



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Festkörperforschung

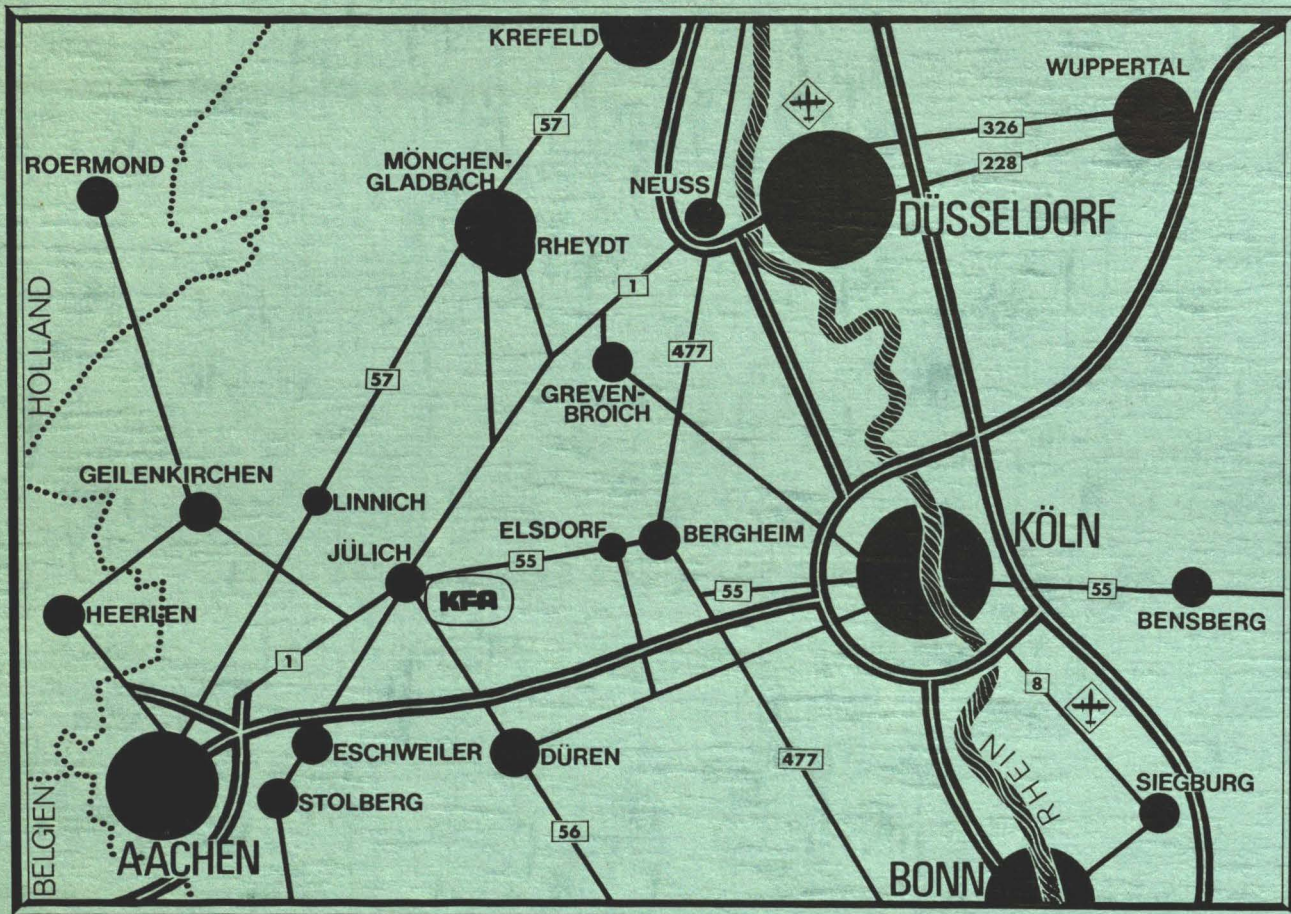
**Messungen der spezifischen Wärme
an mit Wasserstoff beladenen Niobproben**

von

R. Heibel

Jül - 1235
September 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1235

Institut für Festkörperforschung Jül - 1235

Dok.: Nb-H System - Specific Heat
Nb-H System - Phase Transition

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Messungen der spezifischen Wärme an mit Wasserstoff beladenen Niobproben

von

R. Heibel

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1.1 Einleitung	1
1.2 Die Phasen im System Niob-Wasserstoff	6
1.3 Spezifische Wärme am kritischen Punkt	9
2. Experimentelles	11
2.1 Probenpräparation	11
2.2 Das Elektronenstrahlkalorimeter	14
2.3 Kalorimetergleichungen	16
3. Die Berechnung der spezifischen Wärme c_v in klassischer Näherung	23
3.1 Der Verlauf im Einphasengebiet α	23
3.2 Der Phasenübergang $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$	28
4. Beschreibung der Meßergebnisse	34
4.1 Spezifische Wärme wasserstofffreier Niob-Proben	34
4.2 Spezifische Wärme der mit Wasserstoff dotierten Proben	36
5. Diskussion	42
6. Zusammenfassung	57
Literaturverzeichnis	59
Abbildungsverzeichnis	62

1.1 Einleitung

Viele Metalle zeigen die Eigenschaft, Wasserstoff exotherm zu lösen, insbesondere sind es die Übergangsmetalle der Gruppe V im periodischen System der Elemente. Beim Eintritt des Wasserstoffs in das Metallgitter dissoziieren die Moleküle und geben ihre Elektronen an das Gas der Leitungselektronen ab. Die übrigbleibenden Wasserstoffkerne (Protonen) bewegen sich auf den Zwischengitterplätzen des Metallgitters. Vergleicht man die Lösung von Wasserstoff mit der von anderen schwereren Elementen, wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff, in Metallen, so ergeben sich zwei grundlegende Unterschiede. Einerseits lassen sich größere Mengen Wasserstoff lösen, bis zu einer Konzentration von ca. 100 at% gegenüber ca. 10 at% bei den schwereren Elementen; andererseits ist die Beweglichkeit der Protonen im Metall viel größer. Der Unterschied in der Sprungfrequenz bei Raumtemperatur macht bis zu acht Zehnerpotenzen aus. Diese hohe Beweglichkeit der Protonen ist neben der Raumstrukturerfüllung durch das umgebende Metallgitter der Grund, daß man ein Metall-Wasserstoff-System, wie z. B. Nb-H, als Beispiel für Gittergas ansieht. Man erwartet daher auch von einem Me-H-System ein ähnliches Verhalten wie von einem freien nichtidealen Gas. Tatsächlich weisen die experimentell bestimmten Phasendiagramme vieler Me-H-Systeme die gleiche Topologie wie das Phasendiagramm eines freien realen Gases auf /1/. Aber es besteht ein wichtiger Unterschied zu dem theoretischen Gittergasmodell /2/. Das den Wasserstoff umgebende Metallgitter ist deformierbar und der eingebrachte Wasserstoff bewirkt in der Tat eine Verschiebung der Metallatome. Es existiert über dieses Verzerrungsfeld eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Protonen, die im Falle eines endlichen Kristalls anziehend ist und nach G. Alefeld

verantwortlich für die zu beobachtenden Übergänge zwischen den einzelnen Phasen des Wasserstoffs /1/, /3/.

Die Eigenschaften der Me-H-Systeme sind auf vielfältige Weise experimentell untersucht worden. Im Vordergrund des Interesses standen die Art des vom Wasserstoff besetzten Gitterplatzes, der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs und Kinetik und Gleichgewicht der verschiedenen Me-H-Phasen.

Ergänzt werden diese experimentellen Untersuchungen durch theoretische Arbeiten über Punktdefekte in Metallen; als Beispiel seien hier die Arbeiten von J.D. Eshelby /4/, von R. Siems /5/ und mit engerem Bezug auf das System Nb-H von H. Wagner und H. Horner /6/, /7/ erwähnt. Für Wasserstoff in Niob sei im Folgenden ein Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der Experimente gegeben, auf die auch z.T. bei der Diskussion der Meßergebnisse dieser Arbeit (Kap. 4) zurückgegriffen wird.

Der Wasserstoff bewegt sich im Niobgitter (bcc) auf Zwischengitterplätzen. Diese lassen sich einteilen in Oktaeder-, Tetraeder- und Hexaederplätze, je nach Form des Polyeders, der von den nächstbenachbarten Metallatomen um den Zwischengitterplatz herum aufgespannt wird. Es ergeben sich bezogen auf ein Niobatom 6 Tetraeder-, 3 Oktaeder- und 4 Hexaederlagen. Ein Proton auf einem dieser Plätze stellt einen Gitterdefekt mit geringerer kubischer Symmetrie dar. Sie besitzen vielmehr eine Vorzugsrichtung, die bei den Hexaederplätzen parallel zu einer Würfelraumdiagonalen, dagegen bei den Oktaederplätzen und den

Tetraederplätzen parallel zu einer Würfelkante ist, so daß man hier zwischen x-, y-, und z-Plätzen unterscheidet. Ein Teil der Untersuchungen des Diffusionsvorganges des Wasserstoffs diente nun dazu, Aussagen darüber zu gewinnen, welche der Zwischengitterplätze von den Protonen eingenommen werden. Am System Niob-Deuterium führten V.A. Somenkov et al. /8/ Neutronenbeugungsexperimente durch. Aus den Ergebnissen schlossen sie, daß die Deuteronen ausschließlich tetraedische Zwischengitterplätze besetzen. Das gleiche Ergebnis, eine Diffusion über Tetraederlagen, ergab sich für Wasserstoff in Niob bei den Untersuchungen mit Hilfe der Channeling Technik, die von H.D. Carstanjen und R. Sizman /9/ an einer $\text{NbH}_{0,02}$ -Probe durchgeführt worden sind. Dagegen ließen die quasielastischen Neutronenstreuexperimente von W. Gissler /10/ am System Nb-H keine eindeutige Platzzuordnung zu, aber ein Vergleich seiner Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen spricht für eine Diffusion über Tetraederplätze in einigen kristallographischen Richtungen. Insgesamt gesehen kann man aber aus den Ergebnissen folgern, daß sich die Protonen im Niob mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich auf den tetraedischen Zwischengitterplätzen aufhalten.

Der temperaturabhängige Verlauf der Diffusionskonstanten des Wasserstoffs im Niob ist auf mehrfache Weise bestimmt worden. So haben ihn z. B. G. Schaumann et al. /11/, /12/ durch Messungen der Diffusionsnachwirkung, Gorsky-Effekt genannt, ermittelt. Derartige Messungen wurden aber nicht nur an Niobproben geringer Wasserstoffkonzentration durchgeführt, sondern auch an Proben mit höherer Konzentration (26 - 40 at% H) /13/. Bei letzteren tritt in dem untersuchten Temperaturintervall der Phasenübergang vom Einphasen-

gebiet α ins Zweiphasengebiet $\alpha + \alpha'$ ein⁺). Bei Annäherung an die Phasengrenze ist ein starkes Abfallen der Diffusionskonstanten beobachtet worden. Dieser Tatbestand erlaubt eine gute Bestimmung der Übergangstemperaturen, insbesondere am kritischen Punkt, der von den Autoren mit $g_c = 34$ at% H und $T_c = 450$ K angegeben wird. Die durchgeführten Gorsky-Effekt-Messungen an Proben geringer Wasserstoffkonzentration weisen eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten der Widerstandsmessungen von H. Wipf /14/ auf. Beide Meßmethoden ergaben, daß bei einer bestimmten Temperatur ein Sprung in der Aktivierungsenergie der Diffusion und auch ein Sprung im vorexponentiellen Faktor D_0 des Arrheniusgesetzes für den Diffusionskoeffizienten auftritt.

Eine weitere für den Diffusionsvorgang wichtige Größe, die mittlere Verweilzeit der Protonen auf den Zwischengitterplätzen, läßt sich im Bereich der α -Phase aus den Gorsky-Effekt-Messungen von G. Schaumann /12/ entnehmen; im Bereich der β -Phase ist sie von H.G. Bohn /15/ aus Kernresonanzuntersuchungen bestimmt worden. Danach ist die mittlere Verweilzeit bei gleicher Temperatur in der β -Phase merklich länger als in der α -Phase (um etwa drei Zehnerpotenzen) und die Aktivierungsenergie der Diffusion ist um einen Faktor 2 größer (ca. 0.22 eV zu ca. 0.11 eV in der α -Phase).

Neben den Untersuchungen über die Diffusion soll noch auf die Messungen der spezifischen Wärme näher eingegangen werden. Es sind bisher nur wenige Messungen an Wasserstoff beladenen Proben der Übergangsmetalle der Gruppe V bekannt geworden, so z.B. an PdH_x -Proben ($x = 0,125$ bis $0,75$) von J.G. Aston et al. /16/, /17/, /18/

⁺) Auf die einzelnen Phasen wird in Kap. 1.2 näher eingegangen

und an $\text{VH}_{0,74}$ im Temperaturbereich 24 - 340 K und an einer Niobprobe $\text{NbH}_{0,88}$ im Temperaturbereich 21 - 386 K von Z. Bieganski /19/, /20/. Diskutiert werden die Ergebnisse dieser Messungen vornehmlich hinsichtlich des Auftretens von Anomalien, d.h. von Maxima im temperaturabhängigen Verlauf, die verursacht werden z.B. durch die Bildung von Protonenpaaren in wasserstoffreichen Phasen oder durch die Bindung von Protonen an interstitiell gelösten Verunreinigungen, wie C, N oder O. Theoretische Betrachtungen über die Form dieser Maxima der spezifischen Wärme sind von S.W. Stafford und R.B. McLellan /21/, /22/ und von H. Brodowsky /23/ angestellt worden. Die Bindungsenergie eines Protonenpaares ist durch Messungen der inneren Reibung von C. Baker und H. Birnbaum /24/ zu etwa 0,064 eV/Paar bestimmt worden, die eines Proton-Stickstoffpaares beträgt ca. 0,105 eV /25/. Es sei erwähnt, daß die $\text{NbH}_{0,88}$ -Probe im gemessenen Temperaturbereich keine Anomalie zeigte /19/, /20/.

Bei den Metall-Wasserstoff Systemen ergeben sich beim Übergang von einer Phase in eine andere bedingt durch Ordnungs- und Ausscheidungsvorgänge Änderungen in der spezifischen Wärme. Untersuchungen hierüber sind z. B. an einer Ta_2H -Probe von W.G. Saba et al /26/ durchgeführt worden, an mit Wasserstoff beladenen Niob-Proben ist bisher noch keine Messung bekannt geworden. Daher war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, Messungen der spezifischen Wärme von Nb-H-Proben in der Umgebung verschiedener Phasenübergänge durchzuführen. Da aus Gründen, die in Kap. 1.3 näher erläutert werden, die spezifische Wärme im Bereich des kritischen Punktes interessant ist, wurden vornehmlich Messungen an Proben mit kritischer Wasserstoffkonzentration durchgeführt.

1.2 Die Phasen im System Niob-Wasserstoff

Mittels Röntgenstrukturuntersuchungen und Thermoanalyse haben R.J. Walter und W.T. Chandler /27/ mit Wasserstoff beladene Niob-Proben im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur und bis zu einer Konzentration von etwa 90 at% Wasserstoff untersucht und die Existenz dreier unterschiedlicher Phasen nachgewiesen. Die sich aus ihren Ergebnissen ergebenden Phasenbereiche sind in einer Wasserstoffkonzentration-Temperatur-Auftragung (Phasendiagramm) wiedergegeben (Abb.1.1). Oberhalb von 450 K existiert nur eine Phase, die α -Phase genannt wird. Das Gitter des Niobs besitzt kubische Struktur (bcc) und die Protonen sind über alle tetraedischen Zwischengitterplätze statistisch verteilt. Als α' -Phase bezeichnet man eine Phase gleicher Struktur, aber größerer Wasserstoffkonzentration. Der Wasserstoff bewirkt eine gleichmäßige Aufweitung des kubischen Wirtsgitters, so daß α - und α' -Phase sich auf Grund des verschiedenen Gitterparameters nachweisen lassen. Beide Phasen koexistieren in einer Mischungslücke, deren Maximum (kritischer Punkt) mit $T_c = 445$ K und $g_c = 34$ at% angegeben ist. Temperaturmäßig nach unten begrenzt wird dieses Zweiphasengebiet durch das Plateau der Triplepunktemperatur ($T_t = 347$ K). Am Triplepunkt ist mit α - und α' -Phase die β -Phase im Gleichgewicht, welche unterhalb dieser Temperatur für Konzentrationen über 70 at% allein vorliegt, bei Konzentrationen zwischen ca. 10 und 70 at% zusammen mit der α -Phase ein Phasengemenge bildet. Die β -Phase unterscheidet sich von der α - bzw. α' -Phase dadurch, daß die Protonen hier nur eine Auswahl der tetraedischen Zwischengitterplätze besetzen /8/. Dadurch wird das Wirtsgitter leicht in Richtung einer Flächendiagonalen verzerrt und nimmt eine orthorhombische Struktur an, deren Einheitszelle in Abb. 1.2 dargestellt ist. Das orthogonale Koordinatensystem

wird gebildet von einer Würfelkante des vorher kubischen Gitters, die senkrecht zur Verzerrungsrichtung ist, und von zwei zu dieser Kante senkrechten Flächendiagonalen, die auf Grund der Verzerrung in ihrer Länge geringfügig differieren. Die Eckatome des vorher kubischen Gitters werden in dem orthorhombischen Gitter wiederum zu Eckatomen, die innengelegenen Atome gelangen auf die Flächenmitten der orthorhombischen Zelle, so daß man von einem flächenzentrierten orthorhombischen Gitter des Niobs in der β -Phase sprechen muß. Aus den bisher bekannten Messungen der Gitterparameter /28/, /29/, /30/ kann man als Wert für die Winkeländerung des vormals rechten Winkels weniger als 1 grd. berechnen. Auf Grund dieser geringen Änderung läßt sich auch die Bezeichnungsweise von x-, y- und z-Plätzen der Protonen auf die β -Phase übertragen. Die Neutronenbeugungsexperimente von V.A. Somenkov et al. /8/, /35/ an einer $\text{NbD}_{0,95}$ -Probe zeigen, daß die Deuteronen bzw. bei Nb-H-Proben die Protonen in der β -Phase sich nur auf den z-Plätzen aufhalten, die auf zwei der vier Raumdiagonalen der orthorhombischen Einheitszelle liegen (Abb. 1.2), so daß bei vollständiger Besetzung die β -Phase eine stöchiometrische Zusammensetzung NbH aufweist.

Im Konzentrationsbereich $> 90 \text{ at\%}$ und im Bereich tieferer Temperaturen ist das Auftreten weiterer Phasen beobachtet worden. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen (über $100 \text{ at\%}$) liegt in einem weiten Temperaturbereich die β -Phase zusammen mit der δ -Phase in einem Phasengemisch vor; in dieser δ -Phase besitzt das Wirtsgitter eine kubische Struktur (fcc) /31/. Ebenfalls kubisch (bcc) ist das Niobgitter in der γ -Phase, welche unterhalb einer Temperatur von ca. 180 K und bei einer Konzentration von ca. $90 \text{ at\%}$ von M.A. Pick /32/ in Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten unter-

sucht worden ist.

Kühlt man eine Probe, die sich bei Raumtemperatur im Zweiphasengebiet $\alpha + \beta$ befindet, weiter ab, so treten Phasengemenge der α -Phase mit anderen Phasen, die als ε - und γ -Phase bezeichnet werden, auf. Wie in der β -Phase besitzt bei diesen Phasen das Wirtsgitter eine orthorhombische Struktur /33/. Bei Untersuchungen der Ausscheidungsvorgänge von β -, γ - und ε -Phase im Elektronenmikroskop sind von T. Schober die Übergangstemperaturen zwischen den jeweiligen Phasengemengen bestimmt worden /34/. Danach findet weitgehend unabhängig von der Wasserstoffkonzentration der Übergang $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \gamma$ bei ca. 228 K und $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \varepsilon$ bei 208 K statt. Das Auftreten der Tieftemperaturphase ε ist von V.A. Somenkov auch an Nb-D-Proben beobachtet worden /35/, wobei die Übergangstemperatur bei zwei verschiedenen Deuteriumkonzentrationen (3 und 75 at%) gleich war. Gemäß den Ergebnissen seiner Neutronenbeugungsexperimenten muß man sich die orthorhombische Einheitszelle der ε -Phase als eine gegenüber der Einheitszelle der β -Phase in allen drei orthogonalen Richtungen verdoppelte Zelle vorstellen, d.h. sie umfaßt acht Einheitszellen der β -Phase. Während diese noch 32 mögliche Plätze für die Protonen besitzen, stehen in der ε -Phase davon nur 24 ausgewählte Plätze zur Verfügung; dies entspricht bei vollständiger Belegung mit Protonen einer stöchiometrischen Zusammensetzung Nb_4H_3 . Eine der γ -Phase entsprechende Phase ist bei den Nb-D-Proben von V.A. Somenkov nicht beobachtet worden.

1.3 Spezifische Wärme am kritischen Punkt

Die drei thermodynamischen Größen Druck, Temperatur und Dichte beschreiben über eine Zustandsgleichung $f(p, T, \rho) = 0$ die Gleichgewichtszustände eines nichtidealen Gases. Die Zustandsgleichung stellt eine Fläche im dreidimensionalen Raum dar, der durch Druck, Temperatur und Dichte aufgespannt wird. Betrachtet man die Projektion auf die p - T -Ebene (Abb. 1.3a), so erkennt man, daß die Trennungslinie zwischen den Phasenbereichen gasförmig-flüssig (Dampfdruckkurve) in einem Punkt endet, der als kritischer Punkt bezeichnet wird. In einer Projektion auf die ρ - T -Ebene (Abb. 1.3b) stellt der kritische Punkt das Maximum der Mischungslücke gasförmig-flüssig dar. Ausgezeichnet ist der kritische Punkt dadurch, daß hier bestimmte Größen divergieren, als Beispiel seien nur die spezifische Wärme $c_v = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_v$ und die isotherme Kompressibilität $K_T = -\frac{1}{V}(\partial^2 G / \partial p^2)_T$ genannt. Am kritischen Punkt eines magnetischen Systems divergieren die spezifische Wärme $c_H = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_H$ und die isotherme Suszeptibilität $\chi_T = -(\partial^2 G / \partial H^2)_T$. Andere Größen, wie die Magnetisierung und die Dichtedifferenz $\rho_L - \rho_G$ konvergieren gegen Null für $T \rightarrow T_c^-$. Gemeinsam ist allen diesen Größen, daß ihr temperaturabhängiger Verlauf im Bereich des kritischen Punktes beschrieben werden kann durch eine Summe von Potenzen in ε , der relativen Temperaturabweichung von der kritischen Temperatur T_c , $\varepsilon = 1 - T/T_c$, gemäß $g(\varepsilon) = A \varepsilon^x (1 + B \varepsilon^y + \dots)$ mit $y > 0$ /36/. Bei genügend kleinem ε dominiert der Term $A \varepsilon^x$. Dieser Exponent von ε wird kritischer Exponent genannt und ist definiert durch die Grenzwertbildung $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln g(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}$. Man konzentriert sich auf die Bestimmung dieses Exponenten, da er sich den Experimenten leichter entnehmen läßt, als der vollständige Funktionsverlauf $g(\varepsilon)$.

Zur Beschreibung des Verhaltens am kritischen Punkt bedient man sich einerseits klassischer Theorien, wie Molekularfeldtheorie und Landau-Theorie, andererseits auch bestimmter Modelle, wie z.B. des Ising-Modells oder des Heisenberg-Modells. Die klassischen Theorien, die Weiss'sche Theorie des Ferromagnetismus und die van-de-Waals-Theorie eines realen Gases, sind zunächst eingeführt worden als phänomenologische Beschreibung eines wechselwirkenden Viel-Teilchen-Systems. Sie können aber auch verstanden werden als ein Modell eines Viel-Teilchen-Systems, bei dem alle Teilchen untereinander in gleicher Weise wechselwirken /36/.

Allerdings sind die Voraussagen für die kritischen Exponenten nicht in Einklang mit den meisten experimentellen Ergebnissen. Eine realistischere Beschreibung vieler physikalischer Systeme am kritischen Punkt liefern das Ising-Modell und das Heisenberg-Modell, bei denen von einer kurzreichweitigeren Wechselwirkung zwischen den Teilchen ausgegangen wird. Ein wichtiger Unterschied zu den klassischen Theorien besteht darin, daß hier die Dimensionalität des Systems Einfluß auf die kritischen Exponenten nimmt. Die klassischen Theorien sind exakt lösbar, dagegen sind im dreidimensionalen bisher weder das Ising-Modell noch das Heisenberg-Modell gelöst, aber es existieren Näherungslösungen.

Im Falle des Systems Nb-H besteht zwischen den Protonen eine langreichweitige Wechselwirkung, so daß man hier von der Molekularfeldtheorie eine gute Beschreibung der kritischen Phänomene erwarten kann.

Der Verlauf der spezifischen Wärme wird nahe T_c beschrieben durch

$$c_v \sim \varepsilon^{-\alpha'} \quad \text{für } T < T_c \quad \text{und} \quad c_v \sim (-\varepsilon)^{-\alpha} \quad \text{für } T > T_c.$$

Für die kritischen Exponenten α und α' sagen die klassischen

Theorien und das zweidimensionale Ising-Modell den Wert Null voraus, wobei allerdings im ersteren Falle ein Sprung in c_v an T_c vorliegt, dagegen beim Ising-Modell eine logarithmische Singularität. Das dreidimensionale Ising-Modell liefert für α den Wert $1/8$ und für α' $1/16$.

In dieser Arbeit wird über Messungen des temperaturabhängigen Verlaufes der spezifischen Wärme von wasserstoffbeladenen Niob-Proben bei verschiedenen Phasenübergängen berichtet. An den Proben, die mit kritischer Wasserstoffdichte beladen worden sind, wurde die spezifische Wärme insbesondere in der Umgebung des kritischen Punktes gemessen, um aus dem Verlauf, wenn möglich, Aussagen über die Werte der kritischen Exponenten α und α' zu gewinnen.

2. Experimentelles

2.1 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial wurde polykristallines Niob von 99,6 % Reinheit der Material Research Limited benutzt, das in Stangen von 13 mm Durchmesser geliefert wurde. Hieraus wurden die für die Messungen benötigten zylindrischen Proben hergestellt (Durchmesser 8 mm, Länge 35 mm, Masse ca. 13 g). Vor der Dotierung mit Wasserstoff sind die Meßproben in einer UHV-Anlage (Enddruck $p_E = 3,5 \cdot 10^{-10}$ Torr) bei einer Temperatur von 2500 K 14 h lang entgast worden. Zur Beladung wurden die Proben in einer Atmosphäre gereinigten Wasserstoffes geglüht ($p = 3000$ Torr, $T = 1000$ K). Die aufgenommene Wasserstoffmenge konnte während des Beladungsvorganges durch die Druckverminderung kontrolliert werden, die exakte Bestimmung erfolgte nach der Abkühlung auf Raumtemperatur durch Wägung des Massenzuwachses. Die zeitliche Temperaturänderung bei

der Abkühlung betrug im Bereich der Phasenübergänge etwa 0,5 K/min. Es wurden vier Meßproben mit Wasserstoff beladen, zwei davon mit annähernd kritischer Wasserstoffkonzentration (31 und 33 at%), die beiden übrigen mit höherer bzw. niedrigerer Konzentration (53 bzw. 11 at%). Da aber von allen zur Dotierung mit Wasserstoff vorbereiteten Proben manche während des Beladungsvorganges auf-rissen und damit unbrauchbar wurden, mußten zur Fortführung der Messungen der spezifischen Wärme einige der Proben mehrmals be-laden werden, so die $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe, die vorher für Vorversuche mit einer anderen Wasserstoffkonzentration dotiert worden war. Zwischen den Beladungsvorgängen ist die Probe wiederum im UHV entgast worden. Es fand bei keiner Probe eine besondere Be-handlung statt, um Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff daraus zu entfernen.

Eine nach Abschluß der Messungen der spezifischen Wärme an der $\text{NbH}_{0,33}$ -Probe vorgenommene quantitative Bestimmung des Kohlen-stoffgehaltes⁺⁾ ergab, daß diese Probe mit ca. 250 ppm C ver-unreinigt war. Um nun Aussagen darüber zu gewinnen, ob und wie ein Kohlenstoffgehalt dieser Größenordnung Einfluß auf den temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärme nimmt, wurde zusätzlich eine einkristalline Probe hergestellt (99,9% Reinheit) mit wesentlich geringerem Kohlenstoffgehalt. Es handelte sich um eine in Längsrichtung halbierte zylindrische Probe von 6 mm Durch-messer und 35 mm Länge (Masse ca. 5g). Diese Probe wurde nicht durch Glühen in einer Wasserstoffgasatmosphäre beladen, sondern auf elektrolytischem Wege. Bei diesem Verfahren wird die Probe in einen Elektrolyten (H_3PO_4) eingetaucht und löst die dort vor-handenen Protonen in sich. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt

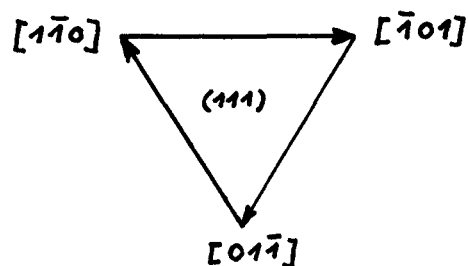
⁺⁾ durchgeführt am ZAC der KFA-Jülich von Herrn Dr. G. Wolff

ca. 400 K. Die aufgenommene Wasserstoffmenge wird durch Wägung bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Beladungsapparatur wird an anderer Stelle erfolgen /37/. Die Wasserstoffkonzentration der einkristallinen Probe betrug 30 at%. Abb. 2.1 zeigt die Oberfläche dieser Probe nach der Beladung mit den Bereichen von α und β -Phase.



Abb. 2.1

Vergrößerung 200:1



Die Abbildung zeigt Bereiche der α und β -Phase der einkristallinen $\text{NbH}_{0,30}$ -Probe. Die dunkleren Streifen von einigen mm Breite sind Platten der β -Phase auf $\{100\}$ -Ebenen /38/.

2.2 Das Elektronenstrahlkalorimeter

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme der mit Wasserstoff beladenen Niob-Proben wurde ein adiabatisches Zwillingskalorimeter benutzt, das wegen seiner großen Meßsicherheit schon früher zur Messung von gespeicherten Energien plastisch verformter Kupfer-Einkristalle diente /39/. Es unterscheidet sich von herkömmlichen Kalorimetern dadurch, daß die zur Aufheizung der Proben benötigte Wärmemenge in den Proben selbst durch Elektronenbeschuß erzeugt wird. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus des Kalorimeters ist in Ref. /40/ wiedergegeben.

Zum besseren Verständnis der abzuleitenden Auswertebeziehungen (Kalorimetergleichungen) sei im Folgenden ein kurzer Abriß des Meßprinzips gegeben: Ein zylindrisches Kupfergefäß (Mantel), das Proben- und Standardkalorimeter enthält, wird durch einen wählbaren konstanten Strom mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,5 K/min aufgeheizt. Die beiden Proben, die vom Mantel thermisch isoliert sind, werden durch einen Elektronenstrahl aufgeheizt, und zwar so, daß die Temperaturdifferenzen zwischen den Proben untereinander und zwischen den Proben und dem Mantel zu jedem Zeitpunkt minimal sind. Erreicht wird das dadurch, daß der heizende Elektronenstrahl mit Hilfe eines Ablenkkondensators, an dem eine Rechteckwechselspannung von 100 Hz anliegt, wechselweise auf Probe und Standardprobe trifft (Abb. 2.2a und 2.2b). Die Verweilzeit des Elektronenstrahles auf der Probe bzw. Standardprobe bestimmt die Aufheizleistung und ist gegeben durch die Rechteckimpulslänge. Eine zwischen Probe und Standardprobe auftretende Temperaturdifferenz kann somit durch Änderung der Verweilzeit des Elektronenstrahles auf der Probe minimalisiert werden. Temperaturdifferenzen zwischen Proben und Mantel werden durch Änderung der Stromstärke

des Elektronenstrahles abgebaut.

Für die Messungen der Phasenübergänge unterhalb Raumtemperatur mußten der Mantel und die Proben herabgekühlt werden. Dazu wurde durch den umgebenden Rezipienten kaltes N_2 -Gas mittels der in Ref. /40/ erwähnten Beflutungseinrichtung hindurchgepumpt. Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit betrug ca. 1 K/min. Bei einer Temperatur von ungefähr 140 K wurde die Stickstoffzufuhr unterbrochen und der Rezipient auf ein Vakuum $< 10^{-5}$ Torr evakuiert. Die große Wärmekapazität des Kalorimetermantels (Kupfermasse ca. 15 kg) bewirkte eine sehr gute Temperaturkonstanz ($< 0,7$ K/h) während des Evakuierens. Die Messung der spezifischen Wärme der Probe geschah nun während des anschließenden Aufheizens, wobei die gleiche Aufheizgeschwindigkeit wie bei den Messungen oberhalb Raumtemperatur gewählt wurde.

Bei allen untersuchten mit Wasserstoff beladenen Niob-Proben wurde jeder Phasenübergang mehrmals durchfahren und dabei die spezifische Wärme bestimmt. Die Versuche endeten jeweils ca. 20 K oberhalb des Umwandlungsbereiches, spätestens jedoch bei 550 K, um sicher zu gehen, daß kein Wasserstoff aus den Proben entwich.

Die Messung der Manteltemperatur und der einzelnen Temperaturdifferenzen sowie die Datenerfassung erfolgten genau wie bei den Messungen der Fehlordnungsenergien und sind ausführlich in Ref /40/ beschrieben⁺). Die numerische Auswertung der Versuche gemäß der

⁺) Die charakteristische Spannung eines NiCr-Ni Thermoelementes, wie es zur Messung der Temperatur des Kalorimetermantels verwendet wird, weicht im Temperaturbereich unterhalb von 270 K merklich von dem bei höheren Temperaturen geltenden Wert von etwa $40 \mu V/grad$ ab. Mittels thermometrischer Fixpunkte wurde deshalb im Tieftemperaturbereich der Spannungs-Temperaturverlauf bestimmt und zur Temperaturkorrektur bei den Versuchsauswertungen benutzt.

im Folgenden herzuleitenden Kalorimetergleichung erfolgte auf der Großrechenanlage CD 6400 des Rechenzentrums der RWTH Aachen.

2.3 Kalorimetergleichungen

Nach dem oben angeführten Meßprinzip ist die Verweilzeit des Elektronenstrahles auf der Probe bzw. Standardprobe ein Maß für die jeweils zugeführte Heizleistung. Bei bekannter spezifischer Wärme der Standardprobe kann somit unter Berücksichtigung von Restasymmetrien aus dem Quotienten der Verweilzeiten die spezifische Wärme der Probe bestimmt werden.

Die durch die Bremswärme des Elektronenstrahles der Probe mit der Temperatur T_p zugeführte Heizleistung $\dot{Q}_p(T_p)$ bewirkt einen Temperaturanstieg der Probe und der mit ihr thermisch verbundenen Teile. Wenn eine Temperaturdifferenz zur Umgebung auftritt, findet ein Wärmeaustausch $V_p(T_p, \Delta T_{pm}, f_p)$ in Form von Wärmestrahlung und -leitung zwischen Probe und Umgebung statt, der von der Temperatur T_p , der Temperaturdifferenz ΔT_{pm} zwischen Probe und Mantel und einem Geometriefaktor f_p abhängt. Als Leistungsbilanz ergibt sich für die Probe

$$\dot{Q}_p(T_p) = \{ m_{NH} \cdot c_{NH}(T_p) + [mc]_p \} \dot{T}_p + V_p(T_p, \Delta T_{pm}, f_p) \quad (2.1)$$

und für die Standardprobe

$$\dot{Q}_N(T_N) = \{ m_N \cdot c_N(T_N) + [mc]_N \} \dot{T}_N + V_N(T_N, \Delta T_{Nm}, f_N) \quad (2.2)$$

Die Abkürzung $[mc]$ steht dabei für die Wärmekapazität einer Probe bzw. Standardprobe umgebenden tütenförmigen Molybdänfolie

und von Federringen, die der Befestigung dieser Folie dienen⁺).
Zu jedem Zeitpunkt t entspricht das Verhältnis der Verweilzeiten des Elektronenstrahles auf Probe und Standardprobe dem Verhältnis der zugeführten Aufheizleistungen

$$X(t) = \frac{\tau_p}{\tau_N} = \frac{\dot{Q}_p(T_p)}{\dot{Q}_N(T_N)} \quad (2.3)$$

Setzt man die expliziten Ausdrücke für die Aufheizleistungen ein und löst Gleichung 2.3 nach der spezifischen Wärme der Proben $c_{NbH}(T_p)$ auf, so ergibt sich

$$c_{NbH}(T_p) = X \left\{ \frac{m_N}{m_{NbH}} c_N(T_N) + \frac{[mc]_N}{m_{NbH}} \right\} \frac{\dot{T}_N}{\dot{T}_p} - \frac{[mc]_p}{m_{NbH}} + \frac{X V_N - V_p}{m_{NbH} \cdot \dot{T}_p} \quad (2.4)$$

Im Allgemeinen aber wird zu jedem betrachteten Zeitpunkt die Temperatur der Probe T_p sich von der der Standardprobe T_N um einen kleinen Betrag δT unterscheiden

$$T_N = T_p + \delta T \quad \text{mit} \quad \frac{\delta T}{T_p} \ll 1 \quad (2.5)$$

Das erlaubt eine Taylorreihenentwicklung der spezifischen Wärme der Standardprobe um den Wert T_p

$$c_N(T_N) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\delta T)^n}{n!} \partial_T^n c_N(T) \Big|_{T_p} \quad (2.6)$$

⁺) Diese Folien dienen einerseits zum Auffangen von Sekundärelektronen, die beim Auftreffen des Elektronenstrahles auf der Probe entstehen; andererseits geben sie den Proben reproduzierbare Oberflächen mit kleinem Emissionsgrad /40/. Zu den Teilen, die mit Probe bzw. Standardprobe im thermischen Kontakt sind, gehören auch Aufhängedrähte und Thermoelement. Während Molybdänfolie und Federringe aber bis zu 6% Anteil an der Wärmekapazität haben, können die Anteile von Thermoelement und Aufhängedrähte vernachlässigt werden, da sie einen maximalen Beitrag von 0,05% zur Gesamtwärmekapazität liefern.

Die als Standardproben verwendeten Materialien Kupfer und Niob (UHV-entgast) weisen im untersuchten Temperaturbereich ein nahezu lineares Verhalten mit einem konstanten Anstieg von etwa $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Wsec}}{\text{g K}^2}$ auf, so daß beim Gleichsetzen $c_n(T_N) = c_n(T_p)$ ein maximaler Fehler von 0,004% entsteht, wenn man für δT den in Ref. /40/ angegebenen Wert von 0,1 K zugrunde legt. Bei der Ableitung der Gleichung 2.5 nach der Zeit

$$\dot{T}_N = \dot{T}_p + \delta \dot{T} \quad (2.7)$$

kann der Ausdruck $\delta \dot{T}$ zu einem bestimmten Zeitpunkt durchaus vergleichbar werden mit $\dot{T}_p$, über ein größeres Zeitintervall gemittelt aber wird er verschwinden, d.h., daß $\dot{T}_p = \dot{T}_N$ gilt⁺).

Neben diesen Vereinfachungen und nach einer Aufspaltung von [mc] in die Anteile von Molybdänfolie und Federringen ergibt sich für die spezifische Wärme der Probe

$$c_{NbH}(T) = X \frac{m_N}{m_{NbH}} \cdot c_N(T) + \left\{ X \frac{m_{H_0N}}{m_{NbH}} - \frac{m_{H_0P}}{m_{NbH}} \right\} \cdot c_{H_0}(T) \quad (2.8)$$

$$+ \left\{ X \frac{m_{F-N}}{m_{NbH}} - \frac{m_{F-P}}{m_{NbH}} \right\} c_F(T) + \frac{X V_N - V_P}{m_{NbH} \cdot \dot{T}}$$

Von den vier einzelnen Termen auf der rechten Seite stellt der erste den Ausdruck dar, den man bei vollkommen adiabatischen Bedingungen und unter Vernachlässigung der mit den Proben thermisch

⁺) δT besteht aus drei Anteilen, der Regelabweichung des Probenregelkreises, der parasitären Thermospannung und einem aufheizgeschwindigkeitsabhängigen Temperaturmeßfehler. Die großen zeitlichen Änderungen macht aber nur der erste Anteil. Da aber die Regelabweichung gleichmäßig zwischen positiven und negativen Werten wechselt, kann im zeitlichen Mittel $\delta T = 0$ gesetzt werden.

gekoppelten Teile erhalten würde. Im Folgenden soll nun betrachtet werden, wie groß die Beiträge der restlichen drei Ausdrücke bezogen auf diesen Hauptterm sind und mit welchem maximalen Fehler die einzelnen Terme behaftet sind.

Das Verhältnis X der Verweilzeiten, die quarzgenau gemessen werden, kann auf $2 \cdot 10^{-6}$ genau bestimmt werden und nimmt bei der Mehrzahl der Messungen Werte zwischen 0,6 und 1,5 an. Das Verhältnis der Massen kann auf besser als $1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden. Beide Größen können somit als nahezu fehlerfrei angesehen werden. Für den temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärme der Standardprobe, die bei der überwiegenden Mehrzahl der Versuche eine ausgeglühte hochreine (99,999%) Kupferprobe war⁺), sind die Werte von C.R. Brooks zugrunde gelegt worden /41/. Ihr Fehler wird von ihm mit 0,7% angegeben. Diese Ungenauigkeit muß wegen des linearen Zusammenhanges auch für den ersten Term der Gleichung 2.8 angesetzt werden.

Bei einer bestimmten Temperatur T liefern der zweite und dritte Term umso größere Beiträge, je kleiner das Verhältnis der Verweilzeiten ist. Um die maximalen Werte zu erhalten, muß man daher die untere Grenze von X , d.h. den Wert 0,6 einsetzen, und man erhält bei $T = 400$ K Beiträge von ca. 1,0% bzw. 0,6%. Beide Ausdrücke in Gleichung 2.8 müssen berücksichtigt werden, um den Fehler in der spezifischen Wärme nicht zu groß werden zu lassen. Setzt man nun für die spezifische Wärme von Molybdänfolie und Federringe die Literaturwerte ein /42/ und nimmt an, daß diese Werte mit einer Unsicherheit von 5% behaftet sind, so entsteht lediglich

⁺) Bei den restlichen Versuchen diente eine im UHV entgaste Niobprobe als Standardprobe, deren spezifische Wärme mit diesem Kalorimeter bestimmt wurde, indem sie als Probe gegenüber einer Cu-Standardprobe gemessen wurde.

ein gemeinsamer Fehler von weniger als 0,1% in der Bestimmung der spezifischen Wärme der Probe.

Während die bis hierher angeführten Fehler weitgehend aus Unsicherheiten der Meßwerte anderer Autoren herrühren, birgt vor allem der vierte und letzte Term der Gleichung (2.8) den systematischen Meßfehler dieses Kalorimeters. Der Wärmeaustausch von Probe und Standardprobe mit ihrer Umgebung, d.h. dem Kalorimetermantel, geschieht im wesentlichen durch Wärmestrahlung, und nur zu geringem Teil durch Wärmeleitung. Eine genaue Bestimmung von V_p und V_N ist nicht möglich wegen der Vielzahl der Parameter, die zum Teil nur recht unzureichend bekannt sind, wie z.B. Emissionsvermögen aller am Wärmeaustausch beteiligter Oberflächen, Geometrie der Anordnung von Proben zum Mantel und Temperaturdifferenzen. Um aber einen Begriff von der Größe des vierten Terms zu bekommen, kann man willkürlich einmal $V_p = V_N$ setzen und den Wärmeaustausch V_p mit den in Ref. /40/ und /43/ angegebenen Werten explizit bestimmen. Als Ergebnis erhält man, daß bei einer Temperatur von 400 K etwa 95% der Wärme durch Strahlung und nur 5% durch Leitung übertragen wird. Bei einem Verweilzeitverhältnis $X=0,6$, einer Probenmasse von 13 g und der Aufheizgeschwindigkeit $\dot{T} = 0,5$ K/min läßt sich ein Beitrag zur spezifischen Wärme der Probe von ca. 1% berechnen. Dieser Wert nimmt zu tieferen Temperaturen hin ab, z.B. bei 200 K beträgt er 0,3%, verursacht durch die starke Temperaturabhängigkeit ($T^3 \cdot \Delta T$) des auch bei tieferen Temperaturen überwiegenden Strahlungsanteils. Die Voraussetzung $V_p = V_N$ wird nicht erfüllt sein, dennoch dürfte der oben angeschätzte Wert auch für $V_p \approx V_N$ durchaus gültig sein.

Bei der Bestimmung der spezifischen Wärme der Probe wird in Gleichung 2.8 der Wärmeaustausch mit der Umgebung vernachlässigt,

d.h. es wird $V_p = V_N = 0$ gesetzt, und die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt gemäß

$$C_{NbH}(T) = X \frac{m_N}{m_{NbH}} C_N(T) + \left\{ X \frac{m_{H_2N}}{m_{NbH}} - \frac{m_{H_2P}}{m_{NbH}} \right\} C_{H_2}(T) + \left\{ X \frac{m_{F_2N}}{m_{NbH}} - \frac{m_{F_2P}}{m_{NbH}} \right\} C_{F_2}(T) \quad (2.9)$$

Der Absolutfehler, mit dem c_{NbH} behaftet ist, ergibt sich aus der Summation aller Fehler der einzelnen Terme. Bei tieferen Temperaturen beträgt er etwa 1,1%, bei höheren 1,8%.

Daß der Fehler, der insbesondere durch das Weglassen des Wärmeaustauschtermes entsteht, richtig abgeschätzt ist, zeigen die Messungen des temperaturabhängigen Verlaufes der spezifischen Wärme von Nickel, die von H. Steffen mit diesem Kalorimeter durchgeführt worden sind /40/, /44/. Dabei ist experimentell der systematische Fehler des Elektronenstrahlkalorimeters bestimmt worden. Bei einer Messung sind Probe und Standardprobe vertauscht in den Kalorimetermantel eingesetzt worden. Das Resultat dieser Messung wich von dem bei regulärer Meßanordnung gewonnenen ab. Die Differenz zu dem aus Mittelung beider Meßkurven sich ergebenden Verlauf betrug jeweils etwa 1%. Diese gemittelte Meßkurve stimmte aber bis 570 K gut mit den Meßwerten von H. Moser /45/ überein. Berücksichtigt man den Absolutfehler von 0,5% dieser letzteren Werte, so ergibt sich ein Gesamtfehler von 1,5%, was eine gute Übereinstimmung mit dem für die Niob-Wasserstoff Versuche abgeschätzten Fehlerwert von 1,1 bis 1,8% darstellt.

Neben dem systematischen Fehler ist in Hinblick auf die Diskussion der Meßergebnisse das Auflösungsvermögen wichtig. Es läßt sich experimentell bestimmen aus dem minimalen Wert der Temperaturdifferenz δT zwischen Proben- und Standardkalorimeter

der über ein bestimmtes Zeitintervall noch mit Sicherheit beobachtet werden kann. Aus den Experimenten kann man einen Wert für δT von $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ V} \hat{=} 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ auf 4,5 min entnehmen, was einem Quotienten $\frac{\delta T}{T_s} = 2 \cdot 10^{-3}$ entspricht. Dieser Quotient gibt aber gemäß Gleichung (2.4) die relative Änderung der spezifischen Wärme an. Über ein Temperaturintervall von 2 K können also Änderungen der spezifischen Wärme von $2 \cdot 10^{-3}$ festgestellt werden. Daß dieser Wert um etwa einen Faktor 7 größer ist als bei den Messungen der Fehlordnungsenergie liegt vor allem in der schlechteren Wärmeleitfähigkeit des Niobs gegenüber Kupfer begründet.

3. Die Berechnung der spezifischen Wärme c_v in klassischer Näherung

3.1 Der Verlauf im Einphasengebiet α

Aus Messungen der Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen weiß man, daß der in das Gitter des Niobs eingelagerte Wasserstoff dissoziiert, und dabei seine Elektronen an das Gas der Leitungselektronen abgibt. Die Wasserstoffkerne (Protonen) wechselwirken einerseits mit dem Metallgitter, andererseits untereinander über ein abgeschirmtes Coulombpotential. H. Wagner und H. Horner /6/, /7/ haben gezeigt, daß die Protonen-Gitter Wechselwirkung in einen zusätzlichen Wechselwirkungsterm zwischen den Protonen transformiert werden kann; eine indirekte Wechselwirkung über das elastische Dehnungsfeld, welches die Protonen selbst im Metallgitter erzeugen. Diese letztere Wechselwirkung ist nach G. Alefeld /46/ auch Ursache der auftretenden Phasenübergänge im System Nb-H. Theoretischen Betrachtungen ist diese elastische Wechselwirkung gut zugänglich, dagegen kann man bis heute über die elektrische Wechselwirkung der Protonen für eine quantitative Betrachtung nur unzureichende Angaben machen /47/. In den oben angeführten Arbeiten wird sie deshalb auch nur als harte Kugelabstoßung berücksichtigt. Der Abschneideradius wird so gewählt, daß sich eine möglichst gute Anpassung an vorhandene experimentelle Ergebnisse ergibt. Die elektrostatische Wechselwirkung ist aber klein gegenüber der durch das elastische Verzerrungsfeld. Bei der nachfolgend angeführten Berechnung der Wechselwirkungsenergie ist deshalb der Beitrag aus der elektrostatischen Wechselwirkung vernachlässigt. Die Berechnung in Molekularfeldnäherung ist von G. Alefeld durchgeführt worden und ausführlich in Ref./46/

beschrieben. Die Konfigurationsentropie wird in einem Gittergasmodell behandelt. Aus beiden Größen läßt sich der Konfigurationsanteil der Freien Energie aufstellen, aus dem Aussagen über den temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärme des Wasserstoffs abgeleitet werden.

Aus den Neutronenbeugungsexperimenten von Somenkov et al. /8/ weiß man, daß sich in α - und α' -Phase die Protonen im bcc Gitter des Niobs auf den tetraedischen Zwischengitterplätzen aufhalten. Außerdem sind sie in diesen Phasen über alle drei verschiedenartigen Lagen dieser Zwischengitterplätze gleichmäßig verteilt. Ein Proton auf einem derartigen Platz kann beschrieben werden durch einen Kräftedipoltensor mit den Elementen

$$P_{ke}^{\nu} = B \delta_{ke} + (A-B) \delta_{k\nu} \delta_{e\nu} \quad (3.1)$$

wobei der Index ν die Hauptachsenlage des Platzes beschreibt /44/. Die Energie eines Protons P_{ij} in einem Dehnungsfeld ϵ_{ij} ist gegeben durch

$$U^{\nu} = - P_{ij}^{\nu} \epsilon_{ij} \quad (3.2)$$

Setzt man nun für ϵ_{ij} das lokale Dehnungsfeld ϵ_{ij}^{loc} ein, das alle anderen Protonen und eine etwaige äußere angelegte Spannung am Ort dieses einen betrachteten Protons erzeugen, so erhält man die Wechselwirkungsenergie eines Protons. Die gesamte Energie ergibt sich durch Integration über das Volumen

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \int g^{\nu} U^{\nu} dV \quad (3.3)$$

Mit der Polarisation

$$P_{ke} = \sum_{\nu} g^{\nu} P_{ke}^{\nu} \quad (3.4)$$

und dem Korrekturtensor λ_{ijkl} , der dem Lorentzfaktor in der Elektrostatik /48/ entspricht, läßt sich das lokale Verzerrungsfeld ϵ_{ij}^{loc} aus dem mittleren Dehnungsfeld $\bar{\epsilon}_{ij}$ berechnen. Für den Fall fehlender äußerer Spannungen ergibt sich

$$\epsilon_{ij}^{loc} = \bar{\epsilon}_{ij} + \lambda_{ijk\epsilon} \cdot p_{k\epsilon} = (s_{ijk\epsilon} + \lambda_{ijk\epsilon}) p_{k\epsilon} \quad (3.5)$$

Die Wechselwirkungsenergie eines Protons läßt sich damit bestimmen zu

$$\begin{aligned} U^v &= - P_{ij}^v (s_{ijk\epsilon} + \lambda_{ijk\epsilon}) p_{k\epsilon} \\ &= - \sum_{\mu} P_{ij}^v (s_{ijk\epsilon} + \lambda_{ijk\epsilon}) g^{\mu} p_{k\epsilon}^{\mu} \end{aligned} \quad (3.6)$$

und für die gesamte Wechselwirkungsenergie erhält man

$$U = - \frac{1}{2} \sum_v \sum_{\mu} \int g^v P_{ij}^v (s_{ijk\epsilon} + \lambda_{ijk\epsilon}) g^{\mu} p_{k\epsilon}^{\mu} dV \quad (3.7)$$

Diese Integration ist von G. Alefeld mit der oben angegebenen Form des Kräfte-dipoltensors ausgeführt worden und das Ergebnis lautet /46/

$$\begin{aligned} U &= - \frac{1}{6} \gamma_a (A+2B)^2 (s_{11} + 2s_{12}) \int (g_1 + g_2 + g_3)^2 dV \\ &\quad - \frac{1}{6} \gamma_s (A-B)^2 (s_{11} - s_{12}) \int [(g_1 - g_2)^2 + (g_1 - g_3)^2 + (g_2 - g_3)^2] dV \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dabei sind s_{11} und s_{12} elastische Koeffizienten des reinen Niobs und γ_g und γ_s numerische Faktoren /44/ /5/. Die gesamte Wechselwirkungsenergie spaltet sich in zwei Anteile auf, der erste abhängig von der Gesamtdichte, der zweite dagegen abhängig von den Dichtenunterschieden in der Protonenbesetzung der einzelnen

Hauptachsenrichtungen. In der α - und α' -Phase besteht aber keine Auszeichnung einer bestimmten Hauptachsenrichtung, so daß hier das zweite Integral in U verschwindet⁺).

Die Freie Energie $F = U - TS$ ist bei vorgegebenem Volumen V und Temperatur T diejenige thermodynamische Zustandsfunktion, die im Gleichgewicht ein Minimum annimmt. Zur Berechnung des hier nur interessierenden Konfigurationsanteils von F fehlen noch Aussagen über die Konfigurationsentropie S . Diese soll aus der Gittergasttheorie gewonnen werden. Man teilt das Probenvolumen in N_0 Teilvolumen v ein, die so bemessen sind, daß höchstens ein Proton sich darin aufhalten kann. Bei N im Metallgitter vorhandenen Protonen beträgt die Anzahl der möglichen Konfigurationen $W = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}$. Die Entropie ergibt sich zu

$$S = k \cdot \ln W = k \ln \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \quad (3.9)$$

Führt man die Besetzungsdichte $n = \frac{N}{N_0}$ ein und wendet die Stirling-Formel an, so erhält man für die Entropie

$$S = -k N_0 [n \ln n + (1-n) \ln (1-n)] \quad (3.10)$$

Die Mängel einer derartigen Entropiebestimmung werden sofort offenbar, wenn man bedenkt, daß im bcc Gitter auf jedes Metallatom 6 tetraedische Zwischengitterplätze kommen, so daß jedes der Teilvolumen v mehrere Anordnungsmöglichkeiten für ein Proton besitzt. Der für die Entropie aufgestellte Ausdruck wäre nur dann korrekt, wenn sich bei einer Vertauschung von zwei Protonen, die sich auf jeweils unterschiedlichen Unterplätzen befinden, kein neuer Zustand ergeben würde.

⁺) Dieses Integral verschwindet ebenfalls, wenn die Protonen einen Kräfte-dipoltensor der Form $P_{ij} = A \delta_{ij}$ besitzen, was z.B. für Protonen auf Oktaederplätzen in einem fcc Gitter zutrifft.

Eine veränderte Berechnung der Entropie unter Berücksichtigung der zusätzlichen Konfigurationen durch die Besetzung verschiedener Unterplätze ist von G. Alefeld und H. Buck /49/ vorgeschlagen worden. Bei j möglichen unterschiedlichen Unterplätzen in einem Teilvolumen und mit den j zugehörigen Besetzungszahlen N_v erhöht sich die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten auf

$$W = \prod_{v=1}^j \frac{[N_0 - (N - N_v)]!}{N_v! [N_0 - N]!} \quad (3.11)$$

und die Entropie S berechnet sich zu

$$S = k \ln W = k \sum_{v=1}^j \ln \frac{[N_0 - (N - N_v)]!}{N_v! [N_0 - N]!} \quad (3.12)$$

Im Falle $j = 1$ entspricht diese Entropiebestimmung der in Gleichung (3.9). Für $j > 1$ stellt sie aber keine Verbesserung dar /50/, denn auch hier werden Konfigurationen berücksichtigt, bei denen die Protonen sich auf nächstbenachbarten Zwischengitterplätzen aufhalten. Dies ist aber aufgrund der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung nicht zu erwarten. Erst eine Entropieberechnung, die diesen Sachverhalt berücksichtigt, kann als Verbesserung gegenüber der Berechnung gemäß Gleichung (3.9) angesehen werden. Eine derartige Entropieberechnung fehlt bislang. Deshalb wird in dieser Arbeit von dem Ergebnis der einfachen Gittergasttheorie ausgegangen.

Der gesamte Konfigurationsanteil der Freien Energie in der α - bzw. α' -Phase ergibt sich aus den Berechnungen von Entropie und Wechselwirkungsenergie zu

$$F(n, T) = - \frac{\gamma_0}{6v} (A + 2B)^2 (S_{11} + 2S_{12}) \cdot N_0 \cdot n^2 + k T N_0 \{ n \ln n + (1-n) \ln (1-n) \} \quad (3.13)$$

Man erkennt, daß wegen der temperaturunabhängigen Teilchendichte n im Einphasengebiet die Freie Energie eine in T lineare Funktion ist, und daß wegen $c_v = -T \partial_T^2 F$ kein Beitrag zur spezifischen Wärme geleistet wird.

3.2 Der Phasenübergang $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$

Wird eine mit kritischer Wasserstoffdichte beladene Niobprobe von hoher Temperatur abgekühlt, so bildet sich von der kritischen Temperatur T_c ab neben der α -Phase eine weitere Phase, die α' -Phase. Denn für Temperaturen unterhalb T_c ist in einem Konzentrationsbereich $n_1 \leq n \leq n_2$ die Freie Energie $F(n, T)$ größer als eine Linearkombination aus $F(n_1, T)$ und $F(n_2, T)$, so daß sich hier ein Gemenge zweier strukturell gleicher Phasen ausbildet, die aber unterschiedliche Protonendichte besitzen. Die Phase mit der kleineren Protonendichte wird weiterhin als α -Phase bezeichnet, die mit der höheren Dichte wird α' -Phase genannt. Mit fortschreitender Abkühlung reichert sich die α' -Phase immer mehr auf Kosten der α -Phase an. Dieser Prozeß ist vergleichbar mit der Kondensation gasförmig-flüssig bei einem realen Gas. Da die Dichten n_1 und n_2 der einzelnen Phasen eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, steht zu erwarten, daß im Zweiphasengebiet ein Konfigurationsbeitrag zur spezifischen Wärme geliefert wird, der im Folgenden mit den Ergebnissen für Entropie und Wechselwirkungsenergie aus Abschnitt 3.1 berechnet wird.

Am kritischen Punkt nehmen die beiden ersten Ableitungen des chemischen Potentials $\mu = \partial_N F = \frac{1}{N_0} \partial_N F$ nach der Teilchendichte

$\partial_n \mu |_{n_c, T_c}$ und $\partial_n^2 \mu |_{n_c, T_c}$ den Wert Null an. Aus Be-

ziehung (3.12) für die Freie Energie errechnet sich mit der Abkürzung $\alpha = \frac{\delta G}{6v} (A+2B)^2 (s_{11}+2s_{12})$ das chemische Potential $\mu(n,T)$ zu

$$\mu(n,T) = -2\alpha n + kT \ln \frac{n}{1-n} \quad (3.14)$$

Die Bedingung $\partial_n^2 \mu |_{n_c, T_c} = 0$ ergibt eine Bestimmungsgleichung für die kritische Dichte n_c mit dem Ergebnis $n_c = 0,5$. Die zweite Bedingung $\partial_n \mu |_{n_c, T_c} = 0$ liefert eine Beziehung zwischen der kritischen Temperatur und der Konstanten α .

$$kT_c = 2\alpha n_c (1-n_c) = \frac{\alpha}{2} \quad (3.15)$$

Das chemische Potential berechnet sich damit zu

$$\mu(n,T) = kT_c \left\{ -4n + \left(\frac{T}{T_c}\right) \ln \frac{n}{1-n} \right\} \quad (3.16)$$

Abb. 3.1 zeigt für verschiedenen Temperaturen den Verlauf von $\mu(n,T)$ in Abhängigkeit von der Protonendichte n . Für T_c ist dabei der Wert 445 K angenommen, der sich dem Phasendiagramm Abb. 1.1 entnehmen läßt.

Als thermodynamisches Potential muß die Freie Energie im Gleichgewichtsfall ein Minimum annehmen. Wie schon erwähnt, ist für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_c die Freie Energie $F(n,T)$ in einem Konzentrationsbereich $n_1 \leq n \leq n_2$ größer als eine Linearkombination aus $F(n_1, T)$ und $F(n_2, T)$. Dem entspricht eine Tangente an den Kurvenzug der Freien Energie $F(n,T)$ mit Berührungspunkten bei den Dichtewerten n_1 und n_2 . Das bedeutet aber, daß die Ableitung $\partial_n F(n,T)$ an beiden Berührungspunkten übereinstimmen muß.

$$\partial_n F(n,T) |_{n_1} = \partial_n F(n,T) |_{n_2} \quad (3.17)$$

Außerdem entsprechen diese Werte der Ableitung der Steigung der Tangente an den Kurvenzug der Freien Energie im Konzentrationsintervall $n_1 \leq n \leq n_2$

$$\partial_n F(n, T) \big|_{n_1} = \frac{F(n_1, T) - F(n_2, T)}{n_1 - n_2} \quad (3.18)$$

Aus beiden Gleichungen ergeben sich Bestimmungsgleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Teilchendichten n_1 (α -Phase) und n_2 (α' -Phase).

Setzt man den im vorangegangenen Kapitel hergeleiteten Ausdruck für die Freie Energie ein und berücksichtigt, daß $\alpha = 2 kT_c$ gilt, so führt Gleichung (3.17) auf die Beziehung

$$4 (n_2 - n_1) = \left(\frac{T}{T_c}\right) \ln \frac{n_2 (1 - n_1)}{n_1 (1 - n_2)} \quad (3.19)$$

und Gleichung (3.18) auf

$$-2 (n_1 + n_2)^2 = \left(\frac{T}{T_c}\right) \left\{ \ln \frac{1 - n_1}{1 - n_2} + n_2 \ln \frac{n_1 (1 - n_2)}{n_2 (1 - n_1)} \right\} \quad (3.20)$$

Gleichung (3.20) läßt sich vereinfachen unter Einbeziehung von Gleichung (3.19) zu

$$2 (n_2^2 - n_1^2) = \left(\frac{T}{T_c}\right) \ln \frac{1 - n_1}{1 - n_2} \quad (3.21)$$

Eine exakte analytische Auflösung dieser Gleichungen gemäß $n_1 = n_1(T)$ und $n_2 = n_2(T)$ ist nicht möglich, dagegen lassen sich mit numerischen Methoden die Teilchendichten als Funktion der Temperatur bestimmen⁺). Der auf diese Weise gewonnene Verlauf ist in Abb. 3.2 dargestellt; dabei ist für T_c wiederum der Wert 445 K angenommen worden. Man erkennt, daß das den Berechnungen zugrunde gelegte Modell eine symmetrische Mischungslücke $\alpha + \alpha'$ liefert.

⁺) Diese Rechnungen wurden auf Tischrechnern des Typs Hewlett Packard 9820A und 9100B durchgeführt.

Dagegen weist das experimentelle Phasendiagramm des Systems Nb-H (Abb. 1.1) eine asymmetrische Mischungslücke auf.

Um im Folgenden Aussagen über das Verhalten der spezifischen Wärme am kritischen Punkt machen zu können, benötigt man Näherungslösungen für die Teilchendichten n_1 und n_2 . Ausgangspunkt für eine Näherung ist die Tatsache, daß die Funktionsverläufe der Dichten n_1 und n_2 symmetrisch bezüglich der kritischen Dichte n_c sind. Die beiden Beziehungen (3.19) und (3.21) lassen sich zusammenfassen zu

$$2 (n_2 - n_1) [2 - (n_2 + n_1)] = \left(\frac{T}{T_c}\right) \ln \frac{n_c}{n_1} \quad (3.22)$$

Führt man nun die Abweichung δn der Protonendichten von der kritischen Dichte ein gemäß

$$\delta n = n_2 - n_c = n_c - n_1 \quad (3.23)$$

so erhält man

$$\begin{aligned} 8 (1 - n_c) \delta n &= \left(\frac{T}{T_c}\right) \ln \frac{1 + \frac{\delta n}{n_c}}{1 - \frac{\delta n}{n_c}} \\ &= 2 \left(\frac{T}{T_c}\right) \operatorname{arth} \left\{ \frac{\delta n}{n_c} \right\} \end{aligned} \quad (3.24)$$

bzw. wegen $n_c = 1/2$

$$2 \delta n = \left(\frac{T}{T_c}\right) \operatorname{arth} \{2 \delta n\} \quad (3.25)$$

Die Gleichung (3.25) läßt sich wiederum umformen in

$$2 \delta n = \operatorname{tgh} \left\{ 2 \frac{T_c}{T} \delta n \right\} \quad (3.26)$$

Vernachlässigt man in einer Potenzreihenentwicklung des tgh -terms alle Glieder δn^5 und höherer Potenzen, so läßt sich für δn^2 die Temperaturabhängigkeit

$$\delta n^2 = \frac{3}{4} \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (3.27)$$

rechnen. Der Konfigurationsanteil zur spezifischen Wärme $c_v^k(T)$ errechnet sich durch Differentiation der Wechselwirkungsenergie nach der Temperatur

$$c_v^k(T) = \partial_T u = \partial_T \{-\alpha (N_1^0 n_1^2 + N_2^0 n_2^2)\} \quad (3.28)$$

Die Anzahl der Protonenplätze der einzelnen Phasen, N_1^0 und N_2^0 , sind im Zweiphasengebiet abhängig von der mittleren Wasserstoffdichte $c = \frac{N}{N^0}$ und berechnen sich nach der Hebelregel zu

$$N_1^0 = N^0 \frac{n_2 - c}{n_2 - n_1} \quad \text{und} \quad N_2^0 = N^0 \frac{c - n_1}{n_2 - n_1} \quad \text{Für } c_v^k(T) \text{ läßt sich}$$

der Ausdruck

$$\begin{aligned} c_v^k(T) &= \alpha N^0 \partial_T \{n_1 n_2 - c(n_2 + n_1)\} \\ &= \alpha N^0 \{(n_1 - c) \partial_T n_2 + (n_2 - c) \partial_T n_1\} \end{aligned} \quad (3.29)$$

ableiten. Mit den Näherungslösungen für $n_1(T)$ und $n_2(T)$ ergibt sich bei einer Nb-H-Probe mit kritischer Wasserstoffkonzentration

$$c = n_c \quad \text{und mit } N^0 = N_L \text{ (Loschmidt-Zahl)}$$

$$c_v^k(T) = -\alpha N_L \cdot n_c^2 \partial_T (\delta n^2) \quad (3.30)$$

Die Differentiation liefert unter Berücksichtigung des Ergebnisses (3.27) in der Nähe des kritischen Punktes für c_v^k die Temperaturabhängigkeit

$$c_v^k(T) = \frac{3}{2} k N_L \left[3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - 2 \left(\frac{T}{T_c} \right) \right] \quad (3.31)$$

Am kritischen Punkt nimmt $c_v^k(T)$ den Wert

$$c_v^k(T_c^-) = \frac{3}{2} k N_L = 12,414 \frac{W_{sec}}{g \cdot K}$$

an, ein Resultat, daß man wegen der Gültigkeit der Näherung am kritischen Punkt auch bei einer exakten Berechnung erhält. Im Einphasengebiet α ($T > T_c$) wird kein Konfigurationsbeitrag zur spezifischen Wärme geleistet. Das bedeutet aber, daß am kriti-

schen Punkt im Verlauf der spezifischen Wärme ein Sprung auftritt, dessen Größe durch $c_v^k(T_c^-)$ gegeben ist. Es sei erwähnt, daß in Molekularfeldnäherung am kritischen Punkt anderer Systeme, wie z.B. der Übergang paramagnetisch-ferromagnetisch oder das Fernordnungsmodell einer AB-Legierung nach Bragg-Williams, im temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärme ein Sprung gleicher Größe erhalten wird /51/.

Im Temperaturbereich $T < T_c$ kann der Zusammenhang zwischen dem Konfigurationsanteil zur spezifischen Wärme und der Temperatur nur auf numerischem Wege gemäß der Beziehung (3.29) unter Verwendung der numerischen Ergebnisse für n_1 und n_2 berechnet werden. Das Ergebnis für $c = n_c$ ist in Abb. 3.3 wiedergegeben.

Bei einer Probe mit einer mittleren Wasserstoffdichte c , die nicht gleich der kritischen Dichte n_c ist, findet der Phasenübergang

$\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$ bei einer Temperatur statt, die kleiner als T_c ist.

Da im Einphasengebiet α kein Konfigurationsbeitrag zur spezifischen Wärme geleistet wird, tritt auch in diesem Falle an der Umwandlungstemperatur ein Sprung in der spezifischen Wärme auf.

Wegen der Symmetrie der Mischungslücke $\alpha + \alpha'$ gilt $\partial_T n_2 = -\partial_T n_1$ und die Konzentrationsabhängigkeit von $c_v^k(T)$ in Gleichung (3.29) verschwindet. Man kann somit aus Abb. 3.3 ablesen, daß wegen der

niedrigeren Umwandlungstemperatur bei einer Probe mit einer Wasserstoffkonzentration $c \neq n_c$ der Sprung in der spezifischen Wärme niedriger ist als der am kritischen Punkt.

4. Beschreibung der Meßergebnisse

4.1 Spezifische Wärme wasserstofffreier Niobproben

Wertet man die Messungen der spezifischen Wärme der mit Wasserstoff beladenen Niobproben entsprechend der Kalorimetergleichung (2.9) aus, so erhält man die spezifische Wärme der gesamten Probe bei konstantem Druck. Auf Grund der Analogie des Nb-H-Systems mit einem Einkomponentensystem erscheint es aber sinnvoll, auch den Anteil an der spezifischen Wärme zu separieren, der vom Wasserstoff herrührt, insbesondere zum Vergleich mit den Ergebnissen der Berechnungen im Kap. 3 und zur Bestimmung des kritischen Exponenten. Da der Wasserstoff durch die die Probe umschließende Nioboxid-Schicht im Inneren der Probe gehalten wird und die Probe bei einer Temperaturänderung um 100 K ihr Volumen nur um etwa 0,02% ändert, kann man sagen, daß die Messung der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei konstantem Volumen geschieht. In der nachfolgenden Berechnung der spezifischen Wärme des Wasserstoffs ist angenommen, daß die Neumann Kopp'sche Regel gilt. Sie besagt, daß sich die Molwärme einer Verbindung additiv aus den Atomwärmen ihrer Komponenten zusammensetzt. Es sei bezeichnet mit m_{Nb} der Niobanteil, mit m_H der Wasserstoffanteil an der Gesamtmasse der Probe, mit $c_{Nb}(T)$ die spezifische Wärme von undotiertem Niob, mit $c_{NbH}(T)$ die der gesamten Probe und mit $c_V^H(T)$ die des Wasserstoffanteils, dann besagt die Neumann-Kopp'sche Regel

$$(m_{Nb} + m_H) c_{NbH}(T) = m_H \cdot c_V^H(T) + m_{Nb} \cdot c_{Nb}(T) \quad (4.1)$$

oder aufgelöst nach der spezifischen Wärme $c_V^H(T)$

$$c_V^H(T) = \left(\frac{m_{Nb}}{m_H} + 1 \right) c_{NbH}(T) - \frac{m_{Nb}}{m_H} c_{Nb}(T) \quad (4.2)$$

Zur Bestimmung der Größe $c_V^H(T)$ ist die Kenntnis des temperaturabhängigen Verlaufes der spezifischen Wärme von wasserstofffreiem Niob $c_{Nb}(T)$ erforderlich. Bei einem Teil der Experimente diente als Standardprobe eine Niob-Probe (UHV-entgast-polykristallin), so daß auch deshalb für die Auswertung $c_{Nb}(T)$ bekannt sein mußte. Die bisher aus der Literatur bekannte Messung der spezifischen Wärme von Niob von I.B. Fieldhouse /52/ erstreckt sich nur über den Temperaturbereich $T \geq 500$ K und nicht in den hier interessanten Bereich von 150 - 450 K. Aus diesem Grund ist im erwähnten Temperaturbereich die spezifische Wärme einer Niob-Probe im Elektronenstrahlkalorimeter bestimmt worden. Sie wurde auf der Probenseite eingebaut und im Vergleich zu einer Kupfer-Probe (5N, polykristallin) gemessen und $c_{Nb}(T)$ entsprechend der Kalorimetergleichung (2.9) gewonnen. Die Messung ist in zwei Temperaturintervallen durchgeführt worden, einerseits im Bereich von 190 bis 260 K, in dem bei den mit Wasserstoff beladenen Proben die Übergänge zwischen den Phasen ϵ , ζ und β stattfinden, andererseits im Bereich von 320 bis 460 K, in dem der Übergang $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ und der kritische Punkt liegen. In Abb.4.1 ist bei starker Unterdrückung des Nullpunktes das Ergebnis beider Messungen gezeigt. Als Zusammenhang zwischen Temperatur T und der spezifischen Wärme $c_{Nb}(T)$ ergibt eine Anpassung aller Meßwerte an eine Parabel nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates

$$c_{Nb}(T) = .2308 + 1.28 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1.23 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 \quad (4.3)$$

dabei wird T in K und $c_{Nb}(T)$ in Wsec/g·K angegeben. Diese Funktion ist in Abb. 4.1 gestrichelt wiedergegeben. Sie verläuft nahezu linear, da der Beitrag des quadratischen Terms in T vernachlässigbar klein ist.

Im Folgenden sei der Absolutfehler, mit dem die Werte der spezifischen Wärme des Wasserstoffanteils $c_V^H(T)$ behaftet sind, angegeben. Die Meßwerte der spezifischen Wärme der gesamten Probe und der von Niob, $c_{NbH}(T)$ und $c_{Nb}(T)$, besitzen eine Ungenauigkeit von ca. 1,5%. Außerhalb eines Umwandlungsmaximums errechnet sich daraus mit den jeweiligen Ergebnissen für $c_{Nb}(T)$ und $c_{NbH}(T)$ nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz im Bereich höherer Temperaturen bei allen Proben ein Fehler in $c_V^H(T)$ von ca. 4%, im Bereich tieferer Temperaturen von 14%.

4.2 Spezifische Wärme der mit Wasserstoff dotierten Proben

Nach dem Phasendiagramm (Abb. 1.1) finden bei Niobproben mit kritischer Wasserstoffkonzentration im Temperaturbereich um 200 K Übergänge zwischen den geordneten Hydridphasen ϵ , γ und β statt. Das Verhalten der spezifischen Wärme in diesem Temperaturbereich ist an zwei Proben untersucht worden, an der polykristallinen $NbH_{0,31}$ -Probe und an der einkristallinen $NbH_{0,30}$ -Probe. In Abb. 4.2 ist der temperaturabhängige Verlauf der spezifischen Wärme der gesamten Probe $C_{NbH}(T)$ der polykristallinen Probe dargestellt, in Abb. 4.3 der der einkristallinen Probe. Der Wasserstoffbeitrag $c_V^H(T)$, gemäß der Beziehung (4.2) berechnet, ist aus den Abb. 4.4 bzw. 4.5 ersichtlich. Es zeigt sich bei beiden Proben ein ausgeprägtes Maximum in der spezifischen Wärme bei 202 K, welches man dem Phasenübergang $\alpha + \epsilon \rightarrow \alpha + \gamma$ zuordnen muß. Aber es unterscheiden sich polykristalline und einkristalline Probe in der Form dieses Umwandlungsmaximums. Dies ist ersichtlich aus Abb. 4.6, in der die Meßergebnisse $c_{NbH}(T)$ für beide Proben zusammen dargestellt sind. Das Maximum bei der polykristallinen

Probe ist höher und weist einen steileren Anstieg und Abfall auf.

Die bei der Phasenumwandlung aufzubringende Umwandlungswärme entspricht der Fläche zwischen der Meßkurve und einer Nulllinie.

Letztere erhält man, indem der Verlauf der gemessenen spezifischen Wärme vor und nach dem Umwandlungsmaximum miteinander verbunden werden, wie in Abb. 4.4 und 4.5 eingezeichnet. Der Flächeninhalt wird durch Planimetrieren bestimmt und es ergibt sich pro g Wasserstoff für die polykristalline Probe der Wert

626 ± 56 Wsec, für die einkristalline Probe 542 ± 48 Wsec. Der Fehler setzt sich dabei zusammen aus dem systematischen Fehler der Meßwerte und einem von der Unsicherheit der Nulllinie herührenden Fehleranteil. Dieser wird bestimmt, indem die Fläche, welche die Schar aller vertretbaren Nulllinien einschließt, planimetriert wird.

Die gute Reproduzierbarkeit der Messungen geht aus den Abb. 4.7 und 4.8 hervor, Abb. 4.7 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf $c_{\text{NbH}}(T)$ bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen der einkristallinen Probe, Abb. 4.8 den bei vier aufeinanderfolgenden Messungen der polykristallinen Probe. Erkennbar ist bei allen Messungen der polykristallinen Probe eine in der Temperatur breite, aber niedrige Stufe nach Beendigung des Umwandlungsmaximums bei etwa 215 K. Diese Stufe ist bei den Messungen an der einkristallinen Probe nicht zu beobachten. Nicht reproduzierbar ist eine Überhöhung in der spezifischen Wärme bei etwa 170 K, die größer als die Meßunsicherheit ist. Sie tritt lediglich bei zwei Messungen an der polykristallinen Probe auf.

Der temperaturabhängige Verlauf der spezifischen Wärme beim

Übergang zwischen den Zweiphasengebieten $\alpha+\beta$ und $\alpha+\alpha'$ ist an allen Proben gemessen worden. Aus Gründen, auf die im Kap. 5 näher eingegangen wird, läßt sich der vollständige Verlauf der spezifischen Wärme bei der Umwandlung nur im Falle der polykristallinen $\text{NbH}_{0,11}$ -Probe bestimmen. In den Abb. 4.9 und 4.10 sind die Ergebnisse $c_{\text{NbH}}(T)$ und $c_V^H(T)$ dieser Probe dargestellt. Es zeigt sich ein schwacher Anstieg in der spezifischen Wärme bis ca. 357 K, dem sich ein steiles Maximum anschließt, das eine Breite von ca. 4 K besitzt, Der höchste Wert gehört zu der Temperatur 360 K. Die gute Reproduzierbarkeit sei verdeutlicht an Hand von Abb. 4.11, in der der Verlauf $c_{\text{NbH}}(T)$ für drei aufeinanderfolgende Messungen eingetragen ist.

Der Phasenübergang $\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\alpha'$ ist als Phasenübergang 1. Art verbunden mit einer latenten Umwandlungswärme. Dieser Umwandlungswärme entspricht der Inhalt der Fläche zwischen Meßkurve und Nulllinie im Temperaturintervall von 357 K bis 361 K. Die Nulllinie, in Abb. 4.10 gestrichelt eingezeichnet, ergibt sich aus dem Verlauf von $c_V^H(T)$ für $T < 357$ K. Der Flächeninhalt ist auch hier planimetrisch bestimmt worden und man erhält als Wert für die latente Umwandlungswärme pro g Wasserstoff 1360 ± 150 Wsec.

Bei den polykristallinen Proben mit den Wasserstoffkonzentrationen 31, 33 und 53 at % ist die aufzubringende Umwandlungswärme zu groß gewesen, so daß die adiabatischen Bedingungen bei der Messung während der Umwandlung nicht eingehalten werden konnten (s. Kap. 5). Es wurde daher in diesen Fällen lediglich der Anstieg der spezifischen Wärme so weit wie möglich gemessen. Die Ergebnisse sind zusammen mit dem der $\text{NbH}_{0,11}$ -Probe aus den Abb. 4.12 ($c_{\text{NbH}}(T)$) und 4.13 ($c_V^H(T)$) ersichtlich. Die Übergangstemperatur betrug bei allen Proben etwa 360 K.

In Abb. 4.14 ist der an der einkristallinen Probe gemessene Verlauf der spezifischen Wärme $C_{\text{NbH}}(T)$ dargestellt. Zum Vergleich ist der der etwa gleich dotierten polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe miteingezeichnet. Man erkennt, daß sich die Meßwerte beider Proben kaum voneinander unterscheiden.

Bei den polykristallinen Proben ist beobachtet worden, daß der Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur im Phasengebiet $\alpha + \alpha'$ und beim Übergang zum Einphasengebiet α abhängig ist von einer Anlaßzeit bei Temperaturen oberhalb der Umwandlung $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$. Dies sei zunächst gezeigt am Beispiel der $\text{NbH}_{0,53}$ -Probe. In Abb. 4.15 ist der Verlauf der spezifischen Wärme $C_{\text{NbH}}(T)$ dargestellt, den man bei kontinuierlichem Aufheizen über den Phasenübergang $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ hinweg erhält. Außerdem ist eine Meßkurve eingetragen, die sich ergibt, wenn die Probe nach Überschreiten des Phasenüberganges oberhalb der Übergangstemperatur 45 h lang gehalten und anschließend aufgeheizt wird. Ersterer Verlauf ist gekennzeichnet durch eine stetige Abnahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur. Die zweite Meßkurve liegt unterhalb der ersten und weist über einem mit der Temperatur ansteigenden Untergrund ein breites Maximum bei 392 K auf. Für Temperaturen, die höher als 420 K sind, zeichnet sich ein Zusammenfallen beider Kurvenzüge ab. Der Einfluß der Anlaßzeit auf den Verlauf der spezifischen Wärme ist eingehender an der $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe untersucht worden. In Abb. 4.16 sind die Ergebnisse von fünf aufeinanderfolgenden Messungen dargestellt. Die angeführten Zeiten geben die Differenz an zwischen dem Beginn des jeweiligen Versuches und dem Zeitpunkt, an dem die Temperatur des Phasenübergangs $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ überschritten worden ist. Nach einer Anlaßzeit von 3 h bei ca. 370 K ergibt sich beim Aufheizen bis 430 K ein

nahezu linearer Anstieg der spezifischen Wärme mit sehr geringem Temperaturkoeffizienten. Nach anschließendem langsamen Abkühlen auf 370 K und Anlassen der Probe bei dieser Temperatur zeigt sich beim nachfolgenden Aufheizen ein wesentlich steilerer Anstieg⁺). Die Ergebnisse dreier weiterer Messungen weisen mit guter Reproduzierbarkeit ein breites Maximum (ca. 100 K) auf. In den Abb. 4.17 und 4.18 ist die spezifische Wärme $c_{\text{NbH}}(T)$ bzw. $c_V^H(T)$ einer dieser Messungen dargestellt. Für die polykristalline $\text{NbH}_{0,33}$ -Probe erhält man nach entsprechender Anlaßzeit einen gleichartigen Verlauf der spezifischen Wärme, wie Abb. 4.19 ($c_{\text{NbH}}(T)$) und Abb. 4.20 (c_V^H) zeigen. Der größte Wert der spezifischen Wärme gehört bei beiden Proben zur Temperatur 430 K. Beide Messungen wurden nicht in den Temperaturbereich über 520 K ausgedehnt, da die Gefahr des Entweichens von Wasserstoff bestand und die Proben für weitere Messungen nicht mehr verwendbar gewesen wären.

Bei der Bestimmung der in Kap. 1.3 angesprochenen kritischen Exponenten stößt man auf die Schwierigkeit, daß eine Anpassung nur über einen kleinen Temperaturbereich möglich ist. So sind in Abb. 4.21 in einer doppeltlogarithmischen Auftragung die Meßwerte der spezifischen Wärme $c_V^H(T)$ der $\text{NbH}_{0,33}$ -Probe für $T > T_c$ über der reduzierten Temperatur $\epsilon = T/T_c - 1$ mit $T_c = 435$ K aufgetragen. Der lineare Bereich erstreckt sich über weniger als eine Dekade in ϵ . Der eingezeichneten Geraden entspricht ein kritischer Exponent von 0,25.

Abb. 4.22 zeigt die Resultate von drei aufeinanderfolgenden Messungen der spezifischen Wärme $c_{\text{NbH}}(T)$ der einkristallinen $\text{NbH}_{0,30}$ -Probe. Zwischen den einzelnen Messungen wurde die Probe nicht in

⁺) Diese beiden Versuche mußten leider wegen Versagens der Regelung der Stromstärke des Elektronenstrahles abgebrochen werden.

den Bereich der β -Phase abgekühlt. Ein wie bei den Messungen an den polykristallinen Proben beobachtetes Maximum trat nicht auf. Das bei einer Messung ersichtliche ist bei wesentlich höheren Temperaturen und schwächer ausgeprägt, außerdem ist es, wie die nachfolgende Messung zeigt, nicht reproduzierbar. Erkennbar ist auch bei dieser Probe eine zeitliche Abhängigkeit der Meßwerte. Je länger sie bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ gehalten wurde, umso mehr verschieben sich die Meßwerte der spezifischen Wärme zu niedrigeren Werten hin. Im Anschluß an diese Messungen wurde die Probe noch zweimal in das Phasengebiet der β -Phase abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt. Es zeigte sich jedesmal das gleiche Verhalten, und nach gleichlangen Anlaßzeiten bei hohen Temperaturen stimmten die Meßkurven überein.

5. Diskussion

Bei Untersuchungen der Morphologie der einzelnen Phasen im System Nb-H beobachtete T. Schober /33/ im Elektronenmikroskop das Auftreten dreier geordneter Hydridphasen, β -, γ - und ϵ -Phase. In einer Probe mit kritischer Wasserstoffdichte treten diese Phasen im Gemenge mit der α -Phase auf (Abb. 1.1). T. Schober gibt die Temperatur des Phasenüberganges $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta$ mit 228 K an, die des Phasenüberganges $\alpha + \epsilon \rightarrow \alpha + \gamma$ mit 208 K. Kürzlich durchgeführte Messungen der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von mit Wasserstoff beladenen Niob-Proben von J.M. Welter /53/ zeigen bei ca. 208 K einen Sprung, der dem Übergang $\alpha + \epsilon \rightarrow \alpha + \gamma$ entspricht. Eine Anomalie, entsprechend dem Übergang $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta$ bei 228 K, ist nicht beobachtet worden. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte spezifische Wärme weist ein Maximum auf, verursacht durch den Phasenübergang $\alpha + \epsilon \rightarrow \alpha + \gamma$. Der von T. Schober angegebene Wert der Umwandlungstemperatur von 208 K unterscheidet sich nur wenig von dem Temperaturwert 202 K, bei dem der Maximalwert der spezifischen Wärme gemessen worden ist. Die Differenz von 6 K kann erklärt werden durch Fehler in der Temperaturbestimmung. Der absolute Fehler der Temperaturbestimmung im hier verwendeten Elektronenstrahlkalorimeter ist im Temperaturbereich unterhalb 300 K zu etwa 1,5 K bestimmt worden. T. Schober läßt aber für die Temperaturbestimmung im Elektronenmikroskop einen absoluten Fehler von ca. 5 K zu /38/. Eine Verschiebung der Übergangstemperatur zu tieferen Werten hin kann durch die Anwesenheit von Verunreinigungen, wie Stickstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff, bewirkt werden, die als Haftstellen für die Protonen in der α -Phase angesehen werden müssen. So zeigt z.B. das Ergebnis der Widerstandsmessungen von J.M. Welter an einer Probe, die neben

54 at% Wasserstoff auch 0,7 at% Stickstoff enthielt, den dem Phasenübergang entsprechenden Sprung im elektrischen Widerstand bei einer um ca. 8 K tieferen Temperatur. Die bei der Messung der spezifischen Wärme verwandte polykristalline Probe ist aber nur mit etwa 250 ppm Kohlenstoff (s. Kap. 2.1) verunreinigt gewesen und wahrscheinlich mit vergleichbaren Konzentrationen Sauerstoff und Stickstoff. Das entspricht zusammen einer Konzentration an möglichen Haftstellen von nur 0,07 at% gegenüber 31 at% Wasserstoff, so daß keine merkliche Verschiebung der Umwandlungstemperatur durch diese Verunreinigungen zu erwarten ist. Versetzungen scheiden auch als Ursache einer Temperaturverschiebung aus. Sie sind zwar ebenfalls als Haftstellen für die Protonen anzusehen, aber selbst die Versetzungsdichte eines sehr stark verformten Kristalls, etwa $10^{11}/\text{cm}^2$, entspricht nur einer Fremdatomkonzentration von 10 ppm.

In den drei verschiedenen im Tieftemperaturbereich auftretenden Hydridphasen ϵ , γ und β besitzt das Niobgitter eine orthorhombische Struktur. Welche Zwischengitterplätze die Protonen einnehmen, ist nur für β - und ϵ -Phase bekannt, im Falle der γ -Phase fehlen detaillierte Angaben. Das reziproke Gitter der γ -Phase dagegen ist bekannt und daraus läßt sich ableiten, daß die Protonen eine andere Teilmenge aller Zwischengitterplätze besetzen als in ϵ - und β -Phase. Dies entspricht unterschiedlichen Konfigurationsentropien, so daß beim Phasenübergang zwischen diesen Hydridphasen jeweils ein Sprung in der Entropie auftritt. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (bei $V = \text{const.}$) entspricht diesem Sprung in der Entropie gemäß $dU = \delta Q = TdS$ ein Sprung in der Inneren Energie. Die Phasenübergänge $\alpha + \epsilon \rightarrow \alpha + \gamma$ und $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta$ sind demnach gekennzeichnet durch das Auftre-

ten einer latenten Umwandlungswärme (Phasenübergang 1. Art). Diesem Sprung in der Inneren Energie an der Phasenübergangstemperatur entspricht in der spezifischen Wärme $c_v = \partial_T U$ eine δ -Funktion.

Die gesamte Umwandlungswärme bei einem Phasenübergang 1. Art setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, der latenten Umwandlungswärme und einem Konfigurationsanteil, der herrührt von der Temperaturabhängigkeit der Dichten beider beteiligten Phasen. Bezeichnet man einmal mit U_1 und U_2 die Inneren Energien, mit n_1 und n_2 die Dichten der beiden Phasen, dann ergibt sich die gesamte Innere Energie einer Probe der mittleren Dichte n ($n_1 < n < n_2$) bei betrachteter konstanter Temperatur T zu

$$U = f(n_1, n_2) \cdot U_1 + g(n_1, n_2) \cdot U_2 \quad (4.4)$$

Die Funktionen $f(n_1, n_2)$ und $g(n_1, n_2)$ stellen die nach der Hebelregel berechneten Mengenanteile dar. Die spezifische Wärme berechnet sich daraus zu

$$c_v = \partial_T U = f(n_1, n_2) \cdot \partial_T U_1 + g(n_1, n_2) \cdot \partial_T U_2 + U_1 \cdot \partial_T f(n_1, n_2) + U_2 \cdot \partial_T g(n_1, n_2) \quad (4.5)$$

und beinhaltet somit Terme, welche bestimmt sind durch die Ableitungen der Teilchendichten nach der Temperatur und den Konfigurationsanteil der spezifischen Wärme ausmachen. Integriert man diesen Beitrag der spezifischen Wärme über der Temperatur, so erhält man den Konfigurationsanteil der Umwandlungswärme.

Die Ergebnisse der spezifischen Wärme (Abb. 4.4 und 4.5) zeigen von ca. 170 K bis ca. 195 K ein allmähliches Ansteigen der Werte gegenüber der eingezeichneten Nulllinie entsprechend dem erwähnten

Konfigurationsbeitrag. Aber an Stelle der erwarteten δ -Funktion an der Umwandlungstemperatur wurde ein Maximum mit einer Halbwertsbreite von etwa 5 K gefunden. Während des Aufheizens existiert in der Probe ein Temperaturgradient. Dadurch bedingt findet die Phasenumwandlung immer nur in einer räumlich begrenzten Zone der Probe statt, aber diese Zone läuft durch die gesamte Probe mit endlicher Geschwindigkeit hindurch. Es ergibt sich ein Maximum in der spezifischen Wärme, dessen Breite abhängt von der Größe der Laufgeschwindigkeit der in Phasenumwandlung befindlichen Zone. In einer einfachen Rechnung soll im Folgenden die Breite der Maximen im Falle des Übergangs $\alpha + \varepsilon \rightarrow \alpha + \gamma$ abgeschätzt werden. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Wärmeleitung in den zylindrischen Proben nur in axialer Richtung, nicht aber in radialer Richtung erfolgt. Außerdem möge die Umwandlung nur in einer infinitesimalen Probenschicht stattfinden und diese Front der Phasenumwandlung die Probe ebenfalls nur in axialer Richtung durchlaufen. Die Temperaturverteilung auf der Probe berechnet sich unter den Bedingungen konstanter Aufheizgeschwindigkeit $\partial_t T = v$ $v = \text{const}$ und adiabatischer Randbedingung $\partial_x T|_{x=e} = 0$ aus der Wärmeleitungsgleichung

$$\partial_x^2 T - \frac{1}{\kappa} \partial_t T \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \quad (4.6)$$

zu

$$T(x) = \frac{v}{2\kappa} (x-e)^2 \quad (4.7)$$

Der mittlere Temperaturgradient auf der Probe beträgt

$$\overline{\partial_x T} = \frac{1}{e} \int_0^e \partial_x T dx = - \frac{v}{2\kappa} \quad (4.8)$$

Nimmt man für die Wärmeleitfähigkeit λ und die Dichte ρ die Werte für unbeladenes Niob ($\lambda = .45 \frac{\text{W}}{\text{cm K}}$; $\rho = 8.57 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)

/42/) und für v und spezifische Wärme c die experimentellen Werte ($v = .5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$; $c = .28 \frac{\text{Wsec}}{\text{g K}}$) an, so ergibt sich $\overline{\partial_x T} = .08 \frac{\text{K}}{\text{cm}}$.

Nach H.S. Carslaw und J.C. Jaeger /54/ ist die Laufgeschwindigkeit einer Umwandlungsfront $\frac{dX}{dt}$ proportional zur Differenz der Temperaturgradienten vor und nach dieser Front.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2}{L \cdot \rho} \cdot \Delta \partial_x T \quad \text{mit } L = \text{Umwandlungswärme} \quad (4.9)$$

Die gesamte Umwandlungswärme pro g Wasserstoff beim Übergang

$\alpha + \varepsilon \rightarrow \alpha + \gamma$ ist in der vorliegenden Arbeit für die polykristalline Probe gemessen worden zu 626 Wsec. Geht man einmal davon aus, daß der Anteil der latenten Umwandlungswärme daran 400 Wsec betrage, so berechnet sich L zu 1.345 Wsec pro g Probenmasse. Da bei der Messung die durch den Elektronenstrahl der Probe zugeführte Leistung während der Umwandlung ungefähr verdoppelt werden mußte, erscheint es sinnvoll, den Temperaturgradienten hinter der Umwandlungsfront zweimal so groß anzusetzen, wie der vor der Umwandlungsfront. Man erhält damit für die Laufgeschwindigkeit $\frac{dX}{dt} = 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Für einen Laufweg, der der Probenlänge 3.5 cm entspricht, benötigt die Umwandlungsfront die Zeit von ca. 1200 sec, dem entspricht bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $.5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ein Temperaturintervall von etwa 10 K. Der Messung (Abb. 4.4) kann man als Wert für das Temperaturintervall, indem die latente Umwandlungswärme aufgebracht werden muß, ungefähr 10 K entnehmen.

Eine korrekte Abtrennung der latenten Umwandlungswärme von der Änderung der spezifischen Wärme durch Dichtevariation ist in dem Meßkurven nur schwer möglich, da kein Knickpunkt den Beginn des Temperaturintervalls der latenten Umwandlungswärme hervorhebt. Weiterhin fehlen Angaben über die Grenzen der Einphasengebiete

γ und ϵ im Phasendiagramm. Mit ihrer Hilfe ließe sich die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsbeitrags der spezifischen Wärme berechnen und mit den Meßkurven vergleichen. Eine Aufteilung der gesamten Umwandlungswärme in die beiden Anteile ist für die polykristalline Probe versucht worden. Sieht man die etwas größere Änderung im Anstieg der spezifischen Wärme als Beginn des Temperaturintervalles der latenten Umwandlungswärme an, so erhält man die Trennlinie zwischen den beiden Anteilen, wenn man den Verlauf bei niedrigeren Temperaturen fortführt bis zum abfallenden Teil der Meßkurve. Die Fläche oberhalb dieser Linie entspricht der latenten Umwandlungswärme; die unterhalb dem Anteil an der Umwandlungswärme, der durch die Dichteänderung der Phasen mit der Temperatur verursacht ist. Die latente Umwandlungswärme ergibt sich zu 352 ± 55 Wsec, der Konfigurationsanteil zu 274 ± 52 Wsec pro g Wasserstoff. Der Fehler, mit dem diese beiden Werte behaftet sind, resultiert vor allem aus der Unsicherheit der Trennlinie.

Die bei den Messungen der polykristallinen Probe beobachtete Stufe in der spezifischen Wärme bei 215 K könnte verursacht sein durch den Phasenübergang $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta$, der von T.Schober bei 228 K gefunden worden ist. In Abb.4.4 ist der Verlauf der spezifischen Wärme eingetragen, der sich ohne diese Stufe aus dem Abfall des Umwandlungsmaximums ergibt. Nimmt man an, daß diese Stufe dem Übergang $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta$ entspricht, so läßt sich der Messung eine Umwandlungswärme von 35 Wsec pro g Wasserstoff entnehmen. Offen bleibt aber die Frage, warum dieser Phasenübergang sich nur in der Messung der spezifischen Wärme der polykristallinen Probe bemerkbar macht, nicht dagegen bei der einkristallinen Probe.

Die bei zwei Messungen an der polykristallinen Probe bei etwa 170 K beobachtete Überhöhung in der spezifischen Wärme kann durch das Auftreten geordneter Hydridphasen verursacht sein, die eine andere stöchiometrische Zusammensetzung als β -Phase oder ϵ -Phase haben. Die Existenz derartiger Phasen bei tieferen Temperaturen ist von V.A.Somenkov /35/ vermutet worden. Durch Konzentrationsinhomogenitäten kann sich in einem kleinen Volumenanteil der Probe eine derartige Phase gebildet haben und das Maximum in der spezifischen Wärme ist dann verursacht durch die Umwandlung in die ϵ -Phase.

Bei den vorliegenden Messungen der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen zeigte sich bei allen Proben bei 360 K ein steiles Maximum, verursacht durch den Übergang zwischen den Zweiphasengebieten $\alpha+\beta$ und $\alpha+\alpha'$. Es handelt sich dabei wie bei den Übergängen im Tieftemperaturbereich um einen Phasenübergang 1. Art. Der Unterschied aber liegt in der wesentlich größeren latenten Umwandlungswärme beim Übergang $\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\alpha'$. Das ist verständlich, da beim Übergang $\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\alpha'$ ein wesentlich größerer Sprung in der Konfigurationsentropie auftritt. Wie in Kap.1.2 beschrieben, stehen den Protonen in β - und ϵ -Phase weitaus weniger als 1/3 aller tetraedischen Zwischengitterplätze zur Verfügung. Die Änderung der Zahl der erlaubten Zwischengitterplätze bei den Übergängen zwischen den geordneten Phasen ist nur gering, z.B. können die Protonen in der β -Phase nur 1,33 mal mehr Plätze als in der ϵ -Phase besetzen. Dementsprechend gering ist auch die Erhöhung der Zahl der Anordnungsmöglichkeiten. Nicht so beim Übergang $\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\alpha'$, wo auf Grund der statistischen Gleichverteilung der Protonen die Zahl der erlaubten Zwischengitterplätze nach dem Übergang um mehr als einen Faktor drei zunimmt und damit auch

die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten wesentlich erhöht wird. Das bedeutet einen größeren Entropiesprung und somit eine größere latente Umwandlungswärme. Die Diffusion der Protonen auf die bislang ausgeschlossenen Plätze bewirkt, daß die orthorhombische Struktur der β -Phase, die verursacht ist durch die spezielle Anordnung des Wasserstoffs, übergeht in das kubische (bcc) Gitter der α - bzw. α' -Phase.

Es sei an dieser Stelle näher auf die Schwierigkeiten eingegangen, die eine Messung einer großen latenten Umwandlungswärme bei zeitlinearem Aufheizen in dem hier verwendeten Elektronenstrahlkalorimeter bereitet. Findet in der Probe ein Phasenübergang 1. Art statt, so bewegt sich eine Umwandlungsfront durch die Probe hindurch. Derjenige Probenbereich, in welchem die Umwandlung gerade stattfindet, erhöht seine Temperatur nicht, obwohl er laufend Wärme aufnimmt. Währenddessen aber wird der Kalorimetermantel kontinuierlich aufgeheizt. Damit an der Meßstelle der Proben-temperatur, die fast gegenüber der Auftrefffläche des Elektronenstrahles liegt, möglichst keine Temperaturdifferenz zum Kalorimetermantel hin auftritt, muß die durch den Elektronenstrahl der Probe zugeführte Leistung erhöht werden. Die Leistung der Elektronenstrahlkanone ist aber begrenzt (ca. 0,5 W; 5 kV mit ca. 100 μ A), so daß bei einer sehr großen latenten Umwandlungswärme der Strahl ausschließlich auf die Probe gerichtet werden muß. Trotzdem wird die Proben-temperatur viel langsamer ansteigen als die Temperatur des Kalorimetermantels. Zur gleichen Zeit aber kann der Standardprobe wegen des Fehlens des Elektronenstrahles auf dieser Seite keine Wärme mehr zugeführt werden und die Temperatur der Standardprobe bleibt ebenfalls hinter der des Man-

tels zurück. Lediglich der Wärmestrom von der Umgebung bewirkt eine Temperaturerhöhung. Sobald die Umwandlungsfront die gesamte Probe durchlaufen hat, müssen durch Variation von Verweilzeit und Stromstärke des Elektronenstrahles die adiabatischen Bedingungen wieder hergestellt werden, d.h. die Temperaturen von Probe und Standardprobe der des Kalorimetermantels wieder angeglichen werden. In dem Intervall, in welchem die adiabatischen Bedingungen nicht eingehalten werden können, kann bei Kenntnis des zeitlichen Verlaufes der sich aufbauenden Temperaturdifferenzen eine Auswertung über die Beziehung (2.4) erfolgen. Korrigiert werden muß die Temperaturbestimmung, denn gemessen wird die Temperatur des Kalorimetermantels, die nur im adiabatischen Fall mit der Proben temperatur übereinstimmt. Die Wärmeströme zwischen den Proben und der Umgebung, die den vierten Term der Gleichung (2.4) bestimmen, können im Prinzip aus den Temperaturdifferenzen berechnet werden. Allerdings sind, wie schon in Kap.2.3 angesprochen, diese Berechnungen wegen der teilweise nur ungenau bekannten Parameter sehr unsicher. Nach Abbau der Temperaturdifferenzen kann dann die Auswertung wieder gemäß der für den adiabatischen Fall hergeleiteten Kalorimetergleichung (2.9) erfolgen. Diese prinzipiell mögliche Korrektur wurde bei den höher dotierten Niob-Wasserstoff-Proben nicht vorgenommen, da die auftretenden Temperaturdifferenzen größer waren als die größte meßbare Differenz.⁺⁾

Die beim Aufheizen über den Phasenübergang $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ aufzubringende latente Umwandlungswärme kann angesehen werden als "Schmelzwärme" der β -Phase. Sie ist konzentrationsabhängig und nimmt

⁺⁾ In Vorversuchen ist versucht worden, durch Kompensation eines Teils der Thermospannungen größere ΔT 's zu messen. Dabei traten jedoch Störungen auf den hochempfindlichen Meßkanälen auf.

mit steigender Wasserstoffkonzentration zu, da, wie aus dem Phasendiagramm Abb.1.1 zu entnehmen ist, sich dann der Mengenanteil an β -Phase in der Probe vergrößert. Die polykristalline $\text{NbH}_{0,11}$ -Probe scheidet nur wenig β -Phase aus und die bei der Phasenumwandlung aufzubringende latente Umwandlungswärme ist so gering, daß bei der Messung im Elektronenstrahlkalorimeter jederzeit die adiabatischen Bedingungen eingehalten werden konnten. Die gemessene Umwandlungswärme betrug 1360 ± 150 Wsec pro g Wasserstoff.

Die Übergangstemperatur betrug bei allen Proben $360 \text{ K}^{+)$. Sie steht damit zwar im Widerspruch zu dem von R.J.Walter und W.T. Chandler /27/ angeführten Wert von 347 K , aber ist in Einklang mit den Messungen von J.M.Welter /53/, T.Schober /33/ und H.Zabel /30/.

Betrachtet man in Abb.4.13 die Absolutwerte der spezifischen Wärme $c_v^H(T)$ sowohl vor wie nach der Phasenumwandlung, so fällt auf, daß sie umso höher liegen je mehr α -Phase anteilig in den Proben enthalten ist. Das läßt darauf schließen, daß der Beitrag des Wasserstoffs zur spezifischen Wärme in der β -Phase geringer ist als in der α -Phase. Ähnliches wurde bei Messungen der spezifischen Wärme von Ta_2H von W.G.Saba /26/ beobachtet. Im Temperaturgebiet des Einphasengebietes α besteht eine große Differenz zur spezifischen Wärme einer reinen Ta-Probe, dagegen für tiefere Temperaturen im Bereich der geordneten Hydridphasen nur eine unbedeutende.

Sowohl bei der polykristallinen wie bei der einkristallinen Pro-

^{+) Die Temperatur des Phasenübergangs ist der numerischen Auswertung des während der Messung mitgestanzten Lochstreifens entnommen worden, und zwar als Anfangstemperaturwert des Intervalles, in dem der Elektronenstrahl ständig auf die Probe gerichtet war.}

be ist im Temperaturbereich oberhalb 360 K, in dem nach dem Phasendiagramm Abb.1.1 das Zweiphasengebiet $\alpha + \alpha'$ vorliegt, eine Abhängigkeit der Werte der spezifischen Wärme von der Anlaßzeit der Proben bei 370 K festgestellt worden. Das läßt vermuten, daß innerhalb der Proben bei Temperaturen oberhalb der Umwandlung $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ Vorgänge mit einer Geschwindigkeit ablaufen, die klein ist im Vergleich zu der Diffusionsgeschwindigkeit der Protonen. Ein vergleichbarer Zeiteffekt, allerdings in einem anderen Konzentrations- und Temperaturbereich, ist bei Messungen des elektrischen Widerstandes an Niobproben mit einer Wasserstoffkonzentration von ca. 1 at% von H.Wipf und G.Pfeiffer /25/ beobachtet worden. Die Meßergebnisse waren zeitunabhängig, solange die Proben ausschließlich im Einphasengebiet α waren. Dagegen trat in dem Temperaturbereich, in welchem in den Proben Ausscheidungen der β -Phase vorlagen, eine Zeitabhängigkeit in den Meßwerten des elektrischen Widerstandes auf. Die Meßwerte veränderten sich erst nach einer Wartezeit von bis zu mehreren Tagen nicht mehr. Über Langzeit-Anlaßexperimente in dem hier interessierenden Bereich des kritischen Punktes wird in der Literatur nichts berichtet, so daß angenommen werden muß, daß hier das in Abb.1.1 gezeigte Phasendiagramm keine Gleichgewichtszustände wiedergibt.

Der bei der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe nach dreistündiger Anlaßzeit gemessene Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme unterhalb T_c (Abb.4.16) entspricht in etwa dem in Kap.3.2 in klassischer Näherung berechneten Temperaturkoeffizienten. Nach längerer Anlaßbehandlung ist der Temperaturkoeffizient wesentlich größer und bei allen nachfolgenden Messungen gleich. Ein derartiger Verlauf der spezifischen Wärme, wie er nach längerer Anlaßzeit gemessen wird, wäre zu erwarten, wenn im Phasendiagramm die

Mischungslücke $\alpha + \alpha'$ zwar die gleiche Struktur hätte, aber im Temperaturbereich nahe T_c wesentlich breiter als die in Abb.1.1 gezeigte wäre. Der bei den polykristallinen Proben gemessene Abfall in der spezifischen Wärme muß dem Phasenübergang ins Einphasengebiet α zugeordnet werden, da die Temperaturverschiebung des Maximalwertes mit der Wasserstoffdichte ungefähr mit der nach dem Phasendiagramm erwarteten Verschiebung übereinstimmt. Ausgeschlossen werden kann, daß das Maximum in der spezifischen Wärme durch Loslösen der Protonen von Haftstellen herrührt, da wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt die Konzentration an Verunreinigungen zu gering ist. Es dürfte dann auch keine Verschiebung des Maximums mit der Konzentration eintreten.

Der bei den polykristallinen Proben beobachtete Abfall der spezifischen Wärme nach Überschreiten der kritischen Temperatur ist weniger steil, als die Berechnung in klassischer Näherung (Kap.3.2) erwarten läßt. Ein analoges Verhalten ist bei Messungen der spezifischen Wärme von Kobalt im Bereich des Curie-Punktes aufgetreten /55/, des kritischen Punktes magnetischer Systeme. Bei fehlendem äußeren Magnetfeld ergibt sich ein scharfes Maximum mit einem steilen Abfall nach Überschreiten der kritischen Temperatur. Bei angelegtem äußeren Magnetfeld verändert sich die Form des Umwandlungsmaximums. Mit zunehmender Feldstärke rundet es sich ab und der Abfall oberhalb der Curie-Temperatur wird weniger steil. Dem Magnetfeld entspricht in der Ferroelastizität das Spannungsfeld. Ein Spannungsfeld baut sich in einer Niobprobe auf, wenn nach der Beladung mit Wasserstoff, die sowohl bei der direkten Beladung aus der Gasphase wie bei der elektrolytischen Beladung bei höheren Temperaturen geschieht (> 400 K), beim Abkühlen auf Raumtemperatur in der Probe zum ersten Male

β -Phase gebildet wird. Das Spannungsfeld rührt von der orthorhombischen Verzerrung des Niobgitters in der β -Phase her. Es kann so große Werte annehmen, daß sich an einzelnen Stellen der Probe Risse bilden und die Probe, insbesondere nach mehrmaligem Überschreiten der Phasengrenze zur β -Phase hin, zerbricht. Dieses Spannungsfeld kann als Ursache dafür angesehen werden, daß bei den hier besprochenen Messungen der spezifischen Wärme an den polykristallinen Proben der Verlauf bei T_c abgerundet ist und der Abfall weniger steil ist.

Zum experimentellen Beweis dieser Deutung müßte man im Temperaturbereich des kritischen Punktes Messungen an einer Probe vornehmen, die nach der Beladung mit Wasserstoff nicht bis in das Gebiet der β -Phase hinab gekühlt wird, sondern ständig oberhalb des Phasenüberganges $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ gehalten wird. Erst dann wäre ein Vergleich mit der theoretisch berechneten Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme möglich. Ein derartiges Experiment konnte mit dem Elektronenstrahlkalorimeter in der gegenwärtigen Ausführung nicht durchgeführt werden.

Wegen der Verbreiterung können die kritischen Exponenten α und α' der spezifischen Wärme am kritischen Punkt nicht bestimmt werden. Der lineare Bereich (Abb.4.21) erstreckt sich nur über weniger als eine Dekade in $\mathcal{E}$. Eine derartige Anpassung soll aber das Verhalten in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes beschreiben, hier dagegen treten die Abweichungen, bedingt durch die Abrundung des Maximums, schon bei $\mathcal{E} = 0,03$ auf, d.h. einem ΔT von 14 K. Bisher bekannt gewordene Messungen der kritischen Exponenten an anderen Materialien ergaben Abweichungen vom linearen Bereich erst bei $\mathcal{E}$ -Werten 10^{-4} /56/, d.h. erst bei einer

Temperatur, die sich um weniger als 1 K von T_c unterscheidet. Aber erst von einer Probe, in der nie β -Phase gebildet wurde, ist zu erwarten, daß sie einen linearen Bereich aufweist, der sich bis zu derartig kleinen ε -Werten erstreckt.

Für das Fehlen des Abfalls der spezifischen Wärme oberhalb der kritischen Temperatur bei der einkristallinen $NbH_{0,30}$ -Probe könnte im Prinzip eine zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit für den Ausgleich der Wasserstoffkonzentration über die Probenabmessungen verantwortlich sein. Aus Gorsky-Effekt Messungen an Proben mit kritischer Wasserstoffdichte weiß man, daß der Diffusionskoeffizient bei Annäherung an T_c sehr stark abnimmt. Aber eine metallographische Prüfung einer polykristallinen Probe ergab, daß sie sich aus nicht mehr als zehn Kristalliten zusammensetzt. Da die Korngröße in der Größenordnung der Probenabmessungen liegt, kann das Auftreten des Abfalles der spezifischen Wärme bei der polykristallinen Probe nicht durch Korngrenzendiffusion erklärt werden.

Ein unterschiedliches Verhalten auf Grund der verschiedenen Beladungsmethoden (direkte Begasung der Polykristalle; elektrolytische Beladung des Einkristalls) ist auch nicht zu erwarten, da bei Untersuchungen anderer Art /38/ ebenfalls kein Einfluß der Beladungsmethode beobachtet wurde. Wie aus Abb.4.6 und 4.14 hervorgeht, ist auch das Verhalten bei der Tieftemperaturumwandlung (202 K) und der Umwandlung $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ bei einkristalliner und polykristalliner Probe gleich. Diese Frage bedarf noch weiterer experimenteller Untersuchungen.

Nach Beendigung des bei den polykristallinen Proben gemessenen Abfallens der spezifischen Wärme befindet sich der Wasserstoff

in den Proben im Einphasengebiet α . Hier wird kein Konfigurationsbeitrag zur spezifischen Wärme mehr geleistet, und man erwartet Werte für die spezifische Wärme des Wasserstoffs, die zwischen dem eines einatomigen Gases (12,5 Wsec/g·K) und eines festen Körpers (25 Wsec/g·K nach Dulong-Petit) liegen. Aus den Messungen läßt sich für $c_v^H(T)$ aber der sehr hohe Wert von 47 Wsec/g·K entnehmen. Dagegen hat W.G.Saba /26/ für Ta_2H in der α -Phase bei 670 K die Wärmekapazität einer Probe mit 1 g-Atom Ta zu 8 cal/K bestimmt, woraus sich für den Wasserstoff ein Wert der spezifischen Wärme von ca. 17 Wsec/g·K errechnen läßt. Vergleicht man diesen Zahlenwert mit dem bei Niob gemessenen von 47 Wsec/g·K, so zeigen die Messungen einen zusätzlichen Beitrag von 30 Wsec/g·K. Da die Proben im Temperaturbereich unterhalb der Umwandlung $\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\alpha'$ (Abb.4.5) den richtigen Absolutwert der spezifischen Wärme zeigen, muß der anomal hohe Wert mit dem Probenzustand oberhalb 360 K verknüpft sein. Eine atomistische Deutung dieses Wertes kann auf Grund der vorliegenden Messungen ebenso wenig wie für den weiter oben beschriebenen Anlaßeffect gegeben werden.

6. Zusammenfassung

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von mit Wasserstoff beladenen Niobproben bei verschiedenen Phasenübergängen im Temperaturbereich 150 K - 550 K bestimmt. Zur Verfügung standen vier polykristalline Niobproben mit den Wasserstoffkonzentrationen 11, 31, 33 und 53 at%, sowie eine einkristalline Niobprobe mit 30 at% Wasserstoff. Die Messungen der spezifischen Wärme wurden in einem adiabatischen Zwillingskalorimeter (Elektronenstrahlkalorimeter) durchgeführt.

Zunächst wurde in Molekularfeldnäherung der Konfigurationsbeitrag zur spezifischen Wärme im Einphasengebiet und beim Phasenübergang $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$ für eine Probe mit kritischer Wasserstoffdichte berechnet.

Der Phasenübergang $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$ war ein Phasenübergang 1. Art mit einer latenten Umwandlungswärme, die im Falle der polykristallinen $\text{NbH}_{0,11}$ -Probe gemessen werden konnte. Sie betrug $1360 \frac{\text{Wsec}}{\text{g}}$, bezogen auf den Wasserstoffanteil. Als Übergangstemperatur wurde bei allen Proben der Wert 360 K gemessen.

Am kritischen Punkt der $\alpha - \alpha'$ -Umwandlung wurde an polykristallinen Proben an Stelle eines Sprunges in der spezifischen Wärme ein über 40 K verschmierter Abfall der spezifischen Wärme beobachtet. Diese Verschmierung wird auf hohe mechanische Spannungen in den Proben zurückgeführt, die beim Durchlaufen der $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ Umwandlung erzeugt werden. In einer einkristallinen Probe konnte kein Abfall der spezifischen Wärme oberhalb der kritischen Temperatur beobachtet werden. Für den Wert der spezifischen Wärme und ihren Temperaturkoeffizienten unterhalb der kritischen Temperatur wird eine starke Abhängigkeit von der Anlaßdauer beim

Auslagern bei 370 K beobachtet. Aus diesem Ergebnis muß geschlossen werden, daß in den untersuchten Proben bei 370 K Vorgänge mit Halbwertszeiten der Größenordnung 10^4 h ablaufen. Die in der Literatur wiedergegebenen Phasendiagramme des Systems Nb-H geben deshalb in der Umgebung des kritischen Punktes vermutlich keine Gleichgewichtszustände wieder.

An der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe und der einkristallinen Probe wurden Messungen im Temperaturbereich 150 - 250 K durchgeführt. Bei 202 K ergab sich ein Maximum in der spezifischen Wärme, welches dem Phasenübergang $\alpha + \epsilon \rightarrow \alpha + \zeta$ zugeordnet werden muß.

- /1/ G. Alefeld, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 76, 746 (1972)
- /2/ T.D. Lee, C.N. Yang, Phys. Rev. 87, 410 (1952)
- /3/ G. Alefeld, Phys. Stat. Sol. 32, 67 (1969)
- /4/ J.D. Eshelby, Solid State Physics 3, 79 (1956)
- /5/ R. Siems, Phys. Stat. Sol. 42, 105 (1970)
- /6/ H. Wagner, H. Horner, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1039-FF, 1974
- /7/ H. Wagner, H. Horner, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1040-FF, 1974
- /8/ V.A. Somenkov, A.V. Gurskaya, M.G. Zemlyanov, M.E. Kost, N.A. Chernoplekov, A.A. Chertkov, Sov. Phys. Sol. State 10, 1076 (1968)
- /9/ H.D. Carstanjen, R. Sizmann, Proc. Int. Conf. on Hydrogen in Metals, Jülich 1972
- /10/ W. Gissler, Proc. Int. Conf. on Hydrogen in Metals, Jülich 1972
- /11/ G. Schaumann, J. Völkl, G. Alefeld, J. Phys. Chem. Solids 31, 1805 (1970)
- /12/ G. Schaumann, J. Völkl, G. Alefeld, Phys. Stat. Sol. 42, 401 (1970)
- /13/ G. Alefeld, G. Schaumann, J. Tretkowski, J. Völkl, Phys. Rev. Letters 22, 697 (1969)
- /14/ H. Wipf, Jül-Conf-6 Vol. 2 437 (1972)
- /15/ H.G. Bohn, Dissertation TH Aachen 1972
- /16/ D.M. Nace, J.G. Aston, J. Am. Chem. Sol. 79, 3619 (1957)
- /17/ D.M. Nace, J.G. Aston, J. Am. Chem. Sol. 79, 3624 (1957)
- /18/ P. Mitacek, J.G. Aston, J. Am. Chem. Sol. 85, 137 (1963)
- /19/ Z. Bieganski, B. Stalinski, Bull. Acad. Pol. Sci. 19, 367, (1961)
- /20/ Z. Bieganski, B. Stalinski, Bull. Acad. Pol. Sci. 21, 579 (1963)

- /21/ S.W. Stafford, R.B. Mc Lellan, Acta Met. 22, 1391 (1974)
- /22/ S.W. Stafford, R.B. Mc Lellan, zu veröffentlichen in
Acta Met.
- /23/ H. Brodowsky, Ber. der Bunsenges. phys. Chem. 76, 740(1972)
- /24/ C. Baker, H. Birnbaum, Acta Met. 21, 865 (1973)
- /25/ H. Wipf, G. Pfeiffer, zu veröffentlichen
- /26/ W.G. Saba, W.E. Wallace, H. Sandmo, R.S. Craig, J. of
Chem. Phys. 35, 2148 (1961)
- /27/ R.J. Walter, W.T. Chandler, Trans AIME 233, 762 (1965)
- /28/ G. Brauer, R. Hermann, Z. anorg. Chem. 274, 11 (1953)
- /29/ B. Pedersen, D. Slotfeldt-Ellingsen, J. Less-Common Met.
23, 223 (1971)
- /30/ H. Zabel. Diplomarbeit, TU München 1972
- /31/ J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Jr., Inorg. Chem. 9,1678 (1970)
- /32/ M.A. Pick, Proc. Int. Conf. on Hydrogen in Metals, Jülich
Vol. 1, 90 (1972)
- /33/ T. Schober, U. Linke, H. Wenzl, Scripta Met. 8, 805 (1974)
- /34/ T. Schober, Scripta Met. 7, 1119 (1973)
- /35/ V.A. Somenkov, V.F. Petrunin. S.Sh. Shil'shtein, A.A.
Chertkov, Sov. Phys. Crystall. 14, 522 (1970)
- /36/ H.E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Cri-
tical Phenomena, Clarendon Press, Oxford (1971)
- /37/ H. Wenzl, T. Schober, zu veröffentlichen
- /38/ T. Schober, private Mitteilung
- /39/ G. Gottstein, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich,
Jül-1068-FF, 1974
- /40/ H. Steffen, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich,
Jül-855-FF, 1972
- /41/ C.R. Brooks, J. Phys. Chem. Solids 29, 1377 (1968)
- /42/ Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials,
Pergamon Press 1961

- /43/ J. Helf, Diplomarbeit TH Aachen 1970
- /44/ H. Steffen, H. Wollenberger, Rev. Sc. Instr. 44, 937 (1973)
- /45/ H. Moser, Phys. Z. 37, 737 (1936)
- /46/ G. Alefeld, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich,
Jül-699-FF, 1970
- /47/ H. Horner, private Mitteilung
- /48/ A.H. Lorentz, Ann. Phys. 9, 641 (1880)
- /49/ H. Buck, G. Alefeld, phys. stat. sol. 47, 193 (1971)
- /50/ H. Wagner, private Mitteilung
- /51/ R. Becker, Theorie der Wärme, Springer Verlag 1966
- /52/ I.B. Fieldhouse, J.C. Hedge, J.I. Lang, Measurements of
Thermal Properties, WADC Techn. Rep. 58-274 (1958)
- /53/ J.M. Welter, zu veröffentlichen
- /54/ H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids,
Oxford University Press 1959
- /55/ H.W. Schöpgens, Diplomarbeit, Köln 1970
- /56/ P. Heller, Rep. Prog. Physics 30, 731 (1967)

Abbildungsverzeichnis

- 1.1 Phasendiagramm des Systems NbH nach /33/
- 1.2 Die Elementarzelle der orthorhombischen β -Phase nach /8/, /35/
- 1.3 Phasendiagramm (schematisch) eines Einstoffsystems
 - (a) in Projektion auf die Druck-Temperatur-Ebene
 - (b) in Projektion auf die Dichte-Temperatur-Ebene
- 2.2 Funktionsprinzip des Elektronenstrahlkalorimeters
 - (a) Aufbau
 - (b) Die an den Ablenkplatten anliegende Rechteckspannung, mit der die Verweilzeit des Elektronenstrahls auf Probe und Standardprobe geregelt wird.
- 3.1 Chemisches Potential μ berechnet für Nb-H in Molekularfeldnäherung als Funktion der Teilchendichte n bei drei verschiedenen Temperaturen
- 3.2 Mischungslücke berechnet für Nb-H in Molekularfeldnäherung
- 3.3 Spezifische Wärme pro g Wasserstoff im Bereich der Mischungslücke berechnet in Molekularfeldnäherung
- 4.1 Spezifische Wärme von wasserstofffreiem Niob nach eigenen Messungen
- 4.2 Totale spezifische Wärme der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe als Funktion der Temperatur im Bereich der Tieftemperaturumwandlung
- 4.3 Totale spezifische Wärme der einkristallinen $\text{NbH}_{0,30}$ -Probe als Funktion der Temperatur im Bereich der Tieftemperaturumwandlung
- 4.4 Spezifische Wärme des Wasserstoffanteils bei der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe als Funktion der Temperatur im Bereich der Tieftemperaturumwandlung
- 4.5 Spezifische Wärme des Wasserstoffanteils bei der einkristallinen $\text{NbH}_{0,30}$ -Probe als Funktion der Temperatur im Bereich der Tieftemperaturumwandlung
- 4.6 Vergleich der totalen spezifischen Wärme von polykristalliner und einkristalliner Probe

- 4.7 Reproduzierbarkeit der totalen spezifischen Wärme der einkristallinen Probe
- 4.8 Reproduzierbarkeit der totalen spezifischen Wärme der polykristallinen Probe
- 4.9 Totale spezifische Wärme der polykristallinen $\text{NbH}_{0,11}$ -Probe im Bereich der Phasenumwandlung $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$
- 4.10 Spezifische Wärme des Wasserstoffanteils der polykristallinen $\text{NbH}_{0,11}$ -Probe im Bereich der Phasenumwandlung $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \alpha'$
- 4.11 Reproduzierbarkeit der totalen spezifischen Wärme der polykristallinen $\text{NbH}_{0,11}$ -Probe
- 4.12 Vergleich der totalen spezifischen Wärme der polykristallinen Proben verschiedener Wasserstoffkonzentration
- 4.13 Vergleich der spezifischen Wärmen des Wasserstoffanteiles der polykristallinen Proben verschiedener Wasserstoffkonzentration
- 4.14 Vergleich der totalen spezifischen Wärme der einkristallinen $\text{NbH}_{0,30}$ -Probe und der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe
- 4.15 Abhängigkeit des gemessenen Verlaufs der totalen spezifischen Wärme der polykristallinen $\text{NbH}_{0,53}$ -Probe von der Anlaßzeit
- 4.16 Der Einfluß der Anlaßzeit bei 370 K auf den Verlauf der totalen spezifischen Wärme bei der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe
- 4.17 Totale spezifische Wärme der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe als Funktion der Temperatur beim Phasenübergang $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$
- 4.18 Spezifische Wärme des Wasserstoffanteils der polykristallinen $\text{NbH}_{0,31}$ -Probe als Funktion der Temperatur beim Phasenübergang $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$
- 4.19 Totale spezifische Wärme der polykristallinen $\text{NbH}_{0,33}$ -Probe als Funktion der Temperatur im Bereich der Phasenumwandlung $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$
- 4.20 Spezifische Wärme des Wasserstoffanteils der polykristallinen $\text{NbH}_{0,33}$ -Probe als Funktion der Temperatur im Bereich der Phasenumwandlung $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha$
- 4.21 Doppeltlogarithmische Auftragung der spezifischen Wärme des Wasserstoffanteils der polykristallinen $\text{NbH}_{0,33}$ -Probe über

der reduzierten Temperatur $\epsilon = 1 - \frac{T_c}{T}$ für $T > T_c$ ($T_c = 430$ K)

- 4.22 Abhängigkeit des gemessenen Verlaufs der totalen spezifischen Wärme der einkristallinen $\text{NbH}_{0,30}$ -Probe von der Anlaßzeit t bei 370 K (1. Messung $t = 4$ h; 2. Messung $t = 20$ h; 3. Messung $t = 70$ h)

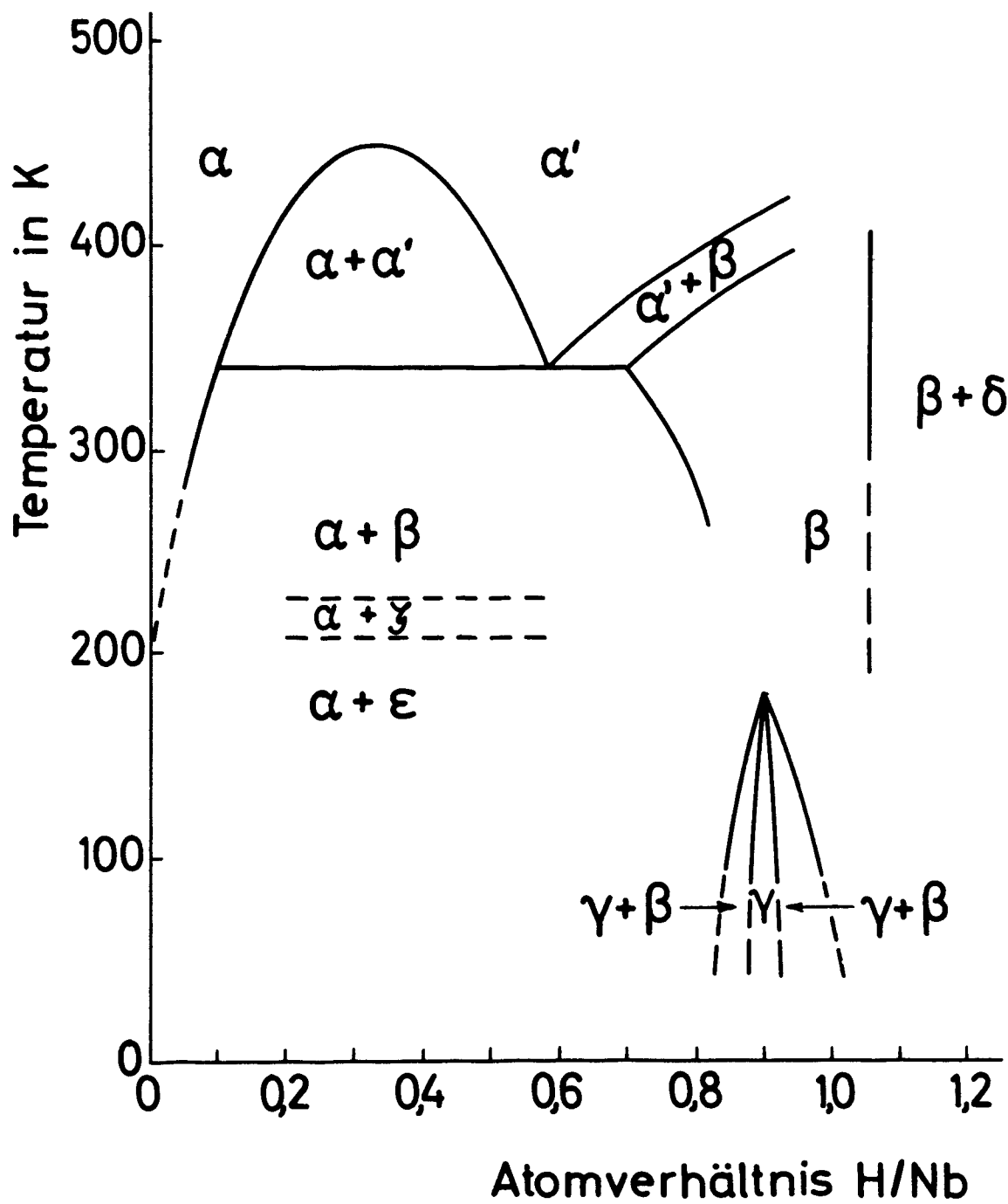
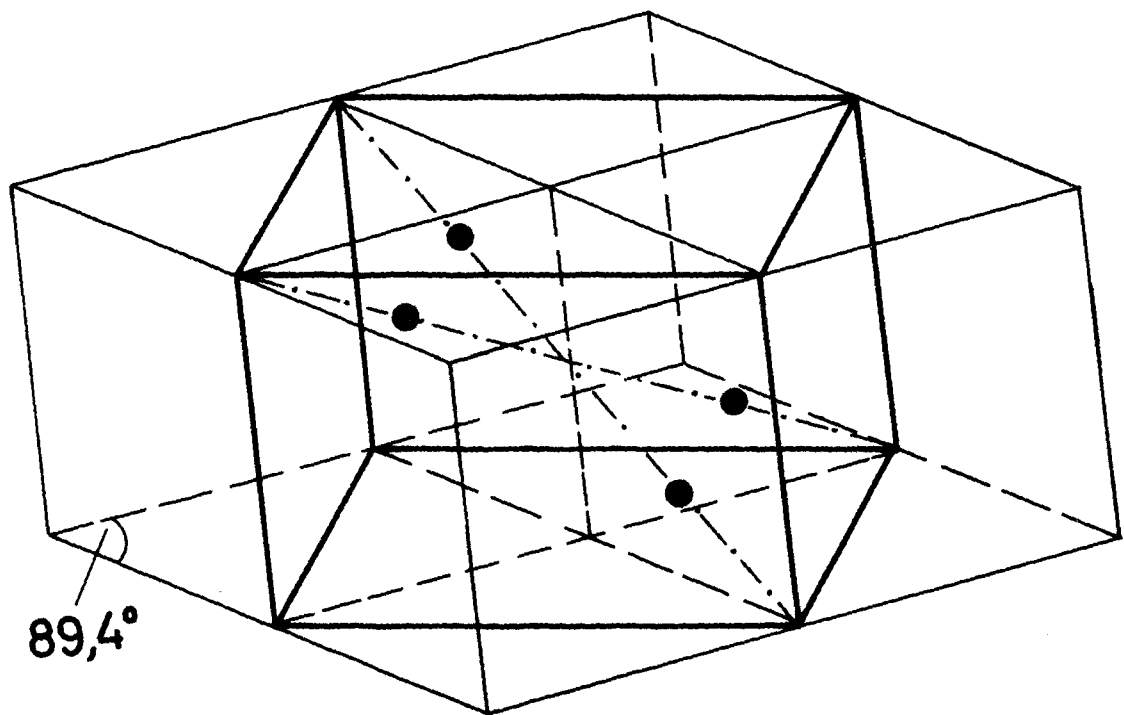
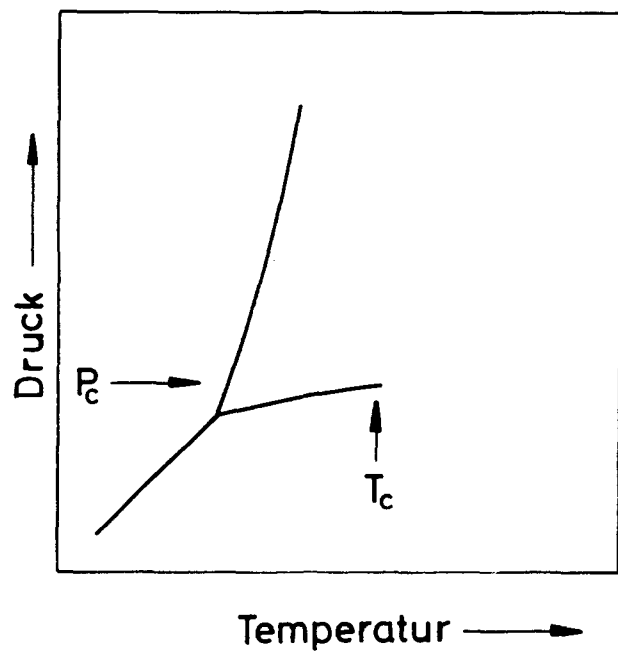


Abb. 1.1

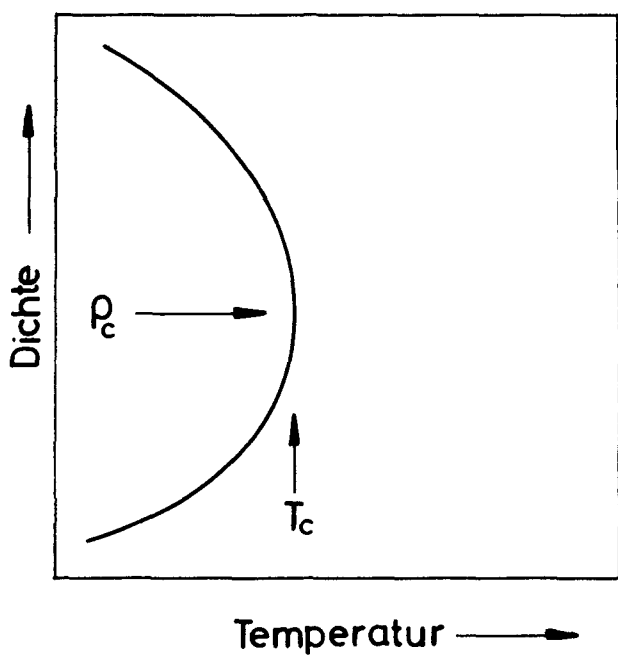


- Protonenplätze in der orthorhombischen Elementarzelle

Abb. 1.2

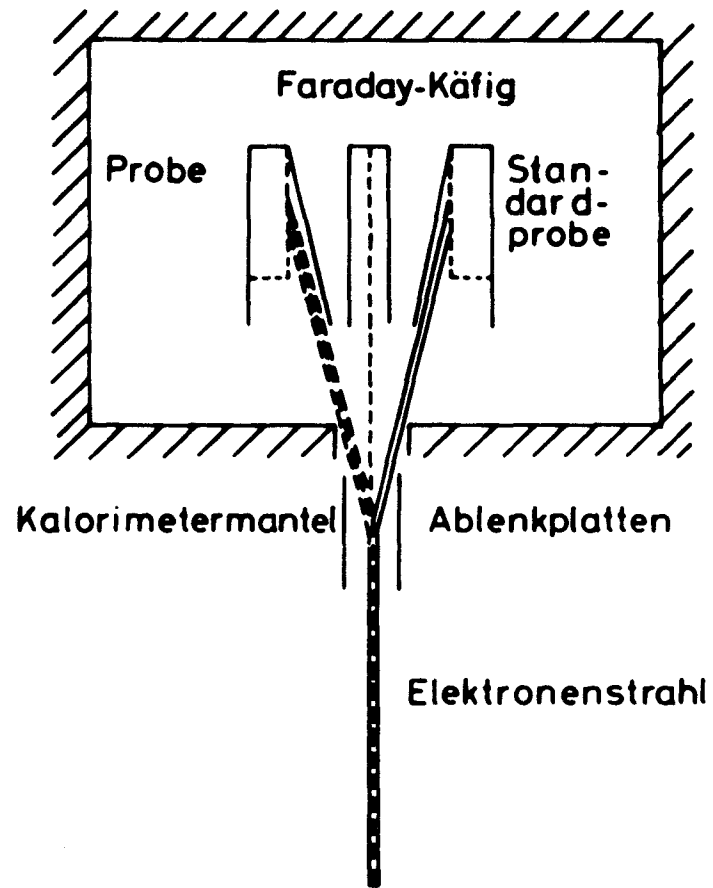


(a)

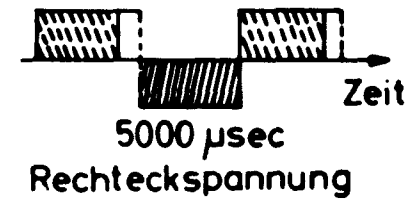


(b)

Abb. 1.3



(a)



(b)

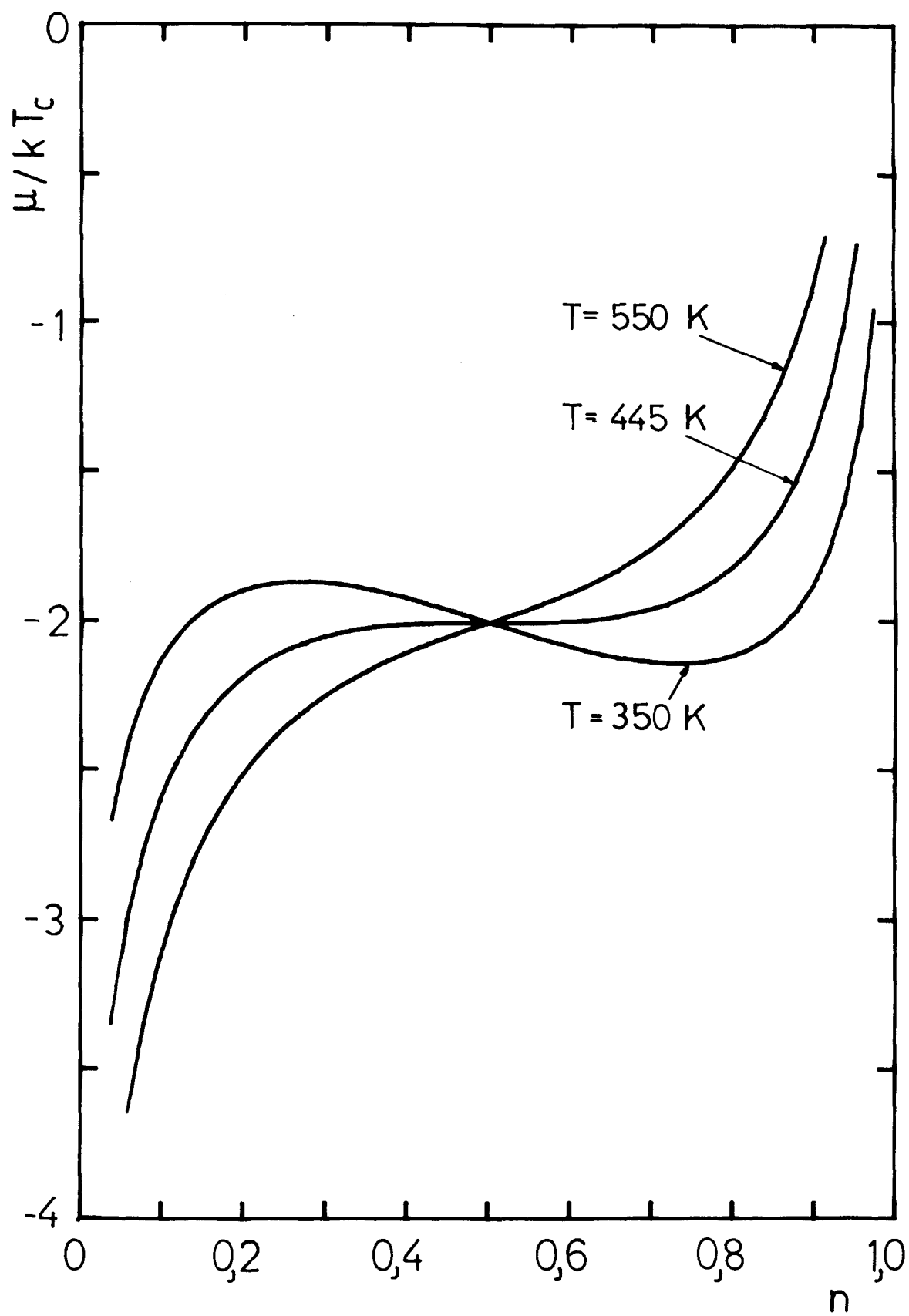


Abb. 3.1

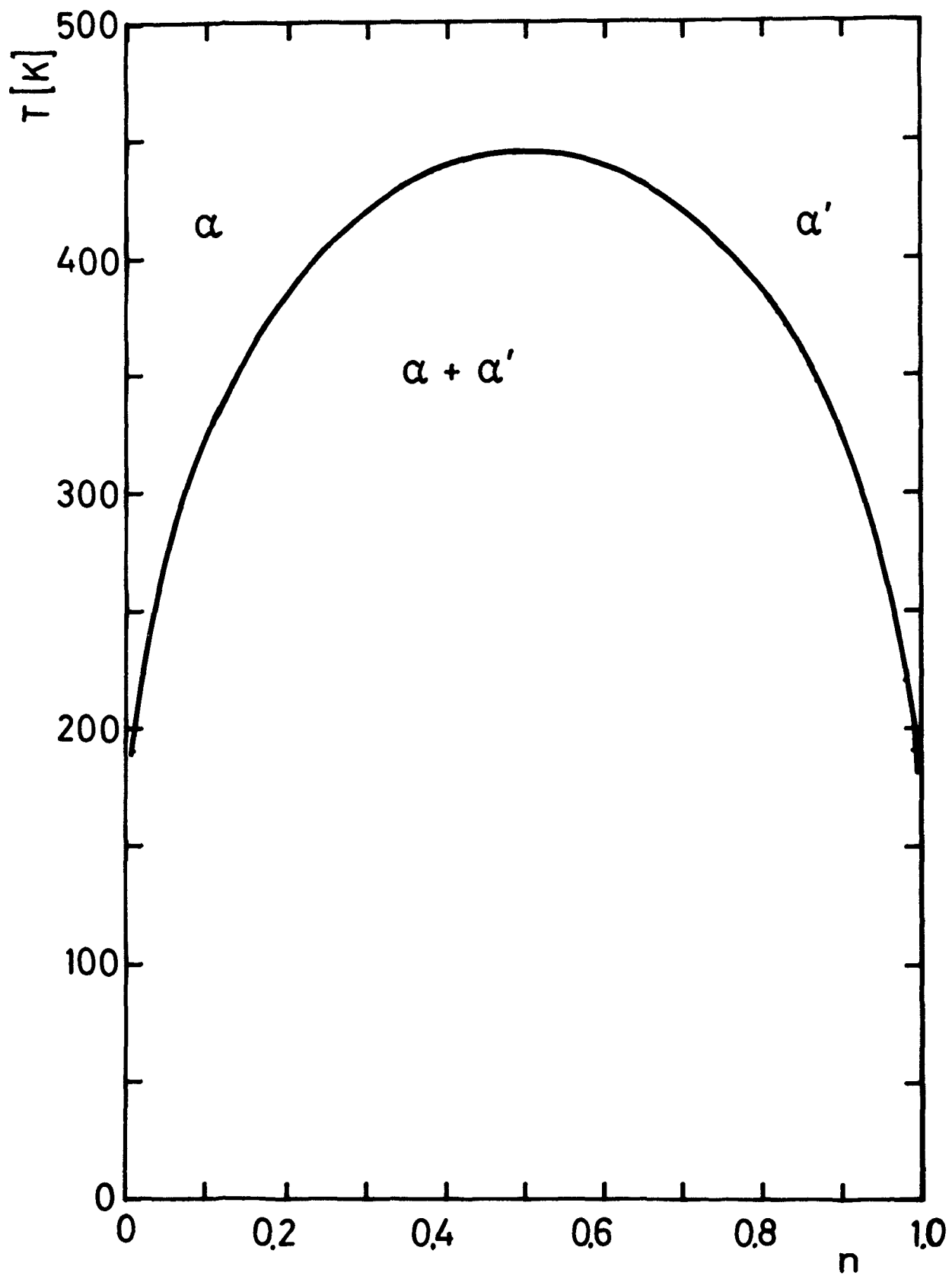


Abb. 3,2

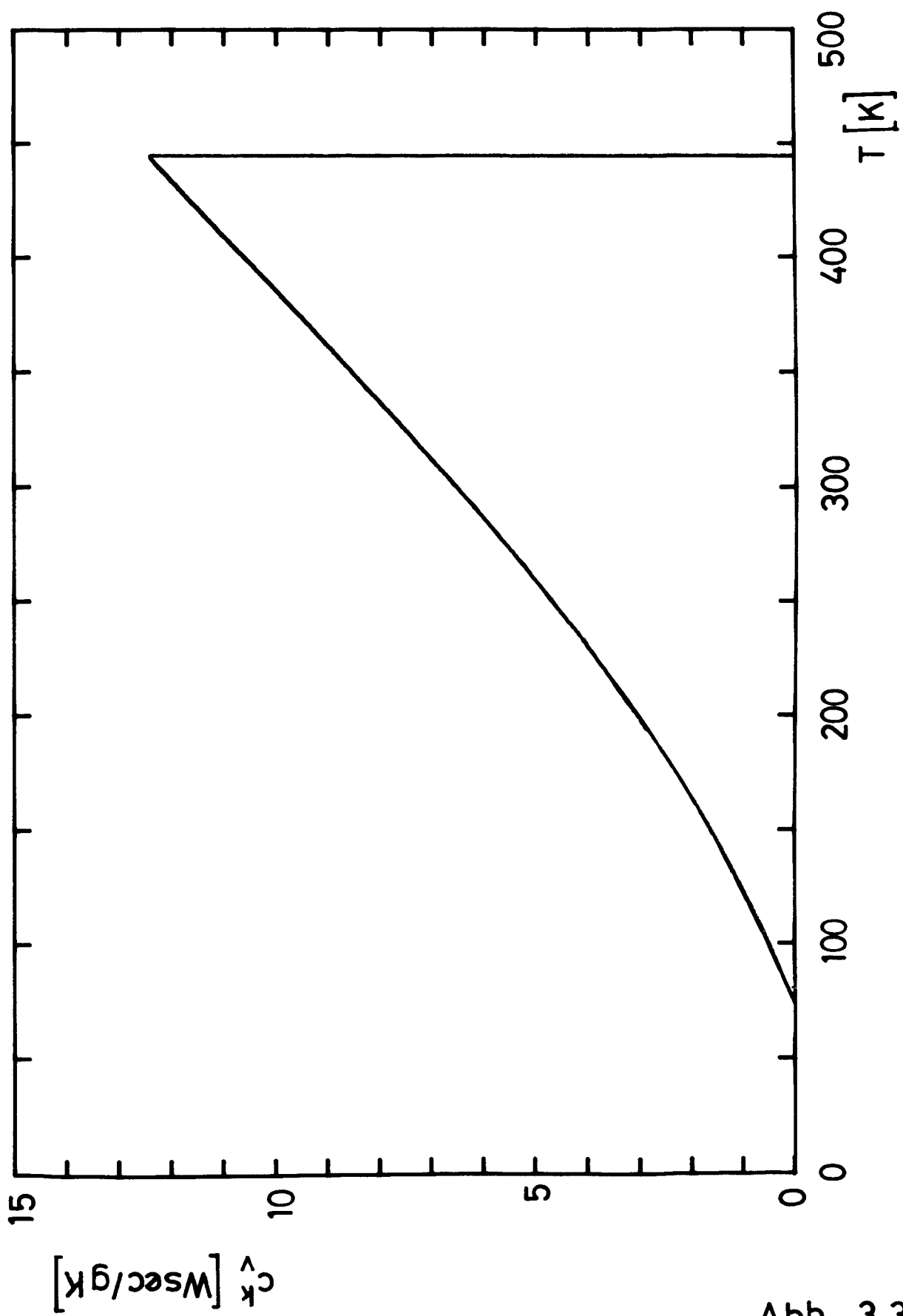


Abb. 3.3

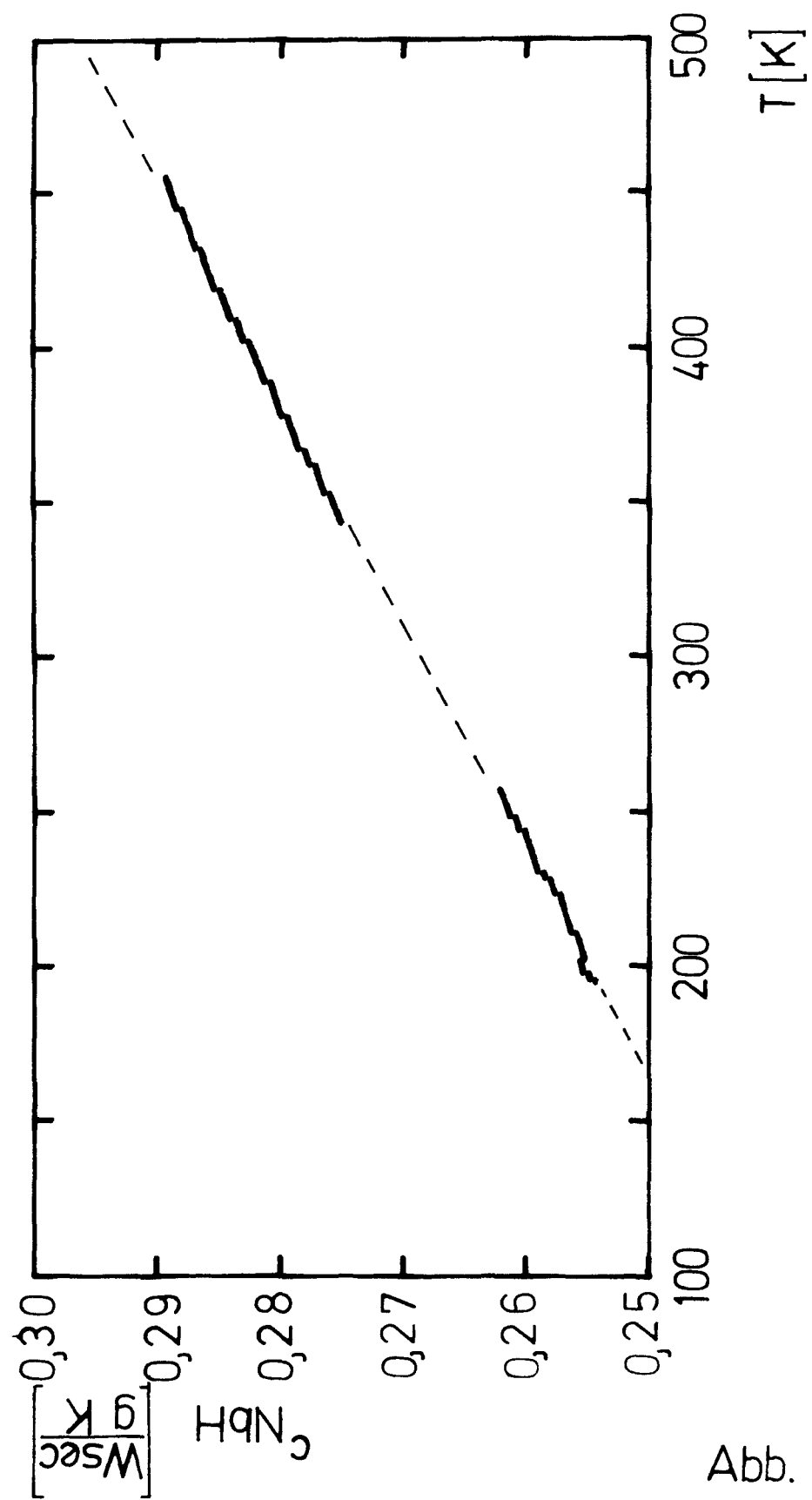


Abb. 4.1

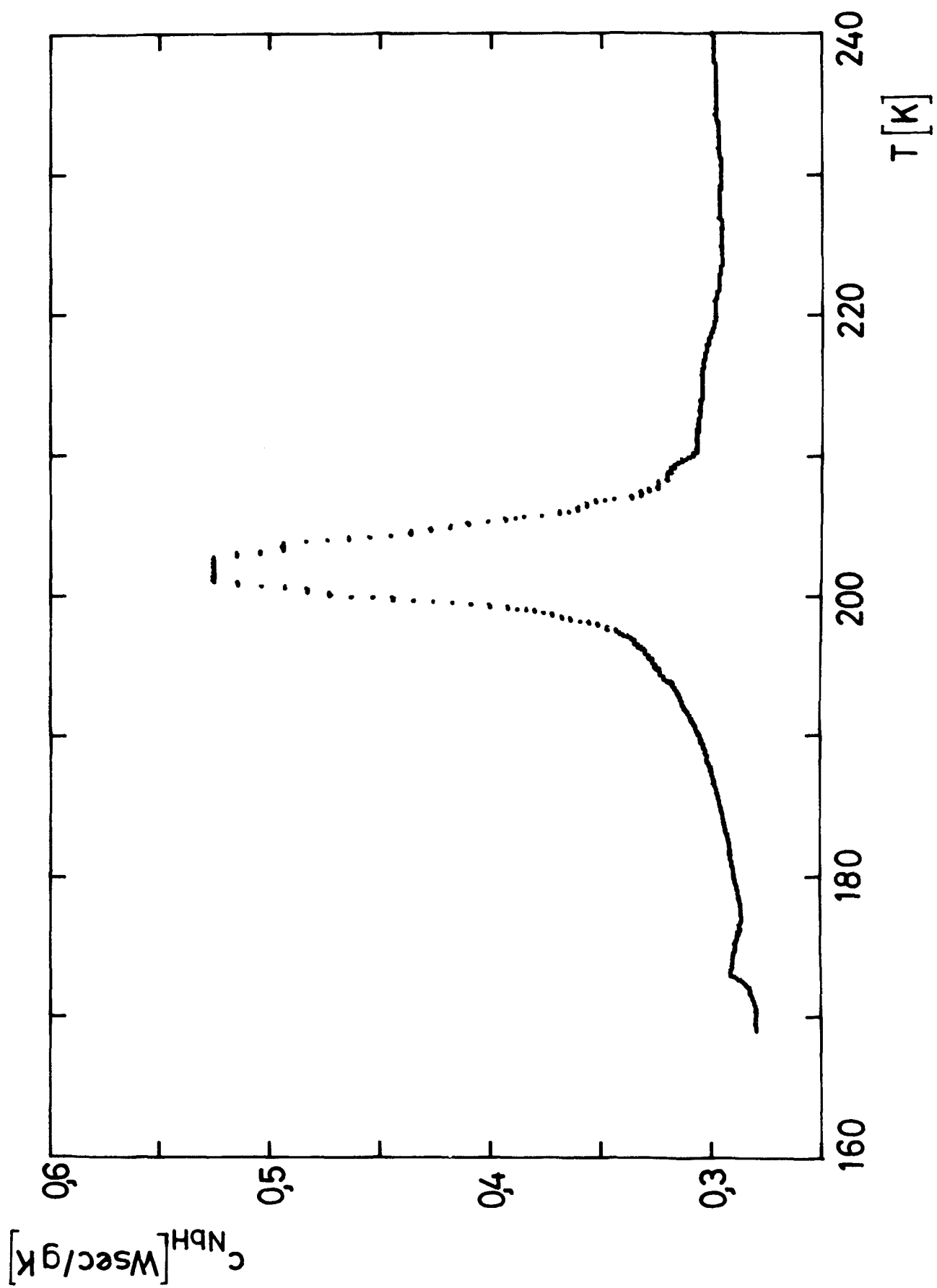
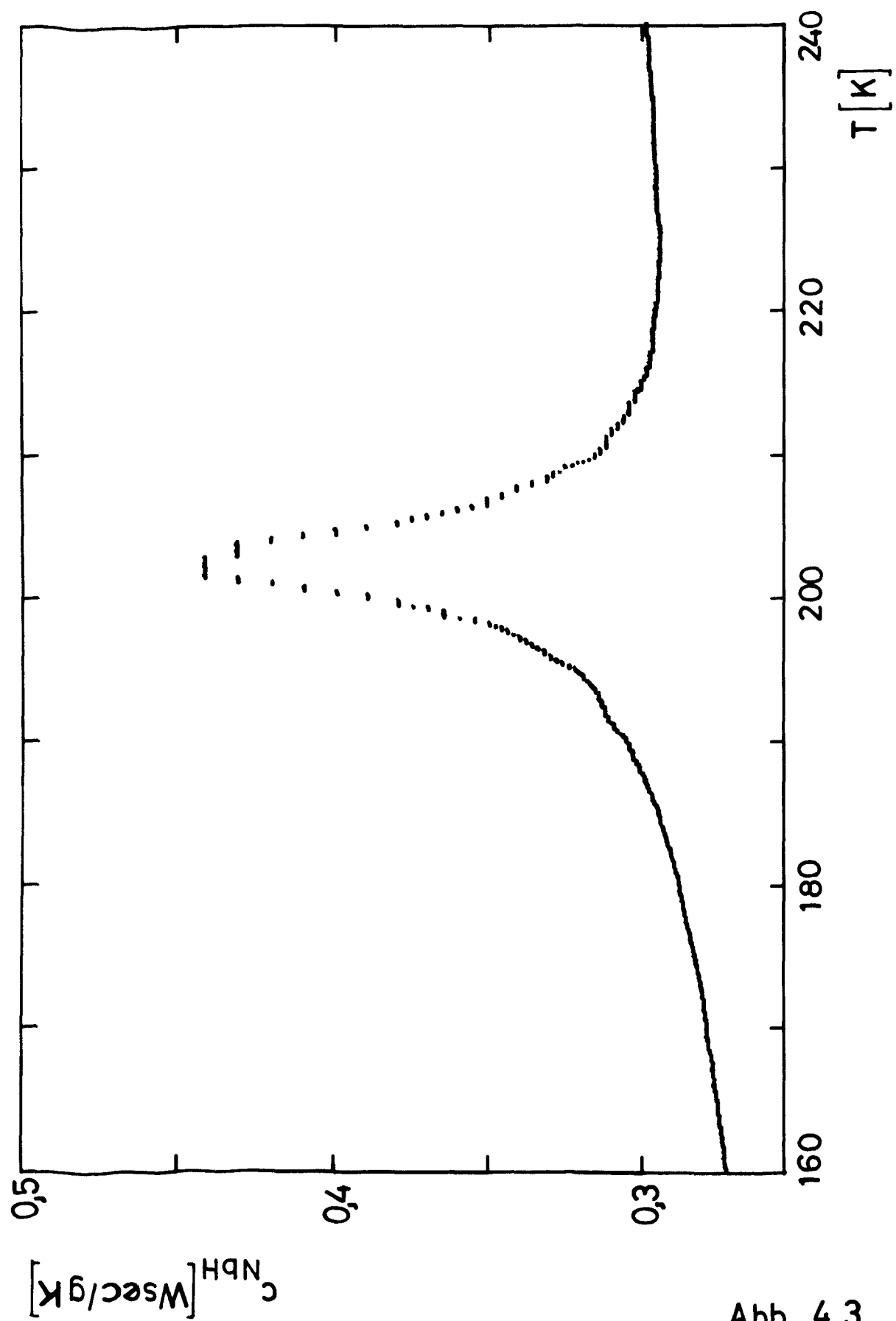


Abb. 4.2



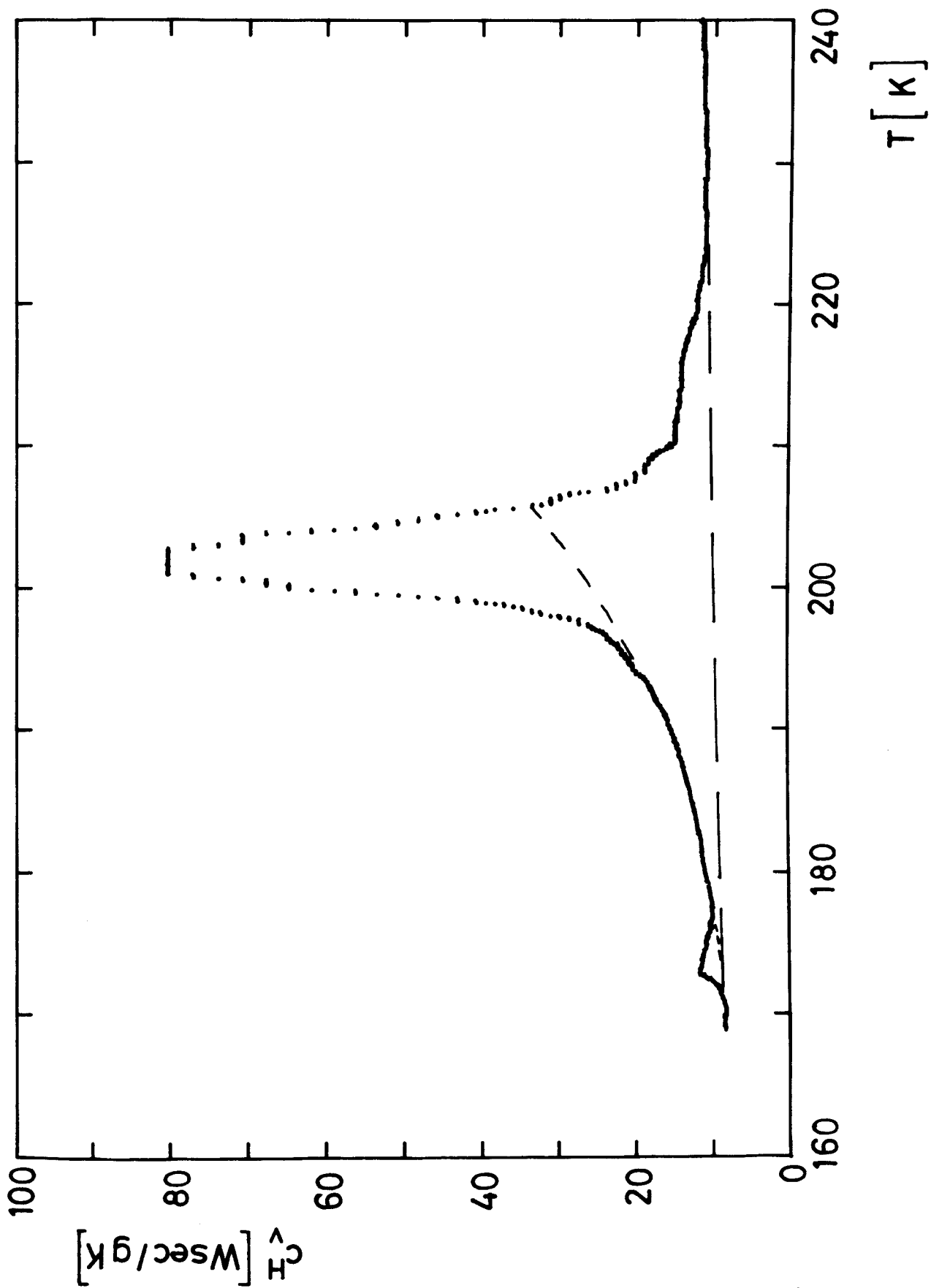


Abb. 4.4

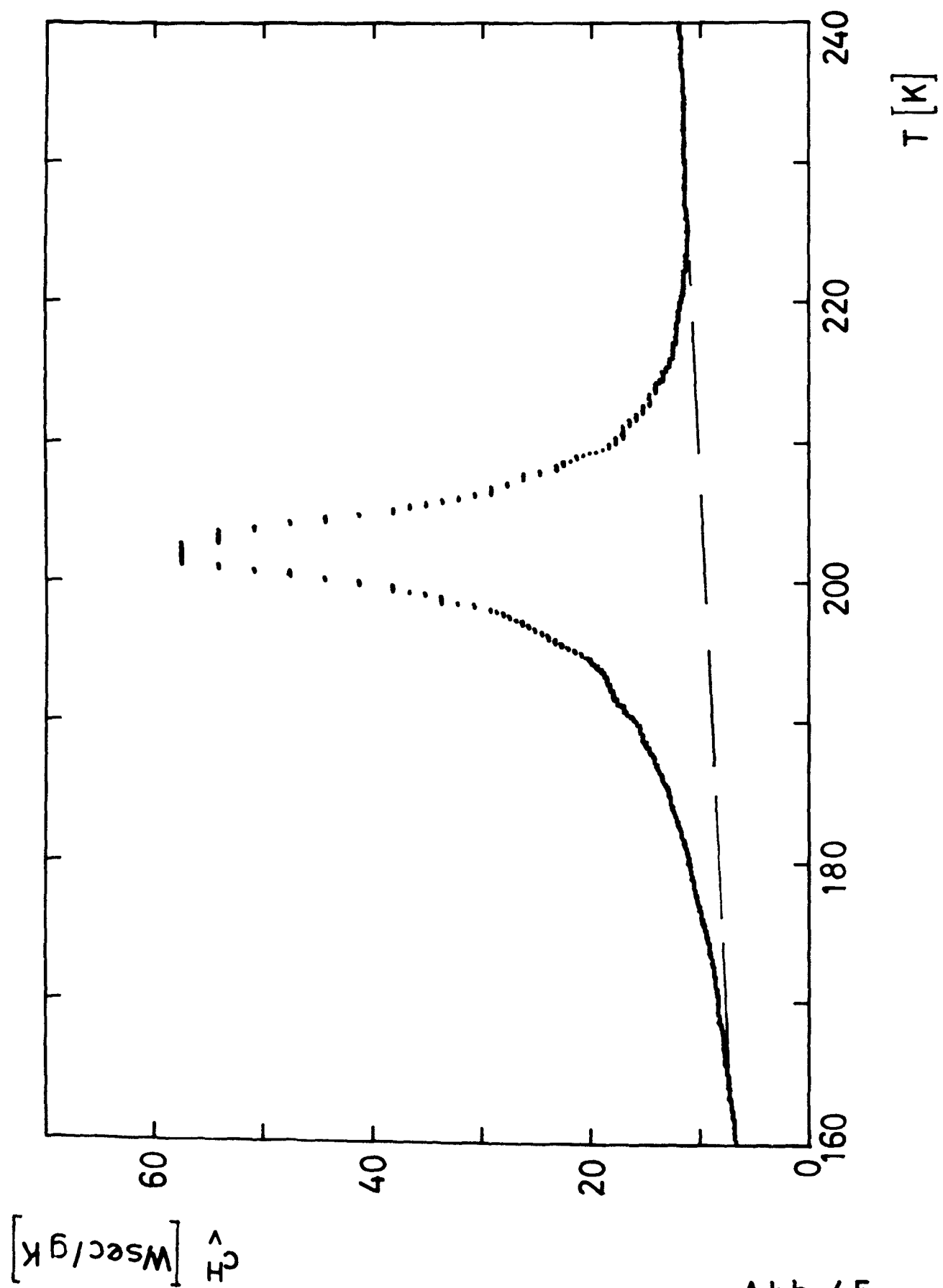


Abb. 4.5

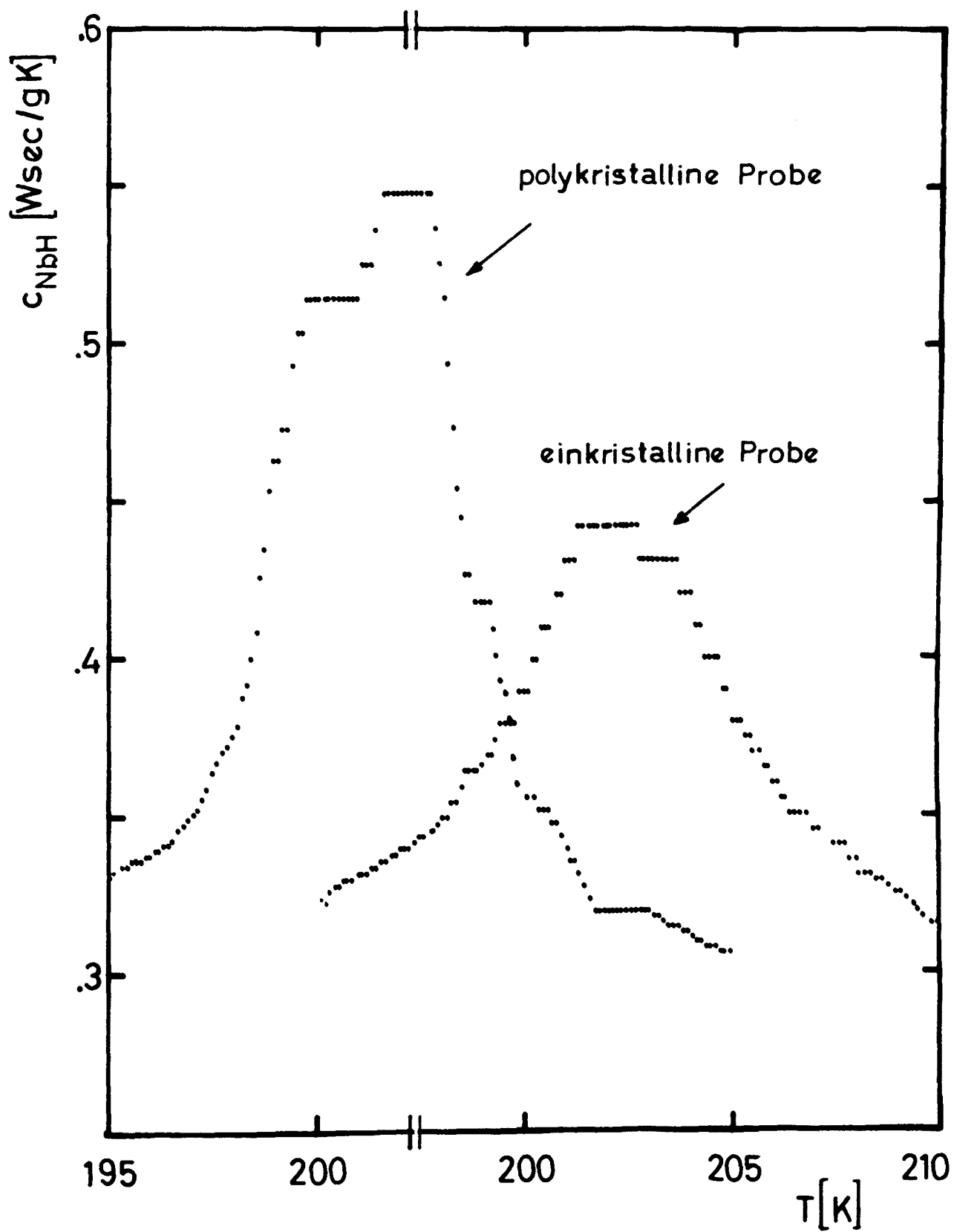


Abb. 4.6

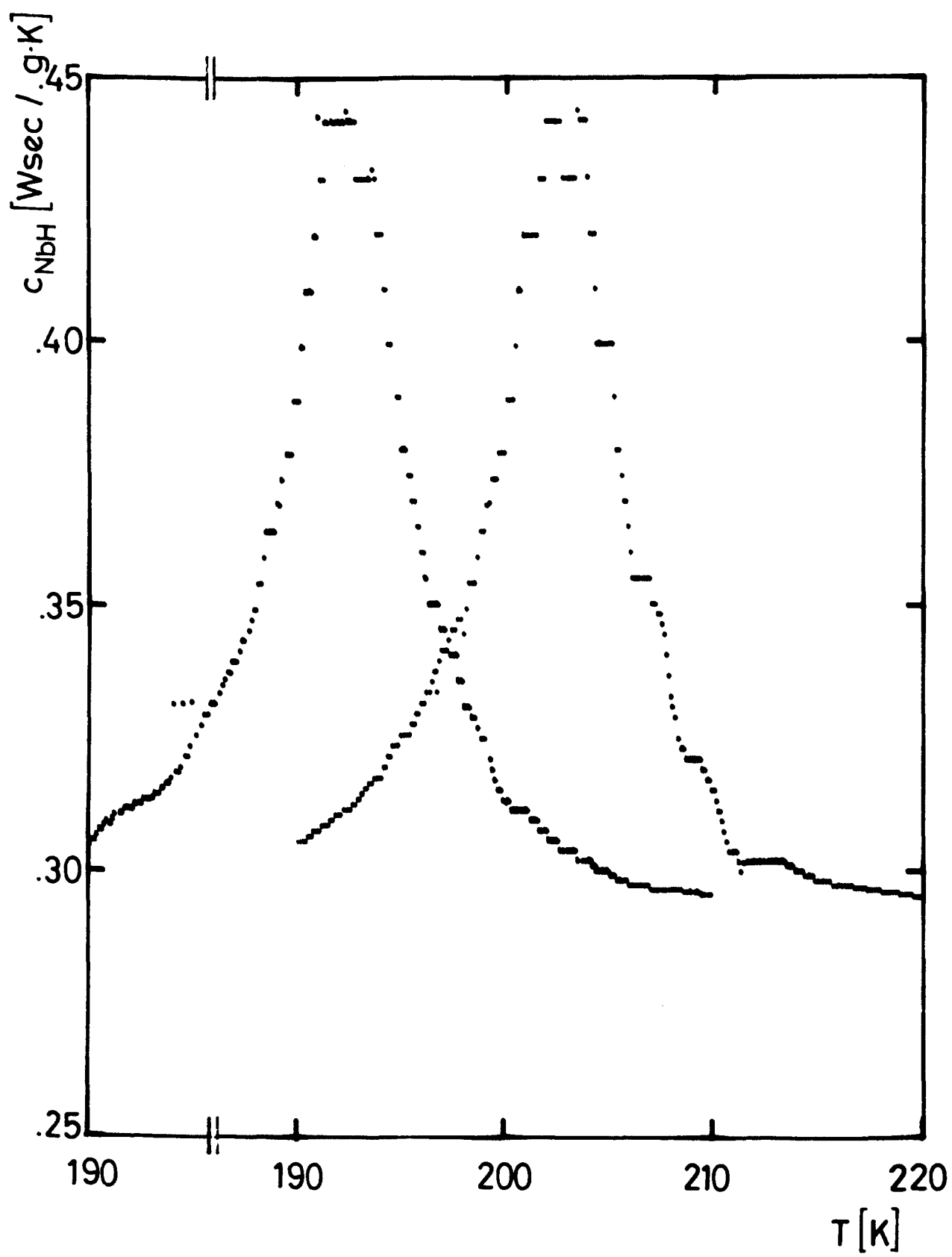


Abb. 4.7

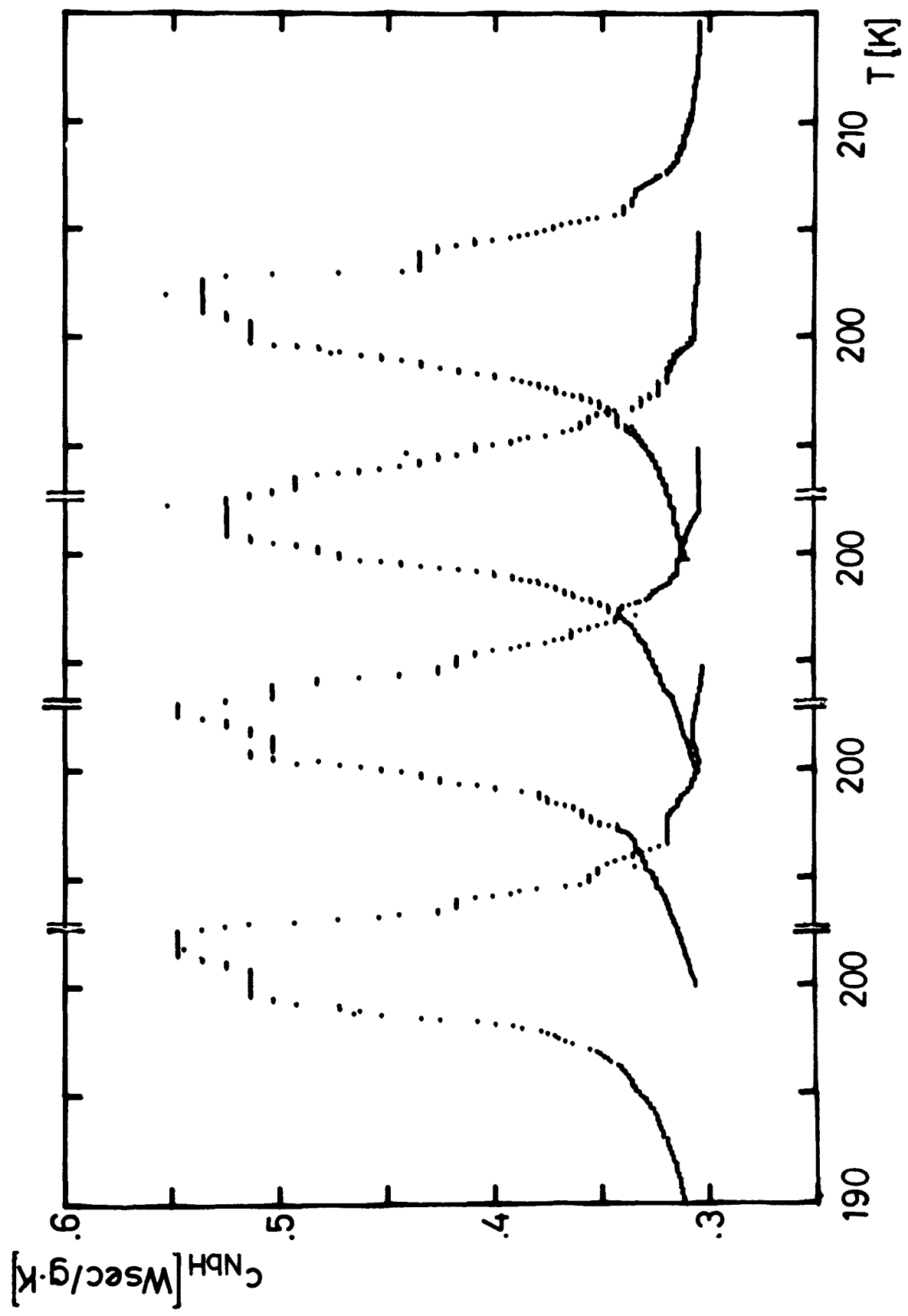


Abb. 4.8

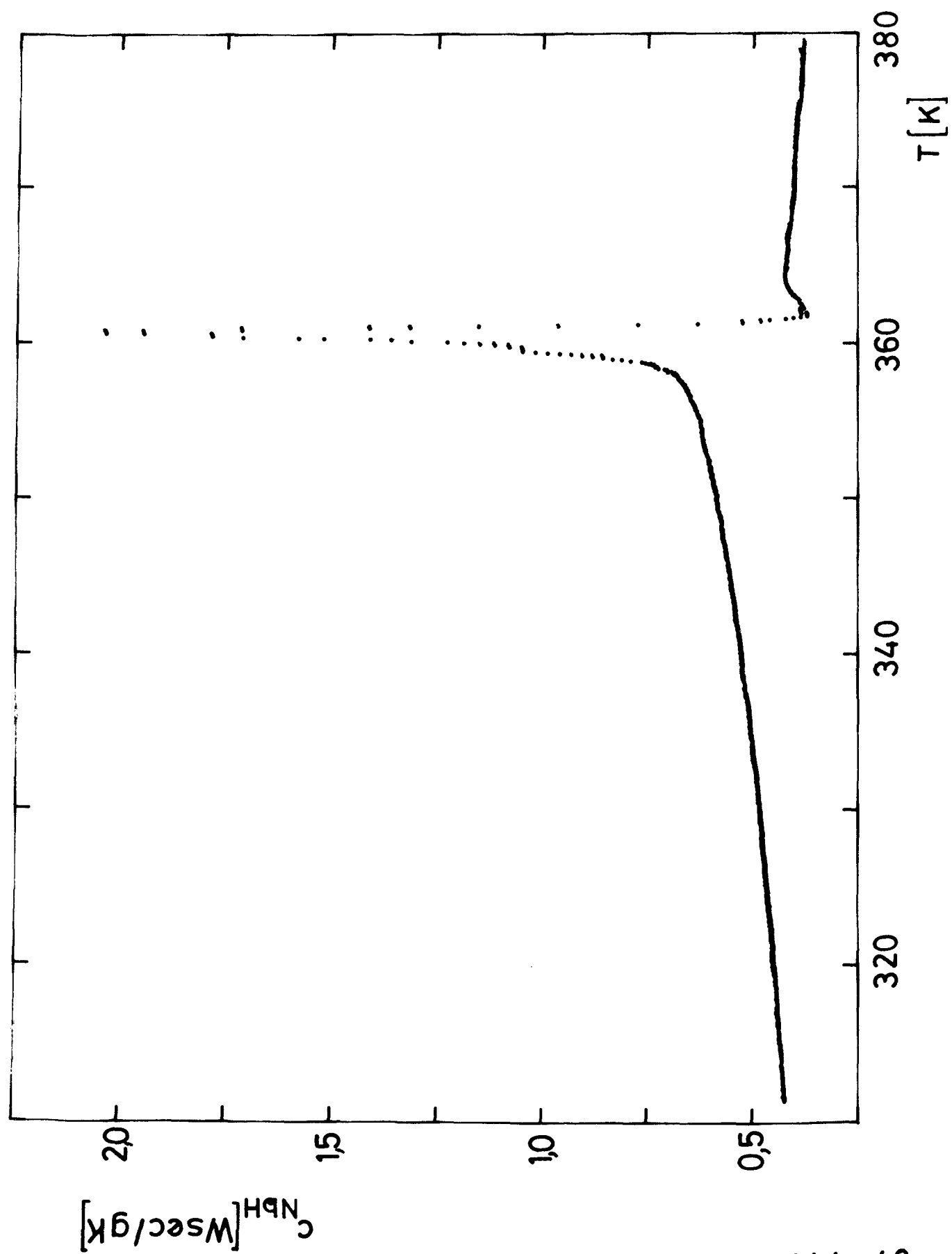


Abb. 4.9

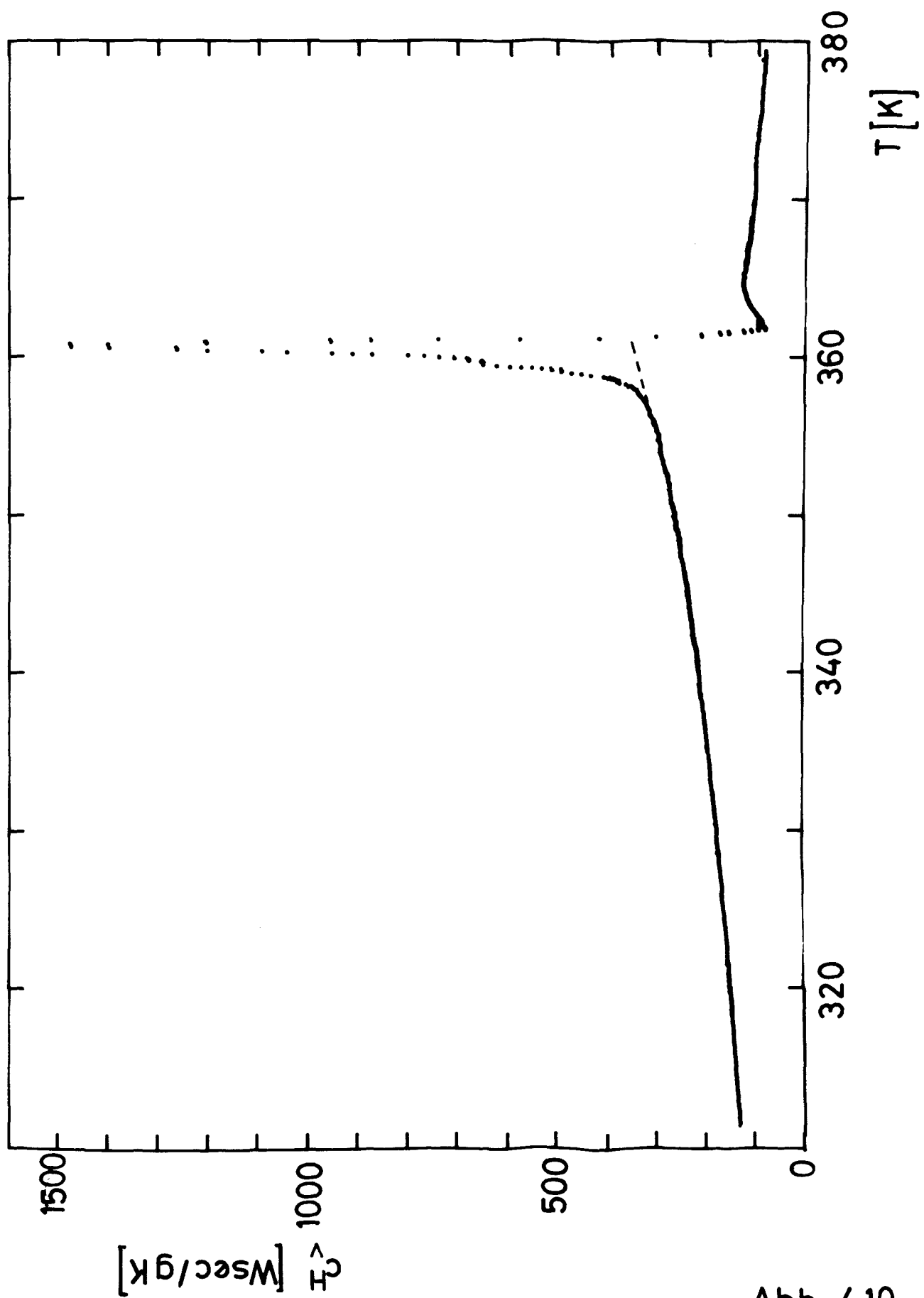


Abb. 4.10

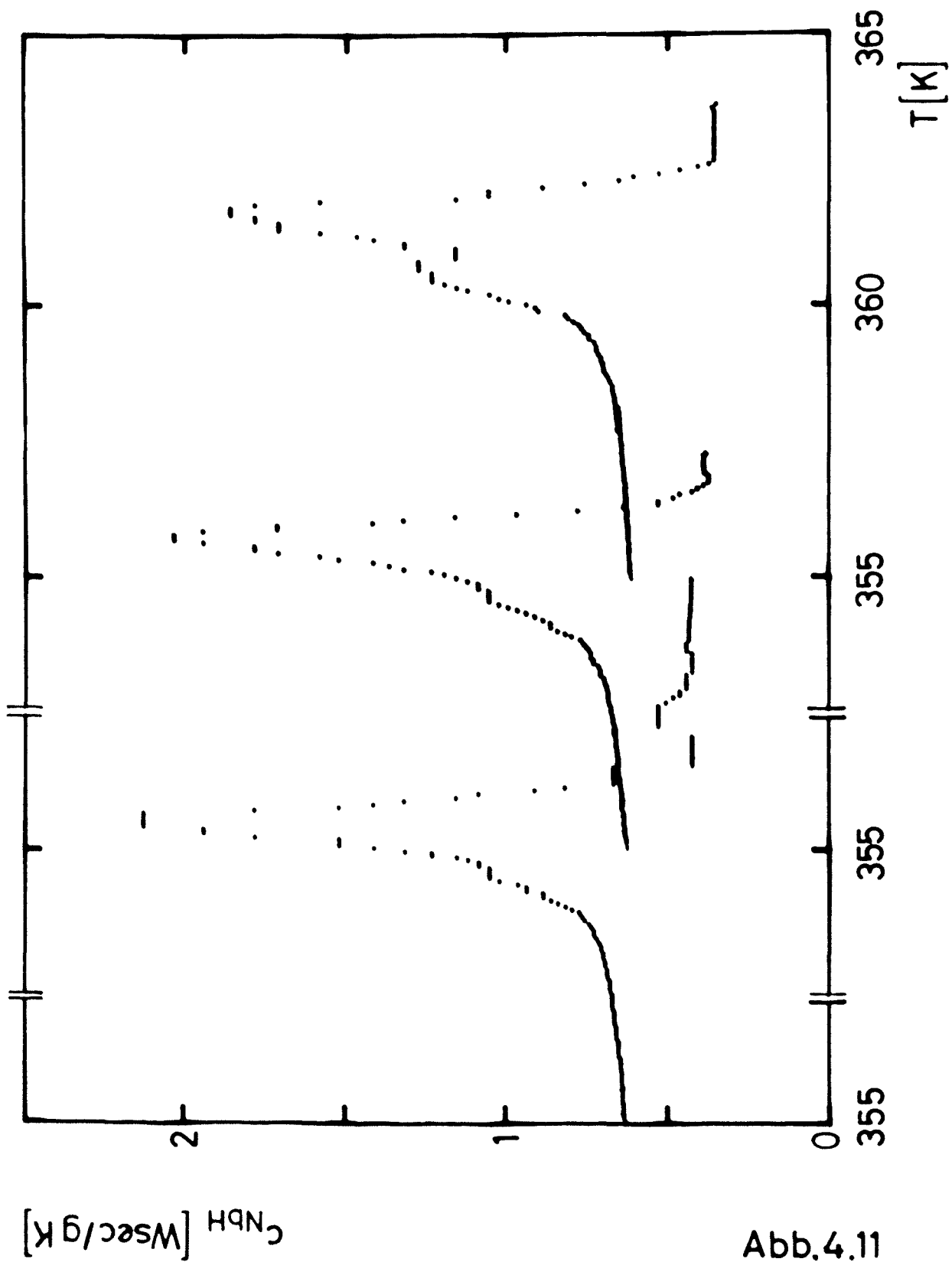
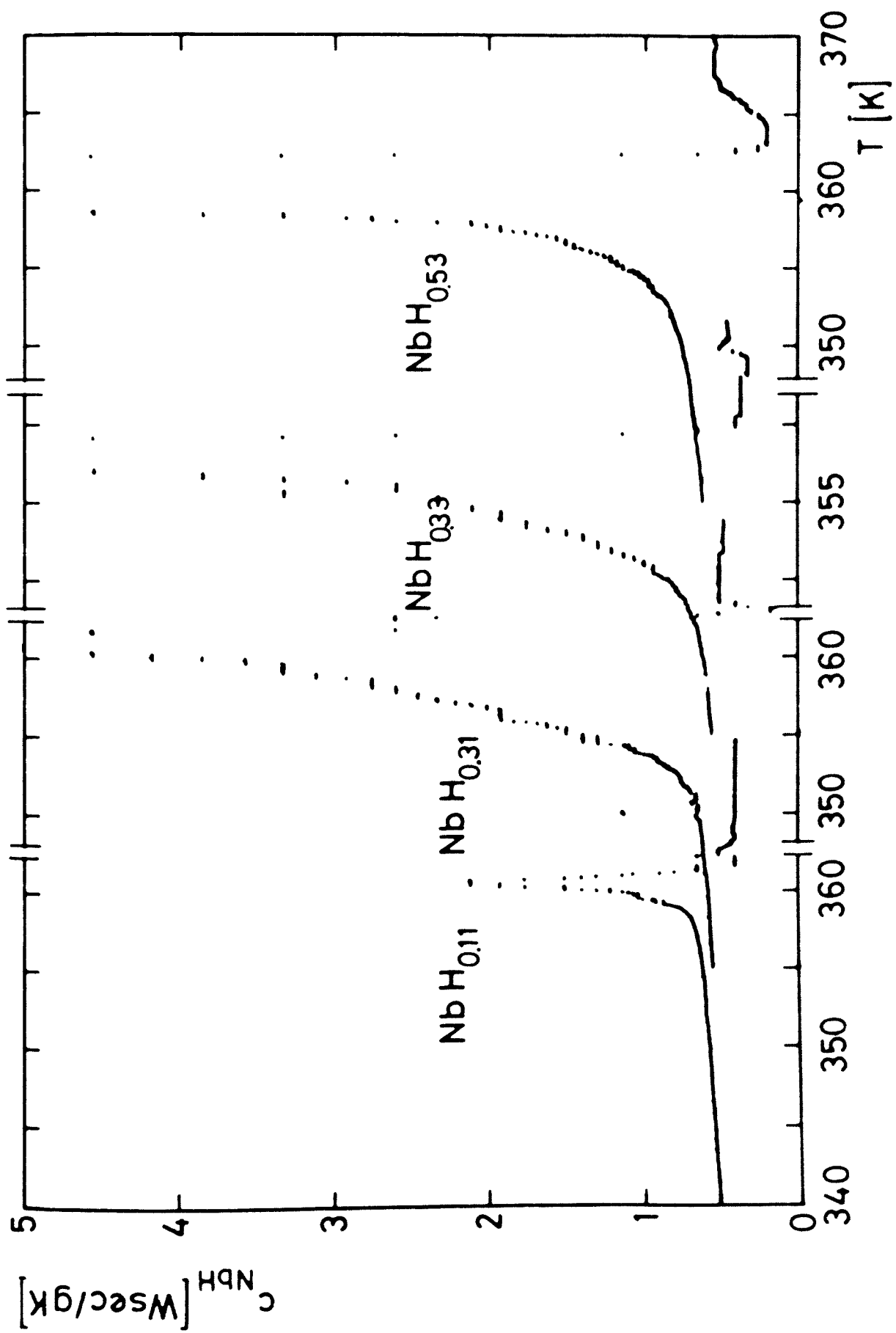


Abb. 4.12



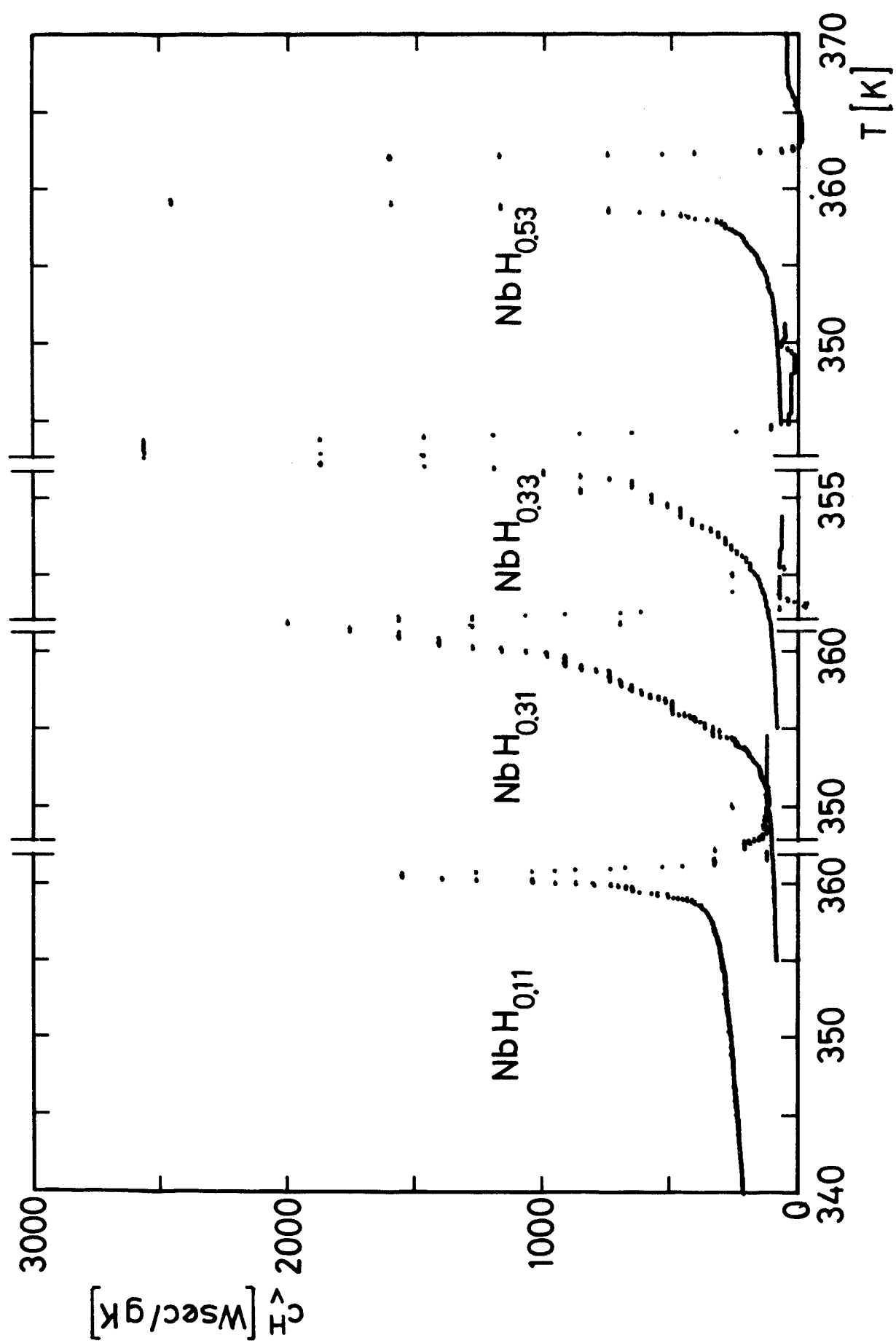


Abb. 4.13

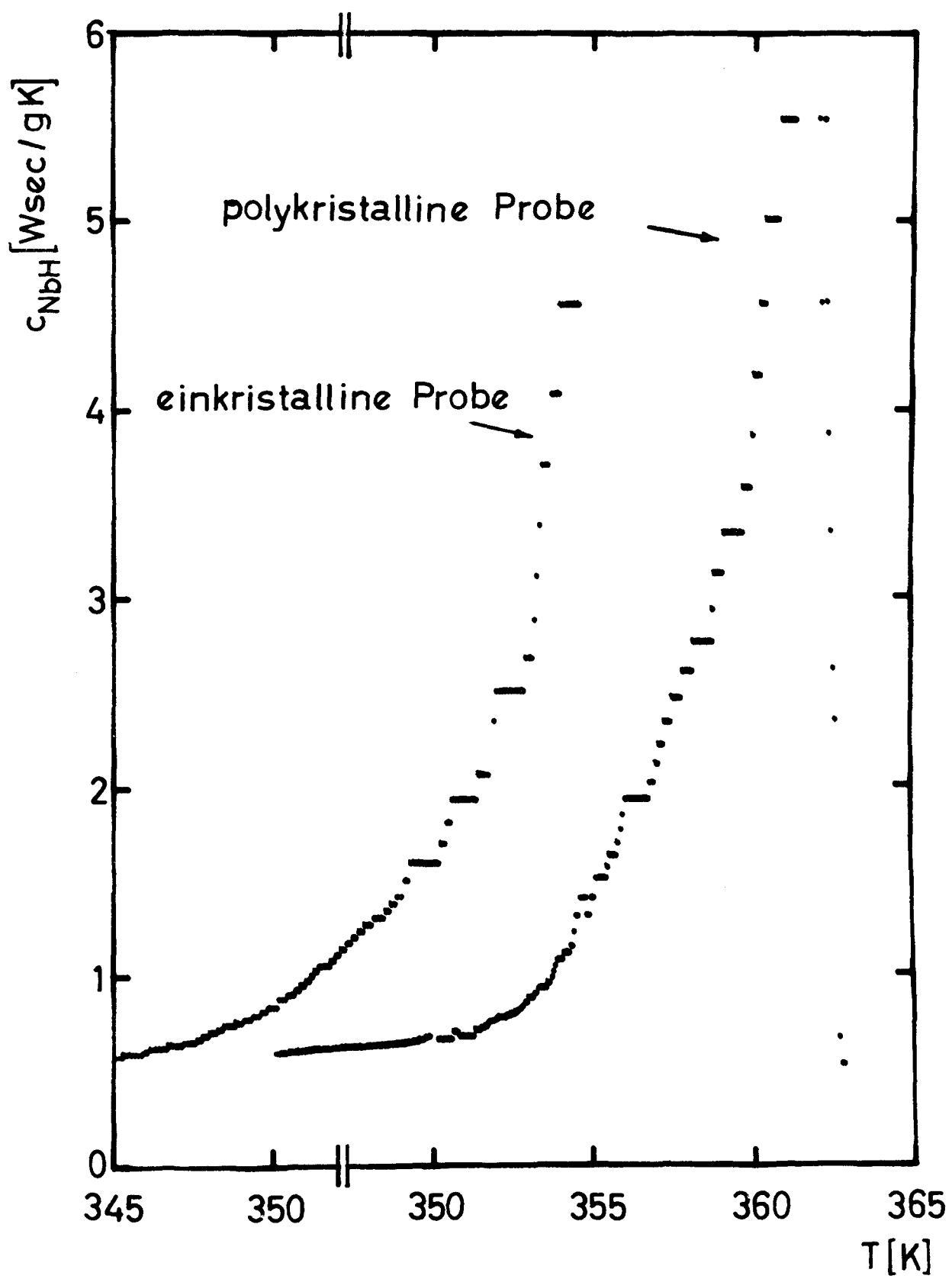


Abb.4.14

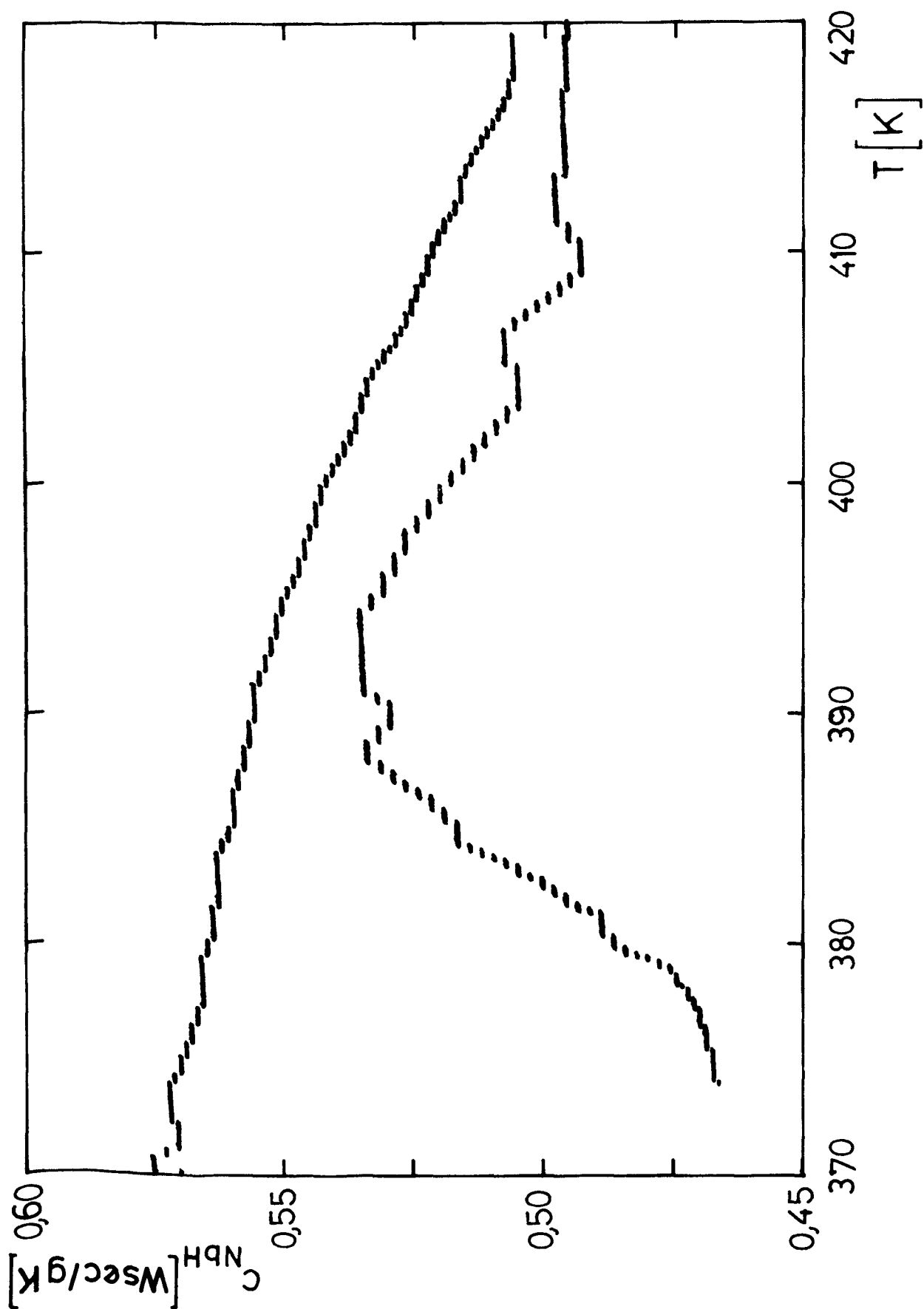


Abb. 4.15

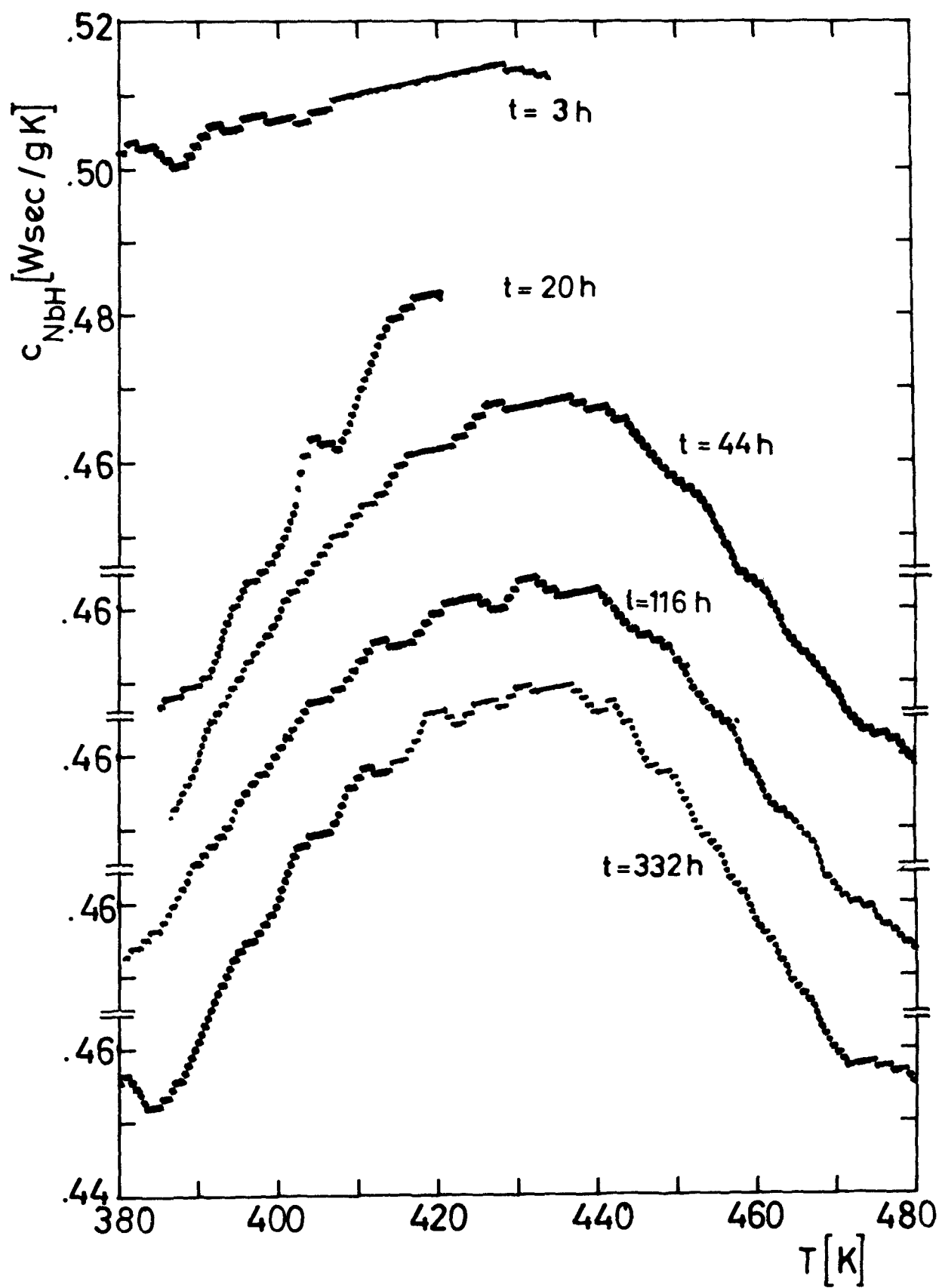


Abb. 4.16

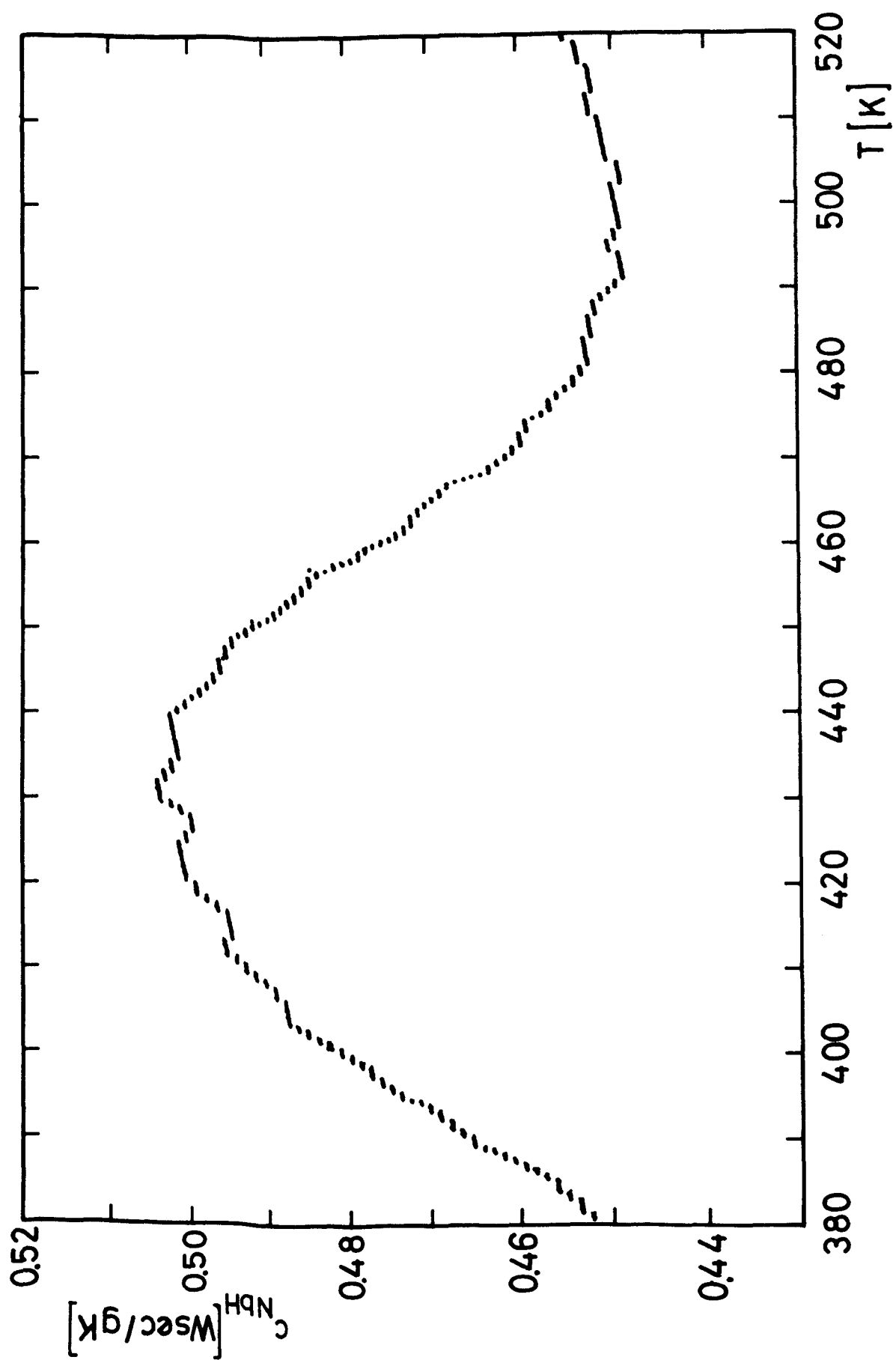


Abb. 4.17

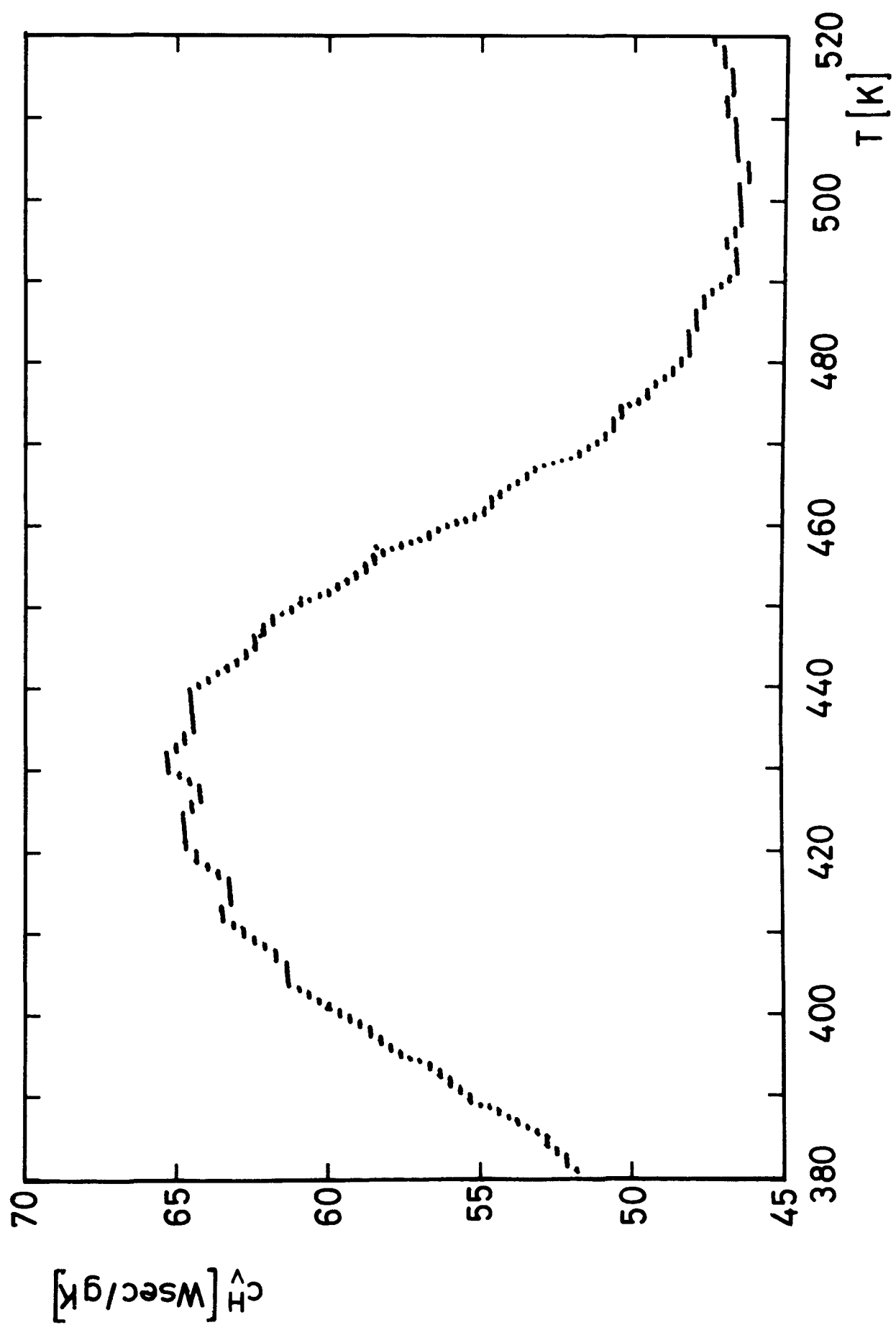


Abb. 4.18

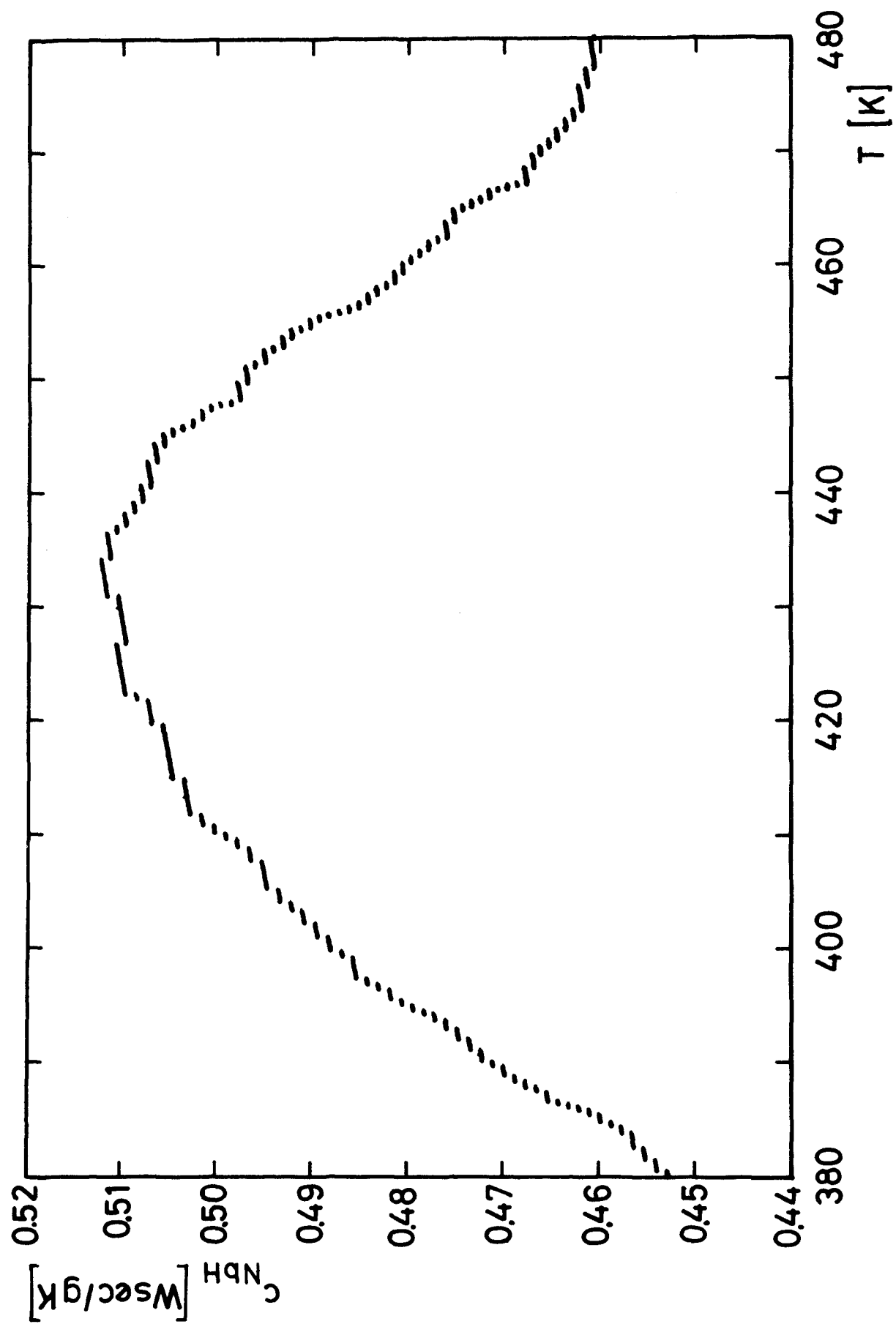
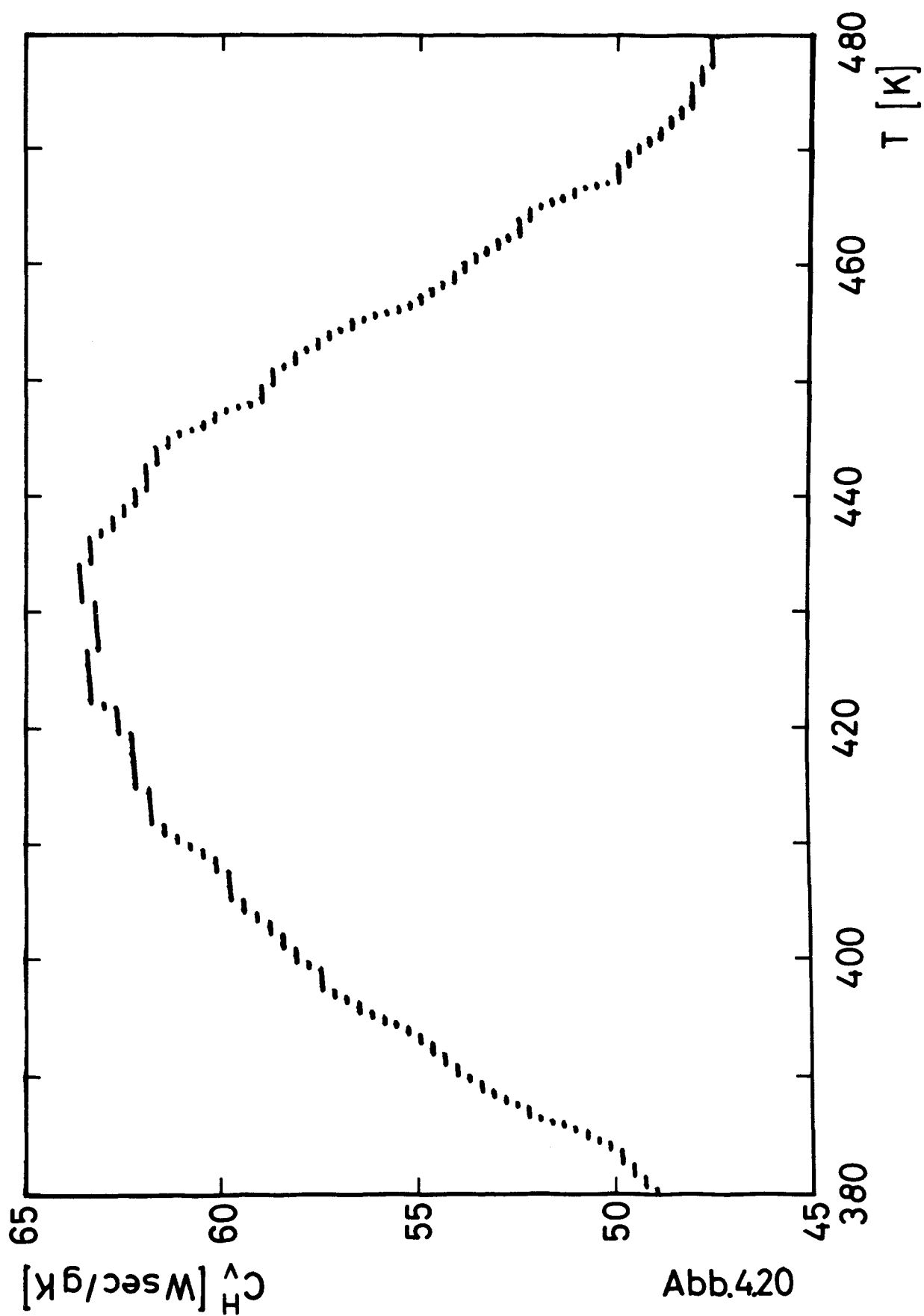
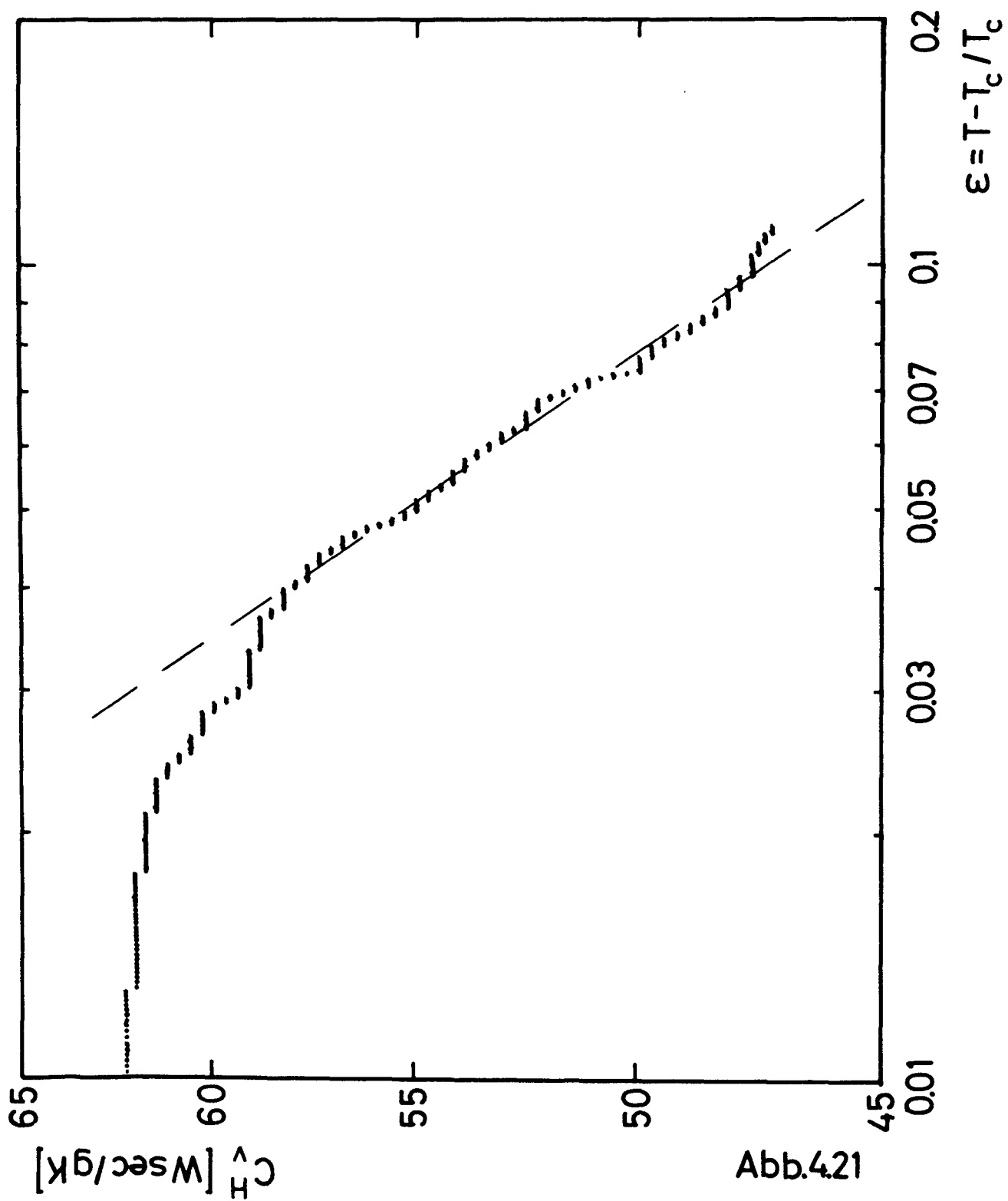
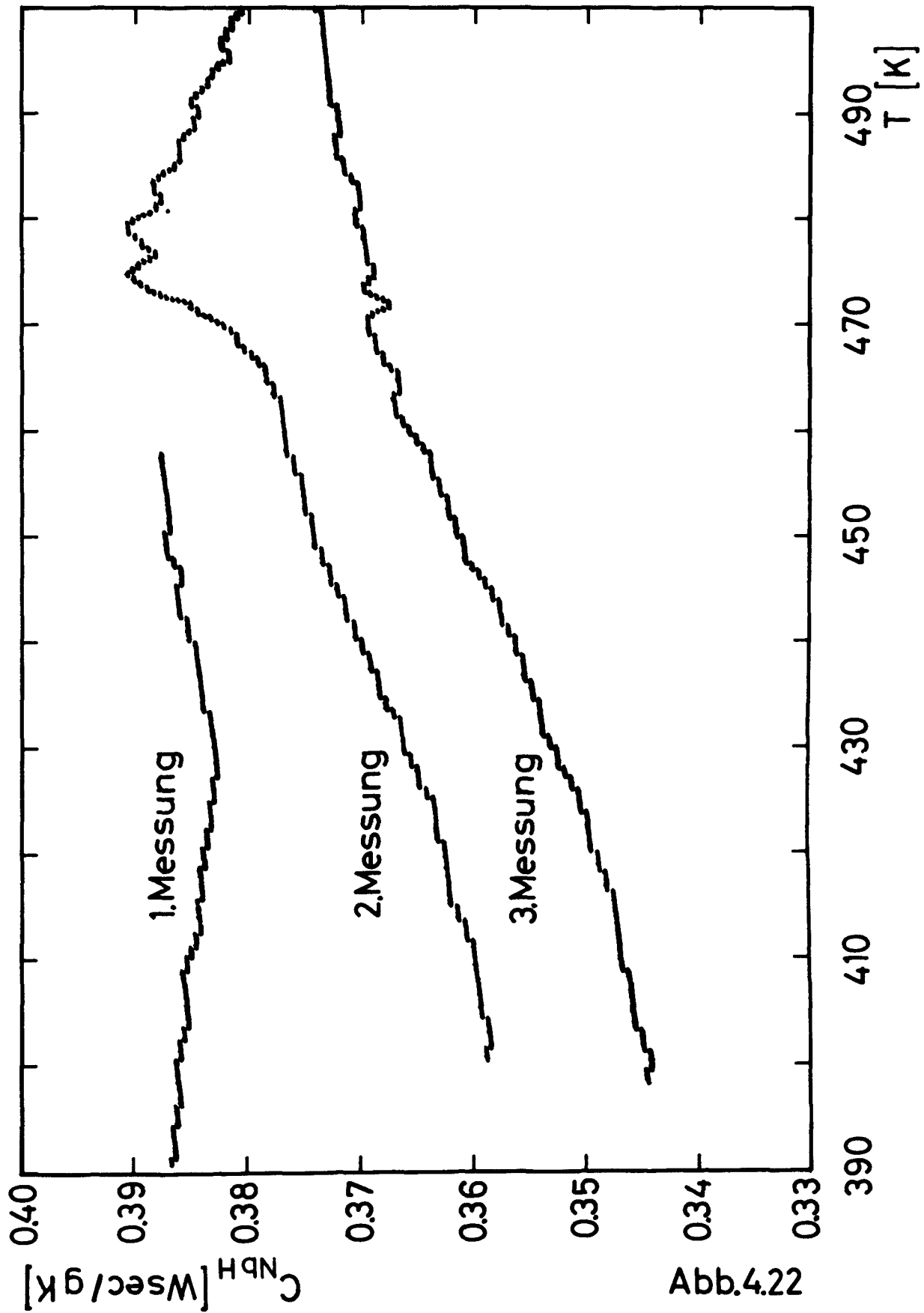


Abb. 4.19







Die vorliegende Arbeit wurde im Van de Graaff-Labor der Kernforschungsanlage Jülich GmbH in Aachen in Verbindung mit dem Institut für Allgemeine Metallkunde und Metallphysik der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Den Instituten danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und für die Bewilligung der finanziellen Mittel.

Herrn Professor Dr. H. Wollenberger bin ich für die Betreuung der Arbeit und für viele wertvolle Anregungen zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. K. Lücke danke ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Herr Dr. G. Gottstein half bei der Erstellung der für die Auswertung der Messungen notwendigen Rechenprogramme. Dafür und für viele anregende Diskussionen möchte ich ihm danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn D. Hoffmann für seine tatkräftige Unterstützung bei der Vorbereitung und der Durchführung der Messungen.

Herrn Dr. T. Schober danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Die Probenherstellung wurde im Kristalllabor des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich GmbH von den Herren M. Beyß, H.J. Bierfeld, K.H. Klatt, U. Linke und B. Bischof durchgeführt, denen ich hiermit danken möchte.