $60 \mu\text{Vsec/mcal}$ .

Mit Wasserstoff beladene Vanadiumproben besitzen unterhalb  $400^\circ\text{C}$  dichte Oxidhaut, die den Wasserstoffaustausch mit der Umgebung unterbindet. Während der Messung bleibt deshalb die gelöste Wasserstoffmenge konstant. Zur Vermeidung systematischer Fehler muß eine zu starke Oxidation beim Hochheizen vermieden werden.

Die Proben bestanden aus Vanadium Einkristallwürfel mit einer Kantenlänge von ca.  $1.4 \text{ mm}$ . Sie wurden mit Tritium bis zu einer Konzentration von ca.  $52\%$  beladen. Das entspricht einer Tritiumaktivität von rd.  $4.8 \text{ Ci}$ .

Jede Probe wurde in einem Aluminiumbehälter bei einem Gasdruck von ca.  $50 \text{ mbar}$  kalt verschweißt. Dichtheit der Behälter und Proben wurde vor der Messung mit Hilfe des Tritiummonitors in dem zu untersuchenden Temperaturbereich überprüft. Während des Experimentes erfolgte eine laufende Überprüfung der Apparatur auf Tritiumdichtheit mit dem Tritiummonitor.

Fig. 3.33 zeigt typische Aufheizkurven, die mit der DTA-Maschine gemessen wurden. Aufgetragen ist hier die Differenzthermospannung zwischen der  $\text{VT}_x$ -Probe im Al-Probentiegel und einem leeren Al-Referenztiegel als Funktion der Temperatur. Der Wert der Differenzthermospannung ist abhängig von der spezifischen Wärme, der Aufheizgeschwindigkeit, der Masse der Probe, der Konzentration an Tritium, usw. Daher sind die Amplituden des DTA-Signals der verschiedenen  $\text{VT}_x$ -Proben in Fig. 3.33 nicht quantitativ vergleichbar. Jedoch kann man an den Kurven erkennen, daß schnellere Aufheizgeschwindigkeiten und höhere Konzentrationen an Tritium ein stärkeres DTA-Signal hervorrufen. In Fig. 3.33 sind auch die Übergangstemperaturen der  $\alpha+\beta$ -Phase in die  $\alpha$ -Phase bei den verschiedenen Tritiumkonzentrationen eingetragen. Bei der  $\text{VT}_{0.51}$ -Probe wird der große DTA-Peak bei  $106.8^\circ\text{C}$  voraussichtlich durch die Umordnung der Tritium Atome von den  $\text{O}_{Z_1}$ -Plätzen auf statistisch verteilte Tetraederplätze hervorgerufen. Das Auftreten von nur einem starken Peak bei der  $\text{VT}_{0.51}$ -Probe bedeutet, daß im Falle von Tritium keine  $\beta'$ -Phase existiert wie bei  $\text{VH}_{0.5}$ . Somit ist das Phasendiagramm von  $\text{VT}_x$  homotop zu dem von  $\text{VD}_x$ . Ein weiterer Beweis für das Nichtvorhandensein des Phasenüberganges  $\beta' \rightarrow \beta$  im Falle von  $\text{VT}_{0.50}$  liegt darin, daß der DTA-Peak

in Fig. 3.33 eine starke Hysterese in der Temperatur in Abhängigkeit vom Hochheizen und Abkühlen zeigt. Ein zum  $\beta \rightarrow \beta$  gehöriger DTA-Peak sollte aber keine Hysterese zwischen Aufheizung und Abkühlung zeigen. Die kleine Schulter bei 106 °C ist wahrscheinlich auf einen Phasenübergang von  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  zurückzuführen.

Die DTA-Ergebnisse von Fig. 3.33 sind in Fig. 3.34 als Kreise eingezeichnet. Hiermit wurde erstmalig das Phasendiagramm für Vanadiumtritid bis zu Konzentrationen  $\leq 55\%$  gemessen. Das Phasendiagramm für  $VT_x$  ist topologisch jenem für  $VD_x$  ähnlich und nicht jenem von Protium. Im wesentlichen wird auch bei höheren Konzentrationen die Phasengrenze zwischen der  $\alpha$ - und  $\alpha + \beta$ -Phase zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Temperatur des Ordnungs-Unordnungsübergangs bei 50 %iger Wasserstoffbeladung liegt beim Deuterid 64 °C, beim Tritid 91 °C unter dem des Hydrids.

Ferner erkennt man aus Figur 3.33, daß die mittels zweier verschiedener Methoden (Gitterparameter- und DTA-Messungen) ermittelten Phasengrenzen sehr gut miteinander übereinstimmen. Dies bedeutet, daß keine wesentlichen systematischen Fehler vorliegen.

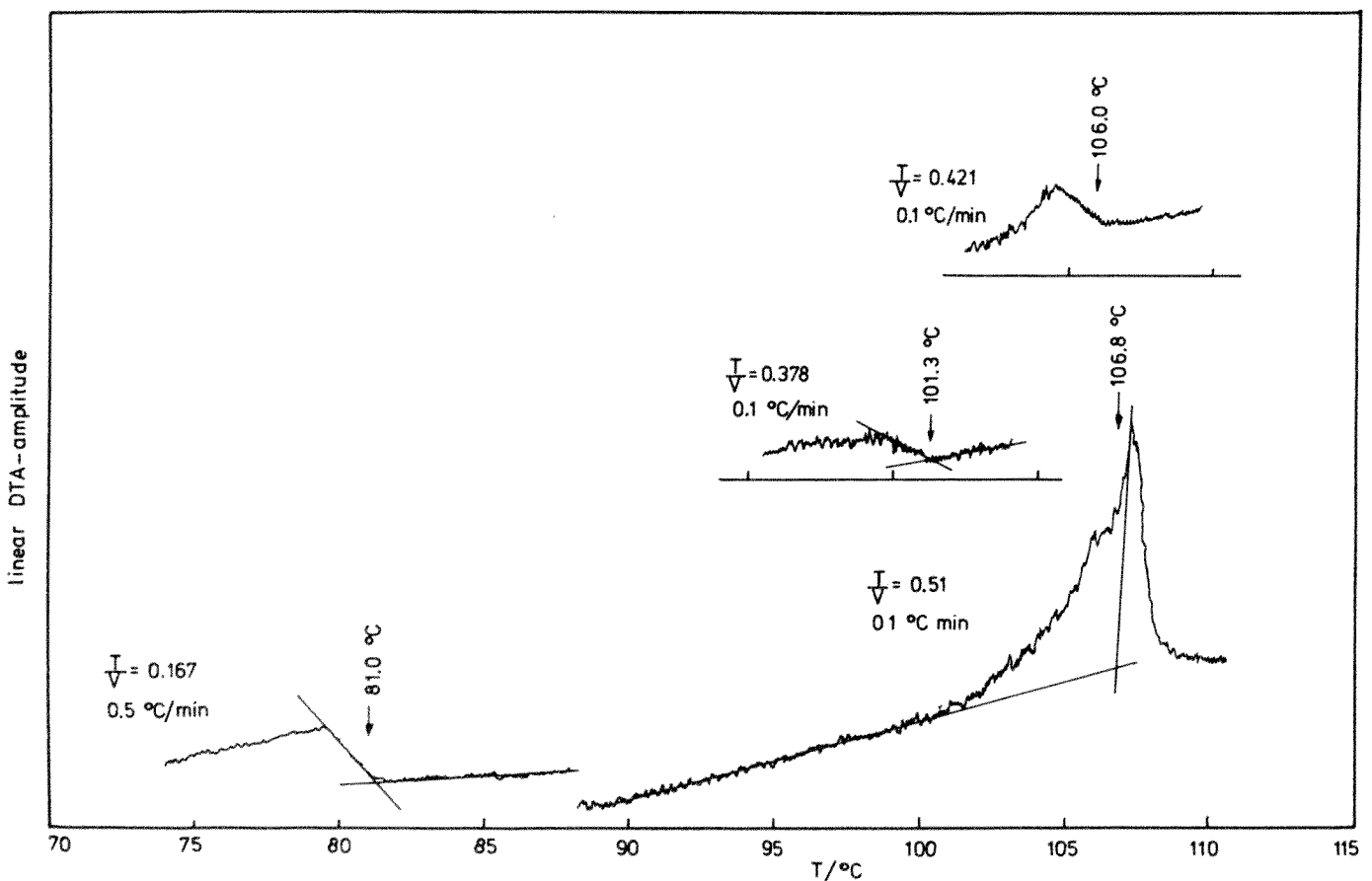


Fig. 3.33: DTA-Meßkurven /3,28/

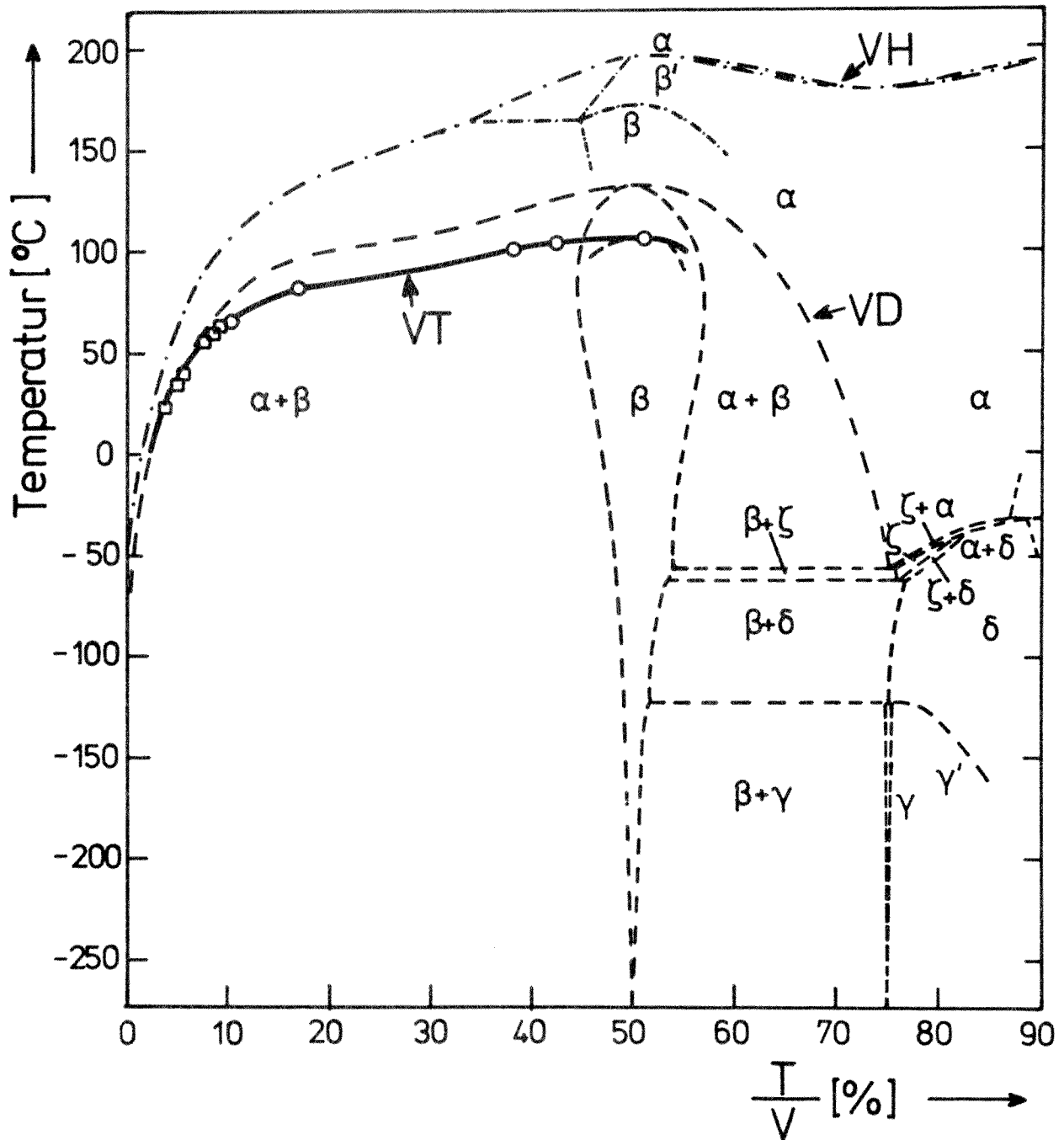


Fig. 3.34: Phasendiagramm für  $VT_x$  ( $x \leq 55\%$ ) im Vergleich zum Phasendiagramm für VD (strichliert) /3.23/ und VH (strichpunktirt) /3.23/  
 Ergebnisse aus Gitterparametermessung /3.27/  
 Ergebnisse aus DTA-Messung /3.28/  
 Die durchgezogene Kurve ist eine von Hand eingezeichnete Verbindungslinie der verschiedenen Meßpunkte.

## 4. Diskussion und Ausblick

### 4.1. Das Palladium-Tritid-System

Durch die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Messungen wurde erstmalig das Phasendiagramm von Tritium in Palladium im Druckbereich  $0,1 \leq p \leq 2$  bar, im Temperaturbereich  $40 \text{ °C} \leq T \leq 110 \text{ °C}$  und im Konzentrationsbereich  $2 \% \leq x \leq 65 \%$  bestimmt. Aus den bisherigen Experimenten ergibt sich folgende Ungleichung für die Gleichgewichtsdrücke bei gleicher Konzentration im gesamten Konzentrationsbereich:  $p_{H_2} < p_{D_2} < p_{T_2}$ . Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gilt  $x_H > x_D > x_T$ . Dieses Verhalten entspricht der Faustregel: "Das schwerere Isotop geht bevorzugt zur stärkeren Bindung".

Diese Faustregel hängt mit der Isotopenabhängigkeit der Schwingungsenergieniveaus  $\hbar\omega_V$  der Moleküle und Zwischengitteratome zusammen. Sie gilt bei tiefen Temperaturen ( $kT \ll \hbar\omega_V$ ), bei denen im wesentlichen nur der Grundzustand besetzt ist. In diesem Fall genügt eine Betrachtung der Isotopenabhängigkeit der Lösungsenthalpie zur Festlegung der Isotopenabhängigkeit der thermodynamischen Parameter  $p$  und  $x$ . Dies erkennt man am einfachsten mithilfe des Sieverts-Gesetzes:

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p}{\text{bar}} = \frac{\Delta H_H^\infty}{kT} - \frac{\Delta S_H^{\infty \text{nc}}}{k} + \ln \frac{x}{x_s} \quad (4.1)$$

Die Lösungsenthalpie ergibt sich aus der Beziehung

$$\Delta H_H^\infty = H_{H(M)} - \frac{1}{2} H_{H_2(g)}^\circ \quad (4.2)$$

wobei  $H_{H(M)}$  die Enthalpie des H-Zwischengitteratoms im Metall,  $H_{H_2(g)}^\circ$  die Standardenthalpie des Moleküls darstellt.

Im Temperaturbereich  $\hbar\omega_R \ll kT \ll \hbar\omega_V$  sind die Molekülrotationen mit der Energie  $\hbar\omega_R$  voll angeregt, so daß für sie kein Isotopeneffekt auftritt. Die Schwingungen befinden sich noch nahezu im Grundzustand. Dies gilt insbesondere für den Temperaturbereich, in dem unsere Experimente durchgeführt wurden ( $\hbar\omega_R/k \approx 80 \text{ K}$ ,  $\hbar\omega_V/k \approx 6000 \text{ K}$  für  $H_2(g)$ ,  $\hbar\omega_V/k \approx 1500 \text{ K}$  für H in  $PdH_x$ ). Fig. 4.1 zeigt die Grundzustände der Schwingungsenergien für die verschiedenen Isotope: die Moleküle  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$ ,  $HD$ ,  $HT$  und  $DT$  sind links eingetragen, die Atome H, D, T auf Oktaederzwischengitterplätzen in Pd rechts.

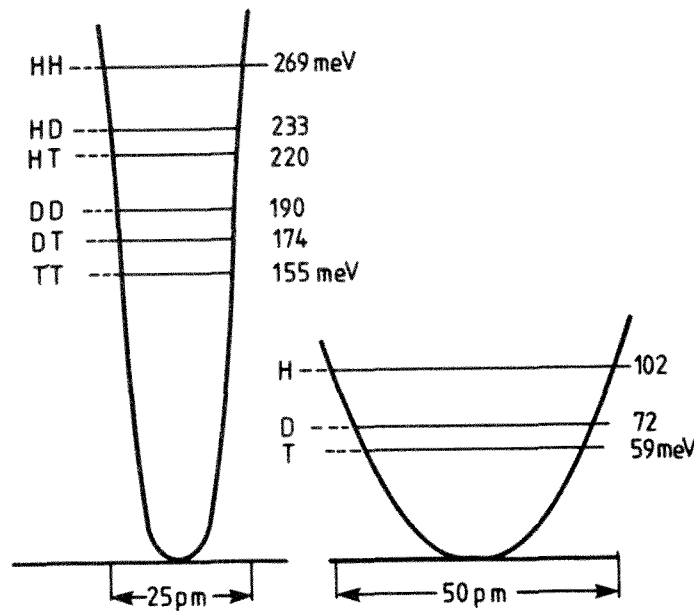


Fig. 4.1: Grundzustände der Schwingungsenergien der Moleküle  $H_2$ , HD, HT,  $D_2$ , DT,  $T_2$  und der Atome H, D und T in Pd. Für letztere sind die Werte entsprechend der 3-fachen Entartung skaliert.

Die Energien für die schwereren Moleküle bzw. Atome wurden entsprechend der Gleichung  $\hbar\omega_1 / \hbar\omega_2 = \sqrt{m_2^* / m_1^*}$  aus den experimentellen Werten für Protium /4.1/ berechnet, wobei durch den Stern reduzierte Massen gekennzeichnet werden sollen. Für die Energieniveaus der H- bzw. D-Atome wurde dreifache Entartung angenommen. Ausgangspunkt hierfür sind die von Drexel et al. /4.2/ über inelastische Neutronenstreuung ermittelten ersten harmonischen Schwingungsenergien der H bzw. D Atome in der  $\alpha$ -Phase von Pd

$$\hbar\omega^H = 68.5 \pm 2 \text{ meV} \quad \hbar\omega^D = 48 \pm 4 \text{ meV.}$$

Das unterschiedliche Verhalten zweier Isotopen, z.B. von H und D, ergibt sich aus der Differenz der Sieverts-Gleichungen (4.1) für die beiden Isotopen:

$$\frac{1}{2} \ln \frac{PH_2}{PD_2} = \frac{1}{kT} (\Delta H_H^\infty - \Delta H_D^\infty) - \frac{1}{k} (\Delta S_H^{\infty nc} - \Delta S_D^{\infty nc}) + \ln \frac{x_H}{x_D} \quad (4.3)$$

Weiterhin gilt gemäß Gl. (4.2):

$$\Delta H_H^\infty - \Delta H_D^\infty = H_H - H_D - \frac{1}{2} (H_{H_2}^\circ - H_{D_2}^\circ), \quad (4.4)$$

$$\Delta S_H^{\omega nc} - \Delta S_D^{\omega nc} = S_H - S_D - \frac{1}{2} (S_{H_2}^\circ - S_{D_2}^\circ). \quad (4.5)$$

Aus Fig. 4.1 entnehmen wir:

$$H_H - H_D = (102 - 72) \text{ meV} = 30 \text{ meV},$$

$$\frac{1}{2} (H_{H_2}^\circ - H_{D_2}^\circ) = \frac{1}{2} (269 - 190) \text{ meV} = 39,5 \text{ meV}.$$

Der Entropieterm in Gl. (4.5) ist in unserem Temperaturbereich geprägt von den Gasrotationsentropien, während die Schwingungsentropien im Molekül und Kristall noch vernachlässigbar sind. Es gilt bei 298 K und 1 atm /4.3/

$$-\frac{1}{2} (S_{H_2}^\circ - S_{D_2}^\circ) = -0,86 \text{ k} \quad (4.6)$$

$$-\frac{1}{k} (\Delta S_H^{\omega nc} - \Delta S_D^{\omega nc}) = -5 \cdot 10^{-2}. \quad (4.7)$$

Damit gilt

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p_{H_2}}{p_{D_2}} = -\frac{1}{kT} 9,5 \text{ meV} - 5 \cdot 10^{-2} + \ln \frac{x_H}{x_D}. \quad (4.8)$$

Bei gleichem Druck  $p_{H_2} = p_{D_2}$  löst sich stets mehr H als D in Pd:  $x_H > x_D$ . Dieser Trend verstärkt sich noch beim Vergleich von H und T.

In der  $\beta$ -Phase verschieben sich die Schwingungsgrundzustände zu noch kleineren Werten als in der  $\alpha$ -Phase /4.4/:

$$\kappa\omega_H = 57 \text{ meV}, \quad \kappa\omega_D = 40 \text{ meV}.$$

Dadurch verstärkt sich in der  $\beta$ -Phase der Trend, bevorzugt das schwerere Isotop in der stärkeren Molekülbindung der Gasphase anzureichern.

## 4.2. Diffusion

Herausragendes Kennzeichen der Wasserstoffzwischengitteratome ist die außerordentliche große Sprungrate  $f$ , mit der sich Wasserstoff zwischen den Zwischengitterplätzen bewegt. Bei H in V erreicht  $f$  die Größenordnung von  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist mit dieser Sprungrate eng verknüpft. Bei verdünnten Lösungen im kubischen Gitter gilt  $D = d^2 z \Gamma / 6$ , wobei  $d$  der Sprungabstand,  $z$  die Zahl nächster Nachbarplätze,  $\Gamma$  die Sprungrate zwischen zwei Plätzen ist.

Die Sprungrate hängt meist exponentiell von der Temperatur ab gemäß  $\Gamma = \Gamma_0 e^{-U/kT}$ . Dies führt zur Beziehung für den Diffusionskoeffizienten  $D = D_0 e^{-U/kT}$ . Die Figuren 3.24 - 3.26 zeigen experimentelle Werte der Diffusionskoeffizienten von H, D und T in V, Nb und Ta, ermittelt mithilfe des Gorsky Effekts.

In einem klassischen Bild ist die Aktivierungsenergie  $U$  die Energiedifferenz zwischen Sattelpunkt und Ruhelage. In diesem Bild erwartet man, daß die Versuchsfrequenz  $\omega_0$  massenabhängig ist gemäß  $\omega_0^2 = F/m$  ( $F$  = Federkonstante des Potentials),  $U$  jedoch nicht von der Masse abhängt. Tabelle 3.7 enthält experimentelle Werte von  $D_0$  und  $U$ , die dem klassischen Bild widersprechen. Dies ist nicht verwunderlich. Die Diffusion der relativ leichten Wasserstoffatome ist durch quantenmechanische Effekte geprägt /4.5/. Tabelle 4.1 enthält eine Übersicht der Modellaussagen.

Fig. 4.2 zeigt schematisch quantenmechanische Diffusionsmodelle, wobei die Absenkung des Potentials am Ort des H-Atoms durch elastische Verschiebungen maßgebend ist für das quasiklassische Verhalten mit sich nach praktisch jedem Sprung wiederholender Lokalisierung des H-Atoms. Der quantenmechanische Tunneleffekt kann nur dann merklich zur Sprungrate beitragen, wenn die Energieniveaus benachbarter Plätze eine Energiedifferenz besitzen, die wesentlich geringer als die Schwingungsenergie ist.

In Fig. 4.2 ist schematisch angedeutet, wie sich der Tunnelprozeß über Grundzustände oder angeregte Zustände der Schwingung entwickelt. Die thermische Schwankung, die zum Übergang führt, entspricht formell ebenfalls einer Aktivierungsenergie, so daß sich formell eine Arrheniusbeziehung  $\Gamma = \Gamma_0 \exp(-U/kT)$  ergibt, wobei  $\Gamma_0$  eine andere Bedeutung als im klassischen Bild besitzt und proportional dem Quadrat der Tunnelmatrix ist.

Tabelle 4.1

Isotopeneffekte  $D = D_0 e^{-U/kT}$

<p>Klassische Ratentheorie</p>	$\frac{D_0^H}{D_0^D} = \sqrt{2}$ $\frac{D_0^D}{D_0^T} = \sqrt{\frac{3}{2}}$	$U^H = U^D = U^T$	<p>gleiche M-H, M-D, M-T Wechselwirkung</p>
<p>Modifizierte Ratentheorie</p>	$D_0^H = D_0^D = D_0^T$	$U^H = U^D = U^T$  $U^H < U^D < U^T$  $U^H > U^D > U^T$	<p>Gleiche Krümmung des Potentials im Grundzustand und im Sattelpunkt</p>  <p>Stärkere Krümmung im Sattelpunkt</p>  <p>Schwächere Krümmung im Sattelpunkt</p>
<p>Quantenmechanisches Tunneln nach An- gleichung der Schwingungsniveaus</p>	$D_0^H \neq D_0^D$	$U^H \neq U^D \neq U^T$	<p>Elastische Verzerrung Isotopenunabhängig <math>U \sim (\Delta V/V)^2 \frac{1}{K}</math></p> <p>K Kompressionsmodul <math>\Delta V</math> Vol.-Änderung pro H</p>



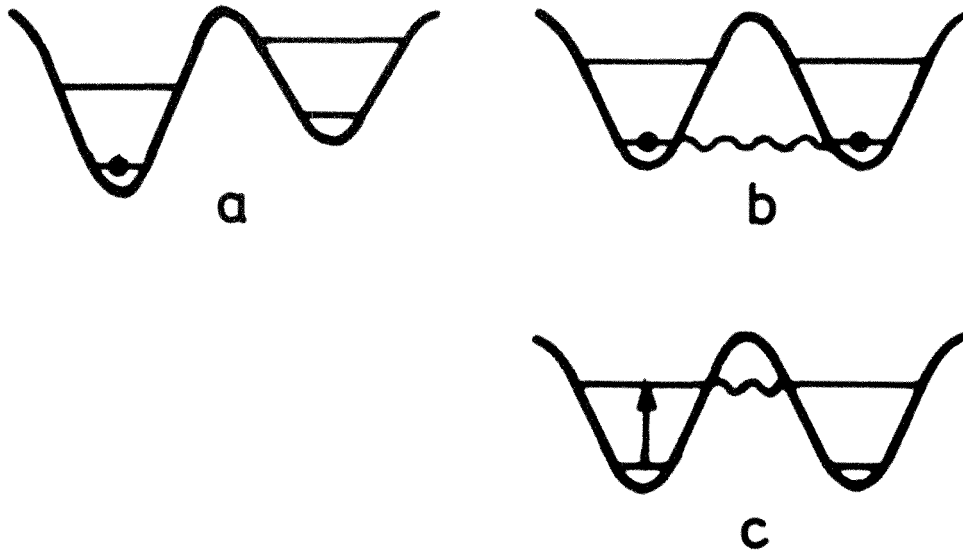


Fig. 4.2: Quantenmechanisches Diffusionsmodell:

- a) Relaxation des Gitters um das Wasserstoffatom führt zu einer Erniedrigung des besetzten Schwingungsniveaus im Vergleich zu den unbesetzten.
- b) Tunnelprozeß über Grundzustände
- c) Tunnelprozeß über angeregte Zustände

In der modifizierten Ratentheorie ist beim Sprung über den Sattelpunkt die Isotopenabhängigkeit der Aktivierungsenergie bestimmt von einer ähnlichen Faustregel, wie sie beim thermodynamischen Gleichgewicht formuliert wurde ("das schwerere Isotop geht zur Bindung mit der stärkeren Federkonstante"): Falls das Sattelpunktpotential eine stärkere Krümmung als das Ruhelagenpotential besitzt, hat das schwerere Wasserstoffisotop eine geringere Aktivierungsenergie.

Aufschluß über die Gültigkeit der modifizierten Ratentheorie erhält man durch einen Vergleich der Aktivierungsenergien und der Schwingungsanregungsenergien für verschiedene Isotope. Für Nb folgt aus den Gorsky-Messungen z.B.  $U^D - U^H = 21$  meV,  $U^T - U^H = 29$  meV. Aus den Schwingungsenergien ergibt sich:  $U^D - U^H = -\frac{1}{2}(\hbar\omega_D - \hbar\omega_H) = \frac{1}{2}\hbar\omega_H \left(1 - \frac{1}{72}\right) = 23$  meV, wobei für  $\hbar\omega_H$  ein Mittelwert von 155 meV verwendet wurde, und  $U^T - U^H = 32$  meV. Andererseits wird das Tieftemperaturverhalten nicht richtig beschrieben.

### 4.3. Isotopenabhängigkeit des Phasendiagramms von Wasserstoff in Vanadium

Die Phasendiagramme von  $VH_x$ ,  $VD_x$  und  $VT_x$  wurden mit isolierten Proben durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften bei jeweils konstanter mittlerer Konzentration  $x$  ermittelt (Fig. 3.33). Die starke Isotopenabhängigkeit beruht auf dem Wechsel des Zwischengitterplatzes beim Übergang von den geordneten in die ungeordneten Phasen. Dieser Effekt kann am besten bei  $x = 0.5$  analysiert werden, da sich hierbei kongruente Phasenübergänge bei der Temperatur  $T^*$  ergeben, bei denen die Konzentration auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche während des Übergangs gleich bleibt.

Dementsprechend gilt für die freie Enthalpieänderung beim Phasenübergang

$$\Delta G = \Delta H - T^* \Delta S = 0. \quad (4.9)$$

Die Übergangstemperatur  $T^*$  hängt ab von der Enthalpieänderung  $\Delta H$  und der Entropieänderung  $\Delta S$ , die jeweils in einen Konfigurationsanteil (c) und einen Vibrationsanteil (v) aufgespalten werden können:

$$T^* = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{\Delta H^c + \Delta H^v}{\Delta S^c + \Delta S^v}. \quad (4.10)$$

Fig. 4.3 zeigt qualitativ, daß  $\Delta H^v$  für das schwerere Isotop kleiner wird. Entscheidend wirkt sich dabei der Übergang von der Oktaederplatzbesetzung mit "weichen" Schwingungen bei  $T < T^*$  ( $\beta$ -Phase) in die Tetraederbesetzung mit "harten" Schwingungen bei  $T > T^*$  ( $\alpha$ -Phase) aus. Tabelle 4.2 zeigt die entsprechenden spektroskopischen Werte der lokalisierten Wasserstoffschwingungen.

Da  $\Delta S$  von  $\Delta S^c$  geprägt wird, kann die Isotopenabhängigkeit im Nenner von Gl. (4.10) vernachlässigt werden. Qualitativ ergibt sich deshalb für das schwerere Isotop eine niedrigere Übergangstemperatur. Dies entspricht wiederum der Faustregel: das schwerere Isotop geht eher zur stärkeren Bindung.

Quantitative Berechnungen sind zur Zeit nicht sinnvoll, da die spektroskopischen Werte noch unsicher sind. Außerdem ist es schwierig, die Konfigurationsenergie zu bestimmen, da hierzu die Blockade der dem Wasserstoffatom benachbarten Plätze bekannt sein müßte.

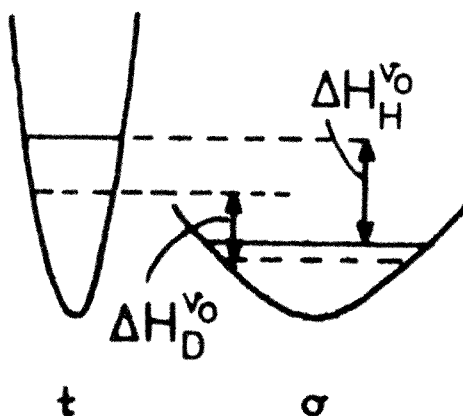


Fig. 4.3: Schematische Zeichnung der Potentiale für H- und D-Atome auf Tetraeder-Plätzen in  $VH(\alpha)$  und Oktaeder-Plätzen  $VH(\beta)$ .

Tabelle 4.2: Lokalisierte Wasserstoffschwingungen

a) in  $VH_{0.51}$  /4.6/

Phase	$\hbar\omega_1/\text{meV}$	$\hbar\omega_2/\text{meV}$	$\hbar\omega_2/\text{meV}$
$\alpha$	113	180	180
$\beta'$	52.3	112.5	210
$\beta$	56	56	221

b) in  $VD_{0.5}$  /4.7/

Phase	$\hbar\omega_1/\text{meV}$	$\hbar\omega_2/\text{meV}$
$\alpha$	80	120
$\beta$	47	116

Die Übergangsenthalpie  $\Delta H$  wurde auch experimentell bestimmt /4.8/.

$$\begin{aligned} \Delta H(H) &\approx 52 \text{ meV/H} && \text{für } V_{H_{0,5}} (\beta - \beta' - \alpha), \\ \Delta H(D) &\approx 47 \text{ meV/D} && \text{für } V_{D_{0,5}} (\beta - \alpha). \end{aligned}$$

Diese Werte kann man vergleichen mit den Vibrationsenthalpien  $\Delta H^{\text{v}_0}$  (Anregungen vernachlässigt). Nach Tabelle 4.2 ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{v}_0}(H) &\approx 70 \text{ meV/H}, \\ \Delta H^{\text{v}_0}(D) &\approx 55 \text{ meV/D}. \end{aligned}$$

Ein Vergleich zeigt, daß  $\Delta H^{\text{v}_0}$  dominiert, daß aber  $\Delta H^{\text{C}}$  nicht völlig vernachlässigt werden kann ( $\Delta H^{\text{C}}$  entspricht einer relativen Verschiebung der t- und o-Potentiale in Fig. 4.3).

### 5. Zusammenfassung

Um das Verhalten von Tritium in Metallen zu untersuchen, wurde für die sichere Handhabung des radioaktiven Gases eine Ganzmetallapparatur nach dem Prinzip der Mehrfacheinschlußtechnik gebaut. Durch Verändern des Gasdruckes und der Temperatur können Proben in definierter Weise mit Tritium beladen werden. Ein angeschlossener Prozeßrechner ermöglicht eine Automatisierung der Experimente. Zur Zeit sind 100 mg Tritium (1000 Curie) verfügbar, mit dem z.B. 10 g Pd bis zu einer Zusammensetzung PdT<sub>0,37</sub> beladen werden können.

Bislang wurden bei der Untersuchung der Metalle Palladium, Vanadium, Niob und Tantal im wesentlichen die folgenden Ergebnisse erzielt:

Erstmalig wurde das Phasendiagramm des Palladium-Tritium Systems bis zu hohen Konzentrationen von Tritium bestimmt. Für den Desorptionsdruck bei gleicher Konzentration und Temperatur ergab sich  $p_{T_2}(x,T) > p_{D_2}(x,T) > p_{H_2}(x,T)$ . Dies beruht auf den stärkeren Verschiebungen der Schwingungsniveaus im Molekül gegenüber den Schwingungsniveaus im Kristall bei Isotopenwechsel.

Im Zweiphasengebiet ( $\alpha + \beta$ ) gilt die Van't Hoff'sche Gleichung  $\ln p = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$ , wobei für die Zersetzungsenthalpie und -Entropie folgende Werte erzielt wurden.

	$\Delta H$ [ $10^3$ J/Mol H <sub>2</sub> ]	$\Delta S$ [J/Mol H <sub>2</sub> ]
PdH <sub>0,30</sub>	39.0 ± 0.5	92.5 ± 1.3
PdD <sub>0,30</sub>	35.3 ± 0.4	93.4 ± 1.2
PdT <sub>0,30</sub>	33.3 ± 1.0	91.6 ± 2.8

Die Umwandlungsenthalpien  $\Delta H$  zeigen somit eine starke Isotopieabhängigkeit, während die Umwandlungsentropien  $\Delta S$  nahezu isotopenunabhängig sind.

Die mit Tritium beladenen V, Nb und Ta-Proben verlieren außerhalb der Beladungsapparatur in einem begrenzten Temperaturbereich kaum Tritium, da durch die Oxidation der Oberfläche an Luft eine sehr effektive Versiegelung eintritt. Das Ausgasen ist geprägt von einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie von rd. 0,5 eV pro Tritiumatom. Dies weist auf eine hohe Rekombinationsbarriere für Zwischengitteratome an der Oberfläche hin.

Der Nachweis von Tritium in Luft wird durch die geringe Reichweite der  $\beta^-$ -Elektronen erschwert. In Metallen läßt sich Tritium in einfacher Weise über die induzierte Röntgenstrahlung erkennen, die für die Metalltritide  $VT_x$ ,  $NbT_x$  und  $TaT_x$  mit einem Ge-Detektor gemessen wurden.

Die  $\beta^-$ -Elektronen und die induzierte Röntgenstrahlung wurden bei autoradiographischen Aufnahmen ausgenutzt, um die Ausscheidung einer Phase in einer anderen durch z.B. stärkere Schwärzung eines Filmes nachzuweisen. Hiermit konnte z.B. der Phasenübergang einer  $VT_{0.10}$ -Probe vom  $\alpha+\beta$  - in das  $\alpha$ -Gebiet beim Aufheizen durch das Verschwinden von  $\beta$ -Phasenausscheidungen nachgewiesen werden.

Präzisionsgitterparametermessungen mittels Röntgenbeugung an tritiierten V-Proben ergaben eine ähnliche Gitteraufweitung durch Tritium wie sie von Protium und Deuterium bekannt war:  $\Delta a/a \approx 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $x$  in  $VT_x$ . Die auf diese Art bestimmte Löslichkeitsgrenze besitzt eine starke Isotopieabhängigkeit.

Im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 52 % wurde die Phasengrenze zwischen der  $\alpha$ - und  $\alpha+\beta$  - bzw.  $\beta$ - Phase mittels der Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmt. DTA und Röntgenbeugung stimmen im Überlappungsbereich sehr gut überein. Im wesentlichen wird durch das Tritium die Phasengrenze zu tieferen Temperaturen verschoben. Das  $VT_x$  ( $x \leq 0.52$ )-Phasendiagramm ist homotyp mit dem von  $VD_x$ .

Mittels Elektronenmikroskopie wurde die Elementarzelle der  $\beta$ -Phase  $V_2T$  ermittelt. Sie ist wie jene von  $V_2D$  leicht monoklin verzerrt. Die Tritiumatome dürften sich daher ebenfalls bevorzugt auf Oktaeder-Plätzen in  $[\bar{1}10]$ -Ebenen aufhalten.

Die Diffusion von Tritium in V, Nb und Ta wurde mittels des Gorsky Effektes untersucht. In allen drei Metallen diffundieren die Tritiumatome im gesamten Temperaturbereich langsamer als die stabilen Wasserstoffisotope. Bei Verwendung der Beziehung  $D(T) = D_0 e^{-U/kT}$  ergibt sich, daß im wesentlichen die Vorfaktoren  $D_0$  isotopeunabhängig sind, jedoch die Aktivierungsenergien  $U$  der schwereren Isotope einen größeren Wert aufweisen. Es gilt:

	U [eV]	$10^4 D_0$ [cm <sup>2</sup> /sec]
<u>V</u> T	0.092 $\pm$ 0.006	4.9 $\pm$ 1.0
<u>Nb</u> T	0.135 $\pm$ 0.006	4.6 $\pm$ 1.0
<u>Ta</u> T	0.165 $\pm$ 0.008	3.8 $\pm$ 1.2

## 6. Anhang

### 6.1. Druckmessung

Beim Aufbau einer Apparatur zur Messung mit Tritium ist nicht nur auf den sicheren Einschluß des radioaktiven Gases zu achten. Bei der Auswahl der einzelnen Komponenten muß auch der Einfluß des Tritiumzerfalls auf die verwendeten Meßgeräte berücksichtigt werden. Einfache Übernahme von Geräten, die sich im Falle der stabilen Wasserstoffisotope H und D bewährt haben, kann zu drastischen Meßfehlern bei der Verwendung von Tritium führen.

Dies soll am Beispiel der kapazitiven Druckaufnehmer diskutiert werden, die in einer "Single-" und in einer "Double-Sided" Version gebaut werden. Bei den "Double-Sided"-Sensoren befindet sich eine gespannte Metall-Folie zwischen zwei festen Elektroden, die Teil einer mit 10 kHz Wechselspannung betriebenen Reaktanzbrücke sind. Das Anlegen eines Druckes auf einer Seite führt zu einer Lageveränderung der Metallmembran und somit zu einer Kapazitätsänderung. Bei der "Single-Sided"-Version befinden sich beide Elektroden auf derselben Seite der Metallmembran und werden vom Meßgas nicht berührt. Diese Bauweise hat den Vorteil, daß korrosive und radioaktive Gase untersucht werden können. Radioaktive Gase beeinflussen nämlich den kapazitiven Druckaufnehmer der "Double-Sided" Version durch Änderung der Dielektrizitätskonstanten der einen Sensorseite relativ zur anderen. Den Effekt auf die Druckmessung zeigen die Figuren 6.1 und 6.2.

Im Bild 6.1 ist die Druckanzeige eines kapazitiven Druckaufnehmer der "Double-Sided"-Bauweise als Funktion des Druckes eingezeichnet, wie er sich mit einem analogen Sensor der "Single-Sided"-Konstruktionsart ergibt. Die Messungen wurden mit Helium ( $^4\text{He}$ ) und Tritium ( $^3\text{T}_2$ ) durchgeführt. Im Falle des stabilen, inerten He-Gases liegen alle Meßwerte auf einer Geraden mit der Steigung von 45 Grad. Dies besagt, daß die beiden unterschiedlichen Bauweisen der Druckaufnehmer gleich gut zur Messung des Druckes bei inerten Gasen geeignet sind. Bei Verwendung von Tritium-Gas liegen die Meßpunkte bei höheren Drucken (größer als 50 mbar) nicht mehr auf der Geraden unter 45 Grad. Da in der "Single-Sided"-Bauweise beide Elektroden dauernd vom gleichen Restgas und somit derselben Dielektrizitätskonstante umgeben sind, während in der "Double-Sided"-Version eine Elektrode dem radioaktiven  $\text{T}_2$ -Gas ausgesetzt ist, können die Meßpunkte in Figur 6.1 so gedeutet werden, daß mit den Sensoren der "Single-Sided"-Version der Druck exakt gemessen wird, jedoch die "Double-Sided"-Bauweise zu niedrige Werte vortäuscht,

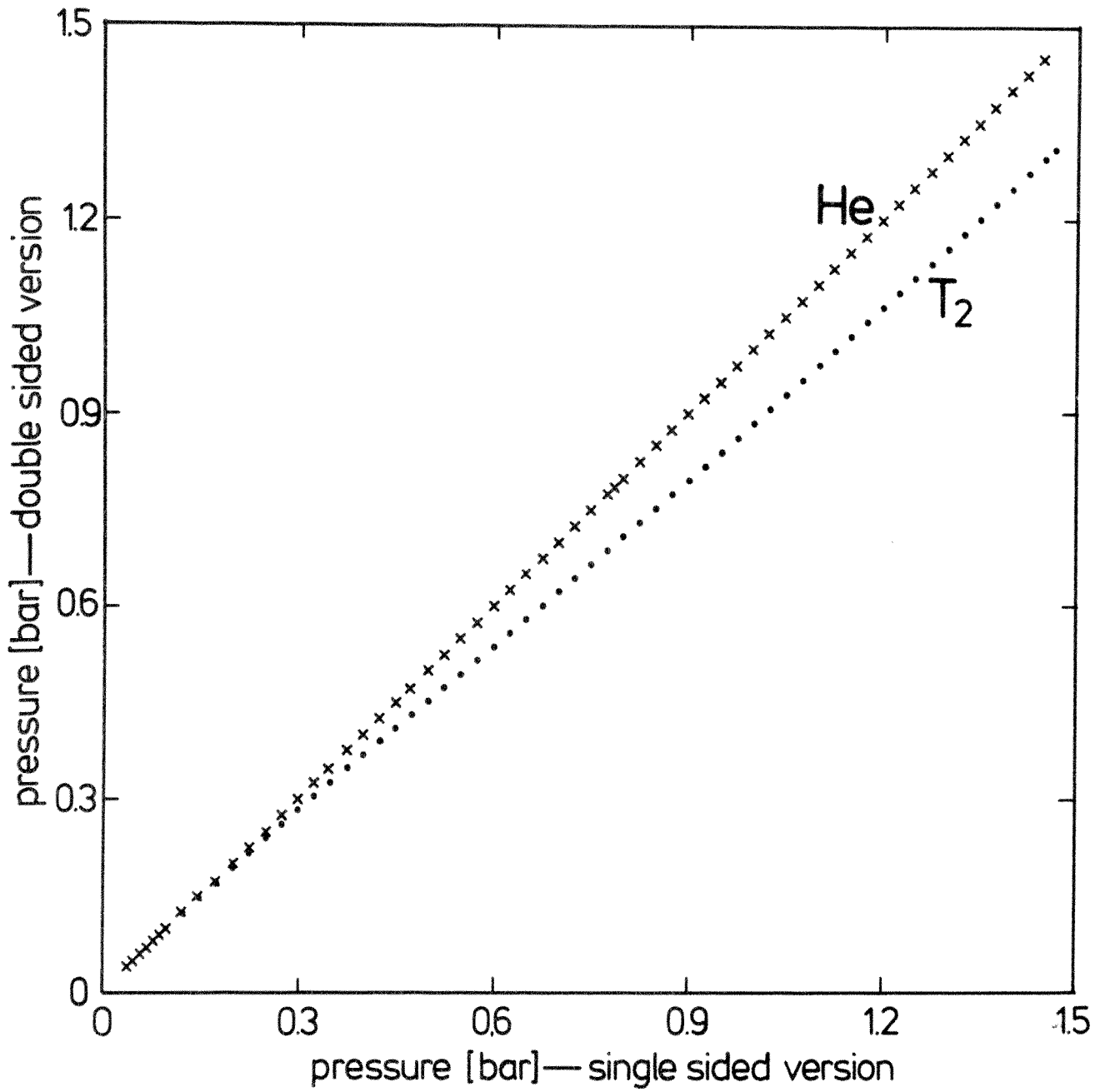


Fig. 6.1: Druckverlauf für He und T<sub>2</sub> gemessen mit kapazitivem Druckaufnehmer der "single" und "double sided" Bauweise



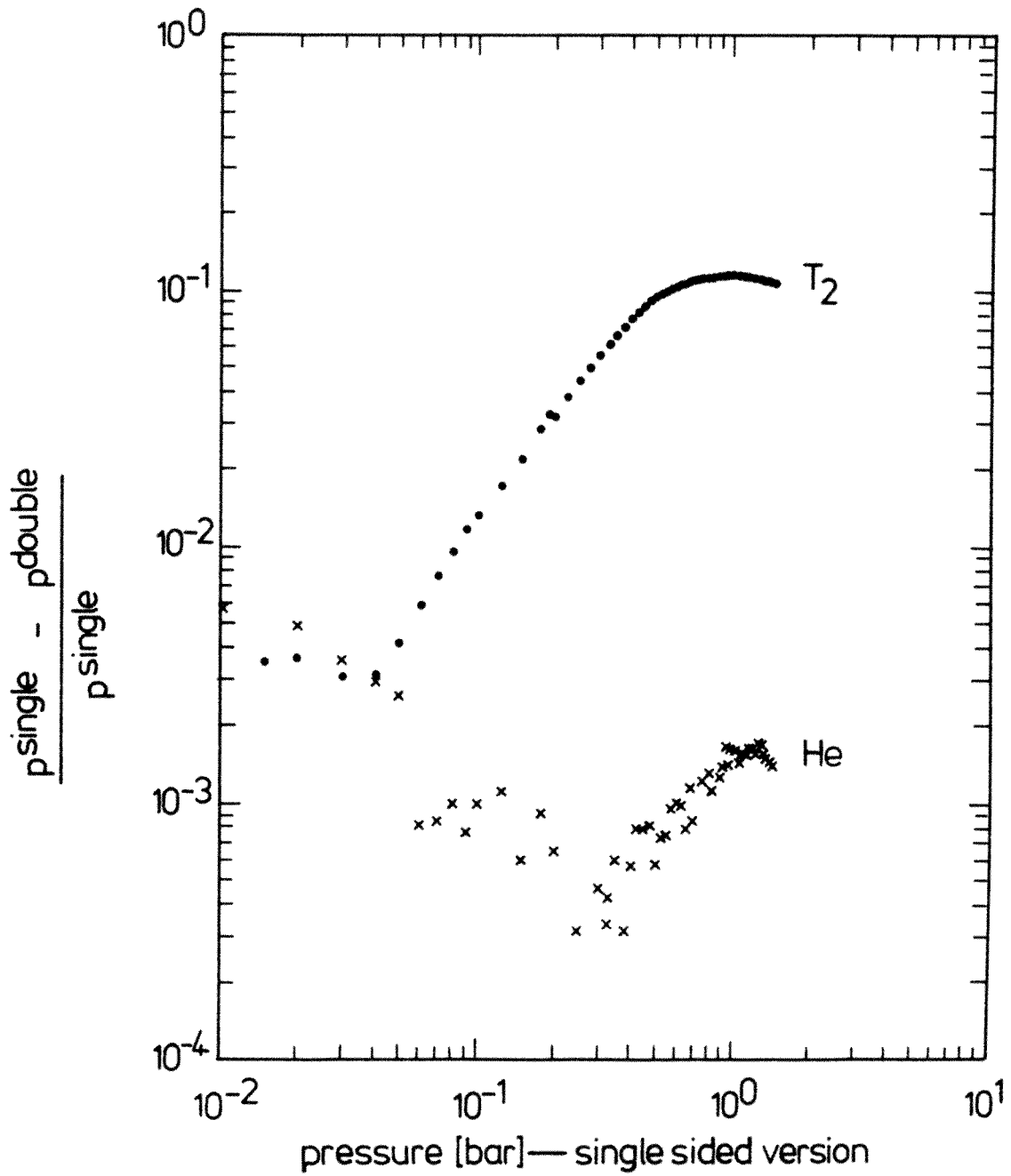


Fig. 6.2: Relative Abweichung der Druckwerte für He und T<sub>2</sub>, ermittelt mit kapazitiven Druckaufnehmern der "single"-, bzw. "double-sided" Bauweise.

In Figur 6.2 sind die Meßwerte von Figur 6.1 in doppelt-logarithmischem Maßstabe eingezeichnet, wobei die relative Abweichung der Druckwertanzeige als Funktion des Druckes der "Single-Sided"-Version dargestellt ist. Der relative Fehler der gemessenen Druckwerte bei Verwendung von He beträgt in einem weiten Bereich 0.5 - 1.5 Promill, nur bei kleinen Drücken ( $< 50$  mbar) wird die Abweichung größer. Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf unterschiedlichen systematischen Fehlern der beiden Gerätetypen, die von verschiedenen Herstellern stammen, wobei ferner noch die Meßbereiche unterschiedlich waren ( $0.1 - 10^4$  bzw.  $0.01 - 10^3$  mbar), und eine unterschiedliche elektronische Drift der Nullpunkte während der Messung auftrat. Bei Verwendung von Tritium ergibt sich im Druckbereich oberhalb 80 mbar ein Fehler von mehr als 1 Prozent; bei 1000 mbar beträgt er z.B. 11 Prozent. Somit werden also bei der Verwendung der "Double-Sided"-Version bei der Druckmessung von Tritium zu kleine Werte ermittelt; die damit ermittelten Werte müssen im Druckbereich oberhalb von 40 mbar korrigiert werden.

Aus diesem Grunde wurden für die in diesem JÜL-Bericht gezeigten Daten nur Single-Sided-Sensoren verwendet.

Als inaktives Gas wurde  $^4\text{He}$  und nicht  $\text{H}_2$  oder  $\text{D}_2$  verwendet, um die Innenwände nicht unnötig mit Protium und Deuterium zu belegen, das nach Hochheizen der Tritidspeicher mit Tritium austauschen und somit die Isotopenreinheit des Tritiumspeichers vermindern kann.

## 6.2. Reinheit der Wasserstoffisotope

Zum Studium der Isotopieeffekte des Wasserstoffs wurde  $\text{H}_2$ -Gas der Reinheit von größer als 99.9999 Vol. % verwendet.

Die Reinheit des  $\text{D}_2$ -Gases beträgt ca. 99.7 Prozent, wobei die restlichen 0.3 Prozent primär  $\text{H}_2$ -Gas sind.

Im Falle des Tritiumgases liegt keine Analyse des Lieferanten (Fa. NUKEM) vor. Jedoch soll der Anteil an  $\text{T}_2$  größer/gleich 98.5 Prozent sein, wobei als die wesentlichen Verunreinigungen ein Prozent  $\text{D}_2$  und 0.5 Prozent  $\text{H}_2$  genannt wurden. Mit unserem Quadrupolmassenspektrometer (siehe Abschnitt 2.2) ist eine quantitative

Analyse des Tritiumgases nicht möglich, da Moleküle verschiedener Isotope infolge der groben Auflösung des Quadrupol-Massenspektrometers nicht getrennt nachgewiesen werden können. Einen groben Überblick über den möglichen Isotopenaustausch bei den  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_4$  Molekülen als Funktion der Massenzahl gibt Tabelle 6.1, wobei ein Massenspektrometer mit geringer Auflösung ( $m/\Delta m \approx 10^2$ ) berücksichtigt wurde und Spezies wie  $\text{H}_2\text{D}^+$ ,  $\text{D}_2\text{H}^+$ ,  $\text{T}_2\text{H}^+$ ,  $\text{D}_2\text{T}^+$  usw. vernachlässigt wurden.

Zur Zeit wird das von uns verwendete Tritium in einem hochauflösenden Massenspektrometer ( $m/\Delta m \approx 8000$ ) des ICH (Dr. Heimbach, Dr. Ihle) analysiert.

Nach längeren Arbeiten mit Tritiumgas stellten wir nach Absorption des  $\text{T}_2$ -Gases in den Uranquellen neben  $^3\text{He}$  auch noch gewisse Mengen an tritiiertem Methan fest. In diesem Falle ist es zweckmäßig, das Restgas in der Ionenzerstäubungspumpe (Fig. 2.2) zu gettern.

### 6.3. Programme

Das zur automatischen Ermittlung der p, x, T-Daten benutzte Programm ist im folgenden als Beispiel für ein Steuer- und Datenprogramm gelistet. Die wichtigsten Unterprogramme sind ebenfalls kopiert. Die hier gezeigten Programme sind in FORTRAN geschrieben. Die ebenfalls verwendeten ASSEMBLER-Programme werden nicht gezeigt.

Massenzahl	Isotopenaustausch bei $H_2, OH$ und $H_2O$ Molekülen			Wasserstoffisotopenaustausch bei $CH_3$ bzw. $CH_4$ -Molekülen			
1	H						
2	$H_2$	D					
3	HD	DH	T				He
4	HT	$D_2$	TH				He
5		DT	TD				
6			$T_2$				
7							
8							
9							
10							
11							
12							C
13							
14							N
15				$CH_3$			
16				$CH_4, CH_2D$	$CDH_2$		O
17	HD			$CH_3D, CHD_2, CH_2T$	$CDH_3, CD_2H$	$CTH_2$	
18	$H_2O$	DO		$CH_3T, CH_2D_2$	$CD_2H_2, CD_3$	$CTH_3$	
19	HDO	DHO	TO	$CHD_3, CHT_2$	$CD_3H, CD_2T$	$CT_2H, CTD_2$	F
20	HTO	$D_2O$	THO	$CH_2T_2$	$CD_4, CDT_2$	$CT_2H_2, CT_2D$	Ne
21		DTO	TDO		$CD_3T$	$CT_3, CTD_3$	
22			$T_2O$	$CHT_3$	$CD_2T_2$	$CT_3H, CT_2D_2$	
23					$CDT_3$	$CT_3D$	
24						$CT_4$	
25							
26							
27							
28							$N_2, CC$
29							
30							
31							
32							$O_2$
33							
34							
35							
36							
37							
38							
39							
40							Ar

Tabelle 6.1: Isotopenaustausch bei den Molekülen  $H_2, OH, H_2O, CH_3$  und  $CH_4$  als Funktion der Massenzahl

TBAT1, TBAT1=TBAT1

C\*\*\*\*\*

C

C PROGRAMMNAME : TBAT1.FTN

C

C BEARBEITER : R. LAESSER, P. MECKING

C

C ERSTELLUNG : 10-NOV-81

C

C LETZTE AENDERUNG : 3-DEC-81

C

C\*\*\*\*\*

C

C BERECHNUNG DER WASSERSTOFF-KONZENTRATION AUS  
C DER DRUCKDIFFERENZ MITTELS BESTER GERADEN,  
C MESSUNG DER TATSAECHLICHEN RAUMTEMPERATUR DER  
C VA-ANLAGE UND UMRECHNUNG DER DRUECKE AUF DIESES TEMPERATURNIVEAU  
C DRUCKMESSUNG: MIT BARATRON IN MILLIBAR  
C ANFAHREN DER VORGEGEBENEN TEMPERATUR-SOLLWERTE MIT UNTER-  
C PROGRAMM GOTE.FTN

C ABSPEICHERN DER DATEN AUF FILE 'FNAME' AUF DER PLATTE DL1  
C EFFEKTIVTEMPERATUR IN VOLUMEN V06 MIT U.P. TTEFB (S2TEM,TEF)  
C AUTOMATISCHE UMSCHALTUNG DES MESSBEREICHES DES BARATRON-  
C GERAETES

C

C \*\*\*\*\*

C \* COMMON - BEREICHE

C \*\*\*\*\*

C \*

0001 COMMON /EXP2/ KOPF(16), RFEL (2017)

0002 COMMON /EXP3/ KOP1(16), KOPA1 (64)

1 , KOP2 (16), KOPA2 (64)

1 , IFAF (10)

C \*

C \*\*\*\*\*

C

0003 INTEGER ANF, ZEIT, IDAT (2), IBCD (2), INTE (2), ITIM (4)

0004 INTEGER INPUF (7), IFIL (64), INRE (64), TRIT, IDATE (5)

0005 REAL DTES (2), ICD2, TEMTE(20), DRUTE(20), XX(20), TEMRAU(20)

0006 LOGICAL \*1 JA, ICM, IAB, IHOC

C

0007 EQUIVALENCE (IDAT(1),IVAR2), (IDAT(2),IVAR1)

0008 EQUIVALENCE (KOPF(4),IDEL), (KOPF(5),INDE)

0009 EQUIVALENCE (INRE(1),IREC), (INRE(2),ICM)

1, (INRE(3),ANF), (INRE(4),ISTEP), (INRE(5),ITMAX)

2, (INRE(6),IBAR), (INRE(7),ZEIT), (INRE(8),IWEIL)

3, (INRE(9),KOTEN)

C

0010 BYTE FNAME (30)

0011 DATA JA /'112/

C

C

0012 CALL ASNLUN (6,'TI',0)

C

C

```
C *****  
C    P R O G R A M M S T E U E R U N G S - D I A L O G  
C *****  
C  
C    E I N G A B E   D E S   F I L E - N A M E N S  
C  
0013 60    W R I T E   ( 6 , 7 0 )  
0014 70    F O R M A T   ( ' % G I B   F I L E - N A M E   :   ' )  
0015       R E A D   ( 6 , 8 0 , E N D = 8 0 0 0 )   K ,   F N A M E  
0016 80    F O R M A T   ( Q , 3 0 A 1 )  
C  
C    W R I T E   ( 6 , 8 2 )   K ,   ( F N A M E ( I ) ,   I = 1 , 3 0 )  
C82    F O R M A T   ( 1 X , I 2 , 3 X , 3 0 A 1 )  
C  
0017       I F   ( K   . E Q .   0 )   G O T O   6 0  
0019       I F   ( K   . G E .   3 0 )   G O T O   6 0  
C  
0021       L = 0  
0022       D O   9 0   I = 1 , K  
C  
0023       I F   ( F N A M E   ( I )   . E Q .   ' ' )   G O T O   9 0  
0025       L = L + 1  
0026       F N A M E   ( L ) = F N A M E   ( I )  
C  
0027 90    C O N T I N U E  
C  
0028       F N A M E   ( L + 1 ) = " 0 "  
C  
C    W R I T E   ( 6 , 9 2 )   L ,   ( F N A M E ( I ) ,   I = 1 , 3 0 ) ,   L + 1 ,   F N A M E   ( L + 1 )  
C92    F O R M A T   ( 1 X , I 2 , 3 X , 3 0 A 1 , I 2 , A 1 )  
C  
C  
0029       O P E N   ( U N I T = 1 , N A M E = F N A M E , T Y P E = ' U N K N O W N ' , A C C E S S = ' A P P E N D ' , E R R = 7 0 0 0 )  
0030       C L O S E   ( U N I T = 1 )  
C  
C    E I N G A B E   D E R   W E I T E R E N   P A R A M E T E R  
C  
0031       W R I T E   ( 6 , 1 0 0 )  
0032 100    F O R M A T   ( ' % W E L C H E S   T E R M I N A L   ?   (   T T 0 = 0   ,   T T 1 = 1   )   :   ' )  
0033       R E A D   ( 6 , 1 1 0 , E N D = 8 0 0 0 )   N R  
0034 110    F O R M A T   ( I 1 )  
C  
0035       W R I T E   ( 6 , 1 4 0 )  
0036 140    F O R M A T   ( ' % A B S E N K U N G   V O R   B E G I N N   D E R   M E S S U N G   ( J A = J ) :   ' )  
0037       R E A D   ( 6 , 1 5 0 , E N D = 8 0 0 0 )   I H O C  
0038 150    F O R M A T   ( A 1 )  
C  
0039       I F   ( I H O C   . N E .   J A )   G O T O   1 5 2  
0041       I D A T   ( 2 ) = 0  
0042       C A L L   D A C N   ( 9 , I D A T )  
0043       C A L L   W A I T   ( 2 , 2 )  
C  
0044 152    W R I T E   ( 6 , 1 5 4 )  
0045 154    F O R M A T   ( ' % G I B   S T A R T K O T E   ( 1 0 - 3 0 0 0 ) :   ' )
```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:39:52      PAGE 003
TBAT1,TBAT1=TBAT1
0046      READ (6,156) KOTE
0047 156    FORMAT (I4)
      C
0048      IF ( (KOTE .GT. 3000) .OR. (KOTE .LT. 0) ) GOTO 152
      C
0050 165    WRITE (6,170)
0051 170    FORMAT ('%GIB STARTTEMPERATUR (20 - 600) : ')
0052      READ (6,180,END=8000) ANF
0053 180    FORMAT(I4)
      C
0054      IF ((ANF .GT. 600) .OR. (ANF .LT. 20)) GO TO 165
      C
0056 185    WRITE (6,190)
0057 190    FORMAT ('%GIB TEMPERATUR-STEP (0 - 200 GRAD : ')
0058      READ (6,200,END=8000) ISTEP
0059 200    FORMAT (I4)
      C
0060      IF (ISTEP .GT. 200) GOTO 185
      C
0062      TSTART = FLOAT (ANF)
0063      TSTEP = FLOAT (ISTEP)
      C
0064      WRITE (6,210)
0065 210    FORMAT ('%GIB MAXIMALTEMPERATUR ( CELSIUS ) : ')
0066      READ (6,220,END=8000) ITMAX
0067 220    FORMAT (I4)
      C
0068      WRITE (6,230)
0069 230    FORMAT ('%GIB MINIMALTEMPERATUR (CELSIUS) : ')
0070      READ (6,240,END=8000) ITMIN
0071 240    FORMAT (I4)
      C
0072      TMIN = FLOAT (ITMIN)
0073      TMAX = FLOAT (ITMAX)
      C
0074      WRITE (6,250)
0075 250    FORMAT ('%WELCHES BARATRON ? (10000 ODER 1 TORR) : ')
0076      READ (6,260,END=8000) IBAR
0077 260    FORMAT (I5)
      C
0078      DBAR = 0.995 * FLOAT (IBAR)
      C
0079      BEREI = 1.0
      C
0080      DBAR = DBAR * BEREI
0081      CALL BARA (BEREI,WERT,CON)
      C
0082      WRITE (6,290)
0083 290    FORMAT ('%WARTEZEIT NACH DEM HEIZEN ( 0-99 MIN) : ')
0084      READ (6,300,END=8000) IWEIL
0085 300    FORMAT (I2)
      C
0086      WRITE (6,310)
0087 310    FORMAT ('%WARTEZEIT ZW. MESSPKTE. (0-999 SEC) : ')
```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:39:52      PAGE 004
TBAT1, TBAT1=TBAT1
0088      READ (6,320,END=8000) IWEIL1
0089 320   FORMAT (I3)
      C
      C
0090      WRITE (6,330)
0091 330   FORMAT ('%ZAHL DER PUNKTE F. BESTE GERADE ( (=20 ) : ')
0092      READ (6,340,END=8000) NU1
0093 340   FORMAT (I2)
      C
0094      UU1 = FLOAT (NU1)
      C
0095      WRITE (6,350)
0096 350   FORMAT('%GIB STARTDRUCK : ')
0097      READ (6,360,END=8000) STADRU
0098 360   FORMAT(F10.4)
      C
0099      WRITE (6,370)
0100 370   FORMAT ('%GIB PROBENMASSE :')
0101      READ (6,380,END=8000) PROMA
0102 380   FORMAT(F10.8)
      C
0103      WRITE (6,390)
0104 390   FORMAT ('%GIB RAUMTEMPERATUR (CELSIUS) : ')
0105      READ (6,400,END=8000) RAUTE
0106 400   FORMAT (F10.3)
      C
0107      WRITE (6,410)
0108 410   FORMAT ( '%GIB VOLUMEN : ')
0109      READ (6,420,END=8000) VVOL
0110 420   FORMAT (F10.6)
      C
0111      WRITE (6,430)
0112 430   FORMAT ( '%GIB ATOMGEWICHT : ')
0113      READ (6,440,END=8000) ATOG
0114 440   FORMAT (F10.6)
      C
      C      PRINTEN VON FILENAME
      C
0115      WRITE (6,442) L, (FNAME(I), I=1,30)
0116 442   FORMAT (1X,I2,3X,30A1)
      C
      C      ABSPEICHERN EINIGER EINGABE-DATEN AUF FILE
      C
0117      OPEN (UNIT=1,NAME=FNAME,TYPE='UNKNOWN',ACCESS='APPEND',ERR=7000)
0118      WRITE (1,450) STADRU, PROMA, RAUTE, VVOL, ATOG
0119 450   FORMAT (X,5E14.7)
0120      CLOSE (UNIT=1)
      C
      C      PRINTEN VON DATUM UND UHRZEIT
      C
0121      LLLL = 0
      C
      C
0122      CALL DATE (IDATE)
```



```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:39:52      PAGE 005
TBAT1,TBAT1=TBAT1
C
0123      CALL TIME (ITIM)
C
0124      WRITE (6,480) (IDATE(LM), LM = 1,5), (ITIM(LM), LM = 1,4)
0125 480   FORMAT (/ ,1X, 2( 5A2,5X))
C
C
C      *****
C      ANFAHREN VON START-TEMPERATUR
C      *****
C
C      KOTE = 1050
C
0126      TSOLL = TSTART
0127      TMINI = 10.
0128      CALL GOTE (TSOLL,TSTEP,KOTE,TIST,TMAX,TMINI,BEREI,IBAR)
C
0129      IF (( KOTE .GT. 3000) .OR. (KOTE .LT. 0)) GOTO 10000
0131      IF (( TIST .GT. TMAX) .OR. (TIST .LT. TMIN)) GOTO 3000
C
0133      CALL WAIT (IWEIL,3)
C      *****
C      TEMPERATUR- UND DRUCK-REGELUNG MITTELS
C      BESTER GERADEN
C      *****
C
0134 500   WRITE (6,510)
0135 510   FORMAT (/)
C
0136      WRITE (6,600)
0137 600   FORMAT (1X,'UHRZEIT      DRUCK   PRO-TEMP   RAU-TEMP
1 STEIG-DRUCK  STEIG-TEMP ')
C
0138      DO 700 I = 1, NUI - 1
C
0139      CALL WAIT (IWEIL1,2)
C
0140      CALL TIME ( ITIM)
C
0141      CALL TRITEM (TEMP)
C
0142      CALL BARU (BEREI,IBAR,DRU,CON)
C
0143      CALL TRIRAU (RAUTEM)
C
C
0144      XX (I) = FLOAT (I)
C
C
0145      WRITE (6,710) (ITIM (K), K = 1,4), DRU, TEMP, RAUTEM
0146 710   FORMAT ( 1X, 4A2, 3F11.4)
C
C
C
```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:39:52      PAGE 006
TBAT1,TBAT1=TBAT1
0147      TEMTE (I) = TEMP
      C
0148      DRUTE (I) = DRU
      C
0149      TEMRAU (I) = RAUTEM
      C
      C
0150      IF ( DRU .GE. DBAR) GOTO 3000
      C
0152      IF ((TEMP .GE. TMAX) .OR. (TEMP .LT. TMIN)) GOTO 3000
      C
0154 700  CONTINUE
      C
0155      XX (NU1) = FLOAT (NU1)
      C
0156 750  CALL WAIT (IWEIL1,2)
      C
0157      CALL TIME ( ITIM)
      C
0158      CALL TRITEM (TEMP)
      C
0159      CALL BARU (BEREI,IBAR,DRU,CON)
      C
0160      CALL TRIRAU (RAUTEM)
      C
      C
0161      TEMTE (NU1) = TEMP
      C
0162      DRUTE (NU1) = DRU
      C
0163      TEMRAU (NU1) = RAUTEM
      C
0164      IF (DRU .GE. DBAR) GOTO 3000
      C
0166      IF ((TEMP .GE. TMAX) .OR. (TEMP .LT. TMIN)) GOTO 3000
      C
      C
      C
      C
      C
      C      ERMITTLUNG VON BESTER GERADEN
      C
      C
0168      S1 = 0.0
0169      S2 = 0.0
0170      S3 = 0.0
0171      S4 = 0.0
      C
0172      S5 = 0.0
0173      S6 = 0.0
0174      S7 = 0.0
      C
      C
0175      DO 800 I=1,NU1
      C
```

```
TBAT1, TBAT1=TBAT1
C   TEMPERATUR
C
0176   S1 = S1 + XX (I)
C
0177   S2 = S2 + TEMTE (I)
C
0178   S3 = S3 + XX (I) * XX (I)
C
0179   S4 = S4 + XX (I) * TEMTE (I)
C
C   DRUCK
C
C
0180   S5 = S5 + DRUTE (I)
C
0181   S6 = S6 + XX (I) * DRUTE (I)
C
C   RAUMTEMPERATUR
C
0182   S7 = S7 + TEMRAU (I)
0183 800 CONTINUE
C
0184   STEITE = ( UU1 * S4 - S1 * S2 ) / ( UU1 * S3 - S1 * S1 )
C
0185   STEIDR = ( UU1*S6 - S1*S5 ) / ( UU1*S3 - S1*S1 )
C
0186   WRITE(6,820) (ITIM(K), K=1,4), DRU, TEMP, RAUTEM, STEIDR, STEITE
0187 820 FORMAT( 1X, 4A2, 5F11.4)
C
0188   IF (( ABS(STEITE) .LE. 0.050) .AND.
1 ( ABS(STEIDR) .LE. 0.025)) GOTO 810
C
0190   DO 840 I=1, NU1 - 1
C
0191   TEMTE (I) = TEMTE (I+1)
C
0192   DRUTE (I) = DRUTE (I+1)
C
0193   TEMRAU (I) = TEMRAU (I+1)
C
0194 840 CONTINUE
C
0195   GOTO 750
C
0196 810 CONTINUE
C
C   PRINTEN DER BERECHNETEN KONZENTRATIONEN AUS DEN MESSDATEN
C   DRUCK UND TEMPERATUR
C
0197   WRITE (6,880)
0198 880 FORMAT(X, 'KONZEN      DRUCK      PRO-TEM      TEFF      DRU2
```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:39:52      PAGE 008
TBAT1,TBAT1=TBAT1
      1  DRUDIF')
      C
0199      DO 900 I=1,NU1
      C
0200      TEMR = TEMTE (I)
      C
0201      CALL TTEFB (TEMR,TEF)
      C
0202      DRU2 = DRUTE (I) / TEF * (TEMRAU (I) + 273.15)
      C
0203      DRUDIF = STADRU / (RAUTE+273.15) * (TEMRAU (I)+273.15) - DRU2
      C
0204      GASKO = 83.14 * 1000.0
      C
0205      CONZ = 2. * ATOG / PROMA * DRUDIF
      1 * VVOL / (GASKO * (273.15 + TEMRAU (I))) * 100.0
      C
0206      WRITE (6,920) CONZ,DRUTE (I),TEMTE (I), TEF, DRU2, DRUDIF
0207 920  FORMAT(X,F9.4,5F11.4)
      C
0208 900  CONTINUE
      C
      C *****
      C AUSDRUCKEN DER WERTE
      C *****
      C
0209      S2TEM = S2 / UU1
      C
0210      S7TEM = S7 / UU1
      C
0211      S5DRU = S5 / UU1
      C
      C
      C
0212      TEMPK = S2TEM + 273.15
      C
0213      REZT = 1./TEMPK
      C
      C
      C BERECHNUNG DER EFFEKTIV-TEMPERATUR TEF
      C
0214      CALL TTEFB (S2TEM,TEF)
      C
      C ERMITTLUNG VON DRUCK BEI RAUTE AUS
      C DRUCK BEI DER EFFEKTIVTEMPERATUR
      C
0215      DRU1 = S5DRU / TEF * (S7TEM + 273.15)
      C
      C DRUCKDIFFERENZ BEI RAUMTEMPERATUR
      C
0216      DRUDIF = STADRU / (RAUTE+273.15) * (S7TEM+273.15) - DRU1
      C
      C KONZENTRATION IN PROZENT IN DER PROBE
```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:39:52      PAGE 009
TBAT1,TBAT1=TBAT1
  C
0217      GASKO = 83.14 * 1000.0
  C
0218      CONZ = 2. * ATOG / PROMA * DRUDIF
          1 * VVOL / ( GASKO * (273.15 + S7TEM )) * 100.
  C
  C
0219      WRITE (6,930)
0220 930  FORMAT (X,'KONZEN      S5-DRUCK      PRO-TEMP      RAU-TEMP
          1 DRU1      TEFF      KOTE')
  C
0221      WRITE (6,940) CONZ, S5DRU, S2TEM,S7TEM,DRU1, TEF, KOTE
0222 940  FORMAT (X,F9.4,2X,5F11.4,3X,I4)
  C
  C      ABSPEICHERN DER ERMITTELTEN DATEN AUF FILE
  C
0223      OPEN (UNIT=1,NAME=FNAME,TYPE='UNKNOWN',ACCESS='APPEND',ERR=7000)
0224      WRITE (1,950) CONZ, S5DRU, S2TEM, S7TEM, DRU1, TEF, KOTE
0225 950  FORMAT (X,6E14.7,I4)
0226      CLOSE (UNIT=1)
  C
  C      *****
  C      ANFAHREN VON NEUER SOLL-TEMPERATUR
  C      *****
  C
0227 2000 TSOLL = TSOLL + TSTEP
  C
0228      CALL GOTE (TSOLL,TSTEP,KOTE,TIST,TMAX,TMIN,BEREI,IBAR)
  C
0229      IF (( KOTE .GT. 3000) .OR. (KOTE .LT. 0)) GOTO 10000
0231      IF (( TIST .GT. TMAX) .OR. (TIST .LT. TMIN)) GOTO 3000
  C
  C
0233      CALL WAIT (IWEIL,3)
  C
0234      CALL TRITEM (TEMP)
  C
0235      CALL BARU (BEREI,IBAR,DRU,CON)
  C
0236      IF (DRU .GT. DBAR) GOTO 3000
  C
0238      IF ((TEMP .LT. TMAX) .AND. (TEMP .GT. TMIN)) GOTO 500
  C
0240 3000 LLLL = LLLL + 1
  C
0241      IF (LLLL .GT. 2) GOTO 10000
  C
0243      TSTEP = -TSTEP
  C
0244      IF (TSTEP.LT.0.) WRITE (6,3100)
0246 3100 FORMAT (/X,' *** ABKUEHLEN *** ',/)
  C
0247      IF (TSTEP.GT.0.) WRITE (6,3110)
0249 3110 FORMAT (/X,' *** AUFHEIZEN *** ',/)
```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:39:52      PAGE 010
TBAT1,TBAT1=TBAT1
C
0250      GOTO 2000
C
0251 7000 WRITE (6,7100)
0252 7100 FORMAT (/X,'*** PROGRAMM-ABBRUCH BEI ABSPEICHERN AUF FILE ***')
C
0253      GOTO 10000
C
0254 8000 WRITE (6,8100)
0255 8100 FORMAT (/X,'*** PROGRAMM-ABBRUCH BEI DER EINGABE ***')
C
0256 10000 KOTE = 0
0257      IDAT (2) = KOTE
0258      CALL DACN (9,IDAT)
C
0259      WRITE (6,10100)
0260 10100 FORMAT (/X,'*** PROGRAMM-ENDE ***')
C
0261      CALL EXIT
C
0262      END
```

```
C*****  
C  
C PROGRAMMNAME : GOTE.FTN  
C  
C BEARBEITER : R. LAESSER  
C  
C ERSTELLUNG : 4-NOV-81  
C  
C LETZTE AENDERUNG : 3-DEC-81  
C  
C*****  
C  
C KOMMENTAR : U. P. GOTE STEUERT DEN DACN (9,IDAT) SO,  
C DASS DIE SOLLTEMPERATUR (TSOLL) GENAU AN  
C GEFAHREN WIRD, ZEITLICHE VERZOEGERUNG ENTSPRECHEND DER  
C ABWEICHUNG DER ISTTEMPERATUR VON DER SOLLTEMPERATUR UND  
C ENTSPRECHEND DER DRUCK-ABNAHME BZW. -AUFNAHME;  
C  
C AUFRUF :  
0001 SUBROUTINE GOTE (TSOLL,TSTEP,KOTE,TIST,TMAX,TMIN,  
1 BEREI,IBAR)  
C  
C  
C *****  
C DATEN-TYP- DEFINITIONEN  
C *****  
C  
0002 INTEGER IDAT (2)  
C  
0003 IKOT = KOTE  
C  
0004 CALL BARU (BEREI,IBAR,DRU,CON)  
0005 DD1 = DRU  
0006 DD2 = DRU  
C  
0007 CALL TRITEM (TIST)  
C  
0008 TMAX1 = TMAX + ABS( TSTEP )  
0009 TMIN1 = TMIN - ABS( TSTEP )  
C  
C  
0010 IF ((TIST .GT. TMAX1 ) .OR. (TIST .LT. TMIN1)) GOTO 200  
0012 TIST1 = TIST  
C  
0013 TDIFF = TSOLL - TIST  
C  
C  
C ERHOEHUNG DES SOLLWERTES (KOTE) FUER EUROTHERM-REGLER  
C  
0014 100 KOTE = KOTE + IFIX ( 3.4 * ( TDIFF ) * 0.58 )  
1+ IFIX ((TDIFF / ABS (TDIFF)) * 1.5 )  
C  
0015 IDAT (2) = KOTE  
0016 IF ((IDAT (2) .GT. 3500) .OR. (IDAT (2) .LT. 0)) GOTO 200
```

,GOTE/LI:1=GOTE

```
0018 CALL DACN (9, IDAT)
      C
      C WARTZEIT ENTSPRECHEND DER TEMPERATUR-DIFFERENZ (TDIFF)
      C
0019 IWEIL = IFIX (1.0 * ABS ( TDIFF ) + 3000. / TIST + 40.)
      C
      C IF (IKOT.EQ.100) IWEIL = IWEIL + 100
      C IKOT = 0
      C
0020 CALL WAIT (IWEIL,2)
      C
      C
      C DD1 = DD2
0021 CALL BARU (BEREI, IBAR, DRU, CON)
0022 DD2 = DRU
      C
      C WARTZEIT ENTSPRECHEND DEM DRUCK-ANSTIEG (ABNAHME)
      C
0023 IWEIL = IFIX ( ABS (DD1 - DD2) * 2.00 + 1.5 )
      C
0024 CALL WAIT (IWEIL,2)
      C
      C
0025 CALL TRITEM (TIST)
      C
0026 IF ((TIST .GT. TMAX1 ) .OR. (TIST .LT. TMIN1)) GOTO 200
      C
      C
0028 TDIFF = TSOLL - TIST
      C
0029 IF (( (TDIFF) / (TSOLL - TIST1) .LE. 0.0) .OR.
1 ( ABS (TDIFF) .LT. 0.4 )) GOTO 200
      C
0031 GOTO 100
      C
0032 200 RETURN
      C
0033 END
```



```
C*****  
C  
C PROGRAMMNAME : BARU.FTN  
C  
C BEARBEITER : R. LAESSER, J.-D. WITT  
C  
C ERSTELLUNG : 30-NOV-81  
C  
C LETZTE AENDERUNG : 30-NOV-81  
C  
C*****  
C U.P. BARU LIEST DRUCK MITTELS BARF UND BARA  
C  
C UND SCHALTET JE NACH BEDARF DEN BEREICH UM  
C  
C AUFRUF:  
0001 SUBROUTINE BARU (BEREI,IBAR,DRU,CON)  
C  
C  
0002 CALL BARF (DRU,CON)  
C  
0003 IF (DRU.EQ.1000.) GOTO 3000  
C  
0005 IF (BEREI.EQ.1.AND.DRU.LT.FLOAT(IBAR)/10. * 1.4)  
1 GOTO 2000  
C  
0007 GOTO 5000  
C  
C  
0008 2000 BEREI = .1  
C  
0009 CALL BARA (BEREI,DRU,CON)  
C  
0010 GOTO 5000  
C  
C  
0011 3000 BEREI = 1.  
C  
0012 CALL BARA (BEREI,DRU,CON)  
C  
C  
0013 5000 CONTINUE  
C  
C  
0014 RETURN  
C  
0015 END
```

FORTRAN IV V02.5  
,TTEFB/LI:1=TTEFB

TUE 16-FEB-82 15:47:21

PAGE 001

```
C*****
C
C   PROGRAMMNAME       :       TTEFB.FTN
C
C   BEARBEITER        :       R. LAESSER
C
C   ERSTELLUNG        :       22-OCT-81
C
C   LETZTE AENDERUNG  :       22-OCT-81
C
C*****
C
C   KOMMENTAR : U. P. TTEFB KONVERTIERT PROBEN-
C               TEMPERATUR IN DIE EFFEKTIVTEMPE-
C               RATUR (OHNE AUSGLEICHSVOLUMEN)
C               (V01 + V-PR)
C   MIT 10000 TORR MESSKOPF VON BARATRON
C
C   AUFRUF :
0001       SUBROUTINE TTEFB (TEMP,TEF)
C
C
C   *****
C   * COMMON - BEREICHE
C   *****
C   *
C   *
0002       COMMON /EXP3/ KOP1 (16), KOPA1 (64)
1           , KOP2 (16), KOPA2 (64)
2           , IDUM (10), MEST (25)
C   *
C
C   *****
C   DATEN-TYP- DEFINITIONEN
C   *****
0003       INTEGER IBCD (2), INTE (2)
0004       REAL ERGE (5)
C
C   *****
C   DATEN - INITIALISIERUNG
C   *****
C
0005       IF ((TEMP .GT. 650.) .OR. ( TEMP .LT. 17.))
1         GOTO 900
C
0007       IF (TEMP .GT. 446.6) GOTO 100
C
0009       IF (TEMP .GT. 266.4) GOTO 200
C
0011       IF (TEMP .GT. 206.4) GOTO 300
C
0013       IF (TEMP .GT. 146.5) GOTO 400
C
```

```
,TTEFB/LI:1=TTEFB
0015 IF (TEMP .GT. 87.4) GOTO 500
      C
      C
0017 A1 = 0.0891771
0018 A2 = 291.089
0019 GOTO 4000
      C
0020 100 A1=0.0332082
0021 A2 = 302.881
0022 GOTO 4000
      C
0023 200 A1 = 0.042530
0024 A2 = 298.844
0025 GOTO 4000
      C
0026 300 A1 = 0.0559752
0027 A2 = 295.084
0028 GOTO 4000
      C
0029 400 A1 = 0.0585392
0030 A2 = 294.430
0031 GOTO 4000
      C
0032 500 A1 = 0.06952147
0033 A2 = 292.757
      C
0034 4000 TEF = A1 * TEMP + A2
      C
      C
0035 GOTO 5000
      C
      C
0036 900 WRITE (6,920)
0037 920 FORMAT (//X,'ERROR : PROBENTEMPERATUR
1 AUSSERHALB BEREICH FUER T-EFFEKTIV')
      C
0038 GOTO 500
      C
      C
      C
0039 5000 RETURN
      C
0040 END
```

```
C*****  
C  
C PROGRAMMNAME : TRITEM.FTN  
C  
C BEARBEITER : R. LAESSER, P. MECKING  
C  
C ERSTELLUNG : 30-MAR-81  
C  
C LETZTE AENDERUNG : 23-OCT-81  
C  
C*****  
C KOMMENTAR : U. P. TRITEM LIEST, KONVERTIERT UND  
C UEBERGIBT TEMPERATUR IM TRITIUM-  
C LABOR  
C  
C AUFRUF :  
0001 SUBROUTINE TRITEM (WERT)  
C  
C  
C *****  
C * COMMON - BEREICHE  
C *****  
C *  
C *  
C *****  
C DATEN-TYP- DEFINITIONEN  
C *****  
C  
0002 REAL ERGE (5)  
C  
C *****  
C DATEN - INITIALISIERUNG  
C *****  
C  
C  
0003 DO 10 I = 1,5  
C  
0004 CALL ADCN (41,IWERT)  
C  
0005 10 ERGE (I) = FLOAT (IWERT) /4095.  
C  
C  
0006 SUM =0.  
C  
0007 DO 20 K = 1,5  
C  
0008 20 SUM = SUM + ERGE (K)  
C  
0009 WERT = SUM / 5 *1000.  
C  
C  
C  
0010 RETURN  
C  
0011 END
```

```
C*****  
C  
C PROGRAMMNAME : DACN.FTN  
C  
C BEARBEITER : H. HEER, P. MECKING  
C  
C ERSTELLUNG : 11-MAR-80  
C  
C LETZTE AENDERUNG : 23-OCT-81  
C  
C*****  
C  
C KOMMENTAR : DAS U.P. DACN SCHREIBT DEN GEFORDERTEN  
C KINETIC DAC.  
C  
C AUFRUF :  
C *****  
0001 SUBROUTINE DACN (NUDA, IDAT)  
C  
C PARAMETER :  
C *****  
C NUDA > NUMMER DES DAC  
C IDAT > WERT FUER DIE KONVERTIERUNG  
C  
C *****  
C DATEN-TYP- DEFINITIONEN  
C *****  
0002 INTEGER IDAT (2)  
C  
0003 CALL ALFL (IFLA)  
C  
0004 CALL CAMAC (1,0,0,NUDA,0,IFLA,IDAT)  
C  
0005 CALL FRFL (IFLA)  
C  
0006 RETURN  
C  
0007 END
```

,TRIRAU=TRIRAU

```
C*****
C
C PROGRAMMNAME : TRIRAU.FTN
C
C BEARBEITER : R. LAESSER, P. MECKING
C
C ERSTELLUNG : 14-MAY-81
C
C LETZTE AENDERUNG : 14-MAY-81
C
C*****
C
C KOMMENTAR : U. P. TRIRAU LIEST, KONVERTIERT UND
C UEBERGIBT RAUMTEMPERATUR IM TRITIUM-
C LABOR
C KEIN MITTELN, SCHNELLE (FAST) TEMPERATURMESSUNG
C
C
C AUFRUF :
0001 SUBROUTINE TRIRAU (WERT)
C
C
C *****
C * COMMON - BEREICHE
C *****
C *
C *
C *****
C DATEN-TYP- DEFINITIONEN
C *****
C
0002 REAL ERGE
C
C *****
C DATEN - INITIALISIERUNG
C *****
C
C
C
0003 CALL ADCN (38, IWERT)
C
0004 ERGE = FLOAT (IWERT) /4095.
C
C
C
0005 WERT = ERGE*50. - 0.4
C
C
0006 RETURN
C
0007 END
```

```
C*****  
C  
C PROGRAMMNAME : ADCN.FTN  
C  
C BEARBEITER : H. HEER, P. MECKING  
C  
C ERSTELLUNG : 11-MAR-80  
C  
C LETZTE AENDERUNG : 23-OCT-81  
C  
C*****  
C  
C KOMMENTAR : DAS U.P. ADCN LIEST DEN GEFORDERTEN  
C JOERGER ADC AUS UND UEBERGIBT DEN WERT  
C  
C AUFRUF :  
C *****  
0001 SUBROUTINE ADCN (NUAD, IWERT)  
C  
C PARAMETER :  
C *****  
C  
C NUAD > NUMMER DES ADC  
C  
C *****  
C DATEN-TYP- DEFINITIONEN  
C *****  
C  
0002 INTEGER IDAT (2)  
C  
0003 20 CALL ALFL (IFLA)  
C  
0004 CALL CAMAC (0,0,0,NUAD,0,IFLA,IDAT,0,0,IQ)  
C  
0005 CALL FRFL (IFLA)  
C  
0006 IWERT = IDAT (2)  
0007 RETURN  
C  
0008 END
```

```
C*****  
C  
C     PROGRAMMNAME        :        BARA.FTN  
C  
C     BEARBEITER         :        P. MECKING  
C  
C     ERSTELLUNG         :        10-JUN-81  
C  
C     LETZTE AENDERUNG   :        10-JUN-81  
C  
C*****  
C  
C     BARA WANDELT BARATRON-BCD-WERT IN INTEGER UM  
C     UND SCHALTET AUF GEWUENSCHTEN MESSBEREICH UM.  
C  
C     AUFRUF :  
0001     SUBROUTINE BARA (BEREI,WERT,CON)  
C  
C     BEREI : MESSBEREICH > 1. ODER 0.1 ODER 0.01  
C     WERT   : ANGEZEIGTER MESSWERT DES BARATRON  
C     CON    : KONTROLLVARIABLE > = 0, WENN KEIN  
C     GUELTIGER DRUCK UEBERGEHEN WIRD, SONST =1  
C  
0002     COMMON /EXP3/ KOP1 (16), KOPA1 (64)  
          1            , KOP2 (16), KOPA2 (64)  
          2 , IDUM (35), KOPA3 (20)  
C  
0003     INTEGER FELD (16), FELD3 (3)  
0004     INTEGER IDAT (2), BREI, FELD1 (4)  
C  
C  
0005     CALL ALFL (IFLA)  
C  
C     *****  
C     DISABLE LAM  
C     *****  
C  
0006     CALL CAMAC (2,24,0,48,IFLA)  
C  
0007     CALL WAIT (10,1)  
C  
C     *****  
C     SCHALTE MESSBEREICH UM  
C     *****  
C  
0008     IF (BEREI .EQ. 1.) BREI = 64  
C  
0010     IF (BEREI .EQ. 0.1) BREI = 32  
C  
0012     IF (BEREI .EQ. 0.01) BREI = 16  
C  
C  
0014     IDAT (2) = BREI
```



FORTRAN IV  
,BARA=BARA

V02.5

TUE 16-FEB-82 15:45:52

PAGE 002

```
      C
0015      CALL CAMAC (1,16,0,49,0,IFLA,IDAT)
0016      CALL WAIT (2,2)
      C
      C
      C      *****
      C      ENABLE LAM
      C      *****
      C
0017      CALL CAMAC (2,26,0,48,IFLA)
0018      CALL WAIT (20,1)
      C
      C      *****
      C      GIB DATA OUTPUT STROBE
      C      *****
      C
0019      CALL CAMAC (2,28,0,47,IFLA)
0020      CALL WAIT (20,1)
      C
      C
      C      *****
      C      UMWANDLUNG BCD > INTEGER
      C      *****
      C
0021      DO 102 KM = 1,16
0022 102  FELD (KM) = 0
      C
0023      IWERT = KOPA3 (7)
      C
      C
0024      IF (IWERT .LT. 0) FELD (16) = 1
0026      IF (IWERT .LT. 0) IWERT = IABS(IWERT)
      C
      C
0028      DO 10 I = 1,15
      C
0029      FELD (I) = IWERT - (IWERT/2) * 2
      C
0030      IWERT = IWERT / 2
      C
0031 10  IF (IWERT .EQ. 0) GOTO 15
0033 15  CONTINUE
      C
0034      DO 55 KN = 1, 15
      C
0035 55  IF (FELD(16) .EQ.1) FELD(KN)=IABS(FELD(KN)-1)
      C
      C
      C
0037      DO 20 J = 1,4
      C
0038      ISUM1 = 0
0039      DO 30 L = 1,4
```

FORTRAN IV  
,BARA=BARA  
C

V02.5

TUE 16-FEB-82 15:45:52

PAGE 003

```
0040      J1 = (J-1)* 4  + L
0041      ISUM1 = (ISUM1 + FELD (J1) * 2**(L-1))
0042 30    CONTINUE
0043      FELD1 (J) = ISUM1* 10**(J-1)
      C
0044 20    CONTINUE
      C
0045      KSUM = 0
0046      DO 40 L1 = 1,4
      C
0047      LNEU = L1
      C
0048      KSUM = KSUM + FELD1 (LNEU)
0049 40    CONTINUE
      C
0050      IF (FELD(16) .EQ. 1) KSUM=KSUM+1
      C
      C
0052      JWERT = KOPA3 (6)
      C
0053      DO 66 KL = 1,3
      C
0054      FELD3 (KL) = JWERT -(JWERT/2)*2
0055      JWERT = JWERT /2
      C
0056 66    IF (JWERT .EQ. 0) GOTO 35
      C
0058 35    CONTINUE
      C
0059      KSUM = KSUM + FELD3(1) *10000
      C
0060      IF (FELD3(2) .EQ. 0) KSUM = -KSUM
      C
      C
0062      KWERT = 1023 - KOPA3(8)
      C
0063      DO 99 JL = 1,12
      C
0064 99    IF (KWERT .EQ. 2**(JL-1)) GOTO 101
      C
      C
0066 101  WERT = FLOAT(KSUM) * 10.**((JL-1)-9)
      C
      C
0067      IF (FELD3(3) .EQ. 0) GOTO 500
      C
0069      CON = 1.0
0070      GOTO 22
      C
      C
0071 500  CONTINUE
0072      WRITE (6,501) KSUM
```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 15:45:52      PAGE 004
,BARA=BARA
0073 501  FORMAT (' KEIN GUELTIGER MESSWERT ! ',I8)
      C
0074      CON = 0.0
      C
0075 22   CALL CAMAC (2,24,0,48,0,IFLA)
      C
0076      CALL WAIT (20,1)
0077      CALL FRFL (IFLA)
0078      RETURN
      C
0079      END
```

```

C*****
C
C   PROGRAMMNAME       :       TAH.FTN
C
C   BEARBEITER         :       R.LAESSER
C
C   ERSTELLUNG         :       08-NOV-79
C
C   LETZTE AENDERUNG   :       11-JUL-81
C
C*****
C   TAH IST EIN PROGRAMM ZUM AUSHEIZEN DES PROBEN-
C   RAUMES, EURO THERM-REGLER WIRD UEBER DEN BEFEHL
C   CALL DACN (9,IDAT) HOCHGEREGELT, DIE TEMPERATUR
C   WIRD MIT CALL TRITEM (TEM) ERMITTELT UND DER DRUCK
C   IN DER IONENGETTERPUMPE WIRD UEBER CALL TRIRAU
C   (DRU) GELESEN
C   IONENGETTERPUMPEN-OUTPUT WIRD MITTELS DANA VON DEDEK
C   VERSTAERKT
C
C
C   * COMMON - BEREICHE
C   *****
C   *
0001  COMMON /EXP2/ KOPF(16), RFEL (2017)
0002  COMMON /EXP3/ KOP1(16), KOPA1 (64)
           1      , KOP2 (16), KOPA2 (64)
           1      , IFAF (10)
C   *
C   *****
C
0003  INTEGER ANF, ZEIT, IDAT (2), IBCD (2), INTE (2), ITIM (4)
0004  INTEGER INPUF (7), IFIL (64), INRE (64), TRIT
0005  REAL DTES (2), ICO2, TEMTE(20), DRUTE(20), XX(20), TEMRAU(20)
0006  LOGICAL *1 JA, ICM, IAB, IHOC
C
0007  EQUIVALENCE (IDAT(1),IVAR2), (IDAT(2),IVAR1)
0008  EQUIVALENCE (KOPF(4),IDEL), (KOPF(5),INDE)
0009  EQUIVALENCE (INRE(1),IREC), (INRE(2),ICM)
           1, (INRE(3),ANF), (INRE(4),KSTEP), (INRE(5),ITMAX)
           2, (INRE(6),IBAR), (INRE(7),ZEIT), (INRE(8),IWEIL)
           3, (INRE(9),KOTEN)
C
0010  DATA VEC3 /6RVEC3 /, TRIT /2/
0011  DATA ICO2 /6R...ICO2/
0012  DATA JA /"112/
C
C   *****
C   AKTIVIERE DATENVERWALTUNGSPROGRAMM
C   *****
C
0013  CALL REQUES (VEC3)
C
0014  CALL ASSIGN (1,'DL1:{3,1}TRIT.DAT;1')

```

```
FORTRAN IV      V02.5      TUE 16-FEB-82 16:01:46      PAGE 002
,TAH/LI:1=TAH
0015      DEFINE FILE 1 (1024,64,U,IROC)
      C
0016      CALL ASNLUN (6,'TT',0)
      C
      C
0017      CALL ASNLUN (6,'TI',0)
      C
      C *****
      C BELEGE SYSTEM - FLAG
      C *****
      C
0018      CALL WAIT (2,2)
      C
      C *****
      C   P R O G R A M M S T E U E R U N G S - D I A L O G
      C *****
      C
0019      WRITE (6,10)
0020 10      FORMAT ('$WELCHES TERMINAL ? ( TT0=0 , TT1=1 ) : ')
0021      READ (6,11,END=200) NR
0022 11      FORMAT (I1)
      C
0023      WRITE (6,20)
0024 20      FORMAT ('$GIB STARTKOTE (10 - 3500) : ')
0025      READ (6,21,END=200) ANF
0026 21      FORMAT (I4)
      C
0027      WRITE (6,25)
0028 25      FORMAT ('$VERBINDE IONENGETTERP. MIT DANA (DEDEK)',/)
      C
0029      WRITE (6,30)
0030 30      FORMAT ('$GIB ISTEP (10 - 200) : ')
0031      READ (6,31,END=200) ITEMS
0032 31      FORMAT (I3)
      C
0033      ISTEP = ITEMS
      C
0034      WRITE (6,40)
0035 40      FORMAT ('$GIB MAXIMALTEMPERATUR (CELSIUS) : ')
0036      READ (6,41,END=200) ITMAX
0037 41      FORMAT (I4)
      C
0038      TMAX = FLOAT (ITMAX)
      C
0039      WRITE (6,50)
0040 50      FORMAT ('$WARTEZEIT NACH HEIZEN (0-99 MIN) : ')
0041      READ (6,51,END=200) IWEIL
0042 51      FORMAT (I2)
      C
0043      WRITE (6,60)
0044 60      FORMAT ('$GIB OBERE GRENZE F. DRUCK (0.1-10.0) : ')
0045      READ (6,61,END=200) DRU1
0046 61      FORMAT (F4.1)
```

```
,TAH/LI:1=TAH
C
C
C
0047        KOTE = ANF
C
0048 100    IDAT (2) = KOTE
0049        IF ( IDAT (2) .LT. 0 ) GOTO 200
0051        KOPA2 (39) = IDAT (2)
0052        CALL DACN (9, IDAT)
C
0053 300    CALL WAIT (IWEIL,3)
C
0054        CALL TRITEM (TEM)
0055        IF (TEM .GT. TMAX) GOTO 200
C
0057        CALL TRIRAU (DRU)
0058        DRU = DRU + 0.4
C
0059        IF ( DRU .GT. DRU1) GOTO 300
C
0061        KOTE = KOTE + ISTEP
C
0062        WRITE (6,600) TEM, DRU
0063 600    FORMAT (1X,'TEMPERATUR = ',F7.2,2X,'DRUCK =
1 ',F8.3)
C
0064        GOTO 100
C
0065 200    KOTE = 0
0066        IDAT (2) = KOTE
0067        KOPA2 (39) = IDAT (2)
0068        CALL DACN (9, IDAT)
C
0069        WRITE (6,500)
0070 500    FORMAT(/X,'ABBRUCH')
C
0071        CALL EXIT
C
0072        END
```

Literaturverzeichnis

- 1.1 Int. J. Hydrogen Energy, Fusionstagung
- 1.2 K.H. Klatt, S. Pietz and H. Wenzl, Z. Metallkunde 69, 170 (1978)
- 1.3 G. Alefeld in Hydrogen in Metals II, G. Alefeld and J. Völkl (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- 1.4 H. Wenzl, J. Less-Common Metals 74 351 (1980)
- 1.5 s. z.B.: J.P. Blackledge in: Metal Hydrides, Hrsg. W.M. Müller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz, Academic Press, New York, London, 1968.
- 1.6 M.E. Malinowski, J. Nucl. Mater. 93 and 94, 96 (1980).
- 1.7 W. Koelzer und P. Thomas, in Sicherheit und Strahlenschutz, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1979.
- 1.8 P. Rudman, Int. J. Hydrogen Energy 3, 431 (1978).
- 1.9 T.B. Flanagan, J. Less-Common Metals 83, 127 (1982).
- 1.10 H. Peisl in: Hydrogen in Metals I, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- 1.11 J. Völkl, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 76, 797 (1972).
- 1.12 M.A. Pick, Phys. Rev. B24, 4287 (1981).
- 1.13 H. Wenzl und J.-M. Welter, in Current Topics in Materials Science I, E. Kaldis (Hrsg.), North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1978.
- 1.14 K.W. Kehr in: Hydrogen in Metals I, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- 1.15 H.M. Mittelhauser und G. Thodos, Cryogenics, p. 368 (1964)  
H.S. Taylor und P.W. Selwood, JACS 56, 998 (1934)  
W.M. Jones, JACS 74, 6065 (1952)
- 2.1 R.S. Carlson in: Proc. Intern. Conf. Gatlinburg, Tennessee, Oct. 1-3, 1975, Vol. IV, p. 36-52.
- 2.2 M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1958.
- 2.3 P. Mecking-Schoetensack, JÜL-1779, März 1982

- 3.1. T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. London 156, 415 (1866).
- 3.2 H.C. Urey, F.G. Brickwedde und G.M. Murphy, Physic. Rev. 39 (1932) 164  
40 (1932) 1
- 3.3 T. Skoskiewicz, Phys. Status Solidi (a) 11, K123 (1972)
- 3.4 S. Schmidt und G. Sicking, Z. Naturforsch. 33a, 1328 (1978)
- 3.5 E. Wicke und G. Nernst, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 224 (1964)
- 3.6 H. Brodowsky und E. Poeschel, Z. Physik. Chem. NF 44, 143 (1965)
- 3.7 C. Wagner, Z. Physik. Chem. Abt. A 193, 386 (1944)
- 3.8 E. Wicke und H. Brodowsky in Hydrogen in Metals, Vol. II, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978
- 3.9 G. Sicking, Z. physik. Chem., NF 93, 53 (1974)
- 3.10 E. Storm und H.I. Israel, Nuclear Data Tables A7, 565-581 (1970)
- 3.11 A.W. Rogers (Hrsg.) Techniques of Autoradiography, Elsevier/North Holland, Biomedical Press, Amsterdam, 1979
- 3.12 G.A. Bloyd (Hrsg.) Autoradiography in Biology and Medicina, Academic Press, New York, 1955
- 3.13 M. Francon, Bild der Wissenschaft, Febr.-Heft, 147 (1969)
- 3.14 W. Lang, Zeiss Informationen, Sonderdruck S41-210.2-5-d
- 3.15 J. Völkl und G. Alefeld in Hydrogen in Metals I, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, 1978  
T. Springer in Hydrogen in Metals I, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978  
H,K. Birnbaum und C.A. Wert, Berichte der Bunsengesellschaft 76, 806 (1972)
- 3.16 J. Völkl, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 797 (1972)
- 3.17 L. Katz, M. Guinan und R.J. Borg, Phys. Rev. B4, 330 (1971)



- 3.18 G. Matusiewicz und H.K. Birnbaum, J. Phys. F: Metal Phys. 7, 2285 (1977)
- 3.19 C.R. Cupp und P. Flubacher, J. Nucl. Mater. 6, 213 (1962)
- 3.20 G. Sicking und H. Buchold, Z. Naturforsch. 26a, 1973 (1971)
- 3.21 Zh. Qi, J. Völkl, R. Lässer und H. Wenzl, 3. Intern. Congress on Hydrogen and Materials, Paris, 7-11/6/1982, p. 401
- 3.22 J. Hauck, Z. Kristallographie 156, 52 (1981).
- 3.23 T. Schober und H. Wenzl in Hydrogen in Metals II, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978
- 3.24 H. Peisl in Hydrogen in Metals I, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)
- 3.25 W.L. Bond, Acta Cryst. 13, 814 (1960)
- 3.26 Ch. Weißmantel und C. Hamann, Grundlagen der Festkörperphysik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979
- 3.27 R. Lässer und K. Bickmann, wird veröffentlicht
- 3.28 R. Lässer und T. Schober, wird veröffentlicht
- 4.1 G. Sicking, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 76, 790 (1972).
- 4.2 W. Drexel, A. Murani, D. Tocchetti, W. Kleg, I. Sosnowska, D.K. Ross, J. Phys. Chem. Sol. 37, 1135 (1976).
- 4.3 M.H. Everdell, Statistical Mechanics and its Chemical Applications, Academic Press, London, 1975, p. 116.
- 4.4 J. Bergsma, J.A. Goedkoop: Physica 26, 744 (1960); Inelastic Scattering on Neutrons in Solids and Liquids (I.A.E.A. Vienna 1961) p. 501  
D.G. Hund, D.K. Ross: J. Less-Common Metals 49, 169 (1976)  
J.M. Rowe, J.J. Rush, H.G. Smith, M. Mostoller, H.E. Flotow, Phys. Rev. Lett. 33, 1297 (1974).
- 4.5 K.W. Kehr in: Hydrogen in Metals I, G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978

- 4.6 D. Klauder, V. Lottner und H. Scheuer, Sol. State Comm. 32, 617 (1979).
- 4.7 J.M. Rowe, Sol. State Comm. 11, 1299 (1972).
- 4.8 H. Asano, Y. Abe und M. Hirabayashi, Acta Met. 24, 95 (1975)  
T. Schober, Scripta Met. 12, 549 (1978)

Folgenden Damen und Herren sind wir zu Dank verpflichtet.

Dr. J.-M. Welter, Dr. T. Schober, H. Bleichert und Dr. H. Ihle für klärende Diskussionen.

K. Bickmann, J.D. Witt, H. Bleichert, Dr. T. Schober und Dr. W. Pesch für experimentelle Beiträge.

Dr. G. Erdtmann und B. Kröner (ZCH) für Analysen.

J. Vontz und H. Krug (ASS) für die Strahlenschutzüberwachung.

L. Gain und L. Mülheims für die Anfertigung der Tuschezeichnungen und des Manuskriptes.

Zahlreiche andere Kollegen, vor allem aus dem IFF und dem ZEL, haben ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

