
Verhalten von Wasserstoff in Titanlegierungen: Absorption, Diffusion und Phasenumwandlungen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt zur
Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

DIPL.-ING. THORSTEN KELLER

aus Gießen

Referent:

Prof. Dr. Jürgen Eckert

Korreferent:

Prof. Dr. Markus Rettenmayr

Tag der Einreichung:

29. Juli 2005

Tag der mündlichen Prüfung:

4. November 2005

Darmstadt 2005

D17

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von 1.7.2002 bis 29.7.2005 am Fachgebiet Physikalische Metallkunde der TU Darmstadt und dem Arbeitskreis Metallische Werkstoffe der Friedrich-Schiller-Universität Jena unter der Leitung von Prof. Dr. Jürgen Eckert und Prof. Dr. Markus Rettenmayr angefertigt.

Für die Unterstützung im Rahmen meiner Tätigkeit möchte ich folgenden Personen danken:

Herrn Prof. Dr. Markus Rettenmayr für die fachliche Betreuung meiner Arbeit, sein Interesse und die stetige Diskussionsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. Jürgen Eckert für die weitere Betreuung meiner Arbeit an der TU Darmstadt,

der Studienstiftung des Deutschen Volkes sowie deren Vertretern Herrn Dr. Hans-Ottmar Weyand und Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Alber für die finanzielle und ideelle Förderung meines Promotionsvorhabens,

Herrn Prof. Dr. Helmut Wipf für seine Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit zur Nutzung der experimentellen Ausstattung seiner Arbeitsgruppe. Außerdem allen Gruppenmitgliedern für die angenehme Zusammenarbeit und die technische Unterstützung,

Herrn Dr. Bhaskar Dutta für die praktische und theoretische Einführung in das Themengebiet sowie die fachliche Unterstützung,

Frau Ulrike Kunz, Herrn Heinz Lehmann und Frau Claudia Wasmund für die technische Unterstützung,

Herrn Barry Valder von der Firma Wah Chang, Albany, USA für die kostenfreie Lieferung der Ti-45Nb Legierung,

Herrn Jochen Korzer und den Mitarbeitern der Werkstatt für die Herstellung der Proben,

Herrn Joel Kamwa für die Probenpräparation während seiner Tätigkeit als studentische Hilfskraft,

Herrn Dr. Helmut Ehrenberg für seine fachkundigen Ratschläge zur Röntgenbeugung,

Frau Claudia Fasel für die Durchführung der Messungen zur thermischen Analyse,

Herrn Hermann Krahbichler von der Firma Plansee, Reutte, Tirol für die Analyse der Ti-45Nb Legierung,

allen Mitarbeitern des Fachgebietes Physikalische Metallkunde der TU Darmstadt und des Arbeitskreises Metallische Werkstoffe der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die gute Arbeitsatmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Literaturübersicht	3
2.1	Binäre Systeme Metall-Wasserstoff	3
2.1.1	Verhalten von Wasserstoffgas und Lösung als Mischkristall	4
2.1.2	Darstellung von Gleichgewichtszuständen	7
2.2	Lösung in Legierungen und defektbehafteten Materialien	8
2.2.1	Einfluss von Legierungselementen und Gitterfehlern auf die Löslichkeit	9
2.2.2	Einfluss von Legierungselementen auf die Löslichkeitsgrenze	11
2.3	Diffusion von Wasserstoff	12
2.3.1	Definition der Diffusionskoeffizienten	13
2.3.2	Messung des Diffusionskoeffizienten	14
2.3.3	Diffusionskoeffizienten in reinen Metallen	17
2.3.4	Diffusion in defektbehafteten Metallen und Legierungen	19
2.4	Technische Bedeutung von Metall-Wasserstoffsystemen	21
2.5	Gefügeeinfluss auf die Wasserstoffaufnahme und Diffusion	23
2.6	Titan und Titanlegierungen	25
2.6.1	Verhalten von Wasserstoff in Titanlegierungen	26
2.7	Zusammenfassung und Fragestellung	29
3	Experimentelle Durchführung	31
3.1	Legierungsherstellung	31
3.2	Messungen der Wasserstoffaufnahme	32
3.2.1	Kalibration der Probenkammertemperatur	33
3.2.2	Probenvorbereitung	34
3.2.3	Einfluss der Phasenverteilung auf die Wasserstoffaufnahme in Ti 15-3	34
3.2.4	Einfluss ternärer Legierungselemente und wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen im System Ti-Nb	36
3.3	Anelastische Relaxation	37

3.3.1	Beladung der Proben	37
3.3.2	Relaxationsmessung	38
3.4	Phasenumwandlungen in Ti-45Nb	41
3.4.1	Einfluss von Wasserstoff auf die Bildung und Auflösung von Ausscheidungen in Ti-45Nb	41
4	Ergebnisse	43
4.1	Wasserstoffaufnahme in Ti 15-3	43
4.2	Wasserstoffaufnahme und Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X	44
4.2.1	Charakterisierung der Materialien vor der Absorption	44
4.2.2	Absorptionsexperimente ohne Palladiumbeschichtung	48
4.2.3	Druck-Konzentrations-Isothermen	49
4.2.4	Phasenumwandlungen durch Wasserstoffabsorption	51
4.2.5	Berechnung der thermodynamischen Größen	54
4.3	Anelastische Relaxation von Wasserstoff in Ti-45Nb	56
4.3.1	Legierungszusammensetzung	56
4.3.2	Beladung der Proben	56
4.3.3	Auswertung der Relaxationszeit	58
4.3.4	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	60
4.3.5	Bestimmung der Relaxationsstärke	62
4.3.6	Gitterparameter bei verschiedenen Wasserstoffgehalten	63
4.4	Phasenumwandlungen in Ti-45Nb	63
5	Diskussion	69
5.1	Wasserstoffaufnahme in Ti 15-3	69
5.2	Wasserstoffaufnahme und Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X	70
5.2.1	Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionseenthalpie	71
5.2.2	Einfluss des Gitterparameters und der Valenzelektronen	72
5.2.3	Korrektur der Absorptionseenthalpie um den Anteil zu- sätzlicher Phasen	74
5.2.4	Zweiphasengebiete	76
5.3	Anelastische Relaxation von Wasserstoff in Ti-45Nb	78
5.3.1	Wasserstoffunabhängige Relaxationseffekte	78
5.3.2	Relaxationsstärke	79
5.3.3	Diffusion von Wasserstoff in Ti-45Nb	84
5.4	Härtesteigerung durch eine Wärmebehandlung bei verschiede- nen Wasserstoffgehalten in Ti-45Nb	88
5.5	Fazit	89
6	Zusammenfassung	91
	Literaturverzeichnis	93

Abbildungsverzeichnis

2.1	Oktaeder- und Tetraederlücken in kubisch flächenzentrierten, hexagonal dicht gepackten und kubisch raumzentrierten Gittern. . .	4
2.2	Gelöste Wasserstoffmenge bei einem Druck von 1 bar in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Lösungsenthalpien. . .	6
2.3	Lösungsenthalpie von Wasserstoff bei unendlicher Verdünnung in verschiedenen Elementen.	6
2.4	Druck-Konzentrations-Isothermen im System V-H	8
3.1	Schema der Sieverts-Apparatur.	32
3.2	Temperatur-Zeit-Ausscheidungsdiagramm für Ti 15-3.	35
3.3	Schema der Anlage zur Messung der anelastischen Relaxation. . .	38
3.4	Stabilität der Temperaturregelung.	40
4.1	Druckabnahme durch Absorption von Wasserstoff in Pd-beschichteten Proben aus Ti 15-3 bei verschiedenen Temperaturen.	44
4.2	Druckabnahme durch Absorption von Wasserstoff in plasmageätzten und Pd-beschichteten Proben aus Ti 15-3 bei verschiedenen Temperaturen.	45
4.3	Gefüge der vier untersuchten Legierungen im unbehandelten Zustand.	46
4.4	Röntgenbeugungsdiagramme der vier untersuchten Legierungen im unbehandelten und geglühten Zustand.	47
4.5	Absorptionskinetik in Ti-45Nb ohne Palladiumbeschichtung bei verschiedenen Temperaturen.	48
4.6	Ergebnisse der Messungen zur Wasserstoffaufnahme für die verwendeten Legierungen bei verschiedenen Temperaturen.	50
4.7	Röntgenbeugungsdiagramme der vier untersuchten Legierungen bei verschiedenen Wasserstoffgehalten.	52
4.8	Metallographische Schiffe nach Beladung mit 3 bar Wasserstoff bei 400 °C.	53
4.9	Berechnete thermodynamische Größen der Absorptionsreaktion bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 400 und 600 °C. . .	55

4.10	Anelastisches Verhalten in Proben mit und ohne Wasserstoffbeladung.	59
4.11	Mit dem Relaxationsverhalten der wasserstofffreien Probe korrigiertes Relaxationsverhalten der Probe mit 0,03 H/M bei 125 °C.	60
4.12	Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Ti-45Nb bei verschiedenen Wasserstoffgehalten und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300 °C.	61
4.13	Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Ti-45Nb bei 25 °C für verschiedene Wasserstoffgehalte.	62
4.14	Relaxationsstärke des Gorsky-Effektes für verschiedene Wasserstoffgehalte bei Raumtemperatur.	63
4.15	Relaxationsstärke des Gorsky-Effektes von Wasserstoff in Ti-45Nb in Abhängigkeit der Temperatur.	63
4.16	Aufweitung des Kristallgitters in Ti-45Nb bei Raumtemperatur für verschiedene Wasserstoffgehalte.	64
4.17	Ergebnisse der DSC-Messungen ausgelagerter Proben bei verschiedenen Wasserstoffbeladungen und Heizraten in Ti-45Nb.	65
4.18	Ergebnisse der Charakterisierung einer wasserstofffreien ausgelagerten Probe aus Ti-45Nb im Transmissionselektronenmikroskop.	66
4.19	Röntgenbeugungsdiagramm von Ti-45Nb im ausgelagerten Zustand.	67
4.20	Härte der Proben mit verschiedenen Wasserstoffgehalten im lösungsgeglühten, ausgelagerten und nachgeglühten Zustand.	67
5.1	Korrelation der Absorptionsenthalpie bei unendlicher Verdünnung mit dem Gitterparameter und der Elektronendichte.	73
5.2	Absorptionsenthalpien und korrigierte Lösungsenthalpien der β -Phase in Ti-45Nb-4Al und Ti-45Nb-4Ni.	76
5.3	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten des Gorsky-Effektes von Wasserstoff in Ti-45Nb und des Snoek-Effektes von Sauerstoff in Niob.	79
5.4	Relaxationsstärke des Gorsky-Effektes von Wasserstoff in Ti-45Nb bei verschiedenen Wasserstoffgehalten in Abhängigkeit der Temperatur.	81
5.5	Sieverts-Auftragung der Wasserstoffaufnahme in Ti-45Nb bei verschiedenen Temperaturen.	82
5.6	Berechnung des thermodynamischen Faktors von Wasserstoff in Ti-45Nb aus den gemessenen Druck-Temperaturdaten.	82

Tabellenverzeichnis

2.1	Diffusionsparameter in fcc-Metallen.	17
2.2	Diffusionsparameter in bcc-Metallen.	18
2.3	Diffusionsparameter von Wasserstoff in Ti-66 Nb	27
3.1	Kalibration der Temperatur der Probenkammer.	34
4.1	Gewichtszusammensetzung der Legierungen aus EDX-Messungen.	45
4.2	Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Phasenanalyse der verwendeten Legierungen bei verschiedenen Wasserstoffgehalten.	53
4.3	Zusammensetzung der Ti-45Nb Platte laut Herstelleranalyse.	56
4.4	Gehalt an interstitiellen Lösungsatomen in Ti-45Nb im angeliefer- ten Zustand.	57
4.5	Wasserstoffgehalte der Proben zur Messung des Gorsky-Effekts.	57
4.6	EDX-Messung der wasserstoffbeladenen Proben.	58
4.7	Arrheniusparameter für die Diffusion von Wasserstoff in Ti-45Nb bei verschiedenen Wasserstoffgehalten zwischen Raumtempera- tur und 300 °C.	61
5.1	Berechnete Anteile der Tetraederlücken vom Typ $Ti_{4-n}Nb_n$ in Ti- 45Nb.	87

1 Einleitung

Wasserstoff kann die Eigenschaften von Metallen und Legierungen drastisch beeinflussen. Der bekannteste Effekt ist die Wasserstoffversprödung, die zu einer starken Abnahme der Bruchdehnung von Strukturwerkstoffen führt. Im Extremfall können metallische Werkstoffe in Gegenwart großer Wasserstoffmengen sogar vollständig zerfallen, was zur Herstellung von Pulvern aus magnetischen Legierungen ausgenutzt wird. Wasserstoff spielt außerdem eine große Rolle bei der Rissbildung, da er sich an Defekten anreichert und dort die Entstehung von Rissen fördert. Eine Anreicherung von Wasserstoff kann außerdem in zugbeanspruchten Materialbereichen vor der Risspitze stattfinden. Dort wird dann eine lokale Wasserstoffversprödung hervorgerufen, die das Risswachstum beschleunigt. All diese Effekte beherrschten lange Zeit das Thema Wasserstoff in Metallen und wurden ausgiebig untersucht.

Seit die Möglichkeit diskutiert wurde, Wasserstoff als Ersatz für fossile Energieträger zu nutzen, erweiterten sich die Forschungsziele. Neben der Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften, rückte auch die Entwicklung von Funktionsmaterialien für Anwendungen der Wasserstofftechnologie in den Vordergrund. Hierzu zählen beispielsweise Speichermaterialien, die hohe Wasserstoffmengen reversibel aufnehmen können. Metallische Membrane bieten die Möglichkeit, reinen Wasserstoff mit hoher Selektivität aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen abzutrennen. Für einen hohen Durchfluss muss das entsprechende Material sowohl hohe Wasserstoffmengen aufnehmen als auch einen hohen Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff aufweisen.

Erst in jüngerer Zeit sind die Möglichkeiten zur Nutzung von Wasserstoff als erwünschtes Legierungselement erforscht worden. Die Absorption von Wasserstoff in metallische Werkstoffe verändert die thermodynamische Stabilität der vorhandenen Phasen, so dass sich entweder zusätzliche Phasen bilden oder bereits vorhandene Phasen auflösen können. Dieser Effekt kann gezielt zur Gefügeeinstellung ausgenutzt werden und wird in Anlehnung an die thermomechanische Behandlung als thermochemische Behandlung bezeichnet. In Titanlegierungen kann z.B. die Verformbarkeit durch Zugabe geringer Wasserstoffmengen verbessert werden, da sich dann der Anteil der gut verformbaren kubischen β -Phase auf Kosten der schlechter verformbaren hexagonalen α -Phase erhöht.

Allen aufgeführten Effekten ist gemein, dass zu ihrer Beeinflussung sowohl die Aufnahme als auch die Diffusion von Wasserstoff verstanden werden müssen. Für diese beiden Teilprozesse sind aber grundlegende Zusammenhänge

noch nicht ausreichend untersucht. Die Auswirkungen von Wasserstoff auf das Gefüge in mehrphasigen Legierungen und der Einfluss der wasserstoffbedingten Gefügeänderungen auf die Thermodynamik der Wasserstoffabsorption waren bisher kaum Gegenstand eingehender Studien. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Legierungen wurde in bisherigen Arbeiten nur bei geringen Wasserstoffgehalten bestimmt. Obwohl sich dabei eine starke Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt zeigte, sind keine Untersuchungen bei höheren Wasserstoffgehalten bekannt. Diese Aspekte werden in der vorliegenden Arbeit am Beispiel unterschiedlicher Titanlegierungen durch Messungen der Wasserstoffaufnahme, der dadurch hervorgerufenen Phasenumwandlungen und des Diffusionskoeffizienten näher untersucht.

2 Literaturübersicht

In der Übersicht des aktuellen Stands des Wissens über das Verhalten von Wasserstoff in Metallen und Legierungen wird zunächst auf den einfachen Fall eines binären Metall-Wasserstoffsystems eingegangen. Es werden Grundlagen über die Aufnahme von Wasserstoff und durch dessen Aufnahme hervorgerufene Phasenumwandlungen behandelt und der Einfluss von metallischen Legierungselementen auf die Wasserstoffaufnahme in Metallen beschrieben. Anschließend wird auf die bisherigen Erkenntnisse über die Diffusion von Wasserstoff in Metallen und Legierungen eingegangen und verbleibende Fragen abgeleitet, die in dieser Arbeit untersucht werden. Zum Abschluss der Literaturübersicht wird der Gefügeeinfluss auf die Wasserstoffaufnahme und -diffusion und die durch Wasserstoff resultierenden Gefügeänderungen in verschiedenen Materialien und speziell in Titanlegierungen vorgestellt. Dabei wird auf Aspekte hingewiesen, die in der Literatur bisher nicht beachtet wurden und in dieser Arbeit behandelt werden.

2.1 Binäre Systeme Metall-Wasserstoff

Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bilden bei der Lösung in Metallen Einlagerungsmischkristalle. Im Gegensatz zu substitutionellen Mischkristallen sitzen die Legierungselemente dabei nicht auf regulären Gitterplätzen des Matrixelements, sondern auf Zwischengitterplätzen.

Der Gehalt an interstitiell gelösten Atomen wird häufig als das Verhältnis der Anzahl an Zwischengitteratomen zur Anzahl an Matrixatomen (z.B. H/M) angegeben. Eine andere Möglichkeit ist die Angabe der Besetzungsdichte, die das Verhältnis von besetzten zu unbesetzten Zwischengitterplätzen beschreibt. Das setzt voraus, dass die Art der besetzten Zwischengitterplätze und deren Anzahl pro Elementarzelle bekannt ist.

Je nach Gittertyp der Matrix besetzen die Wasserstoffatome entweder Tetraederlücken oder Oktaederlücken. In Abbildung 2.1 sind die Positionen beider Zwischengitterplätze für raum- und flächenzentrierte sowie hexagonal dicht gepackte Kristallgitter gezeigt. Im fcc und hcp-Gitter stehen eine Oktaederlücke und zwei Tetraederlücken pro Matrixatom zur Verfügung, wobei die Oktaederlücken größer sind. Im bcc-Gitter sind drei Oktaederlücken und sechs Tetraederlücken pro Matrixatom vorhanden. Die Tetraederlücken sind hier fast doppelt

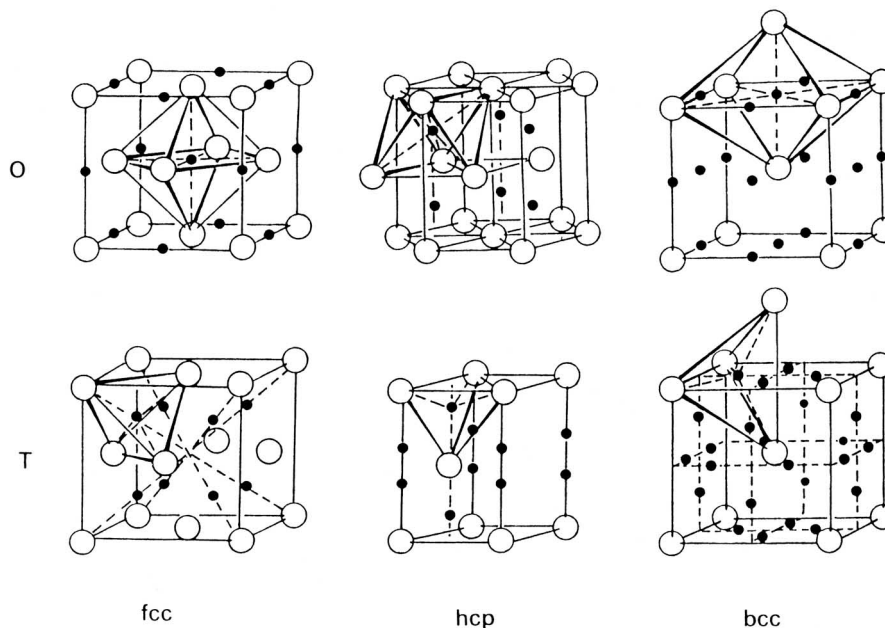


Abbildung 2.1: (O)ktaederlücken und (T)etraederlücken in kubisch flächenzentrierten (fcc), hexagonal dicht gepackten (hcp) und kubisch raumzentrierten (bcc) Gittern (nach Fukai, 1993).

so groß wie die Oktaederlücken. Im fcc-Gitter besetzt Wasserstoff üblicherweise die Oktaederlücken und im bcc- und hcp-Gitter die Tetraederlücken (Wipf, 1997a). Nach einer gittertypübergreifenden Regel von Somenkov und Shil'Stein (1979) werden in allen Metallen mit Atomradien größer als 0,137 nm (Sc, Ti, Y, Zr, Nb, La, Hf, Ta, W) die Tetraederlücken von Wasserstoff besetzt und in Metallen mit kleineren Atomradien (Cr, Mn, Ni, Pd) die Oktaederlücken besetzt. In Vanadium als Grenzfall beider Gruppen tritt die Besetzung beider Zwischen-gitterplätze auf.

2.1.1 Verhalten von Wasserstoffgas und Lösung von Wasserstoff als Mischkristall

Wasserstoff ist das leichteste Element der Atmosphäre. Als Gas liegt es in der molekularen Form H_2 vor. Die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffmolekülen sind sehr schwach ausgeprägt. Aufgrund dieser schwachen Wechselwirkungen ist Wasserstoff innerhalb eines breiten Druck- und Temperaturintervalls gut als ideales Gas beschreibbar (Hemmes et al., 1986).

Die Menge des im Mischkristall gelösten Wasserstoff hängt vom Druck des Wasserstoffgases um die Probe ab. Bei geringen Gehalten von Wasserstoff im Metallgitter lässt sich der Mischkristall als ideale Lösung beschreiben und es gilt

der Zusammenhang

$$c = K_s \sqrt{\frac{p}{p_0}}, \quad (2.1)$$

wonach die Konzentration c von Wasserstoff im Mischkristall proportional zur Wurzel des äußeren Wasserstoffdruckes p ist. Sieverts (1914) wies durch Entdeckung dieses Zusammenhangs nach, dass Wasserstoff atomar gelöst wird und eine Dissoziation der Moleküle vor der Absorption erforderlich ist. Im Gegensatz hierzu sind bei der Lösung von Gasen in molekularer Form, wie z.B. in Flüssigkeiten, Konzentration und Druck direkt proportional. Die Proportionalitätskonstante K_s in Gleichung 2.1 wird als Sievert'sche Konstante bezeichnet und gibt das Ausmaß der Löslichkeit von Wasserstoff wieder. Da die Lösungsreaktion thermisch aktiviert ist, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen K_s und der molaren Lösungsenthalpie ΔH_s und -entropie ΔS_s :

$$K_s = e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} e^{\frac{\Delta S_s}{R}}. \quad (2.2)$$

Nach Fukai (1993, Tabelle 1.1) liegt die dimensionslose Lösungsentropie $\Delta S_s/R$ aller Metalle im Bereich zwischen -3 und -7. Für hohe Temperaturen überwiegt der Entropieterm in Gleichung 2.2 und die Löslichkeit nimmt für alle Elemente ähnliche Werte an. Der Zusammenhang zwischen gelöster Wassermenge und Temperatur ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Bei einem Druck von 1 bar liegt der atomare Wasserstoffgehalt bei hohen Temperaturen zwischen 10^{-2} und 10^{-3} (Wipf, 2001). Die Lösungsenthalpie bestimmt vor allem bei niedrigen Temperaturen die Löslichkeit von Wasserstoff. Da sie stärker elementabhängig ist, unterscheiden sich die Löslichkeiten bei niedrigeren Temperaturen erheblich.

Die Vorzeichendefinition der Enthalpiewerte wird in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt. In dieser Arbeit wird die Enthalpie endothermer Reaktionen als positiv und die Enthalpie exothermer Reaktionen als negativ bezeichnet. In Abbildung 2.3 sind Lösungsenthalpien verschiedener Elemente aufgetragen. Bei Elementen mit negativen Lösungsenthalpien wie Pd, Ti, Nb oder V nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur ab (s. Abbildung 2.2). Ist die Lösungsenthalpie positiv, so nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu.

Durch Einsetzen von Gleichung 2.2 in Gleichung 2.1, logarithmieren und partieller Ableitung nach $1/T$ ergibt sich Gleichung (2.3), durch die ΔH_s aus experimentellen Daten bestimmt werden kann.

$$\Delta H_s = \frac{R}{2} \cdot \left. \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial (1/T)} \right|_c \quad (2.3)$$

Dazu wird für eine feste Wasserstoffkonzentration der Wasserstoffdruck in einem Arrhenius-Plot über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Steigung

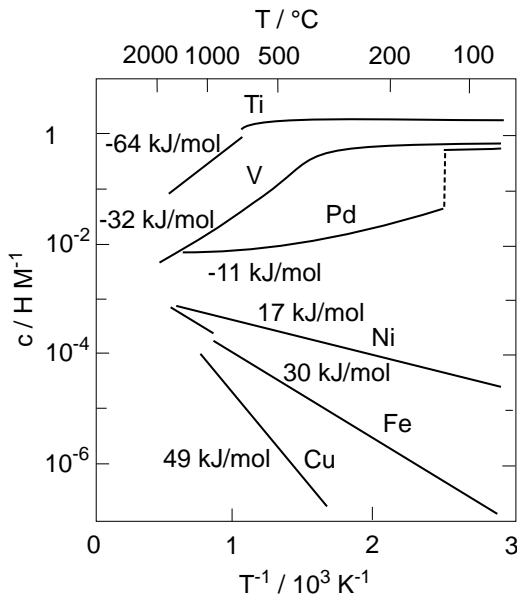


Abbildung 2.2: Gelöste Wasserstoffmenge bei einem Druck von 1 bar in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Lösungsenthalpien (nach Wipf, 1997b).

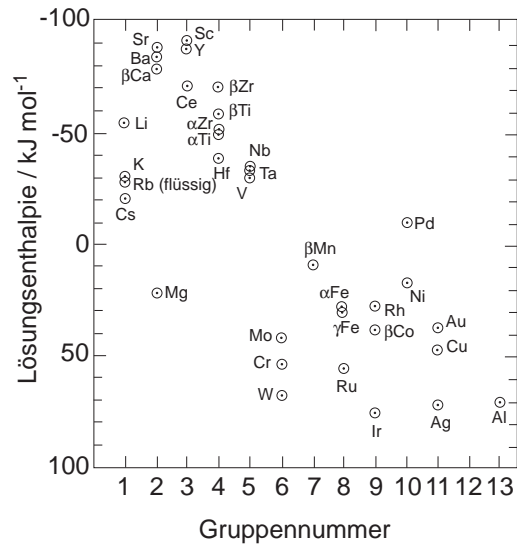


Abbildung 2.3: Lösungsenthalpie von Wasserstoff bei unendlicher Verdünnung in verschiedenen Elementen (nach Völkl und Alefeld, 1975). Werte für Mg und Al nach Fromm und Gebhardt (1976), Wenzl (1982).

entspricht dann $2\Delta H_s/R$. Die molare Lösungsentropie ΔS_s kann nach der folgenden Gleichung durch Auftragen von $T \ln(p/p_0)$ über T aus der Steigung der resultierenden Geraden bestimmt werden.

$$\Delta S_s = -\frac{RT}{2} \cdot \left. \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial T} \right|_x \quad (2.4)$$

Beide auf diese Weise bestimmten Größen sind leicht temperaturabhängig. Innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls können sie aber häufig im Rahmen des experimentellen Fehlers als konstant angesehen werden (s. z.B. Schlegel und Wipf, 1990).

Bei höheren Konzentrationen von Wasserstoff im Mischkristall müssen weitere Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die die Enthalpie der Reaktion beeinflussen. Ein wesentlicher Beitrag ist die durchschnittliche Aufweitung des gesamten Metallgitters durch bereits eingelagerten Wasserstoff (Alefeld, 1969, 1972). Diese elastische Wechselwirkung führt zu einer Abnahme der Lösungsenthalpie proportional zur Wasserstoffkonzentration. Alle anderen Effekte, die nicht durch die Volumenzunahme des Gitters bedingt sind, werden als elektronische Wechselwirkung zusammengefasst. Sie berücksichtigen im Wesentlichen

die zusätzlichen Elektronen im Mischkristall durch die Lösung der Wasserstoffatome und die lokalen chemischen Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und den Metallatomen. Auch dieser Beitrag ändert sich linear mit der Konzentration. Im Gegensatz zum elastischen Beitrag kann er aber sowohl positiv als auch negativ auf ΔH_s wirken (Fukai, 1993). Nach der Abnahme der Lösungsenthalpie mit zunehmender Wasserstoffkonzentration im Mischkristall nimmt die Lösungsenthalpie wieder zu. Die Ursache hierfür liegt in der kurzreichweitigen Abstoßung zwischen den gelösten Wasserstoffatomen untereinander. Nach Westlake (1980) ist diese lokale Abstoßung dafür verantwortlich, dass der Abstand zwischen Wasserstoffatomen in Metallen immer größer als $2,1 \text{ \AA}$ ist.

Um beim Vergleich von ΔH_s und ΔS_s verschiedener Metalle die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Wasserstoffatomen auszuschließen, werden die Lösungsenthalpie und -entropie häufig auf Werte bei unendlicher Verdünnung extrapoliert und als ΔH_s^0 bzw. ΔS_s^0 bezeichnet (Fukai, 1993). Mehrphasigen Materialien kann keine eindeutige Löslichkeit zugeordnet werden. Deshalb wird in mehrphasigen Materialien und bei einer unbekanntem Anzahl der vorhandenen Phasen besser von der Absorptionskapazität oder der Wasserstoffaufnahme gesprochen.

2.1.2 Darstellung von Gleichgewichtszuständen

Der Gleichgewichtsgehalt von Wasserstoff in Metallen hängt nach den Gleichungen 2.1 und 2.2 von den äußeren Größen Temperatur und Wasserstoffdruck ab. Zur graphischen Darstellung werden meist zwei der Größen Druck, Temperatur und Wasserstoffgehalt gegeneinander aufgetragen. Phasendiagramme werden üblicherweise verwendet, um die stabilen Konzentrations- und Temperaturbereiche verschiedener Phasen zu zeigen. Die häufigste Darstellung der Gleichgewichtszustände erfolgt in Form von Druck-Konzentrations-Isothermen (p-c-Isothermen), in denen der Wasserstoffdruck über der Wasserstoffkonzentration bei einer gegebenen Temperatur aufgetragen ist. Als Beispiel sind mehrere p-c-Isothermen für das Element Vanadium in Abbildung 2.4 dargestellt. In diesem Fall sind beide Achsen logarithmisch aufgetragen. Dadurch ergibt sich nach Gleichung 2.1 eine gemeinsame Steigung der Isothermen im Bereich idealer Lösung bei geringen Wasserstoffgehalten. Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff kommt es zur Ausscheidung einer zweiten Phase, wie für das Hydrid V_2H in Abbildung 2.4. Innerhalb der Konzentrationen des Zweiphasengebiets bildet sich dann ein Druckplateau in der p-c-Isotherme aus.

Hydride sind in der Regel stöchiometrische Verbindungen und zeichnen sich durch eine geordnete Verteilung von Wasserstoff auf Oktaeder- oder Tetraederplätzen aus. Häufig ändert sich bei der Hydridbildung auch der Gittertyp des Metallgitters. Die häufigste Klasse von Hydriden sind die Dihydride (MH_2),

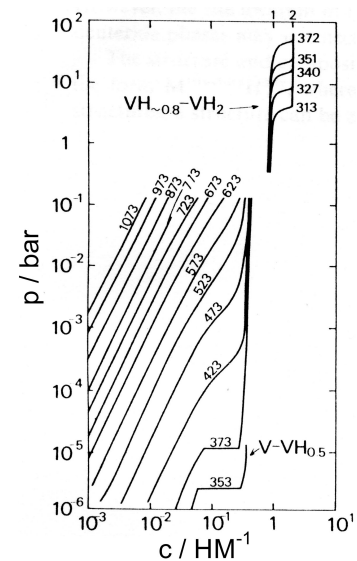


Abbildung 2.4: Druck-Konzentrations-Isothermen im System V-H (nach Fukai, 1993)

die aus einem flächenzentrierten Metallgitter bestehen, in dem alle verfügbaren Tetraederplätze mit Wasserstoffatomen besetzt sind (s. Abbildung 2.1). Diese Hydride entstehen aus Mischkristallen mit bcc oder hcp-Struktur, aber niemals aus solchen mit fcc-Struktur (Fukai, 1993). Ein Beispiel ist TiH_2 , das sowohl aus der kubischen als auch aus der hexagonalen Ti-Modifikation entsteht (Massalski et al., 1996). Im flächenzentrierten Palladium bildet sich aus dem Mischkristall das Monohydrid PdH durch kontinuierliche Füllung der Oktaederplätze bis zur vollständigen Besetzung (Fromm und Gebhardt, 1976).

Bei der Absorption und Desorption ergeben sich unterschiedliche Plateaudrücke für die Hydridbildung und -auflösung. Als Ursache dieser Hysterese werden die auftretenden Dehnungen im Material während der Phasenumwandlung angenommen. Der Ausgleich der aufzubringenden Verformungsenergie erfolgt durch eine Verschiebung des Gleichgewichtsdruckes bei der Absorption und Desorption (Balasubramaniam, 1993, 1997).

2.2 Lösung von Wasserstoff in Legierungen und defektbehafteten Materialien

Im Vergleich zu reinen Metallen müssen bei der Lösung von Wasserstoff in Legierungen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden. Durch den unterschiedlichen chemischen Charakter und die unterschiedliche Größe der Atome verfügen die Zwischengitterplätze nicht mehr über ein einheitliches Energieniveau. Der Größeneffekt in Legierungen kann durch die relative Änderung des Gitterparameters gegenüber dem reinen Metall ausgedrückt werden. Zur Charakteri-

sierung der elektronischen Effekte dient häufig die durchschnittliche Anzahl an Valenzelektronen pro Metallatom (e/a -Verhältnis).

2.2.1 Einfluss von Legierungselementen und Gitterfehlern auf die Löslichkeit

Die Wasserstoffabsorption verschiedener Legierungen auf der Basis von Übergangsmetallen und Palladium wurde eingehend auf Korrelationen mit dem Gitterparameter und der Elektronenkonfiguration untersucht. Eine Übersicht der bisherigen Ergebnisse gibt Fukai (1993). Daraus ergibt sich für Übergangsmetalllegierungen ein einheitlicher Trend von ΔH_s^0 zu positiveren Lösungsenthalpien mit steigender Elektronendichte e/a . In Palladiumlegierungen zeigt diese Auftragung keinen einheitlichen Trend. Dafür wird in Palladiumlegierungen die Lösungsenthalpie mit einer Zunahme des Gitterparameters negativer. In Übergangsmetallen überwiegt demnach der elektronische Einfluss und in Palladiumlegierungen der elastische Einfluss auf die Löslichkeit von Wasserstoff.

In Palladiumlegierungen nimmt die Lösungsentropie bei unendlicher Verdünnung ΔS_s^0 mit zunehmender Konzentration an Legierungselementen ab. Dies wird durch eine Blockierung der Zwischengitterplätze verursacht, die den zulegierten Atomen benachbart sind. In Legierungen der Übergangsmetalle nimmt ΔS_s^0 mit zunehmender Legierungskonzentration je nach Art des Legierungselements entweder zu oder ab. Manche Legierungselemente wirken also abstoßend auf Wasserstoff und blockieren die umgebenden Zwischengitterplätze, während andere Legierungselemente anziehend wirken, so dass die umgebenden Zwischengitterplätze bevorzugt von Wasserstoff besetzt werden.

Der Einfluss von interstitiellen Legierungselementen auf die Löslichkeit von Wasserstoff wurde von Yamanaka und Miyake (1993) in Ti, Zr und Hf untersucht. Mit Zunahme des Gehaltes an N und C ergab sich für alle Metalle eine negativere Lösungsenthalpie verbunden mit einer höheren Löslichkeit. Bei Zugabe von Sauerstoff zu den Metallen wurde die Löslichkeit zunächst erhöht und nahm dann bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffgehalts wieder ab. Bei einer Untersuchung des Sauerstoffeinflusses in V, Nb und Ta ergab sich der umgekehrte Effekt. Die Löslichkeit von Wasserstoff nahm mit steigendem Sauerstoffgehalt zunächst zu und dann wieder ab (Yamanaka et al., 1999).

Bei Messungen der Löslichkeit in Metallen und Legierungen muss also neben der Zusammensetzung der metallischen Elemente auch der Gehalt interstitieller Legierungselemente berücksichtigt werden. Gerade in sauerstoffaffinen Materialien wie Titan kann eine Glühung den Sauerstoffgehalt erhöhen und damit die Wasserstofflöslichkeit des Materials verändern.

Eine Beschreibung des lokalen Einflusses von Legierungselementen auf die Energieniveaus der Zwischengitterplätze in verdünnten Lösungen erfolgte

durch das Zwei-Stufen-Modell (Two-Level-Model) von Kirchheim et al. (1983). Darin wird von einer Verteilung der Zwischengitterplätze auf zwei Energieniveaus ausgegangen. Das erste Energieniveau entspricht dem der Zwischengitterplätze des Reinmetalls. Das zweite Energieniveau entsteht durch den Einfluss des Legierungselements und kann entweder niedriger sein und damit als Haftstelle dienen oder höher sein, wodurch es eine blockierende Wirkung hat. Die Besetzung der beiden Energieniveaus mit Wasserstoffatomen erfolgt nach der Fermi-Dirac-Statistik (Kirchheim, 1982). Ausgehend von diesem Modell kann auch die Besetzung der Zwischengitterplätze in Materialien simuliert werden, die durch Versetzungen, Korngrenzen, Phasengrenzen oder höhere Legierungskonzentrationen stärker defektbehaftet sind, indem die Verteilung der Energieniveaus erweitert wird. Cannelli et al. (1985) entwickelten ein Modell, in dem die zusätzlichen Wechselwirkungen der Legierungselemente untereinander berücksichtigt wurden. Dieses Modell wurde zur Beschreibung experimenteller Ergebnisse in Nb-Legierungen mit verschiedenen Ti-Gehalten angewandt (Cannelli et al., 1986). Im Grenzfall amorpher Legierungen wird die Energie der Zwischengitterplätze über eine breite Verteilung der Energieniveaus beschrieben (Kirchheim et al., 1982; Kirchheim und Stolz, 1987; Kirchheim, 1988).

Wie in diesem und in Kapitel 2.1.1 angesprochen, führt eine Aufweitung des Metallgitters zu einer bevorzugten Einlagerung von Wasserstoff. Gitterdefekte wie Versetzungen und Korngrenzen führen zu einem erhöhten freien Volumen in ihrer Umgebung und damit zu einer lokalen Erhöhung der Löslichkeit. Mütschele und Kirchheim (1987) wiesen einen Seigerungseffekt von Wasserstoff in Korngrenzen durch eine erhöhte Löslichkeit von nanokristallinem Palladium gegenüber einkristallinem Palladium nach. Dies wurde analog zum Verhalten von Versetzungen (Kirchheim, 1982) mit dem Einfluss der Korngrenzen auf die Verteilung der Energieniveaus der Zwischengitterplätze begründet. Versetzungen und Korngrenzen führen demnach zur Bildung von Haftstellen, in denen Wasserstoff bevorzugt eingelagert wird.

Ähnliche Korngrößen und Versetzungsdichten sind also eine wichtige Voraussetzung beim Vergleich der Wasserstofflöslichkeit von Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung. Im Allgemeinen ist bei der Verwendung von Materialien, die mit unterschiedlichen technischen Verfahren verarbeitet wurden, aber ein weitaus geringerer Unterschied der Wasserstofflöslichkeit zu erwarten, da der Vergleich von ein- und nanokristallinen Materialien einen Extremfall darstellt. Der Einfluss der Versetzungsdichte kann durch Glühung der Materialien vor der Löslichkeitsmessung vermindert werden.

2.2.2 Einfluss von Legierungselementen auf die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff

Westlake und Miller untersuchten den Einfluss der substitutionellen Legierungselemente Ta, Ti und V auf die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff in Nb (Westlake und Miller, 1979; Miller und Westlake, 1980). Ta und V sind unbegrenzt mit Nb mischbar. Im Ti-Nb System beschränkte sich die Untersuchung auf den einphasigen Bereich. Mit steigender Konzentration der Legierungselemente wird die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff stark erhöht. Es bildet sich bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum aus. Die Ursache der erhöhten Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff liegt in der Auswirkung der Legierungselemente auf die umgebenden Zwischengitterplätze. Dabei spielt es nach dem Zwei-Stufen-Modell von Kirchheim et al. (1983) keine Rolle, ob die Einlagerung von Wasserstoff auf diese Zwischengitterplätze gefördert oder behindert wird. Bei der Bildung von Haftstellen durch das Legierungselement werden zusätzlich zu den normal besetzten Zwischengitterplätzen des Reinetalles weitere Plätze mit einem niedrigeren Energieniveau erzeugt. Diese werden bevorzugt besetzt, wodurch sich die Gesamtanzahl der besetzten Zwischengitterplätze innerhalb der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff erhöht. Haben die zusätzlichen Zwischengitterplätze hingegen ein höheres Energieniveau, so werden sie zunächst nicht besetzt. Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff des Reinetalls und Ausbildung der geordneten Hydridphase müssten aber auch diese ungünstigen Plätze besetzt werden. Um das zu verhindern, tritt die Hydridbildung erst bei höheren Wasserstoffkonzentrationen auf, was sich in einer positiveren Bildungsenthalpie der Hydride auswirkt. In beiden Fällen kommt es demnach zu einer Erhöhung der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff.

Die experimentellen Ergebnisse von Westlake und Miller für das System Nb-Ta wurden durch die Berechnungen von Kirchheim et al. (1983) und Oates und Flanagan (1985a,b) bestätigt und später auch auf das System Nb-V erweitert (Lim et al., 1988). In diesem System erhöht sich die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff von wenigen hundertstel H/M für die Reinelemente auf über 0,5 H/M für eine Legierung mit einem atomaren Anteil von 50-75 % Vanadium.

Auch in verdünnten Legierungen tritt nach Untersuchungen von Saito und Fukai (1988) für verschiedene substitutionelle Legierungselemente ausnahmslos eine Erhöhung der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff auf, wobei das Ausmaß von der Art des Legierungselements abhängt. Bei Untersuchungen des Einflusses der interstitiellen Legierungselemente O und N wurde festgestellt, dass diese die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff ebenfalls mit steigender Konzentration erhöhen (Chang und Wert, 1973; Pfeiffer und Wipf, 1976).

Die Erhöhung der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff durch Legierungselemente gilt nicht nur für den Fall der Hydridbildung, sondern auch bei Entmischungsvorgängen von Mischkristallen. Im System Pd-Ag-H kommt es mit

ansteigender Konzentration von Ag zu einer Annäherung der Gitterparameter bzw. der Wasserstoffkonzentrationen der wasserstoffärmeren und -reicheren Phase. Ebenso wird durch Zugabe von Ag die kritische Temperatur der Entmischungsreaktion erniedrigt. Ab einer bestimmten Konzentration verschwindet die Mischungslücke dann vollständig (Fromm und Gebhardt, 1976).

Entsprechend der Erhöhung der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff in Legierungen ist das Plateau des Zweiphasengebiets in den p-c-Isothermen auf ein kleineres Konzentrationsintervall beschränkt. Zusätzlich wird in experimentell bestimmten p-c-Isothermen von Legierungen häufig eine Steigung des Plateaus beobachtet. Park et al. (2004) begründen dies mit Seigerungen der Legierungselemente. Die unterschiedlichen Hydridbildungsenthalpien und Löslichkeitsgrenzen von Wasserstoff je nach lokaler Legierungskonzentration ergeben nach Park et al. (2004) eine Überlagerung mehrerer Plateaus, die in den p-c-Isothermen zu einer resultierenden Steigung führt.

2.3 Diffusion von Wasserstoff

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, besetzt Wasserstoff Zwischengitterplätze im Metallgitter. Im Gegensatz zur Diffusion von Atomen auf regulären Gitterplätzen, wo eine Leerstelle zum Sprung in einen benachbarten Gitterplatz nötig ist, sind bei der Diffusion von Zwischengitteratomen im Bereich geringer Konzentrationen mehrere freie Nachbarplätze zum Sprung vorhanden. Die Anzahl der benachbarten Zwischengitterplätze hängt von deren Art und der Kristallstruktur ab. Bei der Zwischengitterdiffusion muss nur die Energiebarriere zwischen beiden Plätzen überwunden werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen erfolgreichen Sprung ist deshalb höher als im Fall der substitutionellen Diffusion (Glicksman, 2000). Die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Metallen sind dementsprechend um Größenordnungen höher als in substitutionellen Metall-Metallsystemen und erreichen bei Raumtemperatur Werte über $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, die sonst nur im Falle der Diffusion in Flüssigkeiten erreicht werden. Durch die voneinander unabhängigen Diffusionswege von gelöstem Wasserstoff und der umgebenden Metallmatrix und der um Größenordnungen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten kann man bei Betrachtung der Wasserstoffdiffusion die Diffusion der Metallatome vernachlässigen und die Diffusion einer einzigen mobilen Spezies in einem starren Metallgitter annehmen. Dadurch ist im Vergleich zu Metall-Metallsystemen eine wesentlich einfachere Beschreibung der Diffusionsvorgänge möglich (Wipf, 1997a). Bei der Diffusion von Wasserstoff in Metallen reicht es daher aus, zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten zu definieren.

2.3.1 Definition der Diffusionskoeffizienten

Bei der Diffusion von Wasserstoff in Metallen wird zwischen chemischer Diffusion und Selbstdiffusion unterschieden. Im Gegensatz zu Metall-Metallsystemen sind in Metall-Wasserstoffsystemen der Selbstdiffusionskoeffizient, der Tracerdiffusionskoeffizient und der intrinsische Diffusionskoeffizient äquivalent. Der chemische Diffusionskoeffizient D beschreibt die Diffusion in Anwesenheit eines Konzentrationsgradienten nach den Fick'schen Gesetzen:

$$J = -D \text{ grad } c \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{grad} (D \text{ grad } c) \quad (2.6)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient D_s wird zur Beschreibung der zufälligen Bewegung eines einzelnen Wasserstoffatoms im Gleichgewicht verwendet. Die zeitabhängige Diffusionsgleichung 2.6 beschreibt dann nicht die Änderung des Konzentrationsgradienten, sondern die Änderung der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu einer bestimmten Zeit innerhalb eines bestimmten Volumens anzutreffen. Aus der Lösung der zeitabhängigen Diffusionsgleichung lässt sich Gleichung 2.7 berechnen, die beschreibt, nach welcher Zeit 99 % der diffundierenden Teilchen eine Strecke Δx zurückgelegt haben.

$$\Delta x = \sqrt{6D_s t} \quad (2.7)$$

Bei der Betrachtung einzelner Sprünge von Wasserstoffatomen in kubischen Gittern hängt der Selbstdiffusionskoeffizient von der Aufenthaltszeit τ auf einem Zwischengitterplatz und dem Abstand λ zwischen zwei benachbarten Zwischengitterplätzen ab.

$$D_s = \frac{\lambda^2}{6\tau} \quad (2.8)$$

Im Falle von Tetraederlücken im bcc-Gitter ist $\lambda = a/\sqrt{8}$ und bei Oktaederlücken im fcc-Gitter $a/\sqrt{2}$, wobei a der Gitterparameter ist (Wipf, 1997a).

Für beliebige Konzentrationen sind beide Diffusionskoeffizienten durch den thermodynamischen Faktor f_{therm} und das Haven-Verhältnis H_R verbunden (Faux und Ross, 1987):

$$\frac{D}{D_s} = \frac{f_{therm}}{H_R} = \frac{c}{RT} \frac{\partial \mu / \partial c}{H_R}. \quad (2.9)$$

Das Haven-Verhältnis ist der Quotient der Korrelationsfaktoren für die Tracerdiffusion und die chemische Diffusion. Der thermodynamische Faktor f_{therm} berücksichtigt die Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen untereinander

und kann experimentell bestimmt oder aus thermodynamischen Datensätzen berechnet werden. Für die Zwischengitterdiffusion sind bei kleinen Konzentrationen die Wechselwirkungen der Wasserstoffatome und die Korrelationseffekte vernachlässigbar. In diesem Fall wird $\partial\mu/\partial c = RT/c$ und $H_R = 1$ und der chemische Diffusionskoeffizient entspricht dem Selbstdiffusionskoeffizienten (Mauger et al., 1981).

2.3.2 Messung des Diffusionskoeffizienten

Es gibt zahlreiche experimentelle Möglichkeiten, den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff zu bestimmen. Ein Unterscheidungskriterium aller Methoden ist die Einteilung in Gleichgewichts- und Ungleichgewichtsmethoden. Bei den Gleichgewichtsmethoden wird die Zufallsbewegung der Wasserstoffatome in Abwesenheit eines Konzentrationsgradienten bestimmt. Bei den Ungleichgewichtsmethoden wird zunächst ein Gradient des chemischen Potentials erzeugt und dann die Geschwindigkeit gemessen, mit der die Einstellung des Gleichgewichtszustandes erfolgt. Der Diffusionskoeffizient wird dann aus der Zeitkonstante und dem Diffusionsweg berechnet. Auf diese Weise wird der chemische Diffusionskoeffizient D und nicht der Selbstdiffusionskoeffizient D_s gemessen (Fukai und Sugimoto, 1985).

Absorptions-, Desorptions- und Permeationsmethoden

Diese Methoden beruhen auf der plötzlichen Einstellung eines Ungleichgewichtszustandes und der Messung einer Zeitkonstante zur Einstellung des Gleichgewichts.

Bei der Absorptions- bzw. Desorptionsmethode wird eine Probe bestimmter Geometrie einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt und die Absorptionsrate bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands aufgezeichnet. Die Absorptionsrate kann aus der Änderung der Probenmasse, des Probenkammervolumens oder des Probenkammerdrucks bestimmt werden. Welche Methode geeignet ist, hängt davon ab, ob die Absorption in einer Atmosphäre konstanten Druckes oder konstanten Volumens erfolgt. Aus der Absorptionsrate und dem Diffusionsweg innerhalb der Probe wird der Diffusionskoeffizient berechnet. Zur einfachen Berechnung des Diffusionskoeffizienten werden scheiben- oder drahtförmige Proben verwendet (Jehn, 1976).

Bei der Gaspermeation werden zwei Kammern unterschiedlichen Wasserstoffdruckes durch eine Membran des zu untersuchenden Materials abgetrennt. Der Diffusionskoeffizient kann entweder aus der Geschwindigkeit des Druckanstiegs in der wasserstoffarmen Kammern erfolgen oder, falls der Druck in den Kammern konstant gehalten wird, durch die Messung des Permeationsstroms, der von der Löslichkeit und Diffusion im Material bestimmt wird (Jehn, 1976).

Die Permeationsmessung kann auch elektrochemisch durchgeführt werden und erfolgt dann in einer Doppelzelle mit jeweils einer Referenzelektrode und einer Elektrolytlösung bekannter Konzentration (z.B. 1n H₂SO₄). Die Kammern sind durch eine Membran aus dem zu untersuchenden Material voneinander abgetrennt. Die Probe dient beiden Zellen gemeinsam als Gegenelektrode und die Spannung der beiden Zellen dient als Maß für die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche der Membran auf der jeweiligen Zellseite. Zur Messung des Diffusionskoeffizienten wird meistens auf einer Zellseite ein konstanter Strom angelegt, wodurch Wasserstoff in die Probe eindringt. Die zeitliche Änderung des Stroms auf der anderen Zellseite zeigt dann die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome durch die Probe (Boes und Züchner, 1976a).

Bei beiden Permeationsmethoden kann auch ein sich zeitlich änderndes Profil auf der Eintrittseite vorgegeben werden und die Zeitverzögerung des Profils auf der Austrittseite gemessen werden.

Der Nachteil aller dieser Methoden besteht darin, dass die Reaktionskinetik nicht nur durch die Diffusion im Material, sondern auch durch die Absorption des Wasserstoffs durch die Probenoberfläche bestimmt wird. Vor allem in Materialien, die durch eine Oxidschicht bedeckt sind (z.B. V, Nb, Ti) funktionieren diese Methoden bei Raumtemperatur nicht ohne weiteres. Die Oxidschicht kann durch Heizen auf sehr hohe Temperaturen im Ultrahochvakuum entfernt werden, da dann die Oxide entweder verdampfen oder ins Innere des Materials diffundieren (Fromm und Uchida, 1979). Anschließend kann die Probe im Ultrahochvakuum Wasserstoff absorbieren. Nach einer Methode von Boes und Züchner (1976b) können Proben dieser Materialien nach dem Entfernen der Oxidschicht im Ultrahochvakuum mit einer Palladiumschicht bedampft werden, um eine erneute Oxidation des Bulkmaterials an Luft zu verhindern. Palladium nimmt schon bei Raumtemperatur Wasserstoff auf, da aufgrund seines edlen Charakters zuvor gebildete Oberflächenoxide in Gegenwart von Wasserstoff reduziert werden (Musket, 1976). Die Entfernung der Oxidschicht kann auch durch Plasmaätzen in einer Sputteranlage erfolgen. Eine andere Möglichkeit zum Aufbringen einer Palladiumschicht ist die elektrolytische Abscheidung (Driver, 1981). Zur Überprüfung, ob ein Einfluss von Oberflächenreaktionen bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ausgeschlossen werden kann, können Proben unterschiedlicher Dicke gemessen werden (Fukai, 1993).

Der Vorteil der elektrochemischen Methoden liegt im einfachen Aufbau der Anlage. Die Messung bei hohen Temperaturen ist durch den flüssigen Elektrolyten beschränkt. Mit Schmelzelektrolyten können Temperaturen bis 400 °C eingestellt werden (Akamatsu et al., 2005). Bei der Gasabsorption können auch höhere Temperaturen eingestellt werden. Ab einer Temperatur von 600 °C kann bei den meisten Materialien auf das Aufbringen einer Palladiumschicht verzichtet werden, da dann der Einfluss der Oberflächenreaktionen verloren geht (Christ et al., 1999).

Messung von Diffusionsprofilen durch Probenschnitte

Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff kann auch aus einem Diffusionsprofil nach einer Wärmebehandlung bestimmt werden. Nach einer Methode von [Holman et al. \(1965\)](#) wird ein Probenstab, der auf einer Hälfte versiegelt ist, elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Dadurch entsteht ein stufenförmiges Konzentrationsprofil von Wasserstoff entlang der Länge des Probenstabs. Nach der Wärmebehandlung für eine bestimmte Zeit wird die Probe in Scheiben geschnitten und der Wasserstoffgehalt der Scheiben bestimmt. Aus dem daraus gemessenen Konzentrationsprofil kann der Diffusionskoeffizient durch Vergleich mit Lösungen des zweiten Fick'schen Gesetzes bestimmt werden.

Die schnelle Diffusion von Wasserstoff erschwert die Anwendung dieser Methode. Bereits bei der Probenbeladung und -zerteilung bei Raumtemperatur findet ein merklicher Ausgleich der Wasserstoffkonzentration statt. Die Diffusion außerhalb der Wärmebehandlung ist entweder einzurechnen oder muss durch die Verwendung langer Probenschnitte relativ zur Diffusionslänge und möglichst rasches Zerteilen der Probe nach der Auslagerung minimiert werden.

Mechanische Relaxation

Auf Zwischengitterplätzen gelöste Elemente führen bei elastischer Beanspruchung einer Probe zu einer anelastischen Relaxation. Man unterscheidet zwischen der kurzreichweitigen Relaxation durch den Snoek-Effekt und der langreichweitigen Relaxation durch den Gorsky-Effekt. Der Snoek-Effekt findet beispielsweise in stickstoff- oder kohlenstoffhaltigem α -Eisen durch eine Umordnung der Zwischengitteratome statt.

Der Gorsky-Effekt beruht auf einer langreichweitigen Diffusion der Zwischengitteratome. Bei Biegung einer wasserstoffhaltigen Probe entsteht ein Dehnungsgradient im Material. Aufgrund der elastischen Wechselwirkung des gelösten Wasserstoffs ist der Dehnungsgradient gleichbedeutend mit einem Gradienten des chemischen Potentials. Dieser wird durch einen Wasserstoffdiffusionsstrom von der komprimierten zur gedehnten Probenseite ausgeglichen. Dieser Effekt wurde bereits in den 30er Jahren postuliert ([Gorsky, 1935](#)), aber erst ca. 30 Jahre später am Beispiel von Wasserstoff in Niob nachgewiesen ([Schaumann et al., 1968](#)).

Bei der Messung wird die balkenförmig eingespannte Probe mit einer konstanten Biegespannung beansprucht und die Dehnungsrelaxation aufgezeichnet. Durch die Messung der Relaxationszeit τ kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Eine weitere Größe, die aus Messungen des Gorsky-Effekts bestimmt werden kann, ist die Relaxationsstärke R_s , die das Verhältnis von anelastischer zu elastischer Dehnung ausdrückt. Aus dem Verhalten von R_s mit der Temperatur lässt sich die Wechselwirkungsenergie der Wasserstoffatome

bestimmen, wodurch der gemessene chemische Diffusionskoeffizient um den Einfluss der Wasserstoff-Wasserstoffwechselwirkung korrigiert werden kann (Völkl, 1972).

Ein großer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Oberflächeneffekte der Probe keinen Einfluss auf die Messung haben, so dass auch Proben mit einer Oxidhaut problemlos gemessen werden können. Bei Temperaturen ab ca. 300 °C ist jedoch zu beachten, dass der gelöste Wasserstoff in der Probe nicht durch die Probenoberfläche entweicht.

2.3.3 Diffusionskoeffizienten in reinen Metallen

Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Metallen wird von der Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel bestimmt. Diese kann in den meisten Fällen als temperaturunabhängig angesehen werden, so dass innerhalb breiter Temperaturintervalle ein Arrheniusverhalten vorliegt. Einen starken Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat der Abstand der Zwischengitterplätze. Dieser hängt stark vom Kristallsystem ab, da je nach Kristallsystem unterschiedliche Zwischengitterplätze bevorzugt werden (s. Kapitel 2.1). Die Messung der Diffusionskoeffizienten erfolgt meistens in Konzentrationsbereichen, in denen die Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen vernachlässigt werden kann und D und D_s gleich sind (Wipf, 1997a).

Mit Ausnahme von Palladium ist die Wasserstofflöslichkeit der meisten fcc-Metalle sehr niedrig (s. Abbildung 2.3). Die geringe gelöste Wasserstoffmenge sorgt bei den meisten Messverfahren für ein schwaches Messsignal und für eine starke Schwankung der Messwerte. Lediglich für Ni und Cu ergeben sich einheitliche Diffusionskoeffizienten in der Literatur. Parameter des Arrheniusverhaltens für Pd, Cu und Ni finden sich in Tabelle 2.1.

Raumzentrierte Metalle weisen in der Regel höhere Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff als flächenzentrierte Metalle auf. Die bcc-Kristalle der IV. und V. Nebengruppe (β -Ti, β -Zr, V, Nb, Ta) haben außerdem die höchsten Wasser-

Tabelle 2.1: Diffusionsparameter in fcc-Metallen nach Fukai (1993).

Metall	$T /$ °C	$D_0 /$ $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$E_A /$ kJ mol^{-1}
Pd	−40 bis 490	2,9	22
Cu	450 bis 927	11,3	39
Ni	−50 bis 60	1,8	41
	110 bis 350	6,7	40
	350 bis 1330	6,9	39

stofflöslichkeiten aller Metalle, was die Genauigkeit der Diffusionsmessungen erhöht. In bcc-Metallen werden bevorzugt Tetraederlücken von Wasserstoff besetzt (s. Kapitel 2.1). Der Abstand zwischen benachbarten Plätzen liegt in diesem Fall bei 1–1,2 Å gegenüber 2,5–3 Å bei Oktaederlücken in fcc-Metallen. Der geringe Abstand führt zu niedrigeren Aktivierungsenergien für die Diffusion. Außerdem wird besonders bei niedrigen Temperaturen die Diffusion zunehmend durch Tunnelprozesse beeinflusst (Grabert, 1997), was sich in einer weiteren Reduzierung der Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen äußert.

Aufgrund der technologischen Bedeutung des Werkstoffes Eisen und des negativen Einflusses von Wasserstoff auf die Werkstoffeigenschaften wurde die Diffusion in Eisen und seinen Legierungen häufig untersucht. Eisen hat eine sehr geringe Löslichkeit für Wasserstoff (s. Abbildung 2.3), so dass ebenso wie bei vielen fcc-Metallen die Messwerte unzuverlässig sind. Bei den geringen Wasserstoffkonzentrationen haben außerdem Gitterfehler einen großen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten (s. Kapitel 2.3.4). Die in Tabelle 2.2 angegebenen Werte entsprechen Messungen von Hayashi et al. (1989) über einen großen Temperaturbereich, die gut mit anderen Messungen in kleineren Temperaturintervallen übereinstimmen. Zusammenfassende Darstellungen anderer Messungen weichen von diesen Werten aber um bis zu einer Größenordnung ab (Völkl und Alefeld, 1978; Kiuchi und McLellan, 1983).

Durch die hohe Löslichkeit von Wasserstoff in V, Nb und Ta lässt sich in diesen Materialien der Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Konzentrationen sehr exakt messen. Die Werte in Tabelle 2.2 wurden durch Messungen bis 300 °C (Qi et al., 1983) auf der Basis des Gorsky-Effektes sowie Absorptionmessungen (Eguchi, 1977) bestimmt. Bauer et al. (1978) untersuchten den Einfluss des Wasserstoffgehalts auf den Diffusionskoeffizienten in Nb und Ta. Dabei nahmen

Tabelle 2.2: Diffusionsparameter in bcc-Metallen.

Metall	$T /$ °C	$D_0 /$ $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$E_A /$ kJ mol^{-1}	Quelle
Fe	–30 bis 700	3,4	3,4	Hayashi et al. (1989)
V	–130 bis 394	$3,1 \pm 0,8$	$4,3 \pm 0,4$	Qi et al. (1983)
	537 bis 1107	8,9	10,9	Eguchi (1977)
Nb	–165 bis –20	$0,9 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,4$	Qi et al. (1983)
	–20 bis 290	$5,0 \pm 1,0$	$10,2 \pm 0,6$	Qi et al. (1983)
	600 bis 1120	10,0	13,9	Eguchi (1977)
Ta	–183 bis –83	$0,028 \pm 0,012$	$4,1 \pm 0,6$	Qi et al. (1983)
	–23 bis 300	$4,2 \pm 1,2$	$13,1 \pm 0,1$	Qi et al. (1983)
	713 bis 1113	10,0	16,1	Eguchi (1977)
β -Ti	650 bis 1000	19,5	$27,8 \pm 2$	Wasilewski und Kehl (1954)

die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor zwischen 0 und 0,5 H/M kontinuierlich zu. Auch β -Ti hat eine sehr hohe Löslichkeit für Wasserstoff, wodurch genaue Messungen des Diffusionskoeffizienten möglich sind. Wasilewski und Kehl (1954) bestimmten den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in β -Ti mit der Absorptionsmethode bei Temperaturen zwischen 650 und 1000 °C. Durch eine Stabilisierung mit Wasserstoff konnte die kubische Struktur bis unter die Umwandlungstemperatur von 882 °C für reines Ti stabil gehalten werden.

Der Diffusionskoeffizient in hexagonalen Metallen ist um Größenordnungen niedriger als in kubischen Metallen. Eine Übersicht von Messungen verschiedener Autoren an polykristallinen Proben aus Ti und Zr zeigt eine starke Streuung der Ergebnisse (Wipf, 1997a).

Sowohl die Diffusionskoeffizienten bei geringen Wasserstoffkonzentrationen als auch die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in reinen Metallen sind ausführlich untersucht. Lediglich in Metallen mit geringen Wasserstofflöslichkeiten ergeben sich unzuverlässige Messwerte und damit eine größere Bandbreite der in der Literatur aufgeführten Werte.

2.3.4 Diffusion in defektbehafteten Metallen und Legierungen

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, können Gitterfehler zur Bildung von Haftstellen führen, in denen Zwischengitteratome bevorzugt platziert werden. Nach Oriani (1970) führt die höhere Energiebarriere in Haftstellen zu einer geringeren Sprungrate der dort gelösten Wasserstoffatome und zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} , der kleiner als der Diffusionskoeffizient D im ungestörten Gitter ist:

$$D_{eff} = D \frac{c_f}{c_f + c_b}. \quad (2.10)$$

Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration in Haftstellen c_b im Vergleich zur Wasserstoffkonzentration in freien Zwischengitterplätzen c_f wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} in Gleichung 2.10 kleiner. Sind keine Haftstellen besetzt, so entspricht D_{eff} dem Diffusionskoeffizienten D für ein defektfreies Material. Je mehr Wasserstoffatome auf freien Plätzen sitzen, desto stärker nähert sich D_{eff} an D an. Das kann durch eine zunehmende Wasserstoffkonzentration verursacht werden oder durch eine erhöhte Temperatur, da die Besetzung der Energieniveaus thermisch aktiviert ist.

Für eine genauere Beschreibung der Diffusion von Wasserstoff in defektbehafteten Materialien berücksichtigte Kirchheim (1988) zusätzlich den Fall erhöhter Wasserstoffkonzentrationen, wodurch eine Blockierung von Zwischengitterplätzen auftritt. Da bei geringen Konzentrationen bevorzugt Haftstellen aufgefüllt werden, was die Wahrscheinlichkeit der Besetzung freier Zwischengitterplätze mit ansteigendem Wasserstoffgehalt erhöht, nimmt nach diesem

Modell der Diffusionskoeffizient mit steigender Wasserstoffkonzentration zunächst zu. In versetzungs- und grenzflächenreichen Materialien erfolgt dieser Anstieg des Diffusionskoeffizienten bis zu Wasserstoffgehalten von ca. 1 % der verfügbaren Zwischengitterplätze. Bei weiter steigenden Wasserstoffgehalten nimmt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff durch die Blockierung von Zwischengitterplätzen mit gelöstem Wasserstoff wieder ab. Im Falle tiefer Haftstellen ist die anfängliche Zunahme des Diffusionskoeffizienten stark ausgeprägt. Bei weniger tiefen Haftstellen ist die Zunahme des Diffusionskoeffizienten gegenüber der späteren Abnahme des Diffusionskoeffizienten vernachlässigbar. Im Vergleich des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten von defektarmen und defektreichen Proben aus Palladium ergab sich eine gute Übereinstimmung experimenteller und berechneter Werte (Kirchheim, 1988). Es wurde sowohl der Einfluss der Versetzungsdichte als auch der Einfluss der Korngrenzendichte untersucht. In Proben niedriger Versetzungsdichte war der Diffusionskoeffizient nahezu konzentrationsunabhängig, wohingegen der Diffusionskoeffizient in versetzungsreichen Proben bei geringen Wasserstoffkonzentrationen niedriger als in den defektarmen Proben war und mit der Konzentration stark anstieg.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei ein- und nanokristallinen Proben beobachtet. Die einkristallinen Proben zeigten keine Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Wasserstoffkonzentration. In den defektreichen nanokristallinen Proben stieg der Diffusionskoeffizient bis zu einem Gehalt von 0,01 H/M stark an. Die Diffusion von Wasserstoff ist in der Korngrenze langsamer als im Inneren des Korns, da im Gegensatz zur substitutionellen Diffusion das erhöhte freie Volumen in der Korngrenze keine beschleunigende Wirkung hat. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Korngröße wurde auch in Experimenten mit Pd-Ag-Legierungen beobachtet (Heinze et al., 1999).

Im Falle amorpher Legierungen können die Energieniveaus der Haftstellen mit gleicher chemischer Nachbarschaft jeweils über eine Gauß-Verteilung beschrieben werden. Der Diffusionskoeffizient nimmt auch in diesem Fall mit steigender Konzentration und Temperatur zu. In experimentellen Messungen mehrerer amorpher Legierungen der Zusammensetzung Pd₈₀Si₂₀, die mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden, zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von den Herstellungsbedingungen (Kirchheim, 1988).

Peterson und Herro (1986) untersuchten die Diffusion von Wasserstoff in binären Legierungen des durchgehend raumzentrierten Systems Nb-V. Mit steigendem Gehalt des Legierungspartners in den beiden reinen Metallen nahm der Diffusionskoeffizient ab. Im Bereich von Nb₇₀V₃₀ ergab sich ein Minimum. Für alle Zusammensetzungen der metallischen Legierungselemente nahm der Diffusionskoeffizient mit zunehmendem Wasserstoffgehalt im Bereich zwischen 0,01 und 0,11 H/M kontinuierlich ab. Für das Legierungssystem Nb-Ta ergaben sich qualitativ gleiche Ergebnisse (Peterson und Jensen, 1980). In einem Modell von

Brouwer et al. (1988) wurde sowohl der Einfluss der metallischen Legierungselemente als auch der Einfluss des Wasserstoffgehalts auf die Diffusion am Beispiel des Systems Nb-V-H beschrieben. Je nach Anordnung der chemischen Nachbarn wurden den Zwischengitterplätzen unterschiedliche Aktivierungsenergien zugewiesen. Die Ergebnisse von Peterson und Herro (1986) konnten damit gut wiedergegeben werden. Am Beispiel des Systems Nb-Ta (Peterson und Jensen, 1980) fand keine Interpretation der Ergebnisse auf der Basis des Modells von Brouwer et al. (1988) statt. Die hohe Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff in Legierungen lässt außerdem die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für höhere Wasserstoffgehalte als 0,10 H/M zu. Solche Untersuchungen finden sich bisher nicht in der Literatur. Bei der hohen Anzahl an Haftstellen in konzentrierten Legierungen ist ein Einfluss der Haftstellen bis zu höheren Wasserstoffgehalten als 0,1 H/M nicht auszuschließen.

Interstitielle Elemente können ebenfalls als Haftstellen der diffundierenden Wasserstoffatome wirken und verlangsamen die Diffusion in Abhängigkeit ihrer Konzentration. Qi et al. (1982) wiesen dies durch Messungen mit stickstoffhaltigen Proben aus Nb und Ta nach.

2.4 Technische Bedeutung von Metall-Wasserstoffsystemen

Die ersten gezielten Entwicklungen von Metall-Wasserstoffsystemen erfolgten in den 50er Jahren für Moderator- und Abschirmmaterialien in der Kerntechnik, da Wasserstoff einen hohen Wirkungsquerschnitt für Neutronen hat und in Metallen mit einer hohen Dichte speicherbar ist. In den 70er Jahren kam es zur Erforschung der reversiblen Speicherung von Wasserstoff in intermetallischen Verbindungen wie FeTi und LaNi₅. Durch das aufkommende Szenario der Rohstoffknappheit wurde diesen Systemen viel Beachtung geschenkt, da Wasserstoff als Alternative zu den fossilen Brennstoffen gesehen wurde und eine Nutzung dieser Materialien als Treibstofftank in Erwägung gezogen wurde. Zusätzliche Forschungsanstrengungen erfolgten für die Anwendung von Wasserstoff als Arbeitsmedium in Wärmemaschinen. Die erste Anwendung von Hydridsystemen für den Massenmarkt erfolgte durch das Aufkommen der wiederaufladbaren Nickel-Metallhydrid-Batterien Anfang der 90er Jahre, die eine höhere Stabilität, Kapazität und Umweltverträglichkeit aufwiesen als die bis dahin vorherrschenden Ni-Cd-Akkus. Sie basieren auf intermetallischen Speichermaterialien des Typs AB₅. In der jüngsten Zeit werden Ni-MH-Batterien aber zunehmend durch Li-Ionen-Akkus verdrängt, da diese bei vergleichbarer Kapazität ein geringeres Gewicht haben. Weitere Anstrengungen im Bereich der Speichermaterialien erfolgen vor allem in der Entwicklung neuer metallischer Speicherstoffe geringer

Dichte aus Magnesium, intermetallischen Phasen des Typs AB_2 oder komplexen Leichtmetallhydriden (Fichtner, 2005). Magnesium kann einen sehr hohen Gewichtsanteil an Wasserstoff von ca. 7 Gew% aufnehmen. Die Desorption kann aber nur bei hohen Temperaturen über 300 °C erfolgen. Außer den reinen AB_2 -Legierungen werden auch β -Ti-Legierungen mit AB_2 -Anteilen für diese Anwendungen untersucht (Akiba und Iba, 1998). Die intermetallischen Phasen führen in Ti-Legierungen zu einer schnelleren Absorption und Desorption von Wasserstoff (Maeland et al., 1984a,b; Libowitz und Maeland, 1989). Alle diese Speicher-materialien versprechen Speicherkapazitäten von über 2 Gew% im Vergleich zu maximal 1,5 Gew% der AB_5 -Systeme. Erst ab Kapazitäten von 2 Gew% sowie einem guten Absorptions- und Desorptionsverhalten werden diese Systeme interessant für mobile Wasserstoffspeicher, z.B. in Fahrzeugen oder für leichtere MH-Batterien (Akiba und Iba, 1998). Neben der Optimierung der Speicherkapazität und Beladungskinetik spielt die Verbesserung der Langzeitstabilität eine wichtige Rolle. Die Nutzung von Speichermaterialien für den mobilen Bereich hat sich neben den genannten technischen Ursachen vor allem aus Kostengründen bisher nicht durchgesetzt und blieb beispielsweise dem militärischen Bereich für den Betrieb von Brennstoffzellen in U-Booten vorbehalten (Sandrock und Bowman, 2003).

Seit Anfang der 80er Jahre werden Brandmelder auf der Basis von TiH_2 in der Luftfahrt verwendet. Sie reagieren auf Temperaturänderungen mit einer Änderung des Wasserstoffdruckes (Dantzer, 1997; Sandrock und Bowman, 2003).

Eine weitere erfolgreiche technische Anwendung sind Gettermaterialien, in denen Materialien mit einer hohen Wasserstoffkapazität das Gas aus der umgebenden Atmosphäre irreversibel absorbieren, um beispielsweise Schäden an Halbleitersystemen zu vermeiden oder die Bildung von explosiven Gasgemischen zu unterbinden (Dantzer, 1997). Gettermaterialien basieren häufig auf Titan oder Zirkonium (Kullberg et al., 2004).

Eine weitere Anwendung von Metall-Wasserstoffsystemen besteht in der Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen. So ist beispielsweise die Rückgewinnung von Wasserstoff aus Reaktionsgasen bei der Ammoniakherstellung möglich. Außerdem kann reiner Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen abgetrennt werden, die aus fossilen Brennstoffen erzeugt werden. Diese Methode kann beispielsweise zur on-board Erzeugung von Wasserstoff in Brennstoffzellenfahrzeugen verwendet werden. Im großtechnischen Bereich arbeiten diese Systeme häufig diskontinuierlich durch Be- und Entladung von Wasserstoffspeichermaterialien oder quasikontinuierlich durch den Parallelbetrieb mehrerer solcher Systeme (Block et al., 1987; Dantzer, 1997). Für die Gasreinigung wurden auch Permeationsmembranen entwickelt. Voraussetzung für eine hohe Permeationsrate sind eine hohe Wasserstoffaufnahme und ein hoher Diffusionskoeffizient (Perng und Altstetter, 1986). Systeme aus β -Ti-Legierungen, V, Nb, Ta oder amorphen Legierungen sollen die bisher erfolgreich

verwendeten, aber teuren Pd-Membranen langfristig ersetzen. Trotz zahlreicher Patente auf Membranen dieser Materialien (Hunter, 1956; Hill, 1984; Behr et al., 1984, 1985; Winkelmann et al., 1986; Edlund, 1995; Peachy et al., 1998; Shigeki et al., 2001; Buxbaum, 2001) befinden sich diese Membranen wegen der im Betrieb auftretenden Wasserstoffversprödung immer noch im Entwicklungsstadium (Hashi et al., 2004). Zum Einsatz bei niedrigen Temperaturen sind die meisten Membranen wegen ihrer Oxidschicht mit Palladium beschichtet.

Als Strukturwerkstoff für Hochtemperaturanwendungen in der Turbinen- und Motorentechnik rücken Legierungen aus Titanaluminiden in den Mittelpunkt des Interesses, da diese sowohl hohe Warmfestigkeiten als auch eine geringe Dichte aufweisen (Sun, 1998). Bei der Verwendung von Wasserstoff als Verbrennungsgas muss dessen Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Da die Reduktion der mechanischen Eigenschaften vor allem durch Hydridbildung verursacht wird, liegt das Hauptinteresse bei der Untersuchung dieser Materialien in der Bestimmung der Wasserstoffaufnahme und der Löslichkeitsgrenze solcher Legierungen (Sha und McKinven, 2002). Die Diffusion von Wasserstoff wird häufig wegen ihres Einflusses auf das Risswachstum untersucht (Vehoff, 1997).

Wasserstoff kann durch seinen Einfluss auf die Materialeigenschaften in der Legierungsentwicklung und -verarbeitung für bestimmte Produktionsschritte als temporäres Legierungselement eingesetzt werden. Einige wasserstoffhaltige Titanlegierungen verfügen über bessere Umformeigenschaften bei Warmumformung und superplastischer Formgebung. Durch eine Wärmebehandlung in Wasserstoffatmosphäre kann das Gefüge von Titanlegierungen gezielt verändert werden, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Die bei hohen Konzentrationen versprödende Wirkung von Wasserstoff kann in zahlreichen Legierungen zur Pulverisierung des Materials genutzt werden. Die pulvermetallurgische Herstellung von Magneten aus Seltenerdlegierungen wird durch Hydrierung des Materials wesentlich vereinfacht, da die Magnetisierung durch die Hydridumwandlung verloren geht. Weitere Anwendungen von Wasserstoff sind die Amorphisierung kristalliner Materialien und die Reduktion oder Entkohlung von Eisen, Stählen und weiteren Metallen (Goltsov, 1999; Eliaz et al., 2000; Eliezer et al., 2000).

2.5 Gefügeeinfluss auf die Wasserstoffaufnahme und Diffusion in verschiedenen Metall-Wasserstoffsystemen

Parvathavarthini et al. (1999, 2001) untersuchten den Gefügeeinfluss auf die Permeation von Wasserstoff in ferritischen Chromstählen durch elektrochemische

Permeation. Durch schnelles Abschrecken wurde ein martensitisches Gefüge erzeugt. Langsameres Abkühlen oder spätere Wärmebehandlungen des martensitischen Gefüges führten zur Ausbildung eines ferritischen Gefüges mit Carbidausscheidungen. Der Diffusionskoeffizient war im abgeschreckten Material am niedrigsten und nahm mit zunehmender Auslagerungszeit bzw. sinkender Abkühlrate zu. Die Wasserstoffaufnahme zeigte einen umgekehrten Trend und nahm mit zunehmender Auslagerungszeit ab. Beide Effekte begründeten die Autoren mit dem Abbau von Haftstellen bzw. dem Ausheilen von Defekten während der Auslagerung.

Im Falle zweier Superlegierungen auf Fe-Basis (Incoloy903, GH35A) wurde in Gaspermeationsexperimenten keine Abhängigkeit der Diffusion und Permeation von Auslagerungsbehandlungen festgestellt (Xu et al., 1993). Das gleiche Verhalten wurde bei der Ni-Superlegierung Inconel718 beobachtet, während in einer anderen Ni-Superlegierung (GH761) die Diffusion durch eine Auslagerung verlangsamt wurde (Xu et al., 1994). Die Ausscheidung der γ' -Phase wurde von den Autoren als Ursache für die Verlangsamung ausgeschlossen. Andere mögliche Ursachen wurden nicht genannt.

In den Arbeiten von Xu et al. und Parvathavarthini et al. zur Diffusion in mehrphasigen Legierungen wurde zwar die Auswirkung der Phasenverteilung auf die Wasserstoffdiffusion untersucht, aber nicht berücksichtigt, dass der ins Material eingebrachte Wasserstoff auch Auswirkungen auf das thermodynamische Phasengleichgewicht hat. Zusätzlich zur Bildung von Hydriden können sich die Gefügeanteile der vorhandenen Phase verschieben. Eine Gefügeanalyse der Legierungen nach dem Wasserstoffeintrag erfolgte nicht. Bei den niedrigen Temperaturen der elektrochemischen Permeationsverfahren ist nicht davon auszugehen, dass sich einzelne vorhandene Phasen auflösen oder wachsen. Finden die Diffusionsuntersuchungen aber bei höheren Temperaturen, wie bei der Gaspermeation statt, so ist zu berücksichtigen, dass während des Experiments Gefügeänderungen auftreten können.

β -Ti-Legierungen und Materialien auf der Basis von Laves-Phasen für Speicheranwendungen wurden in der Literatur ausgiebig untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, durch Variation der Zusammensetzung und unterschiedliche Wärmebehandlungen eine hohe Kapazität, ein möglichst flaches Plateau der Hydridbildung bei niedrigen Wasserstoffdrücken (s. Abschnitt 2.1.2) und eine schnelle Beladungskinetik zu erreichen (Kabutomori et al., 1995; Miyamura et al., 1997; Gao und Huang, 1999; Cho et al., 1999; Xu et al., 2001; Okada et al., 2002; Zhu et al., 2002; Pan et al., 2004; Yu et al., 2004; Taizhong et al., 2004). In den genannten Arbeiten wurde die Phasenverteilung der Proben vor der Beladung durch Röntgenbeugung und teilweise durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt. Iba und Akiba (1995) berechneten die p-c-Isothermen in mehrphasigen TiZrVMn-Materialien durch eine Linearkombination der p-c-Isothermen für jeden Phasenbestandteil und erhielten eine gute Übereinstimmung mit expe-

rimentellen Werten. Die Auswirkung der Wasserstoffbeladung auf die Phasenverteilung wurde in den zuvor genannten Arbeiten nur selten untersucht (Akiba und Iba, 1998).

Bei Arbeiten im Bereich der Titanaluminide wurde der Einfluss der Zusammensetzung und der Mikrostruktur auf die Wasserstoffaufnahme und die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff untersucht. Ziel dieser Untersuchungen sind Materialien mit einer hohen Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff und einer niedrigen Wasserstoffaufnahme, um die Bildung von Hydriden zu vermeiden, da sich diese negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken (Chu et al., 1992; Kimura et al., 1994; Sha und McKinven, 2002). Die Zusammensetzung der Titanaluminide in den genannten Arbeiten wird meistens durch Zusätze an Niob verändert. Der Einfluss einzelner Phasenbestandteile auf das Absorptionsverhalten in Ti-Aluminiden wurde von Ito et al. (2001) untersucht. Pieron et al. (1998) untersuchten die Auswirkung von Wasserstoff auf das Gefüge verschiedener Titanaluminide durch TEM-Untersuchungen. Im Gegensatz zur Bildung von Hydriden stellten sie in Gegenwart von Wasserstoff die Bildung einer orthorhombischen Ti-Phase fest, die sich nach Desorption des Wasserstoffs und einer kurzen Auslagerung wieder auflöste. In Arbeiten an anderen TiAl-Legierungen wurde dagegen lediglich die Bildung verschiedener Hydride durch Wasserstoffbeladung beobachtet (Zhang et al., 2003).

Aus den oben angeführten Untersuchungen geht hervor, dass die Phasenverteilung in den meisten Arbeiten nur dahingehend berücksichtigt wurde, dass sie einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften des Metall-Wasserstoffsystems hat. Die Auswirkungen von Wasserstoff auf das Phasengleichgewicht wurden dagegen vergleichsweise selten untersucht. Gerade in Titanlegierungen, in denen durch das Auftreten der α - und β -Phase sowie verschiedener intermetallischer Phasen eine sehr variable Gefügeeinstellung möglich ist, sind Gefügeänderungen zu erwarten.

2.6 Titan und Titanlegierungen

Elementares Titan tritt in zwei Gittermodifikationen auf. Bei Raumtemperatur liegt es in einer hexagonal dicht gepackten Gitterstruktur vor (α -Phase) und wandelt sich bei 882 °C in die kubisch raumzentrierte Hochtemperaturmodifikation um, die als β -Phase bezeichnet wird. Durch den Zusatz von Legierungselementen kann der stabile Temperaturbereich einer der beiden Phasen auf Kosten der anderen vergrößert werden. Durch die Kombination beider Phasen ist eine sehr große Bandbreite an Eigenschaften in Titanlegierungen einstellbar. Die Legierungselemente Al, O, N und C stabilisieren die α -Phase. Durch Zugabe der Legierungselemente V, Nb, Ta, Mo wird die β -Phase im gesamten Konzentrationsbereich der Legierungselemente stabilisiert. β -eutektoide Legierungsele-

mente wie Cr, Fe, Ni, Co oder H führen neben der β -Stabilisierung bei höheren Gehalten zur Ausbildung intermetallischer Phasen mit Titan. Eine geringe Zugabe von β -stabilisierenden Elementen zu reinem Titan erzeugt beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein Gefüge aus α - und β -Phase. Bei höheren Gehalten an β -stabilisierenden Elementen bleibt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Hochtemperaturphase vollständig erhalten. Viele dieser β -Ti-Legierungen sind ausscheidungshärtbar, weil die β -Phase bei Raumtemperatur nur metastabil ist (Sibum, 2003; Peters et al., 1998b).

2.6.1 Bisherige Ergebnisse zum Verhalten von Wasserstoff in Titanlegierungen

Die Eigenschaften von Wasserstoff in den beiden Titanphasen unterscheiden sich stark. Nach dem Phasendiagramm zeigt α -Ti eine Löslichkeitsgrenze von einigen hundertstel H/M, so dass es schon bei geringen Wasserstoffgehalten zur Bildung von Hydriden kommt. In der β -Phase tritt die Bildung von Hydriden erst ab Gehalten von ca. 0,6 H/M auf (Massalski et al., 1996). Berechnungen des Phasendiagramms und von p-c-Isothermen erfolgten durch Wang (1996) und Königsberger et al. (2000). Die Aktivierungsenergie zur Diffusion ist in der hexagonalen α -Phase mit $51,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ doppelt so hoch wie in der kubischen β -Phase mit $27,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Wasilewski und Kehl, 1954). Die Lösungsenthalpien ΔH_s^0 bei der Modifikation sind mit -53 kJ mol^{-1} für α -Ti und -60 kJ mol^{-1} für β -Ti ähnlich (Wenzl, 1982).

Die Auswirkung der sekundären Legierungselemente Nb und Mo auf die Löslichkeit in Ti wurde durch Messungen der Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung ΔH_s^0 bestimmt (Jones et al., 1961). Mit steigender Konzentration der Legierungselemente nahm ΔH_s^0 zu. Bei der Berechnung der Legierungskonzentration nach der durchschnittlichen Elektronenzahl pro Atom (Ti: 4, Nb: 5, Mo: 6) ließen sich die Enthalpiewerte für beide Legierungselemente durch eine gemeinsame Kurve darstellen. In einer Untersuchung mehrerer Ti-Mo Proben bildet sich mit zunehmendem Mo-Gehalt zunächst ein Minimum von ΔH_s^0 aus (Lynch und Tanaka, 1981). Anschließend nimmt ΔH_s^0 in Übereinstimmung der Ergebnisse von Jones et al. (1961) wieder zu.

Itoh et al. (2002) untersuchten den Einfluss des Gefüges auf die Wasserstoffaufnahme in einphasigen β -Ti-Legierungen des Systems Ti-V-Cr. Durch unterschiedliche Schmelzverfahren und Wärmebehandlungen wurden verschiedene dendritische und globulare Gefüge einer Legierung erzeugt. Messungen der Wasserstoffaufnahme bei niedriger Temperatur ergaben einen starken Einfluss des Gefüges auf die p-c-Isothermen.

Die Diffusion von Wasserstoff in der binären β -Ti-Legierung $\text{Ti}_{50}\text{Nb}_{50}$ (Ti-66 Gew% Nb) zwischen $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde für zwei verschiedene Wasser-

stoffgehalte durch Messungen des Gorsky-Effektes untersucht (Sato et al., 1989). Der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigender Wasserstoffkonzentration ab. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 gezeigt. Weitere Messungen des Diffusionskoeffizienten in anderen binären Titanlegierungen existieren nur bei Temperaturen um 100 K für das System Ti-V (Kato et al., 1988). Da in raumzentrierten Metallen bei niedrigen Temperaturen der Einfluss von Tunneleffekten bei der Diffusion ansteigt und die Aktivierungsenergie dementsprechend abnimmt, sind Daten beider Temperaturbereiche nicht vergleichbar.

Das Verhalten von Wasserstoff in technischen Titanlegierungen wurde vor allem wegen dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Lederich et al. (1993) untersuchten die Auswirkung von Wasserstoff auf die Mikrostruktur in den ausscheidungshärtbaren β -Legierungen 15-3 und 21S bei Temperaturen um 600 °C. In diesem Temperaturbereich lösen sich zuvor gebildete α -Ausscheidungen durch die Absorption von Wasserstoff auf, da dieser als Stabilisator der β -Phase wirkt. Durch Messungen des Gitterparameters beider Phasen bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen wurde festgestellt, dass die Lösung von Wasserstoff ausschließlich in der β -Phase erfolgt.

Die Absorptionsrate und die Wasserstoffaufnahme bei verschiedenen Drücken und Temperaturen in den Ti-Legierungen β -21S und 10-2-3 wurde durch Thermogravimetrie bestimmt (Christ et al., 1999). Ein höherer Anteil an β -stabilisierenden Elementen ergab keine Erhöhung der Wasserstoffaufnahme. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus den gemessenen Absorptionsraten war nur eingeschränkt möglich, da erst bei Temperaturen ab 1000 °C der Einfluss der Oxidschicht auf die Absorptionsrate in den Proben aus 10-2-3 verloren ging. In der Legierung 21S wurde die Absorption bei 1100 °C immer noch durch die Oxidschicht beeinflusst. Änderungen der Phasenverteilung durch Wasserstoff wurden in diesen Legierungen nicht bestimmt.

In der ausscheidungshärtbaren β -Legierung 38-6-44 wurden Messungen der Wasserstoffaufnahme zwischen 482 °C und 650 °C nach einer Alterung bei 482 °C durchgeführt (Christ et al., 1998). In Gefügeanalysen vor und nach der Absorption ergab sich eine Abnahme des Volumenanteils der α -Phase mit zunehmender Wasserstoffkonzentration. Bei Wasserstoffpartialdrücken über 40 mbar kam es bei 482 °C zur Bildung von Hydriden.

Tabelle 2.3: Diffusionsparameter von Wasserstoff in Ti-66 Nb nach Sato et al. (1989)

c(H)/ H/M	D ₀ / cm ² /s	E _A / kJ/mol
0,07	6,9 · 10 ⁻⁴	16,4
0,2	1,1 · 10 ⁻³	18,3

In mehreren technischen Ti-Legierungen (10-2-3, 21S, Alloy C) wurde mit zunehmendem Anteil an β -stabilisierenden Elementen ein höherer Diffusionskoeffizient gemessen (Prüßner et al., 2002). In allen Legierungen zeigte sich ein Arrheniusverhalten mit der Temperatur. Die Messung des Diffusionskoeffizienten erfolgte durch die Auswertung von Konzentrationsprofilen mit Proben-schnitten. Die Auslagerung zur Erzeugung der Konzentrationsprofile erfolgte zwischen 150 °C und 500 °C. Durch unterschiedliche Wärmebehandlungen vor den Diffusionsmessungen wurde in der near- β -Legierung 10-2-3 ein deutlicher Einfluss der α/β -Phasenverteilung auf den Diffusionskoeffizienten gefunden. Ob sich die durch die Wärmebehandlung eingestellte Phasenverteilung während der Diffusionsauslagerung ändert, wurde nicht untersucht.

In anderen Diffusionsmessungen der eben angeführten Legierungen sowie einer near- α -Legierung wurde aus den symmetrischen Konzentrationsprofilen gefolgert, dass die Wasserstoffkonzentration keinen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten hat (Christ et al., 2000). Eine systematischere Untersuchung dieses Sachverhalts erfolgte nicht. Die Änderung des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen α/β -Phasenanteilen wurde näherungsweise damit begründet, dass die Diffusion nahezu ausschließlich in der β -Phase erfolgt und mit zunehmendem α -Anteil ein reduziertes Volumen für die Diffusion zur Verfügung steht (vgl. Pound, 1994, 1997). In der Legierung 10-2-3 wurde im Anlieferungszustand sowie nach einer Überalterung das gleiche Gefüge festgestellt, aber unterschiedliche Aktivierungsenergien der Diffusion gemessen (16,7 bzw. 25,7 kJ mol⁻¹). Die niedrigere Aktivierungsenergie im angelieferten Zustand wurde durch die höhere Versetzungsdichte begründet, da die Diffusion entlang von Versetzungslinien beschleunigt sei (Christ et al., 2000). Ein erhöhter Diffusionskoeffizient in versetzungsreichen Materialien durch bevorzugte Diffusionspfade widerspricht den Ergebnissen von Kirchheim (1988). Die Komplexität der hochkomponentigen technischen Legierungen in den Experimenten von Christ et al. (2000) erschwert eine detaillierte Untersuchung des Versetzungseinflusses, da außer dem Abbau von Versetzungen noch diffusionsbedingte Materialveränderungen während der Wärmebehandlungen auftreten können.

Im Vergleich zum Gefügeeinfluss auf den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Titanlegierungen wurde der Gefügeeinfluss auf die Wasserstoffaufnahme in technischen Titanlegierungen bisher nicht untersucht. Um die Auflösung einzelner Phasen durch den eingelagerten Wasserstoff, wie in den Experimenten von Lederich et al. (1993), zu vermeiden, sollten Messungen der Wasserstoffaufnahme bei Temperaturen erfolgen, in denen der Gefügezustand der Legierungen eingefroren bleibt.

2.7 Zusammenfassung und Fragestellung

In technischen Titanlegierungen wurde bisher vor allem die Diffusion von Wasserstoff untersucht. Dabei wurde auch der Einfluss der α/β -Phasenverteilung auf die Diffusion berücksichtigt. Der Einfluss der Phasenverteilung auf die Wasserstoffaufnahme in technischen Titanlegierungen wurde bisher nicht bestimmt. Um Änderungen der Phasenverteilung durch Wasserstoff auszuschließen, müssten diese Experimente bei Temperaturen erfolgen, bei denen die Kinetik der α/β -Phasenumwandlungen gehemmt ist. In dieser Arbeit erfolgen diese Untersuchungen am Beispiel der ausscheidungshärtbaren β -Titanlegierung 15-3. Im Anschluss an eine Lösungsglühung werden je nach Auslagerungszeit unterschiedliche Volumenanteile der α -Phase ausgeschieden. Durch eine Beschichtung der Proben mit Palladium kann die Absorption von Wasserstoff auch bei Temperaturen erfolgen, bei denen sich das α/β -Gefüge nicht ändert.

Im Rahmen der Untersuchung von β -Ti-Legierungen für Speichermaterialien wurde der Einfluss intermetallischer Phasen auf das Absorptionsverhalten bestimmt. Änderungen der Phasenverteilung durch gelösten Wasserstoff wurden, abgesehen vom α/β -Gefüge, bisher nicht betrachtet. Um diesen Sachverhalt in dieser Arbeit zu untersuchen, werden durch Zugabe ternärer Legierungselemente zu einer binären β -Titanlegierung aus Ti und Nb zusätzliche Phasen erzeugt und die Phasenverteilung bei steigenden Wasserstoffgehalten untersucht. Außerdem wird die Wasserstoffaufnahme der Legierungen anhand von p-c-Isothermen bestimmt.

Der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Diffusion wurde in reinen Metallen wie V, Nb, Ta und Pd eingehend untersucht. Detaillierte Untersuchungen in Legierungen existieren nur für die Systeme Nb-V und Nb-Ta für Wasserstoffgehalte bis 0,1 H/M (Peterson und Herro, 1986; Peterson und Jensen, 1980). In der Legierung Ti-66 Gew% Nb wurden nur Proben mit zwei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen untersucht, wobei unterschiedliche Diffusionsparameter gemessen wurden (s. Tabelle 2.3). In höherkomponentigen Titanlegierungen wurde aus der Betrachtung von Diffusionsprofilen geschlossen, dass der Wasserstoffgehalt keinen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten hat (Christ et al., 2000). Eine detailliertere Untersuchung des Diffusionskoeffizienten bis zu höheren Wasserstoffgehalten als 0,1 H/M in konzentrierten Legierungen existiert bisher nicht. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wird der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in der binären Legierung Ti-45 Gew% Nb für verschiedene Wasserstoffgehalte und Temperaturen gemessen.

3 Experimentelle Durchführung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen der Wasserstoffaufnahme in der ausscheidungshärtbaren β -Titanlegierung Ti 15-3 (Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn, Konzentrationsangaben in Gewichtsprozent) bei verschiedenen α - β -Anteilen durchgeführt, um den Einfluss der Phasenverteilung auf die Wasserstoffaufnahme zu untersuchen. In der binären Legierung Ti-45Nb sowie den ternären Legierungen Ti-45Nb-4Al, Ti-45Nb-4Ni und Ti-45Nb-4Cr wurde der Einfluss von Wasserstoff auf die Phasenverteilung und die Wasserstoffaufnahme der Legierungen untersucht.

An der binären Legierung Ti-45Nb wurde zusätzlich der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff durch die Methode der anelastischen Relaxation bestimmt. Außerdem wurden die Phasenumwandlungen der α - und β -Modifikation in dieser Legierung durch thermische Analyse, Härtemessungen und Transmissions-elektronenmikroskopie untersucht.

3.1 Legierungsherstellung

Die Titanlegierung Ti 15-3 stammte von Kobe Steel, Japan und lag in Form eines Bleches von 1 mm Dicke vor. Die Legierung Ti-45Nb wurde von Wah Chang Co., Albany, USA bezogen und lag sowohl in Form eines extrudierten Stabes von 30 mm Durchmesser als auch als Platte mit einer Dicke von 3 mm vor. Die drei ternären Legierungen waren nicht kommerziell erhältlich und wurden deshalb unter Schutzgasatmosphäre in einem Lichtbogenofen erschmolzen. Als Tiegelmaterial diente eine wassergekühlte Kupferplatte, mit der Legierungsknöpfe mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 15 mm hergestellt wurden. Um eine homogene Verteilung der Legierungselemente zu erreichen, wurden die Knöpfe mehrfach gedreht und umgeschmolzen. Die Zusammensetzung der Ti-Nb-Legierungen wurde zusätzlich durch Röntgenspektroanalyse an einem Rasterelektronenmikroskop mit angeschlossener EDX-Einheit (Zeiss 962 mit EDS Tracor) überprüft. Die Legierungszusammensetzung der Platte aus Ti-45Nb wurde außerdem in einer Analyse des Herstellers ermittelt.

3.2 Messungen der Wasserstoffaufnahme

Zur Bestimmung der Wasserstoffaufnahme stand eine vor kurzem aufgebaute Sieverts-Apparatur zur Verfügung (Thull, 1998). Eine schematische Darstellung der Anlage ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Anlage ist aus zwei Kammern aufgebaut, die gemeinsam über einen Pumpstand aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum TSH 060) bis zu einem Druck von 10^{-7} mbar evakuiert werden können. Die Probenkammer besteht aus einem Quarzglasrohr, das durch einen rollbar gelagerten Rohrofen mit integrierter Steuerung (Carbolite MTF 12/38/250, Eurotherm 2416) beheizt werden kann. Mit diesem Ofen kann die Temperatur an der Regelstelle in der Probenkammer mit einer Genauigkeit von ± 1 K geregelt werden. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten ist ein Ende des Rohrofens durch zwei Edelstahlplatten verschlossen. Da die Temperatur im Ofen zum offenen Rohrende hin abnimmt, wurde die im Innern des Ofens in Probennähe herrschende Temperatur zusätzlich mit einem Ni-CrNi-Mantelthermoelement bestimmt. Die Referenzkammer besteht aus einem Edelstahlbehälter, der keinen Wasserstoff aufnimmt und kann mit Wasserstoffdrücken zwischen 0,01 mbar und 10 bar beladen werden. An die Referenzkammer sind eine Zuleitung für Wasserstoff sowie vier Druckaufnehmer für Druckbereiche bis 10 und 100 mbar sowie 1 und 10 bar angebracht. Der gemessene Druck wird über ein Druckmessgerät (MKS PR-2000) an ein Multimeter (Prema 6000) ausgegeben und durch eine Schnittstellenkarte an einen Rechner weitergeleitet, mit dem die Druck- und Temperaturdaten aufgezeichnet werden können.

Nach dem Einbau der Probe in die Probenkammer werden beide Kammern evakuiert und die Probenkammer auf die gewünschte Absorptionstemperatur geheizt. Vor der Beladung wird die Verbindung zwischen Proben- und Referenzkammer geschlossen und die Referenzkammer bis zu einem bestimmten Druck

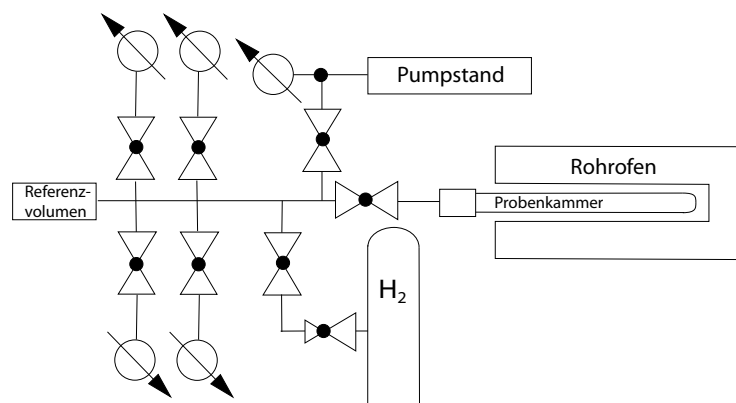


Abbildung 3.1: Schema der Sieverts-Apparatur.

mit Wasserstoff gefüllt. Beim Öffnen der Verbindung zur Probenkammer findet zunächst ein rascher Druckverlust durch die Expansion des Gases statt. Durch die Absorption in der Probe findet dann eine weitere Abnahme des Druckes mit der Zeit statt, bis sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hat, der von der in der Probe gelösten Wasserstoffmenge abhängt. Für die Bestimmung kompletter p-c-Isothermen wurden mehrere Absorptionsschritte hintereinander durchgeführt, um den Wasserstoffgehalt der Proben in einem Druckbereich von 10^{-2} mbar bis 3 bar zu bestimmen. Höhere Drücke wurden nicht eingestellt, um einen Bruch des Glasrohrs auszuschließen.

3.2.1 Kalibration der Probenkammertemperatur

Zum Beheizen der Probe wird der bewegliche Rohrofen über das Quarzglasrohr gefahren. Das Glasrohr wird aber nicht vollständig vom Rohrofen umschlossen, da der Übergang vom Glasrohr auf den Metallflansch sehr wärmeempfindlich ist. Für die Temperatur der Probe im Innern des Ofens wird die mit dem Thermoelement gemessene Temperatur angenommen. Für die Berechnung der Gasmenge ist aber die mittlere Temperatur T_{PK} in der Probenkammer relevant, die niedriger als die Probentemperatur ist. Die Probenkammertemperaturen wurden mit Kalibrationsmessungen durch Gasexpansion bestimmt. Zunächst wurde eine feste Position des Rohrofens festgelegt und markiert. Die leere Probenkammer wurde dann auf Ofentemperaturen zwischen 30 °C und 700 °C geheizt. Vor jeder Kalibrationsmessung wurde das System evakuiert und die Referenzkammer mit Wasserstoff gefüllt. Dann wurde die Verbindung zur Probenkammer geöffnet und das Gas konnte in die Probenkammer expandieren. Aus dem idealen Gasgesetz lässt sich dann die mittlere Temperatur der Probenkammer T_{PK} berechnen, wobei die Gasmenge n konstant bleibt, da keine Absorption stattfindet:

$$n = \frac{p_1 \cdot V_{RK}}{R \cdot T_{RK}} = \frac{p_2 \cdot V_{RK}}{R \cdot T_{RK}} + \frac{p_2 \cdot V_{PK}}{R \cdot T_{PK}}. \quad (3.1)$$

Die Indizes RK und PK bezeichnen die Volumina und Temperaturen in der Referenzkammer RK und in der Probenkammer PK . Beide Größen bleiben während des Experiments konstant. p_1 und p_2 kennzeichnen den Druck zum Zeitpunkt 1 vor Öffnen der Verbindung zur Probenkammer und zum Zeitpunkt 2 nach Öffnen der Verbindung zur Probenkammer. Die Volumina der Referenzkammer und der zugehörigen Anlagenteile wurden bei der Konstruktion der Anlage bestimmt. Das Volumen der verwendeten Glasrohre wurde durch Gasexpansion bei Raumtemperatur ermittelt. Aus obiger Gleichung ergibt sich durch Auflösen und Kürzen die Temperatur der Probenkammer zu:

$$T_{PK} = \frac{p_2 \cdot T_{RK} \cdot V_{PK}}{(p_1 - p_2) \cdot V_{RK}}. \quad (3.2)$$

Die Temperatur der Probenkammer wurde bei jeder eingestellten Ofentemperatur aus zwanzig einzelnen Expansionsmessungen für Drücke zwischen 0,2 mbar und 1 bar berechnet. Aus den zwanzig berechneten Probenkammertemperaturen wurde der Mittelwert gebildet. Die Werte sind in Tabelle 3.1 angegeben. Als Fehler ist die doppelte Standardabweichung der Messwerte angegeben.

3.2.2 Probenvorbereitung

Die Proben auf der Basis von Ti-Nb für die Messungen der Wasserstoffaufnahme wurden aus den Legierungsscheiben der ternären Legierungen und aus dem Stab der binären Legierung mit einer Trennscheibe herausgetrennt. Aus den entstandenen Scheiben mit einer Dicke kleiner als 1 mm wurden rechteckige Proben von ca. 2 x 1 cm gesägt. Die Proben der Ti 15-3 Legierung hatten bereits eine Dicke von 1 mm und wurden direkt aus dem Blech gesägt. Die Oberfläche wurde mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 2400 geschliffen. Anschließend wurden die Proben mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und gewogen. Die Dicke der Proben wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen. Um in den Messungen der Wasserstoffaufnahme eine schnelle Absorption von Wasserstoff zu gewährleisten, wurden die zuvor im Ultraschallbad gereinigten Proben beidseitig mit Palladium beschichtet. Die Beschichtung der Proben erfolgte in einer Sputteranlage bei einem Sputterstrom von 40 mA über einen Zeitraum von 300 s. Aus einer vorher durchgeführten gravimetrischen Kalibrationsmessung mit denselben Beschichtungsparametern ergab sich in dieser Zeit eine Schichtdicke von 250 nm.

3.2.3 Einfluss der Phasenverteilung auf die Wasserstoffaufnahme der Legierung Ti 15-3

Die Titanlegierung Ti 15-3 ist eine metastabile β -Titanlegierung. Im Anschluss an eine Lösungsglühung bei 790 °C können durch eine Auslagerung bei 480 °C je nach Auslagerungszeit verschiedene Volumenanteile von Ausscheidungen der α -Phase erzeugt werden. Um den Einfluss der Phasenverteilung auf die Wasserstoffaufnahme zu untersuchen, wurden zunächst zwei Proben für 30 min lösungsgeglüht und eine von beiden im Anschluss für 16 h bei 480 °C ausgelagert.

Tabelle 3.1: Kalibration der Temperatur T_{PK} der Probenkammer.

Ofentemperatur / °C	30	100	200	300	400	500	600	700
korrig. Temperatur / °C	27,3	41,9	56,2	68,6	80,3	89,2	97,6	105,6
Fehler / %	0,90	1,52	1,46	0,98	1,86	1,31	1,29	2,05

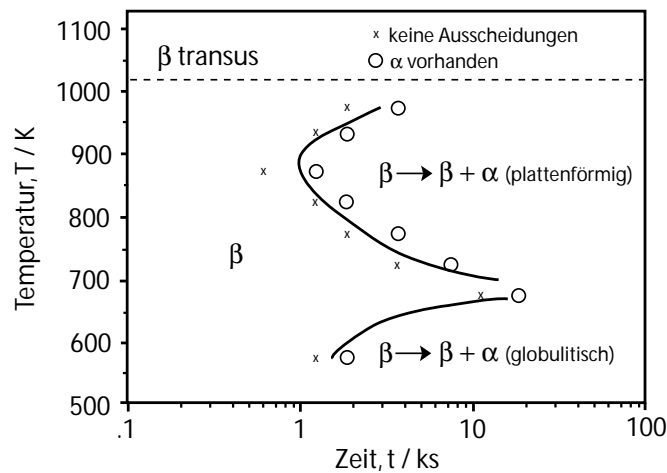


Abbildung 3.2: Temperatur-Zeit-Ausscheidungsdiagramm für Ti 15-3 nach Furuhrura et al. (2001).

In Abbildung 3.2 ist das Ausscheidungsverhalten der Legierung dargestellt. Die beiden Kurven kennzeichnen zwei unterschiedlich auftretende Morphologien der α -Ausscheidungen. Bei Temperaturen über 400 °C treten plattenförmige, bei niedrigeren Temperaturen globulitische Ausscheidungen auf. Die globulitischen Ausscheidungen bilden sich innerhalb einer Stunde bei einer Temperatur von 300 °C. Soll die Wasserstoffaufnahme der Legierung bei unterschiedlichen α/β -Phasenverteilungen bestimmt werden, so müssen die Absorptionsexperimente bei Temperaturen erfolgen, bei denen der Gefügestand der Legierung eingefroren ist. Nach Abbildung 3.2 setzt bei 300 °C die Ausscheidungsbildung ein. Es wird davon ausgegangen, dass der Gefügestand über die Dauer des Experiments stabil bleibt, wenn die Absorptionmessungen unter 200 °C stattfinden.

Zunächst wurden palladiumbeschichtete Proben der Legierung auf ihre Absorptionskinetik bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei sollte überprüft werden, ob unter 200 °C eine ausreichend schnelle Absorption zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes erfolgt. Für diese Experimente wurden rechteckige Proben der Kantenlängen 2×1 cm aus dem 1 mm dicken Blechmaterial geschnitten.

Um die Wasserstoffabsorption zu beschleunigen, wurde zusätzlich versucht, vor der Palladiumbeschichtung die Oxidschicht der Proben durch Plasmaätzen zu entfernen. Der Ätzvorgang erfolgte in der Sputteranlage bei einem Sputterstrom von 10 mA über einen Zeitraum von 300 s. Zwischen dem Ätz- und Sputtervorgang wurden die Proben nicht aus der Argonatmosphäre des Systems entfernt.

3.2.4 Einfluss ternärer Legierungselemente und wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen im System Ti-Nb

Absorptionsexperimente ohne Palladiumbeschichtung

Bei den beschichteten Proben besteht die Möglichkeit der Desorption des gelösten Wasserstoffs an die Umgebung. Um für spätere Untersuchungen der beladenen Proben an Luftatmosphäre den Verbleib des Wasserstoffs in der Probe sicherzustellen, ist ein Verzicht auf die Palladiumbeschichtung vorteilhaft. Deshalb wurde versucht, die unvermeidliche Oxidschicht der Proben, die für die langsame Absorption verantwortlich ist, durch eine Wasserstoffbeladung bei Temperaturen über 600 °C zu entfernen. Nach der Desorption des gelösten Wasserstoffs sollte unter Beibehaltung der Vakuumbedingungen mit der oxidfreien Oberfläche anschließend auch eine Absorption bei niedrigeren Temperaturen möglich sein. Dieser Versuch wurde mit einer Probe aus Ti-45Nb durchgeführt. Eine Probe wurde zunächst bei Raumtemperatur bis 10^{-7} mbar evakuiert, anschließend auf 700 °C geheizt und bei dieser Temperatur ein Absorptions-/Desorptionszyklus durchgeführt. Danach erfolgte ein Absorptionsexperiment bei 500 °C.

Wasserstoffaufnahme und wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen

Die Messungen der Wasserstoffaufnahme in den Legierungen Ti-45Nb, Ti-45Nb-4Al, Ti-45Nb-4Ni und Ti-45Nb-4Cr erfolgten bei Temperaturen von 400, 500 und 600 °C. Die Proben wurden zunächst in der Beladungsanlage bei einer Temperatur von 600 °C über einen Zeitraum von 24 h unter Vakuumbedingungen geglüht, um eventuell vorhandene Mikroseigerungen zu entfernen. Danach wurde auf die entsprechende Absorptionstemperatur abgekühlt. Vor und nach der Glühung wurden die Legierungen durch Röntgenbeugung auf ihre Phasenbestandteile untersucht. Die Beugungsmessungen erfolgten in Reflexion an einem Siemens D500 Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie. Es wurde Cu-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5418 Å verwendet.

Die Auswirkungen der Wasserstoffbeladung auf die Phasenverteilung wurde ebenfalls durch Röntgenbeugung untersucht. Alle Probenmaterialien wurden bei einer Absorptionstemperatur von 400 °C in drei Zuständen untersucht: vor der Wasserstoffbeladung, bei einem Wasserstoffgehalt von 0,45 H/M (Verhältnis von Wasserstoffatomen zu Metallatomen) und bei der maximalen Beladung mit einem Wasserstoffdruck von 3 bar. Zur Beugungsmessung wurden die wasserstoffbeladenen Proben möglichst schnell aus der Probenkammer entfernt. Damit bei der Röntgenbeugung bei allen Winkeln eine ausreichende Anzahl an Kristalliten die Beugungsbedingung erfüllen kann, ist die Verwendung pulverförmiger Proben sinnvoll. Eine Pulverisierung des Materials hätte aber zum Verlust von

Wasserstoff durch die frisch erzeugten Oberflächen führen können. Um zu gewährleisten, dass in der nicht pulverisierten Probe trotzdem bei allen Winkeln eine ausreichende Anzahl an Kristalliten die Beugungsbedingung erfüllen kann, wurde die Probe auf einem rotierenden Probenhalter befestigt.

Das Gefüge der verwendeten Legierungen wurde vor und nach der Wasserstoffbeladung metallographisch im Lichtmikroskop und teilweise im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Proben wurden hierzu zunächst warm eingebettet, mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 4000 geschliffen und anschließend mit Diamantpaste bis zu einer Körnung von 1 μm poliert. Die Schiffe der unbeladenen Proben wurden in Kroll-Lösung geätzt. Zum Sichtbarmachen von Hydriden in den beladenen Proben erfolgte die Ätzung in einer Lösung aus 30 ml Milchsäure (90 %), 30 ml Salpetersäure (65 %) und 1 ml Flußsäure (40 %).

3.3 Anelastische Relaxation

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff mit Hilfe des Gorsky-Effektes wurden rechteckige Proben verwendet. Hierzu wurden Teile der 3 mm dicken Platte aus Ti-45Nb auf eine Dicke von 0,5 mm und 0,7 mm abgefräst und aus diesen Stücken 5 mm breite und 50 mm lange Streifen gefertigt.

3.3.1 Beladung der Proben

Die Wasserstoffbeladung erfolgte mit der Anlage, die auch für die Absorptionsmessungen verwendet wurde. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sollte für verschiedene Wasserstoffgehalte erfolgen. Mit Kenntnis der in den Absorptionsversuchen für diese Legierung bestimmten p-c-Isotherme konnte der zu einem gewünschten Wasserstoffgehalt korrespondierende Wasserstoffdruck ermittelt werden. Aus der Temperatur der beiden Kammern, den Kammervolumina und der durch Wiegen bestimmten Probenmenge wurde dann der notwendige Beladungsdruck der Referenzkammer berechnet. Damit die Proben nach der Beladung keinen Wasserstoff an die Umgebung verlieren, wurde auf das Aufbringen einer Palladiumschicht vor der Beladung verzichtet. Deshalb mussten zur Beladung dieser Proben Temperaturen verwendet werden, bei denen die Oxidschicht der Proben keine hemmende Wirkung auf die Absorption hat und die Oberfläche auch ohne eine Pd-Beschichtung durchlässig für Wasserstoff wird. Hierzu sind nach Yen (1999) Temperaturen von über 600 °C für Titan nötig. Die Beladungen wurden bei 700 °C durchgeführt.

Nach der Absorption wurden die Proben gewogen, um den Wasserstoffgehalt gravimetrisch zu bestimmen. Die Empfindlichkeit der Waage (Mettler AE 163) betrug 10 μg . Es wurden 0,5 mm dicke Proben mit Wasserstoffgehalten von 0,005, 0,03, 0,05, 0,1, 0,35 und 0,45 H/M erzeugt. Eine 0,7 mm dicke Probe wurde

ebenfalls mit 0,1 H/M Wasserstoff beladen, um Einflüsse der Probengeometrie auf den Diffusionskoeffizienten auszuschließen. Zur Bestimmung des Gitterparameters der mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten beladenen Proben wurden Röntgenbeugungsmessungen am Siemens D500 Pulverdiffraktometer angefertigt. Eine genaue Bestimmung der Beugungswinkel erfolgte durch Mitmessen eines Siliziumstandards.

3.3.2 Relaxationsmessung

Eine schematische Zeichnung der Anlage zur Messung der anelastischen Relaxation ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Die streifenförmigen Proben werden an einem Ende eingespannt. Am freien Ende der Probe werden zwei Dauermagneten beidseitig befestigt. Die Auslenkung der einseitig eingespannten Probe erfolgt mit einem schaltbaren Elektromagneten mit frei regelbarer Stromstärke. Die resultierenden Auslenkungen der Probe werden kapazitativ gemessen. Eine Elektrode zur Kapazitätsmessung befindet sich neben der Probe, wobei die Probe als zweite Elektrode dient. Die Kapazität in Ruhestellung wird durch Abgleichen einer Kapazitätsmessbrücke (General Radio 1615-A Capacitance Bridge) bestimmt. Die Brückenspannung der Messbrücke wird über einen Lock-In-Verstärker (ITHACO Dynatrac 393) an ein Multimeter (Prema 5000) ausgegeben, welches über eine Schnittstellenkarte an einen Rechner zur Datenaufzeichnung angeschlossen ist. Beim Auslenken der Probe verändert sich die Kapazität und das Multimeter zeigt eine der Auslenkung proportionale Spannung an. Um die Probe herum sind drei plattenförmige Widerstandsheizungen ange-

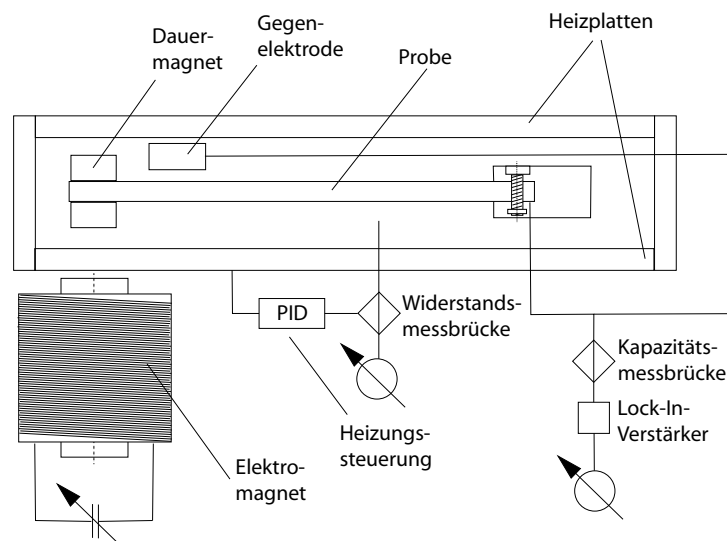


Abbildung 3.3: Schema der Anlage zur Messung der anelastischen Relaxation.

bracht, mit denen Temperaturen bis zu 350 °C eingestellt werden können. Die Temperatur in Probennähe wird nach der Vierpunktmethode mit einem Pt100-Widerstandsthermometer und einer Widerstandsmessbrücke (Automatic System Laboratories Resistance Bridge F16) bestimmt. Die Temperatur wird auf einem Multimeter (Prema 6001) ausgegeben und ist ebenfalls über die Schnittstellenkarte mit dem Rechner verbunden. Die Steuerung der Ofentemperatur erfolgt mit einem manuell einstellbaren PID-Regler (Automatic System Laboratories Precision Temperature Controller 300) über die gemessene Temperatur des Widerstandsthermometers. Die Heizplatten sind nach außen mit Metallplatten abgeschirmt, um die restlichen Anlagenkomponenten zu schützen. Zur Vermeidung von Abwärmeverlusten und Oxidation der Probe bei hohen Temperaturen ist die Messapparatur in eine Vakuumkammer eingebaut. Mit einem Pumpstand aus einer Turbomolekular- und einer Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum TSH 071) wird ein Druck von 10^{-4} mbar während der Messung erreicht. Da die Messung der Probenauslenkung sehr empfindlich auf Erschütterungen reagiert, steht der Vakuumbehälter mit elastischen Gummifüßen auf einer Kunststoffplatte, die auf einem Sandbad liegt. Die elektrischen Leitungen der Kapazitätsmessung in der Anlage sind zur Fixierung durch Metallrohre geführt. Mit diesem Aufwand wurden das Rauschen und die Störungen des Messsignals durch Erschütterungen reduziert und eine Auflösung im Bereich von 10^{-5} erreicht.

Beim Einbau der Proben wurde ein Abstand zur Gegenelektrode von ca. 100 μm eingestellt, was einer Kapazität von ca. 2 pF entspricht. Die Messbrücke hat eine Genauigkeit von 10^{-5} pF. Der Spulenstrom des Elektromagneten wurde einheitlich auf 300 mA eingestellt, wodurch sich eine Auslenkung Δx der Proben von ca. 10 μm ergab. Nach der Beziehung

$$\varepsilon = 3/2 \cdot d \cdot \Delta x / l^2 \quad (3.3)$$

ergibt sich hieraus bei einer Probe der freien Länge $l=45$ mm und einer Dicke $d=0,5$ mm eine Dehnung von $4 \cdot 10^{-6}$. Bei der Auslenkung muss beachtet werden, dass die aufgebrachte Dehnung rein elastisch ist, d.h. die Streckgrenze des Materials nicht überschritten wird. Die Ti-45Nb Legierung hat laut Hersteller einen E-Modul von 62 GPa und eine Streckgrenze von 480 MPa. Dadurch ergibt sich eine maximale elastische Dehnung von 0,77%. Die im Versuch auftretenden Dehnungen lagen also deutlich unter der Fließgrenze des Materials. Eine plastische Verformung im Material wird deshalb ausgeschlossen. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur sowie bei vier höheren Temperaturen bis maximal 300 °C gemessen. Da mit steigender Temperatur die Gefahr des Wasserstoffverlustes durch die zunehmende Durchlässigkeit der Oberfläche steigt, wurden keine Messungen über 300 °C durchgeführt. Bei jeder Temperatur wurde der Phasenwinkel des Lock-In-Verstärkers auf eine möglichst hohe Empfindlichkeit

3 Experimentelle Durchführung

der Kapazität und eine möglichst geringe Empfindlichkeit des Verlustfaktors der Messbrücke optimiert.

Da Temperaturänderungen der Probe einen starken Einfluss auf das Messsignal haben, ist die Stabilität der eingestellten Temperatur sehr wichtig. In Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass eine Stabilität zwischen $\pm 0,1$ °C bei 50 °C bis zu $\pm 0,02$ °C bei 300 °C erreicht wurde. Die Parametereinstellung des PID-Reglers wurde bei allen Temperaturen auf gleichbleibenden Werten gehalten ($P=1,9$; $I=100$ s; $D=470$ s).

Vor jeder Messung wurde die Kapazitätsmessbrücke abgeglichen. Zu Beginn wurde die Vergleichskapazität der Messbrücke kurzzeitig um einen Wert ähnlich dem der Kapazitätsänderung bei der Auslenkung geändert und die daraus resultierende Spannungsänderung des Messsignals notiert. Dadurch kann später bei der Auslenkung der Probe die Spannungsänderung in eine relative Kapazitätsänderung umgerechnet werden, da diese Messgröße besser vergleichbar ist und aus ihr auch direkt die Auslenkung als Länge bzw. die Dehnung der Probe bestimmt werden kann. Zur Berücksichtigung und späteren Korrektur eines eventuellen Drifts der Messwerte mit der Zeit wurden vor der Auslenkung Messwerte über die Zeitspanne der späteren Auslenkung aufgezeichnet. Anschließend wurde die Probe durch Anschalten des Elektromagneten ausgelenkt und die Dehnungsänderung über das Zehnfache der abgeschätzten Relaxationszeit τ der Probe aufgezeichnet. Durch Ausschalten des Magneten wurde die Auslenkung dann wieder zurückgenommen und der umgekehrte anelastische Effekt für zehn Relaxationszeiten aufgezeichnet, bis die Probe in ihre Ausgangsposition zurückgekehrt war. Für jede Temperatur wurden vier Auslenkungen aufgezeichnet, so dass insgesamt acht einzelne Diffusionskoeffizienten pro Temperatur bestimmt werden konnten.

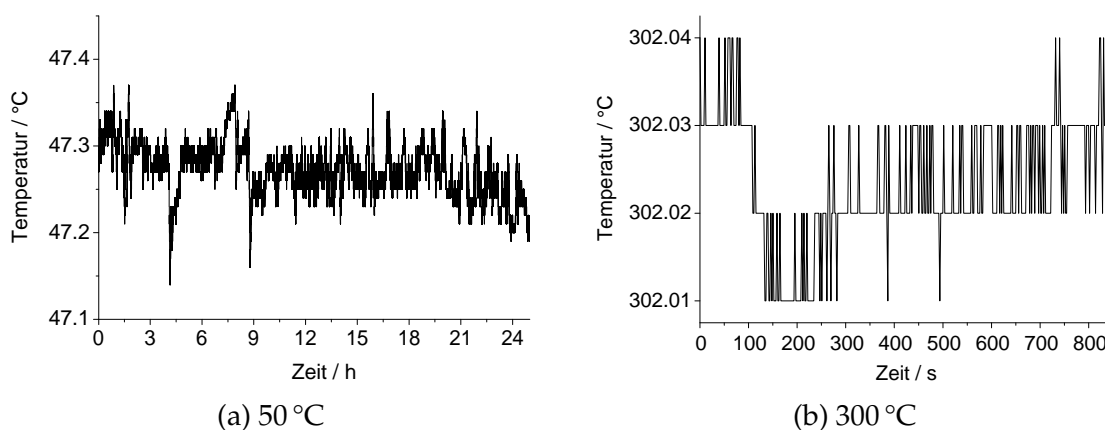


Abbildung 3.4: Stabilität der Temperaturregelung.

Das Verhältnis von anelastischer zu elastischer Dehnung, auch als Relaxationsstärke R_s bezeichnet, ist unabhängig von der Auslenkung der Probe, da sich die elastische und die anelastische Dehnung im gleichen Verhältnis ändern. Um dies zu überprüfen, wurde jede Probe zusätzlich zur Auslenkung mit 300 mA mit einem höheren und einem niedrigeren Spulenstrom ausgelenkt.

3.4 Phasenumwandlungen in Ti-45Nb

Nach dem binären Phasendiagramm liegt die Legierung Ti-45Nb bei Raumtemperatur im Zweiphasengebiet (Massalski et al., 1996). Aufgrund der langsamen Diffusion der Legierungsatome (Gibbs et al., 1963) im System Ti-Nb und von Keimbildungsschwierigkeiten bleibt die Hochtemperaturphase β ab Legierungskonzentrationen von 45 % Nb beim Abkühlen aus dem β -Phasengebiet an Luft metastabil erhalten (Moffat und Kattner, 1988). Durch anschließendes Auslagern im Zweiphasengebiet über mehrere Tage können dann Ausscheidungen der Gleichgewichtsphase erzeugt werden (Moffat und Larbalestier, 1988). Im Rahmen der Arbeit wurde der Einfluss des Wasserstoffgehalts der Proben auf die Bildung der Ausscheidungen untersucht. Hierzu wurden Proben unterschiedlicher Wasserstoffbeladung im ausgelagerten Zustand durch Differenz-Kalorimetrie untersucht, um die Auflösung der Ausscheidungen zu detektieren. Außerdem wurden im lösungsgeglühten, ausgelagerten und nachgeglühten Zustand Härtemessungen durchgeführt. Die Ausscheidungscharakterisierung erfolgte durch Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie.

3.4.1 Einfluss von Wasserstoff auf die Bildung und Auflösung von Ausscheidungen in Ti-45Nb

Aus der 3 mm dicken Platte wurden quaderförmige Proben mit den Abmessungen $2,5 \times 2,5 \times 3$ mm hergestellt. Die Proben wurden bei 800°C für 20 h im β -Phasengebiet im Vakuum lösungsgeglüht. Nach der Lösungsglühung wurden mehrere Proben mit Wasserstoffgehalten von 0,005 und 0,03 H/M beladen. Die Beladung erfolgte auf die gleiche Art wie die Beladung der Proben zur Messung der anelastischen Relaxation. Ein Teil der lösungsgeglühten Proben wurde nicht mit Wasserstoff beladen.

Ein Teil der Proben jedes Wasserstoffgehalts wurde anschließend fünf Tage lang bei 450°C ausgelagert. Die Auslagerung der wasserstofffreien Proben erfolgte im Vakuum. Bei der Auslagerung der wasserstoffhaltigen Proben ist eine konstante Beladungskonzentration wesentlich. Deshalb wurde ein Wasserstoffdruck eingestellt, der dem Gleichgewichtsdruck der jeweiligen Beladungskonzentration bei einer Temperatur von 450°C entspricht. Für einen Wasserstoffgehalt von

0,005 H/M ergibt sich ein Gleichgewichtsdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, für 0,03 H/M von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Ausgelagerte Proben unterschiedlichen Wasserstoffgehalts wurden anschließend durch Differenz-Kalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrie untersucht, um die Umwandlungsreaktion von der ausgeschiedenen α -Phase in die β -Phase zu detektieren. Dazu wurden Heizraten von 10, 20, 30 und 40 K/min bis zu einer Maximaltemperatur von 850 °C verwendet.

Durch Härtemessungen lassen sich Rückschlüsse auf den Volumenanteil der Ausscheidungen ziehen. Proben jedes Wasserstoffgehalts wurden hierfür im lösungsgeglühten, im ausgelagerten und im Zustand nach der thermischen Analyse untersucht. Zunächst wurden die Proben warm eingebettet. Vor der Härtemessung wurden die Proben mit SiC-Papier geschliffen und anschließend mit Diamantpaste poliert. Die Messung der Vickers-Härte (Leco M-400-G2) erfolgte mit einer Last von 1 kg und einer Eindruckdauer von 10 s.

Zur qualitativen Analyse der Ausscheidungsphase wurde eine unbeladene ausgelagerte Probe durch Röntgenbeugung untersucht. Die Untersuchung der Morphologie der Ausscheidungen erfolgte mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM20).

4 Ergebnisse

4.1 Auswirkung der Phasenverteilung auf die Wasserstoffaufnahme in Ti 15-3

In Abbildung 4.1a ist die Druckänderung während des Absorptionsprozesses in der Beladungsanlage bei einer Probertemperatur von 150 °C gezeigt. Die Absorptionsexperimente fanden bei einem einheitlichen Beladungsdruck der Referenzkammer von 100 mbar statt. Durch die Expansion des Gases aus der Referenzkammer in die Probenkammer fällt der Druck beim Öffnen der Verbindung zwischen beiden Kammern von 100 mbar auf ca. 83 mbar ab. Die anschließende kontinuierliche Abnahme des Druckes wird durch die Absorption des Wasserstoffgases in der Probe verursacht. Nach einer Zeitspanne von 72 h hat sich noch kein Gleichgewichtsdruck eingestellt. Aus Abbildung 4.1b geht hervor, dass bei einer Probertemperatur von 235 °C nach ca. 4,5 h ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dabei nimmt der Wasserstoffdruck durch die Absorption auf unter 0,1 mbar ab. Bei 150 °C (s. Abbildung 4.1a) wären bei gleich bleibender Absorptionsrate knapp 600 h vergangen, um die Gasmenge zu absorbieren. Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes beträgt bei 350 °C nur noch ca. 100 s (Abbildung 4.1c).

Das Absorptionsverhalten der Proben, die vor der Beschichtung plasmageätzt wurden, ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Bei Raumtemperatur (Abbildung 4.2a) findet kaum merkliche Absorption statt. Nach 400 s bleibt der Druck konstant bei 81,71 mbar. Bei 150 °C (Abbildung 4.2b) entspricht das Verhalten ungefähr demjenigen der nicht geätzten Probe (Abbildung 4.1a). Es findet zwar eine stetige Absorption statt, diese ist aber so langsam, dass der Gleichgewichtsdruck in absehbarer Zeit nicht erreicht wird. Erst bei höheren Temperaturen verkürzt sich die Absorptionszeit auf unter 1 h, wie bei einer Temperatur von 350 °C in Abbildung 4.2c dargestellt.

Vergleicht man die Absorptionsgeschwindigkeiten der geätzten und ungeätzten Proben (Abbildung 4.1 und 4.2) bei 150 °C und 350 °C, so ist zu erkennen, dass die Absorption in den plasmageätzten Proben nicht schneller stattfindet als in den ungeätzten Proben.

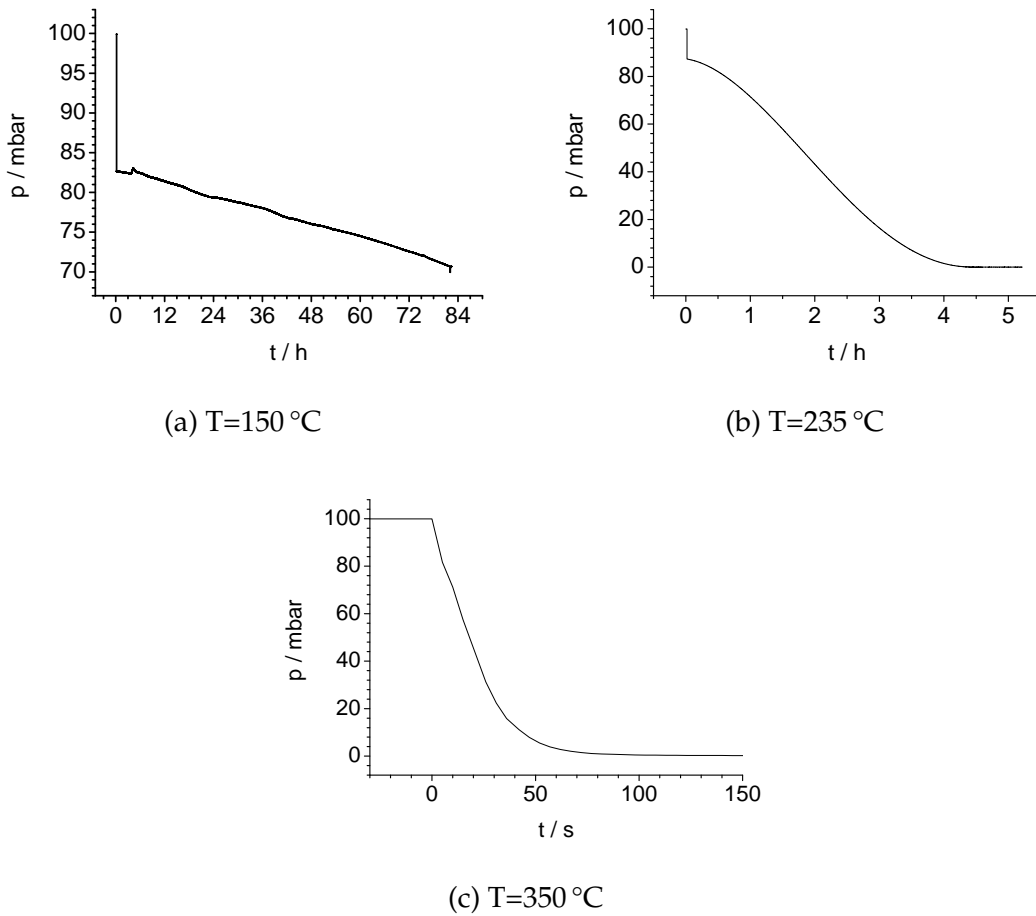


Abbildung 4.1: Druckabnahme durch Absorption von Wasserstoff in Pd-beschichteten Proben aus Ti 15-3 bei verschiedenen Temperaturen.

4.2 Wasserstoffaufnahme und wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X

4.2.1 Charakterisierung der Materialien vor der Absorption

Die Ergebnisse der Bestimmung der Legierungszusammensetzungen durch EDX sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Konzentrationen der ternären Legierungselemente Al und Cr weichen mit 7,1% und 3,0% relativ stark von dem Nominalwert 4% ab.

In Abbildung 4.3 ist das Gefüge der verwendeten Legierungen im unbehandelten Zustand gezeigt. Die extrudierte Legierung Ti-45Nb (Abbildung 4.3a) verfügt über ein globulitisches Gefüge, wohingegen die drei ternären Legierungen

4.2 Wasserstoffaufnahme und Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X

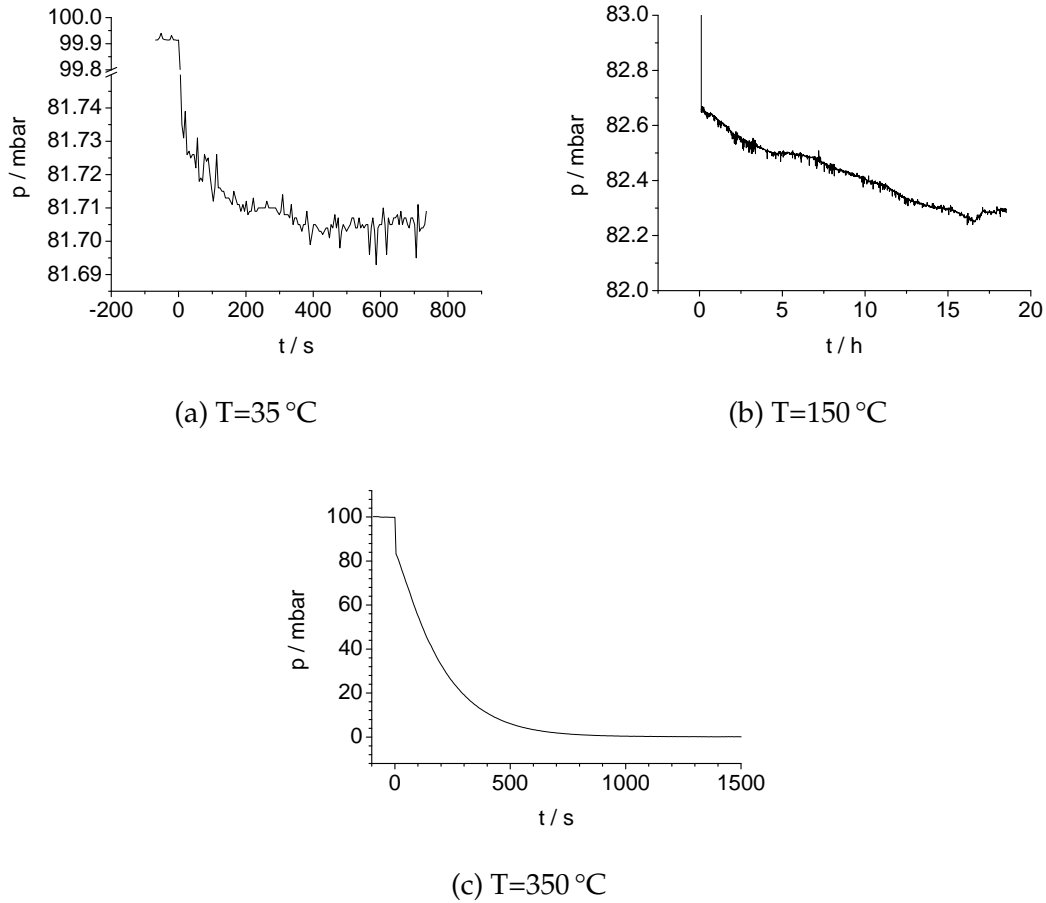


Abbildung 4.2: Druckabnahme durch Absorption von Wasserstoff in plasmageätzten und Pd-beschichteten Proben aus Ti 15-3 bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 4.1: Gewichtszusammensetzung (in %) der Legierungen aus EDX-Messungen.

Legierung	Nb	Ni	Al	Cr	Ti
Ti-45Nb	43,0				Rest
Ti-45Nb-4Ni	42,7	4,0			Rest
Ti-45Nb-4Al	42,6		7,1		Rest
Ti-45Nb-4Cr	45,1			3,0	Rest

4 Ergebnisse

(Abbildung 4.3b-4.3d), die im Lichtbogenofen erschmolzen wurden, eine dendritische Struktur aufweisen. Zum Ausgleichen von Mikroseigerungen der dendritischen Gefüge wurden die Proben vor der Wasserstoffabsorption bei einer Temperatur von 600 °C für 24 h gegläht. Ob die Legierungen ein- oder mehrphasig vorliegen, ist aus den Gefügebildern nicht eindeutig zu erkennen.

Anhand der Röntgenbeugungsdiagramme in Abbildung 4.4 wurden die Phasenbestandteile der Legierungen vor und nach der Glühung identifiziert. Vor der Glühung liegen alle Legierungen einphasig in der für β -Ti-Legierungen typischen kubisch raumzentrierten Struktur (bcc) vor. Durch die Glühung hat sich die Struktur der binären Legierung Ti-45Nb (Abbildung 4.4a) nicht geändert. Im Beugungsdiagramm der ternären Legierung Ti-45Nb-4Ni (Abbildung 4.4b) treten nach der Glühung zahlreiche zusätzliche Reflexe auf, die allesamt der inter-

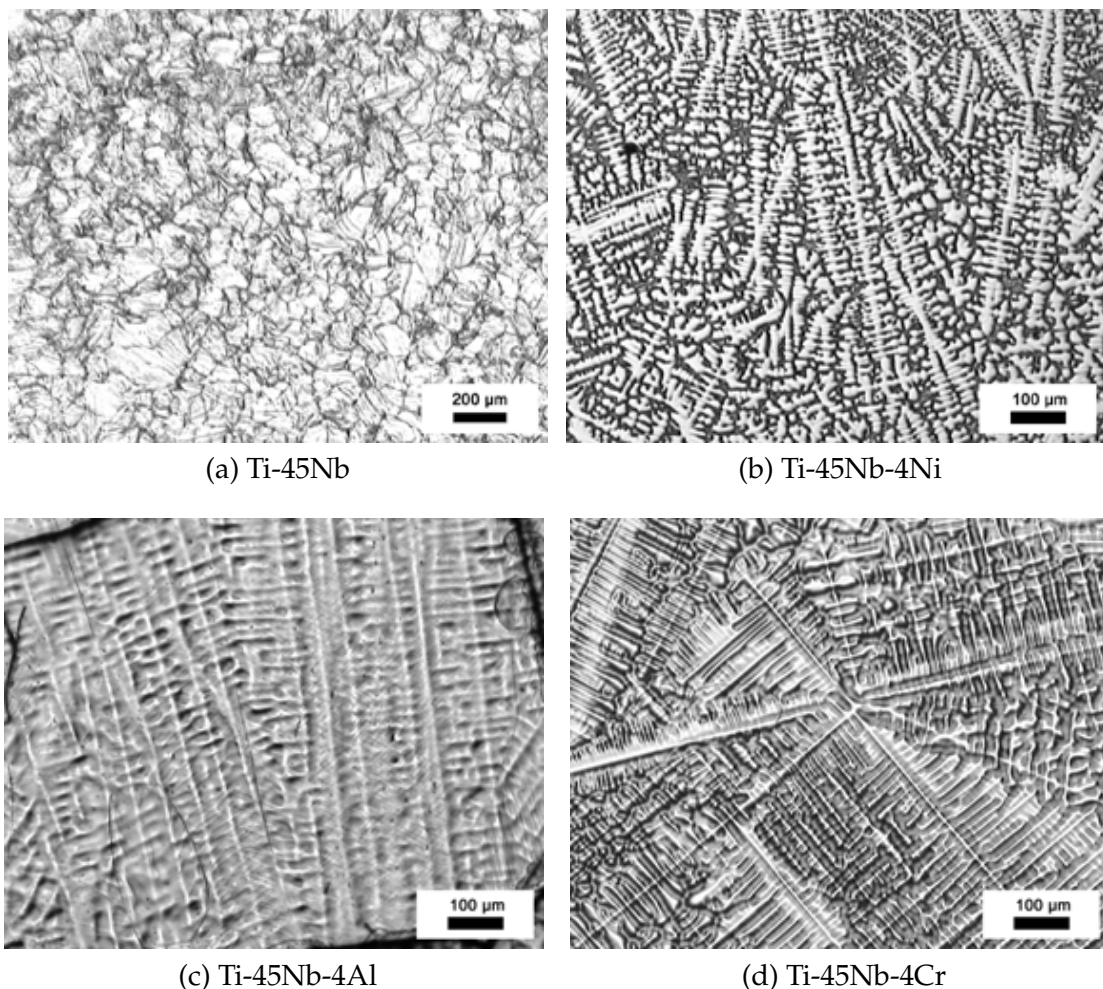


Abbildung 4.3: Gefüge der vier untersuchten Legierungen im unbehandelten Zustand.

4.2 Wasserstoffaufnahme und Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X

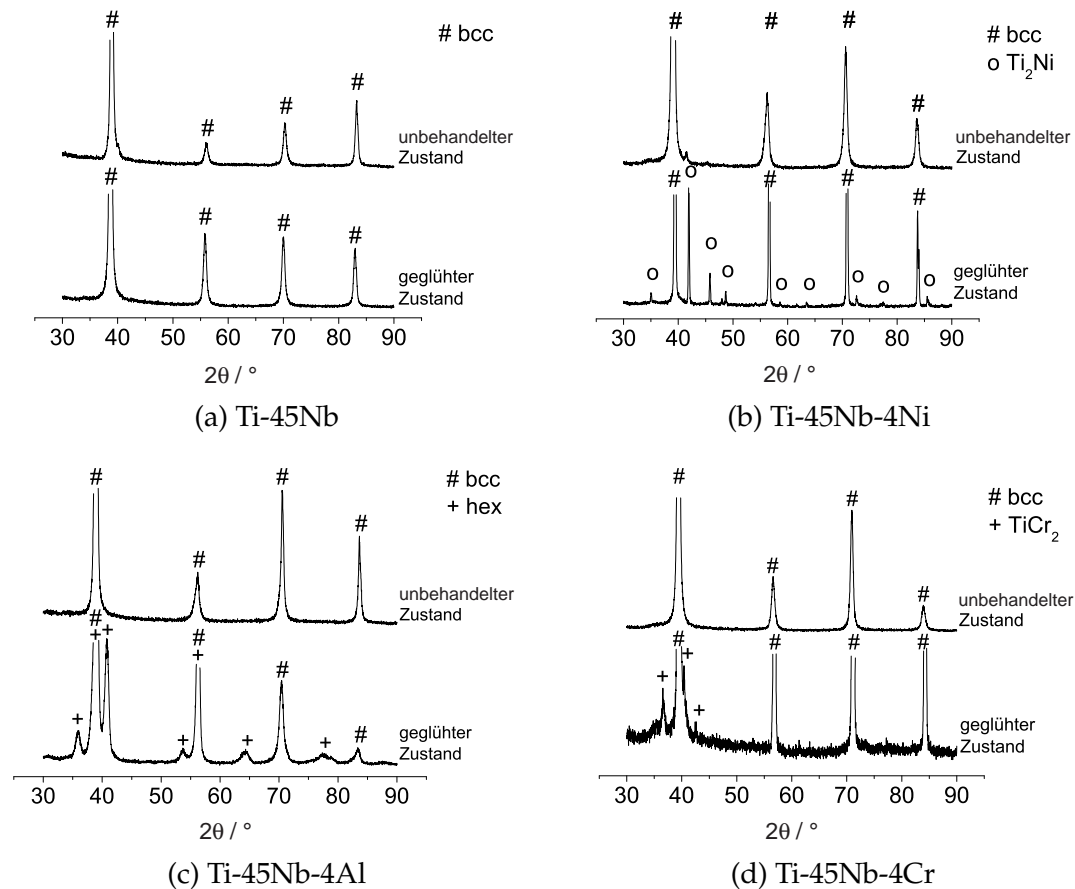


Abbildung 4.4: Röntgenbeugungsdiagramme der vier untersuchten Legierungen im un-
behandelten und geglühten Zustand.

metallischen Phase Ti_2Ni zugeordnet werden können. Aus den Intensitätsverhältnissen beider Phasen ergibt sich mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung ein Gewichtsanteil von 8 % für Ti_2Ni . In der aluminiumhaltigen Legierung Ti-45Nb-4Al liegt nach dem Beugungsdiagramm in Abbildung 4.4c im Anschluss an die Glühung neben der β -Ti-Phase die hexagonale α -Phase vor. Der Gewichtsanteil der α -Phase beträgt nach den Intensitäten des Beugungsdiagramms 25 %. In Abbildung 4.4d ist das Beugungsdiagramm der Legierung Ti-45Nb-4Cr gezeigt. Neben der β -Ti-Phase werden noch drei weitere Reflexe bei $36,6^\circ$, $40,4^\circ$ und $42,5^\circ$ beobachtet. Diese Reflexe treten in der hexagonalen Modifikation der intermetallischen Phase $TiCr_2$ auf. Weitere Reflexe dieser Phase sind im Diagramm aber nicht zu erkennen, weshalb die Existenz nicht mit Sicherheit bestätigt werden kann. Die drei auftretenden Reflexe sind aber für keine andere aus den Legierungselementen zusammengesetzte Phase charakteristisch. Wegen der unsicheren Identifikation der Phase wurde keine quantitative Bestimmung durchge-

führt. Die geringe Intensität der Reflexe lässt aber auf sehr geringe Gewichtsanteile von 1 % oder weniger schließen.

Der Gitterparameter der bcc-Phase im geglühten Zustand ist für die binäre Legierung Ti-45Nb mit 3,297 Å am größten, gefolgt von Ti-45Nb-4Al (3,291 Å) und Ti-45Nb-4Ni (3,283 Å). Den kleinsten Gitterparameter hat Ti-45Nb-4Cr mit 3,268 Å.

4.2.2 Absorptionsexperimente ohne Palladiumbeschichtung

Bei 700 °C wurde die Referenzkammer mit einem Druck von 0,97 mbar gefüllt und die Verbindung zur Probenkammer geöffnet. In Abbildung 4.5a ist zu sehen, dass sich innerhalb von 30 s ein Gleichgewichtsdruck von 0,75 mbar einstellt. Nun wurde die Probenkammer wieder evakuiert, um den absorbierten Wasserstoff aus der Probe zu entfernen und die Probenkammer auf 500 °C reduziert. Die Probenkammer wurde nun mit einem Druck von 0,22 mbar befüllt. In Abbildung 4.5b ist gezeigt, dass bei 500 °C die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes ca. 15 h beträgt. Bei einem Diffusionskoeffizienten von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ für H in Nb (Schaumann et al., 1970) würde sich in einer Abschätzung der Diffusionszeit t nach $x = 2\sqrt{D \cdot t}$ für die halbe Probendicke (0,04 mm) eine Diffusionszeit von weniger als einer zehntel Sekunde ergeben. Die Tatsache, dass sich erst nach der 10^6 fachen Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellt, zeigt deutlich, dass ein Absorptions-/Desorptionszyklus bei 700 °C nicht ausreicht, um die Oberfläche ausreichend durchlässig für eine Absorptionsreaktion bei niedrigeren Temperaturen zu machen. Das kann einerseits durch den Restsauerstoff im Vakuum verursacht werden, der zu einer erneuten Oxidation der Oberfläche führt, oder

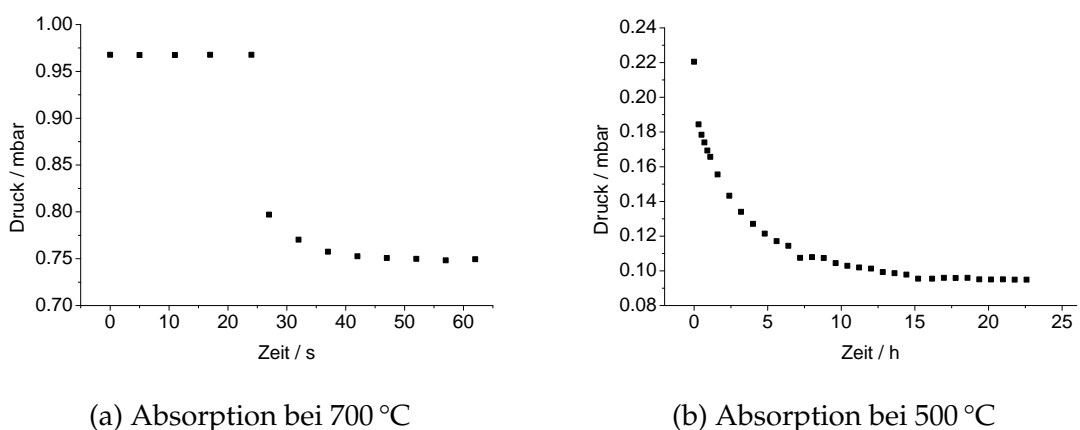


Abbildung 4.5: Absorptionskinetik in Ti-45Nb ohne Palladiumbeschichtung bei verschiedenen Temperaturen.

durch die zu geringe katalytische Aktivität der Probenoberfläche bei niedrigen Temperaturen, so dass die Wasserstoffmoleküle nicht dissoziieren. Deshalb wurden alle Messungen zur Wasserstoffaufnahme an palladiumbeschichteten Proben durchgeführt.

4.2.3 Druck-Konzentrations-Isothermen bei verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen

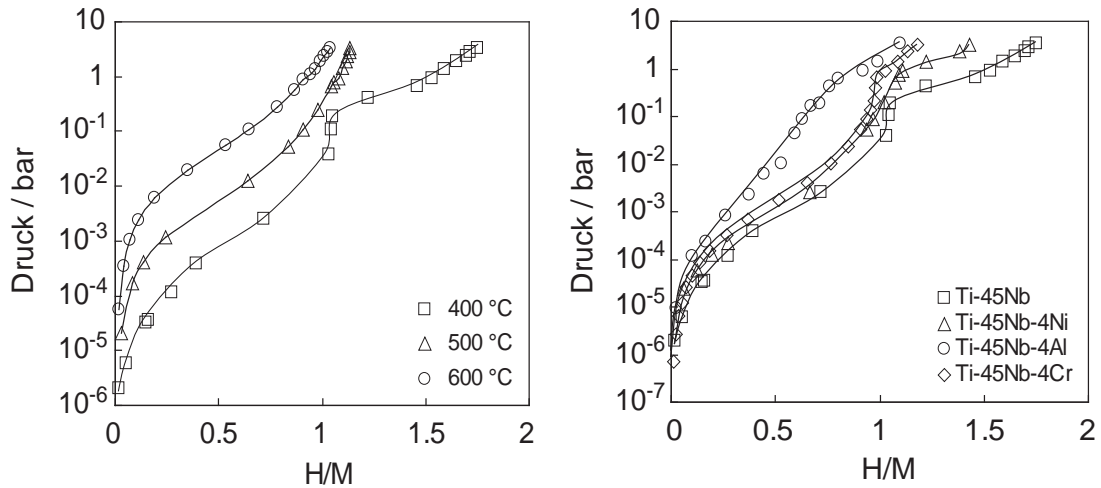
Die Menge des in die Probe aufgenommenen Wasserstoffs Δn_M während eines Absorptionsschrittes lässt sich aus dem idealen Gasgesetz in einer Bilanz der Gasmengen n_{G1} vor und n_{G2} nach der Absorption berechnen,

$$\frac{1}{2} \Delta n_M = (n_{G1} - n_{G2}) = \left(\left(\frac{p_1 V_{RK}}{R T_{RK}} + \frac{p_1 V_{PK}}{R T_{PK}} \right) - \left(\frac{p_2 V_{RK}}{R T_{RK}} + \frac{p_2 V_{PK}}{R T_{PK}} \right) \right), \quad (4.1)$$

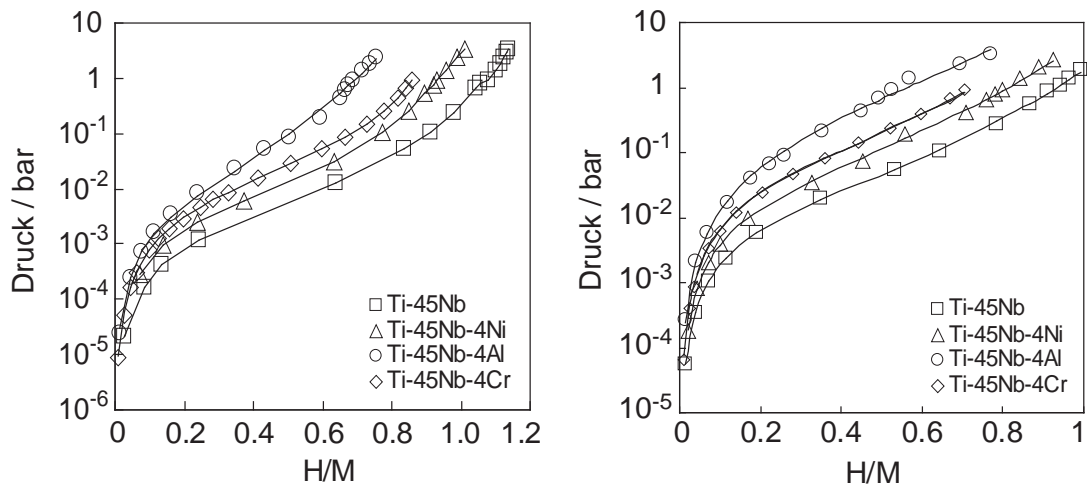
wobei die Indizes M die Metallprobe, $G1$ die Gasphase vor der Absorption und $G2$ die Gasphase nach vollständiger Absorption und Einstellen des Gleichgewichtsdruckes kennzeichnen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ muss berücksichtigt werden, da Wasserstoff in der Gasphase molekular vorliegt, aber in der Probe atomar gelöst ist. Aus Gleichung 4.1 ergibt sich bei jedem Beladungs- und Absorptionsvorgang ein Wertepaar von Gleichgewichtsdruck und -konzentration bei der eingestellten Proben temperatur.

Die Ergebnisse der Messungen zur Wasserstoffaufnahme sind in Abbildung 4.6 zusammengefasst. Das Absorptionsverhalten von Ti-45Nb bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 4.6a dargestellt. Die Wasserstoffaufnahme nimmt mit steigender Temperatur ab, was auf eine exotherme Absorptionsreaktion schließen lässt. Bei 400 °C zeigt sich bei einem Gehalt von 1 H/M eine Stufe in der p-c-Isotherme, die mit einer Änderung der Kurvensteigung verbunden ist. Diese Stufe kennzeichnet möglicherweise den Beginn eines Zweiphasengebiets und die Bildung von Hydridausscheidungen. In Abbildung 4.6b ist die Wasserstoffaufnahme aller gemessenen Legierungen bei 400 °C gezeigt. Die Legierung Ti-45Nb hat die höchste Wasserstoffaufnahme der gemessenen Legierungen, gefolgt von Ti-45Nb-4Ni, Ti-45Nb-4Cr und Ti-45Nb-4Al. Eine Stufe tritt außer in Ti-45Nb auch bei Ti-45Nb-4Ni und Ti-45Nb-4Cr auf. Die Legierung mit der geringsten Wasserstoffaufnahme, Ti-45Nb-4Al, zeigt bei 400 °C keine Anzeichen eines Zweiphasengebiets bis zu einem Wasserstoffdruck von 3 bar. Bei 500 °C und 600 °C (Abbildung 4.6c und 4.6d) sind in den Legierungen, die bei 400 °C eine Stufe in der p-c-Isotherme zeigten, keine Anzeichen für Zweiphasengebiete mehr zu sehen. Die Reihenfolge der Wasserstoffaufnahme der vier Legierungen ist für die höheren Temperaturen dieselbe wie bei 400 °C.

4 Ergebnisse



(a) p-c-Isothermen von Ti-45Nb bei verschiedenen Temperaturen. (b) p-c-Isothermen der vier Legierungen bei 400 °C.



(c) p-c-Isothermen der vier Legierungen bei 500 °C. (d) p-c-Isothermen der vier Legierungen bei 600 °C.

Abbildung 4.6: Ergebnisse der Messungen zur Wasserstoffaufnahme für die verwendeten Legierungen bei verschiedenen Temperaturen.

4.2.4 Phasenumwandlungen durch Wasserstoffabsorption

In Abbildung 4.7 sind die Röntgenbeugungsdiagramme der vier Legierungen bei verschiedenen Wasserstoffgehalten nach einer Absorption bei 400 °C zu sehen. Die Beugungsdiagramme bei 0 H/M entsprechen denjenigen nach der Glühung (s. Abbildung 4.4). Bei einem Wasserstoffgehalt von 0,45 H/M haben sich die zusätzlichen Phasen in Ti-45Nb-4Ni, Ti-45Nb-4Al und Ti-45Nb-4Cr, die sich durch die Glühung der Legierungen gebildet haben, aufgelöst. Mit ansteigendem Wasserstoffgehalt verschieben sich durch die Aufweitung des Gitters für alle Legierungen die Reflexe der bcc-Phase zu kleineren 2θ -Winkeln. Bei einem Wasserstoffdruck von 3 bar stellen sich je nach Wasserstoffaufnahme der Legierungen (s. Abbildung 4.6b) unterschiedliche Gleichgewichtskonzentrationen ein. Die beiden Legierungen mit der höchsten Wasserstoffaufnahme, Ti-45Nb und Ti-45Nb-4Ni, zeigen bei einem Beladungsdruck von 3 bar nur noch Reflexe einer flächenzentrierten Phase mit den Gitterparametern 4,572 Å bzw. 4,529 Å (Abbildung 4.7a und 4.7b). Diese Struktur mit einem Gitterparameter um 4,5 Å ist typisch für die Dihydride der Elemente Ti und Nb. Die Stufen in den p-c-Isothermen beider Legierungen (Abbildung 4.6b) kennzeichnen demnach tatsächlich den Beginn eines Zweiphasengebiets und die Umwandlung in eine Hydridphase. Die Legierungen Ti-45Nb-4Al und Ti-45Nb-4Cr, die die geringste Wasserstoffaufnahme der vier untersuchten Legierungen haben, zeigen keine Anzeichen einer Hydridbildung anhand der Röntgenbeugungsdiagramme (Abbildung 4.7c und 4.7d), sondern lediglich eine Verschiebung der bcc-Reflexe hin zu kleineren Beugungswinkeln durch die Aufweitung des Gitters. Die Ergebnisse der Phasenanalysen der Legierungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

In Abbildung 4.8 sind Schlitze der beiden Legierungen Ti-45Nb und Ti-45Nb-4Ni nach einer Beladung bei 400 °C mit 3 bar Wasserstoff gezeigt. Beide Proben zeigen plattenförmige Ausscheidungen der Hydridphase. In Ti-45Nb (Abbildung 4.8a) ist zusätzlich eine reliefartige Oberflächenstruktur zu sehen.

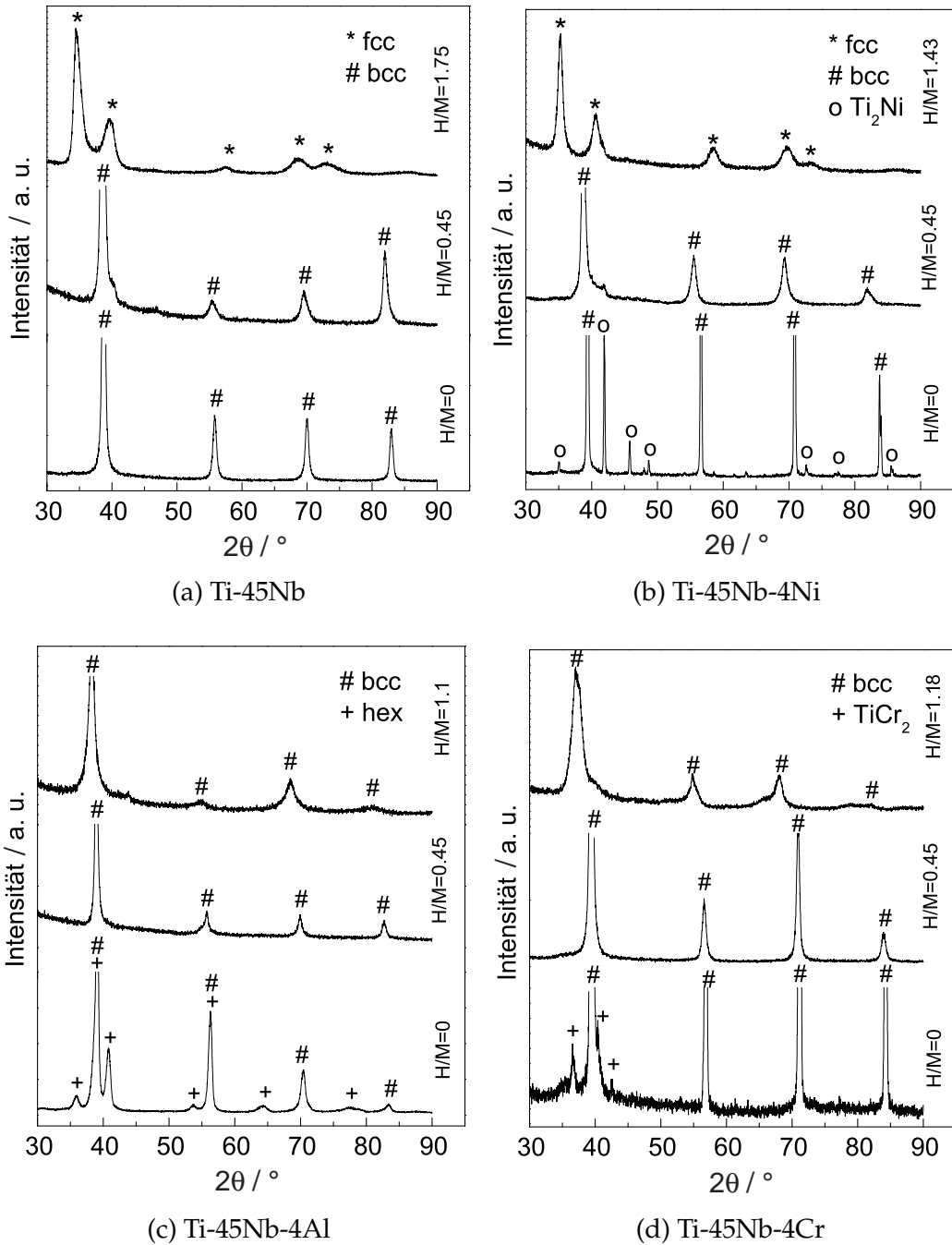
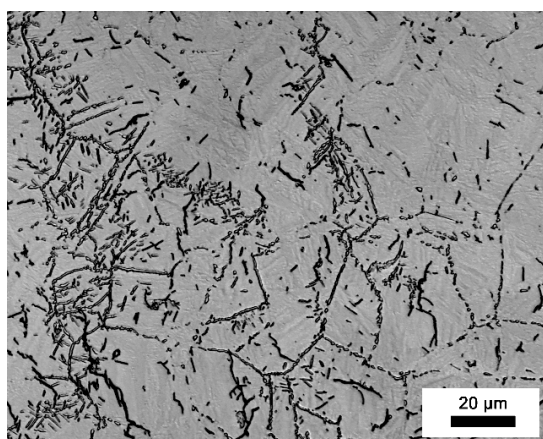


Abbildung 4.7: Röntgenbeugungsdiagramme der vier untersuchten Legierungen bei verschiedenen Wasserstoffgehalten und einer Beladungstemperatur von 400 °C.

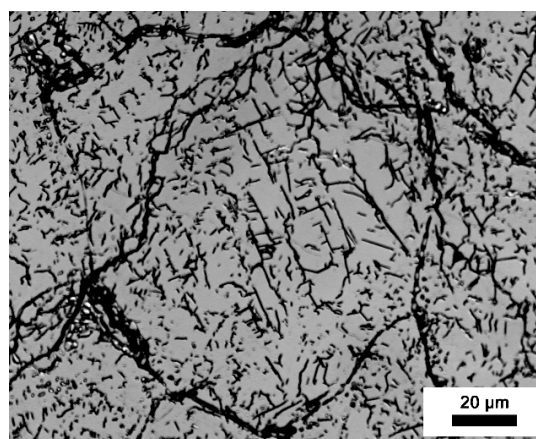
4.2 Wasserstoffaufnahme und Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X

Tabelle 4.2: Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Phasenanalyse der verwendeten Legierungen bei verschiedenen Wasserstoffgehalten nach Beladung bei 400 °C. GP=Gitterparameter

Legierung	H-Gehalt / H/M	Phase 1			Phase 2		
		Typ	GP / Å	Anteil / Gew%	Typ	GP / Å	Anteil / Gew%
Ti-45Nb	0	bcc	3,297	100			
	0,45	bcc	3,331	100			
	1,73	fcc	4,572	100			
Ti-45Nb-4Ni	0	bcc	3,283	92 ± 2	Fd $\bar{3}$ m (Ti ₂ Ni)	11,351	8 ± 2
	0,46	bcc	3,356	> 99	Fd $\bar{3}$ m (Ti ₂ Ni)	11,432	< 1
	1,43	fcc	4,529	100			
Ti-45Nb-4Al	0	bcc	3,291	75 ± 4	hcp	2,971 4,730	25 ± 3
	0,43	bcc	3,328	100			
	1,1	bcc	3,388	100			
Ti-45Nb-4Cr	0	bcc	3,268		P6 ₃ /mmc (TiCr ₂)	4,980 7,915	
	0,45	bcc	3,303	100			
	1,18	bcc	3,335	100			



(a) Ti-45Nb



(b) Ti-45Nb-4Ni

Abbildung 4.8: Metallographische Schlitte nach Beladung mit 3 bar Wasserstoff bei 400 °C.

4.2.5 Berechnung der thermodynamischen Größen der Lösungsreaktion

In thermodynamischen Berechnungen von p-c-Isothermen von Wasserstoff in β -Ti verwendete Wang (1996) zur Berücksichtigung der Abweichung vom Sievert'schen Gesetz bei hohen Wasserstoffgehalten eine Gleichung der Form

$$\ln p = \alpha + \beta c + 2 \ln \frac{c}{2-c} + \frac{\gamma}{T}, \quad (4.2)$$

in der die verwendeten Parameter α , β und γ temperaturunabhängig sind. Dieser Ansatz wurde auch von Gao und Huang (1999) zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens von Wasserstoff in Ti, Ti-5Cr und Ti-5Ni verwendet. Bei den vorliegenden Ergebnissen ergab sich aber mit diesem Ansatz keine befriedigende Anpassung. Deshalb wurde die Gleichung leicht abgeändert. Bei Wang (1996) wird keine Begründung für die Wahl des Wertes 2 im Nenner des Konzentrationssterms $\frac{c}{2-c}$ in Gleichung 4.2 gegeben. In anderen Arbeiten steht an Stelle des Wertes 2 die Anzahl der verfügbaren Zwischengitterplätze pro Metallatom, um den Wasserstoffgehalt als Verhältnis von besetzten zu unbesetzten Zwischengitterplätzen auszudrücken (Königsberger et al., 2000). Bei der Besetzung von Tetraederlücken durch Wasserstoff, die in raumzentrierten Gittern üblich ist, stehen aber sechs und nicht zwei Zwischengitterplätze pro Metallatom zur Verfügung. Zusätzlich zur Änderung dieses Terms wurde ein weiterer Term δc^2 zur Berücksichtigung der Abweichung vom Sievert'schen Gesetz eingeführt und der Term $\frac{\gamma}{T}$ gestrichen, da die Anpassung der p-c-Daten der Legierungen für jede Temperatur separat erfolgte. Durch diese Änderungen ergab sich folgende Gleichung, mit der die p-c-Messdaten zwischen 0 und 0,7 H/M gut angepasst werden konnten:

$$\ln p = \alpha + \beta c + \delta c^2 + 2 \ln \frac{c}{6-c}. \quad (4.3)$$

Anhand der angepassten Kurven erfolgte die Berechnung der partiellen molaren Enthalpie und Entropie nach den Gleichungen 2.3 und 2.4 durch Auftragung von $\ln p$ über $1/T$ bzw. T für Wasserstoffgehalte zwischen 0,05 H/M und 0,7 H/M. Aus der partiellen molaren Entropie wurde die partielle molare konfigurationsunabhängige Entropie durch Subtraktion des Konfigurationsterms $-R \ln \left(\frac{c}{c_0-c} \right)$ mit $c_0=6$ berechnet. Die Ungleichheit der Zwischengitterplätze durch die verschiedenen chemischen Nachbarn im Mischkristall wurde dabei im Konfigurationsterm vernachlässigt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass in der berechneten konfigurationsunabhängigen Entropie ein verbleibender Konfigurationseinfluss vorhanden ist. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

In den Kurven der Absorptionseenthalpie (Abbildung 4.9a) ist mit ansteigendem Wasserstoffgehalt zunächst eine zunehmend negative Enthalpie zu sehen,

4.2 Wasserstoffaufnahme und Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X

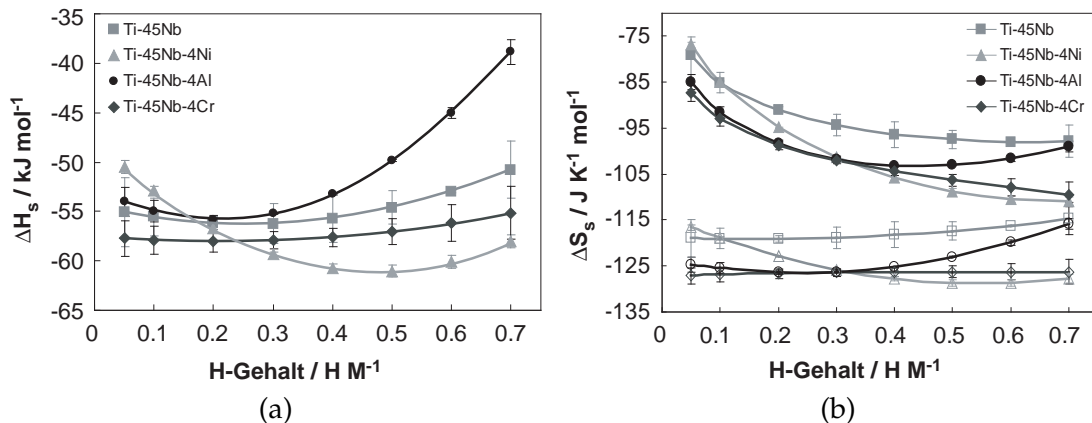


Abbildung 4.9: Partielle molare Absorptionsenthalpie ΔH_S und partielle molare Absorptionsentropie ΔS_S (volle Symbole) bzw. partielle molare konfigurationsunabhängige Absorptionsentropie ΔS_S^{nc} (offene Symbole) in den verwendeten Legierungen bei verschiedenen Konzentrationen im Temperaturbereich von 400-600 °C.

die nach Erreichen eines Minimums wieder zunimmt. Die Legierungen Ti-45Nb und Ti-45Nb-4Al zeigen bei Wasserstoffgehalten bis 0,2 H/M im Rahmen des Fehlers vergleichbare Enthalpien. Bei höheren Gehalten unterscheidet sich die Enthalpie beider Legierungen stark. Die Legierung Ti-45Nb-4Ni zeigt bei geringen Gehalten die am wenigsten exotherme Reaktion aller Legierungen. Die Enthalpie wird aber mit ansteigendem Wasserstoffgehalt rasch negativer und erreicht ab 0,3 H/M den negativsten Wert aller vier Legierungen.

In Abbildung 4.9b ist das Verhalten der Absorptionsentropie bei verschiedenen Wasserstoffgehalten dargestellt. Die partielle molare Entropie (volle Symbole) nimmt zu kleineren Gehalten hin für alle Legierungen stark zu. Dieser Effekt wird durch den Konfigurationsterm der Entropie erzeugt und ist bei den Werten der konfigurationsunabhängigen Entropie (offene Symbole) nicht zu erkennen. Die Legierung Ti-45Nb hat für fast alle Wasserstoffgehalte die höchsten Entropiewerte. Ti-45Nb-4Al und Ti-45Nb-4Cr zeigen bei Gehalten bis 0,3 H/M nahezu identische Entropiewerte. Bei höheren Gehalten bleibt die Entropie von Ti-45Nb-4Cr konstant, wohingegen sie in Ti-45Nb-4Al wieder ansteigt.

4.3 Anelastische Relaxation von Wasserstoff in Ti-45Nb

4.3.1 Legierungszusammensetzung

Die Ergebnisse der Analyse des Herstellers für die Platte aus Ti-45Nb sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Wegen des starken Einflusses von anderen interstitiell gelösten Atomen auf das anelastische Verhalten (Nowick und Berry, 1972a) wurde die Legierung zusätzlich durch Verbrennungsanalyse bzw. Gasextraktion auf den Gehalt an Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bei der Firma Metallwerke Plansee GmbH, Reutte, Tirol untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 angegeben. Die atomaren Anteile an Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff beider Analysen liegen in der gleichen Größenordnung. Der atomare Sauerstoffanteil ist im Vergleich zu anderen interstitiellen Elementen in beiden Analysen besonders hoch. Ein Vergleich des Gehaltes an Sauerstoff und Stickstoff zwischen dem Material im angelieferten Zustand und nach einer zwanzigstündigen Glühung im Vakuum bei 800 °C ergab eine Erhöhung des atomaren Sauerstoffanteils im geglühten Material um 20 % auf 2640 ppm. Der Stickstoffgehalt wurde durch die Glühung nicht geändert.

4.3.2 Beladung der Proben

Nachdem sich bei der Beladung der Proben der Gleichgewichtsdruck eingestellt hat, müssen die Proben vor der Entnahme aus der Probenkammer abkühlen. Hierbei findet eine weitere Absorption von Wasserstoff in die Probe statt, bis die Oberfläche bei niedrigen Temperaturen undurchlässig wird. Der ursprünglich berechnete Wasserstoffgehalt der Probe wird dadurch erhöht. Um diese zusätzliche Absorption zu minimieren, wurde nach Erreichen des Gleichgewichtsdruckes die Verbindung zwischen Proben- und Referenzkammer geschlossen, damit ausschließlich das Restgas in der Probenkammer absorbiert werden kann.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Ti-45Nb Platte laut Herstelleranalyse.

Element	Gew.anteil	Atomanteil	Element	Gew.anteil	Atomanteil
Ti / %	55,29	70,31	Si / ppm	39	85
Nb / %	44,6	29,22	H / ppm	16	966
Cr / ppm	20	23	O / ppm	740	2820
Fe / ppm	69	75	C / ppm	87	441
Mg / ppm	10	25	N / ppm	47	204
Mn / ppm	50	55			

Tabelle 4.4: Gehalt an interstitiellen Lösungsatomen in Ti-45Nb im angelieferten Zustand.

Element	O	N	C	S
Gewichtsanteil / ppm	589	44,9	74,5	3,9
Atomanteil / ppm	2240	185	378	7,4

Anschließend wurde die Probenkammer auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Da die Absorption von Wasserstoff bei Raumtemperatur vernachlässigbar gering ist, wurde die Verbindung zwischen den Kammern nun wieder geöffnet. Aus dem jetzt im System vorhandenen Wasserstoffdruck bei Raumtemperatur wurde der endgültige Wasserstoffgehalt der Proben nach Gleichung 4.1 bestimmt.

Bei einem Gleichgewichtsdruck in der Probenkammer von 1 mbar für eine Beladung mit 0,03 H/M beträgt die Zunahme des Wasserstoffgehalts für eine Probe der genannten Abmaße bei voller Absorption des Restgases $5 \cdot 10^{-4}$ H/M. Für einen Wasserstoffgehalt von 0,32 H/M und den entsprechenden Gleichgewichtsdruck von 100 mbar ergibt sich aber bereits eine maximale Zunahme von 0,06 H/M. Besonders für die Beladung mit hohen Wasserstoffgehalten musste dieser Effekt berücksichtigt werden, um die gewünschten Wasserstoffgehalte zu erzeugen. Die genauen Gehalte, die in den beladenen Proben erreicht wurden, sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Der relative Fehler der Bestimmung des Wasserstoffgehalts durch die Druckmessung wurde aus der Addition der relativen Fehler der Kammervolumina, der gemessenen Temperaturen und Drücke sowie der Probenmasse berechnet. Für die gravimetrische Bestimmung des Wasserstoffgehalts wurde ein Fehler in der Bestimmung der Massendifferenz von 40 µg angenommen. Der Wasserstoffgehalt der mit 0,005 H/M beladenen Probe wurde nicht gravimetrisch untersucht, da die Massenzunahme durch die Absorption zu gering für eine gravimetrische Bestimmung ist.

Tabelle 4.5: Wasserstoffgehalte der Proben zur Messung des Gorsky-Effekts.

$c_{soll} / \text{HM}^{-1} \times 100$	0,5	3	5	10	10	35	45
Probendicke / mm		0,503	0,500	0,502	0,756	0,531	0,504
$c_{druck} / \text{HM}^{-1} \times 100$	0,50	3,04	5,13	10,93	10,69	37,41	43,97
rel. Fehler / %	5	5	5	5	5	5	5
$c_{grv} / \text{HM}^{-1} \times 100$		2,66	4,83	10,56	10,37	36,75	45,68
rel. Fehler / %		11	6,6	3,3	2,3	0,95	0,74

Die Legierungszusammensetzung der beladenen Proben wurde zusätzlich durch EDX überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Außer der mit 0,35 H/M beladenen Probe, die 47,1 Gew% Niob enthält, haben alle Legierungen einen Niobgehalt zwischen 47,8 und 48,5 Gew%.

4.3.3 Auswertung der Relaxationszeit

Die Dehnungsrelaxation ε des Gorsky-Effektes bei konstanter Biegespannung für einen rechteckigen Balken lässt sich nach Alefeld et al. (1970) durch eine Reihe von Exponentialtermen darstellen:

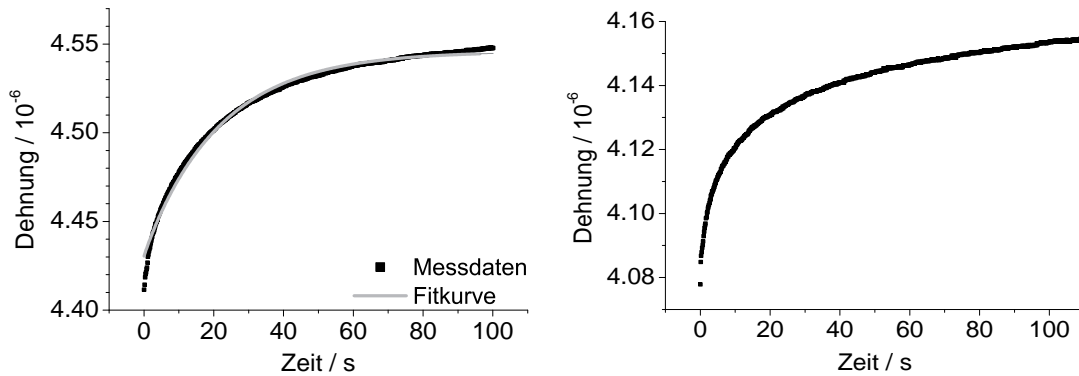
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_{z=1,3,5,\dots} A_z \exp\left(-\frac{t}{\tau/z^2}\right). \quad (4.4)$$

Nach der Zeit τ nimmt die Relaxation ε um den Faktor $1/e$ ab. Zur Bestimmung der Relaxationszeit wurden die Messdaten mit Gleichung 4.4 angepasst, wobei die Relaxationszeit τ , die Amplitude A und die Gesamtdehnung nach Abschluss der Relaxation ε_0 als freie Parameter dienten. Die Anpassung der Messdaten erfolgte einheitlich über eine Zeitdauer von 5τ . Nach dieser Zeit ist die Relaxation zu über 99,3% abgeschlossen. Die ersten drei Glieder der Reihe in Gleichung 4.4 reichen zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens aus, da höhere Terme nur mit einem Anteil von weniger als 1% zur Relaxation beitragen.

In Abbildung 4.10a sind die Messdaten der Probe mit einem Wasserstoffgehalt von 0,03 H/M bei einer Temperatur von 125 °C dargestellt. Der Verlauf der Messdaten wird durch die Fitfunktion des Gorsky-Effekts aus Gleichung 4.4 nicht hinreichend angepasst. Zwischen 0 und 10 s ist die Steigung der Messdaten zu flach und zwischen 80 und 100 s zu steil. Es tritt also eine zusätzliche Dehnungsrelaxation auf, die nicht dem Gorsky-Effekt zugeschrieben werden kann. Bei den anderen gemessenen Temperaturen wurde eine bessere Anpassung des Dehnungsverhaltens erreicht. Abbildung 4.10b zeigt das Relaxationsverhalten einer wasserstofffreien Probe bei 125 °C. Auch ohne Wasserstoff ist ein deutlicher anelastischer Effekt messbar. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die anelastische Dehnungsrelaxation der wasserstofffreien Probe nach 100 s erstreckt sich über einen Dehnungsbereich von $0,07 \cdot 10^{-6}$. Da sich die gesamte anelastische Relaxation in der Probe mit 0,03 H/M über einen Dehnungsbereich von $0,14 \cdot 10^{-6}$ erstreckt, muss die wasserstoffbedingte Dehnungsrelaxation bei

Tabelle 4.6: EDX-Messung der wasserstoffbeladenen Proben.

Wasserstoffgehalt / HM ⁻¹	0,005	0,03	0,05	0,1	0,1	0,35	0,45
Niobgehalt / wt%	48,5	47,9	48,4	48,1	48,2	47,1	47,8



(a) Relaxationsverhalten einer Probe mit 0,03 H/M bei 125 °C. (b) Relaxationsverhalten einer wasserstofffreien Probe bei 125 °C.

Abbildung 4.10: Anelastisches Verhalten in Proben mit und ohne Wasserstoffbeladung.

0,03 H/M ebenfalls $0,07 \cdot 10^{-6}$ betragen. Wegen der vergleichbar starken wasserstoffunabhängigen und wasserstoffbedingten Relaxation ist eine Korrektur aller Messwerte um den Betrag der wasserstoffunabhängigen Relaxation notwendig. Da die anelastische Dehnung durch den Gorsky-Effekt mit dem Wasserstoffgehalt steigt, wird der relative Einfluss der wasserstoffunabhängigen Relaxation auf das gesamte Relaxationsverhalten mit steigendem Wasserstoffgehalt geringer.

Die Dehnungsrelaxation der wasserstofffreien Probe wurde bei den gleichen Temperaturen wie für die wasserstoffhaltigen Proben über den gleichen Zeitraum aufgezeichnet. Die Messdaten der wasserstofffreien Probe wurden bei jeder Temperatur durch eine Gleichung aus zwei unabhängigen Exponentialtermen (Gleichung 4.5) angepasst, so dass die wasserstoffunabhängige anelastische Dehnung zu jeder Zeit analytisch berechnet werden kann.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{B_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{B_2}\right) \quad (4.5)$$

Zur Korrektur der Messwerte aller wasserstoffhaltigen Proben wurde die anelastische Dehnung der wasserstofffreien Probe von jedem Messwert der wasserstoffhaltigen Proben subtrahiert. Das korrigierte Relaxationsverhalten der Probe mit 0,03 H/M bei einer Temperatur von 125 °C ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Die mathematische Anpassung durch Gleichung 4.4 direkt nach der Auslenkung und im Bereich zwischen 80 und 100 s ist jetzt wesentlich besser. Die Relaxationszeit der Probe liegt bei ca. 20 s. Im Gegensatz zum unkorrigierten Relaxationsverhalten in Abbildung 4.10a ist die korrigierte Relaxation in Abbildung 4.11 entsprechend der Gleichung 4.4 nach der Zeitspanne von 5τ bzw. 100 s zu über 99 % abgeschlossen.

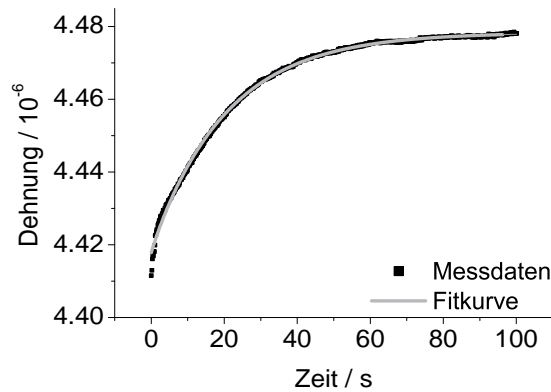


Abbildung 4.11: Mit dem Relaxationsverhalten der wasserstofffreien Probe korrigiertes Relaxationsverhalten der Probe mit 0,03 H/M bei 125 °C.

Proben mit einem geringeren Wasserstoffgehalt als 0,03 H/M wurden nicht gemessen, da dann die wasserstoffbedingte Relaxation im Vergleich zur wasserstoffunabhängigen Relaxation vergleichsweise schwach gewesen wäre, wodurch keine zuverlässige Bestimmung der Relaxationszeit möglich ist.

4.3.4 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Aus den durch die mathematische Anpassung bestimmten Relaxationszeiten kann der Diffusionskoeffizient D nach der folgenden Gleichung berechnet werden, wobei d die Dicke der Probe ist:

$$D = \frac{d^2}{\pi^2 \tau}. \quad (4.6)$$

Aus den acht einzeln gemessenen Diffusionskoeffizienten pro Temperatur bei jeder Probe wurde der Mittelwert gebildet. Da für eine statistische Fehlerauswertung die Anzahl der Einzelmessungen zu gering ist, wurde die Abweichung des größten und kleinsten Messwerts vom Mittelwert als Fehler angenommen. Die Ergebnisse der Messungen mit 0,03, 0,05, 0,1 und 0,35 H/M bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300 °C sind in Abbildung 4.12 in Form einer Arrheniusauftragung dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten eines Wasserstoffgehalts bei verschiedenen Temperaturen lassen sich gut durch Geraden anpassen. Die mit Abstand höchsten Diffusionskoeffizienten für alle Temperaturen zeigt die Probe mit 0,35 H/M und die niedrigsten Diffusionskoeffizienten die Probe mit 0,1 H/M. Der Fehler ist für 0,03 H/M am größten, da mit abnehmender Konzentration der relative Einfluss der wasserstoffunabhängigen Relaxation ansteigt. Ab 0,05 H/M ist der Fehler kleiner als die Größe der Messpunkte. Der Vorfaktor und die Aktivierungsenergie der Diffusion bei verschiedenen Wasserstoffgehalten sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Aktivierungsenergie E_A nimmt

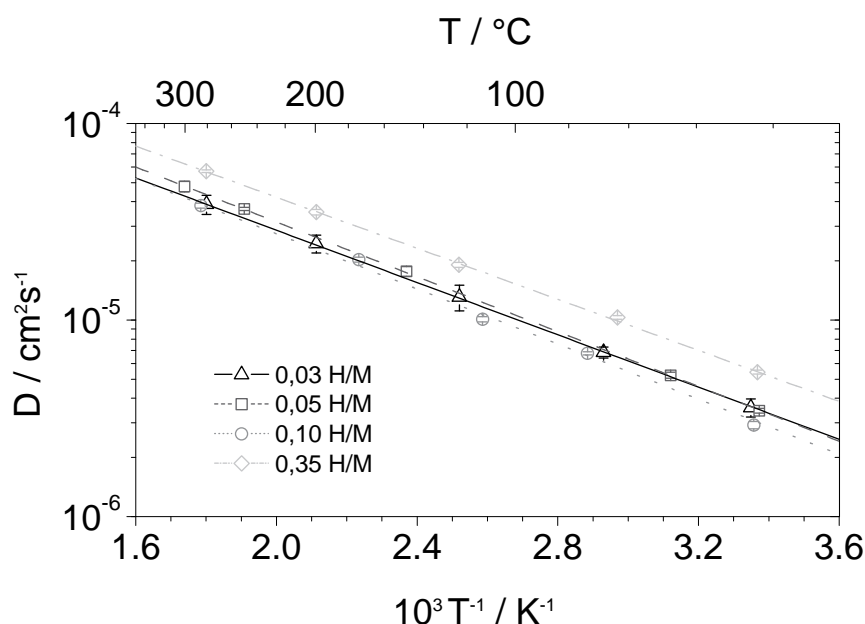


Abbildung 4.12: Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Ti-45Nb bei verschiedenen Wasserstoffgehalten und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300 °C.

zwischen 0,03 H/M und 0,1 H/M zu. Der Wert bei 0,35 H/M ist entsprechend den hohen Diffusionskoeffizienten in Abbildung 4.12 der niedrigste aller Wasserstoffgehalte.

Um den Einfluss des Wasserstoffgehalts unabhängig von der Temperatur zu untersuchen, wurde der Diffusionskoeffizient für verschiedene Gehalte bei Raumtemperatur bestimmt. Neben den zuvor bei verschiedenen Temperaturen untersuchten Wasserstoffgehalten wurde zusätzlich eine Probe mit 0,45 H/M untersucht. Eine weitere Probe mit 0,1 H/M und einer Probendicke von 0,7 mm statt der sonst verwendeten Dicke von 0,5 mm wurde verwendet, um zu bestäti-

Tabelle 4.7: Arrheniusparameter für die Diffusion von Wasserstoff in Ti-45Nb bei verschiedenen Wasserstoffgehalten zwischen Raumtemperatur und 300 °C.

H-Gehalt / H/M	$D_0 /$ $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$E_A /$ kJ mol^{-1}
0,03	6,1	12,73
0,05	7,8	13,35
0,1	6,9	13,42
0,35	8,4	12,43

gen, dass der gemessene Diffusionskoeffizient unabhängig von der Probendicke ist. Die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur (25 °C) sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

Von 0,03 H/M bis 0,1 H/M nimmt der Diffusionskoeffizient tendenziell ab und ist bei 0,45 H/M ähnlich dem Wert bei 0,1 H/M. Bei einer Wasserstoffkonzentration von 0,35 H/M ist der Diffusionskoeffizient nahezu doppelt so hoch wie bei den anderen gemessenen Konzentrationen. Die beiden Diffusionskoeffizienten bei 0,1 H/M, die an Proben unterschiedlicher Dicke gemessen wurden, zeigen im Rahmen des Messfehlers identische Werte.

4.3.5 Bestimmung der Relaxationsstärke

Die Relaxationsstärke R_s , die das Verhältnis von anelastischer zu elastischer Dehnung bezeichnet, wurde aus den angepassten Parametern A und ε_0 von Gleichung 4.4 berechnet. A entspricht dem anelastischen Anteil der Dehnung. Der elastische Anteil berechnet sich aus der Differenz der Gesamtdehnung ε_0 und der anelastischen Dehnung A :

$$R_s = \frac{A}{\varepsilon_0 - A}. \quad (4.7)$$

In Abbildung 4.14 ist die Relaxationsstärke aller Messungen bei Raumtemperatur für verschiedene Wasserstoffgehalte gezeigt. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt steigt die Relaxationsstärke für Konzentrationen bis 0,1 H/M nahezu linear an. Zwischen 0,1 H/M und 0,45 H/M wird der Anstieg der Relaxationsstärke schwächer. Die Proben unterschiedlicher Dicke, die beide mit 0,1 H/M beladen wurden, zeigen keine Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Proben-

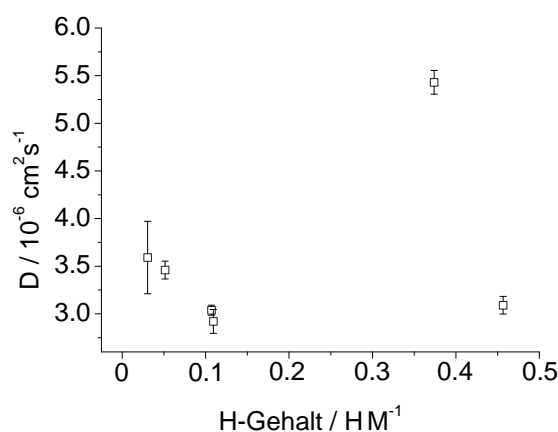


Abbildung 4.13: Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Ti-45Nb bei 25 °C für verschiedene Wasserstoffgehalte.

dicke. Die Relaxationsstärke in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Für alle Proben, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, nimmt die Relaxationsstärke mit ansteigender Temperatur ab.

4.3.6 Gitterparameter bei verschiedenen Wasserstoffgehalten

Die wasserstoffbedingte Dehnung des Kristallgitters in den beladenen Proben wurde durch Röntgenbeugungsmessungen bei Raumtemperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Ohne Wasserstoffbeladung hat die Legierung einen Gitterparameter von 3,285 Å. Bei einem Wasserstoffgehalt von 0,45 H/M dehnt sich das Gitter um 1,7% auf 3,339 Å. Die mit 0,03 H/M und 0,05 H/M beladenen Proben haben einen niedrigeren Gitterparameter als die unbeladene Probe, während die anderen Proben einen Anstieg des Gitterparameters mit zunehmendem Wasserstoffgehalt zeigen.

4.4 Phasenumwandlungen in Ti-45Nb

Die Ergebnisse der DSC-Experimente zur Auswirkung des Wasserstoffgehalts auf das Ausscheidungsverhalten der hexagonalen Gleichgewichtsphase in Ti-45Nb sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Heizrate beträgt jeweils 10 K/min. In den Ergebnissen der thermischen Analyse der wasserstofffreien Probe im wärmebehandelten Zustand (Abbildung 4.17a) ist in der Aufheizkurve ein endothermer Umwandlungspeak zwischen 450 und 650 °C zu erkennen. Da die

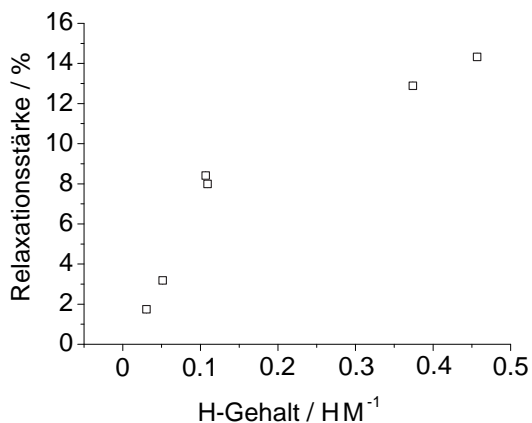


Abbildung 4.14: Relaxationsstärke des Gorsky-Effektes für verschiedene Wasserstoffgehalte bei Raumtemperatur.

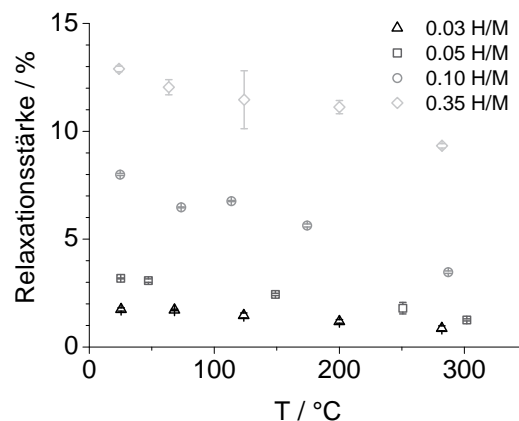


Abbildung 4.15: Relaxationsstärke des Gorsky-Effektes bei verschiedenen Wasserstoffgehalten in Abhängigkeit der Temperatur.

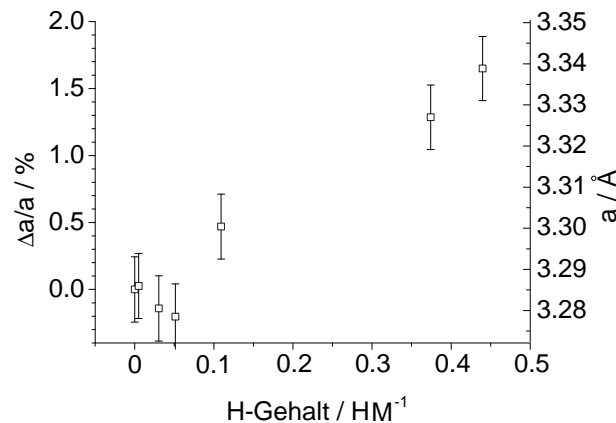


Abbildung 4.16: Aufweitung des Kristallgitters in Ti-45Nb bei Raumtemperatur für verschiedene Wasserstoffgehalte.

β -Transustemperatur für Ti-45Nb nach dem Phasendiagramm bei 460 °C liegt, wird dieser Peak der Auflösung der α -Phase während des Heizvorgangs zugeordnet. Bei 650 °C ist die Auflösung der α -Ausscheidungen dann vollständig abgeschlossen. Beim Abkühlen der Probe tritt keine Rückumwandlung der β -Phase in die α -Phase auf. Dies ist auf den metastabilen Charakter der β -Phase bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen. Wegen des niedrigen Diffusionskoeffizienten von Ti und Nb in der Legierung erfolgt die Bildung der α -Phase nur nach einer längeren Wärmebehandlung.

Ab Temperaturen von 600 °C ist eine allmähliche Massenzunahme feststellbar, die auf die Oxidation der Probe bei erhöhter Temperatur zurückzuführen ist. Das gleiche Verhalten der Massenzunahme zeigt sich auch in den Proben mit höheren Wasserstoffgehalten in Abbildung 4.17b und 4.17c. Die Intensität des Umwandlungspeaks nimmt mit ansteigendem Wasserstoffgehalt ab, was auf einen abnehmenden Volumenanteil der α -Phase bei höheren Wasserstoffgehalten schließen lässt. Der eindeutige Peak in der wasserstofffreien Probe ermöglicht die Bestimmung des Umwandlungsgrades über der Temperatur. Dazu wurde die Fläche unter dem Umwandlungspeak in Temperaturschritten von 1 K zwischen der Start- und Endtemperatur des Peaks nach der Mittelpunktsregel numerisch integriert. Der Umwandlungsgrad bei einer beliebigen Temperatur ergibt sich dann aus der Fläche bis zu dieser Temperatur geteilt durch die Gesamtfläche des Peaks. Aus den Ergebnissen der Berechnungen für verschiedene Heizraten (Abbildung 4.17d) geht für alle Heizraten eine Starttemperatur der Auflösung der α -Phase von ca. 450 °C hervor. Der weitere Verlauf der Umwandlung wird jedoch mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Phasen in Ti-45Nb im wasserstofffreien ausgelagerten Zustand sind in den Abbildungen 4.18 und 4.19 dar-

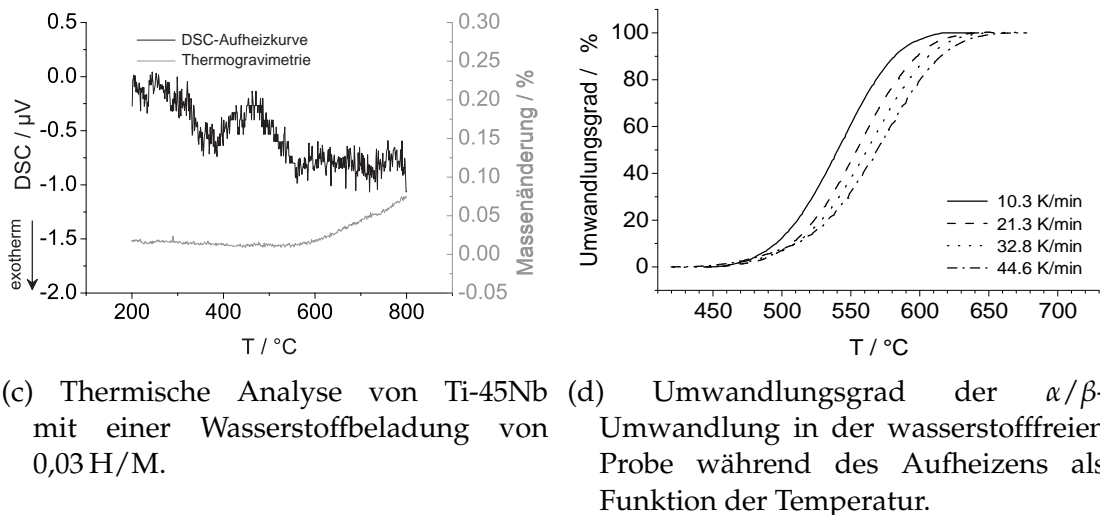
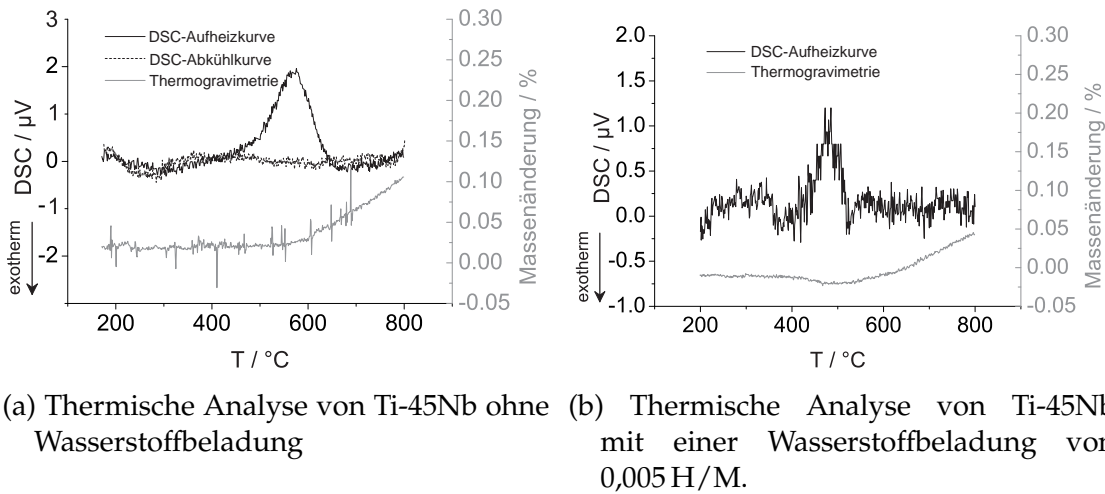


Abbildung 4.17: Ergebnisse der DSC-Messungen ausgelagerter Proben bei verschiedenen Wasserstoffbeladungen und Heizraten in Ti-45Nb.

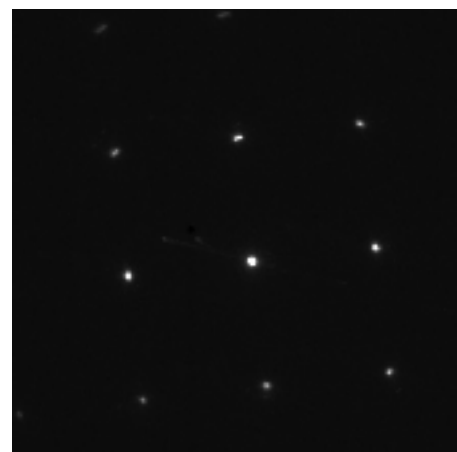
gestellt. In der TEM-Aufnahme (Abbildung 4.18a) der Probe sind Ausscheidungen mit einer plattenförmige Morphologie und einer Dicke von ca. 20 nm zu sehen. Diese Form ist typisch für α -Ausscheidungen des Systems Ti-Nb bei hohen Niobgehalten (Moffat und Larbalestier, 1988). Im Beugungsmodus der Aufnahme (Abbildung 4.18b) sind lediglich Reflexe der raumzentrierten Phase zu sehen. Der Volumenanteil bzw. die Größe der Ausscheidungen im Bildausschnitt ist vermutlich zu gering, um zusätzliche Reflexe im Beugungsbild zu erzeugen. Das Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 4.19) zeigt aber neben den deutlichen Reflexen der raumzentrierten β -Ti-Phase mehrere Reflexe geringer Intensi-

tät, die der hexagonalen α -Ti-Phase zugeordnet werden können.

In Abbildung 4.20 ist die Härteänderung des Materials durch eine Wärmebehandlung in Proben unterschiedlicher Wasserstoffbeladung gezeigt. Lediglich die Probe ohne Wasserstoffbeladung zeigt einen Anstieg der Härte von 170 HV_1 im lösungsgeglühten Zustand auf 200 HV_1 nach der Wärmebehandlung, was durch die verfestigende Wirkung der ausgeschiedenen α -Phase verursacht wird. Nach der Durchführung der thermischen Analyse, bei der sich die Ausscheidungsteilchen aufgelöst haben, entspricht die Härte des wasserstofffreien Materials dem Wert im lösungsgeglühten Zustand vor der Auslagerung. Die Härte der wasserstoffbeladenen Materialien zeigt keine Zunahme durch eine Auslagerungsbehandlung. In den lösungsgeglühten Proben ist außerdem kein Anstieg der Härte mit zunehmendem Wasserstoffgehalt zu erkennen.



(a) Hellfeldaufnahme der bei der Auslagerung erzeugten Ausscheidungsphase.



(b) Elektronenbeugungsbild in 001-Orientierung. Es treten ausschließlich Reflexe der bcc-Phase auf.

Abbildung 4.18: Ergebnisse der Charakterisierung einer wasserstofffreien ausgelagerten Probe aus Ti-45Nb im Transmissionselektronenmikroskop.

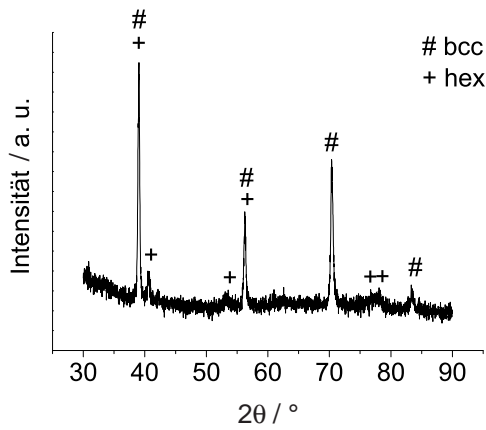


Abbildung 4.19: Röntgenbeugungsdiagramm von Ti-45Nb im ausgelagerten Zustand.

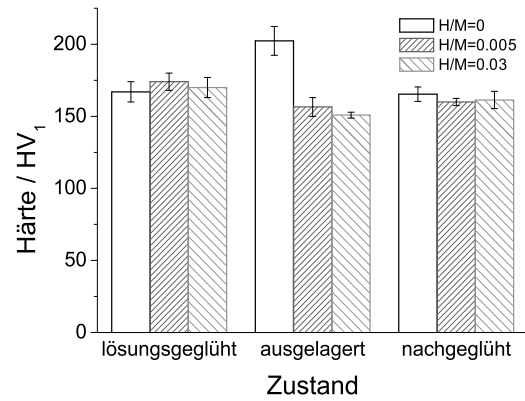


Abbildung 4.20: Härte der Proben mit verschiedenen Wasserstoffgehalten im lösungsgeglühten, ausgelagerten und nachgeglühten Zustand.

5 Diskussion

5.1 Wasserstoffaufnahme in Ti 15-3

Ziel dieser Versuche war es, die Wasserstoffaufnahme in Ti 15-3 bei verschiedenen α - β -Phasenanteilen zu untersuchen. Dabei sollte die Absorption von Wasserstoff bei Temperaturen erfolgen, bei denen der Gefügestand der Legierung über die Dauer des Experiments stabil bleibt. Die Resultate der Absorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen aber, dass bei den dafür notwendigen Temperaturen die Absorption zu langsam verläuft, um die Wasserstoffaufnahme zu bestimmen.

Für die Erstellung einer p-c-Isotherme ist die Bestimmung von mindestens zehn p-c-Wertepaaren notwendig. Um die Messzeit für eine p-c-Isotherme nicht zu stark auszudehnen, ist für die Bestimmung eines p-c-Wertepaares eine Absorptionszeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts von wenigen Stunden wünschenswert. In dieser Zeit stellt sich das Gleichgewicht bei Temperaturen um 235 °C ein, wie in Abbildung 4.1b zu sehen ist. Für die Bestimmung einer p-c-Isotherme wären bei dieser Temperatur mehrere Tage notwendig. Da sich bei 300 °C bereits nach 1 h α -Ausscheidungen in der Legierung Ti 15-3 bilden (s. Abbildung 3.2), kann aber nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die α - β -Phasenverteilung bei Temperaturen um 235 °C über mehrere Tage konstant bleibt. Bei 235 °C stellt sich, bei einem verwendeten Beladungsdruck von 100 mbar, nach der Absorption ein Gleichgewichtsdruck von weniger als 1 mbar ein (s. Abbildung 4.1b). Da mit sinkender Temperatur der Gleichgewichtsgehalt von Wasserstoff in Titanlegierungen zunimmt, muss der Gleichgewichtsdruck bei niedrigeren Temperaturen unter 1 mbar liegen. Unter 235 °C wird im beobachteten Zeitraum bei den Absorptionsexperimenten aber kein Druck unter 1 mbar erreicht, d. h. es stellt sich kein Gleichgewichtszustand ein. Weiterführende Experimente, in denen die Wasserstoffaufnahme bei verschiedenen stabilen α - β -Phasenanteilen an Pd-beschichteten Proben untersucht wird, sind also nicht sinnvoll, da bei den hierzu notwendigen Temperaturen die Absorptionskinetik zu langsam ist, um die Wasserstoffaufnahme zu bestimmen.

Die Ergebnisse der Proben, die vor der Pd-Beschichtung plasmageätzt wurden (Abbildung 4.2), zeigen keine Beschleunigung der Absorptionskinetik im Vergleich zu den ungeätzten Proben. Sowohl die Beschichtung mit Pd als auch die zusätzliche Plasmaätzung vor der Pd-Beschichtung sind folglich ungeeignet,

den Messbereich für die Wasserstoffaufnahme unter 200 °C auszudehnen. Die Ursache dafür, dass durch Plasmaätzen keine Beschleunigung der Absorptionskinetik stattfindet, ist wahrscheinlich die unzureichende Entfernung der Oxidschicht während des Plasmaätzens. Ein höherer Ätzstrom oder eine längere Ätzzeit, um den Ätzvorgang zu verstärken, kann wegen der Wärmeentwicklung beim Ätzen nicht verwendet werden. Einen weiteren Einfluss hat der Anteil an Restsauerstoff in der Arbeitsatmosphäre beim Ätzen. Bei dem verwendeten Vakuumdruck in der Sputteranlage von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar befinden sich noch über 10^{16} Sauerstoffmoleküle in der Anlage. Nimmt man einen Abstand der Metallatome an der Oberfläche von 1 Å an, so befinden sich $2 \cdot 10^{16}$ Metallatome auf der Probenoberfläche. Es sind also ausreichend Sauerstoffmoleküle in der Anlage vorhanden, dass die hohe Sauerstoffaffinität von Titan zu einer sofortigen Neubildung von Oberflächenoxiden führen kann. Eine Verbesserung des Vakuums, um geringere Restsauerstoffgehalte in der Arbeitsatmosphäre zu erreichen, war mit der zur Verfügung stehenden Anlage nicht möglich. Andere Präparationsmethoden, wie die Verdampfung oder die Eindiffusion der Oxide, erfolgen bei hohen Temperaturen und sind daher ungeeignet, um den Gefügestand stabil zu halten. Der zusätzliche Versuch, die Oxidschicht vor der Pd-Beschichtung zu entfernen, ermöglicht also ebenfalls keine weiterführenden Experimente zur Untersuchung der Wasserstoffaufnahme bei verschiedenen stabilen α - β -Phasenanteilen.

5.2 Wasserstoffaufnahme und wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen in Ti-45Nb-X

Nach der Wärmebehandlung bei Temperaturen im β -Gebiet liegt die binäre Legierung Ti-45Nb vor der Absorptionsmessung ausschließlich in der β -Phase vor. Nach dem Gleichgewichtsphasendiagramm müsste bei einer Temperatur von 400 °C, bei der die Absorptionsexperimente durchgeführt wurden, ein Gewichtsanteil von ca. 20 % der hexagonalen α -Phase vorliegen (Massalski et al., 1996). Im Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 4.7a) sind bei einer Wasserstoffbeladung von 0,45 H/M aber lediglich Reflexe der β -Phase zu sehen. Die Unterdrückung der α -Phase kann der Anwesenheit des gelösten Wasserstoffs zugeschrieben werden, da dieser die β -Phase stabilisiert (Peters et al., 1998a). Eine Reduzierung des Anteils der α -Phase durch Wasserstoff in Ti-Nb-Legierungen wurde bereits von Ilyin et al. (1997) gezeigt. Ein so starker Effekt der β -stabilisierenden Wirkung des Wasserstoffs wie in der Legierung Ti-45Nb-4Al, bei der sogar ein Gefügeanteil der α -Phase von 25 Gew% durch eine Beladung mit 0,45 H/M komplett in die β -Phase umgewandelt wird, ist bisher allerdings nicht bekannt. Die folgenden Beobachtungen belegen, dass die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs nicht nur im Verhältnis zur α -Phase

gilt. Die Ni-haltige Legierung verfügt vor der Absorption über einen Gewichtsanteil von ca. 8 % der intermetallischen Phase Ti_2Ni . Nach der Beladung ist auch in dieser Legierung nur noch die β -Phase vorhanden. Die zusätzlichen Reflexe der Zweitphase in der chromhaltigen Legierung verschwinden ebenfalls bei 0,45 H/M. Die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoff ist also so stark, dass sich nicht nur beträchtliche Gefügeanteile der α -Phase auflösen, sondern auch verschiedene intermetallische Phasen, die im Vergleich zur α -Phase eine viel höhere thermodynamische Stabilität aufweisen. Ohne Wasserstoffzugabe wandelt sich die α -Phase in Ti-45Nb bereits bei ca. 460 °C in die β -Phase um, während die intermetallischen Phase Ti_2Ni und die $TiCr_2$ -Phasen bis zu über 900 °C stabil sind.

Durch die Anwesenheit einer weiteren Phase zusätzlich zu der größtenteils vorhanden β -Phase gelten die berechneten Werte der Absorptionenthalpie und -entropie nicht nur für die Lösung von Wasserstoff in der β -Phase. Die Lösung von Wasserstoff in der zweiten Phase bzw. die Umwandlung der Zweitphase in die β -Phase hat einen Einfluss auf die p-c-Isothermen und die daraus berechneten thermodynamischen Größen. Inwieweit dieser Einfluss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss, wird in Abschnitt 5.2.3 der Arbeit diskutiert.

5.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionenthalpie

In den berechneten Werten der Absorptionenthalpie (Abbildung 4.9a) ist für alle Legierungen ein ähnlicher Verlauf als Funktion des Wasserstoffgehalts zu sehen. Für alle Legierungen durchläuft die Absorptionenthalpie zunächst ein Minimum und steigt für weiter zunehmende Wasserstoffgehalte an. Die anfängliche Abnahme der Absorptionenthalpie wird der Gitteraufweitung des eingelagerten Wasserstoffs zugeschrieben. Wegen der elastischen Wechselwirkung halten sich die Wasserstoffatome bevorzugt in größeren Zwischengitterplätzen auf, wodurch die Absorptionenthalpie mit zunehmender Größe der Zwischengitterplätze negativer wird (s. Abschnitt 2.1.1). Der Anstieg bei höheren Wasserstoffgehalten wird hingegen durch die lokale Abstoßung der Wasserstoffatome untereinander verursacht. Das Enthalpieminimum der Legierung Ti-45Nb liegt bei einem Gehalt von 0,3 H/M. Nach Lynch und Tanaka (1981) tritt das Enthalpieminimum in reinem β -Ti bei 0,1 H/M auf. Ein möglicher Grund für das Auftreten des Minimums in Ti-45Nb bei höheren Wasserstoffgehalten als in β -Ti ist eine anziehende Wechselwirkung zwischen Niob und Wasserstoff. Die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und einem Legierungsatom ist durch das Energieniveau der Zwischengitterplätze definiert, die von diesem Legierungsatom beeinflusst werden. Ist das Energieniveau dieser Zwischengitterplätze niedriger als die Energieniveaus der restlichen Zwischengitterplätze, so spricht man

von einer anziehenden Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und dem Legierungselement. Diese Zwischengitterplätze werden dann bevorzugt von Wasserstoff besetzt und die Absorptionsenthalpie für diese Plätze ist negativer. Ist das Energieniveau der beeinflussten Zwischengitterplätze höher, so werden sie nicht von Wasserstoff besetzt bzw. durch das Legierungsatom blockiert und man spricht von einer abstoßenden Wechselwirkung. Die Zugabe von Aluminium und Chrom führt aufgrund der starken Abstoßung zwischen diesen Elementen und gelöstem Wasserstoff zu einer Verschiebung des Minimums zu niedrigeren Wasserstoffgehalten hin (0,2 H/M). Ein Widerspruch zu dem vereinfachten Bild von abstoßender und anziehender Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und den Legierungselementen ergibt sich bei der Legierung Ti-45Nb-4Ni. Obwohl Nickel die Besetzung der umgebenden Zwischengitterplätze mit Wasserstoff behindert, zeigt sich bei dieser Legierung eine starke Erhöhung des Minimums bis auf 0,5 H/M. Dieser Effekt ist schwierig zu verstehen und würde eine weitere Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Nickel und Wasserstoff in der Legierung erfordern. Dieses Beispiel zeigt aber, dass die häufig verwendete Reduktion der Legierungselemente auf eine anziehende und abstoßende Wechselwirkung mit Wasserstoff nicht ausreicht, um den Einfluss von Legierungselementen auf die Wasserstoffaufnahme korrekt zu beschreiben.

5.2.2 Einfluss des Gitterparameters und der Valenzelektronen auf die Absorptionsenthalpie

Um die Absorptionsenthalpie unabhängig vom Wasserstoffgehalt zu untersuchen, wurden die Absorptionsenthalpien aus Abbildung 4.9a auf Werte bei unendlicher Verdünnung (0 H/M) extrapoliert. Der Einfluss von Legierungselementen auf die Absorptionsenthalpie bei unendlicher Verdünnung wird in der Literatur üblicherweise durch eine Änderung des Gitterparameters oder der Elektronendichte charakterisiert, wobei sich in einigen Fällen eine eindeutige Abhängigkeit von einer der beiden Größen zeigt (Fukai, 1993). Für die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen sind die entsprechenden Diagramme der Absorptionsenthalpie über beiden Größen in Abbildung 5.1 dargestellt. Als Gitterparameter wurde der gemessene Wert im Zustand der Legierungen vor der Wasserstoffabsorption verwendet (s. Tabelle 4.2). Die Elektronendichte entspricht der mittleren Anzahl an Valenzelektronen pro Metallatom (e/a -Verhältnis) und berechnet sich aus der Anzahl der Valenzelektronen jedes Legierungselements Z und den atomaren Anteilen n jedes Elements i in der Legierung nach $\sum n_i Z_i$ (Al 3, Ti 4, Nb 5, Cr 6, Ni 10). Zusätzlich zu den gemessenen Werten ist in beiden Diagrammen zum Vergleich die von Lynch und Tanaka (1981) bestimmte Absorptionsenthalpie von reinem β -Ti eingetragen.

Für alle Legierungen außer Ti-45Nb-4Cr zeigt sich eine Abnahme der Absorp-

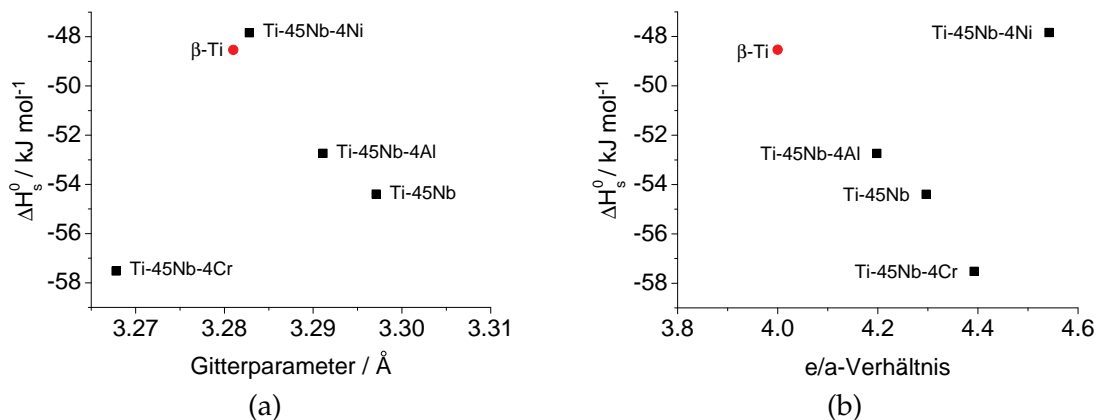


Abbildung 5.1: Korrelation der Absorptionsenthalpie bei unendlicher Verdünnung mit dem Gitterparameter und der Elektronendichte.

tionsenthalpie mit zunehmendem Gitterparameter. Mit zunehmendem Gitterparameter bzw. zunehmender Größe der Zwischengitterplätze wird also die Einlagerung von Wasserstoff gefördert. Dieses Verhalten wurde auch in anderen Untersuchungen für die Systeme V-Cr-H, V-Pd-H, Nb-Al-H gefunden (Lynch et al., 1978; Artman et al., 1976; Hosoda et al., 1998). Es wird zudem in einer großen Anzahl von Palladiumlegierungen beobachtet (Wenzl, 1982). Die Legierung Ti-45Nb-4Cr, die trotz eines vergleichsweise niedrigen Gitterparameters die am stärksten exotherme Absorptionsenthalpie aufweist, zeigt, dass der Einfluss des Gitterparameters die Absorptionsenthalpie nicht alleine bestimmt.

In Abbildung 5.1b ist die Absorptionsenthalpie der Legierungen als Funktion der Elektronendichte e/a gezeigt. Mit Ausnahme der Legierung Ti-45Nb-4Ni wird die Absorptionsenthalpie mit steigender Elektronendichte negativer. Bei der Untersuchung binärer Ti-Nb-Legierungen wurde entgegen dem hier beobachteten Verhalten ein kontinuierlicher Anstieg der Absorptionsenthalpie mit zunehmender Elektronendichte gefunden (Jones et al., 1961). Die Absorptionsenthalpie der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierung Ti-45Nb entspricht aber genau dem Wert, der nach den Daten von Jones et al. bei dieser Elektronendichte zu erwarten ist. Lynch und Tanaka (1981) fanden in binären Ti-Mo-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung ein Enthalpieminimum bei einer Elektronendichte von 4,4. Begründet wird das Minimum der Absorptionsenthalpie mit einem Maximum der elektronischen Zustandsdichte bei genau diesem Elektron/Atom-Verhältnis. Aus dem einzelnen Messwert von Ti-45Nb-4Ni kann aber nicht auf die Existenz eines Minimums in den vorliegenden Messdaten geschlossen werden.

Eine Anpassung der in dieser Arbeit gemessenen ΔH_s^0 -Werte durch eine lineare Überlagerung von Gitterparameter und Elektronendichte der verwend-

ten Legierungen ergab keine befriedigenden Ergebnisse. Eine getrennte Dokumentation des Einflusses des Gitterparameters und der Elektronendichte auf die Absorptionsenthalpie wurde von zahlreichen Autoren durchgeführt und ergab in Legierungen der Übergangsmetalle keine eindeutigen Abhängigkeiten. Ein Überblick der Ergebnisse findet sich bei Fukai (1993) sowie bei Oates und Flanagan (1981). Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass beide Größen einen Einfluss auf die Absorptionsenthalpie haben. Es wird aber gleichzeitig deutlich, dass die Absorptionsenthalpie nicht alleine durch den Gitterparameter oder die Elektronendichte bestimmt wird. Die Eigenschaften von Legierungen lassen sich nur selten durch einfache additive Gesetzmäßigkeiten wie die Vegard'sche Regel (lineare Addition) oder die Biltz-Zen'sche Regel (kubische Addition) aus den Eigenschaften der metallischen Bestandteile bestimmen, da zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Legierungselementen dabei völlig vernachlässigt werden (Ferro und Saccone, 1996). Bei einer großen Anzahl an vorhandenen Daten lassen sich durch gezielte Auswahl einzelner Werte immer scheinbare Abhängigkeiten und Gesetzmäßigkeiten finden, die aber allgemein unzutreffend sind.

5.2.3 Korrektur der Absorptionsenthalpie um den Anteil zusätzlicher Phasen

Die Legierungen Ti-45Nb-4Al und Ti-45Nb-4Ni haben Anteile der hexagonalen α -Ti Phase bzw. der intermetallischen Phase Ti_2Ni zusätzlich zur raumzentrierten β -Ti Phase. Die aus den p-c-Isothermen bestimmten molaren Absorptionsenthalpien von Wasserstoff entsprechen daher nicht den Lösungsenthalpien in der β -Phase, sondern werden zusätzlich durch die Wärmemengen beeinflusst, die bei der Umwandlung der zweiten Phase in die β -Phase umgesetzt werden. Deshalb werden im Folgenden die gemessenen Absorptionsenthalpien um den Einfluss zusätzlich auftretender Phasen korrigiert.

Die Röntgenbeugungsexperimente zeigen, dass bei einem Wasserstoffgehalt von 0,45 H/M nur noch die β -Ti Phase in beiden Legierungen vorliegt. Die Korrektur bezieht sich deshalb nur auf Wasserstoffgehalte unter 0,45 H/M. Es wird angenommen, dass der Anteil der zweiten Phase zwischen 0 H/M und 0,45 H/M linear abnimmt. Die lineare Abnahme des Anteils der zweiten Phase kann durch einen Ausdruck der Form

$$f_{ZP} \left(1 - \frac{c}{c_d} \right)$$

berücksichtigt werden. f_{ZP} steht für den atomaren Anteil der zweiten Phase vor der Wasserstoffabsorption, c entspricht dem aktuellen Wasserstoffgehalt und c_d (d=dissolution) dem Wasserstoffgehalt, bei dem sich die zweite Phase vollständig aufgelöst hat, also im vorliegenden Fall 0,45 H/M. Die bei der Umwandlung der zweiten Phase in die β -Phase umgesetzte molare Enthalpie wird als

ΔH_t (t=transformation) bezeichnet. Eine weitere Annahme besteht darin, dass in der zweiten Phase keine Wasserstoffaufnahme stattfindet. Diese Annahme wird durch Untersuchungen von Lederich et al. (1993) an zweiphasigen Ti-Legierungen bekräftigt: Bei einer Beladung der Legierungen mit verschiedenen Wasserstoffmengen stieg lediglich der Gitterparameter der β -Phase an, während der Gitterparameter der α -Phase unverändert blieb.

Unter dieser Voraussetzung sind die gemessenen Absorptionseenthalpien ΔH_m (m=measured) unabhängig vom Anteil der β -Phase in der Legierung, da die Probenmenge keinen Einfluss auf die p-c-Isothermen hat, aus denen die Absorptionseenthalpien berechnet wurden (s. Kapitel 4.2.5). Für die Lösungsenthalpie der β -Phase $\Delta H_{s,\beta}$ (s=solution) ergibt sich dann in Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes c folgender Zusammenhang:

$$\Delta H_{s,\beta}(c) = \Delta H_m(c) - f_{ZP}(1 - c/c_0) \Delta H_t. \quad (5.1)$$

Das negative Vorzeichen des Umwandlungsterms ergibt sich aus folgendem Grund: Ist die Umwandlungsenthalpie positiv (endotherm), so ist die Lösungsenthalpie $\Delta H_{s,\beta}$ negativer als die gemessene Enthalpie ΔH_m , da durch die Umwandlungsreaktion Wärme verbraucht wurde.

Die atomaren Anteile der α -Phase in Ti-45Nb-4Al und der intermetallischen Phase Ti_2Ni in der Legierung Ti-45Nb-4Ni sind aus den Röntgenbeugungsmessungen bekannt (s. Tabelle 4.2). Für die Umwandlungsenthalpie ΔH_t von der α - in die β -Phase in Ti-45Nb-4Al wurde die mittlere Enthalpiedifferenz beider Phasen zwischen 400 °C und 600 °C für reines Titan verwendet (5,3 kJ/mol). Die Werte wurden mit dem Softwarepaket „FactSage“ berechnet. Die Enthalpie für die Umwandlung von Ti_2Ni in die β -Phase beträgt 40,2 kJ/mol und wurde der Literatur entnommen (Takeshita et al., 2002). Für die Auflösung von Ti_2Ni ist eine Umverteilung von Nickel in die umgebende β -Phase notwendig.

Die Ergebnisse der Berechnungen mit Gleichung 5.1 sind in Abbildung 5.2 aufgetragen. Die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und dem Legierungselement Aluminium wird durch die Korrektur noch deutlicher hervorgehoben, da sich das Enthalpieminimum in Ti-45Nb-4Al von 0,2 H/M auf ca. 0,15 H/M verschiebt. Wegen der endothermen Umwandlungsreaktionen der Zweitphasen in die β -Phase in beiden Legierungen sind die korrigierten Lösungsenthalpien negativer als die gemessenen Absorptionseenthalpien. Die Differenz ist aber relativ gering. Da der Anteil der Zweitphasen mit dem Wasserstoffgehalt abnimmt, nimmt auch die Differenz zwischen Lösungsenthalpie und Absorptionseenthalpie mit dem Wasserstoffgehalt ab. Für beide Legierungen ist die Differenz zwischen Lösungs- und Absorptionseenthalpie ungefähr gleich. Der höheren Umwandlungsenthalpie von Ti_2Ni im Vergleich zur α -Phase steht ein niedrigerer atomarer Anteil von Ti_2Ni gegenüber, so dass der Betrag des Umwandlungsterms in Gleichung 5.1 für beide Legierungen ähnlich ist. Höhere Beträge des

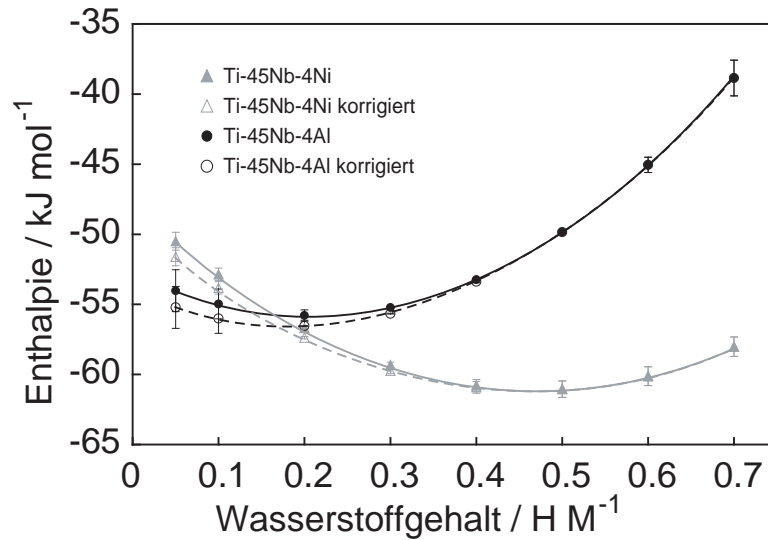


Abbildung 5.2: Aus den p-c-Isothermen bestimmte Absorptionenthalpien (volle Symbole) und berechnete Lösungsenthalpien der β -Phase (offene Symbole) in den Legierungen Ti-45Nb-4Al und Ti-45Nb-4Ni.

Umwandlungsterms treten erst auf, wenn sowohl eine hohe Umwandlungsenthalpie als auch ein hoher Anteil der Zweitphase vorliegt. Dann ist eine Korrektur der gemessenen Absorptionenthalpien zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsenthalpie unabdingbar, da ansonsten der starke Einfluss der Zweitphase auf die gemessene Absorptionenthalpie zu Fehlinterpretationen führen kann.

Bei einer Extrapolation der Lösungsenthalpien auf 0 H/M verringert sich der Enthalpiebetrag bei unendlicher Verdünnung in beiden Legierungen um ca. 1,4 kJ/mol. Für diese Differenz ergibt sich in der Auftragung über dem Gitterparameter und der Elektronendichte in Abbildung 5.1 keine wesentliche Änderung des Verlaufs der Enthalpiewerte.

Bei hohen Gefügeanteilen von Zweitphasen, die zusätzlich eine hohe Umwandlungsenthalpie in die β -Phase haben, ist die Korrektur der gemessenen Absorptionenthalpien wichtiger als bei den verwendeten Legierungen. Die Korrektur zeigt aber auch bei den geringen Differenzen zwischen Lösungs- und Absorptionenthalpie der verwendeten Legierungen bereits Auswirkungen auf das Enthalpieminimum.

5.2.4 Zweiphasengebiete

In den p-c-Isothermen bei 400 °C (Abbildung 4.6b) ist das Auftreten von Zweiphasengebieten in den Legierungen Ti-45Nb und Ti-45Nb-4Ni sichtbar. Durch

die Ergebnisse der Röntgenbeugung beider Proben nach der maximalen Wasserstoffbeladung bei 3 bar wurde nachgewiesen, dass in den Zweiphasengebieten die Umwandlung vom bcc-Mischkristall in die fcc-Dihydridphase erfolgt. Die Zugabe von Nickel führt zu einem Anstieg des Plateaudruckes von ca. 0,4 bar in Ti-45Nb auf 1,5 bar in Ti-45Nb-4Ni. Kagawa et al. (1991) zeigten in binären und ternären Vanadiumlegierungen einen Anstieg des Plateaudruckes mit abnehmendem Gitterparameter, was mit den Ergebnissen für Ti-45Nb und Ti-45Nb-4Ni übereinstimmt (s. Tabelle 4.2). Dementsprechend zeigt die Legierung Ti-45Nb-4Cr mit dem niedrigsten Gitterparameter keine Hydridumwandlung im untersuchten Druckbereich. Nach diesem Zusammenhang müsste der Plateaudruck von Ti-45Nb-4Al zwischen den Legierungen Ti-45Nb und Ti-45Nb-4Ni liegen, was aber nicht beobachtet wurde. In der Arbeit von Kagawa et al. (1991) zeigten mehrere aluminiumhaltige Legierungen ebenfalls höhere Plateaudrücke als nach dem Zusammenhang der anderen Legierungselemente zu erwarten gewesen wäre. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen Aluminium und Wasserstoff wird durch diese Beobachtung verdeutlicht. Analog zum Einfluss des Gitterparameters auf die Absorptionenthalpie (Abschnitt 5.2.2) geht aus dem Verhalten der aluminiumhaltigen Legierung hervor, dass der Plateaudruck nicht alleine durch den Gitterparameter bestimmt wird.

Innerhalb des Zweiphasengebiets zeigen die Legierungen Ti-45Nb und Ti-45Nb-4Ni in den p-c-Isothermen bei 400 °C eine steile Steigung, obwohl sich die Hydridbildung in p-c-Isothermen normalerweise durch ein Druckplateau auszeichnet. Dieses Verhalten tritt auch in anderen Legierungen aus Übergangsmetallen auf und wurde z.B. in den Systemen V-Ti-Fe, Ti-Nb-Al und Ti-V-Cr-B beobachtet (Kagawa et al., 1991; Ito et al., 2001; Uno et al., 2004). Nach Park et al. (2004) wird dieser Effekt durch Seigerungen der Legierungselemente erzeugt. Demnach findet durch die ungleichmäßige Verteilung der Legierungselemente die Hydridbildung in verschiedenen Stellen im Material bei unterschiedlichen Drücken statt. In der Legierung Ti-45Nb-4Ni sind tatsächlich Erstarrungsseigerungen zu finden, die im Bereich mehrerer μm liegen (s. Abbildung 4.3b). Während der Glühung, die vor der Wasserstoffabsorption erfolgt, findet aber ein Ausgleich der Seigerungen statt. Nach dem Gleichgewichtsphasendiagramm ändert sich in der binären Legierung Ti-45Nb die Festkörperkonzentration während der Erstarrung um 10 Gew% (Massalski et al., 1996). Durch eine Unterkühlung der Schmelze wird dieser Konzentrationsbereich etwas kleiner. Inwieweit die Seigerungen abgebaut werden, kann durch eine Abschätzung der Diffusionslänge der Legierungselemente bestimmt werden. Für die Diffusion der Elemente Ti und Nb ergibt sich der chemische Diffusionskoeffizient \tilde{D} aus den Diffusionskoeffizienten von Nb in β -Ti (Gibbs et al., 1963) und von Ti in Nb (Pavlinov, 1970) bei der verwendeten Glühetemperatur von 600 °C nach der Darkenschen Gleichung zu $2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Diffusionslänge x während der

24stündigen Glühung beträgt nach $x = \sqrt{2Dt}$ lediglich 260 nm, während sich die Seigerungen über mehrere μm erstrecken. Demnach werden die Seigerungen durch die Glühung nicht vollständig abgebaut, was die Aussage von [Park et al. \(2004\)](#) zunächst stützt. In der stranggepressten Legierung Ti-45Nb sind allerdings keine Seigerungen mehr zu sehen (s. Abbildung 4.3a). Das Gefüge der Legierung ist komplett globulitisch. Die Steigung des Zweiphasengebiets in der p-c-Isotherme kann also nicht wie von [Park et al. \(2004\)](#) behauptet durch Seigerungen hervorgerufen werden. Eine wahrscheinlichere Ursache sind auftretende Spannungsfelder bei der Bildung der Hydridphase, die durch die Volumenänderung hervorgerufen werden. Für ein Weiterschreiten der Hydridumwandlung müssen die auftretenden Spannungen durch einen höheren Wasserstoffdruck ausgeglichen werden.

5.3 Anelastische Relaxation von Wasserstoff in Ti-45Nb

5.3.1 Wasserstoffunabhängige Relaxationseffekte

In den Analyseergebnissen der interstitiell gelösten Elemente (s. Tabelle 4.4) fällt der hohe atomare Sauerstoffgehalt auf, der die Mengen an gelöstem Kohlenstoff und Stickstoff um mehr als das Zehnfache übersteigt. In raumzentrierten Metallen wie Niob und α -Eisen wird durch diese Elemente in bestimmten Temperaturbereichen der Snoek-Effekt hervorgerufen, was vermutlich auch in Ti-45Nb zu dem beobachteten anelastischen Effekt führt. Literaturdaten der Relaxationsstärke des Snoek-Effekts von Sauerstoff und Stickstoff in Niob zeigen für beide Elemente nahezu den gleichen Anstieg der Relaxationsstärke mit zunehmender Konzentration ([Nowick und Berry, 1972b](#)). Der anelastische Effekt in den wasserstofffreien Proben wird folglich im wesentlichen dem gelösten Sauerstoff zugeschrieben. Die Beeinflussung des Relaxationsverhaltens in Ti-45Nb tritt bei den Temperaturen 125 °C (s. Abbildung 4.10) und 65 °C besonders stark auf. Bei höheren und niedrigeren Temperaturen weicht die Relaxationszeit des Snoek-Effektes von der Relaxationszeit des Gorsky-Effektes vermutlich zu stark ab, so dass keine gegenseitige Beeinflussung beider Effekte erfolgt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wäre ein Vergleich der gemessenen temperaturabhängigen Relaxationszeiten des Gorsky-Effektes von Wasserstoff mit den temperaturabhängigen Relaxationszeiten des Snoek-Effektes von Sauerstoff in Ti-45Nb nötig. Untersuchungen des Snoek-Effektes von Sauerstoff sind in der Literatur lediglich für reines Niob vorhanden. Ein Vergleich der temperaturabhängigen Relaxationszeiten von Wasserstoff in Ti-45Nb durch den Gorsky-Effekt mit den temperaturabhängigen Relaxationszeiten des Snoek-Effektes von Sauerstoff in reinem

Niob (Abbildung 5.3) ergibt eine Übereinstimmung der Relaxationszeiten beider Effekte bei einer Temperatur von ca. 90 °C, was in Anbetracht der Näherung den vorliegenden experimentellen Beobachtungen gut entspricht. Dies unterstützt die Annahme, dass das beobachtete wasserstoffunabhängige anelastische Verhalten durch den Snoek-Effekt von Sauerstoff hervorgerufen wird.

5.3.2 Relaxationsstärke

Die Relaxationsstärke des Gorsky-Effektes ist nach theoretischen Betrachtungen proportional zum Kehrwert der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials $\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)^{-1}$ (Alefeld et al., 1970). Das chemische Potential μ von gelöstem Wasserstoff in Metallen lässt sich mit Berücksichtigung eines konzentrationsabhängigen Terms $-uc$ für die Wechselwirkung der Wasserstoffatome untereinander folgendermaßen formulieren (Völkl, 1972):

$$\mu = -uc + RT \ln \frac{c}{c_0 - c}, \quad (5.2)$$

wobei c_0 die maximal verfügbare Anzahl an Zwischengitterplätzen darstellt. Durch Ableiten von μ nach c und Ersetzen der Wechselwirkungsenergie u durch die kritische Temperatur T_c nach der Bedingung $\frac{\partial\mu}{\partial c} = 0$, ergibt sich der Kehrwert der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials zu

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)^{-1} = \frac{c(c_0 - c)}{c_0 R} (T - T_c)^{-1}. \quad (5.3)$$

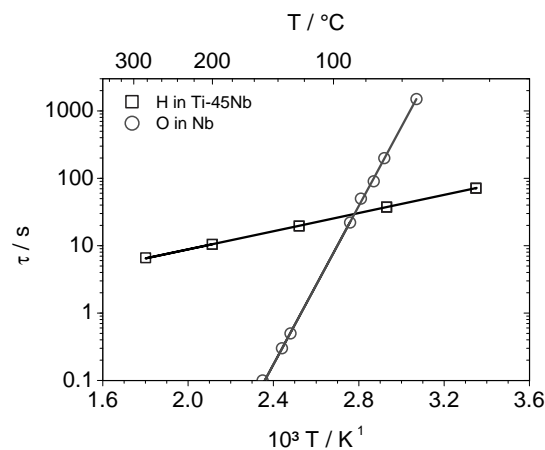


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten des Gorsky-Effekts von Wasserstoff in Ti-45Nb und des Snoek-Effekts von Sauerstoff in Niob. Die Werte für Sauerstoff in Niob wurden der Literatur entnommen (nach Nowick und Berry (1972b)).

Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke in Gleichung 5.3 lassen sich weitere Informationen über das Verhalten des gelösten Wasserstoff gewinnen. Darauf wird in den nächsten beiden Abschnitten eingegangen.

Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke und Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung

Da die Relaxationsstärke proportional zum Kehrwert der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials ist, ergibt sich nach Gleichung 5.3 bei Auftragung des Kehrwerts der Relaxationsstärke eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Aus der Extrapolation auf eine Relaxationsstärke von 0 lässt sich dann die charakteristische Temperatur T_c bestimmen, die die gegenseitige Wechselwirkung der Wasserstoffatome beschreibt. Mit Kenntnis von T_c können die gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten durch Multiplikation mit $\frac{T}{T-T_c}$ um den Einfluss der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen bzw. des thermodynamischen Faktors f_{therm} korrigiert werden (Bauer et al., 1978). Dadurch lässt sich beurteilen, ob die Änderung des chemischen Diffusionskoeffizienten mit dem Wasserstoffgehalt durch den thermodynamischen Faktor oder durch andere Effekte hervorgerufen wird. In Legierungen käme beispielsweise die Besetzung von Zwischengitterplätzen unterschiedlicher Energieniveaus in Frage. In der Auftragung des Kehrwertes der Relaxationsstärke über der Temperatur (Abbildung 5.4) ist eine überproportionale Zunahme mit ansteigender Temperatur zu sehen. Eine lineare Extrapolation zur Bestimmung von T_c ist anhand dieser Daten nicht möglich, da die experimentellen Daten nicht der Temperaturabhängigkeit in Gleichung 5.3 folgen. Auf diesem Wege kann also nicht bestimmt werden, ob die gemessenen Diffusionskoeffizienten durch den thermodynamischen Faktor beeinflusst werden.

Die gegenseitige Wechselwirkung der gelösten Wasserstoffatome und der thermodynamische Faktor können aber auch aus p-c-Isothermen bestimmt werden. Ist die gegenseitige Wechselwirkung der gelösten Wasserstoffatome gering, so liegt eine ideale Lösung vor und die p-c-Daten befolgen das Sievert'sche Gesetz. Um zu veranschaulichen, ob die gemessenen p-c-Daten von Wasserstoff in Ti-45Nb durch das Sievert'sche Gesetz (Gleichung 2.1) beschrieben werden können, wurde für die Wasserstoffaufnahme der Legierung Ti-45Nb die Wurzel des Wasserstoffdruckes über dem Wasserstoffgehalt aufgetragen (Abbildung 5.5). Der gerade Kurvenverlauf der Wurzel des Druckes mit zunehmendem Wasserstoffgehalt zeigt, dass das Sievert'sche Gesetz bis zu Wasserstoffgehalten von ca. 0,6 H/M befolgt wird. Bei 400 °C liegen zwischen 0,45 H/M und 0,7 H/M keine Messpunkte vor, so dass keine genaue Aussage über die Grenze der idealen Lösung möglich ist.

Der thermodynamische Faktor f_{therm} leitet sich nach Gleichung 2.9 aus der

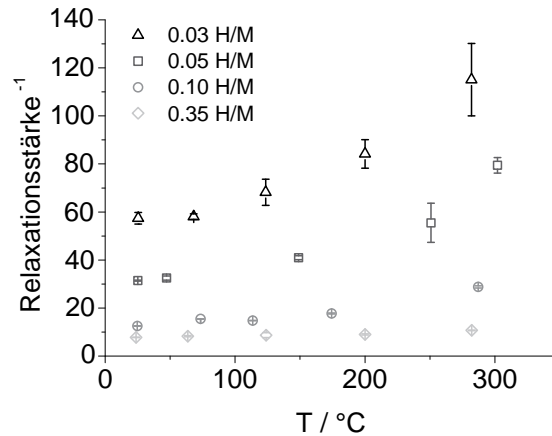


Abbildung 5.4: Relaxationsstärke des Gorsky-Effektes von Wasserstoff in Ti-45Nb bei verschiedenen Wasserstoffgehalten in Abhängigkeit der Temperatur.

Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials $c \frac{\partial \mu}{\partial c}$ ab und beträgt im Falle einer idealen Lösung 1. Für die Ableitung von $c \frac{\partial \mu}{\partial c}$ aus p-c-Daten gilt (Mueller et al., 1968):

$$c \frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{RT}{2} \frac{\partial \ln p}{\partial \ln c}. \quad (5.4)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.9 und 5.4 folgt

$$f_{therm} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln p}{\partial \ln c}. \quad (5.5)$$

Der thermodynamische Faktor kann demnach bei einer doppelt logarithmischen Auftragung des Druckes über dem Wasserstoffgehalt aus der Steigung bestimmt werden. Eine entsprechende Auftragung der p-c-Daten in Ti-45Nb ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Für die gemessenen Temperaturen liegt der thermodynamische Faktor innerhalb des aufgetragenen Wasserstoffgehalts zwischen 0,95 und 0,99. Auch nach dieser Auftragung wird deutlich, dass sich der Bereich der idealen Lösung bis zu Wasserstoffgehalten von ca. 0,5 H/M erstreckt. In Arbeiten von Peterson und Nelson (1985) an Legierungen aus Vanadium mit bis zu 30 At% Ti zeigte sich bei 100 °C ebenfalls Sievert'sches Verhalten bis zu Wasserstoffgehalten von 0,5 H/M. Die Änderung des chemischen Diffusionskoeffizienten mit dem Wasserstoffgehalt wird also nicht durch die Wechselwirkung der Wasserstoffatome untereinander hervorgerufen. Andere mögliche Ursachen, die den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff beeinflussen, werden in Abschnitt 5.3.3 diskutiert.

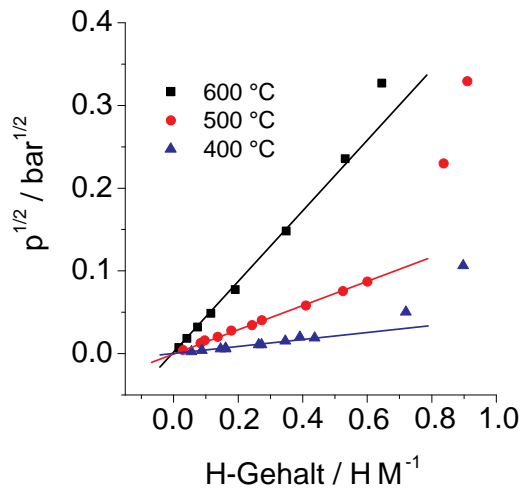


Abbildung 5.5: Sieverts-Auftragung der Wasserstoffaufnahme in Ti-45Nb bei verschiedenen Temperaturen.

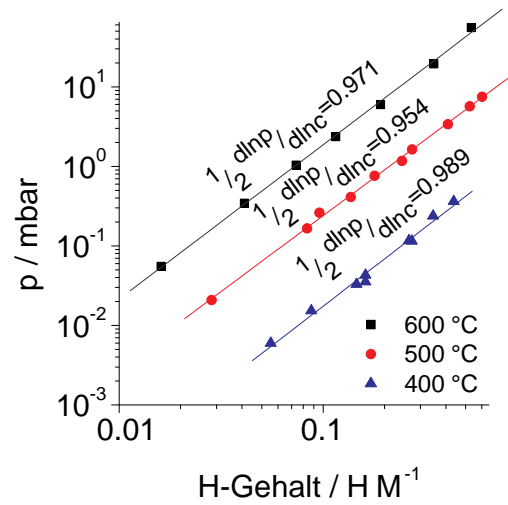


Abbildung 5.6: Berechnung des thermodynamischen Faktors von Wasserstoff in Ti-45Nb aus den gemessenen Druck-Temperaturdaten.

Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsstärke und Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff in Ti-45Nb

Neben der umgekehrt proportionalen Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Temperatur beschreibt Gleichung 5.3 eine Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt von $c(c_0 - c)/c_0$. Demnach steigt die Relaxationsstärke R_s ausgehend von einer Relaxationsstärke von 0 bei $c=0$ bis zu einem Wasserstoffgehalt von $c_0/2$ in Form einer Funktion des Typs $R_s=f(-c^2)$ an und fällt für höhere Wasserstoffgehalte wieder ab, bis bei $c=c_0$ der Wert 0 erreicht wird. Für die in raumzentrierten Legierungen besetzten Tetraederlücken entspricht c_0 einer Anzahl von sechs Lücken pro Metallatom. Bei den untersuchten Wasserstoffgehalten bis 0,45 H/M lässt sich der Anstieg mit zunehmendem Wasserstoffgehalt näherungsweise als linear beschreiben. Die gemessene Relaxationsstärke für verschiedene Wasserstoffgehalte bei Raumtemperatur (Abbildung 4.14) steigt aber nur für Wasserstoffgehalte bis 0,1 H/M linear an. Die Relaxationsstärken bei 0,35 H/M und 0,45 H/M folgen nicht der Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt aus Gleichung 5.3. Eine Ursache könnte sein, dass die Annahme der Besetzung von Tetraederlücken falsch ist, obwohl dies nach der Literatur nicht zu erwarten ist (s. Abschnitt 2.1). Werden statt den Tetraederlücken die Oktaederlücken besetzt, so reduziert sich die Anzahl der Zwischengitterplätze pro Metallatom auf drei. Durch die damit verbundene Verschiebung des Maximums der Relaxationsstärke zu niedrigeren Wasserstoffgehalten hin, wird der nichtlineare Anstieg mit zunehmendem Wasserstoffgehalt etwas deutlicher. Eine zufriedenstellende Anpas-

sung der experimentellen Werte erfolgt in diesem Fall aber ebenfalls nicht, was die Besetzung von Oktaederlücken nicht bestätigt. Eine weitere Möglichkeit für die mangelnde Beschreibung der experimentellen Ergebnisse durch Gleichung 5.3 ist die unzureichende Beschreibung der Wechselwirkung der Wasserstoffatome untereinander über den linearen Term in Gleichung 5.2. Aus der Sieverts-Auftragung und der Berechnung des thermodynamischen Faktors geht aber hervor, dass die Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen vernachlässigbar sind. Wahrscheinlicher ist daher die unzureichende Berücksichtigung der Legierungseigenschaften. Die Herleitung der Proportionalität zwischen der Relaxationsstärke und $(\partial\mu/\partial c)^{-1}$ wurde für reine Metalle entwickelt, wobei die in den Proportionalitätsfaktor einfließenden Größen als konzentrationsunabhängig angenommen wurden. Ein Vergleich der experimentellen Beobachtungen für die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsstärke in Ti-45Nb mit Ergebnissen für andere Legierungen aus der Literatur ist nicht möglich, da sich existierende Veröffentlichungen zum Gorsky-Effekt in Legierungen lediglich auf die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten beschränken.

Das in Gleichung 5.3 beschriebene Verhalten der Relaxationsstärke in Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts gilt nur innerhalb des Mischkristalls. Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff und der damit verbundenen Bildung von Hydriden bleibt der Wasserstoffgehalt im Mischkristall konstant, wodurch die Relaxationsstärke nicht weiter ansteigt. Die Nichtübereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen über einem Wasserstoffgehalt von 0,1 H/M kann also nicht durch das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff in Ti-45Nb verursacht werden, da die Relaxationsstärke weiter ansteigt. Genauere Aussagen darüber, ob die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, lassen sich aus der Änderung des Gitterparameters bei verschiedenen Wasserstoffgehalten treffen. Der Gitterparameter der Legierung steigt zwischen 0,1 H/M und 0,45 H/M linear an (s. Abbildung 4.16). Dies ist charakteristisch für zunehmende Gehalte von interstitiellen Atomen im Mischkristall und spricht ebenfalls dafür, dass die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff bis 0,45 H/M nicht überschritten wird. Ähnlich hohe Löslichkeitsgrenzen für Wasserstoff wurden auch in anderen binären Legierungen beobachtet. Miller und Westlake (1980) stellten in Legierungen der Zusammensetzung Nb₅₀V₅₀ mit 0,4 H/M kein Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff bei abnehmenden Temperaturen bis zu 77 K fest. In Vanadium wurde außerdem eine stärkere Erhöhung der Löslichkeitsgrenze für Wasserstoff durch das Legierungselement Titan im Vergleich zu Niob gemessen (Peterson und Nelson, 1985). In einer binären Ti-25 At%V-Legierung wurde eine Ausdehnung des Mischkristalls bei Raumtemperatur bis zu 1 H/M festgestellt (Hagi et al., 1987). Aufgrund der Ergebnisse der Röntgenbeugung und der Literaturdaten ist ein Überschreiten der Löslich-

keitsgrenze von Wasserstoff in Ti-45Nb bis 0,45 H/M bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen also mit Sicherheit auszuschließen.

5.3.3 Diffusion von Wasserstoff in Ti-45Nb

Vergleich mit Literaturwerten

In isomorphen binären Systemen wie Nb-V oder Nb-Ta wird ausgehend vom reinen Metall zunächst eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff mit zunehmendem Gehalt des Legierungspartners beobachtet. Ab mittleren Legierungskonzentrationen steigt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff dann wieder an (Peterson und Jensen, 1980; Peterson und Herro, 1986). Nach Brouwer et al. (1988) ist die anfängliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit ansteigendem Legierungsgehalt auf die zunehmende Bildung von Zwischengitterplätzen mit Beteiligung des zugegebenen Legierungselements zurückzuführen. Diese Zwischengitterplätze wirken als Haftstellen für die Wasserstoffdiffusion, da der dort gelöste Wasserstoff eine höhere Aktivierungsenergie für Platzwechsel als in den Zwischengitterplätzen ohne Beteiligung der Legierungsatome hat. Der in der Literatur beobachtete Verlauf ist auch für die bcc-Phase des Systems Ti-Nb zu erwarten. Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Ti-45Nb mit Literaturdaten für die Legierung Ti-66Nb bei Raumtemperatur (Sato et al., 1989), zeigt in Ti-45Nb mit Werten zwischen $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (0,03 H/M) und $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (0,1 H/M) höhere Diffusionskoeffizienten als in Ti-66Nb mit $8,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (0,07 H/M). Für reines Niob liegt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff bei $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Qi et al., 1983). Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff nimmt also mit einem ansteigenden Gehalt von Ti in Nb ebenfalls ab und dann wieder zu, wobei das Minimum bei einem höheren Niobgehalt als 45 Gew% liegt. Wegen der fehlenden Isomorphie des Systems Ti-Nb bei niedrigeren Niobgehalten als 45 Gew%, ist eine Betrachtung des Legierungseffektes über den gesamten Konzentrationsbereich nicht möglich.

Berücksichtigung von Abweichungen in der Legierungszusammensetzung

Aus dem vorangegangenen Abschnitt geht hervor, dass Abweichungen in der Legierungszusammensetzung der mit verschiedenen Wasserstoffgehalten beladenen Proben einen Einfluss auf die gemessenen Diffusionskoeffizienten haben. Messungen der Zusammensetzung der beladenen Proben durch EDX ergaben Niobgehalte von 47,1 Gew% für die mit 0,35 H/M beladene Probe und zwischen 47,8 und 48,4 Gew% für alle anderen beladenen Proben (s. Tabelle 4.6). Da in der mit 0,35 H/M beladenen Probe ein niedrigerer Niobgehalt im Vergleich zur Legierungszusammensetzung der anderen Proben vorliegt, muss der Einfluss der Abweichung der Legierungszusammensetzung in der Probe mit

0,35 H/M auf den Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden. Möglicherweise wird der ungewöhnlich hohe Diffusionskoeffizient von Wasserstoff bei 0,35 H/M nur durch eine andere Legierungszusammensetzung hervorgerufen. Aus dem Verlauf des Diffusionskoeffizienten mit der Legierungszusammensetzung in bekannten binären Legierungssystemen mit raumzentrierter Struktur wie Nb-Ta oder Nb-V ergibt sich bei einer ähnlichen Legierungszusammensetzung und der durch EDX gemessenen Abweichung eine Änderung des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff von 1,5 % bzw. 6 % für Nb-Ta und Nb-V (Peterson und Jensen, 1980; Peterson und Herro, 1986). Aus dem Vergleich des gemessenen Diffusionskoeffizienten in Ti-45Nb mit demjenigen in Ti-66Nb aus der Literatur ergibt sich ein höherer Diffusionskoeffizient mit sinkendem Niobgehalt. Der gemessene Diffusionskoeffizient bei 0,35 H/M wird deshalb durch die Korrektur noch weiter erhöht. Unter der Annahme eines ähnlichen Verlaufs des Diffusionskoeffizienten für den raumzentrierten Bereich des Systems Nb-Ti wie in Nb-Ta und Nb-V steigt der Diffusionskoeffizient bei einer Änderung um 6 % von $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Im Vergleich zur Differenz zwischen dem Diffusionskoeffizienten bei 0,35 H/M und den Diffusionskoeffizienten bei anderen Wasserstoffgehalten von ca. $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, ist die Abweichung durch die Korrektur der Legierungszusammensetzung gering. In der Arrheniusauftragung (Abbildung 4.12) ist die zusätzliche Erhöhung des Diffusionskoeffizienten für 0,35 H/M kleiner als die Ausdehnung der Datenpunkte. Die Annahme einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten um 6 %, die aus dem System Nb-V abgeleitet wurde, ist wegen des hohen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Vanadium und der damit verbundenen starken Änderung des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Legierungszusammensetzungen sicherlich übertrieben. Der Verlauf der Messwerte wird aber auch durch diese übertriebene Abschätzung nur unwesentlich verändert. Der hohe Diffusionskoeffizient von Wasserstoff bei 0,35 H/M ist also nicht auf eine andere Legierungszusammensetzung der mit 0,35 H/M beladenen Probe zurückzuführen. Eine weitere Ursache kann in der Besetzung von Zwischengitterplätzen unterschiedlicher Energieniveaus bei verschiedenen Wasserstoffgehalten liegen. Diese Möglichkeit wird im nächsten Abschnitt untersucht.

Einfluss des Wasserstoffgehalts

Ein Vergleich der Diffusionsmessungen bei Raumtemperatur für verschiedene Wasserstoffgehalte mit Werten aus der Literatur ist nur eingeschränkt möglich, da detaillierte Untersuchungen des Diffusionskoeffizienten für verschiedene Wasserstoffgehalte nur bis 0,1 H/M für Nb-V und Nb-Ta (Peterson und Herro, 1986; Peterson und Jensen, 1980) existieren. In Ti-66Nb wurde der Diffusionskoeffizient für 0,07 H/M und 0,2 H/M bestimmt (Sato et al., 1989). In allen Untersuchungen nimmt der Diffusionskoeffizient für die betrachteten Wasserstoffgehalte

te mit ansteigendem Wasserstoffgehalt ab. Durch ein Modell von [Brouwer und Griessen \(1989\)](#) für Nb-V-Legierungen, welches die Besetzung von Zwischengitterplätzen unterschiedlicher Energieniveaus in Legierungen und die Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen berücksichtigt, konnte die Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit dem Wasserstoffgehalt im System Nb-V ([Peterson und Herro, 1986](#)) gut wiedergegeben und auf die Blockierung von Zwischengitterplätzen zurückgeführt werden. Analog zum Verhalten in ähnlichen binären Legierungen ist deshalb auch die Abnahme der gemessenen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Ti-45Nb bis 0,1 H/M auf die Blockierung von Zwischengitterplätzen zurückzuführen. Ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten für höhere Wasserstoffgehalte, wie er bei dem gemessenen Wert für 0,35 H/M beobachtet wurde, ist in experimentellen Arbeiten aus der Literatur bisher nicht bekannt und wurde auch nicht in theoretischen Arbeiten diskutiert.

Bis 0,01 H/M wurde ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Wasserstoffgehalt durch das Auffüllen von Haftstellen in der Literatur beobachtet ([Kirchheim, 1988](#)). Für höhere Wasserstoffgehalte nahm der Diffusionskoeffizient wieder ab, da der Einfluss durch die Blockierung der Zwischengitterplätze auf den Diffusionskoeffizienten überwiegt. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten bis 0,01 H/M wurde allerdings nur in Palladiumlegierungen bestimmt, in denen die Haftstellen in Form von Korngrenzen oder Versetzungen eingebracht wurden. In konzentrierten Legierungen wurde dieses Verhalten bisher nicht experimentell beobachtet. Wegen der hohen Anzahl an Haftstellen in konzentrierten Legierungen ist aber zu erwarten, dass dieser Effekt bis zu höheren Wasserstoffgehalten wirksam ist, wie in den folgenden Absätzen gezeigt wird.

Jede Tetraederlücke wird aus vier Metallatomen aufgebaut. Bei zwei Legierungselementen ergeben sich fünf mögliche Konfigurationen, von welcher Art von Metallatomen die Lücke umschlossen wird (Ti_4 , Ti_3Nb_1 , Ti_2Nb_2 , Ti_1Nb_3 , Nb_4). Das Energieniveau bzw. die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Wasserstoff in jeder Tetraederlücke ist abhängig von ihrer Konfiguration. Es werden immer zunächst die Zwischengitterplätze mit dem niedrigsten Energieniveau besetzt. Solange Plätze des gleichen Typs besetzt werden, nimmt der Diffusionskoeffizient mit dem Wasserstoffgehalt ab. Erst wenn alle Zwischengitterplätze eines Typs besetzt sind, erfolgt die Besetzung der Plätze mit dem nächst höheren Energieniveau. In diesen Plätzen ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Wasserstoff geringer und der Diffusionskoeffizient nimmt zu. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten bei 0,35 H/M kann demnach durch die Besetzung von Zwischengitterplätzen mit einem höheren Energieniveau entstehen.

Nach Berechnungen von [Brouwer und Griessen \(1989\)](#) für die raumzentrierten Legierungssysteme V-Ti und V-Nb nimmt im System V-Ti das Energieniveau der Tetraederplätze mit zunehmender Anzahl an Titanatomen ab. Im System V-Nb

nimmt das Energieniveau der Tetraederplätze mit zunehmender Anzahl an Vanadiumatomen ab. Für das System Ti-Nb kann man deshalb annehmen, dass Plätze mit einer höheren Anzahl an Titanatomen ein niedrigeres Energieniveau haben und bei geringen Wasserstoffgehalten bevorzugt besetzt werden. In einer Legierung $A_{1-y}B_y$ kann der Anteil f_n von Tetraederplätzen mit n B-Atomen durch die Binomialverteilung

$$f_n = \frac{4!}{(4-n)!n!} (1-y)^{(4-n)} y^n \quad (5.6)$$

berechnet werden. Die sich dabei ergebenden Anteile an Tetraederlücken unterschiedlicher Konfiguration in der Legierung Ti-45Nb sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. In Ti-45Nb sind 24 % aller Tetraederlücken vom Typ Ti_4 mit dem niedrigsten Energieniveau. Da im bcc-Gitter pro Metallatom sechs Tetraederlücken vorliegen, wäre die Besetzung der Ti_4 -Lücken bis zu einem Wasserstoffgehalt von 1,44 H/M möglich. Durch die lokale Abstoßung der Wasserstoffatome untereinander blockiert ein Wasserstoffatom auf einem Tetraederplatz aber mehrere benachbarte Tetraederplätze. Nach Berechnungen von Boureau (1981) für reine Metalle nimmt die Anzahl der blockierten Tetraederplätze pro gelöstem Wasserstoffatom von sieben bei unendlicher Verdünnung auf vier bei 1,5 H/M ab. Soll in Legierungen die Anzahl der blockierten Tetraederlücken eines Typs pro in diesem Typ gelöstem Wasserstoffatom bestimmt werden, so muss zusätzlich die Wahrscheinlichkeit berücksichtigt werden, mit der eine Tetraederlücke des gleichen Typs benachbart ist. Für diesen Fall berechneten Brouwer et al. (1988) die Anzahl der blockierten Tetraederlücken eines Typs in binären Legierungen beliebiger Zusammensetzung. In einer Legierung $A_{1-y}B_y$ ergibt sich demnach die Anzahl der blockierten Tetraederlücken s_n des Typs $A_{4-n}B_n$ pro gelöstem Wasserstoffatom zu

$$s_n = 1 + \frac{3}{4} (n + (4-n)(1-y)). \quad (5.7)$$

Die 1 steht dabei für die mit Wasserstoff besetzte Tetraederlücke. Der eingeklammerte Term berücksichtigt die Anzahl der Tetraederlücken gleichen Typs in der nächsten Nachbarschaft und kann entsprechend der vier Flächen des Tetraeders Werte zwischen null und vier annehmen. Der Faktor $\frac{3}{4}$ vor der Klammer dient nach Brouwer et al. (1988) dazu, dass s_n maximal den Wert vier annimmt, um

Tabelle 5.1: Berechnete Anteile der Tetraederlücken vom Typ $Ti_{4-n}Nb_n$ in Ti-45Nb.

Konfiguration	Ti_4	Ti_3Nb	Ti_2Nb_2	Ti_1Nb_3	Nb_4
Anteil	0,24	0,41	0,26	0,08	0,01

die durch [Boureau \(1981\)](#) berechnete Anzahl der blockierten Tetraederlücken in reinen Metallen bei hohen Wasserstoffgehalten nicht zu überschreiten. Diese Annahme erscheint für Legierungen aber nicht berechtigt, da in Legierungen im Unterschied zu reinen Metallen unterschiedliche Energieniveaus der Lücken betrachtet werden müssen. Wenn man auf diesen Vorfaktor verzichtet, kann s_n um eins größer werden als die Zahl der Tetraederflächen. Dann berechnet sich für die Legierung Ti-45Nb ($\text{Ti}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}$) die Anzahl der blockierten Ti_4 -Tetraederlücken pro gelöstem Wasserstoffatom zu $s_{\text{Ti}_4}=3,8$. Nun soll die Menge an Wasserstoffatomen, die man unter Berücksichtigung der Blockierung auf Ti_4 -Tetraederlücken platzieren kann, berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit p_{Ti_4} , eine nicht blockierte Ti_4 -Tetraederlücke zu finden, beträgt nach [Brouwer et al. \(1988\)](#)

$$p_{\text{Ti}_4} = 1 - s_{\text{Ti}_4} \cdot d_{\text{Ti}_4}, \quad (5.8)$$

wobei d_{Ti_4} die Besetzungsdichte der Ti_4 -Tetraederlücken mit Wasserstoff ist. Sind alle nicht blockierten Ti_4 -Tetraederlücken besetzt, so ist $p_{\text{Ti}_4}=0$ und die Besetzungsdichte der Ti_4 -Tetraederlücken ergibt sich zu $d_{\text{Ti}_4}=0,26$. Der entsprechende Wasserstoffgehalt in H/M ergibt sich durch Multiplikation mit dem Anteil f_n der Ti_4 -Tetraederlücken und der Anzahl der Tetraederlücken pro Metallatom zu 0,38 H/M. Bei endlicher Temperatur werden allerdings auch immer Plätze höherer Energieniveaus besetzt. Es ist also davon auszugehen, dass bei Wasserstoffgehalten um 0,35 H/M Tetraederlücken des Typs Ti_3Nb besetzt werden. Die Vermutung, dass der Anstieg des Diffusionskoeffizienten bei 0,35 H/M auf die Besetzung von Tetraederlücken mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdiffusion zurückzuführen ist, wird durch diese Betrachtung bekräftigt.

Die starke Abnahme des Diffusionskoeffizienten bei 0,45 H/M ist allerdings nicht auf die erneute Blockierung von Zwischengitterplätzen zurückzuführen. Der Diffusionskoeffizient nimmt durch Blockierungseffekte in geringerem Maße ab, wie bei den Ergebnissen zwischen 0 und 0,1 H/M in [Abbildung 4.13](#) zu sehen ist. Da fast doppelt so viele Ti_3Nb -Plätze wie Ti_4 -Plätze vorliegen, müsste die Abnahme des Diffusionskoeffizienten durch Blockierungseffekte auf Ti_3Nb -Plätzen noch geringer ausgeprägt sein als auf Ti_4 -Plätzen.

5.4 Härtesteigerung durch eine Wärmebehandlung bei verschiedenen Wasserstoffgehalten in Ti-45Nb

Die Härtesteigerung in den ausgelagerten Proben ohne Wasserstoffbeladung ([Abbildung 4.20](#)) wird durch die verfestigende Wirkung der α -Ausscheidungen hervorgerufen. In den wasserstoffbeladenen Proben ist keine Härtesteigerung mehr durch die Wärmebehandlung zu erkennen. Dieser Effekt ist auf die Unter-

drückung der α -Phase durch Einlagerung von Wasserstoff zurückzuführen. Die Härte nimmt mit zunehmendem Abstand der Ausscheidungen untereinander ab. Mit steigendem Wasserstoffgehalt bildet sich ein geringerer Volumenanteil der Ausscheidungsteilchen in den wärmebehandelten Proben. Die Größe der Ausscheidungen ist in der Regel nicht einheitlich. Durch den abnehmenden Volumenanteil werden große Ausscheidungen kleiner, während sich kleine Ausscheidungen ganz auflösen. Dadurch nimmt der Abstand zwischen den Ausscheidungen mit abnehmendem Volumenanteil stark zu, wodurch keine messbare Härtesteigerung mehr auftritt.

Popov et al. (1994) und Zander et al. (2003) untersuchten die Härte dieser Legierung im lösungsgeglühten Zustand ohne Wasserstoff und bestimmten diese zu 160 HV_1 bzw. 170 HV_1 , was mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert von 167 HV_1 gut übereinstimmt. Im lösungsgeglühten Zustand tritt keine Härtesteigerung mit zunehmendem Wasserstoffgehalt durch Mischkristallhärtung auf. Messungen von Zander et al. (2003), in denen die Härte von Ti-45Nb für Wasserstoffgehalte bis $0,012 \text{ H/M}$ untersucht wurde, ergaben ebenfalls, dass sich die Beladung der Legierung mit Wasserstoff bis zu Wasserstoffgehalten von $0,03 \text{ H/M}$ nicht in einer erkennbaren Härtesteigerung auswirkt.

5.5 Fazit

Die Messungen der Wasserstoffaufnahme in verschiedenen Legierungen zeigten einen deutlichen Einfluss von Wasserstoff auf das Phasengleichgewicht. Die Absorption von Wasserstoff führte in allen zweiphasigen Legierungen zur vollständigen Auflösung auch von beträchtlichen Volumenanteilen der Zweitphasen. Die hohe Stabilität von intermetallischen Phasen verhindert die Auflösung nicht. Die Umwandlung der Zweitphasen in die β -Phase ist mit einem Enthalpieumsatz verbunden. Deshalb entsprechen die gemessenen Absorptionseenthalpien nicht der Lösungsenthalpie in der β -Phase. Es können aus den gemessenen Absorptionseenthalpien keine direkten Rückschlüsse auf das Lösungsverhalten von Wasserstoff in der β -Phase gezogen werden. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Korrekturformel ist es möglich, die gemessenen Absorptionseenthalpien von Wasserstoff um die Wärmemenge durch die Umwandlung der Zweitphasen in die β -Phase zu korrigieren und damit die Lösungsenthalpie von Wasserstoff in der β -Phase zu berechnen. Die Korrekturformel kann für weitere Phasen erweitert werden. Bei der Verwendung für Legierungen mit anderen Zweitphasen als den hier vorhandenen, ist es notwendig zu überprüfen, ob die Annahme Gültigkeit behält, dass kein Wasserstoff in der zweiten Phase gelöst wird. Ist dies nicht der Fall, so ist die Aufteilung der absorbierten Wasserstoffmenge auf die beiden Phasen zu berücksichtigen.

Bei den Messungen des Relaxationsverhaltens der wasserstoffbeladenen Le-

gierung Ti-45Nb konnte ein Teil des anelastischen Verhaltens auf den Snoek-Effekt durch gelösten Sauerstoff zurückgeführt werden. Zur korrekten Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Ti-45Nb aus der Relaxationszeit des Gorsky-Effekts wurde das Relaxationsverhalten um den Anteil des Snoek-Effekts korrigiert. Der starke Anstieg des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff bei 0,35 H/M wurde auf die Besetzung von Tetraederlücken unterschiedlicher Energieniveaus zurückgeführt. Ein Einfluss von Wechselwirkungen der Wasserstoffatome untereinander oder von unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen der wasserstoffbeladenen Proben konnte als Ursache für den starken Anstieg ausgeschlossen werden. Um ein detaillierteres Bild dieses Effekts zu bekommen, wäre die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Ti-45Nb auch für höhere Wasserstoffgehalte als den in dieser Arbeit gemessenen sinnvoll. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten für hohe Wasserstoffgehalte sollte auch in anderen Legierungen zu beobachten sein, vor allem in ähnlichen binären Legierungen mit raumzentrierter Struktur. Es wurde deutlich, dass bei Beschränkung auf die elastische Wechselwirkung und die Valenzelektronendichte das Verhalten von Wasserstoff in Legierungen nicht hinreichend beschrieben werden kann.

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, am Beispiel von Titanlegierungen ein besseres Verständnis über die Auswirkungen von Wasserstoff auf das Phasengleichgewicht und über die Diffusion von Wasserstoff in Legierungen zu erhalten. Dazu wurde die Wasserstoffaufnahme in der binären Legierung Ti-45Nb und den ternären Legierungen Ti-45Nb-4Ni, Ti-45Nb-4Al und Ti-45Nb-4Cr bei 400, 500 und 600 °C untersucht. Durch Röntgenbeugung wurde die Phasenverteilung der Legierungen vor und nach der Wasserstoffbeladung bei verschiedenen Wasserstoffgehalten bestimmt. Außerdem wurde der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Ti-45Nb bei Wasserstoffgehalten bis 0,45 H/M zwischen Raumtemperatur und 300 °C bestimmt. In Ti-45Nb wurde zusätzlich das Ausscheidungsverhalten der hexagonalen α -Titanphase bei Wasserstoffbeladungen zwischen 0 H/M und 0,03 H/M untersucht.

Vor der Absorption von Wasserstoff wiesen die drei ternären Legierungen ein zweiphasiges Gefüge auf. Neben der kubisch raumzentrierten β -Titanphase lag in Ti-45Nb-4Al ein Gefügeanteil von 25 Gew% der α -Titanphase und in Ti-45Nb-4Ni bzw. Ti-45Nb-4Cr zusätzlich die intermetallischen Phasen Ti_2Ni (8 Gew%) und $TiCr_2$ (<1 Gew%) vor. Durch die Absorption von Wasserstoff bis zu einem Wasserstoffgehalt von 0,45 H/M wurde das zweiphasige Gefüge der ternären Legierungen in ein einphasiges β -Gefüge umgewandelt. Die vollständige Auflösung des 25 %igen Gefügeanteils der α -Phase in Ti-45Nb-4Al und der thermodynamisch besonders stabilen intermetallischen Phasen belegt das hohe Potenzial von Wasserstoff zur Stabilisierung der β -Phase in diesen Legierungen.

Aus Messungen der p-c-Isothermen der Legierungen bei verschiedenen Temperaturen wurde die Enthalpie der Absorptionsreaktion bei verschiedenen Wasserstoffgehalten berechnet. Mit einer Korrekturformel, welche die Enthalpie zur Umwandlung der zusätzlichen Phasen in die β -Phase berücksichtigt, können die experimentell bestimmten Absorptionsenthalpien der mehrphasigen Legierungen in Lösungsenthalpien der β -Phase umgerechnet werden. Bei den verwendeten Legierungen ergab sich nur ein geringer Unterschied zwischen Absorptions- und Lösungsenthalpie. In Ti-45Nb-4Al ist dies auf die geringe Umwandlungsenthalpie von der α - in die β -Phase zurückzuführen. In der Legierung Ti-45Nb-4Ni, bei der die Umwandlungsenthalpie der intermetallischen Phase wesentlich höher als die der α -Phase ist, sorgt der niedrigere Gefügeanteil der Ti_2Ni -Phase für die geringe Differenz zwischen Absorptions- und Lösungsenthalpie. Durch eine Extrapolation der Absorptionsenthalpien der Legierungen auf unendliche Ver-

dünnung von Wasserstoff wurde der Einfluss des Gitterparameters der β -Phase und der Valenzelektronendichte der Legierungen auf die Absorptionenthalpie untersucht. Dabei wurde deutlich, dass das Verhalten in Legierungen nicht aus linearen Zusammenhängen des Verhaltens der beteiligten Metalle abgeleitet werden kann wie in der Literatur häufig angegeben.

Die Messungen des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Ti-45Nb bei Raumtemperatur zeigten mit steigendem Wasserstoffgehalt eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten zwischen 0,03 H/M und 0,1 H/M von $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieses Verhalten wird der Blockierung von Zwischengitterplätzen zugeschrieben. Bei 0,35 H/M wird der Diffusionskoeffizient fast doppelt so hoch und beträgt $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergab sich bei 0,35 H/M die niedrigste Aktivierungsenergie der Diffusion aller Wasserstoffgehalte. Für diese Wasserstoffgehalte in Legierungen ist eine Variation des Diffusionskoeffizienten als Funktion des Wasserstoffgehalts um den Faktor 2 bisher in der Literatur nicht beschrieben. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten wird auf die unterschiedlichen Energieniveaus der verschiedenen Konfigurationen von Tetraederplätzen zurückgeführt. Dies geht aus einer Berechnung der Anteile an Tetraederlücken unterschiedlicher Konfiguration unter der Berücksichtigung der Blockierung von Zwischengitterplätzen durch gelösten Wasserstoff hervor. Bei geringen Wasserstoffgehalten werden bevorzugt Tetraederlücken besetzt, die aus vier Titanatomen (Ti_4) aufgebaut sind. Bei 0,35 H/M sitzt ein Teil der Wasserstoffatome auf Plätzen des Typs Ti_3Nb . Auf diesen Plätzen ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Wasserstoff geringer, was zu höheren Diffusionskoeffizienten führt. Andere Effekte, die den Diffusionskoeffizienten beeinflussen, wie Abweichungen der Legierungszusammensetzung oder gegenseitige Wechselwirkungen der Wasserstoffatome, konnten als Ursache für den erhöhten Diffusionskoeffizienten ausgeschlossen werden.

In dieser Arbeit konnte einerseits ein Beitrag zum Verständnis des Verhaltens von Wasserstoff in Legierungen erreicht werden, andererseits konnte gezeigt werden, dass das Verhalten von Wasserstoff in mehrkomponentigen Systemen zu komplex ist, um es durch eine Überlagerung des Verhaltens von Wasserstoff in den beteiligten Metallen und die Reduktion auf die elastische Wechselwirkung und die Valenzelektronendichte zu beschreiben. Es ist zu erwarten, dass in hochkomponentigen Legierungen weitere Abweichungen von einfachen Theorien gefunden und neue Effekte entdeckt werden.

Literaturverzeichnis

- AKAMATSU, T.; KUME, Y.; KOMIYA, K.; YUKAWA, M.; YAMAGUCHI, S.:
Electrochemical Method for Measuring Hydrogen Permeability through
Metals. *J. Alloys Comp.* **393** (2005), S. 302–306
- AKIBA, E.; IBA, H.: Hydrogen Absorption by Laves Phase Related BCC Solid
Solution. *Intermetallics* **6** (1998), S. 461–470
- ALEFELD, G.: Hydrogen in Metals as a Model for a Lattice Gas with Phase
Transitions. *Phys. Stat. Sol.* **32** (1969), S. 67–80
- ALEFELD, G.: Phase-Transitions of Hydrogen in Metals due to Elastic
Interaction. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972), S. 746–755
- ALEFELD, G.; VÖLKL, J.; SCHAUMANN, G.: Elastic Diffusion Relaxation. *Phys.
Stat. Sol.* **37** (1970), S. 337–351
- ARTMAN, D.; LYNCH, J. F.; FLANAGAN, T. B.: Absorption of Hydrogen by
Vanadium-Palladium Alloys. *J. Less-Common Metals* **45** (1976), S. 215–228
- BALASUBRAMANIAM, R.: Accomodation Effects during Room Temperature
Hydrogen Transformations in the Niobium-Hydrogen System. *Acta Metall.
Mater.* **41** (1993), S. 3341–3349
- BALASUBRAMANIAM, R.: Hysteresis in Metal-Hydrogen Systems. *J. Alloys
Comp.* **253-254** (1997), S. 203–206
- BAUER, H. C.; VÖLKL, J.; TRETROWSKI, J.; ALEFELD, G.: Diffusion of Hydrogen
and Deuterium in Nb and Ta at High Concentrations. *Z. Phys. B* **29** (1978),
S. 17–26
- BEHR, F.; SCHULTEN, R.; WEIRICH, W.: *Wasserstoff-Diffusionswand*. US Patent
3149084. 1984
- BEHR, F.; SCHULTEN, R.; WEIRICH, W.: *Diffusion Membrane and Process for
Separating Hydrogen from Gas Mixture*. US Patent 4496373. 1985

- BLOCK, F. R.; DEY, A.; KAPPES, H.; REITH, K.: Hydrogen Purification with Metal Hydrides in a New Kind of Reactor. *J. Less-Common Metals* **131** (1987), S. 329–335
- BOES, N.; ZÜCHNER, H.: Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals. *J. Less-Common Metals* **49** (1976), S. 223–240
- BOES, N.; ZÜCHNER, H.: Herstellung wasserstoffdurchlässiger V-, Nb- und Ta-Folien mit Hilfe der UHV-Bedampfungstechnik. *Z. Naturforsch.* **31a** (1976), S. 754–759
- BOUREAU, G.: A Simple Method of Calculation of the Configurational Entropy for Interstitial Solutions with Short-Range Repulsive Interactions. *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981), S. 743–748
- BROUWER, R. C.; GRIESEN, R.: Heat of Solution and Site Energies of Hydrogen in Disordered Transition-Metal Alloys. *Phys. Rev. B* **40** (1989), S. 1481–1494
- BROUWER, R. C.; SALOMONS, E.; GRIESEN, R.: Diffusion of Hydrogen in $Nb_{1-y}V_y$ Alloys. *Phys. Rev. B* **38** (1988), S. 10217–10226
- BUXBAUM, R. E.: *Apparatus and Methods for Gas Extraction*. US Patent 6183543. 2001
- CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F.: Statistical Model for the Trapping of Interstitials by Substitutional (Interstitial) Atoms in Solids. *Phys. Rev. B* **32** (1985), S. 3573–3579
- CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F.: Interpretation of the Anomalous Anelastic Relaxation due to Trapped Hydrogen (Deuterium) in Substitutional Alloys Using a Statistical Model. *J. Phys. F. Met. Phys.* **16** (1986), S. 1153–1160
- CHANG, H. Y.; WERT, C. A.: Solubility and Trapping of Hydrogen in Vanadium. *Acta Metall. Mater.* **21** (1973), S. 1233–1242
- CHO, S. W.; HAN, C. S.; PARK, C. N.; AKIBA, E.: The Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Cr-V Alloys. *J. Alloys Comp.* **288** (1999), S. 294–298
- CHRIST, H. J.; DECKER, M.; ZEITLER, S.: Kinetics and Thermodynamics of the Absorption of Hydrogen in β -Titanium Alloys. *J. Therm. Anal. Calorim.* **55** (1999), S. 609–617
- CHRIST, H. J.; DECKER, M.; ZEITLER, S.: Hydrogen Diffusion Coefficients in the Titanium Alloy IMI 834, Ti 10-2-3, Ti 21 S, and Alloy C. *Metall. Mater. Trans. A* **31** (2000), S. 1507–1517

- CHRIST, H. J.; SCHÜTZ, M.; ZEITLER, S.: Thermogravimetric Study of the Hydrogen Uptake of the Metastable β -Titanium Alloy Ti 38-6-44. *Mater. Corros.* **49** (1998), S. 13–17
- CHU, W. Y.; THOMPSON, A. W.; WILLIAMS, J. C.: Hydrogen Solubility in a Titanium Aluminide Alloy. *Acta Metall. Mater.* **40** (1992), S. 455–462
- DANTZER, P.: *Metal-Hydride Technology: A Critical Review*. Kap. 7, S. 279–340. In: WIPF, H. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals III*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997
- DRIVER, R.: Electrodeposition of Palladium on Iron and Steel for Electrochemical Hydrogen Permeation Studies. *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981), S. 2367–2369
- EDLUND, D. J.: *Composite Hydrogen Separation Membrane*. US Patent 5393325. 1995
- EGUCHI, S.: Diffusion of Hydrogen at High-Temperatures in Group-V Transition-Metals and Alloying Effects on Diffusion. *J. Jpn. Inst. Met.* **41** (1977), S. 795–802
- ELIAZ, N.; ELIEZER, D.; OLSON, D. L.: Hydrogen-Assisted Processing of Materials. *Mater. Sci. Eng. A* **289** (2000), S. 41–53
- ELIEZER, D.; ELIAZ, N.; SENKOV, O. N.; FROES, F. H.: Positive Effects of Hydrogen in Metals. *Mater. Sci. Eng. A* **280** (2000), S. 220–224
- FAUX, D. A.; ROSS, D. K.: Tracer and chemical diffusion of hydrogen in BCC metals. *J. Phys. C* **20** (1987), S. 1441–1457
- FERRO, R.; SACCONI, A.: *Structure of Intermetallic Compounds and Phases*. Kap. 4, S. 205–369. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. (Hrsg.): *Physical Metallurgy*, North-Holland, 1996
- FICHTNER, M.: Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage. *Adv. Eng. Mater.* **7** (2005), S. 443–455
- FROMM, E.; GEBHARDT, E. (Hrsg.): *Reine und Angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen*. **26: Gase und Kohlenstoff in Metallen**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1976
- FROMM, E.; UCHIDA, H.: Effect of Oxygen Sorption Layers on the Kinetics of Hydrogen Absorption by Tantalum at 77–700 K. *J. Less-Common Metals* **66** (1979), S. 77–88

- FUKAI, Y.: *Springer Series in Materials Science*. **21: The Metal-Hydrogen System**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993
- FUKAI, Y.; SUGIMOTO, H.: Diffusion of Hydrogen in Metals. *Adv. Phys.* **34** (1985), S. 263–326
- FURUHURA, T.; MAKI, T.; MAKINO, T.: Microstructure Control by Thermomechanical Processing in β -Ti-15-3 Alloy. *J. Mater. Process. Tech.* **117** (2001), S. 318–323
- GAO, S. J.; HUANG, L. J.: Hydrogen Absorption and Desorption by Ti, Ti-5Cr and Ti-5Ni Alloys. *J. Alloys Comp.* **293-295** (1999), S. 412–416
- GIBBS, G. B.; GRAHAM, D.; TOMLIN, D. H.: Diffusion in Titanium and Titanium-Niobium Alloys. *Philos. Mag. A* **8** (1963), S. 1269–1282
- GLICKSMAN, M. E.: *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2000
- GOLTISOV, V. A.: Hydrogen Treatment (Processing) of Materials: Current Status and Prospects. *J. Alloys Comp.* **293-295** (1999), S. 844–857
- GORSKY, W. S.: Theory of Elastic Aftereffect in Unordered Mixed Crystals. *Phys. Z. SU* **8** (1935), S. 457–471
- GRABERT, H. R.: *Theory of Tunneling and Diffusion of Light Interstitials in Metals*. Kap. 2, S. 5–49. In: WIPF, H. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals III*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997
- HAGI, T.; SATO, Y.; YASUDA, M.; TANAKA, K.: Structure and Phase-Diagram of Ti-V-H System at Room-Temperature. *Trans. JIM* **28** (1987), S. 198–204
- HASHI, K.; ISHIKAWA, K.; MATSUDA, T.; AOKI, K.: Hydrogen Permeation Characteristics of Multi-Phase Ni-Ti-Nb Alloys. *J. Alloys Comp.* **368** (2004), S. 215–220
- HAYASHI, Y.; HAGI, H.; TAHARA, A.: Diffusion-Coefficients of Hydrogen and Deuterium in Iron Determined by Permeation with Gas, Ion and Electrochemical Charging. *Z. Phys. Chem. N. F.* **164** (1989), S. 815–820
- HEINZE, S.; VUILLEMIN, B.; COLSON, J. C.; GIROUX, P.; LETERQ, D.: Relation Between Grain Size and Hydrogen Diffusion Coefficient in an Industrial Pd-23% Ag Alloy. *Solid State Ionics* **122** (1999), S. 51–57
- HEMMES, H.; DRIESSEN, A.; GRIESSEN, R.: Thermodynamic Properties of Hydrogen at Pressures up to 1 Mbar and Temperatures between 100 and 1000 K. *J. Phys. C. Solid St. Phys.* **19** (1986), S. 3571–3585

- HILL, E.F.: *Hydrogen Separation Using Coated Titanium Alloys*. US Patent 4468235. 1984
- HOLMAN, W. R.; CRAWFORD, R. W.; PAREDES, F.: Hydrogen Diffusion in a β -Titanium Alloy. *Trans. AIME* **233** (1965), S. 1836–1839
- HOSODA, H.; TABARU, T.; SEMBOSHI, S.; HANADA, S.: Hydrogen Absorption of Nb-Al Alloy Bulk Specimens. *J. Alloys Comp.* **281** (1998), S. 268–274
- HUNTER, J.B.: *Heated Palladium Membrane for Hydrogen Separation*. US Patent 2773561. 1956
- IBA, H.; AKIBA, E.: The Relation between Microstructure and Hydrogen Absorbing Property in Laves Phase-Solid Solution Multiphase Alloys. *J. Alloys Comp.* **231** (1995), S. 508–512
- ILYIN, A. A.; KOLLEROV, M. Y.; GOLOVIN, I. S.: Hydrogen Influence on Plastic Deformation Mechanism of β -Titanium Alloys of Ti-Nb System. *J. Alloys Comp.* **253-254** (1997), S. 144–147
- ITO, K.; ZHANG, L. T.; VASUDEVAN, V. K.; YAMAGUCHI, M.: Multiphase and Microstructure Effects on the Hydrogen Absorption/Desorption Behaviour of a Ti-22Al-27Nb-Alloy. *Acta Mater.* **49** (2001), S. 963–972
- ITOH, H.; ARASHIMA, H.; KUBO, K.; KABUTOMORI, T.: The Influence of Microstructure on Hydrogen Absorption Properties of Ti-Cr-V Alloys. *J. Alloys Comp.* **330-332** (2002), S. 287–291
- JEHN, H.: *Experimentelle Untersuchungen*. I. Kap. D, S. 225–238. In: FROMM, E.; GEBHARDT, E. (Hrsg.): *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1976
- JONES, D. W.; PESSALL, N.; MCQUILLAN, A. D.: Correlation between Magnetic Susceptibility and Hydrogen Solubility in Alloys of Early Transition Elements. *Philos. Mag.* **6** (1961), S. 455–459
- KABUTOMORI, T.; TAKEDA, H.; WAKISAKA, Y.; OHNISHI, K.: Hydrogen Absorption Properties of Ti-Cr-A (A=V, Mo or Other Transition Metal) B.C.C. Solid Solution Alloys. *J. Alloys Comp.* **231** (1995), S. 528–532
- KAGAWA, A.; ONO, E.; KUSAKABE, T.; SAKAMOTO, Y.: Absorption of Hydrogen by Vanadium-rich V-Ti based Alloys. *J. Less-Common Metals* **172-174** (1991), S. 64–70

- KATO, K.; YOSHINARI, O.; TANAKA, K.: Internal Friction due to Hydrogen Reorientation in Hydride Precipitation in BCC Ti-V-H Alloys. *Trans. JIM* **29** (1988), S. 251–257
- KIMURA, H.; TSUCHIYAMA, T.; NAITO, S.; YAMAMOTO, M.: Solubility of Hydrogen and Deuterium in Ti₃Al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994), S. 1355–1356
- KIRCHHEIM, R.: Solubility, Diffusivity and Trapping of Hydrogen in Dilute Alloys, Deformed and Amorphous Metals - II. *Acta Metall.* **30** (1982), S. 1069–1078
- KIRCHHEIM, R.: Hydrogen Solubility and Diffusivity in Defective and Amorphous Metals. *Prog. Mater. Sci* **32** (1988), S. 261–325
- KIRCHHEIM, R.; CAMARGO, P. C.; SILVA, J. R. G. da: A Two-Level Model for Hydride Precipitation in Binary Alloys. *J. Less-Common Metals* **95** (1983), S. 293–301
- KIRCHHEIM, R.; SOMMER, F.; SCHLUCKEBIER, G.: Hydrogen in Amorphous Metals - I. *Acta Metall.* **30** (1982), S. 1059–1068
- KIRCHHEIM, R.; STOLZ, U.: Monte-Carlo Simulations of Interstitial Diffusion and Trapping - II. Amorphous Metals. *Acta Metall.* **35** (1987), S. 281–291
- KIUCHI, K.; MCLELLAN, R. B.: The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-Annealed and Deformed Iron. *Acta Metall.* **31** (1983), S. 961–984
- KÖNIGSBERGER, E.; ERIKSSON, G.; OATES, W. A.: Optimisation of the Thermodynamic Properties of the Ti-H and Zr-H System. *J. Alloys Comp.* **299** (2000), S. 148–152
- KULLBERG, R.; FLORENCE, H.; MORAJA, M.; PETERSEN, R.: Getters for Microelectronic Packages. *Adv. Packaging* **13** (2004), S. 30–33
- LEDERICH, R. J.; SCHWARTZ, D. S.; SASTRY, S. M.: Effects of Internal Hydrogen on Microstructures and Mechanical Properties of β -21S and Ti-15-3. In: EYLON, D.; BOYER, R.R.; KOSS, D.A. (Hrsg.): *Beta titanium alloys in the 1990's : Proceedings of a Symposium on Beta Titanium Alloys sponsored by the Titanium Committee of TMS*. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, S. 159–169
- LIBOWITZ, G. G.; MAELAND, A. J.: Reaction of β -Titanium Alloys with Hydrogen. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **164** (1989), S. 1325–1330

- LIM, S. H.; FLANAGAN, T. B.; OATES, W. A.: On the Terminal Solubility of Hydrogen in Nb-V Alloys. *Acta Metall.* **36** (1988), S. 2047–2053
- LYNCH, J. F.; REILLY, J. J.; MILLOT, F.: The Absorption of Hydrogen by Binary Vanadium-Chromium Alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **39** (1978), S. 883–890
- LYNCH, J. F.; TANAKA, J.: Thermodynamics of the Solid Solution of Hydrogen in β -Titanium Alloys: β -Ti/Mo and β -Ti/Re. *Acta Metall.* **29** (1981), S. 537–545
- MAELAND, A. J.; LIBOWITZ, G. G.; LYNCH, J. F.: Hydride Formation Rates of Titanium-based bcc Solid Solution Alloys. *J. Less-Common Metals* **104** (1984), S. 361–364
- MAELAND, A. J.; LIBOWITZ, G. G.; LYNCH, J. F.; RAK, G.: Hydride Formation Rates of bcc Group V Metals. *J. Less-Common Metals* **104** (1984), S. 133–139
- MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park: ASM International, 1996
- MAUGER, P. E.; WILLIAMS, W. D.; COTTS, R. M.: Diffusion and NMR Spin Lattice Relaxation of ^1H in α -TaH_x and NbH_x. *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981), S. 821–826
- MILLER, J. F.; WESTLAKE, D. G.: Enhanced Terminal Solubilities for Hydrogen in Niobium Alloyed with Vanadium, Titanium and Molybdenum. *Trans. JIM* **21 Suppl.** (1980), S. 153–156
- MIYAMURA, H.; SAKAI, T.; KURIYAMA, N.; TANAKA, H.; UEHARA, I.; ISHIKAWA, H.: Hydrogenation and Phase Structure of Ti-Fe-V Alloys. *J. Alloys Comp.* **253-254** (1997), S. 232–234
- MOFFAT, D. L.; KATTNER, U. R.: The Stable and Metastable Ti-Nb Phase Diagrams. *Metall. Trans. A* **19** (1988), S. 2389–2397
- MOFFAT, D. L.; LARBALESTIER, D. L.: The Composition between the Alpha and Omega Phases in Aged Ti-Nb Alloys. *Metall. Trans. A* **19** (1988), S. 1687–1694
- MÜTSCHLE, T.; KIRCHHEIM, R.: Segregation and Diffusion of Hydrogen in Grain Boundaries of Palladium. *Scripta Metall.* **21** (1987), S. 135–140
- MUELLER, W. M.; BLACKLEDGE, J. P.; LIBOWITZ, G. G. (Hrsg.): *Metal Hydrides*. New York, London: Academic Press, 1968. – 546–674 S
- MUSKET, R. G.: Effects of Contamination on the Interaction of Hydrogen Gas with Palladium: A Review. *J. Less-Common Metals* **45** (1976), S. 173–183

- NOWICK, A. S.; BERRY, B. S.: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1972 (Materials science series)
- NOWICK, A. S.; BERRY, B. S.: *The Snoek Relaxation*. Kap. 10, S. 225–247. In: *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York: Academic Press, 1972 (Materials science series)
- OATES, W. A.; FLANAGAN, T. B.: The Solubility of Hydrogen in Transition Metals and Their Alloys. *Prog. Solid St. Chem.* **13** (1981), S. 193–283
- OATES, W. A.; FLANAGAN, T. B.: Isothermal Para-Equilibrium Phase-Diagrams for Ternary-Systems. *Metall. Trans. A* **16** (1985), S. 139–142
- OATES, W. A.; FLANAGAN, T. B.: The Terminal Solubility of Hydrogen in Niobium Tantalum Alloys. *Acta Metall. Mater.* **33** (1985), S. 693–697
- OKADA, M.; KURIWA, T.; TAMURA, T.; TAKAMURA, H.; KAMEGAWA, A.: Ti-V-Cr B.C.C. Alloys with High Protium Content. *J. Alloys Comp.* **330-332** (2002), S. 511–516
- ORIANI, R. A.: The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel. *Acta Metall.* **18** (1970), S. 147–157
- PAN, H.; ZUH, Y.; GAO, M.; YONGFENG, L.; LI, R.; LEI, Y.; WANG, Q.: XRD Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation Process of the Two Different Phase Components in a Ti-V-based Multiphase Hydrogen Storage Electrode Alloy. *J. Alloys Comp.* **370** (2004), S. 254–260
- PARK, C. N.; LUO, S.; FLANAGAN, T. B.: Analysis of Sloping Plateaux in Alloys and Intermetallic Hydrides I. Diagnostic Features. *J. Alloys Comp.* **384** (2004), S. 203–207
- PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.: Influence of Microstructure on the Hydrogen Permeability of 9 % Cr-1 % Mo Ferritic Steel. *J. Nucl. Mater.* **264** (1999), S. 35–47
- PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S.: Studies on Hydrogen Permeability of 2.25 % Cr-1 % Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure. *J. Nucl. Mater.* **288** (2001), S. 187–196
- PAVLINOV, L. V.: Diffusion in Binary Alloys of Titanium with Molybdenum, Niobium and Vanadium. *Phys. Met. Metallogr.* **30** (1970), S. 129–135
- PEACHY, N. M.; DYE, R. C.; SNOW, R. C.; BIRDSELL, S. A.: *Composite Metal Membrane*. US Patent 5738708. 1998

- PERNG, T. P.; ALTSTETTER, C. J.: On the Effective Hydrogen Permeability in Metastable β -Titanium Alloy, Niobium and 2.25 Cr-1 Mo Ferritic Steel. *Metall. Trans. A* **17** (1986), S. 2086–2090
- PETERS, M.; HEMPTENMACHER, J.; KUMPFERT, J.; LEYENS, C.: *Titan und Titanlegierungen: Struktur, Gefüge, Eigenschaften*. S. 10. In: PETERS, M.; LEYENS, C.; KUMPFERT, J. (Hrsg.): *Titan und Titanlegierungen*. Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 1998
- PETERS, M.; LEYENS, C.; KUMPFERT, J. (Hrsg.): *Titan und Titanlegierungen*. 2. Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 1998
- PETERSON, D. T.; HERRO, H. M.: Hydrogen and Deuterium Diffusion in Vanadium-Niobium Alloys. *Metall. Trans. A* **17** (1986), S. 645–650
- PETERSON, D. T.; JENSEN, C. L.: Diffusion of Hydrogen in Niobium-Tantalum Alloys at 296 K. *Metall. Trans. A* **11** (1980), S. 627–631
- PETERSON, D. T.; NELSON, S. O.: Isopiestic Solubility of Hydrogen in Vanadium Alloys at Low-Temperatures. *Metall. Trans. A* **16** (1985), S. 367–374
- PFEIFFER, G.; WIPF, H.: Trapping of Hydrogen in Niobium by Nitrogen Interstitials. *J. Phys. F. Met. Phys.* **6** (1976), S. 167–179
- PIERRON, X.; DE GRAEF, M.; THOMPSON, A. W.: On the Effect of Hydrogen on the Microstructure of α -Ti₃Al+Nb Alloys. *Philos. Mag. A* **77** (1998), S. 1399–1421
- POPOV, A. A.; ILLARIONOV, A. G.; IL'IN, A. A.; ELKINA, O. A.; KOLLEROV, M. Y.: Phase Transformations during Quenching of Titanium-Niobium Alloys. *Phys. Met. Metallogr.* **78** (1994), S. 204–208
- POUND, B. G.: The Effect of Aging on Hydrogen Trapping in β -Titanium Alloys. *Acta Metall. Mater.* **42** (1994), S. 1551–1559
- POUND, B. G.: Hydrogen Trapping in Aged β -Titanium Alloys. *Acta Mater.* **45** (1997), S. 2059–2068
- PRÜSSNER, K.; DECKER, M.; CHRIST, H. J.: Hydrogen Uptake, Diffusion and Solubility in Commercial Beta-Titanium Alloys. *Adv. Eng. Mater.* **4** (2002), S. 308–312
- QI, Z.; VÖLKL, J.; LÄSSER, R.; WENZL, H.: Tritium Diffusion in V, Nb and Ta. *J. Phys. F. Met. Phys.* **13** (1983), S. 2053–2062

- QI, Z.; VÖLKL, J.; WIPF, H.: H and D Diffusion in Nb and Ta in the Presence of N Interstitial Impurities. *Scripta Metall.* **16** (1982), S. 859–864
- SAITO, Y.; FUKAI, Y.: Effects of Substitutional Impurities (Iron, Chromium, Titanium, Molybdenum, Niobium, Zirconium) on the Phase Diagram of the V-H System. *J. Less-Common Metals* **138** (1988), S. 161–172
- SANDROCK, G.; BOWMAN, R. C.: Gas-based Hydride Applications: Recent Progress and Future Needs. *J. Alloys Comp.* **356-357** (2003), S. 794–799
- SATO, S.; YOSHINARI, O.; TANAKA, K.: Hydrogen Diffusion in bcc Titanium-Niobium Alloy. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **164** (1989), S. 1025–1030
- SCHAUMANN, G.; VÖLKL, J.; ALEFELD, G.: Relaxation Process due to Long-Range Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Niobium. *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968), S. 891–893
- SCHAUMANN, G.; VÖLKL, J.; ALEFELD, G.: The Diffusion Coefficients of Hydrogen and Deuterium in Vanadium, Niobium, and Tantalum by Gorsky-Effect Measurements. *Phys. Stat. Sol.* **42** (1970), S. 401–413
- SCHLERETH, M.; WIPF, H.: The Solubility of Hydrogen in the A-15 Compounds V_3Ga and $TiIr$. *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), S. 6929–6938
- SHA, W.; MCKINVEN, C. J.: Experimental Study of the Effects of Hydrogen Penetration on γ -Titanium Aluminide and β -21S Titanium Alloys. *J. Alloys Comp.* **335** (2002), S. L16–L20
- SHIGEKI, H.; SAKAKI, K.; ITOH, N.: *Amorphe Ni-Legierungsmembran zur Abtrennung/Dissoziation von Wasserstoff*. DE Patent 10011104A1. 2001
- SIBUM, H.: Titanium and Titanium Alloys - From Raw Material to Semi-finished Products. *Adv. Eng. Mater.* **5** (2003), S. 393–398
- SIEVERTS, A.: Palladium und Wasserstoff. II. *Z. Phys. Chem.* **88** (1914), S. 451–478
- SOMENKOV, V. A.; SHIL'STEIN, S. S.: Phase Transitions of Hydrogen in Metals. *Prog. Mater. Sci.* **24** (1979), S. 267–335
- SUN, Y. G.: Nanometer-scale, fully lamellar Microstructure in an Aged TiAl-based Alloy. *Metall. Mater. Trans. A* **29** (1998), S. 2679–2685
- TAIZHONG, H.; ZHU, W.; XUEBIN, Y.; JINZHOU, C.; BAOJIA, X.; TIESHENG, H.; NAIXIN, X.: Hydrogen Absorption-Desorption Behavior of Zirconium-Substituting Ti-Mn Based Hydrogen Storage Alloys. *Intermetallics* **12** (2004), S. 91–96

- TAKESHITA, H. T.; TANAKA, H.; KIYOBASHI, T.; TAKEICHI, N.; KURIYAMA, N.: Hydrogenation Characteristics of Ti_2Ni and Ti_4Ni_2X ($X=O, N, C$). *J. Alloys Comp.* **330-332** (2002), S. 517–521
- THULL, T.: *Konstruktion und Bau einer Wasserstoffdotierungsanlage*, TU Darmstadt, FB Physik, Diplomarbeit, 1998
- UNO, M.; TAKAHASHI, K.; MARUYAMA, T.; MUTA, H.; YAMANAKA, S.: Hydrogen Solubility of BCC Titanium Alloys. *J. Alloys Comp.* **366** (2004), S. 213–216
- VEHOFF, H.: Hydrogen Related Material Problems. In: WIPF, H. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals III* **73**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997, Kap. 6, S. 215–278
- VÖLKL, J.: The Gorsky Effect. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972), S. 797–805
- VÖLKL, J.; ALEFELD, G.: *Hydrogen Diffusion in Metals*. Kap. 5, S. 231–302. In: NOWICK, A. S.; BURTON, J. J. (Hrsg.): *Diffusion in Solids: Recent Developments*. New York: Academic Press, 1975
- VÖLKL, J.; ALEFELD, G.: *Diffusion of Hydrogen in Metals*. Kap. 12, S. 321–348. In: ALEFELD, G.; VÖLKL, J. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals Vol. 1: Basic Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1978
- WANG, W. E.: Thermodynamic Evaluation of the Titanium-Hydrogen system. *J. Alloys Comp.* **238** (1996), S. 6–12
- WASILEWSKI, R. J.; KEHL, G. L.: Diffusion of Hydrogen in Titanium. *Metallurgia* **50** (1954), S. 225–230
- WENZL, H.: Properties and Applications of Metal Hydrides in Energy Conversion Systems. *Int. Metals Review* **27** (1982), S. 140–168
- WESTLAKE, D. G.: Stoichiometries and Interstitial Site Occupation in the Hydrides of ZrNi and other Isostructural Intermetallic Compounds. *J. Less-Common Metals* **75** (1980), S. 177–185
- WESTLAKE, D. G.; MILLER, J. F.: Terminal Solubility of Hydrogen in Nb-Ta Alloys and Characterization of the Solid-Solutions. *J. Less-Common Metals* **65** (1979), S. 139–154
- WINKELMANN, U.; SCHULTEN, R.; WEIRICH, W.; KÜGLER, B.; LÜCKE, L.; OERTEL, M.; PIETSCH, M.; SCHMITZ, J.: Nichtporöse Metallmembranen zur selektiven Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen bei hohen Temperaturen. *Chem. Ing. Tech.* **58** (1986), S. 824–825

- WIPF, H.: *Diffusion of Hydrogen in Metals*. Kap. 3, S. 51–92. In: WIPF, H. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals III*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997
- WIPF, H.: *Introduction*. Kap. 1, S. 1–4. In: WIPF, H. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals III*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997
- WIPF, H.: Solubility and Diffusion of Hydrogen in Pure Metals and Alloys. *Phys. Scripta* **T94** (2001), S. 43–51
- XU, J.; SUN, X. K.; CHEN, X.; LI, Y. Y.: Hydrogen Permeation and Diffusion in Iron-Base Superalloys. *Acta Metall. Mater.* **41** (1993), S. 1455–1459
- XU, J.; SUN, X. K.; LIU, Q. Q.; CHEN, X.: Hydrogen Permeation Behaviour in IN718 and GH761 Superalloys. *Metall. Mater. Trans. A* **25** (1994), S. 539–544
- XU, Y. H.; CHEN, C. P.; GENG, W. X.; WANG, Q. D.: The Hydrogen Storage Properties of Ti-Mn-based C14 Laves Phase Intermetallics as Hydrogen Resource for PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* **26** (2001), S. 593–596
- YAMANAKA, S.; FUJITA, Y.; UNO, M.; KATSURA, M.: Influence of Interstitial Oxygen on Hydrogen Solubility in Metals. *J. Alloys Comp.* **293-295** (1999), S. 42–51
- YAMANAKA, S.; MIYAKE, M.: Influence of Interstitial Elements on Hydrogen Solubility in the Group IV Metals. *J. Nucl. Mater.* **201** (1993), S. 134–141
- YEN, S. K.: Retardation Effects of Thermally Grown Oxide Films on the Hydrogen Embrittlement of Commercial Pure Titanium. *Corros. Sci.* **41** (1999), S. 2031–2051
- YU, X. B.; WU, Z.; XIA, B. J.; XU, N. X.: Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Ti-V-Cr-Mn BCC Phase Alloys. *J. Alloys Comp.* **372** (2004), S. 272–277
- ZANDER, D.; OLSON, D. L.; ELIEZER, D.: Mutual Effects of Hydrogenation and Deformation in Ti-Nb Alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **34** (2003), S. 2199–2206
- ZHANG, L. T.; ITO, K.; INUI, H.; VASUDEVAN, V. K.; YAMAGUCHI, M.: Microstructures with Martensitic Features Induced by Absorption of a Large Amount of Hydrogen in a B2 Single-Phase Ti-22Al-27Nb Alloy. *Acta Mater.* **51** (2003), S. 781–788
- ZHU, Y.; HONGGE, P.; GAO, M.; LIU, Y.; WANG, Q.: Study on the Structural and Electrochemical Properties of Ti-based Multiphase Alloys. *J. Alloys Comp.* **345** (2002), S. 201–209

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Ich habe noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, 11. November 2005

(Thorsten Keller)

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Thorsten Keller
Landgraf-Philipps-Anlage 36
64283 Darmstadt

geboren am 2. Juni 1977 in Gießen

Schulbildung

1983 – 1987	Grundschule Lahnau-Atzbach
1987 – 1993	Lahntalschule Lahnau-Atzbach
1993 – 1996	Goetheschule Wetzlar Gymnasiale Oberstufe

Zivildienst

1996 – 1997	Jugendgästehaus Wetzlar
-------------	-------------------------

Studium

10/1997 – 05/2002	Studium der Materialwissenschaft an der TU Darmstadt Diplomarbeit: „Erstarrungsmorphologie und Facet- tenbildung von Silber-Bismut-Legierungen“
05/2002	Abschluss als Diplom-Ingenieur

Promotion

seit 07/2002	Promotion am FG Physikalische Metallkunde, TU Darmstadt
--------------	--

Im Rahmen dieser Dissertation wurden folgende Arbeiten publiziert:

DUTTA, B.; KELLER, T.; RETTENMAYR, M.; JANTSCH, U.; LUPTON, D.F.: Effect of Ternary Al, Ni Additions on Hydrogen Absorption Behaviour of Ti-45Nb Alloys.

Materials Science & Engineering A **382** (2004), S. 57-63

KELLER, T.; RETTENMAYR, M.: Hydrogen Diffusion in a Ti-Nb Alloy at High Concentrations.

zur Veröffentlichung eingereicht bei: *Journal of Alloys & Compounds*