



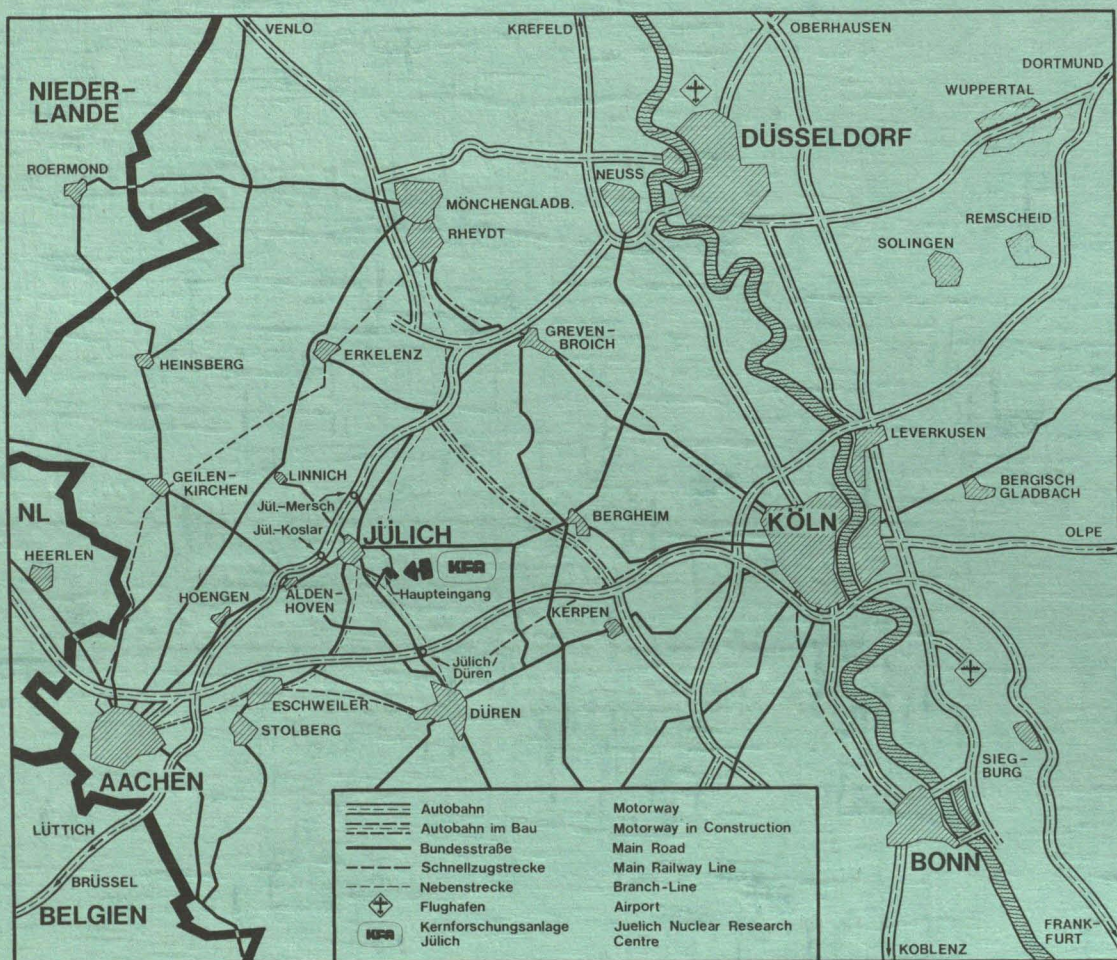
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Bestimmung der Löslichkeit und Diffusivität
von Wasserstoff und Deuterium
in der Eisen-Titan Mischkristallphase
durch Widerstandsmessung**

**von
G. Arnold**

**Jül-1648
Februar 1980
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1648

Institut für Festkörperforschung Jül - 1648

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

**Bestimmung der Löslichkeit und Diffusivität
von Wasserstoff und Deuterium
in der Eisen-Titan Mischkristallphase
durch Widerstandsmessung**

**von
G. Arnold**

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Kurzfassung

Das Lösungsverhalten im α -Mischkristallgebiet des Systems $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$ und $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{D}_x$ wird an makroskopischen Proben untersucht. Die Beladung erfolgt aus der Gasphase unter Umgehung der Permeationshemmung. Die absolute Konzentration sowie deren zeitlicher Verlauf werden über den elektrischen Widerstand bestimmt. Die spezifische Widerstandsänderung pro Einheitskonzentration beträgt für H_2 und D_2 jeweils $820 \mu\Omega\text{cm}$. Die Lösungsreaktion ist für beide Gase endotherm, die Löslichkeitsgrenze liegt bei $\lg x_\alpha = 1,1 - 1340/T$. Die partiellen molaren Größen für unendliche Verdünnung werden bestimmt. Die Lösungs-Enthalpie beträgt: $10,65 \text{ kJ/mol}_\text{H}$ bzw. $9,50 \text{ kJ/mol}_\text{D}$; die Excess-Lösungs-Entropie: $-39,0 \text{ J/K mol}_\text{H}$ bzw. $-41,7 \text{ J/K mol}_\text{D}$. Aus Absorptions- und Desorptionsmessungen ergibt sich für die Diffusion (Mittelwerte): $D_\text{H} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \exp(0,50 \text{ eV/kT})$ bzw. $D_\text{D} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \exp(0,49 \text{ eV/kT})$. Das Modell für die Aktivierung, welches von einer Segregation von Eisenclustern an der Oberfläche ausgeht, wird indirekt bestätigt.

Abstract

The solubility of hydrogen and deuterium in $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ is studied. Macroscopic samples are charged from the gas phase without permeation barriers. The absolute concentration and its time dependence is determined from measurements of the electrical resistivity. The specific change in resistivity per unit concentration is $820 \mu\Omega\text{cm}$ for both H_2 and D_2 . The solution for both gases is endothermic; the solubility limit is given by $\lg x_\alpha = 1.1 - 1340/T$. The partial molar quantities are calculated for infinite dilution. For hydrogen (and deuterium) the enthalpy of solution is $10.65 \text{ kJ/mol}_\text{H}$ ($9.50 \text{ kJ/mol}_\text{D}$), the excess entropy of solution is $-39.0 \text{ J/K mol}_\text{H}$ ($-41.7 \text{ J/K mol}_\text{D}$). Absorption and desorption measurements give the following values for the diffusion constant (mean values): $D_\text{H} = 7.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(0.50 \text{ eV/kT})$, $D_\text{D} = 6.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(0.49 \text{ eV/kT})$. The activation model which is based on the segregation of iron clusters at the surface is indirectly verified.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
1.1. Allgemeiner Überblick	1
1.2. Das Eisen-Titan-Wasserstoffsystem	2
1.3. Problemstellung und Zielsetzung	6
<u>2. Probenpräparation</u>	7
2.1. Herstellung der Legierung $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	7
2.2. Einkristallzüchtung	8
2.3. Herstellung von Pulverproben	11
2.4. Präparation der Widerstandsmeßproben	11
2.5. Charakterisierung	15
<u>3. Aufbau der Meßapparatur und Meßmethode</u>	17
3.1. Hochdruckteil und Vakuumsystem	18
3.2. Kühlsystem und Heizkreis	19
3.3. Probenhalter	21
3.4. Widerstandsmeßschaltung	22
3.4.1. Gleichstrommessung	22
3.4.2. Wechselstrommessung	26
3.5. Beladungs- und Analysenapparatur	27
<u>4. Elektrische Transporteigenschaften</u>	30
4.1. Der elektrische Widerstand	30
4.2. Meßergebnisse und Diskussion	32
4.2.1. Der spez. Widerstand von $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}$	32
4.2.2. Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstands von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	34
4.2.3. Änderung des spez. Widerstands durch H_2 und D_2	36

	Seite
<u>5. Permeation und Kinetik</u>	44
5.1. Grundlegende Mechanismen	44
5.2. Meßergebnisse und Diskussion	46
5.2.1. Oberflächenanalysen	46
5.2.2. Einfluß von Beschichtungen	49
5.2.3. Aktivierung, Passivierung	51
5.2.4. Anwesenheit von Gasen	54
<u>6. Diffusion</u>	57
6.1. Diffusionsgleichung, Auswertprinzip	57
6.2. Meßergebnisse der H ₂ - und D ₂ -Diffusion	61
6.3. Neutronenstreuexperiment	65
<u>7. Löslichkeit</u>	68
7.1. Thermodynamische Beschreibung	68
7.2. Meßergebnisse und Diskussion	71
7.2.1. Partielle molare Lösungs-Enthalpie und -Entropie für H ₂ und D ₂	71
7.2.2. Phasendiagramm und Löslichkeitsgrenze	79
<u>8. Gitterdynamische Messungen</u>	82
8.1. Elastische Konstanten	82
8.2. Temperatur- und Konzentrationsabhängig- keit des Gitterparameters	83
<u>9. Zusammenfassung</u>	85
<u>10. Literatur</u>	88

1. Einleitung

1.1. Allgemeiner Überblick

Verbindungen des Wasserstoffs mit den Elementen werden im allgemeinen als Hydride bezeichnet. Die Bindungsart mit den Alkali- und Erdalkalimetallen wie KH oder MgH_2 ist ionischer Natur. Verbindungen mit den Nichtmetallen haben kovalenten Charakter, z.B. HCl oder NH_4 .

Bei den Übergangsmetallen sowie den Seltenen-Erd-Metallen liegt eine besondere Art der metallischen Bindung vor. Der Wasserstoff lagert sich auf den Plätzen zwischen den Metallatomen ein und behält eine hohe Beweglichkeit. Man spricht von einer festen Lösung bzw. einem Mischkristall. Unter bestimmten thermodynamischen Bindungen können sich geordnete Verbindungen ausbilden, die sog. Metallhydride wie MH oder MH_2 , wobei M ein Metallatom darstellt.

Die Übergangsmetalle der Gruppe III, IV und V lösen mehr oder weniger große Mengen Wasserstoff exotherm oder endotherm. Sie bilden alle stabile Hydride und lagern dabei große Mengen Wasserstoff ein. Die Elemente der Gruppen VI, VII und VIII lösen im allgemeinen nur geringe Mengen endotherm. Sie bilden keine stabilen Hydride, mit Ausnahme von Palladium.

Von technischem Interesse ist die hohe Wasserstoffspeicherfähigkeit der stabilen Hydride. Die Dichte des Wasserstoffs pro Hydrideinheitsvolumen kann dabei größer sein als die von flüssigem oder festem Wasserstoff.

Spezielle Verbindungen können bis zu ein Wasserstoffatom pro Metallatom bei Raumtemperatur aufnehmen. Durch geringe Temperaturerhöhung wird der Wasserstoff wieder freigesetzt. Die gespeicherte Energie ist dabei die Bildungsenthalpie des Hydrids.

Nachdem die Bedeutung der Hydride als Wasserstoff- bzw. Energiespeicher erkannt wurde, ist man auf der Suche nach Substanzen, die für den jeweiligen Verwendungszweck optimale Werte aufweisen. Für mobile Speicher sind z.B. die spezifische Speicherdichte, der Druck- und Temperaturbereich, die Bildungswärme sowie die Herstellungskosten der Basislegierung von Bedeutung. Die größte Rolle spielt hierbei jedoch die Kinetik des Wasserstoffumsatzes und der Einfluß von Oberflächenverunreinigungen.

1.2. Das Eisen-Titan-Wasserstoffsystem

Die Legierung Eisen-Titan (50 : 50 At %) ist eine der Speichermetalle, denen zur Zeit großes Interesse entgegengebracht wird. Diese Speicherlegierung findet auf Grund ihrer günstigen Hydrideigenschaften /1/ bereits erste Verwendung im Fahrzeugbau /32/ und als Wasserstoff-Sicherheitsspeicher /30/.

Aus dem Phasendiagramm (Abb. 1) ist zu erkennen, daß $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ als intermetallische Verbindung bei 1317°C peritektisch aus der Schmelze erstarrt. Der schmale Existenzbereich erstreckt sich von 49,8 bis 52,5 At % Ti. Das Metall ist hart und spröde (Dichte $6,5\text{ g/cm}^3$), es läßt sich aber gut für den großtechnischen Einsatz granulieren.

Die Eisen-Titan Matrix kristallisiert in der CsCl-Struktur und weist einen Gitterparameter von $2,976\text{ \AA}$ auf /3/. Messungen von /4,5,6,7/ haben gezeigt, daß sich der Wasserstoff in der Mitte einer Kubuskante der Elementarzelle (Oktaederplätze) zwischen zwei Eisenatomen aufhält. In der Lösungsphase (α -Phase) liegen die wenigen Wasserstoffatome auf diesen Plätzen statistisch verteilt vor. Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration steigt bzw. ändert sich die Besetzungswahrscheinlichkeit dieser möglichen Oktaederplätze und bewirkt u.a. eine Verspannung des Wirtsgitters.

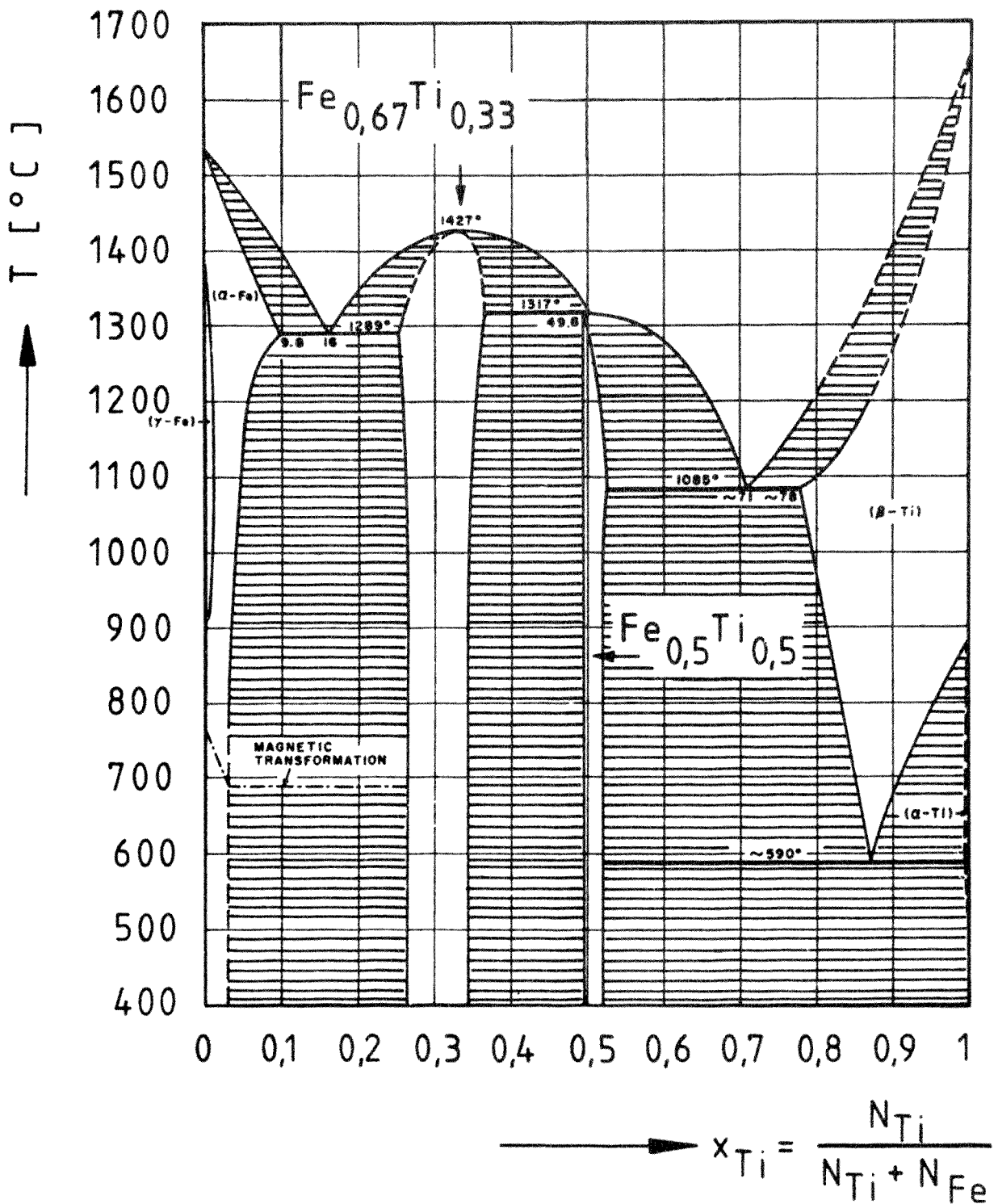


Abb. 1: T-x-Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Titan mit den beiden intermetallischen Phasen $\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}$ und $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$. Nach /25/.

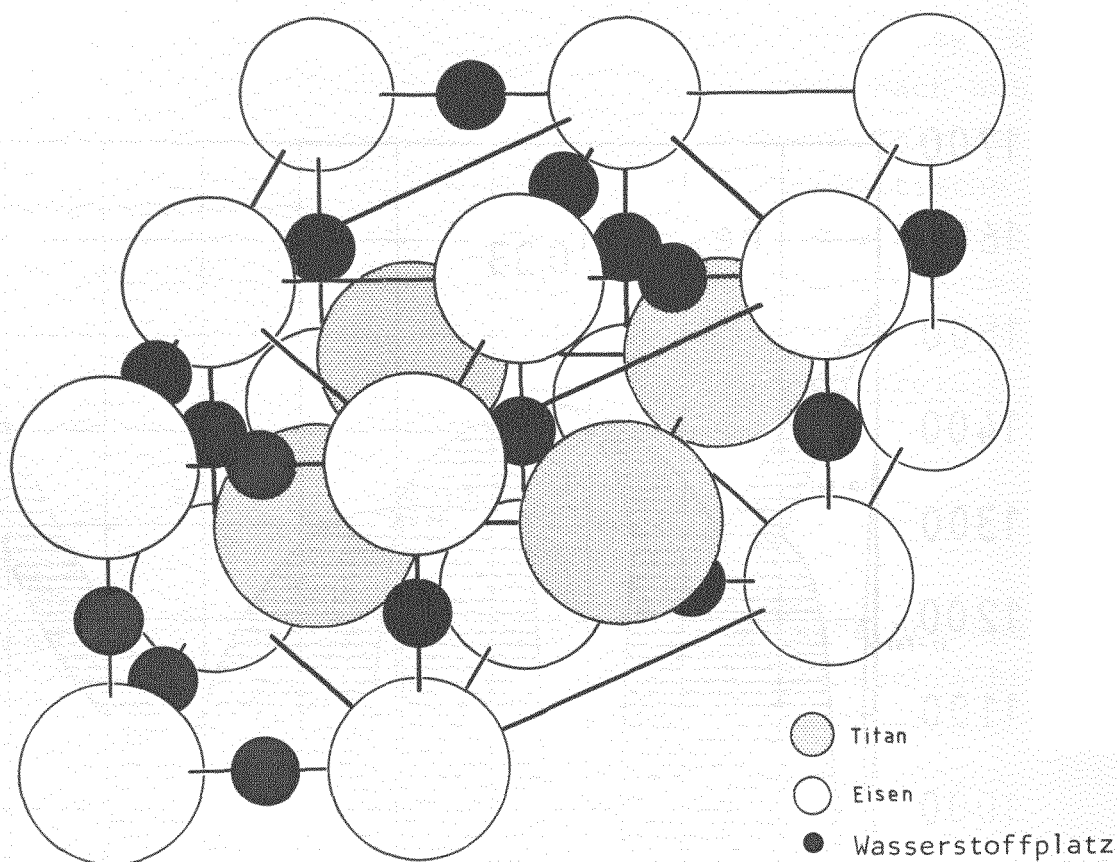


Abb. 2: Matrix der kubischraumzentrierten intermetallischen Verbindung $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ mit interstitiell eingelagertem Wasserstoff. Für $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,5}$ (β -Phase) geben die Autoren /4,5,6,7/ verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeiten der gezeigten Wasserstoffplätze an.

Eisen-Titan bildet dabei zwei stabile Hydride $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,5}$ (β -Phase) und $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{1,0}$ (γ -Phase) /2,4,5,6,7/. In Abb. 2 ist als Beispiel die Struktur der β -Phase gezeigt. Hier ordnet sich der Wasserstoff auf einem Teil der erwähnten Oktaederplätze in langen Ketten an. Ein erstes Phasendiagramm von Reilly und Wiswall /2/ zeigt Abb. 3. Auf die mögliche Existenz einer weiteren Phase δ wurde kürzlich von verschiedenen Autoren hingewiesen /8,9,17/. Wie aus den Isothermen in Abb. 3 zu erkennen ist, liegen die Zersetzungsdrücke der Hydride bei Temperaturen von $0 \dots 40^\circ\text{C}$ relativ günstig zwischen 1,5 und 20 bar. Damit bleibt die Druckbelastung der Behälter in vernünftigen Grenzen. Für die Entnahme ist es wichtig, daß selbst bei 0°C der Druck nicht unter 1 bar fällt.

Größtenteils unverstanden ist die Kinetik der Gasaufnahme und -abgabe. Ein empirisch gefundener Aktivierungsprozeß ermöglicht zwar die Beladung, es ist jedoch noch nicht völlig bekannt, was diese Maßnahme im Einzelnen bewirkt. Die Erfahrung zeigt, daß die Aktivierung mit einer Reißbildung einhergeht, und daß es dabei auf die chemische Zusammensetzung des Granulats ankommt. Geringe Beimengungen von Mangan erleichtern die Aktivierung /29/. Die Korngrößenverteilung in einer Pulverschüttung bestimmt dabei die Aufnahmekapazität an Wasserstoff, d.h. für eine sofortige hohe Konzentration muß eine ausreichende Anzahl von Körnern mit einem Durchmesser unterhalb von 5 μm vorhanden sein.

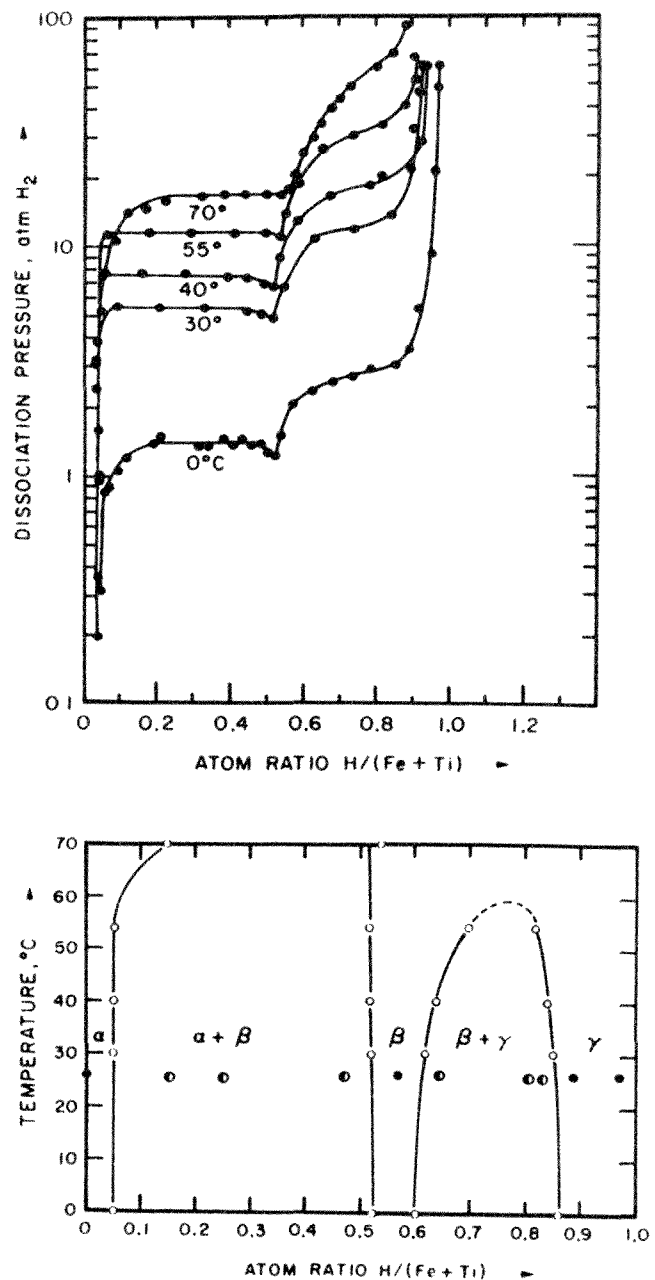


Abb. 3: Oben: Druck-Konzentrations-Isothermen des Systems $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$, aufgenommen bei Desorption.

Unten: Zustandsdiagramm des $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$ -Systems aus obigen Isothermen konstruiert. Beide Darstellungen nach /2/.

1.3. Problemstellung und Zielsetzung

Die bis jetzt durchgeführten Arbeiten am $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$ -System behandelten fast ausschließlich die Hydridphasen mit Konzentration $x > 0,05$. Meist wurden Pulverproben verwendet, die zum Teil aus großtechnischer Produktion stammten. Um die Zahl der unbekannten Parameter zu reduzieren, sollen in dieser Arbeit erstmals makroskopische Proben definierter Geometrie aus $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ mit hohem Reinheitsgrad direkt aus der Gasphase beladen werden. Die Umgehung der Oberflächenhemmschicht und der Versprödung stellen hierbei das größte Problem dar.

Ziel dieser Untersuchung ist die Bestimmung der noch unbekannten thermodynamischen und kinetischen Daten in der verdünnten α -Phase. Die Kenntnis soll zum Verständnis der verschiedenen Teilprozesse wie Aktivierung, Wasserstoffaufnahme und -abgabe beitragen. Wegen der zu erwartenden geringen Wasserstoffkonzentration soll zu ihrer Bestimmung der elektrische Widerstand als Meßsonde eingesetzt werden.

Die Ergebnisse werden anschließend diskutiert und teilweise mit anderen Daten bzw. Arbeiten verglichen.

2. Probenpräparation

2.1. Herstellung der Legierung $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Basislegierung $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ wurde Reinsteinen^{*)} und Reinsttitan^{**)} verwendet. Beide Substanzen lagen in Stangenform vor und wurden vor der Einwaage mechanisch mit einer Schlagschere zerkleinert. Anschließend wurden die Metallstücke mit Säure ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) abgeätzt und in dest. Wasser sowie in wasserfreiem Äthanol gespült. Die getrockneten Metallstücke wurden unmittelbar darauf zu Chargen von jeweils 50 g im Atomverhältnis 50 : 50 auf 0,1 mg genau eingewogen und bis zum Aufschmelzen luftdicht verpackt.

Teilmengen von jeweils 10 g wurden daraufhin in einem wassergekühlten Kupfertiegel mittels Hochfrequenzinduktionsheizung (EMA Mod. HGT 3, 300 kHz) geschmolzen. Abb. 4 zeigt die Tiegelform des waagerecht liegenden Kupferrohres. Der Rezipient aus Quarzglas wurde dabei auf 10^{-4} mbar evakuiert und mehrfach mit nachgereinigtem Argon (Reinheit besser 99,9997) gespült. Geschmolzen wurde unter einem Argondruck von 120 mbar.

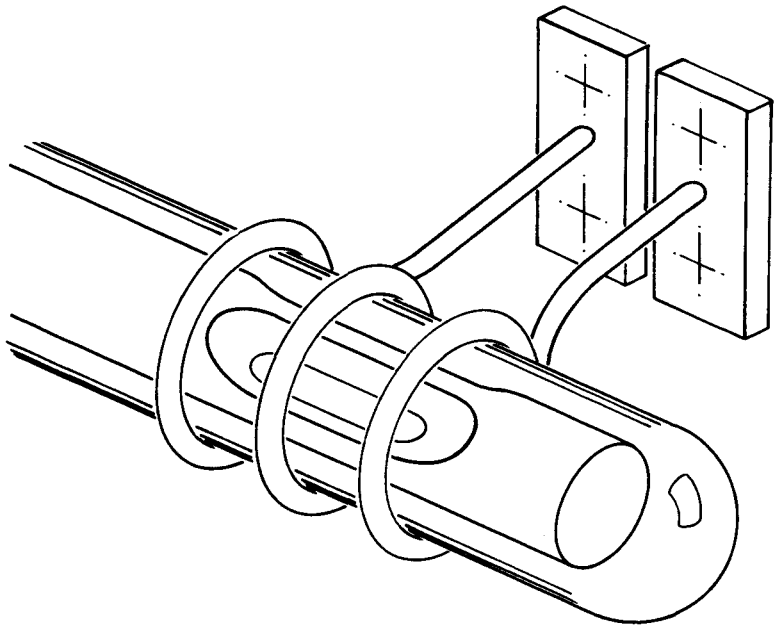


Abb. 4: Prinzip des waagerechten "Kalten-Tiegels". In einem wassergekühlten Kupferrohr befindet sich eine Mulde, die das Schmelzgut aufnimmt. Darüber ist ein Quarzrohr geschoben, welches wiederum von einer Hf-Spule umschlossen wird. Die Leistung, die in den Tiegel geht, muß vom Kühlwasser aufgenommen werden.

^{*)} Johnson Matthey Chemicals, Reinheit 99,999 %

^{**)} Materials Research Corp., Reinheit 99,978 %, 140 ppm O_2 Hauptverunreinigung

Die resultierenden Schmelzprodukte von zwangsläufig sehr unterschiedlicher Zusammensetzung wurden anschließend in einem wassergekühlten "Schwebeschmelztiegel" größerer Kapazität zu einer Kugel der Ausgangsmenge zusammengeschmolzen. In Abb. 5 ist die Bauart dieses kalten Tiegels zu erkennen. Auch hier wurde wieder unter Schutzgas gearbeitet. Zusätzlich wurde das hochreine Argon durch einen glühenden Titanring vom Restsauerstoff befreit. Um größtmögliche Homogenität zu erreichen, wurde die Kugel mindestens viermal gewendet und wieder aufgeschmolzen. Dabei wurde die

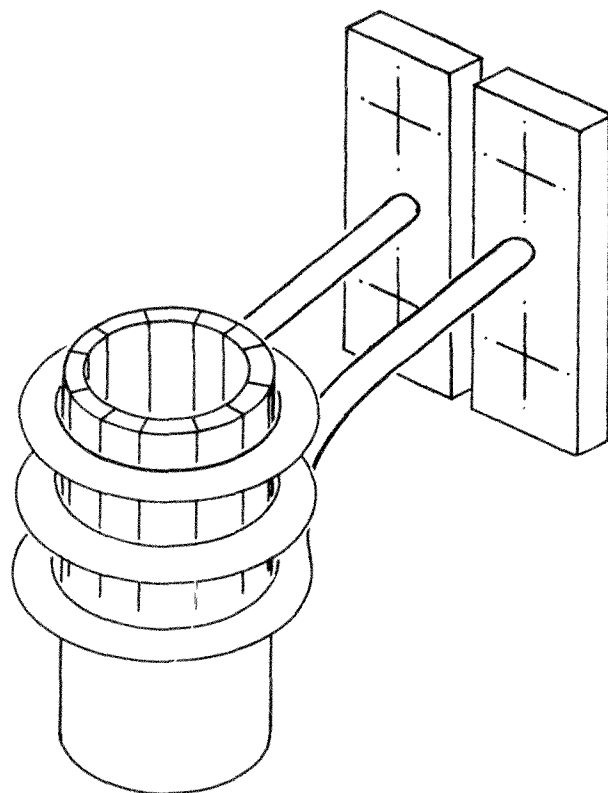


Abb. 5: Prinzip des "Schwebeschmelztiegels". Die Leistung wird über Lamellen der Tiegelwandung in das Innere gekoppelt. Die Wasserkühlung verläuft hier senkrecht im Inneren der Lamellen.

Schmelze kurzzeitig stark überhitzt, um die dadurch entstehenden Turbulenzen zum Durchmischen auszunutzen. Die Abkühlung der Probe erfolgte verhältnismäßig schnell. Die HF-Leistung wurde unverzüglich auf Null geregelt, so daß die vollständige Erstarrung in 5 - 10 Sekunden vollzogen war. Dieses Verfahren produzierte die besten Ergebnisse hinsichtlich Homogenität, großer einkristalliner Bereiche und Riß- bzw. Lunkerfreiheit.

2.2. Einkristallzüchtung

Zur Züchtung von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Einkristallen aus dem kalten Tiegel nach der Czochralski-Methode wurden einige Versuche mit heraus-

präparierten Körnern als Impflinge gemacht. Die Schmelze zeigte jedoch im Temperaturbereich des Wachstumsprozesses starke Vibrationen, die durch die HF-Heizung eingebracht wurden. Dadurch wurde das gleichmäßige Weiterwachsen gestört und polykristalline Nukleation gefördert.

Versuche mit heißen Tiegeln der verschiedenen Materialien (W, Ti, Glascarbon, Al_2O_3 , MgO , B_3N) schlugen ebenfalls fehl, da wegen der Aggressivität der Schmelze sämtliche Tiegelmateriale in Lösung gingen.

Erst durch die Anwendung des Zonenschmelzverfahrens konnten diese Schwierigkeiten umgangen werden. Dazu mußten als erstes stabförmige Rohlinge aus $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ hergestellt werden. Da eine mechanische Bearbeitung wie Drehen, Fräsen oder Ziehen wegen der extremen Härte und Sprödigkeit ausscheidet, wurden Stäbe in einer speziell dafür entwickelten Kupferform gegossen /26/. Die fertige Legierung wird dabei mittels Lichtbogenheizung (Versorgungsgerät: Centorr Association Inc.) aufgeschmolzen und durch einen definierten

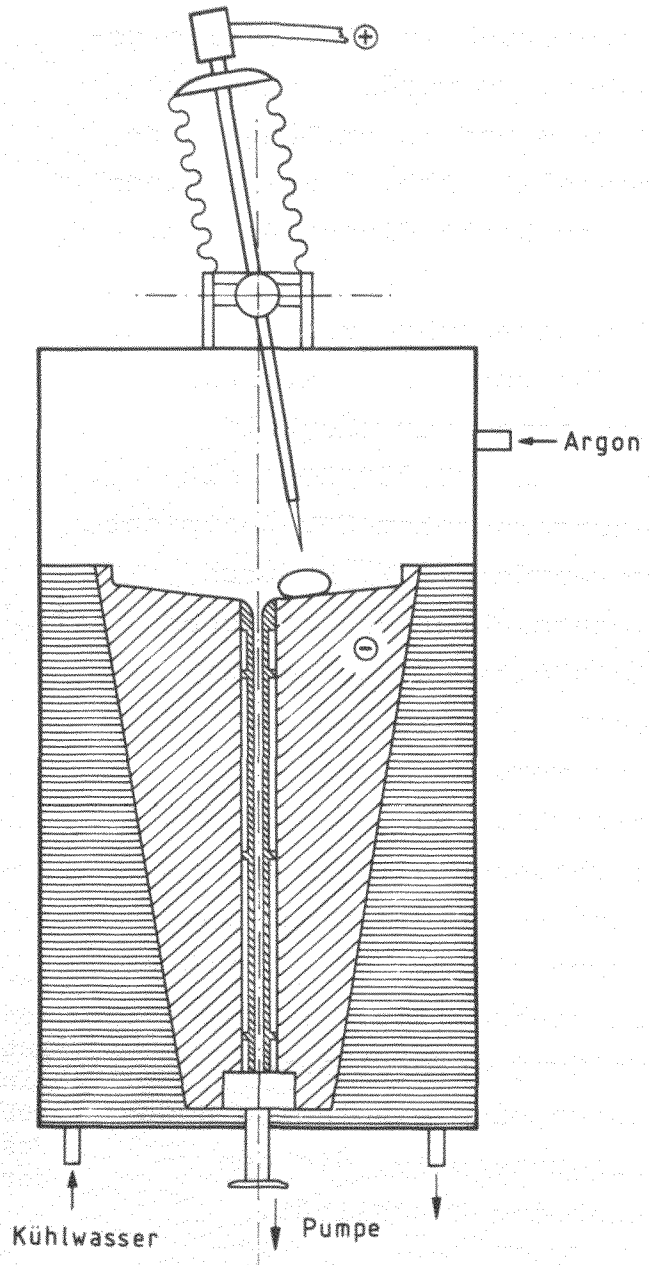


Abb. 6: Querschnitt durch die Stabgießanlage. Die konische Kupferkokille wird wassergekühlt und besteht aus zwei Hälften. Nach dem Verflüssigen einer definierten Menge Schmelzguts mittels Lichtbogenheizung, wird dieses durch Unterdruck in den Hohlraum gesaugt. Weitere Daten dazu s. /26/.

Unterdruck in die Kokille gesaugt. Es wurden Stäbe von 3 mm ϕ und 12 cm Länge hergestellt. Abb. 6 zeigt einen Querschnitt dieser Anlage.

Zum Zonenschmelzen dieser Stäbe wurde eine Kristallziehapparatur (Leybold-Heraeus EK2 250/200) mit nachgerüstetem UHV-Rezipient verwendet [27/]. Dadurch konnte unter den gleichen Reinheitsbedingungen wie beim Aufschmelzen gearbeitet werden. Zwei völlig gleichlaufende Hubdreheinrichtungen ermöglichen es, eine schmale Schmelzzone durch die $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Stäbe zu ziehen (Abb. 7). Die Heizung erfolgt dabei durch eine einwindige Hochfrequenzspule, die den Stab eng umschließt.

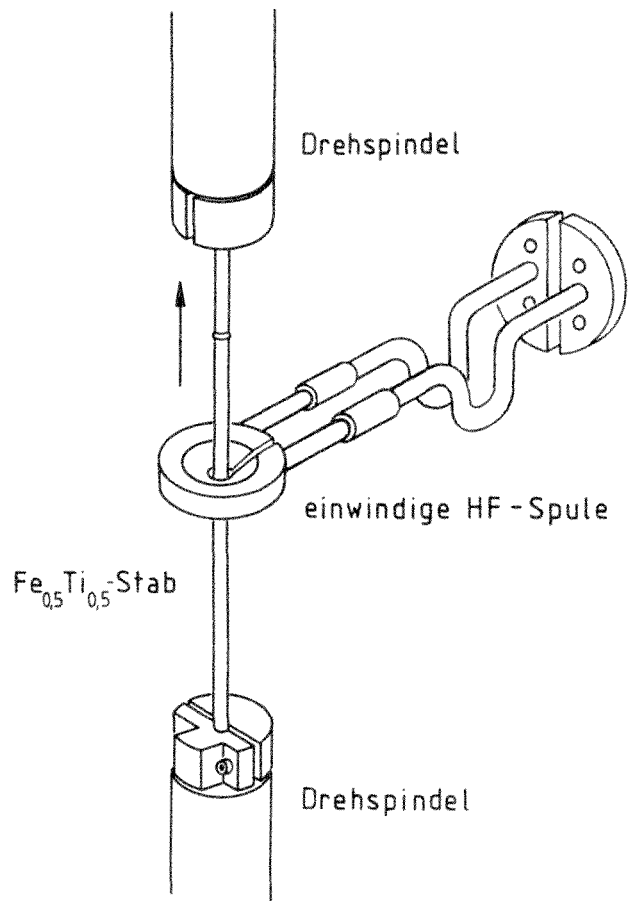


Abb. 7: Veranschaulichung des Einkristallzöhenens. Der Ring, der das Schmelzgut umschließt, ist eine wassergekühlte einwindige HF-Spule. Eine spezielle Formgebung stabilisiert den flüssigen Teil des Stabes, so daß ein Abtropfen verhindert wird.

Durch Verwendung eines Impfkristalls ist es damit gelungen, Einkristalle mit einem Volumen von 500 mm^3 zu ziehen. Abb. 8 zeigt eine Rockingkurve eines solchermaßen hergestellten Kristalls (5 mm ϕ , $l = 25 \text{ mm}$). Um die peritektische Reaktion an der Schmelzfront zu verhindern, erwies es sich als günstig, mit Stäben zu arbeiten, die eine um einige Prozent titanreichere Zusammensetzung hatten. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 8 mm/h bei 20 Umdrehungen pro Minute. Die Schmelzzone wurde dabei von oben nach unten durch den Kristall geschoben.

2.3. Herstellung von Pulverproben

Als Ausgangsmaterial diente die Legierung, deren Herstellung in Kap. 2.1 beschrieben ist. Die ziemlich spröde Probe wurde in grobe Stücke zer schlagen, so daß diese in die Pulvermühle paßten. Die gewünschte Korngröße wurde anschließend ausgesiebt (z.B. 50 - 250 μm).

Das so hergestellte Pulver erweist sich für Neutronenstreuexperimente als ungeeignet, da die Gitterstruktur der Mikrokristallite stark gestört ist. Die Pulverproben wurden aus diesem Grunde 12 Stunden bei 800 °C getempert. Um eine Oxidation während dieser Behandlung zu verhindern, ist es erforderlich, ein Vakuum von $< 10^{-7}$ mbar aufrecht zu erhalten. Zusätzlich wurde die gesamte Pulvercharge mit Titanblech umkleidet.

Es sei erwähnt, daß man eine Pulverisierung von grob zerkleinertem Eisen-Titan auch durch einige Hydrier-Dehydrierzyklen erreichen kann.

2.4. Präparation der Widerstandsmeßproben

Dünne Folien bzw. Drähte eignen sich aus meßtechnischen Gründen besonders gut für eine Widerstandsmessung, bei der Änderungen

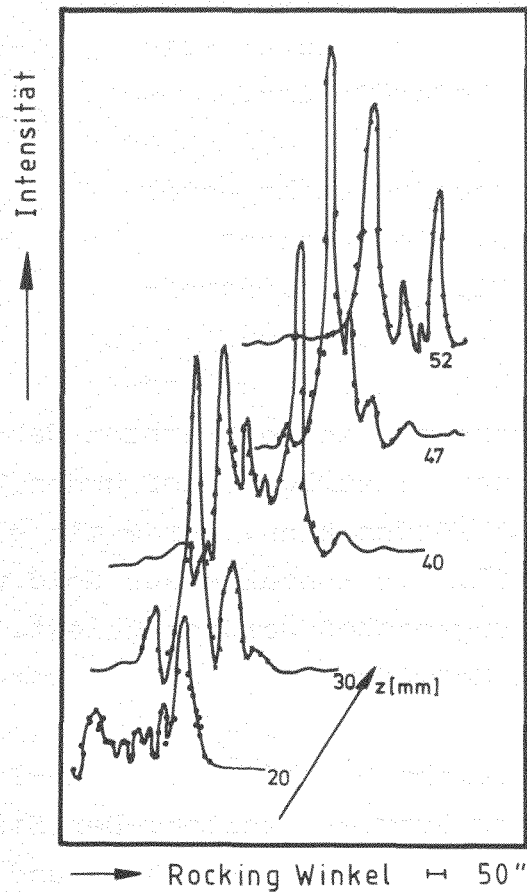
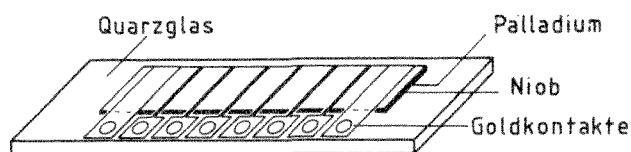


Abb. 8: Rockingkurve des $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ -Einkristalls, aufgenommen an einem Gammadiffraktometer mit Ortsauflösung in Richtung der Stabachse.

von einigen Prozent vom Absolutwert die interessierende Meßgröße ist.



So wurden Versuche unternommen, die Substanz

$\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ als Aufdampfschicht von einigen

1000 Å herzustellen. Vor-

versuche an Niob erbrachten dabei ausgezeichnete Ergebnisse.

Ein Quarzglassträger, der in den Probenhalter (s. Kap. 3.5.) eingebaut werden kann, wurde mit einer Niobschicht bedampft (s.

Abb. 9). Die Kontakte aus Gold wurden in einem zweiten Be-

dampfungsprozeß darüber gelegt. Diese Proben wiesen einen ideal hohen Meßwiderstand auf und waren leicht zu installieren.

Abb. 9: Quarzglassträger mit Aufdampfschichten. Eine 10 µm Niobschicht wird von einer 1000 Å Palladiumschicht konserviert. Potentialabgriffe zur Widerstandsmessung sind darüber gedampft.

Die gleiche Methode auf Eisen-Titan angewandt, erbrachte unerwartete Schwierigkeiten. Der Eisen-Titan-Dampf erwies sich als reaktiv mit dem Quarzträger und löste von diesem dünne Schichten Glas ab. Die Schicht war außerdem nicht stöchiometrisch und nicht zusammenhängend. Es wurde daher entschieden, dünne Scheiben aus Vollmaterial herauszupräparieren.

Die 50 g-Kugel, deren Herstellung in Kap. 2.1 beschrieben ist, hat einen max. Durchmesser von 25 mm. Es konnten somit 6 Scheiben von 0,6 mm Dicke mit der Funkenerosionssäge herausgeschnitten werden (Drahtelektrode 0,25 mm), ohne daß der Durchmesser unter 20 mm sank. Die Scheiben wurden danach beidseitig bis zu einer Restdicke von 400 µm planerodiert. Weiteres Abtragen mit der Funkenerosionsmaschine mußte unterbleiben, da die starken lokalen Erhitzungen zu Rissen führten.

Ein weiteres Abdünnen wurde durch vorsichtiges Abätzen in einer Mischung von HF , HNO_3 und H_2O erreicht. Die Konzentration wurde der Restdicke angepaßt, d.h. je dünner die Scheibe wurde, desto schwächer war die verwendete Lösung. Mit diesem Verfahren konnten

Scheiben bis auf 30 μm ohne Zerstörung abgedünnt werden, erst danach traten an den Korngrenzen Löcher auf. Im allgemeinen konnte die Planparallelität nicht aufrecht gehalten werden. Die Proben waren meist in der Mitte um 10 - 20 % dünner. Zur Messung wurden aus Stabilitätsgründen Proben mit Dicken zwischen 50 und 100 μm verwendet.

Wie in Kap. 5 ausgeführt ist, mußte die Oberfläche für Wasserstoff permeabel gemacht werden. Zu diesem Zweck wurden die Scheiben in einer UHV-Apparatur durch Ionenbeschuß gereinigt und sofort danach mit 500 $\text{\AA}$ Pd bedampft.

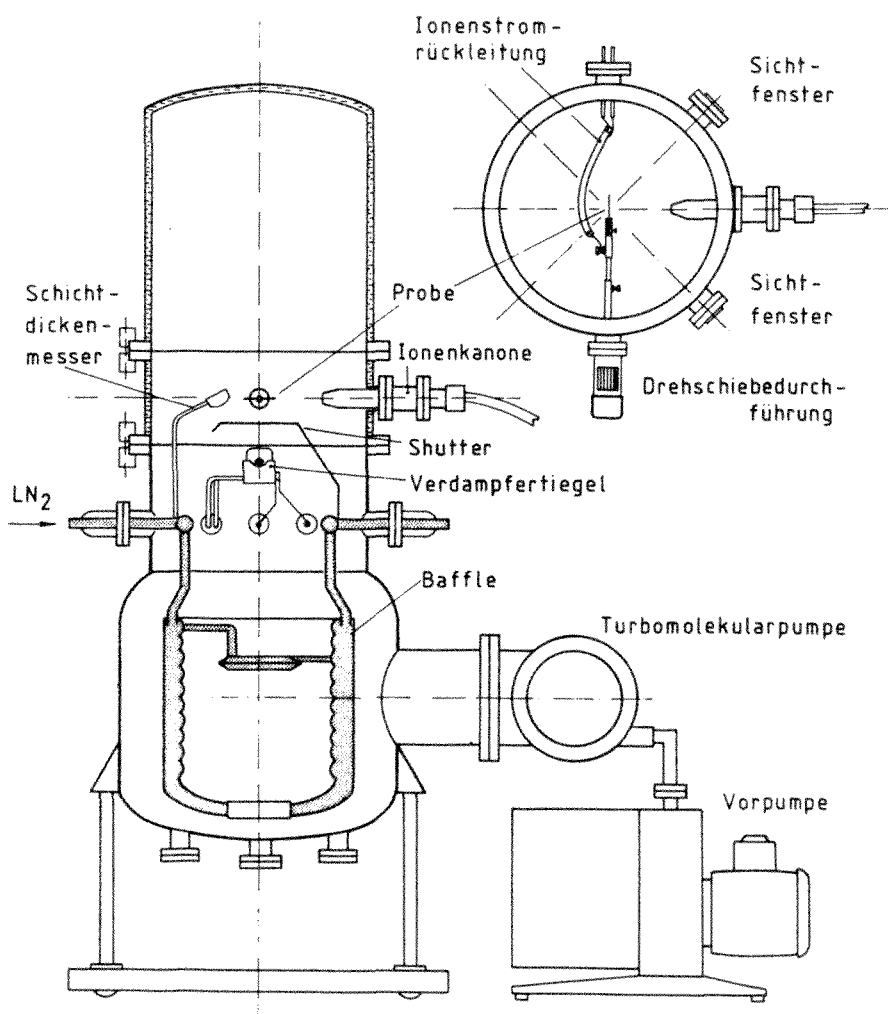


Abb. 10: Verwendete UHV-Anlage zum Säuberungssputtern und zur Herstellung der Palladiumaufdampfschichten. Zur Verdeutlichung der Anordnung ist der Zwischenring in einer Draufsicht eingezeichnet.

Abb. 10 zeigt die verwendete UHV-Anlage. Der Pumpenteil besteht aus einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TPU 500, Saugvermögen 500 l/s) mit vorgeschalteter zweistufiger Drehschieberpumpe (Balzers, Duo O30 A, Saugvermögen 30 m³/h). Zusammen mit einer verbesserten Konstruktion des LN₂-Baffles im Pumpenbasisteil erreicht man in kurzer Zeit einen Enddruck $<10^{-9}$ mbar.

Die Sputterkanone (Varian, Mod. 981-2043) ist im Zwischenring montiert. Abb. 10 zeigt die Draufsicht der Anordnung. Frontal zur Kanone im Abstand von 10 cm ist die Probe an einem elektrisch isolierten Halter montiert. Eine Drehschiebedurchführung (Leybold, Manipulator) ermöglicht das Ausrichten auf Strahlmaximum in horizontaler Richtung und das Drehen um 90 bzw. 270° zur Bedampfung. Die Kanone hat eine Strahlenergie von 0 - 3 keV und eine Strahlstromdichte von 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 5 cm Abstand. Gesputtert wird mit nachgereinigtem Argon (Reinheit: besser 99,9997). Durch Verlängern des Arbeitsabstandes um 5 cm wurde der Strahldurchmesser auf ca. 5 mm vergrößert. Die automatische Scaneinrichtung überdeckt bei dieser Anordnung eine Fläche von mehr als 4 cm², d.h. die Scheiben wurden gleichmäßig vom Strahl überstrichen. Die Abtragrate liegt bei dieser Betriebsart bei etwa 4 Å/Min.

Zum Bedampfen mit Pd (Fe, Ni) wurde eine Elektronenstrahl-Verdampfer-Anlage (Varian, Mod. 980-0001, Ein-Tiegel, 2 kW) benutzt. Die Messung der Aufdampftrate erfolgte mit einem Quarzresonanzschichtdickenmesser (Sloan, Mod. OMNI IIa).

Zur Herstellung einer beidseitigen 500 Å Pd-Beschichtung wurde der Rezipient zuerst durch Ausheizen auf einen Ausgangsdruck $4 \cdot 10^{-10}$ mbar gebracht. Gesputtert wurde bei einem Argondruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar (bei laufender Pumpe) und der vollen Leistung von 3 keV. Die Sputterdauer lag bei 5 h. Die abgetragene Schicht von ca. 1200 Å war damit größer als die gemessene Verunreinigungsschicht (s. Kap. 5.2.1.).

Bei noch laufender Kanone wurde der Argondruck reduziert und die Verdampferanlage in Betrieb gesetzt. Nach einem kurzen Ausgasen der Schmelze wurde der vorgesetzte Shutter entfernt und die Probe um 90° in den Pd-Dampf gedreht. Die Behandlung der Rückseite erfolgte danach in gleicher Weise.

Nach diesem Verfahren beschichtete als auch unbeschichtete Scheiben wurden funkenerosiv in 2 mm breite Streifen zerschnitten. Pro Scheibe konnten somit 6 Meßproben mit einer mittleren Länge von 20 mm gewonnen werden.

Eine Kontaktierung durch Klemm- bzw. Preßkontakte wurde nicht gewählt, da die Proben sehr spröde waren. Außerdem war eine Aufweitung des Volumens bei Beladung zu erwarten. Aus diesem Grunde wurden 4 Pt-Drähte^{*)} mit einem Durchmesser von 0,075 mm mittels einer Punktschweißmaschine (Hughes, Mod. MCW 550, Spannung = 600 mV, $t = 200$ ms) angebracht (Länge: ca. 20 mm).

2.5. Charakterisierung

Während des Herstellungsprozesses wurde die Beschaffenheit der Legierung mit verschiedenen Mitteln überprüft. Die Stöchiometrie wurde auf 0,5 % bestätigt durch naßchemische Analysen und Widerstandsmessungen. Metallographische Schliffbilder, REM- und EDAX-Analysen sowie Mößbauerspektroskopie- und TEM-Untersuchungen wurden zur Fremdphasenbestimmung herangezogen. Dabei ergab sich, daß die Proben im wesentlichen als rein bezeichnet werden konnten. In geringen Mengen findet man als Fremdphasen das ternäre Oxid $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ /28/. Es scheidet sich in Form runder Teilchen aus. Abb. 11 zeigt eine lichtoptische Aufnahme dieser Phase. Gelegentlich finden sich auch Ausscheidungen von Fe_2Ti , die beim Abkühlen der Schmelze während der peritektischen Reaktion

^{*)} Johnson Matthey Chemicals, Puratron

$\text{Fe}_2\text{Ti} + \text{L} \longrightarrow \text{FeTi}$ eingefroren wurden.

Auf die Analyse der Oberfläche wird in Kap. 5.2.1. näher eingegangen.

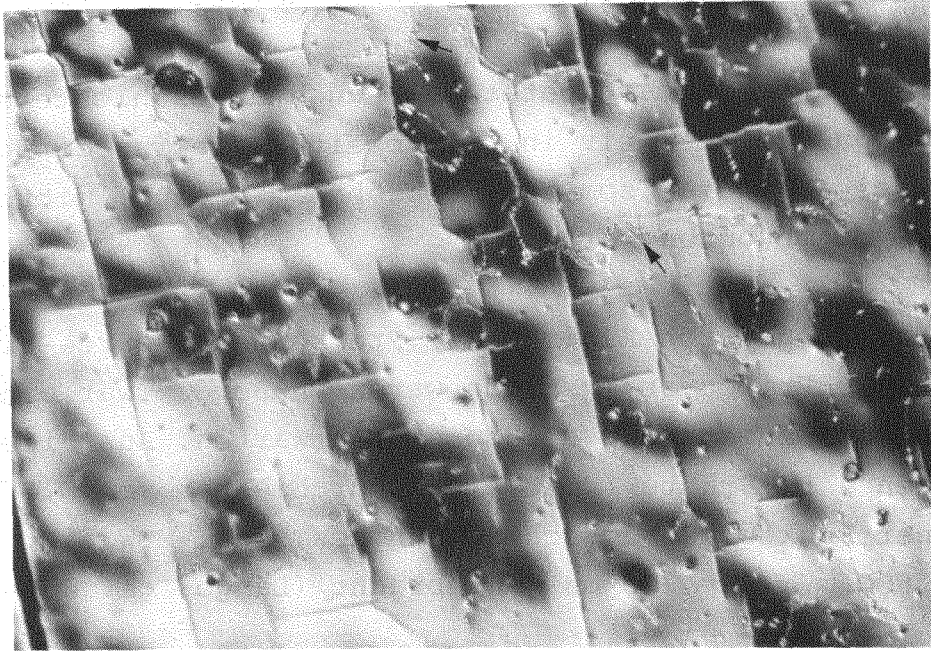


Abb. 11: Lichtoptische Aufnahme (Interferenzkontrast) der verwendeten $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Legierung, in 200-facher Vergrößerung nach dem Elektropolieren. Pfeile: kleine, runde Teilchen von $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$, die sich in Kolonien ansammeln und eine netzartige Struktur bilden. Die nadelartigen Gebilde bestehen aus einer zweiten, nicht näher bekannten oxidischen Fremdphase.

3. Aufbau der Meßapparatur und Meßmethode

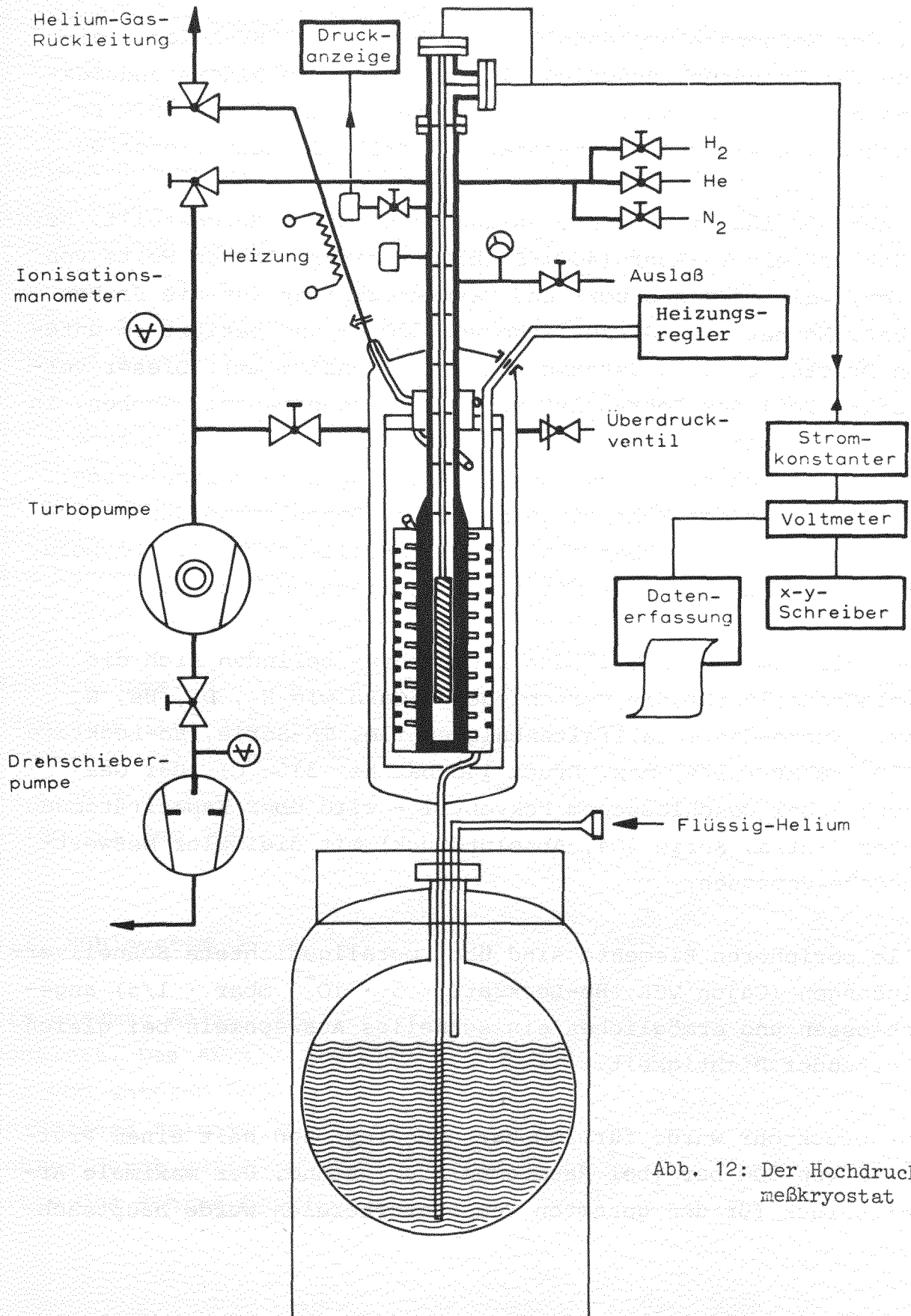


Abb. 12: Der Hochdruckmeßkryostat

3.1. Hochdruckteil und Vakuumsystem

Bei der Meßapparatur handelt es sich um eine UHV-Anlage, die auch für Hochdruck ausgelegt ist und außerdem Widerstandsmessungen bei hohen und tiefen Temperaturen ermöglicht. Die Bezeichnung UHV-Hochdruckkryostat ist dafür am zutreffendsten.

In Abb. 12 ist die gesamte Anlage prinzipiell dargestellt. Kernstück ist ein VA-Rohr (4301-Stahl) mit einer lichten Weite von 24 mm, welches als Druck- und Vakuumrezipient für die Proben dient. Es hat eine Gesamtlänge von 520 mm und besitzt im unteren Drittel eine Wandstärke von 6 mm (sonst 4 mm). Dieser verstärkte Teil des Rohres ist mit einem Kupfermantel umgeben, in dem sich Kühlkanäle und Heizwicklungen befinden. Das untere Ende ist durch eine eingeschweißte Bodenplatte verschlossen. Oben schließt das Rohr mit einem NW 35-Doppelschneidenflansch (Cajon) ab und ist über ein UHV-Ganzmetall-Eckventil (Leybold, NW 30, Leitwert 26 l/s) mit der Pumpanlage verbunden.

Ebenfalls am oberen Teil des Druckrohres befinden sich die Einlaßventile für die verschiedenen Gase wie H_2 , D_2 , He, N_2 usw. (Nupro-Ganzmetallfaltenbalgventile, TN-Serie, He-Leckrate $< 10^{-9}$ mbar $\cdot$ l/s, max. Druck 140 bar bei 315 °C). Der Gasdruck - bei geschlossenem Eckventil - wird über Kapazitätsmanometer (Setra, Serie 204, Absolutdruck) mit digitaler Meßwertausgabe gemessen.

Alle peripheren Elemente sind über metallgedichtete Schnellverbindungen (Cajon VCR, He-Leckrate $< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar $\cdot$ l/s) angeschlossen und ermöglichen ein schnelles Auswechseln bei gleichbleibender Dichtigkeit.

Das Druckrohr wurde für 200 bar ausgelegt und hält einem Prüfdruck von 300 bar (bei Raumtemperatur) stand. Der maximale Arbeitsdruck für den gesamten Temperaturbereich wurde hauptsäch-

lich wegen der kritischen Belastbarkeit des Eckventils auf 160 bar festgelegt.

Der Pumpstand besteht aus einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TPU 100, Saugvermögen 110 l/s) und einer Drehschieberpumpe (Alcatel Typ 2012A, Saugvermögen 12 m³/h) als Vorpumpe. Die Turbopumpe ist unmittelbar neben dem Druckrohr über ein Reduzierstück an das Eckventil montiert. Somit wird ein optimales effektives Saugvermögen am Eckventil erreicht. Auf einem Bypass von Vorpumpe zum Rezipient wurde verzichtet, Vorpumpe und Turbopumpe laufen gleichzeitig an. Das Gas aus dem Druckbehälter wird i. allg. bis auf 1 atm abgelassen und dann durch die Turbopumpe abgesaugt.

Der Kühlwasserkreislauf der Turbopumpe wird von einem thermischen Wasserwächter (Pfeiffer, TCW 001) kontrolliert. Bei Phasenausfall wird die drehstrombetriebene Vorpumpe zusammen mit der Turbopumpe automatisch abgeschaltet. In diesem Fall wird die Turbopumpe durch eine Flutautomatik an der Vorvakuumseite mit trockenem Stickstoff belüftet.

Die Druckmessung erfolgt im Vorvakuumbereich mit einer Pirani-Meßzelle (Balzers), das Hochvakuum wird mit einem Ionisationsmanometer (Ultek) gemessen. Der Enddruck der Anlage liegt im ausgeheizten Zustand unter 10^{-10} mbar, gemessen auf der Pumpenseite vor dem Eckventil.

3.2. Kühlsystem und Heizkreis

Die gesamte Anlage ist direkt auf einem Flüssig-Helium-Behälter montiert. Das Kühlmittel Helium strömt durch eine Kapillare, die vom unteren Ende des Kryostaten bis zum Boden des inneren He-Gefäßes reicht. Es umströmt das untere Drittel des Druckrohres durch gefräste Kanäle des Kupfermantels. Etwa in der Mitte des Rohres befindet sich ein Wärmeabfang mit angeschweißtem

Strahlungsschild, der von dem abströmenden He vorgekühlt wird. Danach verläßt das He-Gas den Behälter und wird in die Rückleitung eingespeist. Damit das Rückleitungssystem nicht einfriert (Ventile, Kupplungen usw.), wird es in einer Heizstrecke auf annähernd Raumtemperatur aufgeheizt.

Ein Drosselventil am Ende der Leitung steuert die Durchflußmenge und damit die Temperatur im Kryostaten. Bei voller Durchströmrate erreicht man im Inneren des Druckrohres am Probenort eine Temperatur von 10 K. Das Einsetzen des Heliumstromes wird durch Abkoppeln der Heliumrückleitung von der Basiskanne und dem daraus resultierenden Druckanstieg eingeleitet. Zusätzlich kann He-Gas aus einer Druckflasche ins Innere der Basiskanne gegeben werden, um eine sofortige hohe Durchflußrate zu ermöglichen. Den Heliumstand zeigt ein elektrisches Pegelmeßgerät an.

Die unteren zwei Drittel des Druckrohres sind zusammen mit der Kapillare zwecks Kälte- und Wärmeisolierung von einem Vakuumbehälter umgeben. Ein Bypass zur Turbopumpe ermöglicht dauerndes Evakuieren. Der Mantel besitzt darüberhinaus ein Überdruckventil, falls es zu Einströmungen aus Lecks im Druckrohr kommen sollte. Die Kapillar-Mantelfläche des Hebers, die im flüssigen He steckt, stellt eine kleine Kryopumpe dar, die bei voller Kanne den Mantel allein evakuiert hält. Erst beim Absinken der Flüssigkeit muß mit dem Bypass zusätzlich gepumpt werden.

Zum Nachfüllen der Basiskanne wurde ein spezieller Heliumheber angefertigt. Er besteht aus zwei Teilen, wovon der eine dauernd im Kopfteil der Basiskanne verbleibt. Beim Überheben aus einer vollen Kanne wird der zweite Teil mit dem ersten verschraubt. Durch Widerstandsheizung wird Druck in der zweiten Kanne erzeugt.

Der das Druckrohr umgebende Kupfermantel enthält neben den Kühlkanälen eine doppelt ausgelegte Koaxialheizung. Die Heizleiter sind mit einem speziellen Hochtemperaturlot in den Kupferaus-

sparungen verlötet. Zur Temperaturmessung sind zwei Platinwiderstände (Pt 100) in Bohrungen des Kupfermantels mit einem Hochtemperaturkitt befestigt. Alle Zuleitungen sind über Koaxialleiter aus dem Vakuumbehälter herausgeführt und mit der Wandung gasdicht verlötet.

Die Heizung erfolgt über ein Temperaturkontrollgerät (Artronix, Modell 5301) mit PID-Regler und Leistungsstufe (100 Watt). Geregelt wird die Ofentemperatur. Die maximal erreichbare Temperatur liegt bei 800 K, sie wird begrenzt durch Konvektionsverluste im Inneren des Druckrohres bei Drücken $\gtrsim$ 30 bar.

3.3. Probenhalter

Abb. 13 zeigt den Probenhalter mit eingebauter Probe und zwei Temperaturfühlern. Er besteht aus sauerstofffreiem Kupfer, hat eine Länge von 120 mm und einen Durchmesser von 23 mm. In einer

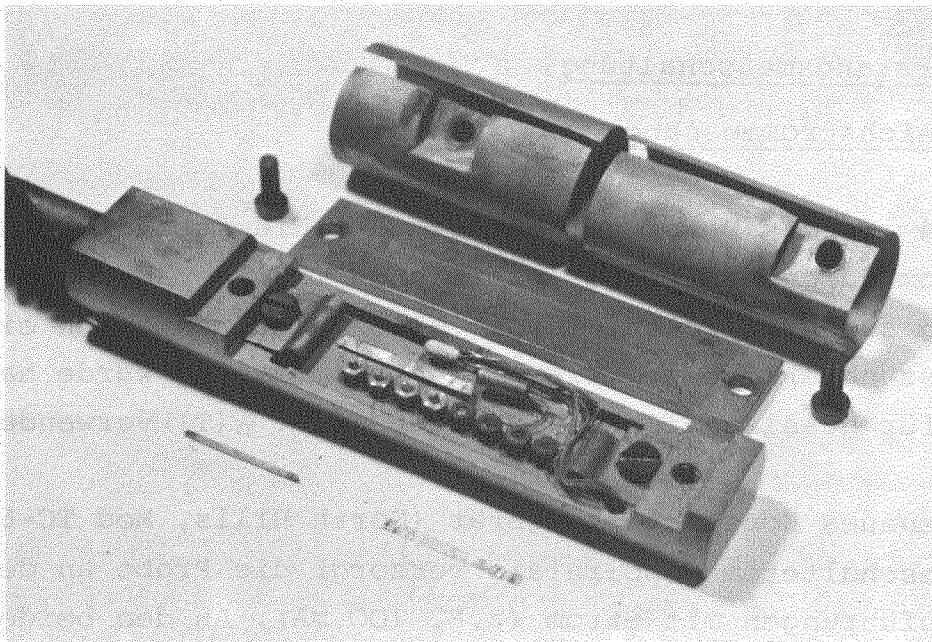


Abb. 13: Geöffneter Probenhalter mit eingebauter Probe und zwei Temperaturmeßfühlern.

Oben: die Abdeckplatte mit Kontaktblechen.

Unten: Zwei der verwendeten Proben mit den 4 Platinzuführungen.

gefrästen Aussparung liegt eine Keramikplatte (16 mm x 57 mm x 2 mm) mit 8 elektrisch isolierten Stützpunkten. Hier werden einerseits die Proben und Temperaturfühler montiert, andererseits gehen von hier aus die glasfaserisolierten elektrischen Zuleitungen aus.

Eine kupferne Abdeckplatte verschließt den Probenraum, so daß eine allseitige Umhüllung aus Kupfer vorliegt. Zur besseren Wärmeankopplung bei Vakuumbetrieb wird der 1-mm-Spalt zwischen Probenhalter und Druckrohr mit federnden Kupfer-Beryllium-Bleichen ausgefüllt, die mit dem Halter verschraubt sind.

Ein dünnwandiges VA-Distanz-Rohr (10 mm x 0,2 mm) mit 7 Konvektionsblechen verbindet den Kupferblock mit dem Kopfteil des Halters. Er besteht aus einem T-Stück (NW 35) in dem - auf zwei Blindflansche verteilt - 20 Hochdruckstromdurchführungen eingeschweißt sind. Die Kupferleitungen sind mittels VA-Schraubklemmen mit den Kupferstiften der Stromdurchführungen verschraubt.

3.4. Widerstandsmeßschaltung

3.4.1. Gleichstrommessung

In Abb. 14 ist das Prinzipschaltbild der Widerstandsmessung für Gleichstrom dargestellt. Um auftretende Thermospannungen von vornherein auszuschließen, werden alle Meßgrößen durch eine Vierpolmessung ermittelt. Die Gleichstrommessung wurde hauptsächlich für quasistationären Betrieb (z.B. $\rho(T)$) verwendet.

Ein hochgenaues Konstantstromgerät (North Hills, Mod TC-602 CR) mit nachgeschaltetem Umpolrelais versorgt die Probe an den äußeren Zuführungen mit Strom (z.B. 100 mA). An den beiden inneren Zuleitungen wird eine Potentialdifferenz abgegriffen, die über diverse Verbindungsstellen und über einen thermokraftfreien Drehschalter einem hochohmigen Digitalvoltmeter (Dana, Mod. 5703, 0,1 μ V-Auflösung, 100 MegOhm Eingangswiderstand)

zugeführt wird.
Durch jeweils
eine Plus- und
Minusmessung
und Subtraktion
der Meßwerte,
fallen alle
störenden Ther-
mospannungen
und Nullpunkt-
abweichungen
heraus.

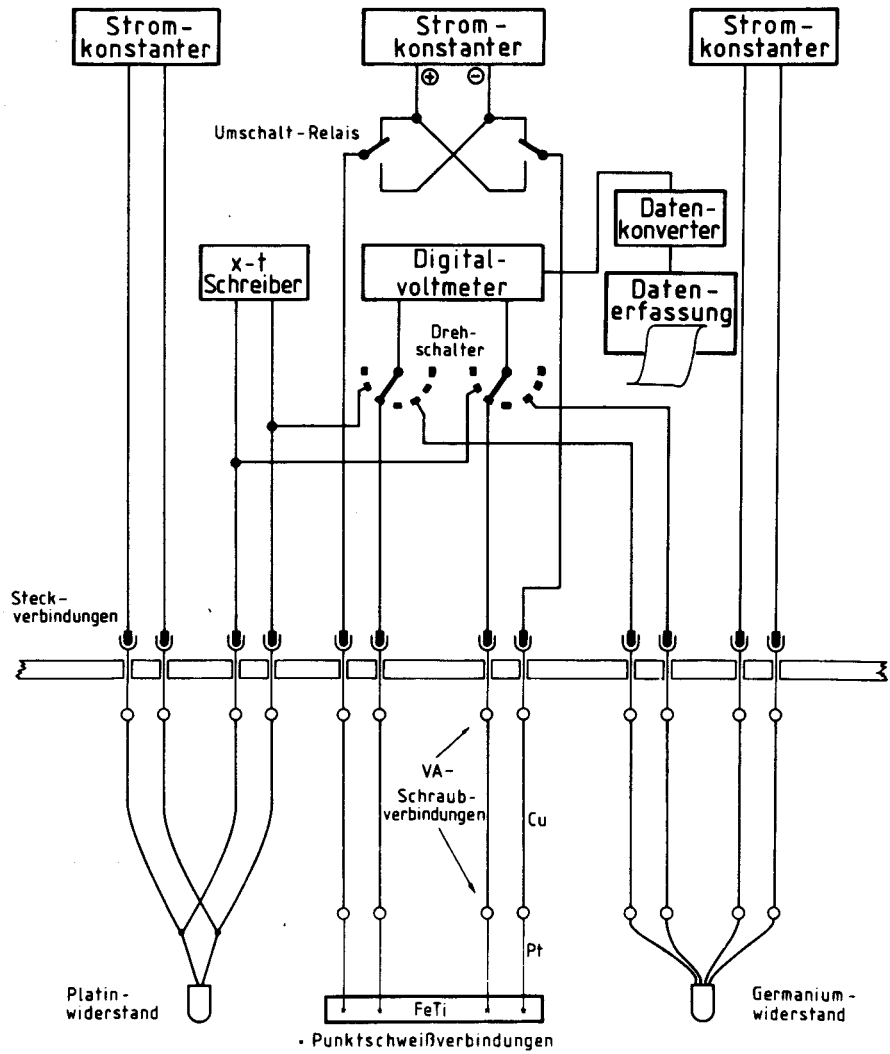


Abb. 14: Vierpunktwidestands-Meßschaltung für Gleichstrombetrieb mit Temperaturerfassung.

$$+ U_{\text{Sign}}^+ = + R \cdot I + U_{\text{Thermosp.}} + U_{\text{Nullp.}}$$

$$-(-U_{\text{Sign}}^- = - R \cdot I + U_{\text{Thermosp.}} + U_{\text{Nullp.}})$$

$$+ U_{\text{Sign}}^+ - (-U_{\text{Sign}}^-) = 2 R \cdot I \quad (3.1)$$

$$R = \frac{U_{\text{Sign}}^+ - (-U_{\text{Sign}}^-)}{2 I} = \frac{|U_{\text{Sign}}^+| + |-U_{\text{Sign}}^-|}{2 I}$$

In gleicher Weise werden die Gleichspannungswerte für den Hochtemperaturfühler (Pt 100, Heraeus, GS 0330, I_{Pt} z.B. 10 μA) und den Tieftemperaturfühler (Germanium, Lake shore, GR-200A-1000, I_{Ge} z.B. 100 μA) ermittelt. Die jeweiligen Meßwerte liegen am Ausgang des Voltmeters in digitaler Form vor und werden über einen Datenkonverter (Dacon) seriell auf einen Drucker (Teletype) mit Lochstreifenstanzer ausgegeben.

Ein vollständiger Datensatz zur punktweisen Ermittlung von $\rho(T)$ lautet für ein Meßwertepaar (z.B. für Pt-Fühler):

$$-U_{Pt} \rightarrow +U_{Pt} \rightarrow +U_{Probe} \rightarrow -U_{Probe} \rightarrow -U_{Probe} \rightarrow +U_{Probe} \rightarrow +U_{Pt} \rightarrow -U_{Pt}$$

Unter der Voraussetzung einer gleichmäßigen Abkühlrate und der Annahme eines - für die betrachtete Meßzeit - linearen Zusammenhanges von ρ und T kann trotz serieller Meßwerterfassung eine Koinzidenz erreicht werden. In Abb. 15 ist dieser Zusammenhang

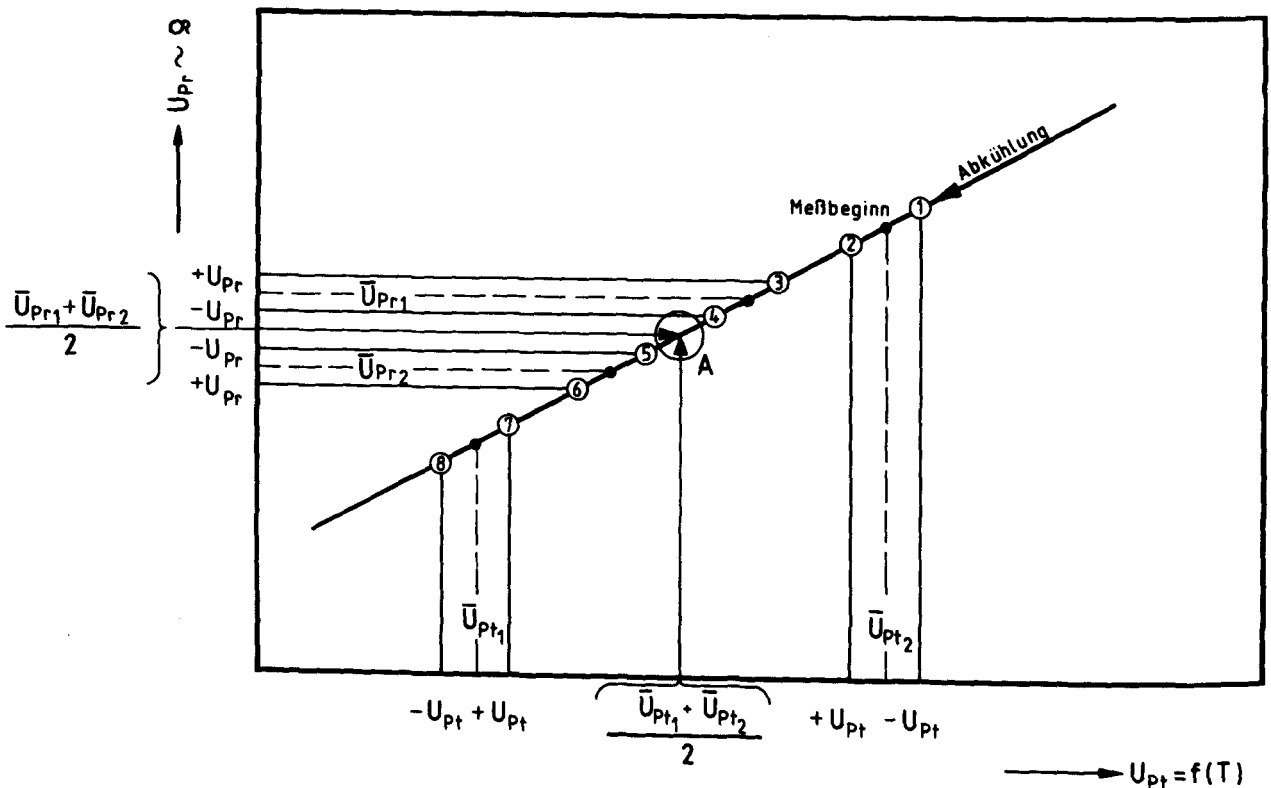


Abb. 15: Veranschaulichung des Meßvorgangs bei Gleichstrombetrieb. Um den Punkt A erfolgen symmetrisch Temperatur- und Widerstandsmessungen. Durch Mittelwertbildung fallen die rechnerischen Werte zeitlich zusammen.

dargestellt. Durch zweimalige Mittelwertbildung der absoluten Beträge jeweils beider Meßgrößen, erhält man ein Wertepaar welches zeitlich zusammenfällt.

Die Berechnung des spezifischen Widerstandes erfolgt über die Beziehung:

$$\rho = G \cdot \frac{U}{I} \quad (3.2)$$

Wobei G der Geometriefaktor der Probe ist. Für die Bestimmung der Temperatur wurde die Pt-Widerstands-Temperaturcharakteristik durch ein Polynom 4. Grades angenähert:

$$R(T) = R_0 (1 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \delta T^4) \quad (3.3)$$

mit den Koeffizienten:

$$\begin{aligned} \alpha &= + 3,9091 \cdot 10^{-3} \\ \beta &= - 5,9900 \cdot 10^{-7} \\ \gamma &= + 8,0000 \cdot 10^{-11} \\ \delta &= - 8,4715 \cdot 10^{-14} \\ R_0 &= 100 \end{aligned}$$

Unterhalb von 50 K wurde ein Germaniumwiderstand eingesetzt. Seine Charakteristik wird durch einen doppelt logarithmischen Zusammenhang beschrieben, mit dem Approximationspolynom:

$$\lg T = \sum_{i=1}^n a_i (\lg R_i)^i \quad (3.4)$$

Für eine Genauigkeit von 0,5 Grad ist der erste Summand ausreichend. Es ergibt sich der Ausdruck:

$$T = R^a \cdot b \quad (3.5)$$

Für den Typ GR-200A-1000 lauten die Parameter: $a = -0,59024$,
 $b = 242,688$.

3.4.2. Wechselstrommessung

Für dynamische Messungen - wie der Verfolgung von Absorptionsvorgängen - ist die Meßwerthäufigkeit der Gleichstrommethode zu gering. Es wurde deshalb zusätzlich eine Wechselstrommessung mit phasenempfindlicher Lock-in-Technik verwendet. Abb. 16 zeigt das Prinzipschaltbild.

Ein Oszillator (General Radio, Mod. 1311-A) übernimmt die Stromversorgung der Probe ($I = 40 \text{ mA}$, $\nu = 120 \text{ Hz}$). Die an der Probe

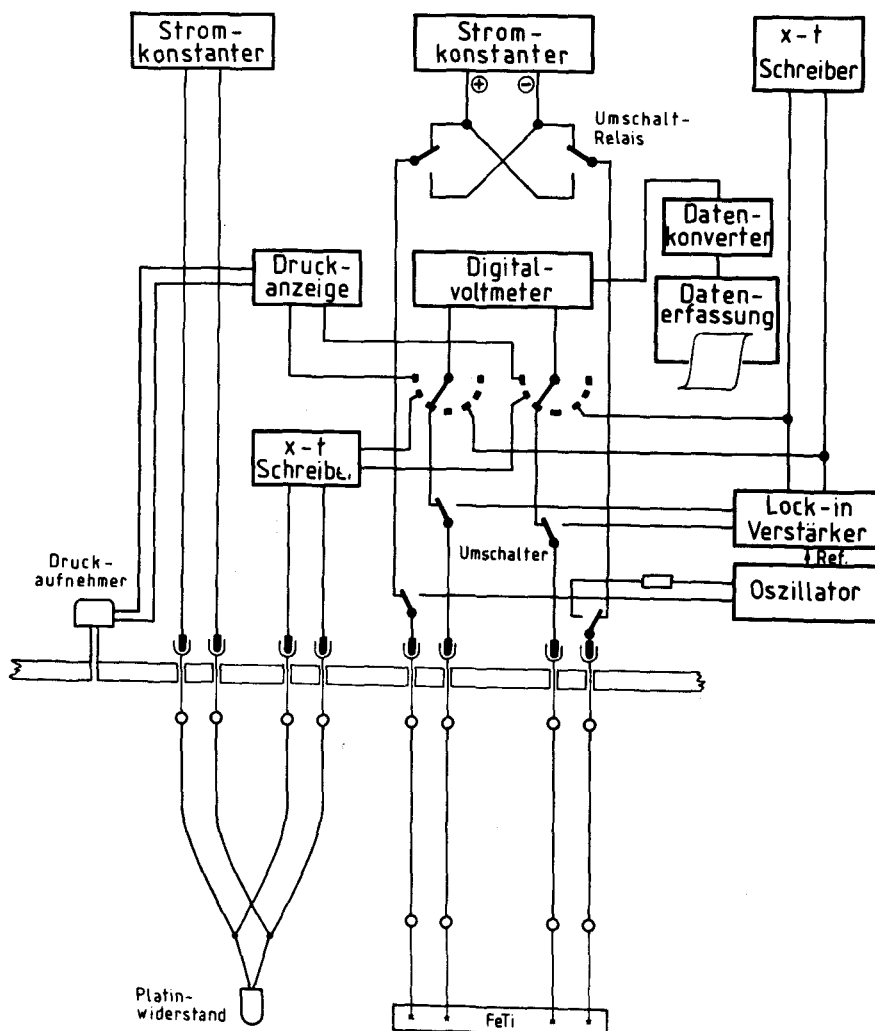
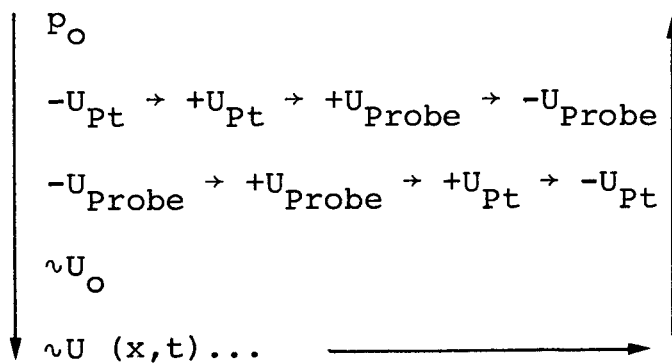


Abb. 16: Meßschaltung für Gleichstrom- und Wechselstrombetrieb mit Temperatur- und Druckerfassung.

abfallende Wechselspannung wird vom Lock-in (PAR, Mod. HR8) in ein proportionales Gleichspannungssignal umgewandelt. Diese Werte werden wiederum digital auf Lochstreifen erfaßt und dienen zur Berechnung der Diffusionsvorgänge. Gleichzeitig wird das Signal auf einen x-t-Schreiber (Hewlett & Packard, Mod. 700.4B) gegeben. Da die Diffusionsvorgänge zeitlich sehr unterschiedlich ausfallen, wurde ein automatischer Meßwerttimer installiert, mit dem die Meßhäufigkeit von 3 bis auf alle 60 Sekunden einstellbar war. Langzeitschwankungen der Verstärkungsfaktoren werden aufgefangen, indem vor und nach jeder Be- und Entladung der Widerstand absolut mit der Gleichstrommethode bestimmt wird.

Die Datenfolge für ein typisches Absorptionsexperiment lautet:



3.5. Beladungs- und Analysenapparatur

Für die Präparation der verschiedensten Hydridproben (Pulver für Neutronenmessung, Einkristall für Gitterparametermessung, usw.) ist dem Hochdruckkryostaten eine kleine Beladungsapparatur angegliedert. Abb. 17 zeigt die Zusatzeinrichtung, die seitlich am Pumpenteil montiert ist.

Der Probenhalter aus Edelstahl kann über das Ventil V_1 (Faltenbalgventil, Nupro SS-10-BG) evakuiert werden. Der Begasungsdruck wird über das Dosierventil (Whitey SS 22 RS4) eingelassen.

Der Gasdruck wird über einen Kapazitätsdruckaufnehmer (Setra, Mod. 204 EA) gemessen und digital angezeigt. Zur Beheizung dient ein Ofen (Heraeus, Mod. BR 1.8/10), der mittels Ni/CrNi-Thermoelement über einen Thyristor-Regler gespeist wird.

Die Beladungsapparatur ist vollständig aus Komponenten mit metallgedichteten Schraubverbindungen (Cajon VCR) aufgebaut. Somit bleibt die Anlage variabel und es ist z.B. möglich, verschiedene Probengefäße, zusätzliche Filter, Meßvolumen usw. zu installieren.

Zur Wasserstoffanalyse der benutzten Proben wurde eine

Heißeextraktionsanlage verwendet. Abb. 18 zeigt den Aufbau dieser Anlage. Nähere Einzelheiten sind in /31/ zu finden.

Die Konzentration wird anhand des gesamten Druckanstiegs nach der Beziehung

$$x_{H_2/D_2} = \frac{2 \cdot V \cdot A \cdot \Delta p}{R \cdot m \cdot T} \quad (3.6)$$

bestimmt. Dabei muß das Sammelvolumen V , die Temperatur T des darin befindlichen Gases und die Probenmasse m bekannt sein. A ist die relative Atommasse der Substanz.

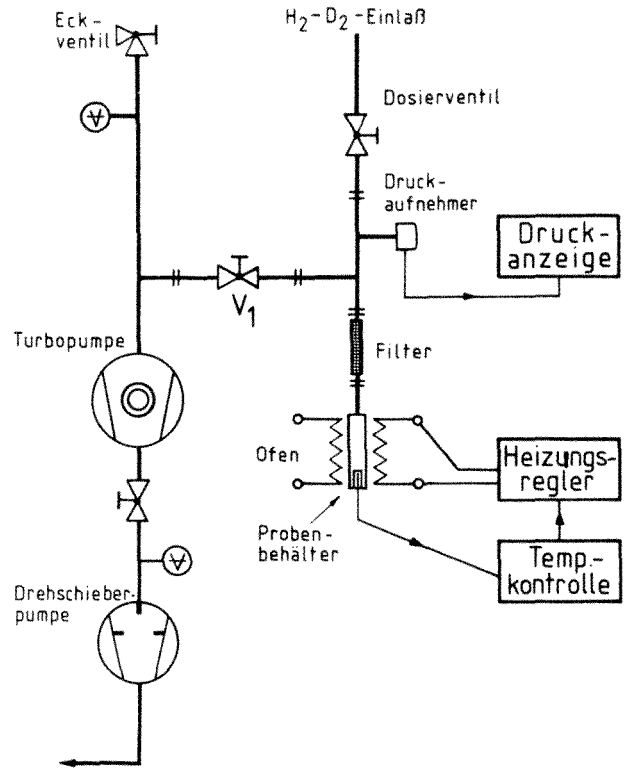


Abb. 17: Apparatur zur Wasserstoffbeladung von Metallen aus der Gasphase. Ventil 1 trennt den Vakuumteil vom Hochdruckteil.

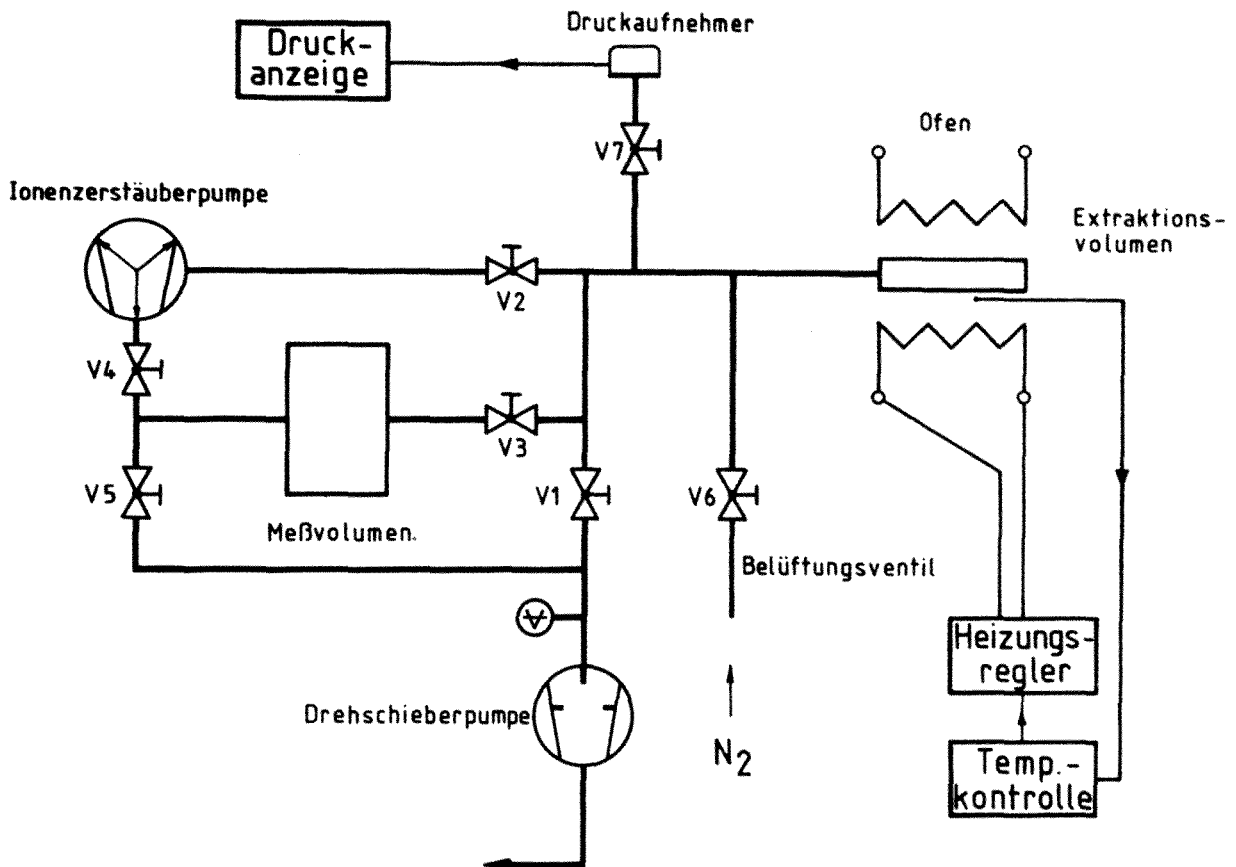


Abb. 18: Wasserstoffanalysenapparatur.

Das im Extraktionsvolumen anfallende Gas wird portionsweise im Meßvolumen gesammelt und die Menge über den Druck bei Raumtemperatur bestimmt.

Hat man eine Waage mit einer Auflösung von $10 \mu\text{g}$ zur Verfügung, so kann man von Proben ab 50 mg auch gravimetrisch die Wasserstoffkonzentration mit einer Genauigkeit von 1% absolut bestimmen:

$$x_H = \frac{\Delta m}{m_O} \cdot A \quad x_D = \frac{\Delta m}{2m_O} \cdot A \quad (3.7)$$

4. Elektrische Transporteigenschaften

4.1. Der elektrische Widerstand

Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes würde im metallischen Idealkristall der elektrische Strom unbegrenzt anwachsen, da keine Streuung der Elektronenwellen im streng periodischen Gitter vorkommt. Der tatsächlich vorhandene elektrische Widerstand ist auf die Streuung der Elektronenwellen an den Abweichungen des periodischen Potentialverlaufs zurückzuführen. Dies führt zu Impulsänderungen und im allgemeinen zu Energieverlust der Leitungselektronen. Die gestreuten Elektronen gelangen dabei im Mittel in diejenigen Zustände zurück, aus denen sie durch das elektrische Feld angehoben wurden. Bei konstantem elektrischen Feld stellt sich ein stationärer Zustand ein, der eine konstante Stromdichte zur Folge hat.

Der stationäre Zustand wird durch eine mittlere freie Weglänge λ der Elektronen in Verbindung mit ihrer Geschwindigkeit charakterisiert. Für kubisch kristallisierende Metalle liefert ein Ansatz mit Hilfe der Boltzmanngleichung /33/ für den elektrischen Widerstand ρ unter Berücksichtigung der Additivität der Streuquerschnitte

$$\frac{1}{\lambda} = \sum \frac{1}{\lambda_i} \quad (4.1)$$

die Beziehung:

$$\rho = \frac{12 \pi \hbar}{e^2} \frac{1}{\int \lambda dS_F} \quad (4.2)$$

Dabei bedeutet dS_F einen differentiellen Teil der Fermi-Fläche und e die Elementarladung. Die Berechnung des elektrischen Widerstandes ist damit auf die Berechnung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen auf der Fermifläche zurückgeführt. Das bedeutet, daß die Leitfähigkeit nur von den Eigen-

schaften der Elektronen bei der Fermi-Energie und nicht von der Gesamtzahl der Elektronen im Metall abhängt. Die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle wird danach nur von den wenigen Elektronen an der Spitze der Fermiverteilung bewirkt, während die übrige Gesamtheit der freien Elektronen als langsam driftend angenommen wird. Im speziellen hängt die elektrische Leitfähigkeit davon ab wie groß die Zustandsdichte an der Fermikante ist und wieviel davon durch Streuprozesse besetzt werden können.

Für das vorliegende Problem kleiner Wasserstoffkonzentration in $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ müssen folgende Störungen berücksichtigt werden:

- physikalische Kristallbaufehler: Leerstellen, Versetzungen, Stapelfehler, Zwischengitteratome
- Unordnung bzgl. der Besetzung der Eisen- und Titan-Untergitter
- Abweichungen von der Stöchiometrie, daraus resultiert:
 - 1) Coulomb Streuung
 - 2) Streuung an magnetischen Eisen-Clustern
- chemische Verunreinigungen substitutioneller wie interstitieller Art (Wasserstoff)
- innere Oberflächen: Korngrenzen, innere Oxidation
- äußere Oberflächen: size-Effekt
- vorhandene Leitungselektronen: Elektron-Elektron-Streuung
- Phononen
- Fluktuation der Rumpfelektronen.

Jede dieser Störungen würde für sich betrachtet - wegen der erwähnten Additivität der Streuquerschnitte - eine Widerstandserhöhung $\Delta\rho_i$ bewirken. Im allgemeinen gilt mit ausreichender Genauigkeit die Matthiessen-Regel. Sie besagt, daß die gesamte Widerstandsänderung gleich der Summe der Einzelbeiträge ist:

$$\Delta\rho = \sum \Delta\rho_i \quad (4.3)$$

Die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Streuprozesse sind sehr verschieden. Bei einfachen Metallen hoher Reinheit dominiert der Temperaturbeitrag des Phononwiderstands. Sein Wert bei Raumtemperatur kann deshalb als Normierungsgröße für den Einfluß von chemischen und strukturellen Gitterstörungen auf den Restwiderstand verwendet werden. Durch Bildung des Quotienten $R(300\text{ K})$ und $R(4,2\text{ K})$ fällt der Geometriefaktor heraus und man erhält eine empfindliche Maßzahl (Restwiderstandsverhältnis RWV) für die Reinheit und Ordnung eines Metalls.

$$\text{RWV} = \frac{R(300\text{ K})}{R(4,2\text{ K})} \quad (4.4)$$

Bei tiefen Temperaturen $\approx 10\text{ K}$ sind die Gitterschwingungen eingefroren, es zeigt sich der verbleibende Restwiderstand. Die Widerstand-Temperatur-Charakteristik weist einen horizontalen Kurvenast bis 0 K auf. Eine Abweichung von diesem Verhalten tritt beim Einbau von magnetischen Fremdatomen auf. In diesem Fall kommt eine spinabhängige s-d-Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Fremdionen und der Leitungselektronen hinzu, die ein Widerstandsminimum verursacht. Dieses Minimum, mit dem Anstieg des spezifischen Widerstands zu tiefsten Temperaturen hin, wird als Kondo-Effekt bezeichnet.

4.2. Meßergebnisse und Diskussion

4.2.1. Der spezifische Widerstand von $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$

An gegossenen $3\text{ mm } \phi$ -Stäben, deren Herstellung in Kap. 2.2. beschrieben ist, haben Beyß, Singh und Welter /26/ das Legierungssystem von Eisen-Titan über den gesamten Konzentrationsbereich durchgemessen. Abb. 19 zeigt die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an getemperten Proben ($0,8\text{ T}_m$, für 3 Stunden). Die Messungen wurden jeweils bei Raumtemperatur, bei 77 K und bei $4,2\text{ K}$ durchgeführt. Zusätzlich ist das Restwiderstandsverhältnis mit in das Diagramm eingezeichnet.

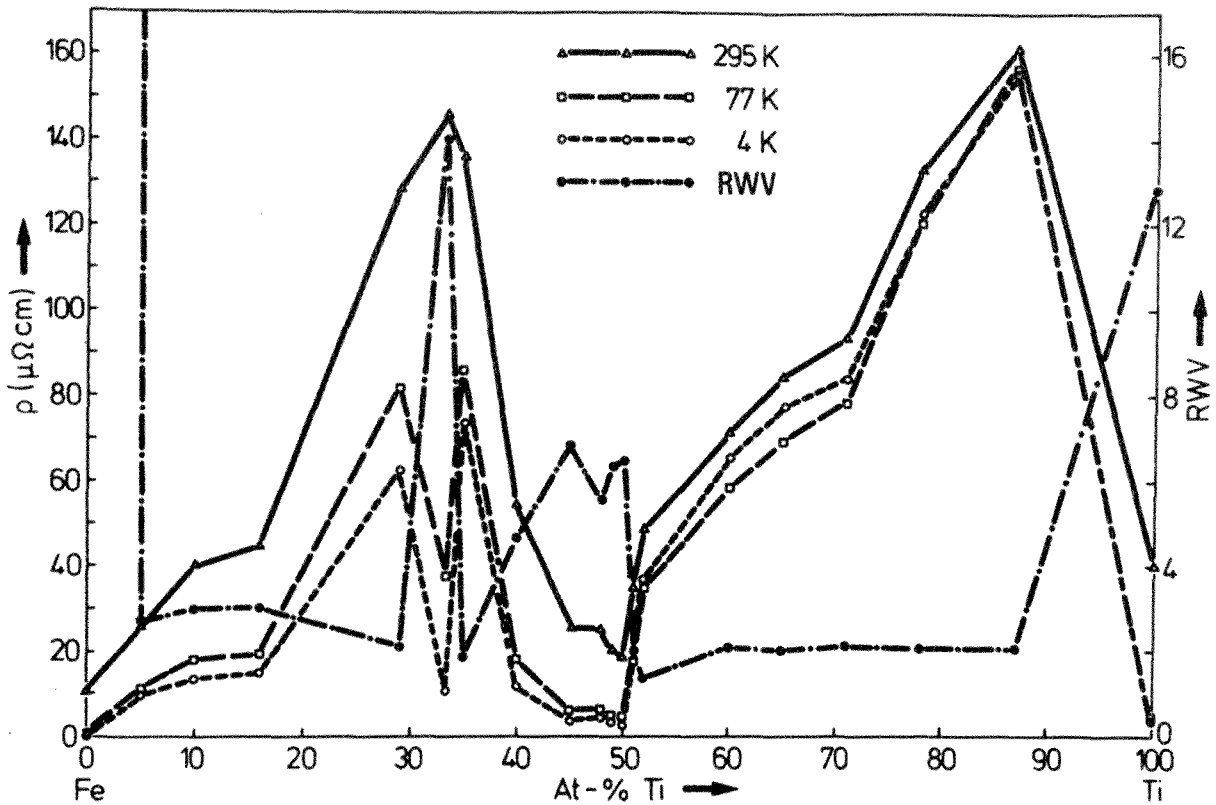


Abb. 19: Der spezifische Widerstand des Systems $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}$ bei drei verschiedenen Temperaturen. Mit Darstellung des Restwiderstandsverhältnisses.

Bemerkenswert ist die Inversion der Tieftemperaturwerte zwischen 50 und 80 At % Ti. Bis 55 At % wurde dieses Verhalten schon von Ikeda beschrieben /12/. Es handelt sich hier um Kondo-Minima, welche vermutlich durch lokalisierte magnetische Momente verursacht werden. Nach einem Vorschlag von Ikeda sitzt ein kleiner Anteil Eisenatome nicht auf regulären Gitterplätzen und bildet dadurch Eisencluster mit magnetischen Momenten.

Die intermetallische Phase $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ zeichnet sich durch ein starkes Absinken des Widerstandswertes aus. Das Minimum von $18,4 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur hatte die Probe mit der stöchiometrischen Zusammensetzung 50 : 50. Abweichungen zur titanreichen Seite haben innerhalb des Existenzbereiches der intermetallischen Phase eine starke Erhöhung des Widerstands zur

Folge. Es zeigt sich, daß die gewünschte Komposition $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ auch durch die Messung des spezifischen Widerstandes gut kontrolliert werden kann.

Das Minimum bei der zweiten intermetallischen Phase $\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}$ stellt eine Bestätigung der Messungen von /34/ dar.

4.2.2. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$

An einer speziellen Eichprobe aus $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ mit quadratischem Querschnitt von 1 mm^2 und planparallelen Seitenkanten wurde ein spezifischer Widerstand von $16,7 \mu\Omega\text{cm}$ bei 300 K ermittelt.

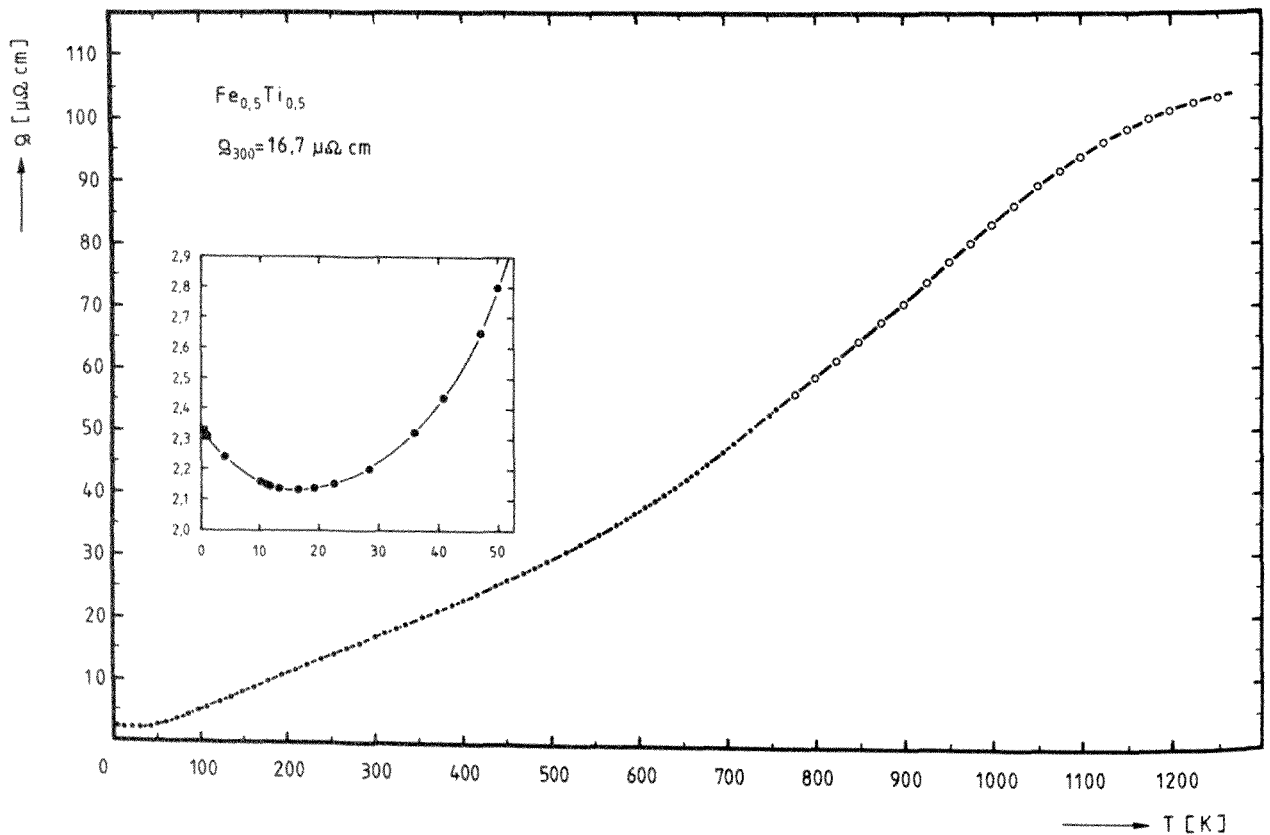


Abb. 20: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der intermetallischen Verbindung $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$, mit separater Darstellung des Kondo-Minimums bei 15 K.

Die Temperaturabhängigkeit von 0 K bis 1300 K zeigt Abb. 20. Der Hochtemperaturbereich ab 800 K wurde freundlicherweise von W. Pepperhoff an einer unserer Proben durchgemessen. Die Tieftemperaturwerte von 50 mK bis 4,2 K ermöglichte B. Stritzker.

Die Detailzeichnung von 0 - 50 K zeigt ein Minimum bei etwa 15 K mit schwachem Anstieg bis 50 mK. Es liegt also auch bei der stöchiometrischen Verbindung ein Kondo-Effekt vor. Ikeda /12/ weist den Effekt erst bei Zusammensetzungen von 51,6 At % Ti nach. Bei ihm liegt das Minimum allerdings schon bei 12 $\mu\Omega\text{cm}$ bzw. 35 K und ist stärker ausgeprägt. Zweifel an der Stöchiometrieübereinstimmung werden durch die gleichen Restwiderstände von etwa 2 $\mu\Omega\text{cm}$ ausgeräumt.

Die gesamte Widerstandscharakteristik läßt sich am besten an der Temperaturableitung diskutieren wie sie in Abb. 21 dargestellt ist.

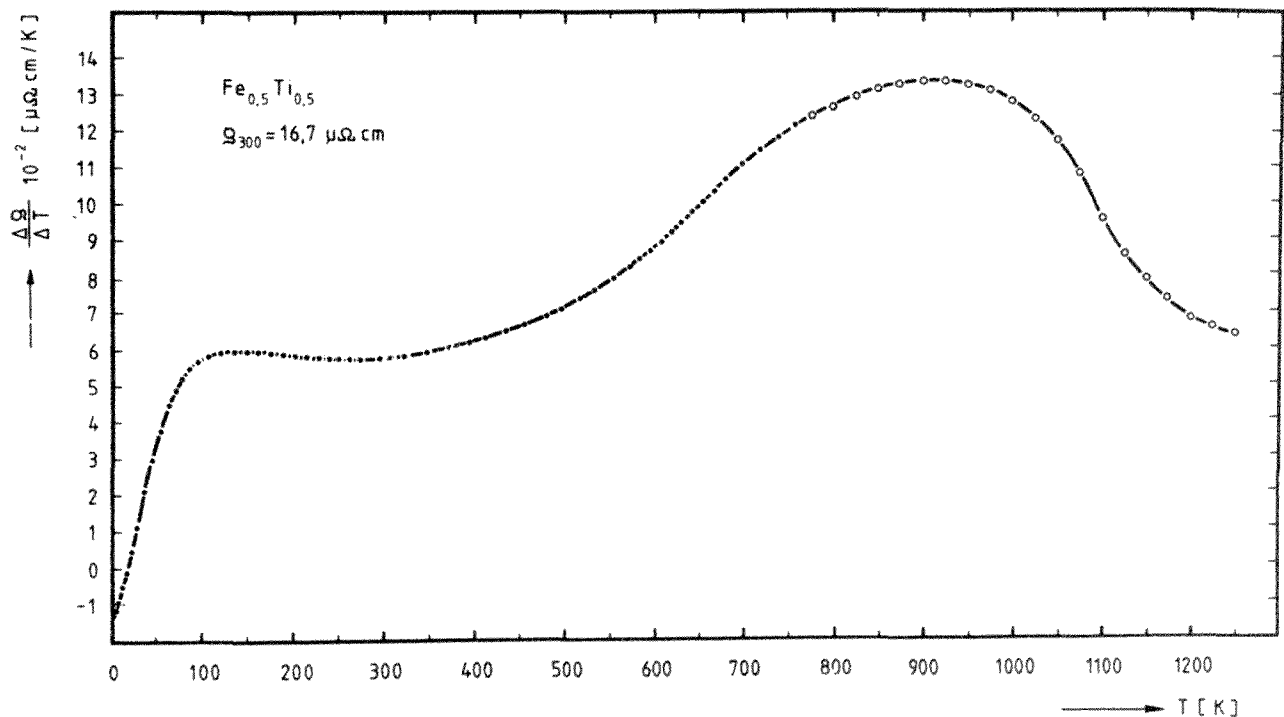


Abb. 21; Temperaturableitung des spezifischen Widerstands der intermetallischen Verbindung $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$. Vergleiche dazu Abb. 20.

Zwischen 0 und 50 K erkennt man den Nulldurchgang, welcher das Kondo-Minimum bestätigt. Es folgt ein linearer Teil, welcher auf eine quadratische Widerstandscharakteristik bis ca. 100 K hinweist. Ab 100 K bis ca. 380 K erstreckt sich ein zu T proportionaler Bereich mit einem Temperaturkoeffizienten von $0,06 \mu\Omega\text{cm/deg}$. Danach verstärkt die Temperaturcharakteristik laufend ihre Steigung ($\sim T^2$), um bei 500 K ihre größte Steilheit zu erreichen. Im Bereich von 700 bis 1000 K kann man einen mittleren Temperaturkoeffizienten von $0,13 \mu\Omega\text{cm/deg}$ angeben. Ab etwa 1000 K flacht die Kurve wieder ab und erreicht etwa bei 1300 K den gleichen Temperaturkoeffizienten wie zwischen 100 und 380 K.

Das breite Maximum in der Temperaturableitung entspricht nicht dem üblichen Verhalten des Phononwiderstandsbeitrags, welcher für diese Temperatur proportional zu T sein sollte. Von den in Kap. 4.1 erwähnten möglichen Streuprozessen scheiden die meisten wegen zu geringer Temperaturabhängigkeit aus. Der Ordnungsparameter liefert ebenfalls keinen Beitrag, da er nach /37/ bis kurz vor dem Schmelzpunkt nahezu eins bleibt.

Die Anomalie kann jedoch nach Bendick und Pepperhoff /35/ auf ein "Zwei-Zustands"-Modell thermisch angeregter lokalisierter Elektronen-Zustände zurückgeführt werden. Dabei wird in einem bestimmten Temperaturbereich ein zweiter, energetisch höherer Zustand mit ansteigender Temperatur mehr und mehr besetzt. Diese Änderung beeinflusst das Streuverhalten der Leitungselektronen. Das Modell erklärt auch die damit einhergehenden Anomalien der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme wie sie bei einigen 3-d-Legierungen beobachtet werden.

4.2.3. Änderung des spezifischen Widerstands durch H_2 und D_2

Nach Kap. 4.1. sind interstitielle Fremdatome wie Wasserstoff und Deuterium Störungen der Periodizität des Eisen-Titan-Wirts-

gitters, insbesondere wenn sie in verdünnter Lösung statistisch verteilt vorliegen. Wir gehen von der üblichen Annahme aus, daß bei kleinen Konzentrationen ($x < 0,05$) der Zusatzwiderstand proportional zur Fremdatomkonzentration ist. Dies gilt, solange keine Abweichungen von der Linearität aufgrund von Hydridauscheidungen zu erwarten sind. Weiterhin darf sich die elektronische Struktur nicht drastisch ändern und es dürfen keine anderen Platztypen geringer Konzentration vorliegen (z.B. "Haftstellen").

Unbeschichtete $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Streifen wurden mit verschiedenen H_2 - und D_2 -Konzentrationen beladen ($x_{\text{max}} = 0,034$) und bei 480 K in einem Ölbad ausgemessen. Unmittelbar darauf wurden sie in Äthanol abgeschreckt und anschließend analysiert. Das Ergebnis der Messungen zeigt für Wasserstoff Abb. 22 und für Deuterium Abb. 23. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann für den vor-

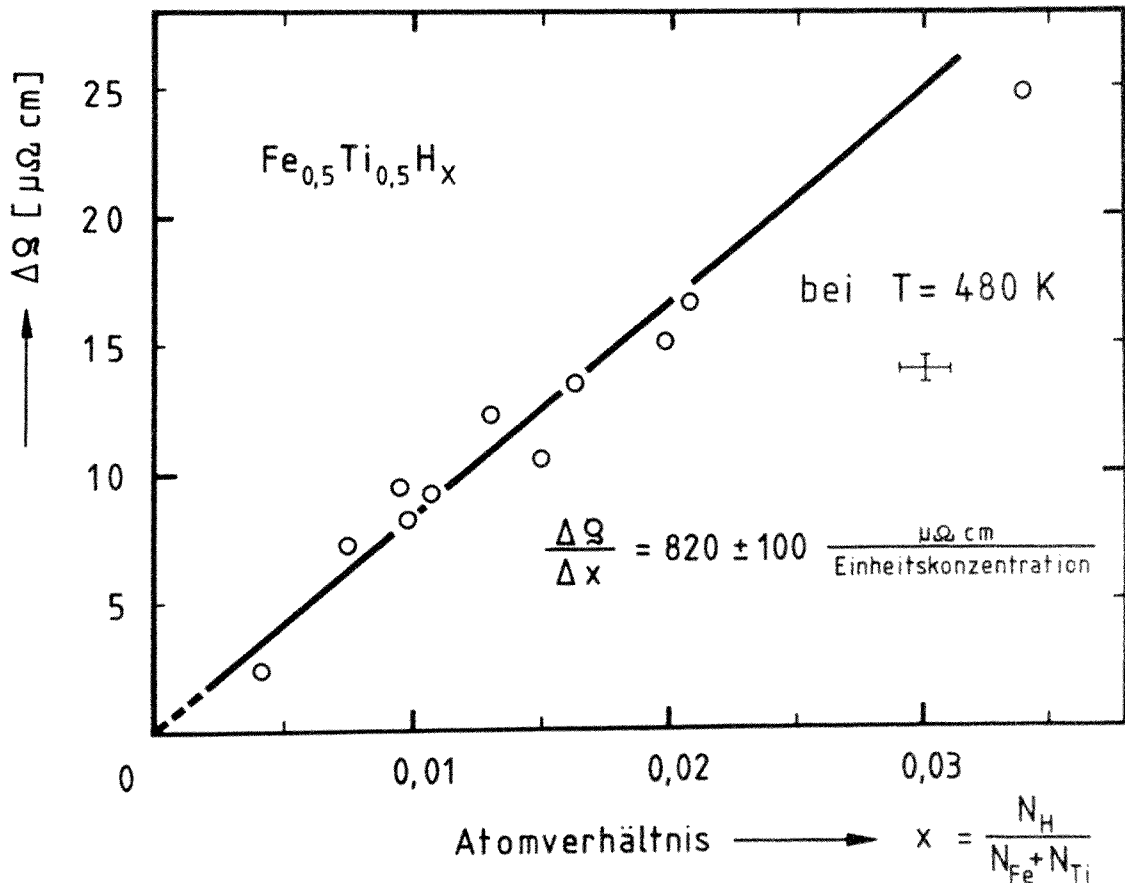


Abb. 22: Spezifische Widerstandsänderung in Abhängigkeit des gelösten Wasserstoffs in $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$ bei 480 K.

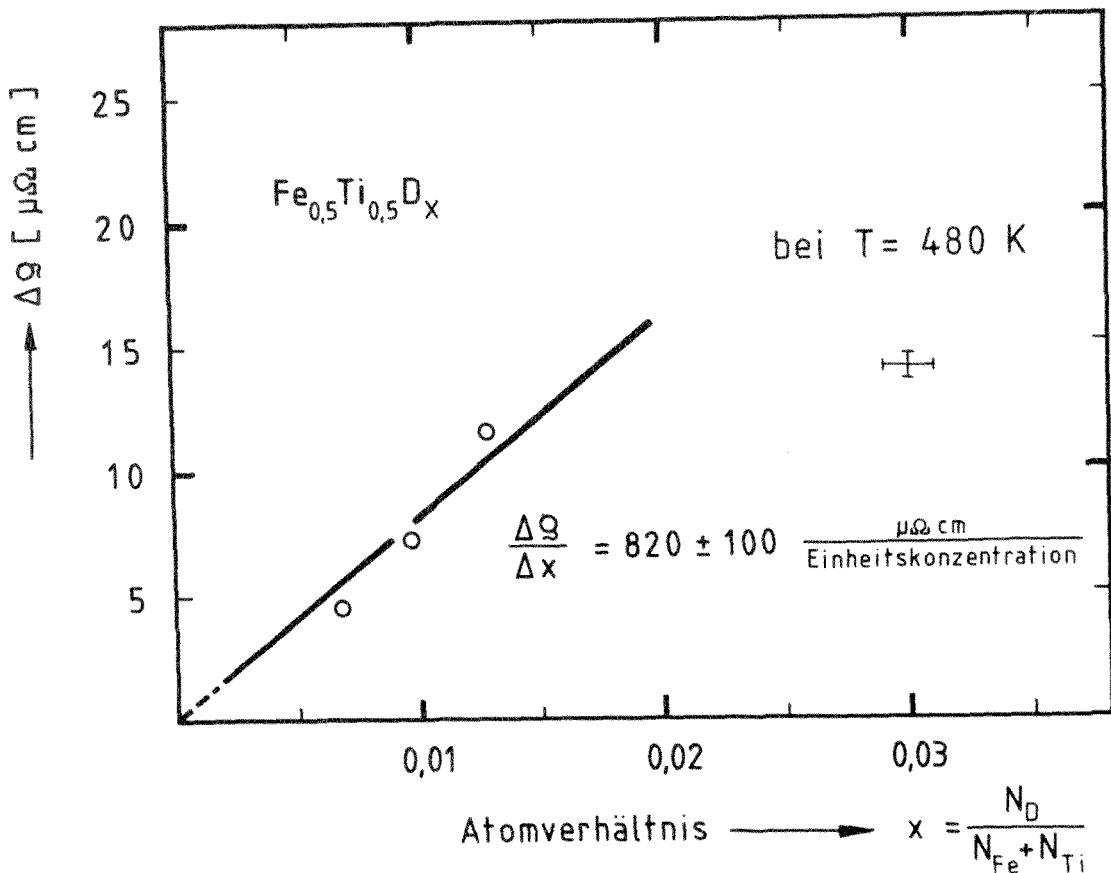


Abb. 23: Spezifische Widerstandsänderung in Abhängigkeit des gelösten Deuteriums in $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{D}_x$ bei 480 K.

liegenden Meßbereich ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Zusatzwiderstand festgestellt werden. Es wurde für beide Gase die gleiche Widerstandsänderung $\Delta \rho$ von $820 \pm 100 \mu\Omega \text{ cm}$ pro Einheitskonzentration gemessen.

Wie ein Vergleich mit anderen Übergangsmetallen zeigt (Tab. 1), ist das ein verhältnismäßig hoher Wert. Diese Zunahme ist ähnlich derjenigen, die durch geringe Abweichungen von der Stöchiometrie zur titanreichen Seite bei der Basislegierung auftritt (s. Abb. 19, Kap. 4.2.1.). Weiterhin sei bemerkt, daß bei den reinen Elementen Eisen und Titan der Einfluß von Fremdatomen auf den elektrischen Widerstand generell sehr hoch ist.

Eine Erklärung des gemessenen Effekts über die Zustandsdichte

an der Fermikante gelingt nicht, da die Fermienergie nur unwesentlich verschoben wird /36/. Es ist zu vermuten, daß der Komplex H-Fe-H ein starkes Streumatrixelement für die Elektronenwellen darstellt.

Die Temperaturabhängigkeit des Zusatzwiderstandes - im Vergleich zur unbeladenen Probe - zeigt Abb. 24. Es wurde im Temperaturbereich von 50 mK bis 650 mK ge-

Element	$\Delta \rho^* \left[\frac{\mu\Omega \text{ cm}}{\text{Einheitskonz.}} \right]$
Titan	53
Vanadium	98
Niob	66
Tantal	67
Chrom	-
$\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	820
Eisen	-
Palladium	14
Kupfer	150

Tab. 1: Änderung des spezifischen Widerstands pro Einheitskonzentration verschiedener Elemente im Vergleich zu Eisen-Titan. Werte für Palladium nach /23/, für Kupfer nach /24/, alle übrigen nach /20/.

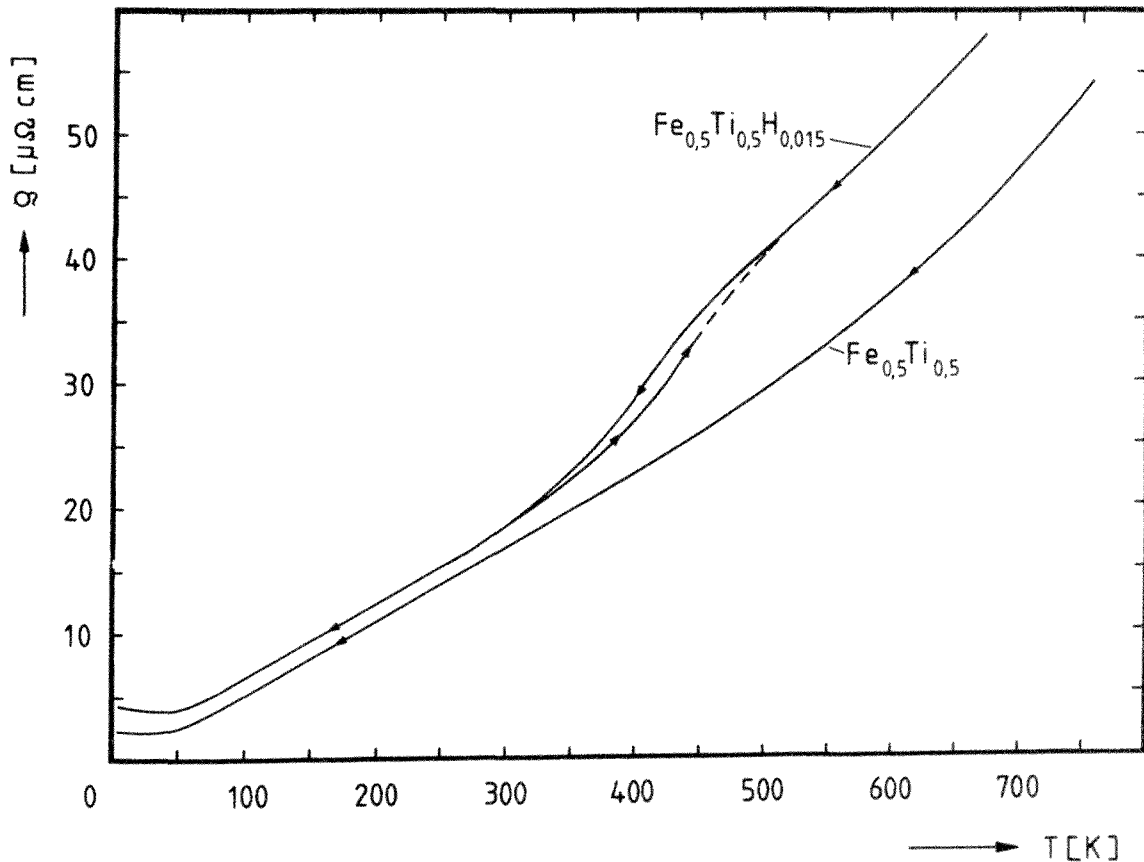


Abb. 24; Widerstandsverlauf einer beladenen Eisen-Titan Probe ($x = 0,015$) beim Abkühlen und Aufheizen (1 Grad/Min) im Vergleich zur unbeladenen Probe. Im Bereich 400 - 500 K zeigt sich der Umwandlungsprozeß $\alpha \rightarrow \beta$.

messen. Die Abnahme des Widerstandszuwachses von 1230 auf 120 $\mu\Omega\text{cm}/\text{Einheitskonzentration}$ zeigt das Ausscheiden des gelösten Wasserstoffs als Hydrid (β -Phase) an. Der Ausscheidungsvorgang wurde mit einer Abkühlrate von 0,5 Grad/Min gemessen.

Da es sich bei der Messung tatsächlich um einen Phasenübergang handelt, zeigt sich beim verhältnismäßig raschen Aufheizen der Probe. Der Widerstand steigt im etwa gleichen Temperaturbereich wieder an. Die Abweichung, bedingt durch einen zu erwartenden Hystereseeffekt, übersteigt jedoch nicht 15 Grad.

Der verbleibende Zusatzwiderstand unterhalb 300 K könnte von einem Einfluß der β -Ausscheidungen auf die ungestörte Matrix herrühren. Es ist auch nicht auszuschließen, daß noch ein Rest α -Phase eingefroren wurde, da die Abkühlgeschwindigkeit vermutlich noch zu hoch war. Da dieser Zusatzwiderstand jedoch unabhängig von der Ausgangskonzentration den annähernd gleichen Wert anstrebt (s. Abb. 26), ist die wahrscheinlichste Annahme die, daß es sich hier um eine Absättigung von "Traps" handelt.

Bemerkenswert ist der Einfluß des Wasserstoffs auf das Kondo-Minimum. Der Restwiderstand steigt erwartungsgemäß an, das Minimum verstärkt sich und verschiebt sich schwach zu höheren Temperaturen mit ansteigender Konzentration. Das gleiche Verhalten zeigt sich nach Ikeda /12/ bei Abweichungen der Basislegierung zur titanreichen Seite. Der Effekt ist wie dort höchstwahrscheinlich auf eine Zunahme des magnetischen Streuquerschnittes zurückzuführen.

Auf Grund dieser Effekte wurde der Einfluß eines longitudinalen Magnetfeldes auf den spezifischen Widerstand überprüft. Abb. 25 zeigt das Ergebnis. Die unbeladene Probe weist eine relativ schwache magnetische Streuung auf. Bei einer Wasserstoffkonzentration von $x = 0,01$ kann der Widerstand jedoch merklich durch das Ausrichten der magnetischen Momente abgesenkt werden.

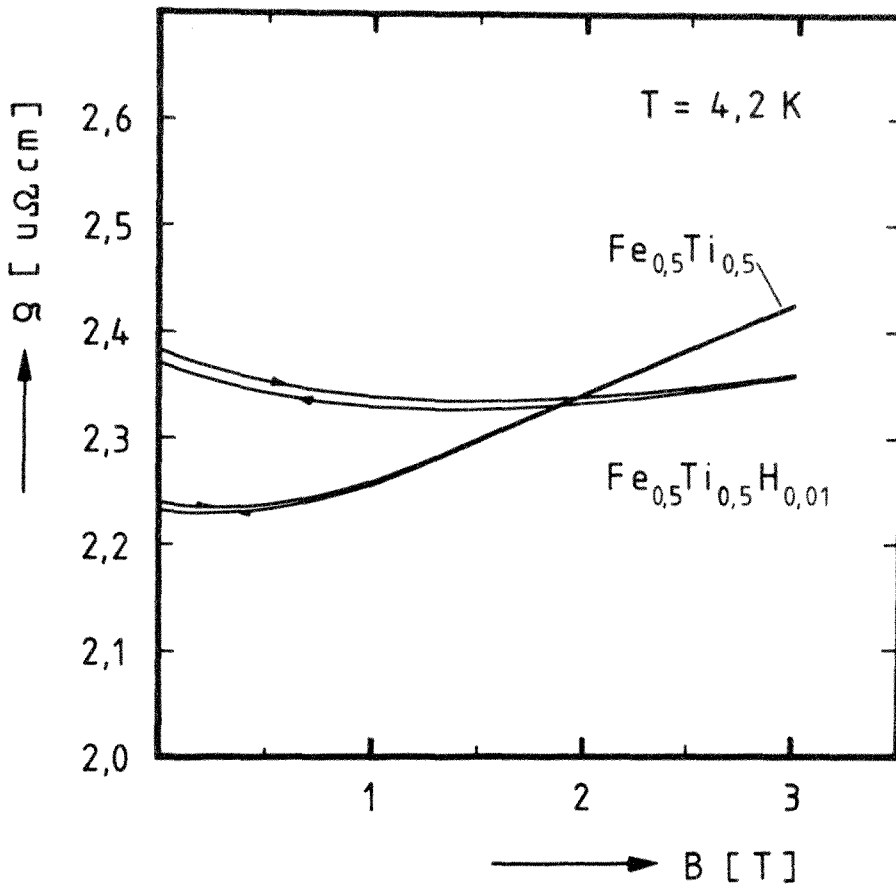


Abb. 25: Longitudinaler Magnetwiderstand bei 4,2 K von unbeladenem Eisen-Titan im Vergleich zu $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_{0.01}$.

Die beschriebenen Änderungen sind reversibel, d.h. nach dem Entgasen der Probe liegt wieder die ursprüngliche Widerstandscharakteristik vor. Dieses spricht nicht für eine vermehrte Eisenclusterbildung, sondern kann nur bedeuten, daß der Wasserstoff die schon vorhandenen Cluster in ihrem magnetischen Streuverhalten verstärkt.

Aus Messungen der obigen Art wurden bei 4 verschiedenen Konzentrationen der Beginn des Ausscheidungsvorgangs bestimmt. Abb. 26 zeigt das Ergebnis. Die Realisierung dieses Experiments erwies sich als äußerst schwierig. Zur Durchführung mußten Proben mit aktivierter Oberfläche benutzt werden, um eine Beladung zu gewährleisten. Die Folge davon ist, daß der Wasserstoff ungehindert wieder austritt, sobald die Probe unter die Gleichge-

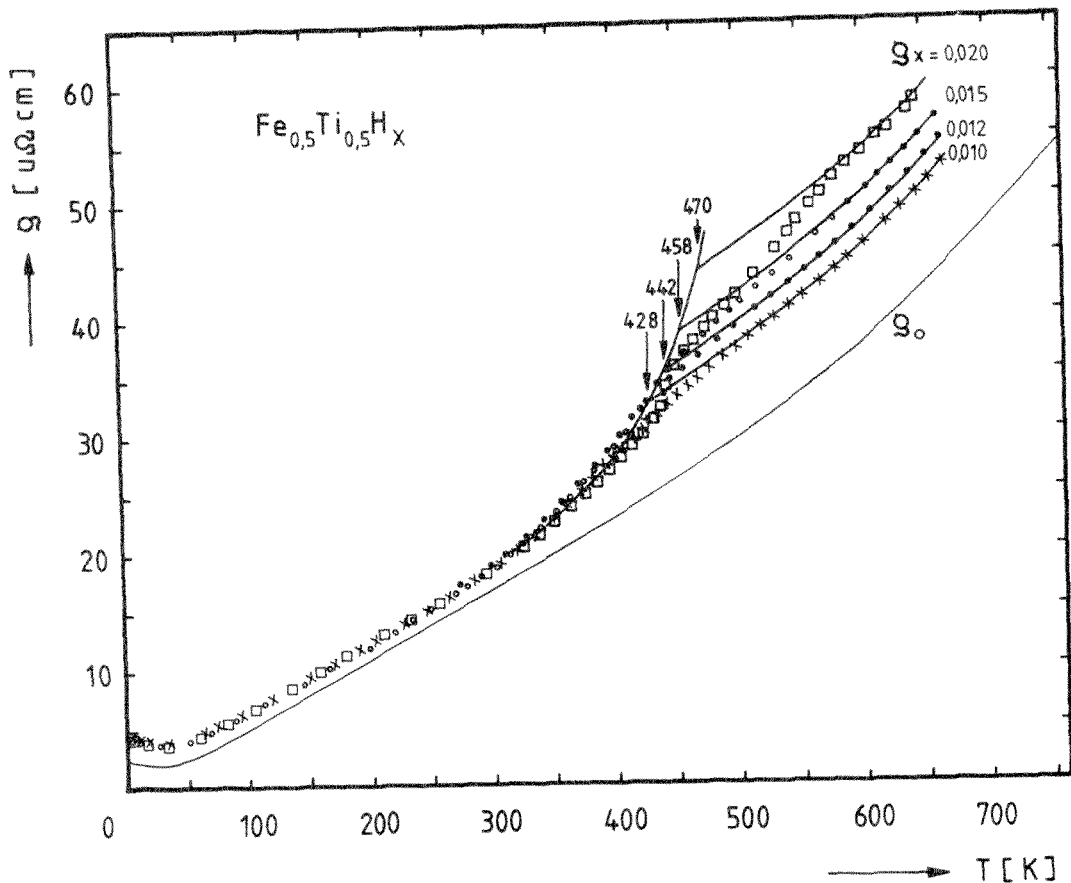


Abb. 26: Der Ausscheidungsprozeß der β -Phase bei 4 verschiedenen Konzentrationen.

wichtstemperatur abkühlt oder der Druck abgelassen wird. Ab 400 K ist die Mobilität des Wasserstoffs schon so hoch, daß er innerhalb der Meßzeit verloren gehen kann.

Als Kompromißlösung wurde deshalb mit schwach aktivierten Proben gearbeitet. Der Beladungsprozeß dauert dadurch zwar entsprechend länger, der Gasaustritt konnte aber verzögert werden. Als zusätzliche Maßnahme, um die Wasserstoffkonzentration zu halten, wurde der Gleichgewichtsdruck nach dem p - x - T -Diagramm (s. Abb. 45) beim Herunterkühlen erhöht. Dabei erreicht man bei $x = 0,015$ schon die maximale Druckbelastung der Begasungsanlage. Das bedeutet: die Probe verliert an Wasserstoff, wie es bei $x = 0,02$ deutlich zu sehen ist. Außerdem mußte der Druck spätestens am Phasenübergang abgelassen werden, denn die völlige Umwandlung in β -Phase führte zum Probenbruch. Dieser Vorgang

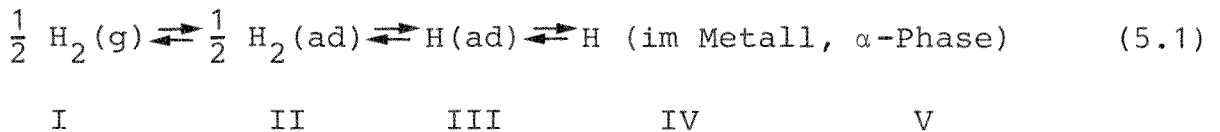
wurde mehrmals im Bereich 100 bar/400 K über einen deutlichen Widerstandsanstieg beobachtet. Die nachfolgende rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigte eine starke Rißbildung. Der Ereignispunkt stimmt mit der Phasengrenze $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ überein (s. Abb. 45).

Um den Beginn des Ausscheidungs Vorganges zu bestimmen, wurden wie üblich die Hoch- und Tieftemperatur-Widerstandsverläufe extrapoliert. Die Hochtemperaturkurven in der α -Phase erwiesen sich als nahezu parallel verschoben zur Kurve der unbeladenen Probe. Für den Tieftemperaturbereich im $\alpha + \beta$ - Zweiphasengebiet wurde eine gemeinsame Kurve durch die verfügbaren Meßpunkte gelegt. Die Schnittpunkte ergaben die Phasengrenze und sind in Abb. 45 dargestellt. Obwohl dieses Verfahren etwas problematisch bei den Extrapolationen der Kurven ist, führen kleine Anpassungsänderungen nur zu geringen Verschiebungen in der Phasengrenze.

5. Permeation und Kinetik

5.1. Grundlegende Mechanismen

Die Aufnahme und Abgabe von zweiatomigen Gasen wie Wasserstoff und Deuterium kann nach folgender Lösungsreaktion ablaufen:



In Abb. 27 ist der Reaktionsmechanismus zusammen mit einem schematischen Potentialdiagramm wiedergegeben. Danach sind folgende Teilschritte zu unterscheiden:

- I. Antransport der zu lösenden Gasmoleküle durch eine vorhandene Gasphase allgemeiner Art
- II. Physisorption der Moleküle an der Oberfläche des Metalls
- III. Dissoziation der Gasmoleküle und sofortige Chemisorption der gebildeten Gasatome
- IV. Durchtritt der Gasatome durch eine von der Matrix unterschiedlichen Oberflächenschicht
- V. Diffusion der Gasatome im Metallgitter auf interstitiellen Plätzen
- VI. Möglicher Einfang an Fremdatomen, Korngrenzen, Leerstellen usw.

Für die Gasabgabe gelten die gleichen Schritte in umgekehrter Reihenfolge. Dies bedeutet, daß nach diesem Schema vor der Desorption des Gases eine Rekombination der Einzelatome an der Oberfläche stattfinden muß.

Welcher von diesen Teilprozessen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Lösungsreaktion ist, hängt von vielen Faktoren ab, u.a. von der Probengeometrie, von der Oberflächenbeschaffenheit sowie von den experimentellen Parametern.

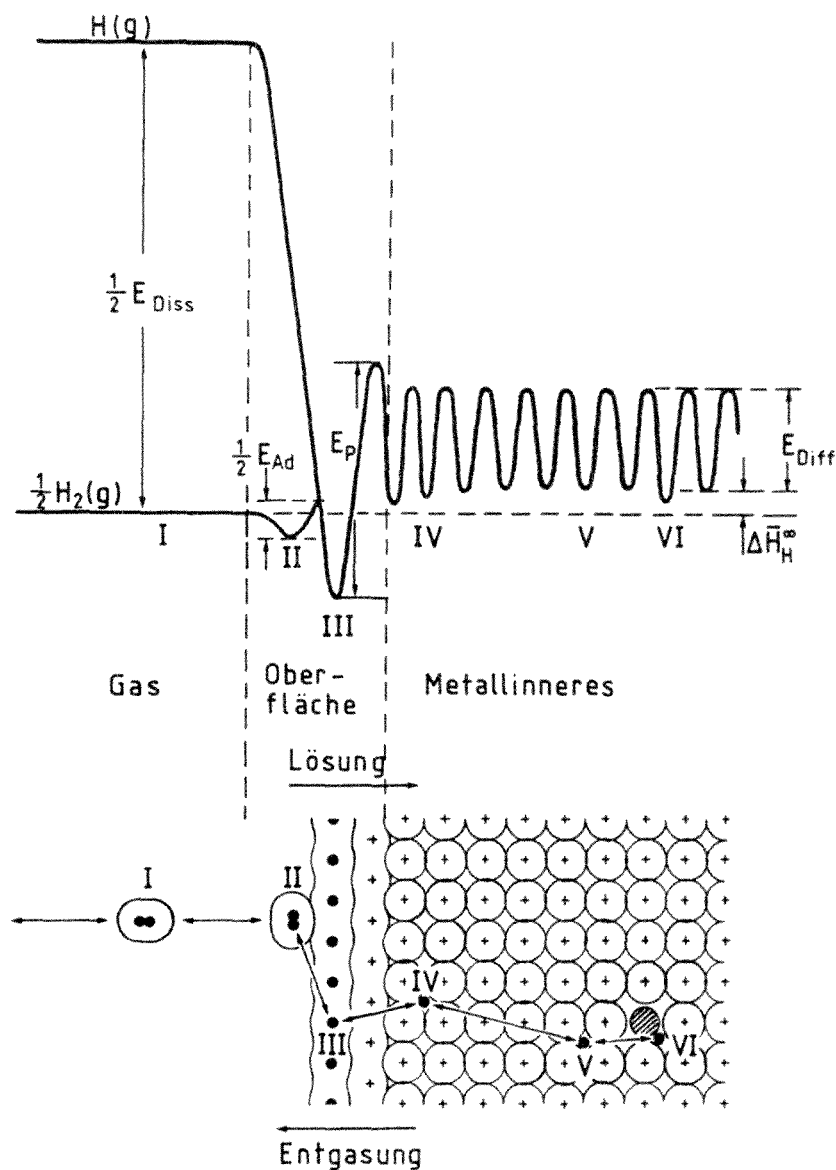


Abb. 27: Oben: Schematisches Potentialdiagramm bei der endothermen Lösung von Wasserstoff in Eisen-Titan. E_{Diss} ist die Dissoziationsenergie des Moleküls in der Gasphase, E_{Ad} die Aktivierungsenergie für den Übergang chemisorbiert/gelöst, E_{Diff} die Aktivierungsenergie der Diffusion. $\Delta\bar{H}_H^\infty$ ist die Lösungsenthalpie, hier für den Fall der endothermen Reaktion.

Unten: Die entsprechenden Reaktionsmechanismen bei der Gasaufnahme und -abgabe. I. Antransport aus der Gasphase, II. Physisorption der Moleküle, III. Dissoziation der Gasmoleküle unter gleichzeitiger Chemisorption der Atome, IV. Durchtritt der Gasatome durch die Oberfläche, V. Diffusion der Gasatome im Metallgitter, VI. möglicher Einfang an Fremdatomen, Korngrenzen usw.

Schritt I kann durch die Versuchsbedingungen gesteuert werden, indem für ein ausreichendes Gasangebot gesorgt wird. Ist die Diffusion im Inneren geschwindigkeitsbestimmend (Schritt V), gelten bestimmte Zeitgesetze für die mittlere Konzentration (s. Kap. 6.1.). Die dissoziative Chemisorption (Schritt III) wird hauptsächlich bei dünnen Proben in Systemen mit stark exothermer Lösung als geschwindigkeitsbestimmend beobachtet, während Schritt IV - der Durchtritt der Gasatome - mehr bei endothermer Lösung vorherrschend ist. Die Zeitgesetze sind hierbei ähnlich wie im Fall V (nach /20/).

5.2. Meßergebnisse und Diskussion

5.2.1. Oberflächenanalysen

Seit den ersten Untersuchungen an Eisen-Titan-Hydriden /1,29/ ist bekannt, daß eine Oberflächenhemmschicht die Wasserstoffaufnahme verhindert. Das bedeutet, daß auf einer "natürlichen" Eisen-Titan Oberfläche eine der Teilreaktionen II - IV nicht ablaufen kann. Unter einer "natürlichen" Oberfläche ist dabei folgendes zu verstehen:

- Die Eisen-Titan Oberfläche wie sie sich nach dem Aufschmelzen und Abkühlen unter Argon darstellt.
- Die Oberfläche nach dem Granulieren an Luft.
- Die Oberfläche nach dem funkenerosiven Zerlegen und anschließendem Reinigen mit organischen Chemikalien.
- Die Oberfläche nach dem Ätzen.
- Ein allen Prozessen gemeinsames längeres Lagern an Luft.

Erst ein empirisch ermittelter sogenannter Aktivierungsprozeß ermöglicht eine Beladung aus der Gasphase. Wie umfangreiche eigene Untersuchungen und andere Arbeiten, z.B. /29/, gezeigt haben, scheint damit aber untrennbar eine feine Rißbildung in der gesamten Probe verbunden zu sein. Da der Beladungsprozeß

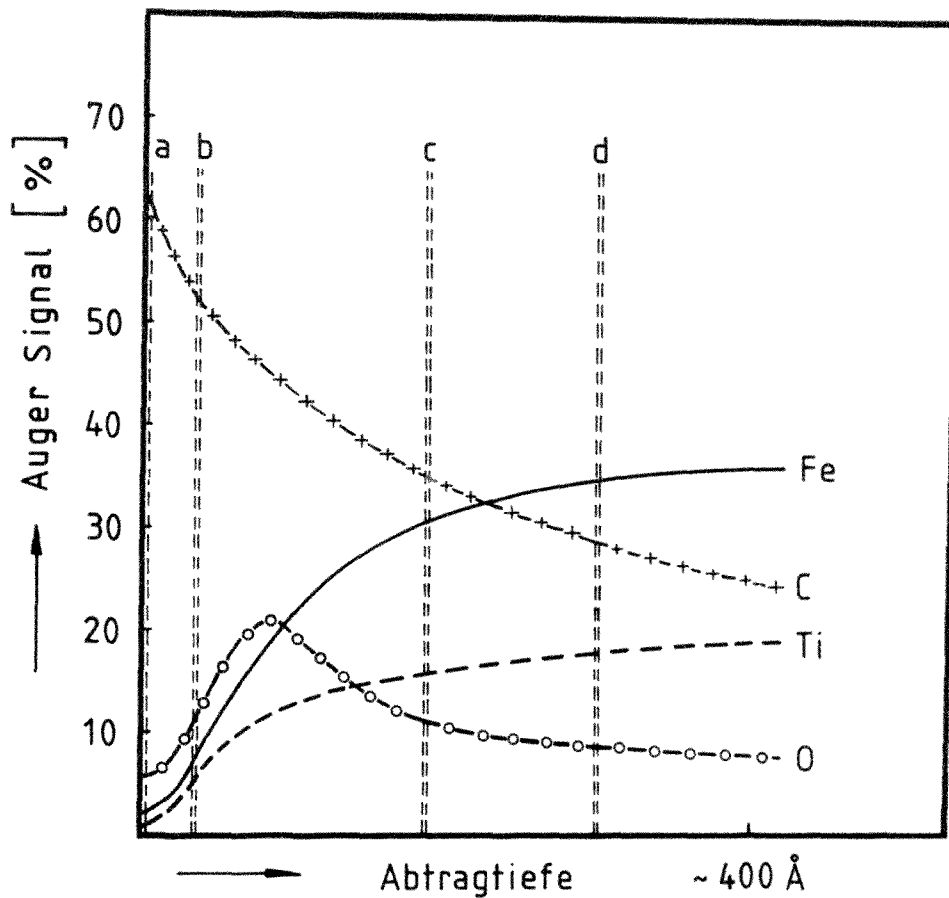


Abb. 28: Elementverteilungskurve im Oberflächenbereich einer unbeschichteten Eisen-Titan Probe. Punkte a-d: quantitative Auswertung des Augerspektrums.

mittels Widerstandsmessung an makroskopischen Proben verfolgt werden sollte, stellte dies ein schwerwiegendes Hindernis dar.

Von den Oberflächen wurden deshalb mehrere Auger-Tiefenprofilanalysen durchgeführt. Die Messungen führte freundlicherweise J. Kirschner (IGV - KFA) an unseren Proben durch. In Abb. 28 ist eine solche Messung dargestellt; es ist ein deutliches Sauerstoffsignal in den ersten 200 Å zu erkennen. Eine zweite hauptsächliche Kontaminationsschicht besteht aus Kohlenstoff. Diese Schicht ist der Sauerstoffschicht vermutlich vorgelagert. Die Überlappung der Meßsignale ist bedingt durch die Unebenheiten der Probenoberfläche. Daraus folgt, daß der Sauerstoffpeak in der Darstellung stark gedämpft wiedergegeben ist.

Um die Volumendiffusion untersuchen zu können, ist es notwendig, diese Schichten nachhaltig zu beseitigen. Die Proben wurden deshalb im UHV gesputtert und mit einem 500 Å Palladiumfilm beschichtet. Dieser Herstellungsprozeß wird in Kap. 2.4. beschrieben.

Abb. 29 zeigt das Tiefenprofil einer solchen Probe. Wegen der Überlappung zwischen dem Palladiumnebenpeak und dem Kohlenstoffpeak im Augerspektrum kann hier der Kohlenstoff schwer nachgewiesen werden. Nach einer Abschätzung der Rohdaten liegt er jedoch unter 10 %. Bemerkenswert ist der starke Rückgang des Sauerstoffpeaks. Der Unterschied des Meßsignals für die Elemente Eisen und Titan ist höchstwahrscheinlich auf unterschiedliche Zerstäubungsraten bei der Durchführung des Tiefenprofils zurückzuführen.

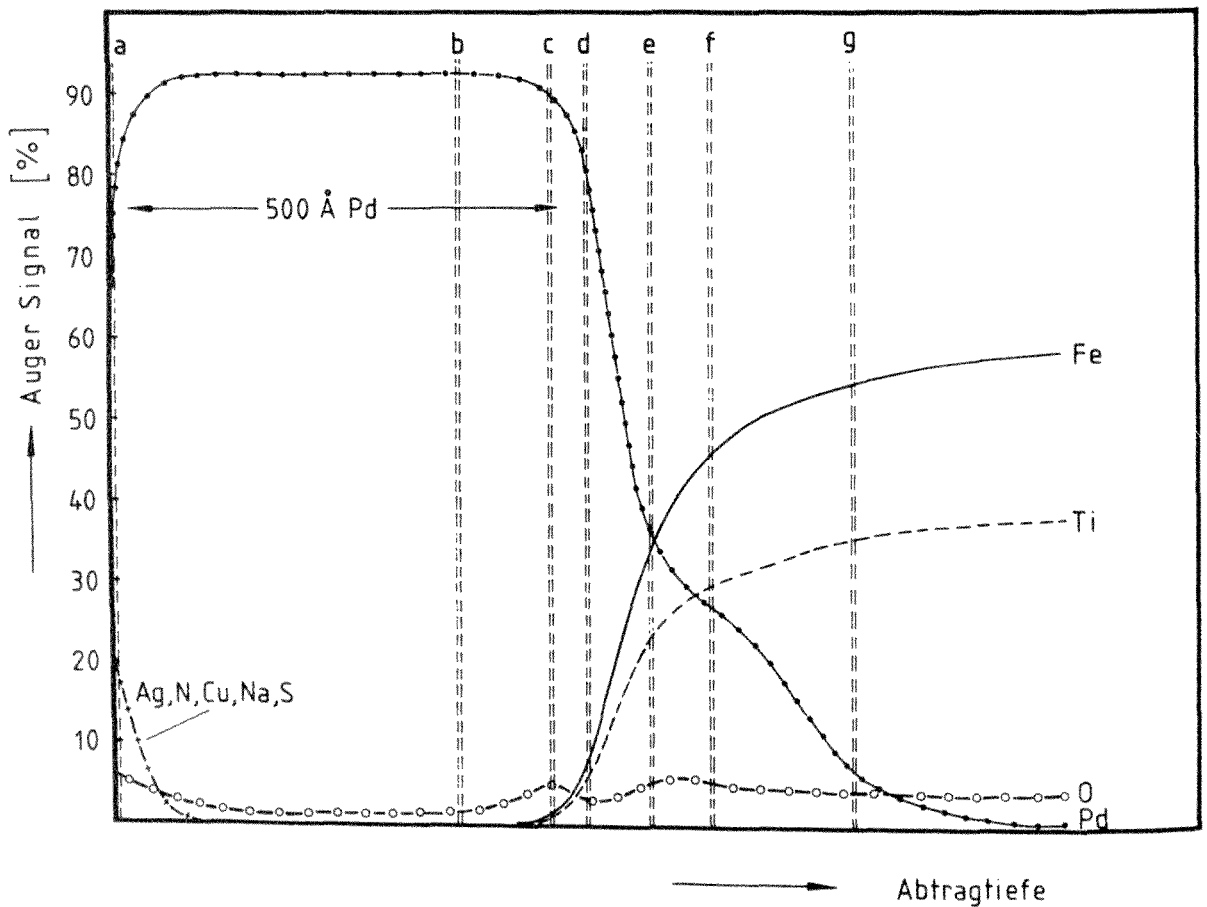


Abb. 29: Elementverteilungskurve im Oberflächenbereich einer mit 500 Å beschichteten Eisen-Titan Probe. Punkte a-g: quantitative Auswertung des Augerspektrums.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann gesagt werden, daß unter der Palladiumschicht im wesentlichen das reine Eisen-Titan vorliegt.

5.2.2. Einfluß von Beschichtungen

Durch die Beschichtung mit Palladium ist eine Beladung des Eisen-Titans bis hinab zu Raumtemperatur problemlos möglich (vermutlich bei noch tieferen Temperaturen). Eine Rißbildung tritt im Mischkristallbereich nicht auf.

Die Wahl von Palladium ist in zweierlei Hinsicht gerechtfertigt: Erstens beträgt die Wasserstoffkonzentration im Palladium bei allen Druck- und Temperaturbereichen, die für die Messung am Eisen-Titan relevant waren, zwischen $x = 0,1$ und $0,5$. Zweitens liegt der Wasserstoff-Diffusionskoeffizient im Palladium im Vergleich zu den ersten gemessenen Werten am Eisen-Titan /15/ in allen Temperaturbereichen um drei Zehnerpotenzen höher. Das bedeutet eine hohe Permeation und somit einen ausreichenden Antransport des Wasserstoffs durch die Palladiumschicht. Nicht zuletzt ist Palladium als ausgezeichneter Katalysator bekannt und zeigt kaum Vergiftungserscheinungen der Oberfläche bei sachgemäßer Behandlung (Palladiumzelle). Nach /20/ ist der Absorptionsprozeß des Wasserstoffs von Palladium bei sauberen Bedingungen diffusionskontrolliert. Das berechtigt zu der Annahme, daß durch diese Beschichtung die Absorption in dicken Eisen-Titan Proben durch die Volumendiffusion des bulk-Materials kontrolliert wird. Durch Absorptionsexperimente sollte daher der Diffusionskoeffizient meßbar sein (s. Kap. 6).

Nach Vorschlägen von Schlapbach et al. /39/ und Genossar und Rudman /38/ ist das Wesen des Aktivierungsprozesses bei 400°C die Segregation von metallischen, superparamagnetischen Eisenclustern an der Oberfläche. Über diese Inseln dringt der Wasserstoff in das Eisen-Titan ein. Ähnliche Argumente gelten für

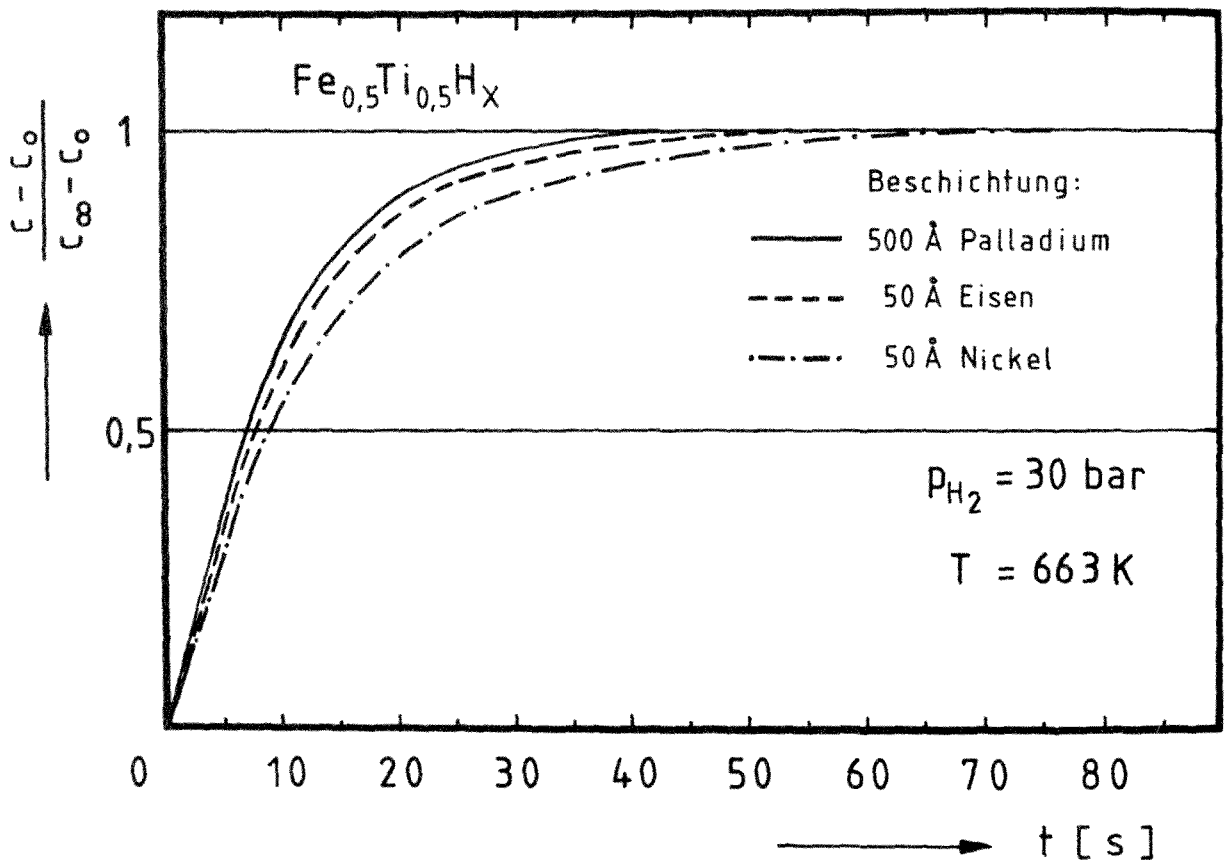


Abb. 30: Vergleichende Darstellung des Diffusionsverhaltens bei verschiedenen Beschichtungen. Die unterschiedlichen Probendicken (50, 70 und 100 μm) wurden berücksichtigt. Die sich einstellende Wasserstoffkonzentration betrug bei allen Proben etwa $x = 0,01$.

die Speichersubstanz LaNi_5 , hier segregiert Nickel an der Oberfläche.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden nach dem gleichen Herstellungsprozeß (s. Kap. 2.4.) Eisen-Titan Proben sowohl mit 50 Å Eisen als auch mit 50 Å Nickel beschichtet. Absorptionsmessungen bei 390 °C sind in Abb. 30 dargestellt. Im Vergleich zur Palladiumbeschichtung zeigt sich, daß eine Eisen- bzw. Nickelbeschichtung eine etwa gleich günstige Auswirkung auf die Beladungseigenschaften hat. Die Diffusion ist zwar ca. 30 % langsamer als bei der Palladiumbeschichtung, was aber im Vergleich zur unbeschichteten Probe nicht von Bedeutung ist.

Abschließend sei erwähnt, daß die eisen- als auch die nickel-

beschichteten Proben längere Zeit an Luft gelagert wurden, bevor sie zum Einsatz in die Meßapparatur kamen.

5.2.3. Aktivierung/Passivierung

Zur Klärung des Aktivierungsvorgangs wurde bei einer unbeschichteten Eisen-Titan Probe, die längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt war ("natürliche Oberfläche" vgl. Kap. 5.2.1.), das Widerstandsverhalten bei der Beladung beobachtet. Bei einem angelegten Wasserstoffdruck von 30 bar und einer Temperatur von 390 °C zeigte sich, daß nach etwa 1 Stunde eine Wasserstoffkonzentration von $x = 5 \cdot 10^{-4}$ vorlag. Der weitere Konzentrationsanstieg verlief s-förmig, wie es in Abb. 31 dargestellt ist. Nach etwa 14 Stunden war die Gleichgewichtskonzentration von $x = 0,01$ erreicht. Das entspricht exakt der gleichen Menge

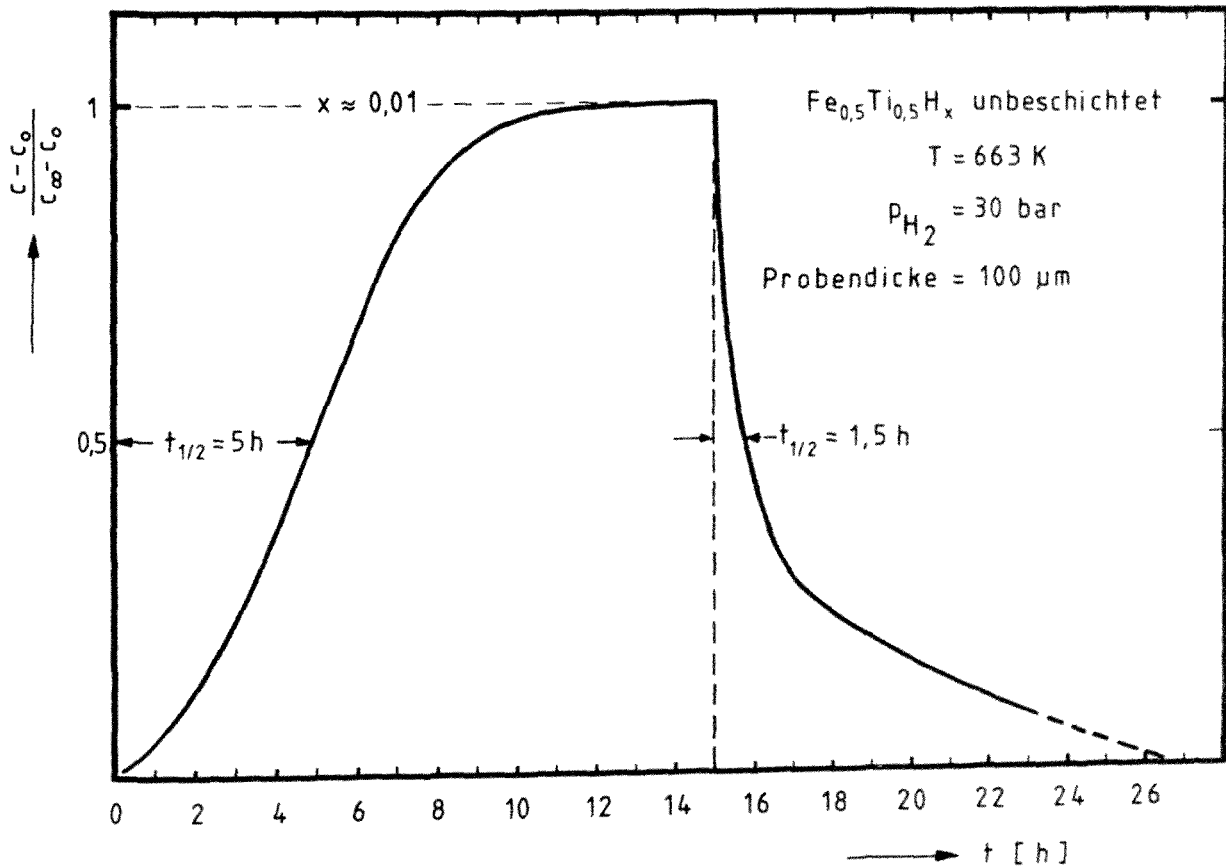


Abb. 31: Der Konzentrationsanstieg einer unbeschichteten Probe bei 663 K und einem Wasserstoffdruck von 30 bar. Nach 15 Stunden wurde der Wasserstoff abgelassen.

an Wasserstoff wie sie bei einer palladiumbeschichteten Probe gelöst wird, mit dem Unterschied, daß dort der Vorgang nach 60 Sekunden abgeschlossen war (über die Löslichkeit s. Kap. 7.2., Diffusion s. Kap. 6.2.).

Die Desorption gegen Vakuum zeigt ein zur Absorption unsymmetrisches Verhalten. Nach einem starken Abfall innerhalb von einer Stunde folgt eine verhältnismäßig langsame Abnahme bis zum ursprünglichen Wert.

Anschließend erneute Beladungs- und Entladungszyklen zeigen immer kürzere Halbwertszeiten, obwohl die Probe zwischenzeitlich jeweils für mehrere Stunden der Luft bei Raumtemperatur ausgesetzt war. In Abb. 32 ist die Abnahme der Halbwertszeit nach 5 Zyklen in der linken Bildhälfte zu sehen.

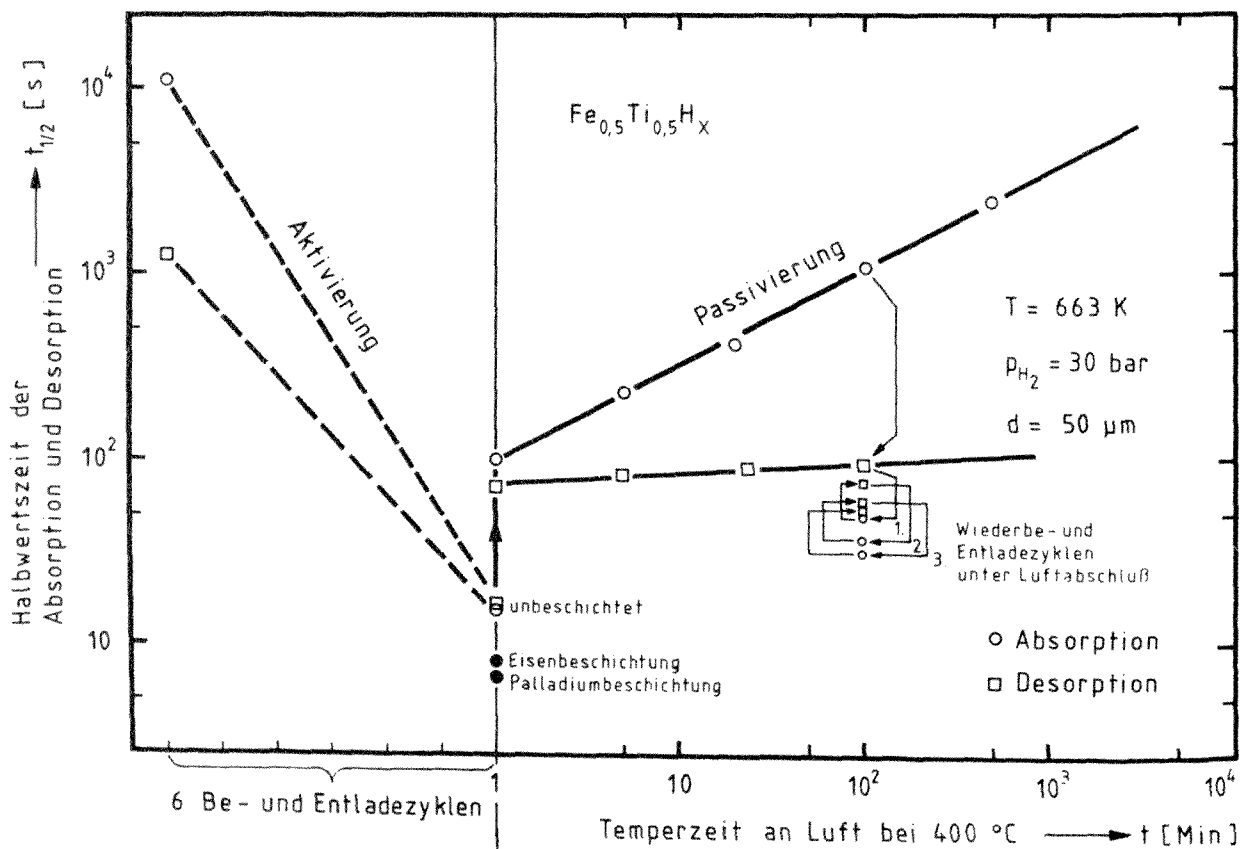


Abb. 32: Verlauf der Halbwertszeiten einer unbeschichteten Eisen-Titan Probe bei Be- und Entladung. Die ursprüngliche Absorptionszeit verringert sich durch 6 Be- und Entladezyklen um fast 3 Zehnerpotenzen, obwohl sich die Probe zwischendurch an Luft befand. Der Effekt des Passivierens bei 400 °C an Luft, in Abhängigkeit der Temperaturzeit, ist in der rechten Hälfte des Diagramms dargestellt.

Auf der rechten Bildhälfte ist der Einfluß der Temperdauer an Luft bei 400°C auf die Halbwertszeit der anschließenden Be- und Entladehalbwertszeiten dargestellt. Die Halbwertszeit der Beladung steigt mit der Temperzeit. Bereits eine Minute Temperzeit verschlechtert die Aufnahmegeschwindigkeit um den Faktor 10. Da der Absorptionsvorgang, der im Mittel über mehrere Stunden lief, eine Aktivierungsbehandlung darstellt, ist die Probe zum Zeitpunkt der Desorption wieder teilweise aktiviert. Das erklärt die etwa gleichen Werte für die Desorptionshalbwertszeiten.

Dies ist deutlich zu erkennen, wenn man die Probe sofort nach der Desorption unter Luftabschluß wieder belädt. Für die Absorption ist die Halbwertszeit nochmals kleiner und verringert sich weiter für jeden darauffolgenden Desorptions- Absorptionszyklus.

Nach allen Beobachtungen, die bei diesen Messungen gemacht wurden, zeichnet sich folgender Mechanismus der technischen Aktivierung*) ab:

- Eine Temperung bei 400°C bewirkt nach ca. 14 Stunden je nach angelegtem Druck eine endotherme Lösung des Wasserstoffs mit Konzentrationen um $x = 0,01$.
- Die Bildung von Eisenclustern, die dazu notwendig erscheint, steigert die Aktivität der Substanz während der Absorption. Dies erklärt den s-förmigen Charakter der Absorptions-Kurve in Abb. 29.
- Wiederholte Behandlungen mit anschließenden Absorptions-Desorptionszyklen verkürzen die Reaktionszeiten, bis ein Endwert erreicht wird, der weitgehendst demjenigen einer reinen Eisenbeschichtung entspricht.

*) Ausgangsmaterial ist reines FeTi mit "natürlichen Oberflächen", d.h. gebrochenes, gesägtes oder abgeätztes Material, welches längere Zeit an Luft gelagert wurde (vgl. Kap. 5.2.1.).

- Das Tempern an Luft bei 400 °C schwächt die einmal erreichte Aktivierung erst nach größerer Zeitdauer merklich ab. Längerer Einfluß von Luft bei Raumtemperatur hat nur geringe Bedeutung.
- Beim Abkühlen von 400 °C bei konstantem Wasserstoffdruck gibt die Probe zunächst Wasserstoff ab. Beim Erreichen der Löslichkeitsgrenze scheidet sich die verbleibende Menge als Hydrid aus. Durch neuerliche Aufnahme von Wasserstoff wandelt sich die Probe vollständig in Hydrid um. Es ist an dieser Stelle zu bemerken, daß nur unterhalb von 120 °C die Wasserstoffdrücke um 100 bar - die üblicherweise im Labor zur Verfügung stehen - die Bildung des Hydrids erlauben.
- Damit geht eine Rißbildung einher, die ihr größtes Ausmaß bei anschließender Dehydrierung zu haben scheint.
- Mit der Rißbildung werden frische Metalloberflächen gebildet. Die Aufnahmezeit rückt in die Nähe der palladiumbeschichteten Proben.
- Die Diffusion des Wasserstoffs in die Probe wird durch die Rißbildung beschleunigt, weil die Diffusionswege verkürzt werden.
- Eine zyklische Behandlung ermöglicht eine bessere Aufnahmebereitschaft in zweierlei Hinsicht. Erstens bilden sich weitere Eisencluster, zweitens wird die Rißbildung fortgesetzt.
- Die erste Temperung bei 400 °C kann vermieden werden, wenn durch Beimengungen von spezifischen NebenkompONENTEN in der Legierung (z.B. Mangan) die Bildung von Eisenclustern bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht wird.

5.2.4. Anwesenheit von Gasen

Für verschiedene Untersuchungen ist es teilweise wünschenswert, daß bei Nichtgleichgewichtszuständen der Wasserstoff am Austreten gehindert werden kann. Nach einem Hinweis von Lebsanft /7/ sollte eine Versiegelung mit Hilfe von Helium möglich sein. Es

wurde deshalb das Be- und Entladeverhalten bei der Anwesenheit von Fremdgasen untersucht.

Erste Untersuchungen wurden an palladiumbeschichteten Proben durchgeführt. Die Arbeitstemperatur betrug auch hier 350°C , die Konzentration etwa 0,01. Für den Fall der Desorption wurde der Wasserstoff nach dem Erreichen des Gleichgewichts schlagartig gegen das Inertgas Helium mit dem gleichen Druck ausgetauscht. Das Abklingen der Konzentration wurde dabei zeitlich um 25 % verzögert. Es konnte jedoch nicht verhindert werden, daß die Probe den Wasserstoff völlig abgab.

Ein stärkerer Einfluß zeigte sich bei der Absorption, wo verschiedene Gase einer Wasserstoffatmosphäre von 20 bar beigegeben wurden. Luft mit einem Druck von 100 mbar verzögert die Absorption schon um 15 %. Bei höheren Drücken wird die Aufnahme bemerkenswert stark unterdrückt. Abb. 33 zeigt den Einfluß für verschiedene Heliumpartialdrücke. Der Effekt stimmt im

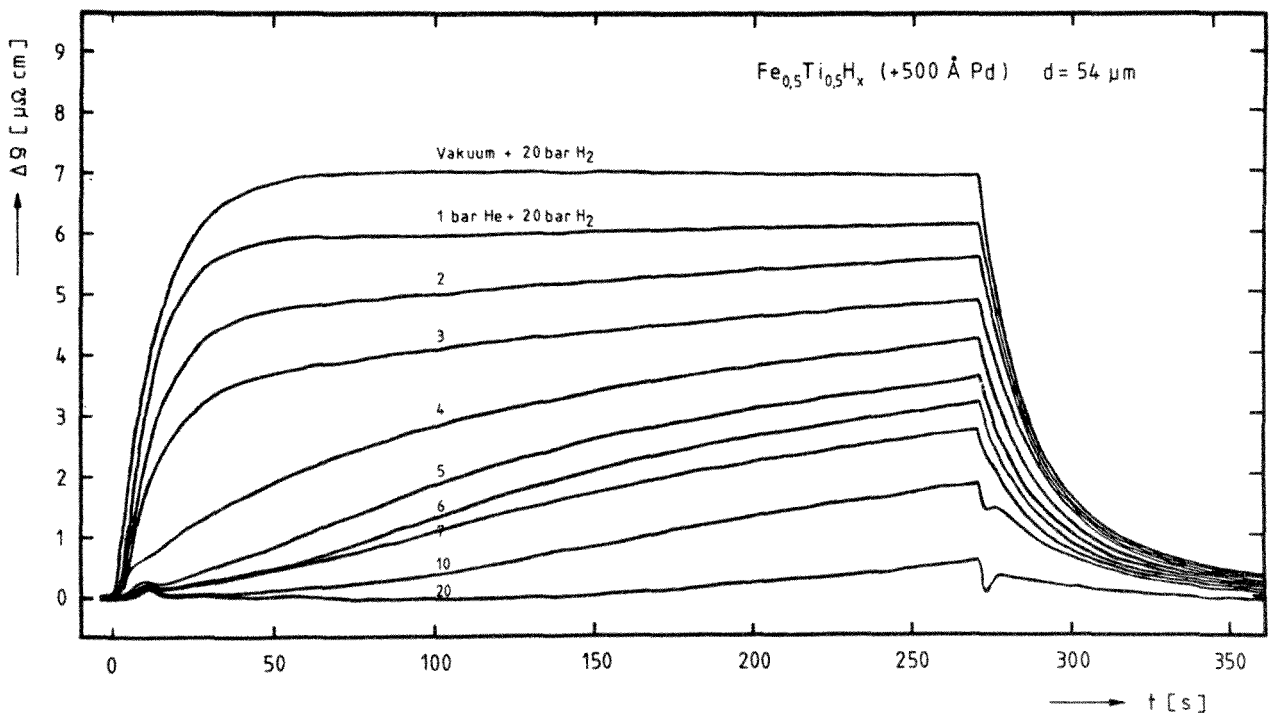


Abb.: 33: Der Einfluß von Helium als Mischungskomponente bei der Wasserstoffabsorption aus einem Gasgemisch bei einer Eisen-Titan Probe mit Palladiumbeschichtung.

wesentlichen mit dem Einfluß von Stickstoff überein.

Da nach dem Ablassen des Gasgemisches die Desorption völlig gleichartig abläuft, kann eine chemische Oberflächenveränderung nicht die Ursache sein. Es ist vielmehr zu vermuten, daß die Absorption durch die Reaktionsmechanismen I + II (s. Kap. 5.1.) kontrolliert wird. Das heißt, die Physisorption wird durch die Anwesenheit der Fremdgase reduziert und dadurch der Antransport vermindert. Entweder wird eine Grenzschicht aufgebaut, die den Wasserstofftransport verhindert, oder die Physisorption wird durch die anderen Moleküle erschwert.

Abschließend sei noch ein Versuch erwähnt, der mit Erdgas durchgeführt wurde. Unter den gleichen Bedingungen wie oben wurde 1 atm Erdgas eingelassen. Ein merklicher Anstieg des Widerstandes wurde innerhalb von einer Stunde nicht beobachtet^{*)}.

Nach dem Beimischen von 3 bar Wasserstoff zeigte sich ein entsprechender Anstieg. Dies läßt den Schluß zu, daß palladiumbeschichtete Proben Wasserstoff aus einer 1 : 3 Mischung selektiv aufnehmen können. Die Beschichtungen erwiesen sich als sehr robust. Manche Proben wurden bis über 200 mal be- und entladen und waren teilweise über mehrere Tage einer Temperatur von 600 °C ausgesetzt, ohne daß die Beschichtung schadhaft wurde.

Bei unbeschichteten Proben konnte bei einer Anwesenheit von 3 bar He eine signifikante Versiegelung ebenfalls nicht festgestellt werden (s. Kap. 6.3.).

^{*)} Die Bestandteile des Gases waren laut Werksanalyse im wesentlichen Methan (82 %) und Stickstoff (14 %). In den restlichen 4 % befand sich kein Wasserstoff.

6. Diffusion

6.1. Diffusionsgleichung, Auswertprinzip

Für die beschichteten Eisen-Titan Proben gelten die Diffusionsgesetze einer planparallelen Platte, bei der die Diffusion über die Seitenkanten vernachlässigt werden kann. Für die mittlere Wasserstoffkonzentration

$$X(t) = \frac{1}{a} \int_0^a x(z, t) dz \quad (6,1)$$

gilt dann nach /10,20/ für hinreichend lange Diffusionszeiten, d.h. $t > \frac{a^2}{20D}$, die asymptotische Näherungsformel:

$$\frac{X(t) - X_0}{X_s - X_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{a^2} \right) \quad (6.2)$$

X_0 ist die einheitliche Anfangskonzentration, X_s die als konstant angenommene Konzentration an der Oberfläche und a bezeichnet die Probendicke. Damit läßt sich aus dem zeitlichen Verlauf der mittleren Konzentration, der Diffusionskoeffizient D ermitteln.

Der mittlere spezifische Widerstand errechnet sich zu jedem Zeitpunkt des Diffusionsvorgangs aus einer Parallelschaltung der infinitesimalen Teilplatten der Dicke z_i (s. Abb. 34).

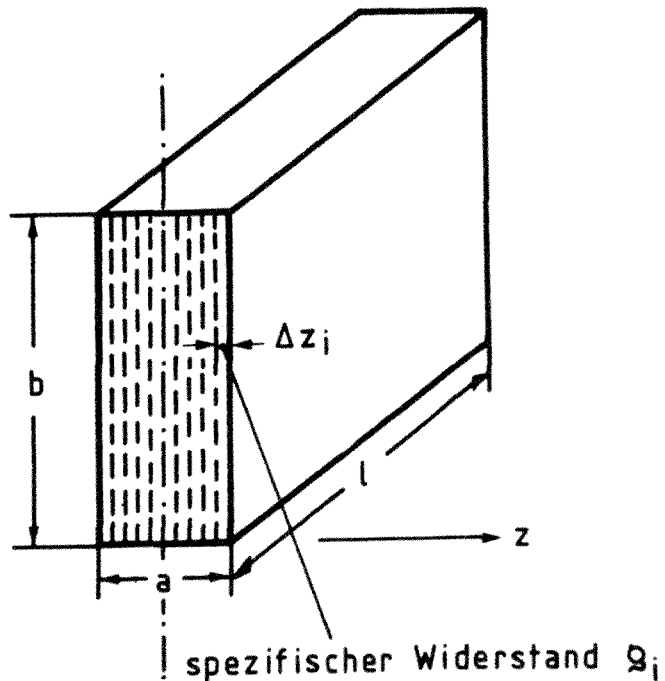


Abb. 34: Der Gesamtwiderstand der Probe ergibt sich aus einer Parallelschaltung zeitlich und örtlich unterschiedlicher Teilwiderstände.

$$\frac{1}{\rho(t)} = \frac{1}{a} \sum_i \frac{\Delta z_i}{\rho(z_i, t)} = \frac{1}{a} \int_0^a \frac{dz}{\rho(z, t)} \quad (6.3)$$

Unter der Annahme, daß die Matthiessen-Regel über die Additivität der einzelnen Widerstandsbeiträge gilt und der Zusatzwiderstand proportional zur Wasserstoffkonzentration ist, gilt:

$$\rho(z, t) = \rho_0 + \Delta\rho(z, t) \quad (6.4)$$

und damit:

$$\rho(z, t) = \rho_0 + \Delta\rho^* \cdot \frac{x(z, t) - x_0}{x_s - x_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} x(z, 0) = x_0 \\ x(0, t) \\ x(a, t) \end{array} \right\} = x_s \quad (6.5)$$

$\Delta\rho^*$ ist die Gesamt-Widerstandsänderung und der Ausdruck $\phi(z, t) = x(z, t) - x_0 / (x_s - x_0)$ ist hierbei die normierte lokale Wasserstoffkonzentration. Es folgt aus 6.3 und 6.5:

$$\frac{1}{\rho(t)} = \frac{1}{a} \int_0^a \frac{dz}{\rho_0 + \Delta\rho^* \cdot \phi(z, t)} \quad (6.6)$$

Mit dem Parameter $\alpha = \frac{\Delta\rho^*}{\rho_0}$ als relative Gesamtwiderstandsänderung folgt:

$$\frac{\rho_0}{\rho(t)} = \frac{1}{a} \int_0^a \frac{dz}{1 + \alpha \cdot \phi(z, t)} \quad (6.7)$$

Der zeitliche Verlauf des spezifischen Widerstands lautet danach:

$$\frac{\rho(t)}{\rho_0} = \frac{a}{\int_0^a \frac{dz}{1 + \alpha \cdot \phi(z, t)}} \quad (6.8)$$

Durch eine numerische Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung und Integration der Gleichung 6.7 wurde festgestellt, daß für $\alpha \lesssim 0,5$ folgende Näherung für alle Zeiten gilt:

$$\frac{\rho(t)}{\rho_0} = \frac{a}{\int_0^a \frac{dz}{1 + \alpha \cdot \phi(z,t)}} \sim 1 + \frac{\alpha}{a} \int_0^a \phi(z,t) dz \quad (6.9)$$

Es konnte gezeigt werden, daß die Übereinstimmung rasch mit zunehmender Zeit besser wird /11/. Somit ist:

$$\frac{X(t) - X_0}{X_s - X_0} = \frac{\rho(t) - \rho_0}{\Delta \rho^*} \quad (6.10)$$

und D kann mit Hilfe von Gleichung 6.2 berechnet werden.

Aus Gleichung 6.2 folgt für einen zu 93 % abgeschlossenen Diffusionsvorgang für eine Platte der Dicke a die nützliche Näherung:

$$a^2 = 4 \cdot D \cdot t \quad (6.11)$$

Bei der atomistischen Deutung des Diffusionsvorgangs geht man von einer statistischen Behandlung der Zufallsbewegung der Atome aus. Der Diffusionskoeffizient ist dabei der Gesamtzahl der Sprünge pro Zeiteinheit Γ und der Sprungweite l_0 zum Quadrat direkt proportional:

$$D \sim l_0^2 \Gamma \quad (6.12)$$

Für kubisch raumzentrierte Gitter, mit interstitiell gelöstem Wasserstoff auf Oktaederplätzen gilt nach /20/:

$$D = \frac{a_0^2}{24} z \cdot \omega \quad (6.13)$$

z ist die Anzahl der benachbarten unbesetzten Zwischengitterplätze und ω die Sprungfrequenz zwischen zwei benachbarten Plätzen. Die Platzwechselsprünge bei der Bewegung im Gitter regelt ein Boltzmannfaktor

$$\omega = \nu \cdot e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (6.14)$$

ν stellt eine mittlere Schwingungsfrequenz der Zwischengitteratome um ihre Gleichgewichtslage dar und wird meist mit der Debye-Frequenz ν_D angenähert. ΔG ist die molare freie Aktivierungsenthalpie der Wanderung.

Aus Gleichung 6.13 und 6.14 folgt für D :

$$D = \frac{a_0^2}{24} z \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (6.15)$$

mit der Zerlegung:

$$D = \frac{a_0^2}{24} z \cdot \nu \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (6.16)$$

ΔH ist die Aktivierungsenthalpie der Zwischengitter-Diffusion. Sie stellt die Energie der Gitterverzerrung dar, die in der Sattelpunktslage notwendig ist, damit ein Platzwechsel von-statten gehen kann. Der exponentielle Ausdruck mit der Aktivierungsentropie wird mit den übrigen Größen zu dem Vorexponentialfaktor D_0 zusammengefaßt

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (6.17)$$

Die Größen ν , ΔS und ΔH sind massenabhängig, so daß für D_0 und ΔH unterschiedliche Werte bei der Diffusion von Wasserstoff und Deuterium zu erwarten sind.

6.2. Meßergebnisse der H_2 - und D_2 -Diffusion

Bei den Messungen zum Diffusionsverhalten kamen ausschließlich palladiumbeschichtete Proben zum Einsatz. Bei der Be- und Entladung wurde der Wasserstoffdruck schlagartig innerhalb von einer Sekunde von 1 atm auf den gewünschten Wert erhöht, bzw. von diesem Wert bis auf 1 atm abgelassen. Die Restatmosphäre mußte aus Gründen der thermischen Kopplung bestehen bleiben. Gemessen wurde mit der Wechselstrom-Lock-in-Technik (s. Kap. 3.4.2.). Abb. 35 zeigt ein typisches Schreiberprotokoll einer Widerstandsänderung während der Be- und Entladung. Bei den Hochtemperaturmessungen wurde der Diffusionsprozeß mit der höchstmöglichen Meßwerterfassungsfrequenz von 0,3 Hz digital abgetastet, bei niedrigen Temperaturen entsprechend weniger häufig. Die Daten wurden mit der Rechenanlage über ein kleinstes Quadratverfahren an Gleichung 6.2. angepaßt und damit die jeweiligen Diffusionskoeffizienten ermittelt. Diese Prozedur wurde unabhängig für die Absorptions- und Desorptionsdaten durchgeführt.

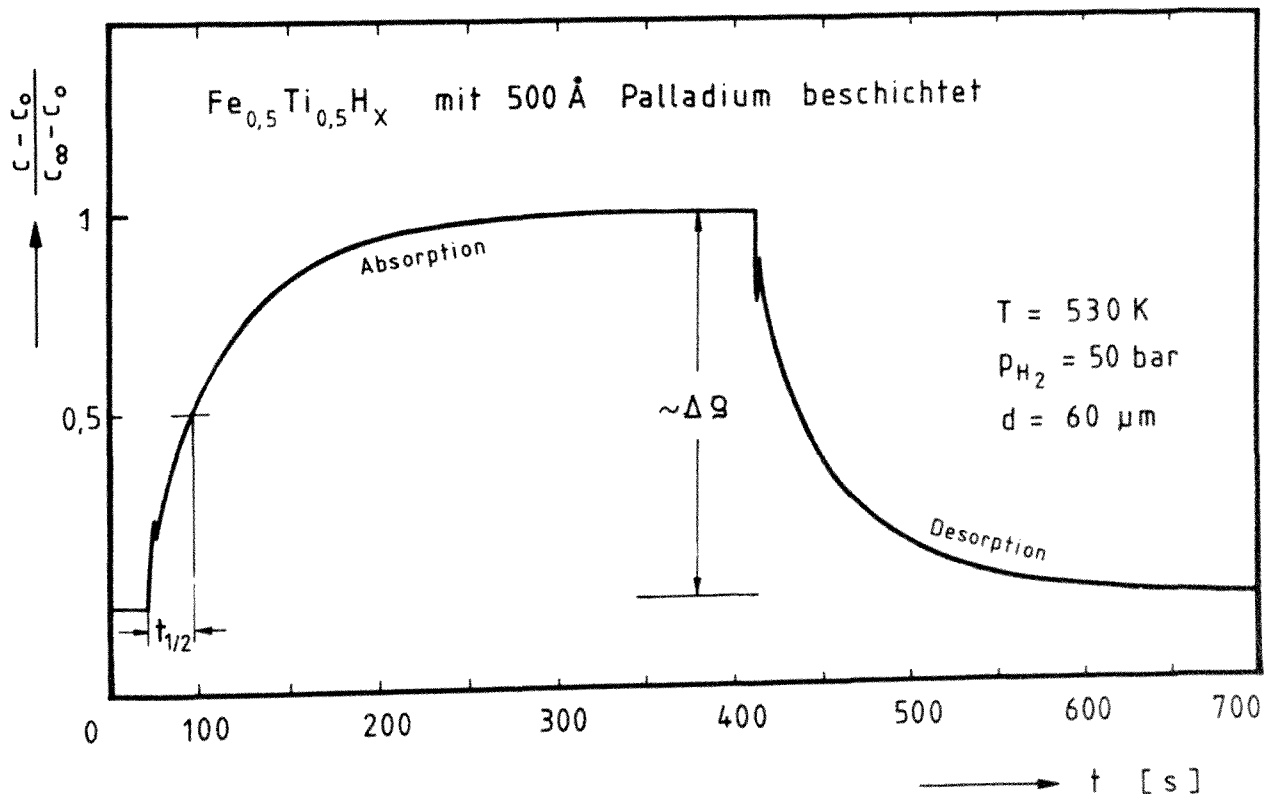


Abb. 35: Schreiberprotokoll eines typischen Absorptions-Desorptionsexperiments, aufgenommen mit Lock-in-Technik. Das Ausgangssignal ist proportional zum spezifischen Widerstand bzw. zur Konzentration.

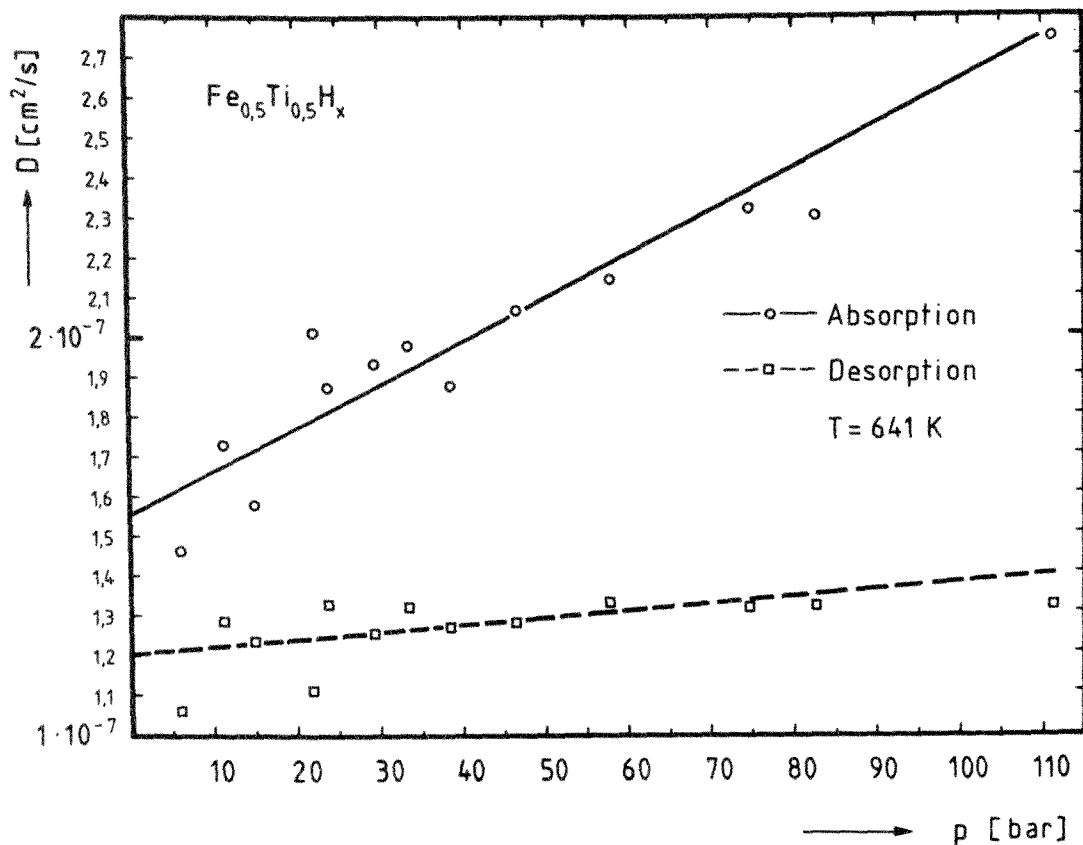


Abb. 36: Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Die zu unendlicher Verdünnung extrapolierten Werte sind für die gemessenen Temperaturen in Abb. 37 dargestellt.

In Abb. 36 sind stellvertretend für alle Messungen 26 Diffusionskoeffizienten dargestellt, die bei der Arbeitstemperatur von 641 K aufgenommen wurden. Zusammen mit Messungen an Deuterium wurden etwa 700 Diffusionsvorgänge in dieser Art ausgewertet. Aus der Darstellung ist zu erkennen, daß bei der Absorption der Diffusionskoeffizient linear mit dem Druck schwach zunimmt (im Mittel etwa 0,5 %/bar bei allen Messungen). Bei der Entgasung tritt dieser Effekt so gut wie nicht auf. Die auf verschwindenden Wasserstoffdruck extrapolierten Werte liegen bei der Absorption etwa 25 % höher als bei der Desorption. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Zwar beeinflußt der Druck verschiedene Parameter wie Endkonzentration, Probenbelastung, Oberflächenbelegung und Wärmeankopplung. Es ist jedoch schwierig, mit irgendeiner dieser Abhängigkeiten die beobachtete Druckabhängigkeit des Diffu-

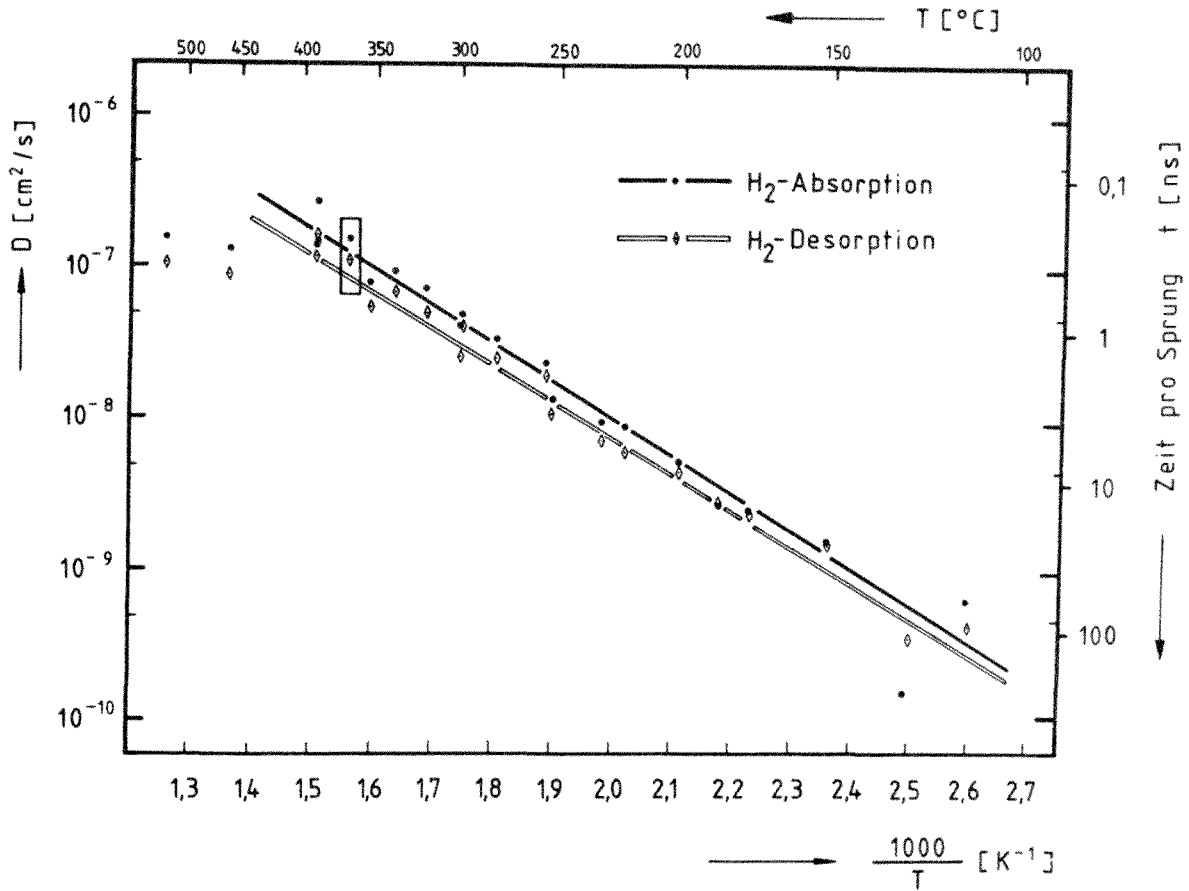


Abb. 37: Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten für Wasserstoffabsorption und -desorption. Die eingerahmten Punkte entsprechen dem Beispiel in Abb. 36.

sionskoeffizienten und die Asymptotenunterschiede zu erklären.

Die extrapolierten Werte wurden verwendet, um in üblicher Arrheniusauftragung die Aktivierungsenergie und den Vorexponentialfaktor zu bestimmen. Abb. 37 zeigt diese Auftragung mit eingezeichneten Regressionsgeraden. Es gibt einen Unterschied in der Absorption und Desorption, der sich zum Bereich tiefer Temperaturen bis 150 °C verkleinert. Darunter ergeben die Messungen starke Abweichungen. Ein Grund dafür scheinen die hier herrschenden extrem langen Diffusionszeiten zu sein. Der Prozeß wurde über 8 bis 12 Stunden verfolgt und teilweise zu früh unterbrochen. Außerdem befanden sich die Proben kurz vor der Phasenumwandlung zum β -Hydrid. Die Abweichungen bei

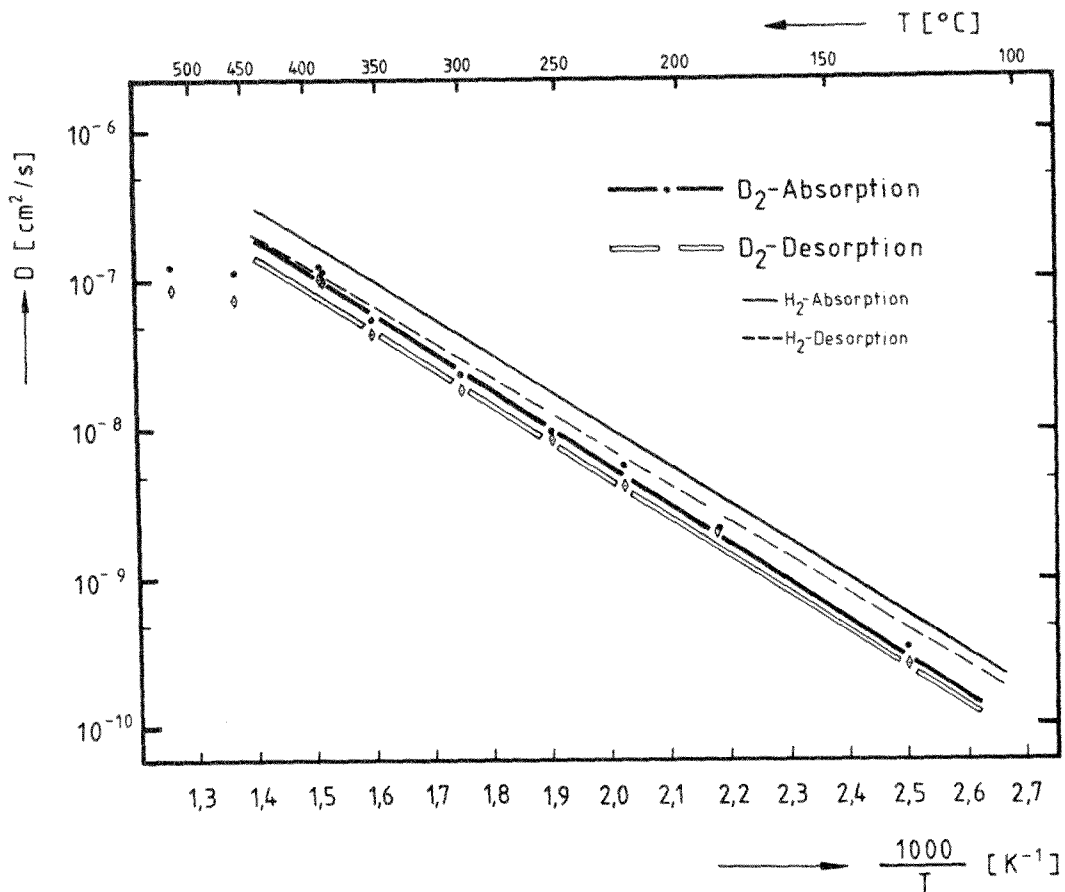


Abb. 38: Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten für Deuteriumabsorption und -desorption. Im Vergleich dazu die entsprechenden Geraden für Wasserstoff.

höheren Temperaturen sind korreliert mit einer Diskontinuität in der Lösungsfähigkeit (s. Abb. 42).

Die Untersuchungen mit Deuterium zeigen qualitativ das gleiche Verhalten, allerdings mit einem deutlichen Isotopie-Effekt bzgl. des Wasserstoffs. In Abb. 38 sind die Messungen vergleichend dargestellt. Man erkennt, daß insbesondere bei der Absorption die Diffusionskoeffizienten im Mittel um den Faktor 1,5 unter denen des Wasserstoffs liegen. Die Zahlenwerte für die Aktivierungsenergien und die Vorexponentialfaktoren sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Aktivierungsenergien sind bei der Begasung nur schwach unterschiedlich. Das bedeutet, daß vorwiegend der Vorexponen-

Wasserstoff	Aktivierungs- energie $E_H \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol H}} \right]$	Vorexponential- faktor $D_H^0 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	Anzahl der Stützpunkte	Temperatur- bereich $T \left[\text{K} \right]$
Begasung	47,9	$10,1 \cdot 10^{-4}$	18	385 - 785
Entgasung	46,4	$5,5 \cdot 10^{-4}$	18	385 - 785
Lebsanft /15/	48,4	$7,2 \cdot 10^{-4}$	7	633 - 759

Deuterium	Aktivierungs- energie $E_D \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol D}} \right]$	Vorexponential- faktor $D_D^0 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	Anzahl der Stützpunkte	Temperatur- bereich $T \left[\text{K} \right]$
Begasung	49,4	$8,2 \cdot 10^{-4}$	8	400 - 785
Entgasung	48,6	$5,5 \cdot 10^{-4}$	8	400 - 785

Tab. 2: Aktivierungsenergien und Vorexponentialfaktoren, die aus den Arrheniusauftragungen ermittelt wurden.

tialfaktor die Isotopieabhängigkeit bestimmt. Gemäß der klassischen Ratentheorie wäre ihr Verhältnis $\sqrt{\frac{m_D}{m_H}} \sim \sqrt{2}$. Ein solches Verhalten wird eher für Wasserstoff und Deuterium in kfz-Metallen erwartet, wo die leichten Elemente auch auf Oktaederplätzen sitzen /40/. Bei der Desorption gilt diese Beobachtung nicht, hier ist der Effekt gerade umgekehrt.

Ein Vergleich der mittleren Werte mit Messungen von Lebsanft /15/ an β -Phase zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Es ist zu vermuten, daß wegen der dort herrschenden hohen Temperaturen bei den Messungen ebenfalls α -Phase vorlag.

6.3. Neutronenstreuexperiment

Die Wasserstoffdiffusion in der α -Phase sollte zusätzlich durch ein Neutronenstreuexperiment bestimmt werden. Es wurden deshalb Pulverproben aus Eisen-Titan mit einer Wasserstoffkonzentration von $x = 0,03$ hergestellt (s. Kap. 2.3.). Die Korngröße lag zwischen 100 μm und 250 μm . Die Probenmengen betrugen 100 g

für $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,03}$ und 50 g für $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ und wurden in Küvetten aus Niob abgefüllt.

Die Messungen führte W. Lohmann (IFF, KFA) am IN10-Rückstreuungsspektrometer des Instituts-Laue-Langevin in Grenoble durch.

Bei der gewünschten Konzentration liegt reine α -Phase bei Temperaturen oberhalb 250°C vor (s. Abb. 45). Eine für die verwendete Meßmethode ausreichende Diffusionsbewegung von $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ setzt ebenfalls erst ab hier ein (s. Abb. 37). Da bei dieser Temperatur mit einem Ausgasen des Pulvers zu rechnen war, wurde nach einem Hinweis von Lebsanft /7/ das Pulver unter Heliumdruck gehalten.

Bei einem ersten Versuch mit 1 bar He auf der Niob-Küvette wurden Messungen bei 150°C und 250°C durchgeführt. Dabei trat ein erheblicher Wasserstoffverlust ein, der den Druck in der Küvette auf ca. 26 bar ansteigen ließ. Wie die anschließende Analyse ergab, war die Konzentration von $x = 0,03$ auf 0,01 abgefallen.

Um das Entgasen zu verzögern, wurde für einen zweiten Versuch am Probengefäß eine Gaskapillarleitung angebracht und ein Heliumdruck von 3 bar eingestellt. Bei der anschließenden Messung wurden die Temperaturen 280°C , 350°C und 400°C gewählt. Der Wasserstoffverlust konnte ebenfalls nicht verhindert werden. Die Konzentration sank innerhalb der Meßzeit von 0,03 auf 0,003 ab.

Nach der Theorie der inkohärenten Streuung sollte sich für kleine Impulsüberträge Q eine quasielastische Lorentzkurve ergeben, deren Linienbreite Γ mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} verknüpft ist.

$$\Gamma = \hbar D_{\text{eff}} \cdot Q^2 \quad (6.18)$$

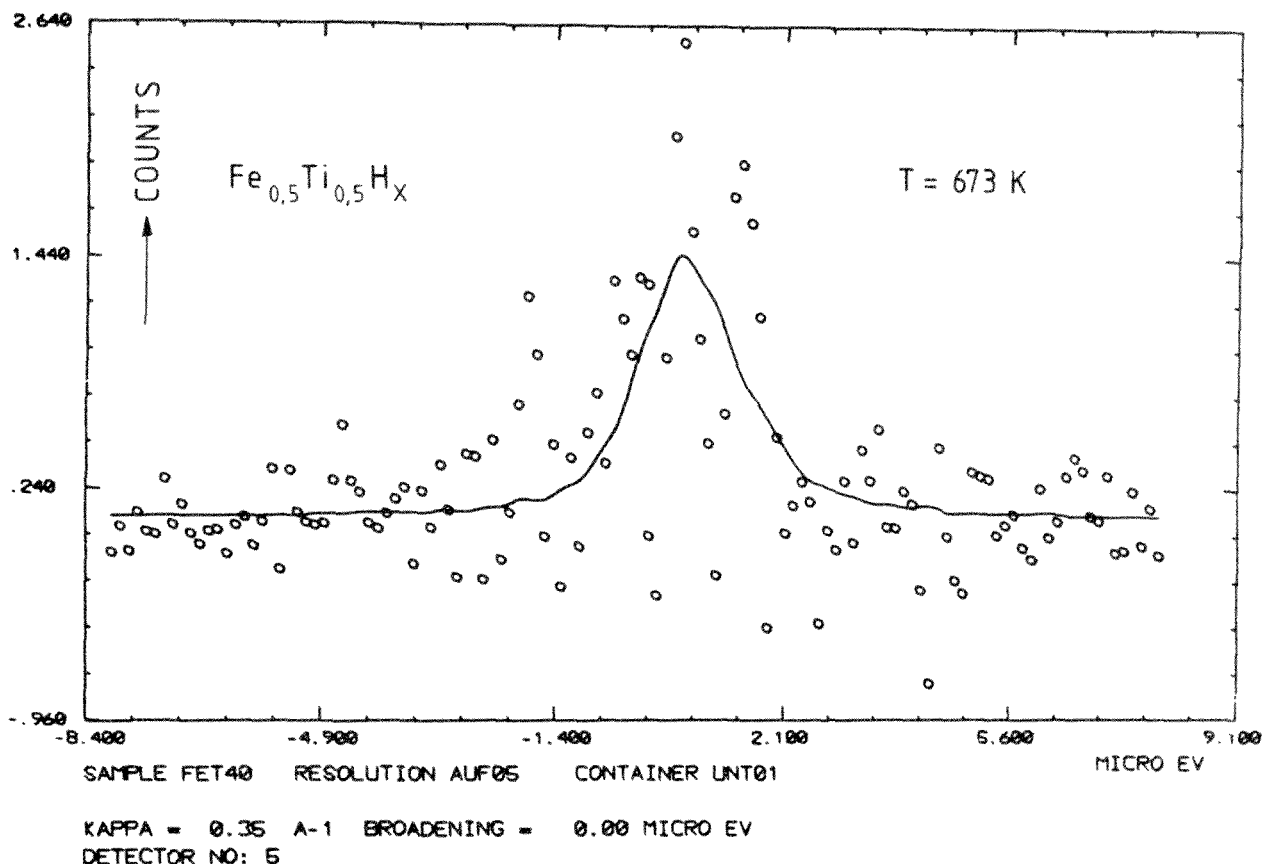


Abb. 39: Energiespektrum von quasielastisch gestreuten Neutronen an $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$ mit angepaßter Lorentzkurve.

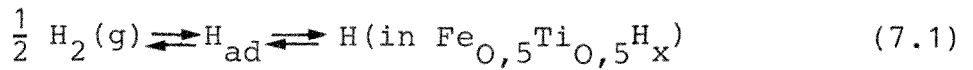
Es wurde daher versucht, den gemessenen Spektren trotz des Wasserstoffverlustes nach Normierung und Untergrundabzug jeweils eine Lorentzkurve anzupassen. Dabei ergab sich, daß bis auf die Messung bei 400 °C, selbst bei den kleinsten Q -Werten ($0,35 \text{ \AA}^{-1}$) keine Linienverbreiterung gegenüber der Auflösungsmessung auftrat. Es konnte somit nur ein Diffusionskoeffizient von $D_{\text{eff}} \leq 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 400 °C ermittelt werden. Die ausgewertete Kurve zeigt Abb. 39. Da die Streuwahrscheinlichkeit durch das Entgasen von 6,5 % bis auf 0,2 % abgenommen hat, sollte dieser Wert nicht überbewertet werden.

Der negative Verlauf des Experiments ist eindeutig auf den Verlust des Wasserstoffs zurückzuführen. Die Streuwahrscheinlichkeit sollte nicht unter 3 % absinken, was eine Wasserstoffkonzentration von rund 0,01 bedeutet. Diese Minimalforderung war bei 400 °C nicht mehr erfüllt.

7. Löslichkeit

7.1. Thermodynamische Beschreibung

Zur Beschreibung der interstitiellen Lösung von Wasserstoff in Metallen betrachtet man die Gleichgewichtszustände zwischen Wasserstoffgas und dem Festkörper. Man geht dabei von der Vorstellung aus, daß die Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche dissoziieren, bevor sie sich im Metall lösen (s. Abb. 27). Die Reaktionsgleichung dafür lautet:



Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen die partiellen molaren freien Enthalpien (d.h. die chemischen Potentiale) des Wasserstoffs in der molekularen Gasphase und als feste Lösung im Metall gleich sein:

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}(\text{g}) = \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2} = \bar{G}_{\text{H}} = \mu_{\text{H}}(\text{in Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x) \quad (7.2)$$

Wasserstoff unter Normalbedingungen kann als ideales Gas betrachtet werden; das chemische Potential ist damit bekannt und kann mit folgendem Ausdruck beschrieben werden:

$$\mu_{\text{H}_2}(\text{g}) = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln (p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2}^{\circ}) \quad (7.3)$$

$$\text{bzw. } \bar{G}_{\text{H}_2}(\text{g}) = \bar{G}_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln (p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2}^{\circ}) \quad (7.4)$$

p_{H_2} ist der Gleichgewichtsdruck über der Probe, $\bar{G}_{\text{H}_2}^{\circ}$ ist das chemische Potential im Standardzustand ($T = 0^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2}^{\circ} = 1 \text{ atm}$), welches sich aus der Enthalpie und der Entropie im Standardzustand wie folgt zusammensetzt:

$$\bar{G}_{\text{H}_2}^{\circ} = \bar{H}_{\text{H}_2}^{\circ} - T\bar{S}_{\text{H}_2}^{\circ} \quad (7.5)$$

Eingesetzt ergibt sich:

$$\mu_{H_2}(g) = \bar{H}_{H_2}^O - T\bar{S}_{H_2}^O + RT \ln (p_{H_2}/p_{H_2}^O) \quad (7.6)$$

Bei höheren Drücken verhält sich der Wasserstoff nicht mehr ideal. Dies führt bei dem hier verwendeten Maximaldruck von ca. 120 bar zu einer Erhöhung des chemischen Potentials um 1,5 %. Dieser Effekt wird im folgenden vernachlässigt.

Wir betrachten für den Mischkristall den Fall der unendlichen Verdünnung. Die Wasserstoffkonzentration x , d.h. das Atomverhältnis von N_H zu N_{Metall} , ist klein gegenüber der Zahl der vorhandenen interstitiellen Plätze pro Metallatom x_s . Das chemische Potential von Wasserstoff in $Fe_{0,5}Ti_{0,5}$ lautet dann:

$$\mu_H (\text{in } Fe_{0,5}Ti_{0,5}H_x) = \bar{H}_H^\infty - T\bar{S}_H^\infty \quad (7.7)$$

Die Entropie $\bar{S}_H^\infty$ setzt sich zusammen aus einem Anteil der von der konfigurationellen Anordnung herrührt und Beiträgen nicht-konfigurationeller Art:

$$\bar{S}_H^\infty = \bar{S}^{\infty nc} + \bar{S}_H^{\infty c} \quad (7.8)$$

Unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Wasserstoffatome auf die vorhandenen interstitiellen Plätze pro Metallatom x_s erhält man für $\bar{S}_H^{\infty c}$ den Ausdruck:

$$\bar{S}_H^{\infty c} = R \ln \left(\frac{x}{x_s} \right) \quad (7.9)$$

Der nichtkonfigurationelle Anteil faßt Beiträge, die von elektronischen Freiheitsgraden und den Vibrationen des Wasserstoffs im Metall herrühren, zusammen:

$$\bar{S}_H^{\infty nc} = \bar{S}_H^{\text{vib}} + \bar{S}_H^{\text{el}} \quad (7.10)$$

Setzt man 7.8; 7.9 und 7.10 in 7.7 ein, so ergibt sich:

$$\mu_H \text{ (in Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{)} = \bar{H}_H^\infty - T\bar{S}_H^{\text{vib}} - T\bar{S}_H^{\text{el}} - TR \ln \left(\frac{x}{x_s}\right) \quad (7.11)$$

Bei nicht unendlicher Verdünnung muß die Enthalpie durch einen Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungsenergieterm $W_{HH} \cdot x$ und die Konfigurationsentropie durch einen Blockierungsterm $-R \ln \left(1 - \frac{x}{x_s}\right)$ ergänzt werden.

Unter Berücksichtigung der Gleichung 7.2 folgt dann:

$$\frac{1}{2} \bar{H}_{H_2}^o - \frac{1}{2} T\bar{S}_{H_2}^o + \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_H}\right) = \bar{H}_H^\infty - T\bar{S}_H^{\text{vib}} - T\bar{S}_H^{\text{el}} - TR \ln \left(\frac{x}{x_s}\right) \quad (7.12)$$

Entsprechende Terme zusammengefaßt ergeben:

$$\frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_H}\right) = \bar{H}_H^\infty - \frac{1}{2} \bar{H}_{H_2}^\infty - T\bar{S}_H^{\text{vib}} - \bar{S}_H^{\text{el}} + \frac{1}{2} \bar{S}_{H_2}^o - R \ln \left(\frac{x}{x_s}\right) \quad (7.13)$$

Mit den Definitionen der partiellen molaren

$$\text{Lösungs-Enthalpie:} \quad \Delta \bar{H}_H^\infty = \bar{H}_H^\infty - \frac{1}{2} \bar{H}_{H_2}^o \quad (7.14)$$

$$\text{Excess-Lösungs-Entropie:} \quad \Delta \bar{S}_H^{\infty \text{nc}} = \bar{S}_H^{\text{vib}} + \bar{S}_H^{\text{el}} - \frac{1}{2} \bar{S}_{H_2}^o \quad (7.15)$$

für die Wasserstofflösung bei unendlicher Verdünnung folgt:

$$\frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_H}\right) = \Delta \bar{H}_H^\infty - T\Delta \bar{S}_H^{\infty \text{nc}} + RT \ln \left(\frac{x}{x_s}\right) \quad (7.16)$$

Gleichung 7.16 wird üblicherweise in der folgenden Form geschrieben:

$$\frac{x}{x_s} = e^{-\frac{\Delta \bar{G}_H^\infty}{RT}} \sqrt{p_{H_2}/p_{H_2}^0} \quad (7.17)$$

Mißt man die Konzentration des gelösten Wasserstoffs als Funktion des herrschenden Gleichgewichtsdruckes bei konstanter Temperatur, so gilt das Sieverts'-Gesetz:

$$\frac{x}{x_s} \sim \sqrt{p_{H_2}} \quad (7.18)$$

Der Ausdruck $\frac{x_s}{\sqrt{p_{H_2}^0}} \exp(-\Delta \bar{G}_H^\infty / RT)$ aus 7.17 wird dann als Sieverts'-Konstante K_s bezeichnet.

Ergibt die isotherme Auftragung von x über $\sqrt{p}$ Geraden, so ist damit das Sieverts'-Gesetz erfüllt. Die Steigungen stellen hierbei die Sieverts'-Konstanten $K_s(T)$ dar. Aus einer Auftragung von $\ln K_s(T)$ über $1/T$ lassen sich die Größen $\Delta \bar{H}_H^\infty$ und $\Delta \bar{S}_H^\infty$ ermitteln.

7.2. Meßergebnisse und Diskussion

7.2.1. Partielle molare Lösungs-Enthalpie und -Entropie für H_2 und D_2

An zwei Proben verschiedener Geometrie wurde der sich einstellende spezifische Widerstand in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck gemessen. In Abb. 40 sind die Isothermen des gemessenen Temperaturbereichs von 400 bis 800 K dargestellt. Es ist der absolute spezifische Widerstand gegen die Wurzel des Wasserstoffdruckes aufgetragen. Für die Auswertung wurde das Ergebnis aus Kap. 4.2.3. benutzt. Es gilt, daß die Konzentration proportional zur Widerstandserhöhung ist, d.h.:

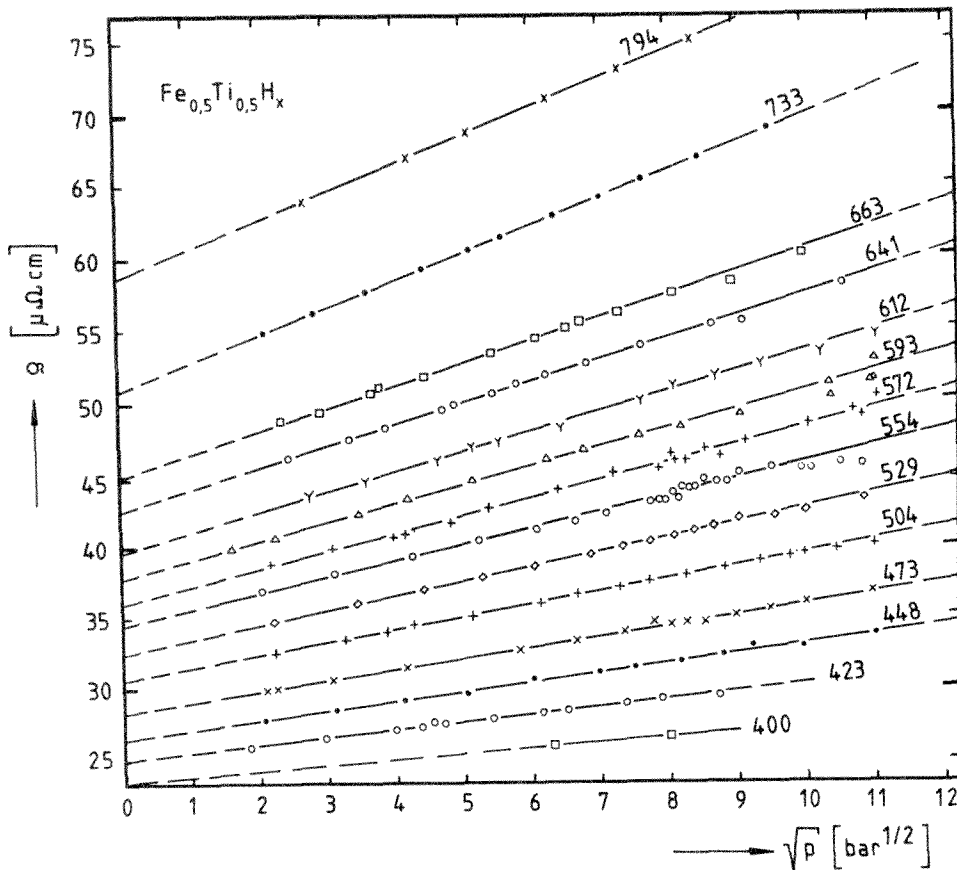


Abb. 40: Spezifischer Widerstand von Eisen-Titan in Abhängigkeit von der Wurzel des Wasserstoffgleichgewichtsdruckes. Aufgenommen mit palladiumbeschichteten Proben.

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \cdot x \quad (7.19)$$

Mit $\Delta\rho_0$ als spezifische Widerstandsänderung pro Einheitskonzentration von $820 \mu\Omega\text{cm}$, sowohl für Wasserstoff als auch für Deuterium. Aus den Messungen ist zu erkennen, daß bei konstantem Druck die gelöste Wasserstoffmenge mit steigender Temperatur zunimmt. $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ gehört damit zu der Klasse von Hydridbildnern, die Wasserstoff endotherm lösen.

Bei gegebener Temperatur steigt die Wasserstoffkonzentration linear mit der Wurzel des Wasserstoffdruckes an. Das Sieverts'-Gesetz ist im ganzen Bereich erfüllt. Daraus folgt, daß

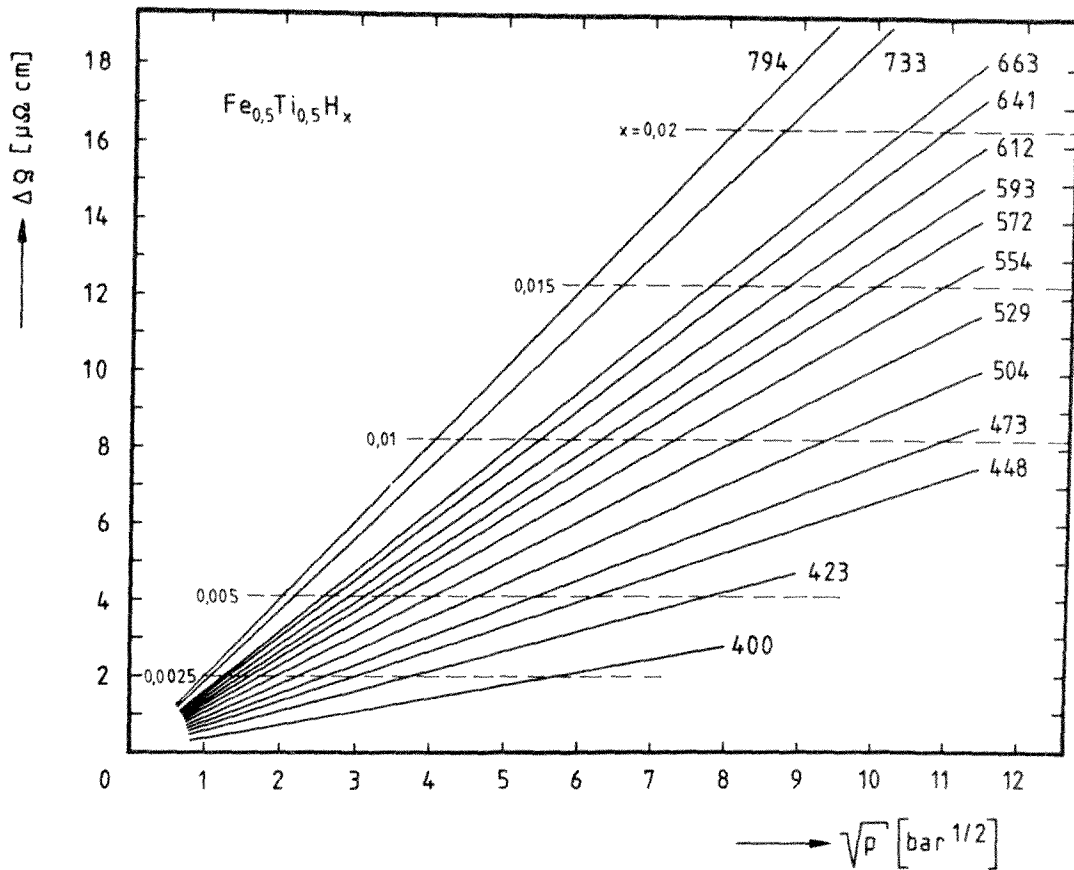


Abb. 41: Die Änderung des spezifischen Widerstands von Eisen-Titan in Abhängigkeit von der Wurzel des Wasserstoffgleichgewichtsdruckes. Die eingezeichneten Konzentrationswerte ergeben sich aus dem Widerstandszuwachs pro Einheitskonzentration von $820 \mu\Omega\text{cm}$.

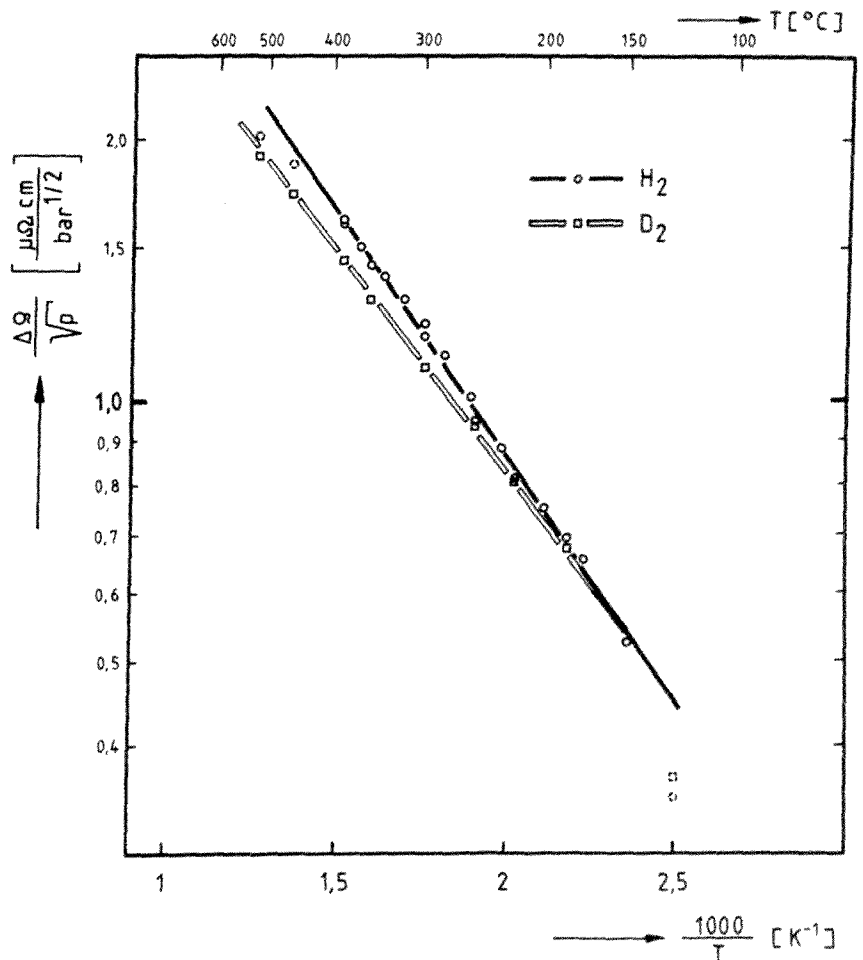


Abb. 42: Arrheniusplot der Sievertskonstanten K_S^* aus Tab. 3. Die Steigung ergibt die partielle molare Enthalpie.

- die Annahme, daß der Wasserstoff sich wie ein ideales Gas verhält, gerechtfertigt ist,
- der Wasserstoff atomar gelöst wird,
- die Lösungs-Enthalpie konzentrationsunabhängig ist und somit keine H-H-Wechselwirkung auftritt,
- Blocking-Effekte noch nicht berücksichtigt werden müssen.

Bei den Messungen wurde aus technischen Gründen mit einem Ausgangsdruck von $p_0 = 1 \text{ atm}$ gearbeitet. Die auf Druck Null extrapolierten Widerstandswerte wurden überprüft; sie stimmen mit den Werten der unbeladenen Probe überein wie sie in Abb. 20 dargestellt sind.

Für die weitere Auswertung wurden die auf Druck Null extrapolierten Widerstandswerte subtrahiert. Abb. 41 zeigt die Regressionsgeraden der Widerstandszunahme $\Delta\rho$ gegen $\sqrt{p}$. Mit der Beziehung 7.19 läßt sich der Widerstandszuwachs direkt in Konzentration umrechnen. Die Steigungen dieser Geraden sind die Sieverts'-Konstanten, die Rohdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet und in Abb. 42 graphisch dargestellt. Aus 7.16 und 7.19 folgt die Gleichung:

$$\ln \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} \right) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_0} \right) - \frac{\Delta\bar{H}_H^\infty}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_H^\infty}{R} + \ln x_s \tag{7.20}$$

Für x_s , die Zahl der maximal möglichen äquivalenten Plätze pro Metallatom, wurde der Wert 1,5 gesetzt. Zusammen mit dem Wert $\rho_0 = 820 \text{ } \mu\Omega\text{cm/Einheitskonzentration}$ aus Kap. 4.2.1. wurden

Wasserstoff	
T [K]	$K_s^* \left[\frac{\mu\Omega \text{ cm}}{\text{bar}^{1/2}} \right]$
794	2,018
733	1,875
664	1,621
664	1,588
663	1,587
641	1,509
627	1,438
612	1,397
593	1,307
573	1,181
572	1,233
554	1,128
529	1,011
526	0,9445
504	0,8809
494	0,8273
473	0,7513
458	0,6937
448	0,6559
424	0,5267
400	0,3495

Deuterium	
794	1,921
733	1,732
664	1,459
664	1,449
627	1,313
573	1,098
526	0,9344
494	0,8076
458	0,6759
400	0,3696

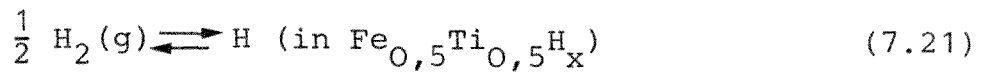
Tabelle 3: Die Steigungen der Sievertsgeraden für Wasserstoff und Deuterium in Eisen-Titan.

folgende Werte für die partiellen molaren Größen berechnet:

Lösungs-Enthalpie: $\Delta \bar{H}_H^\infty = 10,67 \pm 0,05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_H}$

Excess-Lösungs-Entropie: $\Delta \bar{S}_H^{\infty \text{nc}} = -39,0 \pm 1,0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}_H}$

Für die Reaktion:



gilt im Temperaturbereich 400 - 800 K und bis zu Drücken von ca. 120 bar die Beziehung:

$$\lg x = \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2} - 1,86 - \frac{556}{T} \quad (7.22)$$

Mit p in bar und T in Kelvin.

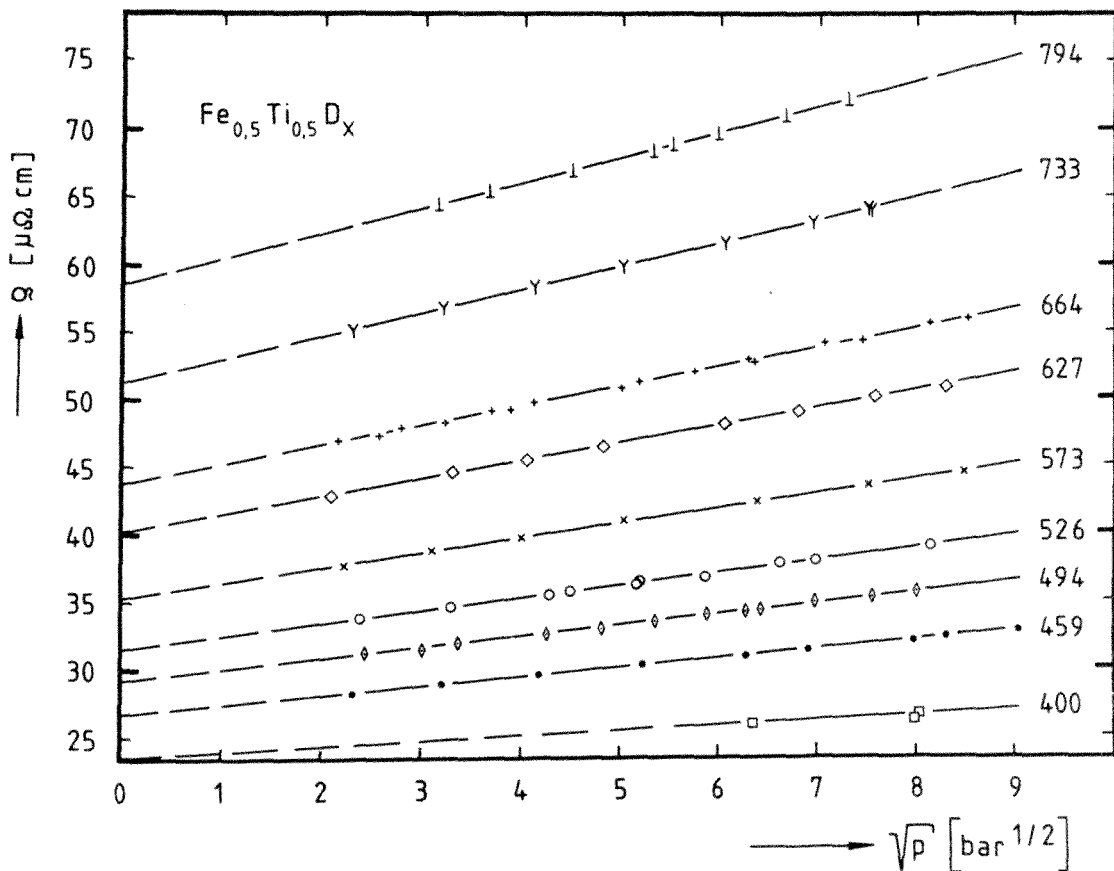


Abb. 43: Spezifischer Widerstand von Eisen-Titan in Abhängigkeit von der Wurzel des Deuteriumgleichgewichtsdruckes. Aufgenommen mit palladiumbeschichteten Proben.

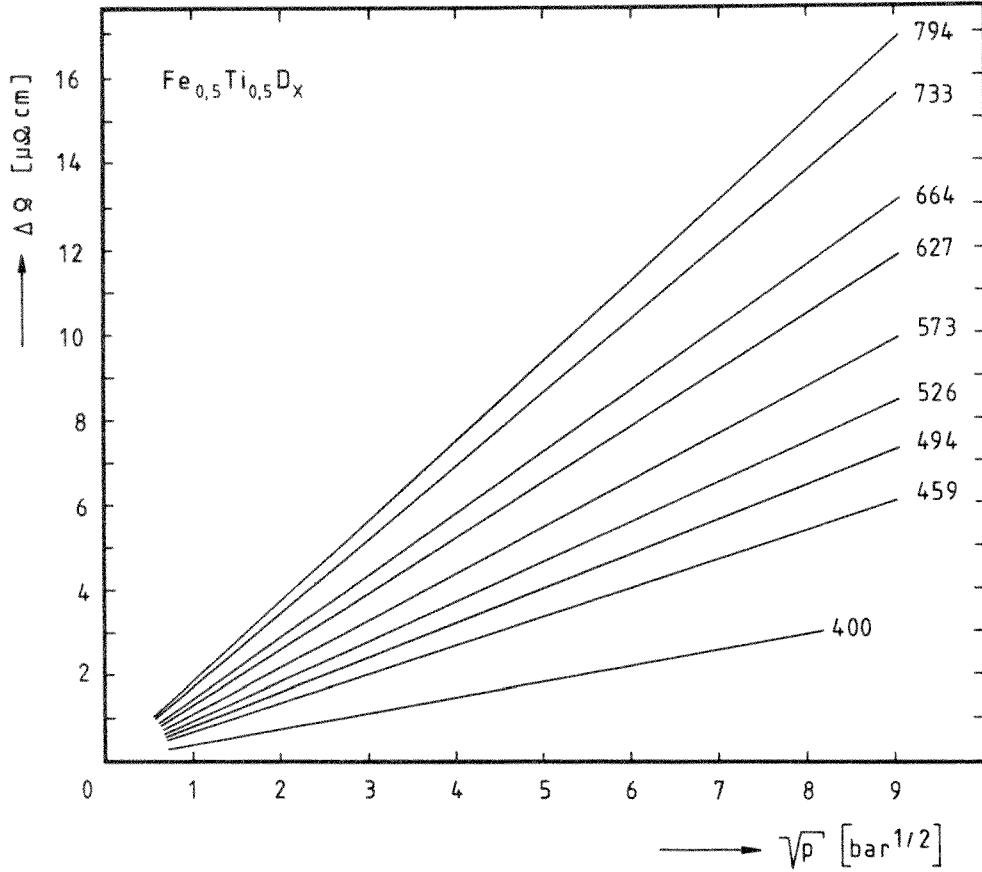


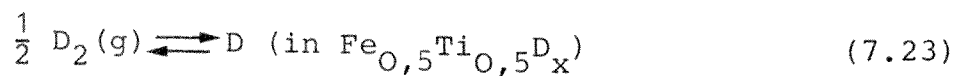
Abb. 44: Die Änderung des spezifischen Widerstands von Eisen-Titan in Abhängigkeit von der Wurzel des Deuteriumgleichgewichtsdruckes.

Für Deuterium wurde analog vorgegangen. Die entsprechenden Rohdaten zeigt Abb. 43 und Tabelle 2. Die spezifischen Widerstandsänderungen sind in Abb. 44 dargestellt. Die Auswertung ergibt für die partiellen molaren Größen der Deuterium-Lösung:

Lösungs-Enthalpie: $\Delta \bar{H}_D^\infty = 9,50 \pm 0,05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_D}$

Excess-Lösungs-Entropie: $\Delta \bar{S}_D^{\infty \text{nc}} = -41,7 \pm 1,0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}_D}$

Für die Reaktion:



gilt dann im gleichen Temperatur- und Druckbereich wie beim Wasserstoff:

$$\lg x = \frac{1}{2} \lg p_{D_2} - 2,0 - \frac{496}{T} \quad (7.24)$$

Für die Bestimmung der Lösungsenthalpie ist die genaue Kenntnis von $\Delta\rho_O$ nicht erforderlich. Der Fehler ist bedingt durch die statische Schwankung der Rohdaten. Dagegen ist die Excess-Lösungs-Entropie direkt mit $\Delta\rho_O$ gekoppelt, so daß der angegebene Fehler auf die Unsicherheit bei der Bestimmung von $\Delta\rho_O$ zurückzuführen ist.

Zu den Meßergebnissen sind folgende 3 Bemerkungen zu machen:

- 1) Aus Abb. 42 und aus Tab. 3 ist ein Isotopieeffekt zu ersehen, wenn Wasserstoff und Deuterium aus der Gasphase in $Fe_{0,5}Ti_{0,5}$ gelöst werden. Um zu klären, ob dies durch unterschiedliche Zustände der diatomaren Wasserstoff- und Deuteriummoleküle hervorgerufen wird, wurden die Werte aus Tab. 3 unter Berücksichtigung der thermodynamischen Dissoziationsgrößen /43/ für das ruhende Atom umgerechnet. Es folgt unter Beibehaltung der selben Fehlergrenzen wie in Tab. 3:

$$\begin{aligned} \bar{H}_H^\infty &= 226,7 \text{ kJ/mol}_H \\ \bar{H}_D^\infty &= 229,3 \text{ kJ/mol}_D \\ \bar{S}_H^{\infty nc} &= 26,3 \text{ J/K mol}_H \\ \bar{S}_D^{\infty nc} &= 30,7 \text{ J/K mol}_D \end{aligned}$$

Erwartungsgemäß ist der Unterschied der "atomaren" partiellen Lösungs-Enthalpien klein, da diese hauptsächlich durch elektronische Effekte geprägt werden. Dagegen ist die "atomare" partielle Excess-Lösungs-Entropie des Deuteriums erheblich größer als die des Wasserstoffs. Dies ist zurückzuführen auf die niedrigere Schwingungsfrequenz des Deuteriums im Wirtsgitter und eventuell auch auf eine unterschiedliche Beeinflussung von dessen Schwingungsspektrum.

Der erste Effekt kann im Rahmen eines Einstein-Oszillator-

Modells behandelt werden. Die partielle Schwingungsentropie für die optischen Moden mit der charakteristischen Energie $h\omega$ lautet /41/:

$$\bar{s}^{\text{opt}} \approx - 3R \left[\frac{\frac{h\omega}{kT}}{1 - \exp \frac{h\omega}{kT}} + \ln \left(1 - \exp \left(- \frac{h\omega}{kT} \right) \right) \right] \quad (7.25)$$

An einer $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,12}$ -Pulverprobe wurde freundlicherweise von U. Buchenau ein Neutronenspektrum der Phononenenergien am Flugzeitspektrometer (SV5) aufgenommen, das vermuten läßt, daß die Schwingungsenergie des Wasserstoffatoms ungefähr 120 meV beträgt. Mit $h\omega_{\text{H}} \approx 120$ meV und $h\omega_{\text{D}} \approx 85$ meV wurde bei der mittleren Temperatur $T \approx 600$ K die Schwingungsentropie ausgerechnet. Es folgt:

$$\bar{s}_{\text{H}}^{\text{opt}} (600 \text{ K}) \approx 8,2 \text{ J/K mol}_{\text{H}}$$

$$\bar{s}_{\text{D}}^{\text{opt}} (600 \text{ K}) \approx 14,4 \text{ J/K mol}_{\text{D}}$$

Der Unterschied liegt im selben Bereich wie der experimentell ermittelte.

2. $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ ist isoelektronisch mit Chrom, welches ein ähnliches thermodynamisches Verhalten zeigt /42/. Weiterhin sei bemerkt, daß in der Reihe W, Mo, Cr, $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ die Lösungswärmen (> 0) für den Mischkristallbereich abnehmen, die Umwandlungswärmen (< 0) für das Hydrid ab Cr zunehmen. Die entsprechenden Werte - sowie diejenigen für Fe und Ti - sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Weiterhin werden die Werte der Zustandsdichte der Leitungselektronen bei der Fermi-Kante, die Gitterparameter und die spezifischen Widerstände mit aufgelistet.

Die Korrelation der Zustandsdichte mit den Lösungs- bzw. Umwandlungswärmen über die Gruppe W, Mo, Cr kann nur begrenzt auf $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ erweitert werden. Die Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ und Chrom ist jedoch offensichtlich.

Elemente	W	Mo	Cr	Fe _{0,5} Ti _{0,5}	Fe	Ti	Literatur
N(0) [elektr. Zust./ eV Atom Spin halb empirisch]	0,15	0,28	0,49	-	-	0,51	/17/
N(0) [elektr. Zust./ eV Atom Spin Bandstruktur- rechnung]	-	0,33	0,35	0,105 ^x	1,92	0,91	/18/, ^x /13/
Gitter- parameter [Å]	3,1650 bcc	3,1470 bcc	2,8840 bcc	2,976 ^Δ B2	2,8662 bcc	2,9504 4,6831 hcp 3,285 bcc	/19/, ^Δ /3/
$\Delta \bar{H}_H^\infty$ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol H}}$]	100	52	25,5	10,65 [□]	24,3(α) 30 (γ) 29 (δ)	-45,2(α) -58,2(β)	/20/ □ diese Arbeit
$\Delta \bar{H}_{\alpha-\beta}$ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol H}}$]	-	-	-8,6 ⁺	-12,3 [°]	-	-42(α) [▽]	[▽] /20/, [°] /9/ ⁺ /1/
ρ (300K) [μΩcm]	5,5 [*]	5,7 [*]	13 [◇]	16,7 [□]	9,7 [◇]	42 [◇]	[*] /21/, [◇] /22/ □ diese Arbeit

Tab. 4: Einordnung des Fe_{0,5}Ti_{0,5} in der Gruppe seiner isoelektronischen Elemente und seiner Reinst-Komponenten.

3. Frühere kalorimetrische Messungen /3,9/ hatten für den gleichen Bereich ein exothermes Verhalten mit einer stark abnehmenden partiellen Lösungsenthalpie ergeben. Ein Grund für diese Diskrepanz mögen die dort benutzten feinen Pulverproben sein. Das Ergebnis wird vermutlich von einer exothermen Oberflächenreaktion geprägt.

7.2.2. Phasendiagramm und Löslichkeitsgrenze

In Abb. 45 wurden die gewonnenen Daten für den Mischkristallbereich benutzt, um in einem p-T-Diagramm Linien gleicher Konzentration darzustellen. Für den effektiv ausgemessenen Bereich wurden die Konzentrationen aus Abb. 41 eingetragen und für diesen Bereich besonders gekennzeichnet.

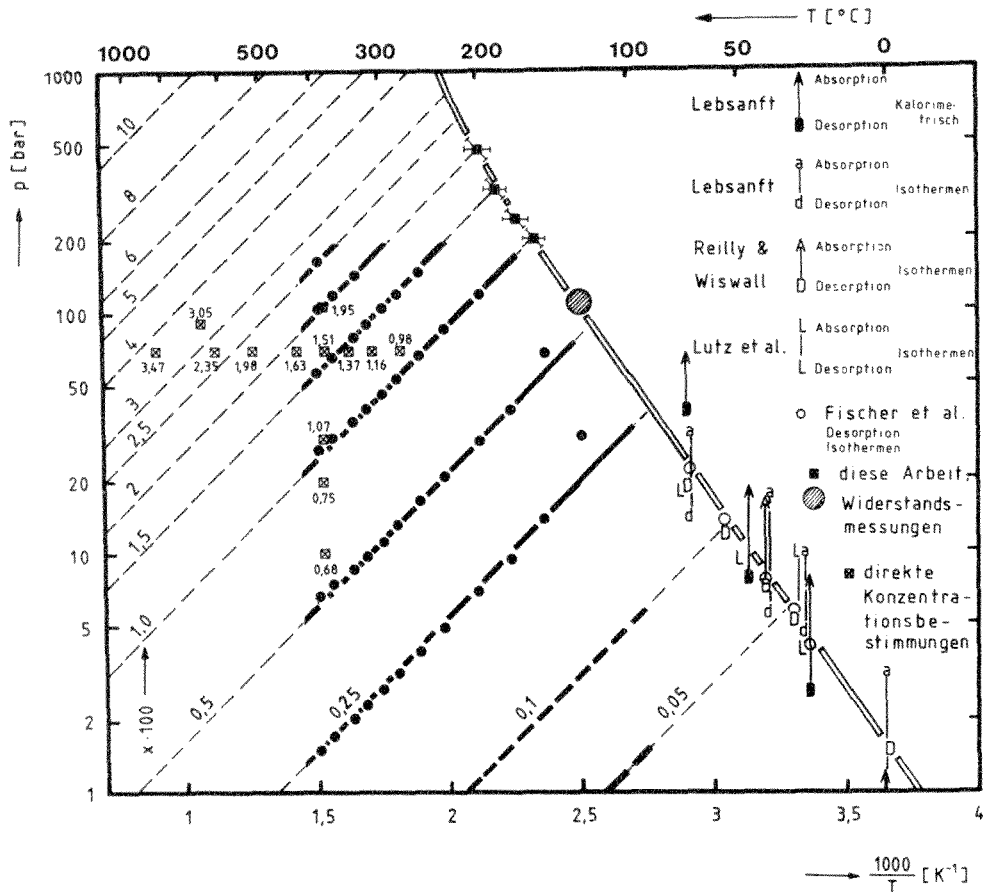
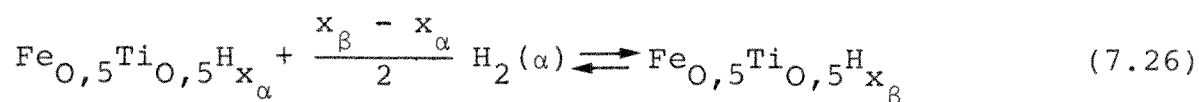


Abb. 45: Isoplethen-Darstellung des α -Mischkristallbereichs. Die hervorgehobenen Linien bezeichnen Konzentrationen, die mit Widerstandsmessungen überdeckt wurden. Zusätzlich sind direkte Konzentrationsbestimmungen eingezeichnet. Die Phasengrenze α - β wurde aus eigenen Messungen und Literaturwerten konstruiert.

Zusätzlich sind in diese Darstellung Konzentrationsbestimmungen aufgenommen worden, die unabhängig von den Widerstandsmessungen ermittelt wurden. Sie folgten direkt aus Beladungen mit anschließender Extraktion. Die Proben - es handelte sich dabei um die verschiedensten Arten wie Pulver, Meßstreifen oder Einkristalle - wurden jeweils unter Druck von der Beladungstemperatur abgeschreckt und sofort analysiert. Sie bestätigen nochmals das endotherme Verhalten der Lösung in der α -Phase.

Die Meßergebnisse des Kap. 4.2.3. für das Auftreten von β -Phase wurden benutzt, um die Phasengrenze zu konstruieren. Verschiedene Literaturwerte der Plateaudrücke des Niedertemperaturbereichs wurden mit eingezeichnet.

Unter Berücksichtigung aller Daten gilt für die Reaktion:



die Beziehung:

$$\lg p_{\text{H}_2} = 5,9 - \frac{1570}{T} \quad (250 \dots 475 \text{ K}) \quad (7.27)$$

Die Löslichkeitsgrenze ergibt sich aus 7.24 und 7.27:

$$\lg x_\alpha = 1,1 - \frac{1340}{T} \quad (7.28)$$

Mit T in Kelvin und p in bar.

Bei höheren Temperaturen scheint sich eine Krümmung der Phasengrenze anzudeuten. Dies wäre in Einklang mit der Vermutung, daß sich die Hydridphase (β -Phase) bei ca. 550 K auflöst /16/.

8. Gitterdynamische Messungen

8.1. Elastische Konstanten

An einem Eisen-Titan Einkristall von 5 mm Durchmesser und 30 mm Länge wurden die elastischen Konstanten bestimmt. Die Messung führte U. Buchenau (KFA, IFF-Neutronenstreuung) an einem Dreiachsen-Neutronen-Spektrometer (SV4) durch. Die Werte lauten

für $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ bei 300 K:

$$c_{11} = 325 \pm 10 \text{ GPA}$$

$$c_{12} = 121 \pm 10 \text{ GPA}$$

$$c_{44} = 69 \pm 1,2 \text{ GPA}$$

Ein Vergleich dieser Werte mit Literaturdaten entsprechender kubischer Kristalle, zeigt Tab. 5. $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ hat wie zu erwarten, einen hohen Kompressionsmodul, ist aber als Einkristall empfindlich gegen $\langle 100 \rangle$ -Scherung. Die Anisotropie ist ähnlich der von Chrom.

	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K	c'	$\eta = \frac{c_{44}}{c'}$
$\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	325	121	69	189	102	0,68
-Eisen	237	141	116	1733	48	1,4
Wolfram	523	206	161	311	159	1,0
Molybdän	463	161	109	262	151	0,77
Chrom	350	69	101	162	141	0,77
Diamant	1076	125	576	442	476	1,21

Tab. 5: Adiabatische Elastizitätskonstanten für einige kubische Kristalle bei $T = 300 \text{ K}$. Gemessen in Giga Pascal. $K = 1/3 (c_{11} + 2 c_{12})$ ist der Kompressionsmodul, $c = 1/2 (c_{11} - c_{12})$ der Schermodul in 110-Richtung. c_{44} der Schermodul in 100-Richtung. η ist der Anisotropiefaktor.

8.2. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Gitterparameters

Am Dreikristall-Röntgendiffraktometer des Kristallabors wurde der Gitterparameter eines $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Einkristalls mehrmals bei Zimmertemperatur von K. Bickmann vermessen^{*)}. Es ergab sich ein Wert von $a_{25^\circ\text{C}} = 2,9769 \text{ \AA}$. Das Ergebnis weicht geringfügig von dem Wert bisheriger Pulvermessungen von $a = 2,9761 \text{ \AA}$ ab /3/.

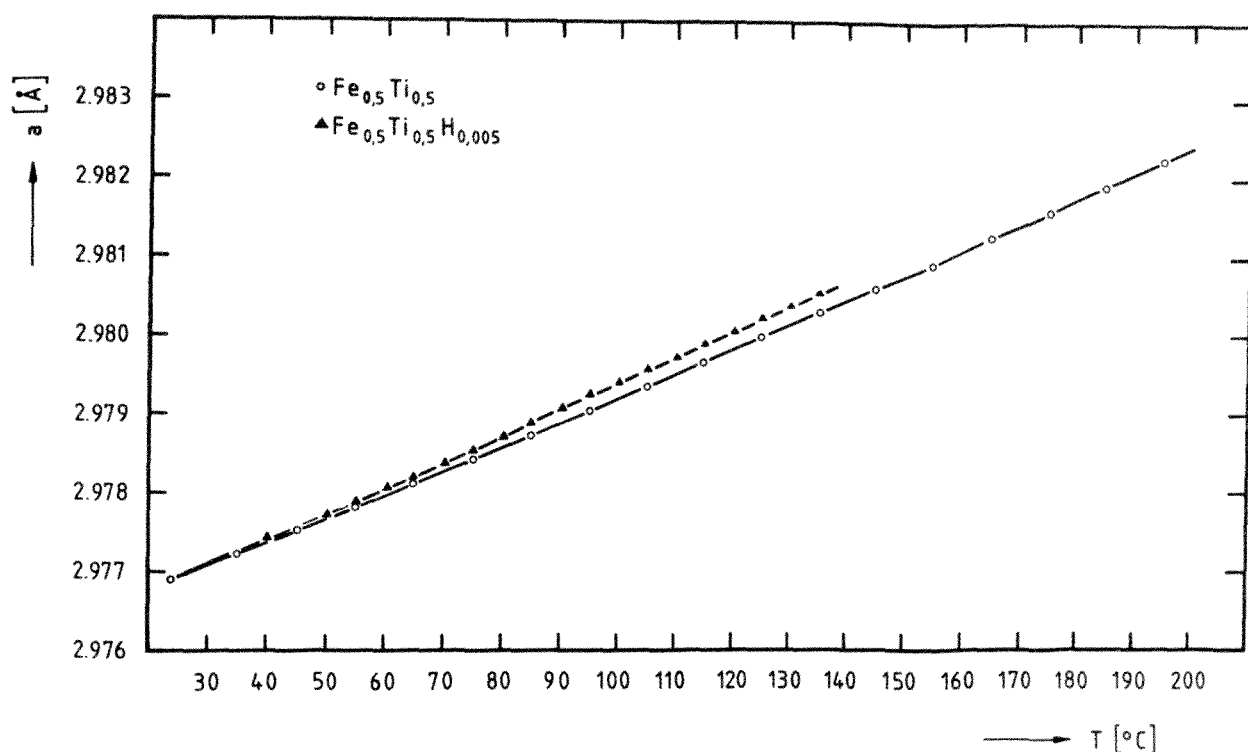


Abb. 46: Röntgenmessung der Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ bzw. $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_{0,005}$.

Mit einer Heizstufe wurde die Temperaturabhängigkeit bis 200°C verfolgt. Die Messungen sind in Abb. 46 dargestellt. Die Kurve weist einen schwachen Knick bei 100°C auf. Der Temperaturkoeffizient der relativen Gitterparameteränderung lautet:

$$\frac{\Delta a}{a_0 \cdot \Delta T} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (25 \dots 120^\circ\text{C}) \quad (8.1)$$

^{*)} Die verwendete Strahlung war CuK_α mit der Wellenlänge $\lambda = 1,5405981 \text{ \AA}$

Weiterhin wurde versucht, den Einfluß des Wasserstoffs auf den Gitterparameter in der Mischkristallphase zu bestimmen. Eine Messung für $x = 0,005$ ist eingetragen. Weitere nicht dargestellte Messungen zeigten kein einheitliches Bild in ihrem Verhalten zum unbeladenen Einkristall. Es kann jedoch eine grobe Abschätzung für die relative Volumenänderung pro Einheitskonzentration angegeben werden:

$$\frac{\Delta V}{V_0 \Delta x} = 3 \frac{\Delta a}{a_0 \Delta x} = 1,2 \cdot 10^{-1} / \text{Einheitskonzentration} \quad (8.2)$$

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Lösungsverhalten im α -Mischkristallgebiet des Systems $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}_x$ und $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{D}_x$ an makroskopischen Proben untersucht.

Für die Experimente wurde ein spezieller Druckkryostat konstruiert, der eine in situ Verfolgung der Wasserstoffkonzentration mittels Widerstandsmessung ermöglichte.

Zur direkten Beladung aus der Gasphase wurde ein Verfahren entwickelt, welches die üblicherweise vorliegende Permeationshemmung wirksam beseitigt. Dabei wurden sorgfältig präparierte Eisen-Titan Proben durch Ionenbeschuss gereinigt und mit einer Palladiumschicht konserviert.

Bei den Messungen wurde ein Druck-Temperaturbereich von 0 bis 120 bar bzw. 400 bis 800 K überdeckt. Die Grundlage zur Bestimmung der Diffusionskonstanten bildet das zeitliche Verhalten bei der Be- und Entladung. Aus den Gleichgewichtswerten wurden die Isothermen gewonnen.

Die Resultate der Messungen ergaben im einzelnen:

- Wasserstoff und Deuterium erhöhen den spezifischen Widerstand um $820 \pm 100 \mu\Omega \text{ cm/Einheitskonzentration}$.
- Bis zur höchsten erreichten Konzentration von $x \approx 0,025$ ist das Sieverts'-Gesetz erfüllt.
- Beide Gase werden endotherm gelöst.
- Die partielle molare Lösungs-Enthalpie sowie die Excess-Lösungs-Entropie für den Fall unendlicher Verdünnung wurden bestimmt:

$$\Delta \bar{H}_H^\infty = 10,65 \pm 0,05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_H} \quad \Delta \bar{S}_H^{\infty \text{nc}} = -39,0 \pm 1,0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}_H}$$

$$\Delta \bar{H}_D^\infty = 9,5 \pm 0,05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_D} \quad \Delta \bar{S}_D^{\infty \text{nc}} = -41,7 \pm 1,0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}_D}$$

- Die Löslichkeitsgrenze lautet: $\lg x_\alpha = 1,1 - \frac{1340}{T}$
- Während der Absorption steigt der Diffusionskoeffizient schwach mit dem angelegten Druck. Bei der Desorption ist die Diffusion unabhängig vom vorher herrschenden Druck.
- Eine Arrheniusauftragung der zu Druck Null extrapolierten Diffusionskonstanten ergibt für die Aktivierungsenergie und den Präexponentialfaktor:

$$\text{Absorption:} \quad E_H = 47,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_H} \quad D_H^O = 10,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$E_D = 49,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_D} \quad D_D^O = 8,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$\text{Desorption:} \quad E_H = 46,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_H} \quad D_H^O = 5,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$E_D = 48,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_H} \quad D_D^O = 5,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

- Das Modell für die Aktivierung, welches von einer Segregation von Eisenclustern an der Oberfläche ausgeht, wurde indirekt bestätigt.

Die Experimente zum Lösungsverhalten wurden durch unterstützende Messungen begleitet, dabei ergaben sich u.a. folgende Resultate:

- Die elastischen Konstanten von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ lauten:
 $c_{11} = 325 \pm 10 \text{ GPa}, \quad c_{12} = 121 \pm 10 \text{ GPa}, \quad c_{44} = 69 \pm 1,2 \text{ GPa}$
- Die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ beträgt: $\frac{\Delta a}{a_0 \Delta x} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

- Der spezifische Widerstand von $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ wurde von 0 bis 1250 K vermessen. Er zeigt ein für viele 3d-Legierungen typisches Maximum in der Temperaturableitung bei 900 K.
- Im Tieftemperaturbereich wurde ein schwaches Kondo-Minimum nachgewiesen, welches durch Wasserstoffaufnahme verstärkt wird.

Literatur

- /1/ R. Wiswall in: Hydrogen in Metals II, Chapt. 5, by G. Alefeld and J. Völkl (Eds.), Topics in Applied Physics 29, Springer, Berlin (1978)
- /2/ J.J. Reilly und R.H. Wiswall, Inorg. Chem. 13 (1974) 218
- /3/ M.A. Pick und H. Wenzl, Int. J. of Hydrogen Energy 1 (1977) 414
- /4/ P. Thompson, M.A. Pick, F. Reidinger, L.M. Corliss, J.M. Hastings und J.J. Reilly, J. Phys. F: Metal Phys. 8 (1978) L75
- /5/ P. Thompson, J.J. Reilly, F. Reidinger, J.M. Hastings und L.M. Corliss, J. Phys. F: Metal Phys. (1979)
- /6/ P. Fischer, W. Hälg, L. Schlapbach, F. Stucki und A.F. Andresen, Mat. Res. Bull. 13 (1978) 931
- /7/ E. Lebsanft, Diss., Univ. Bonn (1978), Jül Report 1547
- /8/ L. Schlapbach in his presentation at the Int. Meeting on Hydrogen in Metals, Münster (1979)
- /9/ H. Wenzl und E. Lebsanft, wird veröffentlicht
- /10/ J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, Univ. Press (1970)
- /11/ J.-M. Welter und J.D. Witt, wird veröffentlicht
- /12/ K. Ikeda, phys. stat. sol. (b) 62 (1974) 655
- /13/ D.A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B 11 (1975) 4801
- /14/ G.N. Kamm, Phys. Rev. B 12 (1975) 3013
- /15/ E. Lebsanft, J. Phys. F: Metal Phys. 9 (1979) 1057

- /16/ T. Schober, Proc. 2nd JIM Int. Symp. (JIMIS-2) on "H in Metals" Minakami Spa, Japan (1979)
- /17/ W.L. McMillan, Phys. Rev. 167 (1968) 331
- /18/ D.A. Papaconstantopoulos et al. Phys. Rev. B 15 (1977) 4221
- /19/ W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys 2 (1967)
- /20/ E. Fromm und E. Gebhardt, Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer (1976)
- /21/ Metals Reference Book III, London (1967)
- /22/ Handbook of Chemistry and Physics (1976)
- /23/ D.S. MacLachlan, R. Mailfert, J.P. Burger und B. Souffache, Solid St. Comm. 17 (1975) 281
- /24/ W.R. Wampler und B. Lengeler, Phys. Rev. B 15 (1977) 4614
- /25/ T. Lyman (Ed.), Metals Handbook 8, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973
- /26/ M. Beyß, A.J. Singh und J.-M. Welter, Hauptversammlung der DGM, den Haag, 1979
- /27/ M. Beyß, T. Kaiser, A.J. Singh und J.-M. Welter, 2nd European Conference on Crystal Growth, Lancaster, 1979
- /28/ T. Schober, G. Arnold und W. Nellen, Praktische Metallographie 16 (1979) 309
- /29/ G.D. Sandroock, Final Report, Contract BNL 3524 10 S, Brookhaven National Labs. (BNL), Upton, New York (1976)
- /30/ E. Lebsanft, G. Arnold, K.H. Klatt, M.A. Pick, J. Töpler und H. Wenzl, Proc. of the 2nd Int. Congress on Hydrogen in Metals, 1E10, Paris 1977

- /31/ H. Wenzl und J.-M. Welter, Current Topics in Materials Science 1 Ed. E. Kaldis, North-Holland (1978)
- /32/ H. Buchner, Int. J. of Hydrogen Energy 3 No 4 (1978) 385
- /33/ J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, London 1972
- /34/ K. Ikeda und T. Nakamichi, J. of the Phys. Soc. of Japan 39 No 4 (1975) 963
- /35/ W. Bendik und W. Pepperhoff, J. Phys. F: Metal Phys. 8 No 12 (1978) 2535
- /36/ R. Hempelmann und E. Wicke, Berichte der Bunsengesellschaft 81 No 4 (1977) 425
- /37/ H. Huthman und G. Inden, phys. stat. sol. (a) 28 (1975) K129
- /38/ J. Genossar und P.S. Rudman, H₂-Konferenz, Münster 1979
- /39/ L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki, P. Zürcher und P. Fischer, H₂-Konferenz, Münster 1979
- /40/ J. Völkl und G. Alefeld in Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics 28 Springer (1978)
- /41/ T. Springer, ibid
- /42/ B. Baranowski in Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics 29 Springer (1978)
- /43/ K.P. Huber und G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, van Nostrand, New York (1978)

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Wenzl, der die erste Anregung zu diesem interessanten Thema gab. Bei der Durchführung half er mit klärender Diskussion manche Schwierigkeiten zu überwinden.

Herrn Dr. J.-M. Welter danke ich für die gute wissenschaftliche Betreuung, insbesondere für die ständige Bereitschaft, die auftretenden Effekte zu diskutieren.

Von den Mitarbeitern des Instituts für Materialentwicklung des IFF der KFA, die mehr oder weniger alle am Gelingen des Projekts mitgewirkt haben, möchte ich mich im besonderen bedanken bei:

Ing. J. Witt, der mir die Aufgabe der Programmierung und die umfangreiche Datenaufbereitung abnahm.

H.J. Bierfeld, der mit großer Sorgfalt die Beschichtungen herstellte,

Ing. M. Beyß und Chr. Mambor, die den komplizierten Weg der Probenpräparation ebneten,

Ing. E. Küssel und Ing. K.H. Klatt, die bei der Konstruktion des Meßkryostaten beratend mitwirkten.

Für experimentelle Beiträge und klärende Diskussionen danke ich weiterhin: Ing. K. Bickmann, Dipl.-Phys. H. Bleichert, Dr. U. Buchenau, Dr. J. Kirschner, Dr. U. Köbler, Dr. E. Lebsanft, Dipl.-Phys. W. Lohmann, Prof. Dr. W. Pepperhoff, Dipl.-Phys. W. Pesch, Dr. T. Schober, Dr. A. Singh, Dr. B. Stritzker.