

# **Struktur und Gitterdynamik wasserstoffbeladener austenitischer Edelstähle**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor rer. nat. genehmigte Dissertation

angefertigt von

**Dipl.-Ing. Markus Hölzel**

aus Aschaffenburg

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Fueß

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Wipf

Tag der Einreichung: 05.01.2004

Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2004

Darmstadt 2003

D 17



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung.....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht und Motivation.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>Literaturübersicht.....</b>	<b>6</b>
2.1.1	Wasserstoffversprödung.....	6
2.1.2	Untersuchung des Phasenumwandlungsverhaltens wasserstoffbeladener austenitischer Edelstähle.....	10
2.1.3	Einflüsse der Legierungszusammensetzung auf die elastischen Eigenschaften austenitischer Edelstähle.....	13
<b>2.2</b>	<b>Konzept der eigenen Untersuchungen.....</b>	<b>16</b>
2.2.1	Wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen - Struktur und Gitterdynamik der wasserstoffbeladenen Edelstähle Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10.....	16
2.2.2	Gitterdynamik und elastische Eigenschaften der Edelstähle Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2.....	18
<b>3</b>	<b>Grundlagen.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Strukturanalyse mittels Neutronendiffraktometrie.....</b>	<b>20</b>
3.1.1	Vergleich zwischen Neutronen- und Röntgendiffraktometrie.....	20
3.1.2	Einfluss von Wasserstoff und Deuterium auf den Strukturfaktor.....	24
3.1.3	Debye-Waller-Faktor: Einfluss thermischer Auslenkungen auf Streuintensitäten.....	25
<b>3.2</b>	<b>Untersuchung der Gitterdynamik mittels Inelastischer Neutronenstreuung.....</b>	<b>27</b>
3.2.1	Schwingungsmoden in Metall-Wasserstoff-Systemen.....	27
3.2.2	Beschreibung lokalisierter Schwingungen durch harmonischen und anharmonischen Oszillator.....	28

---

3.2.3	Beschreibung korrelierter Schwinungen durch Born-von Karman Wechselwirkungen.....	29
3.2.4	Inkohärente inelastische Neutronenstreuung zur Aufnahme von Schwingungsspektren.....	33
3.2.5	Kohärente inelastische Neutronenstreuung zur Bestimmung der Phononendispersion.....	34
<b>4</b>	<b>Experimentelle Durchführung.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Wasserstoffbeladungen.....</b>	<b>37</b>
4.1.1	Gasdruckbeladungen.....	37
4.1.2	Wasserstoffbeladungen in der Hochdruckzelle.....	38
4.1.3	Elektrolytische Beladungen im heißen Salzbad.....	40
4.1.4	Bestimmung der Wasserstoffkonzentration mittels Vakuum-Heißextraktion.....	41
<b>4.2</b>	<b>Charakterisierung der austenitischen Edelstähle.....</b>	<b>42</b>
4.2.1	Neutronen- und Röntgendiffraktometrie an wasserstoffbeladenenen Stählen Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10.....	42
4.2.2	Inkohärente Inelastische Neutronenstreuung an wasserstoffbeladenenen Stählen Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10.....	45
4.2.3	Inkohärente Inelastische Neutronenstreuung an Stählen Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2.....	49
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>50</b>
<b>5.1</b>	<b>Neutronen- und Röntgendiffraktogramme der wasserstoffbeladenenen Stähle Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10</b>	<b>50</b>
5.1.1	Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit niedrigen Wasserstoffgehalten.....	50
5.1.2	Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 mit hohen Wasserstoffgehalten.....	52
5.1.3	Diskussion des Phasenumwandlungsverhaltens im Vergleich mit Ergebnissen elektrolytischer Wasserstoffbeladungen.....	75

---

<b>5.2</b>	<b>Schwingungsspektren der wasserstoffbeladenen Stähle</b>	
	<b>Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10.....</b>	<b>78</b>
5.2.1	Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit niedrigen Wasserstoffgehalten.....	78
5.2.2	Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 mit hohen Wasserstoffgehalten.....	86
5.2.3	Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit Spektren anderer Metall – Wasserstoff – Systeme.....	90
5.2.4	Modellrechnungen zur Beschreibung der optischen Moden.....	97
5.2.5	Akustische Phononen und Bandmoden.....	102
<b>5.3</b>	<b>Magnetische Eigenschaften wasserstoffbeladener Stähle</b>	
	<b>Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20.....</b>	<b>104</b>
<b>5.4</b>	<b>Diskussion: Struktur und Gitterdynamik wasserstoffbeladener</b>	
	<b>austenitischer Edelstähle.....</b>	<b>106</b>
5.4.1	Ergebnisse elastischer und inelastischer Neutronenstreuung.....	106
5.4.2	Wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen und Wasserstoffversprödung.....	107
<b>5.5</b>	<b>Gitterdynamik der Stähle Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und</b>	
	<b>Fe/Cr18/Ni12/Mo2.....</b>	<b>108</b>
5.5.1	Bestimmungen der Phononendispersion.....	108
5.5.2	Modellanpassungen an die Dispersionszweige .....	111
5.5.3	Ableitung elastischer Konstanten und Moduln.....	113
5.5.4	Bestimmung der Phononenzustandsdichten.....	116
5.5.5	Ableitung thermischer Materialkenngrößen.....	118
<b>5.6</b>	<b>Diskussion: Gitterdynamik der Stähle Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und</b>	
	<b>Fe/Cr18/Ni12/Mo2.....</b>	<b>120</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>121</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>124</b>

# 1. Einführung

Austenitische Edelstähle sind äußerst vielseitig eingesetzte Werkstoffe. Ihre Anwendungen reichen von Haushaltsgegenständen wie Bestecke über Ventile, Pumpen, Flansche, Rohre, Druckkessel zu Schiffspropellern und Turbinen. Sie finden in der chemischen Industrie, der Erdölverarbeitenden Industrie, der Nahrungsmittelindustrie, der Energiegewinnung sowie in der Medizin einen weiten Einsatz.

Austenitische Edelstähle sind durch niedrige Kohlenstoffgehalte (in der Regel weniger als 0.2 Gew.%), hohe Chromgehalte (16 bis 28 Gew.%) und hohe Nickelgehalte (3.5 bis 32 Gew.%) gekennzeichnet. Der hohe Chromgehalt bewirkt durch Passivierung die besondere Korrosionsbeständigkeit der austenitischen Edelstähle. Hohe Nickelgehalte sind zur Stabilisierung ihrer kubisch-flächenzentrierten Struktur notwendig, welche die gute Verformbarkeit, Zähigkeit und Warmfestigkeit der austenitischen Edelstähle bedingt und auch zur Korrosionsbeständigkeit beiträgt. Insgesamt zeichnen sich die austenitischen Edelstähle durch eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit, sehr gute mechanische Eigenschaften, leichte Verarbeitbarkeit und Schweißbarkeit aus.

Für zahlreiche Anwendungen austenitischer Edelstähle stellt die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften durch Aufnahme von Wasserstoff aus der Umgebung ein großes Problem dar. Die Wasserstoffversprödung von Metallen ist seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Allerdings sind bis heute die einzelnen Mechanismen der Wasserstoffversprödung in Stählen nicht vollständig verstanden.

Unter den postulierten Mechanismen der Wasserstoffversprödung von Stählen ist die wasserstoffinduzierte Bildung versprödender Hydrid- und Martensitphasen in der Diskussion. Zur Charakterisierung des Phasenumwandlungsverhaltens austenitischer Edelstähle infolge von Wasserstoffbeladungen werden in dieser Arbeit die Einflüsse von Wasserstoff auf Struktur und Gitterdynamik dieser Stähle untersucht.

Es werden Ergebnisse der elastischen und inelastischen Neutronenstreuung sowie der Röntgenbeugung an Stahlproben vorgestellt, welche unter hohen Drücken mit Wasserstoff beladen wurden. Primäres Ziel der Arbeit war es, die Vorteile der Wasserstoff-Hochdruckbeladung und der Neutronenstreuung zu kombinieren, um neue Erkenntnisse zum wasserstoffinduzierten Phasenumwandlungsverhalten zu gewinnen. Die Ergebnisse sollten mit komplementären Literaturdaten aus Röntgenbeugungs- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen an elektrolytisch beladenen Stählen verglichen werden, um ein

umfassenderes Bild der Bedingungen von Phasenumwandlungen zu erhalten. Zur Phasenanalyse sollte neben Röntgen- und Neutronenbeugung auch die inelastische Neutronenstreuung eingesetzt werden, da sie eine höhere Nachweisempfindlichkeit gegenüber Wasserstoff aufweist und zusätzliche Informationen zur Existenz von Hydriden sowie zu Bindungsverhältnissen liefert.

Die inelastische Neutronenstreuung sollte weiterhin zur Untersuchung der Gitterdynamik austenitischer Edelstähle eingesetzt werden, welche keinen Wasserstoff enthielten. Die Bestimmungen der Phononendispersion und der Phononenzustandsdichte dieser Stähle dienen der Bindungscharakteristik und sollten Informationen zum Einfluss der Legierungszusammensetzung auf interatomare Bindungen und elastische Eigenschaften liefern.

Die Einflüsse von Wasserstoff auf Struktur und Gitterdynamik sollten an den bislang am häufigsten in diesem Kontext verwendeten Stählen untersucht werden. Diese Stahlsorten werden in der vorliegenden Arbeit nach den Gewichtsanteilen ihrer Hauptlegierungsbestandteile mit Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 bezeichnet. Dabei handelt es sich um kommerzielle Stähle mit den europäischen Standardnummern 1.4301 (= Fe/Cr18/Ni10) und 1.4845 (= Fe/Cr25/Ni20). In der englischsprachigen Literatur werden sie gewöhnlich nach den Bezeichnungen des *American Iron and Steel Institute* (AISI) als AISI 304 (= Fe/Cr18/Ni10) bzw. AISI 310 (= Fe/Cr25/Ni20) benannt. Weitere Untersuchungen sollten an der nicht-kommerziellen Legierung Fe/Cr18/Ni16/Mn10 vorgenommen werden, welche im Institut für Metallphysik in Kiew konzipiert und ebenfalls häufig zur Untersuchung wasserstoffinduzierter Effekte verwendet wurde.

Zur Bestimmung der Phononendispersion wurde die Legierung Fe/Cr18/Ni16/Mn10 gewählt sowie der kommerzielle Stahl Fe/Cr18/Ni12/Mo2 (= 1.4401 bzw. AISI 316). Hier war das Auswahlkriterium der Legierungszusammensetzung in erster Linie die Möglichkeit, Einkristalle in ausreichender Größe und Qualität zur Messung der Phononendispersion herzustellen, was bei den Stählen Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 im Zeitraum der Untersuchungen nicht gegeben war.

## 2. Literaturübersicht und Motivation

### 2.1 Literaturübersicht

#### 2.1.1 Wasserstoffversprödung

In zahlreichen Metallen und Legierungen können bereits geringe Wasserstoffkonzentrationen zur deutlichen Verschlechterung der Materialeigenschaften führen. In Stählen kann eine merkliche Versprödung schon bei Wasserstoffkonzentrationen unter 25 ppm (entsprechend 1 cm<sup>3</sup> Wasserstoff pro 100 g Metall) auftreten [Pokhodnya 2001]. Beispielhaft sei eine Untersuchung von [Gilad 1989] an den austenitischen Edelstählen Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr18/Ni16/Mo2 erwähnt, welche durch Kaltverformung Anteile von  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Martensit aufwiesen. Proben mit einer Wasserstoffkonzentration von 1 at.% (durch Wasserstoff-Gasdruckbeladung) zeigten im Zugversuch deutlich niedrigere Duktilitäten als nicht-hydrierte Proben. Im Falle von Fe/Cr18/Ni10 wurden Gleichmaßdehnung und Brucheinschnürung um etwa 7 % herabgesetzt, bei Fe/Cr18/Ni12/Mo2 um jeweils etwa 13 %. Deutliche Verringerungen der Bruchdehnung durch eingelagerten Wasserstoff sind bei Stählen sowie Legierungen von Nickel, Kupfer und Titan bekannt [Vehoff 1997]. In Nickel- und Kupferlegierungen wurde auch eine signifikante Verschlechterung der Zugfestigkeit beobachtet.

Es wird allgemein angenommen, dass die Wasserstoffversprödung in Stählen durch ein komplexes Zusammenspiel zahlreicher Effekte bestimmt ist und in besonderem Maße mit dem Gefüge des Materials zusammenhängt. Die Mechanismen der Wasserstoffversprödung werden kontrovers diskutiert. Die verschiedenen postulierten Mechanismen stimmen zumindest darin überein, dass eine hohe lokale Agglomeration der Wasserstoffatome die Vorbedingung der Wasserstoffversprödung ist [Louthan 1996]. Hohe lokale Wasserstoffkonzentrationen liegen in Spannungsfeldern von Defekten wie Riss-Spitzen, Versetzungen, Korngrenzen, Phasengrenzen oder magnetischen Domänengrenzen vor. Die Agglomerationen werden durch die vergleichbar hohen Diffusionsraten von Wasserstoff ermöglicht. In der Diskussion der Wasserstoffversprödung spielt daher auch die Diffusion sowie der Einfluss von Spannungen auf die Diffusion eine große Rolle. Im folgenden sollen die am häufigsten postulierten Mechanismen der Wasserstoffversprödung in austenitischen Edelstählen in Kürze erläutert werden.

**(i) Kritische Wasserstoffkonzentration**

Basierend auf den Anreicherungen von Wasserstoff in den Spannungsfeldern von Defekten geht die „Trap - Theorie“ [Pressouyre 1982] von einer kritischen Wasserstoffkonzentration im entsprechenden Spannungsfeld aus, die zur Bildung von Rissen führt. Dieser Ansatz legt noch nicht die einzelnen Mechanismen der Wasserstoffversprödung fest.

**(ii) Wasserstoffdruck in Hohlräumen**

Im Spannungsfeld von Riss-Spitzen bilden sich Cluster von Leerstellen sowie Agglomerate von Wasserstoffatomen, welche sich zu Hohlräumen vereinigen, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Durch den Druck kommt es zum Wachstum und zur Vereinigung einzelner Hohlräume. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen kann über diesen Mechanismus das Bruchverhalten vom Duktil- zum Spröbruch übergehen. Die Bildung von Hohlräumen wurde unter anderem auch an elektrolytisch beladenen Folien von Fe/Cr25/Ni20 im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) *in-situ* unter Zugspannung beobachtet [Chen 1998]. Der Druckmechanismus alleine kann allerdings zahlreiche Phänomene wie z.B. das hohe Ausmaß der Beschleunigung des Risswachstums durch den Wasserstoff nicht erklären.

**(iii) Chemische Reaktion mit Kohlenstoff unter Bildung von Methan**

In Hohlräumen eingeschlossener Wasserstoff kann mit Kohlenstoffatomen in einer chemischen Reaktion Methan bilden:  $2H_2 + C \rightarrow CH_4$ . Mit der Diffusion von Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen zu Hohlräumen und deren Reaktion steigt der Gasdruck an und resultiert im Wachstum der Hohlräume sowie in der Abnahme der Kohlenstoffkonzentration in der Matrix. Entsprechend des Gleichgewichts  $Fe_3C \Leftrightarrow 3Fe + C$  kommt es in der Folge auch zur Auflösung von Carbidpartikeln. In Modellrechnungen am ferritischen Stahl Fe/Cr2.25/Mo1 wurde der Einfluss der Mikrostruktur (Carbidzusammensetzungen, Volumenanteil der Carbide) auf die Auswirkungen des chemischen Angriffs von Wasserstoff bei einem Wasserstoffgasdruck von 18 MPa und 773 K simuliert [Schlögl 2001]. Weiterhin zeigen Aufnahmen am TEM das Wachstum von Methanblasen entlang von Korngrenzen [Westphal 1974]. Wie im Falle der unter (ii) beschriebenen Effekte von Wasserstoffgas in Hohlräumen können durch den chemischen Angriff von Wasserstoff auf Kohlenstoffatome allerdings nur einige Aspekte der Wasserstoffversprödung beschrieben werden.

(iv) **Wasserstoff-induzierte Dekohäsion der metallischen Bindungen**

Die Dekohäsionstheorie (= Gitterwechselwirkungstheorie) beinhaltet den am häufigsten zitierten Mechanismus der Wasserstoffversprödung. In ihrer einfachsten Form wird postuliert, dass der im Gitter gelöste Wasserstoff zu einer Reduktion der Kohäsionskräfte zwischen den Metallatomen führt und daher das Material bei niedrigeren Spannungen versagt. Zieht man die hohen Wasserstoffkonzentrationen im Spannungsfeld von Riss-Spitzen in Betracht, lässt sich mit dem Ansatz der Schwächung der metallischen Bindungen an der Riss-Spitze auch die drastische Erniedrigung der Bruchzähigkeit erklären [Troiano 1960, Oriani 1974]. Allerdings gibt es noch immer keinen direkten experimentellen Beleg zur Abhängigkeit der Kohäsionskräfte vom Wasserstoffgehalt [Robertson 2002]. Anhaltspunkte ergeben sich indirekt: die Dekohäsionstheorie führt den Einfluss von Wasserstoff auf die elektronischen Zustände an und kann mit diesem Ansatz experimentelle Befunde an zahlreichen Metallen recht gut beschreiben [Erdmann-Jesnitzer 1981].

Mit quantenmechanischen Berechnungen basierend auf der semi-empirischen „Embedded-Atom - Methode“ wurde die Schwächung der Bindungen in Nickel durch interstitiell gelösten Wasserstoff simuliert [Daw 1983]. Diese Berechnungen belegen insbesondere die Schwächung der Kohäsionskräfte durch hohe Wasserstoffkonzentrationen an Riss-Spitzen. Weiterhin wurde mit der „Embedded-Atom - Methode“ der Einfluss von Wasserstoff auf die Bindungen in Korngrenzen von Ni-Cr-Fe – Legierungen (wie z.B. Inconel 600: Ni/16Cr/9Fe) simuliert [Smith 1989]. Hierbei wurde eine Schwächung der metallischen Bindung durch Wasserstoff berechnet, welche in hohem Maße von der jeweiligen Struktur der Korngrenze abhängt. Mit quantenmechanischen *ab-initio* – Methoden wurde die Korngrenzenversprödung von Eisen durch Wasserstoff berechnet. Hierbei wurde eine Reduktion der intergranularen Kohäsion durch den Elektronentransfer von Eisen- zu Wasserstoffatomen ermittelt [Zhong 2000]. Von [Geng 1999] wurde die Korngrenzenversprödung in Nickel infolge von Wasserstoff- und Phosphor-Segregationen im Zusammenhang mit den Atomradien der Fremdatome und deren Einflüsse auf den Bindungscharakter berechnet und diskutiert.

Die Berechnungen beinhalten allerdings Vereinfachungen, insbesondere bzgl. der Plastizität. Darüber hinaus ergeben sich in Edeltählen durch die Vielzahl von Legierungsbestandteilen noch komplexere Zusammenhänge als in den berechneten Metallen und Legierungen.

(v) ***Durch Wasserstoff erhöhte lokalisierte Plastizität***

Der sogenannte HELP-Mechanismus („hydrogen enhanced localized plasticity“) führt die makroskopische Abnahme der Duktilität auf eine Lokalisierung der Plastizität zurück. Das Prinzip des HELP-Mechanismus liegt darin, dass die Wasserstoff-Atmosphäre um eine Versetzung die elastischen Wechselwirkungen mit anderen Versetzungen oder Hindernissen der Versetzungsbewegung abschirmt [Lynch 1988, Sirois 1992, Birnbaum 1994, Sofronis 2001]. In Bereichen hoher lokaler Wasserstoffkonzentration kommt es daher zu einer Erniedrigung der Fließspannung. Die in der Regel sehr uneinheitliche Verteilung von Wasserstoff führt zu einem lokalisierten Versetzungsgleiten mit hoher lokaler Versetzungsdichte. Der HELP-Mechanismus wird durch zahlreiche experimentelle Befunde gestützt, unter anderem durch die Untersuchung der Gleitbänder an Bruchflächen [Eastman 1981, Matsumoto 1981].

(vi) ***Wasserstoff-induzierte Phasenumwandlungen: Bildung von Hydriden***

In zahlreichen Metallen tritt die Ausscheidung von Hydridpartikeln auf, unter anderem in Titan, Titan-Aluminiden, Zirkon, Niob, Vanadium und Tantal. Hydride bilden sich bevorzugt in Spannungsfeldern von Rissen und sind oft spröde. Experimentelle Befunde, z.B. TEM-Untersuchungen an Vanadium [Takano 1974] zeigen, dass das Risswachstum in hydridbildenden Metallen durch die Bildung von Hydridpartikeln vor Riss-Spitzen und deren Spaltung durch den fortschreitenden Riss gekennzeichnet ist. Der Rissfortschritt durch Spaltung der spröden Hydridpartikel („Cleavage“) erklärt die deutliche Abnahme der Bruchzähigkeit durch Wasserstoff. Für hydridbildende Metalle und Legierungen, im besonderen für die Zirkonlegierung Zircalloy-2, wurden Modelle der Wasserstoffversprödung durch Vergleiche von Simulationsrechnungen mit experimentellen Daten bestätigt [Varias 2002]. In Kapitel 2.1.2 werden ausführlich Untersuchungen diskutiert, welche sich mit möglichen wasserstoffinduzierten Phasenumwandlungen in austenitischen Edeltählen beschäftigen.

### **2.1.2 Untersuchung des Phasenumwandlungsverhaltens wasserstoffbeladener austenitischer Edelstähle**

Im Kapitel 2.1.1 wurde der Versprödungsmechanismus in hydridbildenden Metallen erläutert. Im Falle der austenitischen Edelstähle wird die wasserstoffinduzierte Bildung von spröden Hydriden und Martensitphasen diskutiert. Die Rolle von Martensitphasen – ob wasserstoffinduziert oder spannungsinduziert (z.B. durch Kaltverformung) – im Kontext der Wasserstoffversprödung ist umstritten. Generell weisen Stähle höherer Stabilität der Austenitphase eine geringere Anfälligkeit gegenüber Wasserstoffversprödung auf, was allerdings nicht beweist, dass die Martensitphasen selbst für die Versprödung verantwortlich sind [Erdmann-Jesnitzer 1981].

Zur Charakterisierung des Phasenumwandlungsverhaltens durch Wasserstoff sind zahlreiche Röntgendiffraktionsuntersuchungen und TEM-Studien an kathodisch beladenen Stählen vorgenommen worden [Mathias 1978, Kamachi 1978, Inoue 1979, Szummer 1979, Rozenak 1987, Narita 1982, Ulmer 1993, Gavriljuk 1993, Sugiyama 2000]. Die meisten Untersuchungen wurden an den Stahlsorten Fe/Cr18/Ni10 (= AISI 304), Fe/Cr25/Ni20 (= AISI 310) und Fe/Cr18/Ni12/Mo2 (= AISI 316) durchgeführt. Austenitische Edelstähle zeigen keine martensitische Umwandlung beim Abschrecken auf tiefe Temperaturen. In den Stählen Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2 können allerdings spannungsinduzierte martensitische Umwandlungen durch starke plastische Verformung auftreten, wobei die Phasen  $\alpha$ -Martensit (kubisch-raumzentriert, Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ ) sowie  $\varepsilon$ -Martensit (hexagonal, Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) entstehen können. Diese Stähle werden daher oft als „metastabile“ Austenitstähle bezeichnet, während in „stabilen“ Austenitstählen wie z.B. Fe/Cr25/Ni20 keine spannungsinduzierten Martensitumwandlungen bei plastischer Verformung vorkommen.

In den veröffentlichten Studien wurde übereinstimmend die Bildung von  $\varepsilon$ -Martensit in Fe/Cr18/Ni10 sowie Fe/Cr25/Ni20 als Folge der kathodischen Beladung gefunden [Mathias 1978, Kamachi 1978, Szummer 1979, Narita 1982, Ulmer 1993, Gavriljuk 1993]. Im Falle von Fe/Cr18/Ni10 wurde mittels Röntgendiffraktometrie die Bildung von  $\alpha$ -Martensit während des Ausgasens von Wasserstoff beobachtet, während die Reflexe von  $\varepsilon$ -Martensit verschwanden [Narita 1982]. Analoge Untersuchungen an Fe/Cr25/Ni20 zeigten die Rückbildung von  $\varepsilon$ -Martensit während des Entweichens von Wasserstoff ohne Bildung von  $\alpha$ -Martensit [Narita 1982]. In manchen Studien wurde  $\varepsilon$ -Martensit als Hydridphase mit eingeschränktem Existenzbereich bzgl. der Wasserstoffkonzentration angenommen [Szummer 1979]. Die meisten Autoren gehen allerdings davon aus, dass es sich hierbei um eine feste Lösung von statistisch verteilten Wasserstoffatomen im hexagonalen Stahlgitter handelt, was durch

kontinuierliche Reflexverschiebungen während der Wasserstoffbeladung bzw. des Ausgasens von Wasserstoff belegt wird [Mathias 1978, Narita 1982, Rozenak 1987, Ulmer 1993].

Kontrovers diskutiert wird die Bildung einer möglichen kubisch-flächenzentrierten Hydridphase  $\gamma^*$ , welche als Ausscheidung im Austenitgitter eine um etwa 5 % größere Gitterkonstante als die Austenitmatrix aufweisen soll [Narita 1982, Ulmer 1993]. Von [Narita 1982] sowie [Ulmer 1993] wurde für beide Stahlsorten Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 eine Mischungslücke im pseudo-binären Phasendiagramm des Austenit – Wasserstoff – Systems postuliert, wie sie in den kubisch-flächenzentrierten Systemen Palladium – Wasserstoff [Worsham 1957] und Nickel – Wasserstoff [Wollan 1963] gefunden wurde. Die Bildung von Hydridphasen wird weiterhin auch in Nickel-Eisen – Legierungen angenommen [Wayman 1971]. Die Annahme der  $\gamma^*$ -Hydridphase in austenitischen Edeltählen basierte auf der Bildung von Reflexen an der Flanke der Austenitreflexe in hydrierten Fe/Cr18/Ni10 sowie Fe/Cr25/Ni20 [Narita 1982]. Die Veränderungen der Gitterkonstanten sowie der relativen Intensitäten der den Phasen  $\gamma^*$  und  $\gamma$  zugeordneten Reflexe während des Beladens sowie beim Ausgasen von Wasserstoff unterstützten die Annahme der Koexistenz zweier kubisch-flächenzentrierter Phasen [Narita 1982]. Im Gegensatz dazu wurden in Untersuchungen von [Mathias 1978] und [Gavriljuk 1993] jeweils kontinuierliche Verschiebungen der Austenitreflexe mit zunehmendem Wasserstoffgehalt beobachtet, was die These der Mischungslücke im Phasendiagramm nicht unterstützt.

Die Schwierigkeiten der Phasenanalyse an hydrierten Edeltählen hängen mit der Technik der kathodischen Beladung zusammen, die in der Regel in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur durchgeführt wird. Die elektrolytische Abscheidung führt zu sehr hohen Konzentrationen an der Probenoberfläche mit starken Gradienten ins Probeninnere. Diese starken Gradienten der Wasserstoffkonzentration bewirken hohe multiaxiale Druckspannungen in der Nähe der Oberfläche. Die hohen Spannungen resultieren in der Bildung von Oberflächenrissen [Rozenak 1987, Yang 1999, Yang 2000]. Aus diesem Grund ist unklar, ob bzw. zu welchem Ausmaß die beobachteten Phasenumwandlungen durch intrinsische Effekte von Wasserstoff hervorgerufen werden, oder durch die hohen Spannungen. Darüber hinaus können ungleichmäßige Wasserstoffverteilungen zu Reflexverbreiterungen sowie asymmetrischen Reflexprofilen führen, was die Identifikation von Hydriden erschwert.

Um homogenere Wasserstoffverteilungen einzustellen und die Spannungen zu minimieren, wurden von [Ulmer 1993] kathodische Beladungen an dünnen Folien (20  $\mu\text{m}$ ) von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 in schwefelsaurer Lösung bei erhöhten Temperaturen (35 °C, 55 °C und 75 °C) durchgeführt. Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurde eine Phasenanalyse vorgenommen und die Gitteraufweitung als Funktion der Wasserstoffkonzentration bestimmt.

Die Wasserstoffgehalte wurden dabei durch Vakuum-Heißextraktion und anschließender Druckmessung ermittelt. So wurde in Fe/Cr25/Ni20, bei 75 °C hydriert, die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit bei etwa H/Me = 0.3 beobachtet. Die bei 35 °C hydrierte Probe wies Reflexe von  $\epsilon$ -Martensit und  $\gamma^*$ -Hydrid bei H/Me = 0.2 auf. Im Falle der bei 55 °C hydrierten Probe von Fe/Cr18/Ni10 wurde die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit zwischen H/Me = 0.06 und 0.1 beobachtet. Anzeichen zur Bildung von  $\gamma^*$ -Hydrid wurden bei H/Me > 0.14 gefunden.

Zu den o.g. intrinsischen Effekten von Wasserstoff auf die beobachteten Phasenumwandlungen ist der Einfluss auf die Stapelfehlerenergie zu nennen. Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen an elektrolytisch beladenen Folien von Fe/Cr25/Ni20 wurde eine Erniedrigung der Stapelfehlerenergie um 36 % infolge der Wasserstoffbeladung abgeleitet [Whiteman 1964]. Für Fe/Cr18/Ni12/Mo2 wurde eine Abnahme der Stapelfehlerenergie um etwa 20 % ermittelt [Ferreira 1996]. In  $\epsilon$ -Martensit wird generell eine hohe Stapelfehlerdichte gefunden [Rozenak 1987]. Die partielle f.c.c.  $\rightarrow$  h.c.p. Umwandlung ist damit möglicherweise auf die Bildung von Stapelfehlern in den {111} - Netzebenen des Austenitgitters zurückzuführen [Narita 1982, Gavriljuk 1993]. Weiterhin ist ein möglicher Einfluss von Wasserstoff auf die Martensit-Umwandlungstemperatur in der Diskussion [Narita 1982]. Als weiteren Erklärungsansatz der f.c.c.  $\rightarrow$  h.c.p. Umwandlung wurde auch der Einfluss von Wasserstoff auf die elektronische Struktur herangezogen: Von [Vakhney 1998] wurden Berechnungen der totalen Energie sowie der Elektronenzustandsdichten am Fermi-Niveau für die  $\gamma$ -Phase sowie die  $\epsilon$ -Phase durchgeführt. Die Berechnungen bezogen sich auf den unbeladenen Zustand beider Phasen sowie die Veränderungen bei Wasserstoffbeladungen mit H/Me = 0.5 sowie H/Me = 1. Die Rechnungen basierten allerdings auf den Raumgruppen  $P4/mmm$  für die  $\gamma$ -Phase sowie  $P\bar{6}m2$  für die  $\epsilon$ -Phase. Nach diesen Berechnungen sollte die  $\epsilon$ -Phase etwa bei Wasserstoffgehalten  $\geq 0.5$  die thermodynamisch stabile Modifikation von Fe/Cr25/Ni20-H<sub>x</sub> werden.

Der hohe Einfluss von Spannungen durch die hohen Gradienten der Wasserstoffkonzentration wurde von [Tähtinen 1986], [Rozenak 1987] und Yang [2000] betont. So wurde in TEM-Untersuchungen an kathodisch beladenen einkristallinen Folien von Fe/Cr15/Ni15/Mo3 die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit an den Oberflächen gefunden, wo hohe Druckspannungen vorliegen [Tähtinen 1986]. In den mittleren Bereichen der Proben, in denen hohe Zugspannungen erwartet werden, wurde die Bildung von  $\alpha$ -Martensit beobachtet. Zugspannungen begünstigen die Bildung von  $\alpha$ -Martensit, da die kubisch-raumzentrierte Struktur eine deutlich geringere Packungsdichte aufweist als die kubisch-flächenzentrierte oder hexagonal-dichte Struktur. So begründet sich auch die Bildung von  $\alpha$ -Martensit während des Ausgasens von Wasserstoff von Fe/Cr18/Ni10 mit Zugspannungen

im Gitter bei abnehmender Wasserstoffkonzentration [Yang 2000]. Nach [Yang 2000] ist die Bildung von  $\varepsilon$ -Martensit infolge einer kathodischen Wasserstoffbeladung auf den kombinierten Einfluss intrinsischer Effekte von Wasserstoff mit den hohen lokalen Spannungen zurückzuführen. Beide Effekte sollten zur Triebkraft der f.c.c.  $\rightarrow$  h.c.p. – Umwandlung beitragen.

Es wurden zahlreiche Untersuchungen vorgenommen, die Bruchflächen elektrolytisch beladener austenitischer Edelmstähle den Netzebenen der vorliegenden Phasen zuzuordnen, um damit Aufschlüsse über die versprödende Wirkung der Phasen zu erhalten [Inoue 1979, Liu 1980, Erdmann-Jesnitzer 1981, Gao 1992]. Die verschiedenen Arbeiten ergaben hier allerdings uneinheitliche Ergebnisse bzw. Bewertungen dieser Ergebnisse. So wurde von [Inoue 1979] postuliert, dass der Rissfortschritt bevorzugt in der Grenzfläche zwischen der Austenitmatrix und  $\varepsilon$ -Martensit-Ausscheidungen erfolgt. Von [Gao 1992] wurde allerdings kein  $\varepsilon$ -Martensit an den Rissflanken von elektrolytisch beladenen Fe/Cr18/Ni10 gefunden. In dieser Studie wurden Korngrenzen und Zwillingsgrenzen im Austenit als bevorzugte Risspfade ausgemacht.

### ***2.1.3 Einflüsse der Legierungszusammensetzung auf die elastischen Eigenschaften austenitischer Edelmstähle***

In der Einführung wurde bereits auf die exzellenten Eigenschaften und die vielfältigen Anwendungen austenitischer Edelmstähle hingewiesen. Die mechanischen und chemischen Eigenschaften können durch Variationen in den Hauptlegierungsbestandteilen Eisen, Chrom und Nickel sowie durch Zulegieren weiterer Elemente weitreichend modifiziert werden. In diesem Zusammenhang sind natürlich auch Änderungen des Gefüges durch thermische und mechanische Verfahren zu nennen. Um ein gezieltes Werkstoffdesign für eine bestimmte Anwendung durchzuführen und die Legierungszusammensetzung dahingehend zu optimieren, muss der Einfluss der Legierungselemente auf die Materialeigenschaften bekannt sein.

Von besonderer Bedeutung für die Anwendung austenitischer Stähle sind die elastischen Moduln. Der Elastizitätsmodul  $E$  beschreibt die Steifigkeit eines Materials bei uniaxialem Zug und ist bei der Werkstoffauswahl und der Dimensionierung von Bauteilen von hoher Bedeutung. Der Volumenmodul  $B$  beschreibt den Widerstand gegenüber Volumenaufweitung und ist mit der Kohäsionsenergie bzw. der Bindungsenergie der Atome verbunden. Eine Erhöhung des Volumenmoduls kann daher auch zur Verbesserung des Widerstandes gegenüber Spannungsrißkorrosion beitragen [Vijh 1994]. Der Schermodul  $G$  beschreibt den Widerstand eines Materials gegenüber reiner Scherung. Hohe Schermoduln gehen

gewöhnlich mit hohen Härten bei erhöhten Temperaturen einher [Clerc 1998]. Das Verhältnis  $B/G$  ist mit der Duktilität korreliert: duktile Materialien weisen hohe  $B/G$  – Verhältnisse auf [Pugh 1954].

Der Einfluss der Legierungselemente auf die elastischen Moduln austenitischer Edelmstähle wurde in zahlreichen Arbeiten mit Hilfe von Ultraschallmessungen untersucht [Ledbetter 1985b, Ledbetter 1988, Kim 1994]. Dabei wurde gefunden, dass durch Substitution von Eisen mit Mangan in Fe-Cr-Ni-Mn Stählen eine kontinuierliche Abnahme der Steifigkeitskennwerte  $E$ ,  $B$  und  $G$  erfolgt, welche durch die Gitteraufweitung mit zunehmendem Mangangehalt erklärt werden konnte [Ledbetter 1985b]. Die Abnahme des Volumenmoduls wurde beispielsweise zu etwa 0.7 GPa pro Gew.% Mangan bestimmt. Dagegen variierten Poissonzahl  $\nu$  und das Verhältnis  $B/G$  nur sehr gering mit dem Mangangehalt, was darauf hinweist, dass sich der Bindungscharakter mit dem Mangangehalt kaum änderte. Weiterhin wurde gefunden, dass Zulegieren von Nickel sowie von Chrom in Fe-Cr-Ni und Fe-Cr-Ni-Mn Stählen zu einer Zunahme des Volumenmoduls bei gleichzeitiger Abnahme des Schermoduls führten [Kim 1994]. Die Substitution von Eisen durch Nickel führt zu einer Erniedrigung der Gitterkonstanten. Berechnungen, welche auf der linearen Elastizitätstheorie basieren, sagen daher eine Zunahme aller Steifigkeitskennwerte durch das Zulegieren von Nickel voraus. Entsprechend sollte das Zulegieren von Chrom aufgrund der damit verbundenen Gitteraufweitung zu einer Herabsetzung aller elastischen Moduln führen. Bemerkenswert ist auch, dass sich durch Zulegieren eines Elements die Steifigkeitskennwerte Volumenmodul und Schermodul in verschiedene Richtungen ändern können. Die Tatsache, dass die Widerstände gegenüber Kompression bzw. Scherung auf gegensätzliche Weise beeinflusst werden, lässt auf deutliche Veränderungen im atomaren Bindungscharakter schließen. Darauf weisen auch die deutlichen Zunahmen der Poissonzahl mit steigendem Nickel- oder Chromgehalt hin. [Ledbetter1985b] führte Veränderungen in den Elektronendichten hinsichtlich der s- und d-Elektronen zur Erklärung der Modifikation der elastischen Materialkenngrößen Volumenmodul  $B$ , Schermodul  $G$  und Poissonzahl  $\nu$  durch Zulegieren von Chrom und Nickel an.

Zur Berechnung des Einflusses der Legierungszusammensetzungen auf die elastischen Eigenschaften austenitischer Edelmstähle wurden von Vitos et al. [Vitos 2002, Vitos 2003] quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Die Berechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie wurden an ternären (Fe-Cr-Ni) und quaternären (Fe-Cr-Ni-Me mit Me = Al, Si, V, Cu, Nb, Mo, Re, Os, Ir) Legierungen vorgenommen, um den Einfluss der Legierungselemente auf das Volumen der Einheitszelle, die Stabilität der Austenitphase, den Volumenmodul sowie den Schermodul zu bestimmen. So wurde z.B. berechnet, dass für Fe/13.5Cr/8Ni durch Substitution von 2 % Eisen durch Molybdän der Volumenmodul um 4 % erhöht werden kann. Weiterhin wurde gefunden, dass durch Zulegieren von Osmium oder

---

Iridium eine gleichzeitige Erhöhung von Volumen- und Schermodul und auch der Stabilität der Austenitphase erzielt werden kann. Basierend auf diesen Ergebnissen kann für das Design eines Stahls mit einem bestimmten Eigenschaftsprofil, z.B. hohe Duktilität und Korrosionsbeständigkeit bei mäßiger Härte, die optimale Legierungszusammensetzung vorhergesagt werden.

## 2.2 Konzept der eigenen Untersuchungen

### **2.2.1 Wasserstoff-induzierte Phasenumwandlungen - Struktur und Gitterdynamik der wasserstoffbeladenen Edeltähle Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10**

In Kapitel 2.1.2 wurden Ergebnisse von bislang durchgeführten Untersuchungen an wasserstoffbeladenen austenitischen Edeltählen vorgestellt und dabei Diskrepanzen sowie ungeklärte Fragen aufgezeigt. Zu den ungeklärten, bzw. kontrovers behandelten Fragen sind insbesondere die folgenden zu nennen:

- Wie sind die Mechanismen der durch Wasserstoffbeladungen induzierten Phasenumwandlungen vorzustellen? In welchem Maß sind intrinsische (chemische) Effekte von Wasserstoff oder Spannungen ausschlaggebend?
- Welche Wasserstoffgehalte sind für Phasenumwandlungen notwendig?
- Welche Strukturen bilden diese Phasen aus: Hydride oder feste Lösungen (Mischungslücke)? Wo sind die Wasserstoffatome lokalisiert?
- Welche Rolle spielen die infolge von Wasserstoffbeladungen beobachteten Phasenumwandlungen im Kontext der Wasserstoffversprödung?

Der Grundgedanke der eigenen Untersuchungen lag darin, mit Hilfe hoher Drücke eine möglichst homogene Verteilung von Wasserstoff im Volumen der Proben einzustellen. Durch die homogene Wasserstoffverteilung sollten o.g. Schwierigkeiten der Phasenanalyse umgangen werden und besonders die Identifikation von eventuell auftretenden Hydriden erleichtert werden. Darüber hinaus liegen bei homogener Wasserstoffverteilung andere Spannungsfelder bei insgesamt niedrigerem Spannungsniveau in der Probe vor. Vergleiche mit den aus elektrolytischen Beladungen bekannten Ergebnissen sollten daher neue Informationen über den Einfluss der Beladetechnik auf das Phasenumwandlungsverhalten liefern. Insbesondere sollten somit neue Erkenntnisse zu den Einflüssen von Spannungen und intrinsischen Effekten von Wasserstoff gewonnen werden.

Eine Beladung im Volumen von massiven Proben oder Pulvern ermöglicht die Charakterisierung mit Neutronen. Mit Hilfe der Neutronendiffraktometrie sollten die Atomlagen von Wasserstoff sowie deren Besetzungsgrade bestimmt werden. Es wird allgemein angenommen, dass die Wasserstoffatome die Oktaederlücken des Austenitgitters besetzen, was unter anderem durch Untersuchungen der Inneren Reibung unterstützt wird.

Die Lokalisierung der Wasserstoffatome durch Neutronenstreuung ist jedoch noch nicht publiziert worden. Durch Bestimmung der Besetzungsgrade der Wasserstoffatome auf bestimmten kristallographischen Plätzen der beteiligten Phasen sollten die Wasserstoffgehalte ermittelt werden, bei welchen eventuelle Phasenumwandlungen auftreten. Weiterhin sollte mit Hilfe der Neutronendiffraktometrie untersucht werden, ob eine präferenzielle Einlagerung von Wasserstoff in bestimmte Phasen auftritt.

Neben der Neutronendiffraktometrie sollten auch Untersuchungen mittels inelastischer Neutronenstreuung durchgeführt werden. Aufgrund ihrer hohen Sensitivität gegenüber Wasserstoff können mit dieser Methode Proben mit niedrigen Wasserstoffgehalten untersucht werden. Sie liefert komplementäre Informationen zur Diffraktometrie hinsichtlich der Phasenanalyse, besonders in der Identifikation von Hydriden. Weiterhin ergeben sich durch die Ermittlungen der Schwingungsenergien der optischen Moden Erkenntnisse über die Festigkeit der Bindung der Wasserstoffatome im Metallgitter. Darüber hinaus können über den Einfluss von Wasserstoff auf die akustischen Schwingungsmoden des Stahlgitters Informationen über den Effekt von Wasserstoff auf die interatomaren Bindungen gewonnen werden. Diese Informationen wären hinsichtlich der Dekohäsionstheorie interessant.

Für die Untersuchungen wurden die Stahlsorten Fe/Cr25/Ni20 (AISI 310) und Fe/Cr18/Ni10 (AISI 304) gewählt, an welchen die meisten Studien zu wasserstoffinduzierten Phasenumwandlungen durchgeführt wurden. Weiterhin sollten hydrierte Proben von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 untersucht werden. Diese Legierung weist entsprechend des hohen Anteils an Mangan und Nickel eine besonders hohe Stabilität der Austenitphase auf. Sie wurde unter anderem zur Untersuchung wasserstoffinduzierter Phasenumwandlungen [Gavriljuk 1993, Bugaev 1997] sowie zur Charakterisierung der Schwingungsmoden von Wasserstoff [Danilkin 2003] herangezogen.

Die Untersuchungen sollten sowohl an Proben mit Wasserstoffgehalten von weniger als 1 at.% durchgeführt werden als auch an Proben mit sehr hohen Wasserstoffgehalten bis zu Atomzahlenverhältnissen von  $H/Me = 1$ . Die Proben mit niedrigen Wasserstoffkonzentrationen sollten realen Bedingungen im Anwendungsbereich nahe kommen. Mit den hohen Wasserstoffkonzentrationen sollten die Verhältnisse der hohen lokalen Agglomeration von Wasserstoff im Gefüge simuliert werden. Zum anderen lassen die Proben mit hohen Wasserstoffgehalten einen direkten Vergleich mit elektrolytisch beladenen Proben zu.

### **2.2.2 Gitterdynamik und elastische Eigenschaften der Edelstähle Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2**

Die im Kapitel 2.1.3 angeführten Ergebnisse der Ultraschallmessungen elastischer Moduln austenitischer Edelstähle können durch Veränderungen des Bindungscharakters bei Variation der Legierungszusammensetzung beschrieben werden. Die Untersuchungen an Fe-Cr-Ni-Mn Legierungen wiesen unter anderem darauf hin, dass Zulegieren von Chrom die Steifigkeiten hinsichtlich Scherung und Dehnung der Bindungen sehr unterschiedlich beeinflusst. Ultraschallmessungen geben allerdings keine direkten Informationen zu den chemischen Bindungen, sondern zu den makroskopischen elastischen Moduln, bzw. im Falle von Einkristallen, zu den elastischen Konstanten. Die Bestimmung der Phononenzustandsdichte durch inkohärente inelastische Neutronenstreuung liefert direktere Informationen zu den zwischenatomaren Wechselwirkungen. Untersuchungen an nitrierten kubisch-flächenzentrierten Fe-Cr-Ni Stählen mit sehr verschiedenen Chromgehalten zwischen 15 und 29 Gew.% zeigten Modifikationen der Frequenzspektren mit dem Chromanteil, welche auf Veränderungen der elektronischen Zustandsdichten hinwiesen [Beskrovni 1999]. Aus Schwingungsspektren polykristalliner Proben lässt sich die mittlere interatomare Kraftkonstante sowie die Debye-Temperatur bestimmen. Detailliertere Informationen zu den interatomaren Bindungen können durch Bestimmung der Phononendispersion an Einkristallen mittels kohärenter inelastischer Neutronenstreuung gewonnen werden, wie z.B. die Ableitung einzelner Kraftkonstanten. Bestimmungen einzelner  $\omega(\mathbf{q})$  Messpunkte der Phononendispersion an einem Fe/Cr18/Ni16/Mn10 Einkristall wurden von Danilkin et al. am Flugzeitspektrometer DIN-2PI (JINR, Dubna) [Danilkin 1997] sowie am Dreiachsenspektrometer E1 (HMI, Berlin) [Danilkin 2001] durchgeführt. Aus der Literaturrecherche sind allerdings keine Messungen der Phononendispersion austenitischer Edelstähle bekannt, welche sich über den kompletten Bereich der Brillouin Zone in den Zweigen aller drei Hauptsymmetrierichtungen des kubischen Systems ([100], [110] und [111]) erstrecken. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Messungen der Phononendispersion an Einkristallinen austenitischer Edelstähle durchgeführt, aus welchen durch Modellrechnungen Informationen hinsichtlich der interatomaren Bindungen gewonnen werden sollten. Durch Modellierung der Phononendispersion basierend auf Born-von Karman Wechselwirkungen können interatomare Kraftkonstanten abgeleitet werden, welche mit den einkristallinen elastischen Konstanten korreliert sind, aus denen sich wiederum die elastischen Moduln ableiten lassen. Die Phononendispersion ist mit fundamentalen Festkörpereigenschaften korreliert, insbesondere dem interatomaren Potenzial. Wichtige Materialeigenschaften wie die

---

spezifische Wärme, die thermische Ausdehnung, die thermische Leitfähigkeit oder die Innere Energie sind eng mit der Phononendispersion verbunden. Experimentelle Daten der Phononendispersion werden daher oft herangezogen, um Potenzialansätze zur Beschreibung der zwischenatomaren Bindung zu überprüfen. Semi-empirische Ansätze, wie z.B. die Embedded-Atom-Methode benötigen neben den elastischen Konstanten auch charakteristische Punkte der Phononendispersion unter ihren Parametern. Messungen der Phononendispersion sind daher auch im allgemeineren Nutzen.

Zur Bestimmung der Phononendispersion wurden Einkristalle von Fe/Cr18/Ni12/Mo2 (Abmessungen 8 x 8 x 40 mm<sup>3</sup>) und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 (Abmessungen 15 x 15 x 25 mm<sup>3</sup>) herangezogen. Von den Stählen Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 waren keine Einkristalle in dieser Größe verfügbar, was sich entscheidend auf Messzeit und Qualität der Messungen ausgewirkt hätte. Es sollten ursprünglich auch zwei Fe-Cr-Ni-Mn Einkristalle untersucht werden, welche sich deutlich im Anteil eines Legierungselements (und nur in einem) unterscheiden, was allerdings an den Schwierigkeiten der Herstellung von Stahl-Einkristallen gescheitert ist. Daher wurden letztlich die Stähle untersucht, von denen Einkristalle ausreichender Größe und Qualität hergestellt werden konnten.

## 3. Grundlagen

### 3.1 Strukturanalyse mittels Neutronendiffraktometrie

#### 3.1.1 Vergleich zwischen Neutronen- und Röntgendiffraktometrie

Zur strukturellen Charakterisierung der wasserstoffbeladenen Stähle wurde im wesentlichen die Neutronendiffraktometrie angewendet. Röntgen- und Neutronendiffraktometrie ergeben im allgemeinen komplementäre Informationen. An dieser Stelle soll besonders auf Vorteile der Neutronendiffraktometrie gegenüber der Röntgendiffraktometrie gerade im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten wasserstoffbeladenen Stähle eingegangen werden.

Ein essentieller Unterschied zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung liegt darin, dass Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen gestreut werden, während Neutronen an den Atomkernen gestreut werden. Entsprechend wird das Streuvermögen eines Atoms für Röntgenstrahlen mit einem Atomformfaktor  $f$  beschrieben und das Streuvermögen eines Atomkerns bzgl. Neutronen mit einer Streulänge  $b$ . Während der Atomformfaktor der Elemente monoton mit der Ordnungszahl zunimmt, variiert die Streulänge diskontinuierlich von Atomkern zu Atomkern, wobei auch deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Isotopen eines Elements vorkommen können (z.B. beim Nickel). Die Neutronenstreuung bietet somit oftmals Vorteile bei der Strukturanalytik an Verbindungen mit Elementen ähnlicher Ordnungszahl.

Aufgrund der Wechselwirkung des Kernspins mit dem Spin des Neutrons hängt die Streulänge von der relativen Orientierung zwischen Kernspin und Neutronenspin ab. Die regellose Verteilung der Isotope eines Elements sowie der verschiedenen Kernspins trägt zur inkohärenten Streuung bei und damit zum Untergrund in den entsprechenden Neutronenpulverdiffraktogrammen. Die Spinabhängigkeit der Streulänge  $b$  eines Atomkerns ist folgendermaßen beschrieben:

$$b = b_{koh} + \frac{2b_{ink}}{\sqrt{I(I+1)}} \mathbf{s} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.1.1)$$

wobei  $s$  den Spin des Neutrons,  $I$  den Kernspin,  $I$  die Quantenzahl des Kernspins,  $b_{koh}$  die kohärente und  $b_{ink}$  die inkohärente Streulänge bezeichnet. Der totale Wirkungsquerschnitt der Streuung ergibt sich zu:

$$\sigma_s = 4\pi \langle |b|^2 \rangle \quad (3.1.2)$$

Die Mittelung in (3.1.2) bezieht sich auf die Isotopenverteilung sowie die statistische Mittelung über Kern- und Neutronenspins. Der totale Wirkungsquerschnitt setzt sich für unpolarisierte Neutronen in folgender Form aus den kohärenten und inkohärenten Streuquerschnitten zusammen:

$$\sigma_s = \sigma_{koh} + \sigma_{ink} \quad (3.1.3)$$

mit

$$\sigma_{koh} = 4\pi |b_{koh}|^2 \quad (3.1.4)$$

$$\sigma_{ink} = 4\pi |b_{ink}|^2 \quad (3.1.5)$$

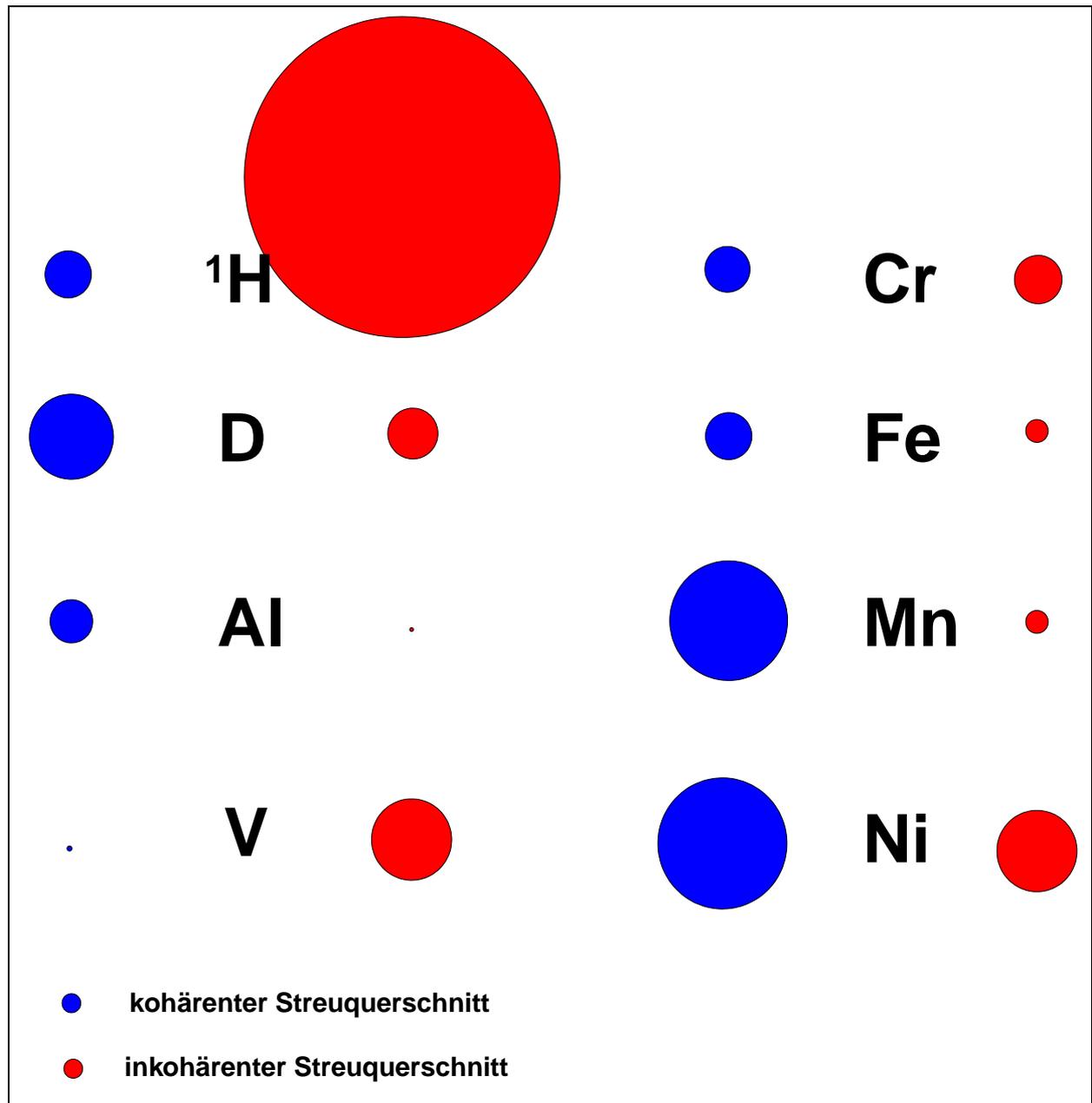
Wasserstoff weist einen außerordentlich hohen Wirkungsquerschnitt der inkohärenten Streuung auf, der hauptsächlich auf den Beitrag der Spin-Inkohärenz zurückzuführen ist. In Tabelle 3.1.1 sind die kohärenten Streulängen sowie die kohärenten, inkohärenten und totalen Streuquerschnitte von Elementen bzw. Isotopen aufgeführt, welche für diese Arbeit relevant sind. Die Angaben für die Elemente berücksichtigen die Isotopen-Inkohärenz und die Häufigkeit der Isotope in der Natur. Alle Werte wurden von [Sears 1992] entnommen. Abbildung 3.1.1 zeigt eine graphische Veranschaulichung der kohärenten und inkohärenten Streuquerschnitte.

**Tabelle 3.1.1:** Streulängen, kohärente, inkohärente und totale Streuquerschnitte einiger Isotope bzw. Elemente [Sears 1992].

Element bzw. Isotop	$b_{koh}$ [fm] <sup>*</sup>	$\sigma_{koh}$ [barn] <sup>**</sup>	$\sigma_{ink}$ [barn]	$\sigma_{tot}$ [barn]
<sup>1</sup> H	-3.7406	1.7583	80.27	82.03
<sup>2</sup> H (D)	6.671	5.592	2.05	7.64
H	-3.7390	1.7568	80.26	82.02
Al	3.449	1.495	0.0082	1.503
V	-0.3824	0.0184	5.08	5.1
Cr	3.635	1.66	1.83	3.49
Mn	-3.73	1.75	0.4	2.15
Fe	9.45	11.22	0.4	11.62
Ni	10.3	13.3	5.2	18.5

<sup>\*</sup>: 1 fm = 10<sup>-15</sup> m

<sup>\*\*</sup>: 1 barn = 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>



**Abbildung 3.1.1:** Darstellung der Wirkungsquerschnitte der kohärenten und inkohärenten Neutronenstreuung einiger Elemente, basierend auf den Werten von [Sears 1992].

Während Wasserstoff für Röntgenstrahlung praktisch unsichtbar ist, ergeben sich hohe Streuintensitäten für Neutronen. Für die Strukturanalyse aus den Intensitäten der Bragg-Reflexe sind im besonderen Maße deuterierte Proben interessant, da Deuterium einen höheren kohärenten Streuquerschnitt und zugleich einen wesentlich niedrigeren inkohärenten Streuquerschnitt aufweist als Protium ( $^1\text{H}$ ).

Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen können Neutronen tief in die Materie eindringen und ermöglichen damit die Untersuchung großer Probenvolumina. Massive Werkstücke können mit Neutronen in ihrem Volumen zerstörungsfrei charakterisiert werden, während man mit Röntgenbeugung die Oberflächen untersuchen kann. Das hohe Durchdringungsvermögen der Neutronen erleichtert bzw. ermöglicht erst die Untersuchung unter verschiedenen Probenumgebungen wie hohen und tiefen Temperaturen, hohen Drücken, mechanischen Spannungen oder magnetischen Feldern. Damit verbunden ist auch die oftmals leichtere Handhabung oder Präparation der Proben für die Neutronenstreuung wie z.B. im Fall der in dieser Arbeit untersuchten sehr temperaturempfindlichen wasserstoffbeladenen Stähle.

Ein sehr wichtiger Anwendungsbereich der Neutronenstreuung liegt in der Untersuchung magnetischer Strukturen, d.h. der Ausrichtung der magnetischen Momente in Materialien. Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Neutrons mit magnetischen Momenten der untersuchten Substanz bewirkt einen Beitrag magnetischer Streuung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zusätzlich zur Streuung an den Kernen. Bei ferromagnetischen Substanzen entspricht die Periodizität der magnetischen Momente der Periodizität des Kristallgitters. Die magnetische Streuung addiert sich damit zu den Bragg-Reflexen der Kernstreuung. In antiferromagnetischen Substanzen liegt sozusagen eine magnetische Überstruktur vor, welche zusätzliche Bragg-Reflexe bewirken kann. In paramagnetischen Substanzen tritt ein Beitrag zur inkohärenten Streuung auf.

Ein weiterer Anwendungsschwerpunkt der Neutronenstreuung liegt in der Untersuchung dynamischer Prozesse, wie z.B. Gitterschwingungen. Thermische Neutronen, welche Wellenlängen in der Größenordnung der Atomabstände aufweisen, besitzen auch kinetische Energien in der Größenordnung von Gitteranregungsenergien (typischerweise im Bereich von 1 bis 100 meV). Dynamische Prozesse lassen sich damit sehr gut durch Bestimmung des Energieübertrags zwischen Neutronen und Materie untersuchen (inelastische Neutronenstreuung). Die inelastische Röntgenstreuung weist entscheidende Nachteile und Einschränkungen gegenüber der inelastischen Neutronenstreuung auf: Photonen mit einer Wellenlänge  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  besitzen Energien von etwa 10 keV. Zur Untersuchung von Gitteranregungen im Bereich von meV sind daher sehr hohe Energieauflösungen notwendig. Außerdem führt der rapide Abfall des Atomformfaktors  $f$  mit zunehmendem Streuvektor  $\mathbf{Q}$  zu einem drastischen Abfall der Streuintensitäten mit zunehmendem Impulsübertrag. Auf die inelastische Neutronenstreuung wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen.

### 3.1.2 Einfluss von Wasserstoff und Deuterium auf den Strukturfaktor

Im Hinblick auf die Lokalisierung von Wasserstoffatomen mittels Neutronendiffraktometrie soll der Einfluss von Wasserstoff bzw. Deuterium auf den Strukturfaktor bei Einlagerung auf bestimmten kristallographischen Plätzen näher erläutert werden.

Die Amplitude der kohärenten elastischen Streuung in einer Phase wird durch den Strukturfaktor der Einheitszelle bestimmt, welcher wie folgt beschrieben ist:

$$|F(\mathbf{Q})|^2 = \left| \sum_{j=1}^N b_j T_j \exp\{i(\mathbf{Q}\mathbf{R}_j)\} \right|^2 \quad (3.1.6)$$

Hierbei ist  $\mathbf{R}_j$  der Ortsvektor eines Atoms in der Elementarzelle.  $T_j$  beschreibt den Einfluss der Auslenkung dieses Atoms aus seiner Ruhelage auf die Reflexintensitäten.  $\mathbf{Q}$  ist der Streuvektor, welcher durch die Vektoren der einfallenden und gestreuten Strahlung festgelegt ist:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad \text{mit} \quad |\mathbf{Q}| = 4\pi(\sin\theta) / \lambda \quad (3.1.7)$$

Die Braggsche Streubedingung ist erfüllt, wenn der Streuvektor einem reziproken Gittervektor entspricht, d.h. wenn gilt:

$$\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{G} \quad \text{mit} \quad \mathbf{G} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (3.1.8)$$

Der Strukturfaktor kann dann wie folgt dargestellt werden:

$$|F(hkl)|^2 = \left| \sum_{j=1}^N b_j T_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \right|^2 \quad (3.1.9)$$

Im Falle einer Verbindung AB mit Steinsalz-Struktur gilt dann für den Strukturfaktor:

$$|F(hkl)|^2 = 16(b_A + b_B)^2, \quad \text{wenn } h, k \text{ und } l \text{ alle gerade sind} \quad (3.1.10a)$$

$$|F(hkl)|^2 = 16(b_A - b_B)^2, \quad \text{wenn } h, k \text{ und } l \text{ alle ungerade sind} \quad (3.1.10b)$$

$$|F(hkl)|^2 = 0 \quad \text{sonst} \quad (3.1.10c)$$

Im Falle einer Verbindung mit Zinkblende-Struktur ergibt sich dagegen:

$$|F(hkl)|^2 = 16(b_A + b_B)^2, \quad \text{für } h + k + l = 4n \quad (3.1. 11a)$$

$$|F(hkl)|^2 = 16(b_A - b_B)^2, \quad \text{für } h + k + l = 2(2n + 1) \quad (3.1. 11b)$$

$$|F(hkl)|^2 = 16(b_A^2 - b_B^2), \quad \text{wenn } h, k \text{ und } l \text{ alle ungerade sind} \quad (3.1. 11c)$$

$$|F(hkl)|^2 = 0 \quad \text{sonst} \quad (3.1. 11d)$$

### 3.1.3 Debye-Waller-Faktor: Einfluss thermischer Auslenkungen auf Streuintensitäten

Aufgrund seiner Bedeutung für die Auswertung der elastischen und inelastischen Neutronenstreuexperimente soll auf den Debye-Waller-Faktor näher eingegangen werden. In (3.1. 6) ist  $T_j$  der Debye-Waller-Faktor eines Atoms, der im allgemeinen durch folgenden Ansatz beschrieben wird:

$$T_j = \exp\{-W_j\} \quad (3.1. 12)$$

Bei der Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren für alle Atome ergibt sich für den Strukturfaktor:

$$|F(hkl)|^2 = \left| \sum_{j=1}^N b_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \right|^2 e^{-2W} \quad (3.1. 13)$$

Der atomare Debye-Waller-Faktor ist unter der Annahme harmonischer Schwingungen mit der Auslenkung der Atome wie folgt verbunden:

$$T_j(\mathbf{Q}) = \exp\left\{-\frac{1}{2}\langle(\mathbf{Q}\mathbf{u}_j)^2\rangle\right\} \quad (3.1. 14)$$

Hierbei beschreibt der Vektor  $u_j$  die thermische Auslenkung des betrachteten Atoms. Unter der Annahme isotroper Schwingungen gilt für die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms  $j$ :

$$\frac{1}{3}\langle u_j^2 \rangle = \langle u_{j,x}^2 \rangle = \langle u_{j,y}^2 \rangle = \langle u_{j,z}^2 \rangle. \quad (3.1. 15)$$

Der Debye-Waller-Faktor für isotrope Schwingungen ergibt sich zu:

$$T_j(\mathbf{Q}) = \exp\left\{-\frac{1}{6}Q^2\langle u_j^2 \rangle\right\} \quad (3.1.16)$$

Aus (3.1.12) und (3.1.16) folgt:

$$W_j = \frac{1}{6}Q^2\langle u_j^2 \rangle \quad (3.1.17)$$

Der in der Kristallstrukturanalyse gebräuchliche Parameter  $B_{iso}$  zur Charakterisierung isotroper Atomauslenkungen („atomic displacement parameter“) ergibt sich daraus wie folgt:

$$B_{iso,j} = W_j \frac{\lambda}{\sin^2 \theta} = \frac{8\pi^2}{3}\langle u_j^2 \rangle \quad (3.1.18)$$

## 3.2 Untersuchung der Gitterdynamik mittels inelastischer Neutronenstreuung

### 3.2.1 Schwingungsmoden in Metall-Wasserstoff-Systemen

Mittels inelastischer Neutronenstreuung können durch Messung der Energieüberträge zwischen Neutronen und Gitterschwingungen die Schwingungsenergieniveaus der Probe bestimmt werden. Gibt das Neutron dabei Energie zur Anregung von Schwingungsübergängen ab, spricht man von der Erzeugung von Phononen; der Energieübertrag an das Neutron entspricht der Vernichtung von Phononen. Die Analyse von gestreuten Neutronen hinsichtlich Intensität und Energieänderung gibt Aufschluss über die Phononenzustandsdichten. Aufgrund des außerordentlich hohen inkohärenten Wirkungsquerschnitts von Wasserstoff ist die Detektion inkohärent inelastisch gestreuter Neutronen eine sehr sensitive Methode zur Untersuchung von Wasserstoff in Metallen.

Die Spektren von Metall–Wasserstoff–Systemen lassen sich in den Bereich der akustischen Schwingungsmoden und den Bereich der optischen Schwingungsmoden einteilen. Im akustischen Bereich liegen die akustischen Schwingungsmoden der Metallatome sowie die Bandmoden der Wasserstoffatome vor. Die Bandmoden sind mit den Schwingungsmoden des Metallgitters korreliert: Die Wasserstoffatome schwingen in Phase mit den sie umgebenden Metallatomen bei weitgehend übereinstimmenden Amplituden. Die optischen Schwingungsmoden können im Fall stöchiometrischer Hydride wie etwa  $\text{TiH}_2$  als kollektive Schwingungsmoden der Wasserstoffatome betrachtet werden. Die Wasserstoffatome schwingen in Gegenphase zu den Metallatomen. Hierbei sind die Frequenzen und Amplituden der Wasserstoffatome aufgrund ihrer geringen Masse deutlich höher als die der Metallatome. Im Falle niedriger Wasserstoffkonzentrationen können Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen vernachlässigt werden. Die optischen Schwingungsmoden der Wasserstoffatome werden dann nur durch die umgebenden Metallatome beeinflusst und als dispersionslose, lokalisierte Schwingungen betrachtet.

### 3.2.2 Beschreibung lokalisierter Schwingungen durch harmonischen und anharmonischen Oszillator

Dispensionslose, lokalisierte Schwingungsmoden von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen können durch den dreidimensionalen harmonischen Oszillator beschrieben werden. Der Hamilton-Operator ergibt sich zu:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z) \quad (3.2. 1)$$

mit dem Potenzial

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}(k_x x^2 + k_y y^2 + k_z z^2) \quad (3.2. 2)$$

und den Energieniveaus

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\varpi_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\varpi_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\varpi_z \quad (3.2. 3)$$

mit den Quantenzahlen  $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$

Bei kubischer lokaler Symmetrie der Wasserstoffposition, wie im Falle der Einlagerung von Wasserstoff in die Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Gitters, sind die Schwingungsmoden in den drei Raumrichtungen entartet:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\varpi_0 \quad (3.2. 4)$$

Im Falle des isotropen harmonischen Oszillators ergeben sich damit äquidistante Schwingungsenergieniveaus, d.h. die gleichzeitige Erzeugung von  $n$  optischen Phononen durch ein Neutron ist dann exakt mit dem  $n$ -fachen Energieverlust verbunden.

Nach [Anderson 1994] kann das Potenzial der Schwingung von Wasserstoffatomen in Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Gitters unter Berücksichtigung anharmonischer Beiträge wie folgt angegeben werden:

$$V(x, y, z) = k_2(x^2 + y^2 + z^2) + k_4(x^4 + y^4 + z^4) + k_{22}(x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2) \quad (3.2. 5)$$

Der zweite Term in (3.2. 5) beschreibt die anharmonischen Anteile des Potentials, während der dritte Term die Kopplung zwischen den Schwingungen in den drei Hauptrichtungen des kubischen Systems berücksichtigt.

Für eine geringe Anharmonizität ergeben sich aus dem Potenzial nach Gleichung (3.2. 5) folgende Energieniveaus:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega_0 + \beta \left( n_x^2 + n_x + n_y^2 + n_y + n_z^2 + n_z + \frac{3}{2} \right) + \gamma \left[ (2n_x + 1)(2n_y + 1) + (2n_y + 1)(2n_z + 1) + (2n_x + 1)(2n_z + 1) \right] \quad (3.2. 6)$$

mit dem Anharmonizitätsparameter  $\beta = \frac{3\hbar^2 k_4}{2mk_2}$  und dem Kopplungsparameter  $\gamma = \frac{\hbar^2 k_{22}}{8mk_2}$ .

### 3.2.3 Beschreibung korrelierter Schwingungen durch Born-von Karman Wechselwirkungen

Im folgenden soll auf einige Aspekte der klassischen Beschreibung von Gitterwellen durch Born-von Karman Wechselwirkungen eingegangen werden. Die Beschreibung korrelierter Schwingungen durch Born-von Karman Wechselwirkungen wurde sowohl für die Modellierung akustischer Schwingungsmoden in austenitischen Stählen (Kapitel 5.5) als auch für die Modellierung optischer Moden in hydrierten austenitischen Stählen (Kapitel 5.2) herangezogen.

Hinsichtlich einer ausführlichen Diskussion der Gitterdynamik sei auf [Willis 1975], [Srivatsava 1990] oder [Ashcroft 1976] verwiesen. Die in dieser Arbeit verwendete Notation lehnt sich an [Willis 1975] an.

Der Kristall sei als dreidimensional-periodische Anordnung von Atomen beschrieben, deren Positionen durch die Koordinaten der Atomkerne bestimmt werden. Im Rahmen der adiabatischen Näherung (Born-Oppenheimer Theorem) können die Bewegungen der Atomkerne und der Elektronen separat betrachtet werden. Die potenzielle Energie des Kristalls kann als Taylor-Entwicklung bzgl. der atomaren Verschiebungen aus dem Gleichgewichtszustand dargestellt werden:

$$V = V_0 + \sum_{\kappa\alpha} \left( \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(\kappa)} \right)_0 u_\alpha(\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\alpha} \sum_{\kappa',\beta} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(\kappa) \partial u_\beta(\kappa')} \right)_0 u_\alpha(\kappa) u_\beta(\kappa') + \dots \quad (3.2. 7)$$

Wobei  $u_\alpha(\kappa)$  und  $u_\beta(\kappa')$  die Verschiebungen der Atome  $\kappa$  und  $\kappa'$  aus ihren Gleichgewichtslagen darstellen. Die Indizes  $\alpha$  und  $\beta$  beziehen sich auf die drei Raumachsen:  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ .

Der erste Term in (3.2. 7) ist eine Konstante und bei der Betrachtung der Gitterdynamik ohne Bedeutung. In diesem Zusammenhang kann er so gewählt werden, dass die Energie im Gleichgewichtszustand Null ist ( $V_0 = 0$ ). Der zweite Term muss im Gleichgewichtszustand zwangsläufig gleich Null sein. Die für die Gitterdynamik relevanten Beiträge beginnen somit mit dem quadratischen Term. In der Betrachtung nach Born-von Karman wird die harmonische Näherung verwendet, bei welcher das Potenzial nur durch den quadratischen Term beschrieben wird und höhere Beiträge vernachlässigt werden:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\alpha} \sum_{\kappa'\beta} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(\kappa) \partial u_\beta(\kappa')} \right)_0 u_\alpha(\kappa) u_\beta(\kappa') \quad (3.2. 8)$$

Bei der Verschiebung eines Atoms aus seiner Gleichgewichtsposition ergibt sich eine resultierende Kraft. Für die Kraftkomponente in  $\alpha$ -Richtung gilt:

$$F_\alpha(\kappa) = - \left( \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(\kappa)} \right) = - \sum_{\kappa'\beta} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(\kappa) \partial u_\beta(\kappa')} \right) u_\beta(\kappa') \quad (3.2. 9)$$

Die Kraft auf ein Atom bei einer Verschiebung aus der Gleichgewichtsposition kann auch durch Kraftkonstantentensoren bzgl. der Wechselwirkung mit anderen Atomen beschrieben werden:

$$\mathbf{F}(\kappa) = - \sum_{\kappa'} \boldsymbol{\Phi}(\kappa\kappa') \mathbf{u}(\kappa') \quad (3.2. 10)$$

$\boldsymbol{\Phi}(\kappa\kappa')$  ist eine 3x3 Kraftkonstantenmatrix bzgl. der Atome  $\kappa$  und  $\kappa'$ :

$$\boldsymbol{\Phi}(\kappa\kappa') = \begin{pmatrix} \Phi_{xx} & \Phi_{xy} & \Phi_{xz} \\ \Phi_{yx} & \Phi_{yy} & \Phi_{yz} \\ \Phi_{zx} & \Phi_{zy} & \Phi_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.2. 11)$$

Das Element  $\Phi_{xy}$  beschreibt die Kraft auf das Atom  $\kappa$  in x-Richtung bei relativer Verschiebung des Atoms  $\kappa'$  in y-Richtung.

Der Zusammenhang zwischen den Komponenten der Kraftkonstantenmatrix und der potenziellen Energie ergibt sich aus den Gleichungen (3.2. 9) und (3.2.11) zu:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa') = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(\kappa) \partial u_\beta(\kappa')} \right)_0 \quad (3.2. 12)$$

Damit kann die potenzielle Energie des Kristalls als Funktion der interatomaren Kraftkonstantenmatrizen wie folgt beschrieben werden:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\alpha} \sum_{\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') u_\alpha(\kappa) u_\beta(\kappa') \quad (3.2. 13)$$

Unter Verwendung von Gleichung (3.2. 13) und der Berücksichtigung des periodischen Aufbaus des Gitters aus identischen Einheitszellen können die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein Atom  $\kappa$  der Masse  $m(\kappa)$  in der Einheitszelle  $l$  in der folgenden Form dargestellt werden:

$$m(\kappa) \ddot{\mathbf{u}}(\kappa l, t) = - \sum_{\kappa', l'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \kappa & \kappa' \\ l & l' \end{pmatrix} \mathbf{u}(\kappa' l', t) \quad (3.2. 14)$$

Für  $n$  Atome in der Elementarzelle ergeben sich entsprechend der drei kartesischen Raumrichtungen  $3n$  Gleichungen. Als Lösungsansatz kann eine allgemeine Wellenfunktion eingesetzt werden:

$$\mathbf{u}(\kappa l, t) = \mathbf{U}_0(\kappa|\mathbf{q}) \exp\{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega(\mathbf{q})t + \phi(\kappa|\mathbf{q}))\} \quad (3.2. 15)$$

Hierbei ist  $\mathbf{q}$  der Wellenvektor,  $\omega$  die Frequenz der Schwingung und  $\phi$  die Phase. Für den Verschiebungsvektor  $\mathbf{U}_0(\kappa|\mathbf{q})$  gilt:

$$\mathbf{U}_0(\kappa|\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} U_x(1|\mathbf{q}) \\ U_y(1|\mathbf{q}) \\ U_z(1|\mathbf{q}) \\ U_x(2|\mathbf{q}) \\ \vdots \\ U_z(n|\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad (3.2. 16)$$

sowie

$$\mathbf{U}_0(\kappa|\mathbf{q}) = |A(\kappa|\mathbf{q})| \mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}) \quad (3.2. 17)$$

mit der Amplitude  $|A(\kappa|\mathbf{q})|$  und dem Polarisationsvektor  $\mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q})$ . Die Beziehung  $\omega(\mathbf{q})$  stellt die Dispersionsrelation für die durch  $\mathbf{q}$  vorgegebene Ausbreitungsrichtung der Gitterwelle dar.

Durch Einsetzen von Gleichung (3.2.15) in (3.2.14) erhält man nach einigen Umformungen:

$$(\mathbf{D} - \omega^2 \mathbf{m}) \mathbf{U} = 0 \quad (3.2. 18)$$

mit dem Vektor  $\mathbf{U}$ :

$$\mathbf{U} = \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}_0, \quad (3.2. 19)$$

Die  $3n \times 3n$  – Diagonalmatrizen  $\mathbf{m}$  und  $\mathbf{m}^{\frac{1}{2}}$  beinhalten die Massen der  $n$  Atome:

$$\mathbf{m} = \begin{pmatrix} m(1) & & & \\ & m(2) & & \\ & & m(3) & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} m(1)^{\frac{1}{2}} & & & \\ & m(2)^{\frac{1}{2}} & & \\ & & m(3)^{\frac{1}{2}} & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.2. 20)$$

Die  $3n \times 3n$  - Matrix  $\mathbf{D}$  beinhaltet die  $3 \times 3$  – Kraftkonstantenmatrizen zwischen allen  $n$  Atomen der Elementarzelle:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \Phi(11) & \Phi(12) & & \\ \Phi(21) & \Phi(22) & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.2. 21)$$

$\mathbf{D}$  wird als Dynamische Matrix bezeichnet. Die Gleichung (3.2.18) stellt ein Eigenwertproblem dar. Die Bedingung für nicht-triviale Lösungen lautet:

$$\det(\mathbf{D} - \omega^2 \mathbf{m}) = 0 \quad (3.2. 22)$$

Die Lösung des Gleichungssystems ergibt die  $3n$  Eigenwerte  $\omega^2(\mathbf{q})$  und daraus die entsprechenden Eigenvektoren  $\mathbf{U}_0(\kappa, \mathbf{q})$ .

### 3.2.4 Inkohärente inelastische Neutronenstreuung zur Aufnahme von Schwingungsspektren

Bei der Aufnahme von Neutronenspektren an Metallhydriden dominiert der Anteil der inkohärenten Streuung an Wasserstoffatomen. Der optische Bereich des Spektrums eines Metallhydrids kann alleine durch inkohärente Streuung an Wasserstoffatomen beschrieben werden.

Der doppelt-differentielle Wirkungsquerschnitt gibt die Wahrscheinlichkeit der Streuung von Neutronen mit einer Energie zwischen  $\hbar\varpi$  und  $\hbar(\omega + \partial\varpi)$  in ein Raumwinkelsegment  $\partial\Omega$  an. Er kann für die inelastische Streuung von Neutronen an Wasserstoffatomen wie folgt angegeben werden (z.B. [Anderson 1994]):

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} (\sigma_{coh} S_{koh}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega)) \quad (3.2. 23)$$

Hierbei sind  $\sigma_{koh}$  und  $\sigma_{inc}$  die Wirkungsquerschnitte bzgl. der kohärenten bzw. inkohärenten Streuung.  $S_{koh}(\mathbf{Q}, \omega)$  und  $S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega)$  sind die kohärenten bzw. inkohärenten Anteile des dynamischen Strukturfaktors  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ . Wie erwähnt, kann der Anteil der kohärent gestreuten Neutronen vernachlässigt werden. Unter der Annahme, dass jedes Neutron nur ein Phonon erzeugen oder vernichten kann (Ein-Phononen-Näherung), ergibt sich die inkohärente Streufunktion zu:

$$S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\hbar}{2m|\varpi|} \left( \left[ \exp\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} + \frac{1}{2}(1 \pm 1) \right) Q^2 g(\varpi) \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \quad (3.2. 24)$$

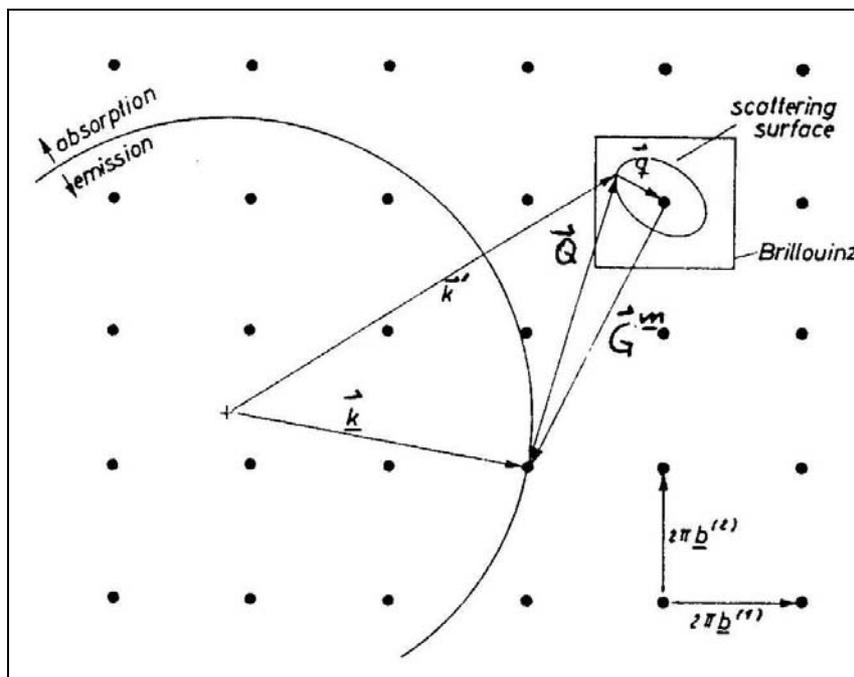
Hierbei bezieht sich „+“ auf die Erzeugung eines Phonons und „-“ auf die Vernichtung eines Phonons. Der Faktor  $\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$  („Bose-Faktor“) berücksichtigt die temperaturabhängige Besetzung der Schwingungsenergieniveaus und der Faktor  $\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$  beinhaltet den Debye-Waller-Faktor für isotrope Schwingungen.

### 3.2.5 Kohärente inelastische Neutronenstreuung zur Bestimmung der Phonondispersion

Die Bestimmung von Phonondispersionen erfolgt durch Messung der kohärenten inelastischen Neutronenstreuung an Einkristallen. Die Energieänderung der Neutronen ist mit der Erzeugung bzw. Vernichtung von Phononen einer bestimmten Energie  $\hbar\omega$  und eines definierten Impulses  $\hbar\mathbf{q}$  verbunden. Energie- und Impulsbilanz ergeben sich für die Vernichtung eines Phonons wie folgt:

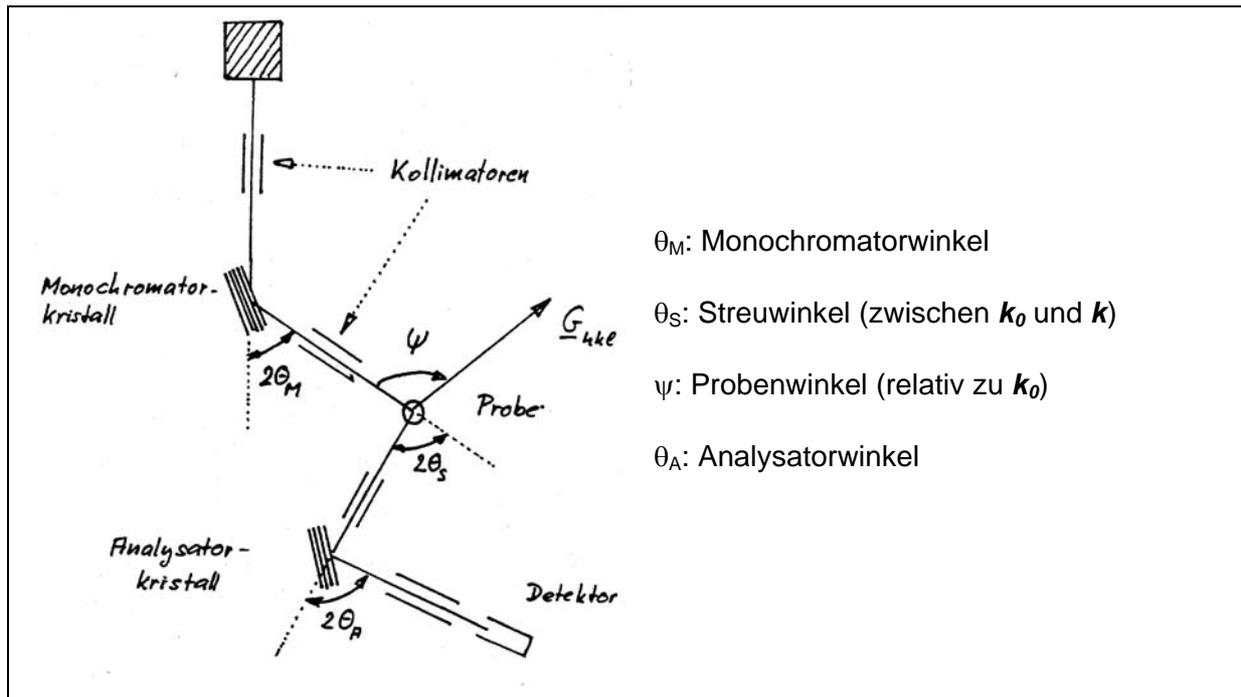
$$\text{Energiebilanz:} \quad E_f = E_i + \hbar\omega \quad (3.2. 25)$$

$$\text{Impulsbilanz:} \quad \hbar\mathbf{Q} = \hbar\mathbf{G} + \hbar\mathbf{q} \quad (3.2. 26)$$



**Abbildung 3.2.1:** Zweidimensionale Darstellung des reziproken Raums, welche die Ewald-Kugel und Impulsvektoren der inelastischen Streuung zur Bestimmung eines Phonons mit Wellenvektor  $\mathbf{q}$  zeigt.

Das Messprinzip der kohärenten inelastischen Streuung ist in der Abbildung 3.2.1 veranschaulicht. Im Gegensatz zur elastischen Streuung entspricht der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  nicht einem reziproken Gittervektor, sondern ist durch die Erzeugung/Vernichtung eines Phonons mit Impuls  $\hbar\mathbf{q}$  durch die Relation  $\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$  beschrieben.



**Abbildung 3.2.2:** Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Freiheitsgrade eines Dreiachsen-Spektrometers.

Die Bestimmung der Phononendispersion  $\omega(\mathbf{q})$  kann mit Dreiachsen-Spektrometern durchgeführt werden, wobei vier Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, um bestimmte Werte von  $(\hbar\omega, \mathbf{Q})$  einzustellen. Bei einer sog. konstant- $\mathbf{Q}$ -Messung wird durch einen festen Streuvektor  $\mathbf{Q}$  der Impuls des zu ermittelnden Phonons  $\mathbf{q}$  festgelegt und die Neutronenintensität als Funktion des durchgestimmten Energieübertrags ermittelt. Bei Energiewerten  $E_f = E_i \pm \hbar\omega(\mathbf{q})$  tritt Resonanz ein, und es wird ein Intensitätsmaximum registriert.

Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt der kohärenten inelastischen Neutronenstreuung ist folgendermaßen beschrieben:

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E}\right)^\pm = \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} \frac{2\pi}{(2V_0)^3} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{j, \mathbf{q}} |S_{coh,j}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})|^2 \frac{1}{\omega_j(\mathbf{q})} \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{\omega_j(\mathbf{q})}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta(\omega \mp \omega_j(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{Q} \mp \mathbf{q} - \mathbf{G}) \quad (3.2.27)$$

mit dem kohärenten dynamischen Strukturfaktor  $S_{coh,j}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$

$$S_{coh,j}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_n b_n m_n \exp(-W_n(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q}r_n) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{j,n}(\mathbf{q})) \quad (3.2. 28)$$

Aus (3.2. 28) wird ersichtlich, dass die Intensität maßgeblich vom Skalarprodukt zwischen Streuvektor und Polarisationsvektor des erzeugten bzw. vernichteten Phonons abhängt und daher die Wahl von  $\mathbf{Q}$  bzgl. seiner Koordinaten im reziproken Raum eine entscheidende Rolle spielt.

## 4. Experimentelle Durchführung

### 4.1 Wasserstoffbeladungen

#### 4.1.1 Gasdruckbeladungen

Die Wasserstoffbeladungen wurden durch hohe Drücke bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Zur Einstellung relativ niedriger Konzentrationen (weniger als 1 at.% Wasserstoff) wurden Beladungen in Wasserstoffgas-Atmosphäre vorgenommen. Diese Arbeiten wurden im Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Im folgenden wird die Durchführung der Wasserstoffbeladung erläutert: Die Beladung erfolgte in einem senkrechten Hochdruckrohr aus Edelstahl, welches mit Wasserstoffgas bei Drücken bis zu 200 bar beaufschlagt werden konnte. Zum Beheizen des Hochdruckrohrs diente ein aufklappbarer Rohrofen, welcher auf Schienen senkrecht vom Hochdruckrohr wegbewegt werden konnte, um eine schnellere Abkühlung des Hochdruckrohrs zu ermöglichen.

Wie fast alle Übergangsmetalle wiesen auch die untersuchten Edelstähle bei ambienten Bedingungen nur eine geringe Löslichkeit an Wasserstoff auf. Um den durch Hochdruckbeladungen erzeugten Zustand einzufrieren und ein Ausgasen von Wasserstoff zu verhindern, mussten die Proben stets bei Flüssigstickstofftemperatur gelagert werden. Daher wurde zur Hydrierung der Stahlproben die Beladeapparatur dahingehend modifiziert, nach der Beladung eine Abschreckung der Proben auf tiefe Temperaturen zu ermöglichen. Dazu wurde eine Aufhängung des Probenbehälters in der Beladeapparatur mit einem Hebelmechanismus konstruiert, der durch einen starken Magneten in Gang gesetzt werden konnte: Durch Wegnahme eines Magneten vom Edelstahlrohr fiel der Probenbehälter aus dem erwärmten Bereich der Apparatur in ein Sackrohr, welches von außen durch flüssigen Stickstoff gekühlt wurde.

Die Hydrierungen wurden an Proben von Fe/Cr18/Ni10, FeCr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 vorgenommen, wobei jeweils Plättchen von 50 – 70 mm Länge, 18 mm Breite und 2 mm Dicke verwendet wurden. Zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts mittels Heißextraktion (s. Kap. 4.1.4) wurden von jeder Stahlsorte auch kleinere Referenzproben beladen. Die Beladungen wurden bei 550 °C für etwa 20 Stunden durchgeführt. Zur Einstellung verschiedener Wasserstoffgehalte wurden Drücke zwischen 100 und 200 bar

verwendet. Neben Beladungen mit Wasserstoff wurden auch Deuterierungen vorgenommen. Tabelle 4.1.1 zeigt eine Übersicht der in dieser Beladeapparatur hydrierten Proben.

**Tabelle 4.1.1** Übersicht der durch Wasserstoff-Gasdruck beladenen Proben. In den meisten Fällen wurden zwei Proben pro Stahlsorte und Wasserstoffgehalt hergestellt. Die Angaben der Wasserstoffgehalte beziehen sich auf Atomzahlenverhältnisse. Die berechneten Unsicherheiten lagen in der Größenordnung von  $H/Me = 10^{-5}$ .

<b>Stahlzusammensetzung</b>	<b>Wasserstoffgehalt</b> (ermittelt durch Heißextraktion, Kap. 4.1.4)
Fe/Cr18/Ni16/Mn10	H/Me = 0.0036
Fe/Cr18/Ni16/Mn10	H/Me = 0.0027
Fe/Cr18/Ni16/Mn10	D/Me = 0.0026
Fe/Cr25/Ni20	H/Me = 0.0036
Fe/Cr25/Ni20	H/Me = 0.0028
Fe/Cr25/Ni20	D/Me = 0.0025
Fe/Cr18/Ni10	H/Me = 0.0032
Fe/Cr18/Ni10	D/Me = 0.0025

#### **4.1.2 Wasserstoffbeladungen in der Hochdruckzelle**

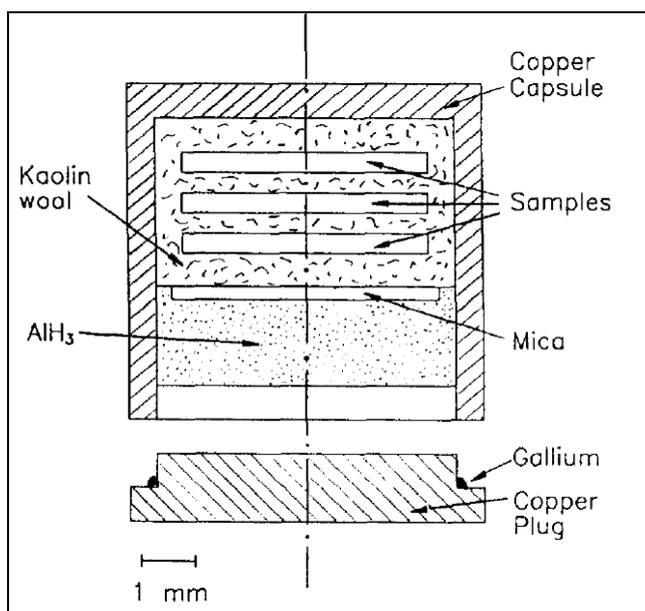
Hydrierungen zur Einstellung hoher Wasserstoffkonzentrationen bis zu Atomzahlenverhältnissen  $H/Me = 1$  wurden in einer Hochdruckzelle im Institut für Festkörperphysik der Russischen Akademie der Wissenschaften in Chernogolovka bei Moskau durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Hochdruckzelle zeigt Abbildung 4.1.1. Die Proben wurden zusammen mit  $AlH_3$ -Pulver, Kaolinwolle und Glimmer in eine Kapsel aus Kupfer gegeben. Durch thermische Zersetzung von  $AlH_3$  bei 250 °C wurde Wasserstoff freigesetzt. Die Kaolinwolle diente zur Auffüllung der Freiräume in der Zelle und Glimmer zur Abgrenzung des  $AlH_3$  Pulvers von der Kaolinwolle. Diese Zelle wurde in eine quasihydrostatische Hochdruckkammer eingebaut. Nach Einstellung eines Drucks zwischen 0.4 und 1.5 GPa wurde sie auf über 250 °C erwärmt, um  $AlH_3$  zu zersetzen. Mit der verwendeten Hochdruckzelle können zur Erzielung hoher Wasserstoffkonzentrationen prinzipiell Drücke bis zu 9 GPa und Temperaturen bis zur Schmelztemperatur von Kupfer eingestellt werden [Antonov 1996].

Zur Hydrierung der Stähle Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 wurden Scheibchen von 8 mm Durchmesser verwendet, welche aus 0.25 mm starken Folien ausgestanzt worden waren. Mittels Röntgendiffraktometrie war überprüft worden, dass die ausgestanzten Scheibchen

keine Anteile von Fremdphasen wie etwa spannungsinduzierten Martensitphasen aufwiesen. Es wurden jeweils Stapel von 3 bis 6 Scheibchen für 24 Stunden bei 350 °C beladen. Aus den Erfahrungen der Herstellung von Metallhydriden in Chernogolovka wurde abgeschätzt, dass eine Wasserstoffkonzentration von  $H/Me = 1$  bei 7 GPa erreicht sein sollte. Zur Einstellung verschiedener Wasserstoffkonzentrationen wurden Drücke von 1.5, 2.3, 3.0 und 7.0 GPa beaufschlagt. Bei den Beladungen unter 3.0 und 7.0 GPa waren die jeweiligen Proben in feine Bruchstücke zerbrochen. Bei der Herstellung von Deuteriden unter 7.0 GPa traten technische Schwierigkeiten auf, insbesondere das Entweichen von Deuterium. Es wurden daher auch keine weiteren Deuteride hergestellt. Nach den Beladungen wurden die Proben auf 100 K abgekühlt und in flüssigem Stickstoff gelagert.

Um zu prüfen, ob eventuelle Phasenumwandlungen in den austenitischen Edelstählen Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 alleine durch hohe Drücke bei hohen Temperaturen ohne die Anwesenheit von Wasserstoff auftreten können, wurden entsprechende Untersuchungen mit Hilfe einer Hochdruckzelle im Institut für Mineralogie der Universität Frankfurt durchgeführt. Dabei handelte es sich um eine Belpresse, die für Drücke von 3 bis 5.5 GPa bei hohen Temperaturen geeignet ist. Es wurden zylindrische Proben beider Stahlsorten von 4 mm Länge und 4 mm Durchmesser für 24 Stunden bei 350 °C mit einem Druck von 4.0 GPa beaufschlagt. Eine weitere Probe von Fe/Cr18/Ni10 wurde analog mit 3.0 GPa gepresst. Bei allen Proben wurde zuvor mittels Neutronendiffraktometrie festgestellt, dass sie ausschließlich aus der kubisch-flächenzentrierten Phase bestanden.

Eine Übersicht der in den Hochdruckzellen präparierten Proben wird in der Tabelle 4.1.2 gegeben.



**Abbildung 4.1.1:** Schematische Darstellung der in Chernogolovka verwendeten Hochdruckzelle zur Herstellung von Metallhydriden; aus [Antonov 1996].

**Table 4.1.2** Übersicht der in Hochdruckzellen präparierten Proben. In allen Fällen lag eine Temperatur von 350 °C für etwa 24 Stunden vor.

Stahlzusammensetzung	Masse [g]	Druck bei der Hydrierung [GPa]
Fe/Cr18/Ni10	0.6	2.3
Fe/Cr18/Ni10	0.6	3.0
Fe/Cr18/Ni10	0.3	7.0
Fe/Cr18/Ni10	0.3	Deuterierung (tatsächlicher Druck unklar)
Fe/Cr18/Ni10	0.8	3.0 – ohne H
Fe/Cr18/Ni10	1.2	4.0 – ohne H
Fe/Cr25/Ni20	0.6	2.3
Fe/Cr25/Ni20	0.6	3.0
Fe/Cr25/Ni20	0.3	7.0
Fe/Cr25/Ni20	0.3	Deuterierung (tatsächlicher Druck unklar)
Fe/Cr25/Ni20	0.8	4.0 – ohne H

### 4.1.3 Elektrolytische Beladungen im heißen Salzbad

Neben Wasserstoffbeladungen unter hohen Drücken wurden auch elektrolytische Hydrierungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, um möglichst homogene Wasserstoffverteilungen im Volumen von Proben einzustellen. Elektrolytische Wasserstoffbeladungen von Edeltählen mit heißen Säuren wie Schwefelsäure [Ulmer 1993] oder Phosphorsäure sind durch deren Acidität in der Beladetemperatur begrenzt, so dass mit dieser Methode nur dünne Folien weitgehend homogen beladen werden können. Es wurden daher Beladungen mit Salzschnmelzen versucht, wobei eine eutektische Mischung von  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (57 Gew.%) und  $\text{KHSO}_4$  (43 Gew.%) bei 230 °C verwendet wurde. Wasserstoffbeladungen mit dieser Salzschnmelze wurden von [Chene 1977] zur Untersuchung der Wasserstoffversprödung an Zugproben von austenitischen Edeltählen verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurden die kathodischen Beladungen an Fe/Cr25/Ni20 bei 230 °C für 10 Stunden durchgeführt. Als Anode wurde ein Platinblech verwendet. Mittels Heißextraktion wurden Wasserstoffkonzentrationen von lediglich etwa 0.1 at. % ermittelt, weshalb nach ersten Versuchen keine weiteren Beladungen mehr mit dieser Methode durchgeführt wurden.

#### **4.1.4 Bestimmung der Wasserstoffkonzentration mittels Vakuum-Heißextraktion**

Im Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Darmstadt wurden Bestimmungen der Wasserstoffgehalte von Proben mit Hilfe der Vakuum-Heißextraktion bei anschließender Druckmessung durchgeführt. Die Proben wurden dazu in einem evakuierten Quarzrohr auf 900 °C erhitzt. Das Quarzrohr war mit einer Kammer verbunden, in welcher sich ein bestimmter Gleichgewichtsdruck einstellte. Nach Abpumpen des Wasserstoffs stellte sich ein neuer Gleichgewichtsdruck ein, so dass durch iteratives Ausgasen und Abpumpen von Wasserstoff der gesamte Wasserstoff aus der Probe extrahiert werden konnte. Die Wasserstoffkonzentration der Probe wurde unter Annahme des idealen Gasgesetzes aus der Summe der Gleichgewichtsdrücke und der Masse der Probe errechnet. Die Methode der Vakuum-Heißextraktion ist nicht spezifisch für Wasserstoff. Daher musste insbesondere auf kondensierten Wasserdampf auf den Proben geachtet werden. Da in den Untersuchungen ein signifikanter Druckanstieg erst ab etwa 300 °C zu beobachten war, ist davon auszugehen, dass ausschließlich Wasserstoff detektiert wurde.

Bestimmungen der Wasserstoffkonzentration mittels Heißextraktion wurden nur an Proben durchgeführt, welche in der Gasatmosphäre beladenen wurden (d.h. an Proben mit weniger als 1 at.% H). Die in der Hochdruckzelle beladenen Plättchen waren etwas zu groß im Durchmesser für die Vakuum-Heißextraktion. Deren Wasserstoffgehalte wurden mittels Neutronendiffraktometrie bestimmt (Kapitel 5.1.2). Die in kleinen Bruchstücken vorliegenden Proben waren nach den Neutronenstreuuntersuchungen und Magnetisierungsmessungen in nicht ausreichender Masse vorhanden, um eine Charakterisierung mit Hilfe der Vakuum-Heißextraktion zuverlässig durchzuführen.

## 4.2 Charakterisierung der austenitischen Edelmstähle

### 4.2.1 Neutronen- und Röntgendiffraktometrie an wasserstoffbeladenen Stählen Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10

#### Neutronendiffraktometrie

Neutronenbeugungsexperimente wurden an den Pulverdiffraktometern E9 am Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin, BT1 am *National Institute of Standards and Technology* (NIST) in Gaithersburg (Maryland, USA) sowie D1B am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt.

Die Probenhandhabung war dadurch erschwert, dass die Proben stets tiefen Temperaturen (Flüssigstickstoff-Temperatur) ausgesetzt werden mussten, um ein Entweichen von Wasserstoff zu verhindern. Die in der Hochdruckzelle hydrierten Proben wurden daher in einem Flüssigstickstoffbad in den Probenbehälter (dünnwandiger Vanadiumzylinder) eingeführt. Die Montage des Probenbehälters an den Kryostatstock erfolgte ebenfalls im Flüssigstickstoffbad. Der Kryostatstock wurde möglichst schnell in den Kryostaten eingeführt. Die Neutronenbeugungsexperimente der in der Gasdruck-Beladeapparatur hydrierten Proben wurden an Plättchen von 50 bis 70 mm Länge, 20 mm Breite und 2 mm Dicke durchgeführt. Diese wurden im Flüssigstickstoffbad an einen Probenhalter festgeschraubt, welcher an einen Kryostatstock fixiert wurde.

Am Pulverdiffraktometer D1B wurden Charakterisierungen an in der Gasdruck-Beladeapparatur hydrierten Proben von Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 (Tabelle 4.1.1) vorgenommen. Diese Untersuchungen dienen zur strukturellen Vorcharakterisierung vor inelastischen Neutronenstreuexperimenten (Kap. 5.2.1). Von beiden Stahlsorten wurden jeweils Messungen im Kryostat bei 80 K, im Hochtemperaturofen bei Temperaturen bis 830 K, sowie nach dem vollständigen Ausgasen (mittels Vakuum-Heißextraktion) bei ambienten Bedingungen durchgeführt.

Neutronendiffraktogramme von Fe/Cr18/Ni10 mit niedrigen Wasserstoffgehalten wurden am Dreiachsenspektrometer E1 (HMI) bei 80 K aufgenommen. Dazu wurden Wellenlängen von

$\lambda = 2.431 \text{ \AA}$  mit einem Graphit(002) – Monochromator und  $\lambda = 1.231 \text{ \AA}$  mit einem Ge(311) – Monochromator verwendet.

Alle in der Hochdruckzelle hergestellten Proben (Tabelle 4.1.2) wurden mit Ausnahme der bei 3.0 GPa hydrierten Probe von Fe/Cr18/Ni10 am Pulverdiffraktometer E9 untersucht. Die Messungen wurden bei 80 K mit einem Ge(711) - Monochromator bei einer Wellenlänge von  $1.3078 \text{ \AA}$  durchgeführt. Diese niedrige Wellenlänge wurde gewählt, um deutlich mehr Reflexe im detektierbaren Bereich zwischen  $2\theta = 0^\circ$  und  $2\theta = 160^\circ$  zu erhalten als bei der Standardkonfiguration (höchster Fluss) mit einem Ge(511) Monochromator und einer Wellenlänge von  $1.7964 \text{ \AA}$ . Um eventuelle Texturen zu erkennen und deren Einfluss auf die relativen Reflexintensitäten zu minimieren, wurden die Untersuchungen einer Probe jeweils in Einzelmessungen bei verschiedenen Drehwinkeln des Kryostaten durchgeführt. Es hat sich allerdings bei keiner Messung ein Effekt in den relativen Reflexintensitäten gezeigt, welcher auf ausgeprägte Texturen oder ungleichmäßige Verteilungen der Kristallorientierungen zurückzuführen wäre.

Am Pulverdiffraktometer BT1 wurden Proben von Fe/Cr18/Ni10 nach Wasserstoffbeladungen bei 3.0 und 7.0 GPa bei 80 K untersucht. Es wurde die Standardkonfiguration mit einem Cu(311) – Monochromator, entsprechend einer Wellenlänge von  $\lambda = 1.5398 \text{ \AA}$ , gewählt.

Weiterhin wurden Diffraktogramme der deuterierten Proben sowie der unter 2.3 GPa hydrierten Proben auch am Dreiachsenspektrometer E1 aufgenommen. Diese Untersuchungen dienten vor allem zur Überprüfung der Wasserstoffgehalte (Reflexverschiebung) sowie der Phasenzusammensetzung vor den nachfolgenden Untersuchungen am Pulverdiffraktometer E9.

Zusätzlich zu den wasserstoffbeladenen Proben wurden bei allen Untersuchungen an den Diffraktometern D1B, E9 und BT1 auch Proben im Ausgangszustand als Referenz untersucht.

### **Röntgendiffraktometrie**

Alle Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden im Fachgebiet Strukturforschung des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt vorgenommen. Es wurden Messungen an den Röntgenpulverdiffraktometern STOE STADI P und Siemens D500 durchgeführt.

Untersuchungen an massiven Proben von Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit niedrigen Wasserstoffgehalten wurden bei Zimmertemperatur am Siemens D500 in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta/2\theta$ ) vorgenommen. Das Diffraktometer Siemens D500 wurde weiterhin zur Überprüfung der Phasenreinheit von Proben vor den Wasserstoffbeladungen eingesetzt.

Am Pulverdiffraktometer STOE STADI P wurden Untersuchungen in Transmissionsgeometrie an in der Hochdruckzelle beladenen Proben von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 vorgenommen. Es wurden Experimente bei Zimmertemperatur vor den Wasserstoffbeladungen, im hydrierten Zustand bei 100 K sowie bei Zimmertemperatur nach dem Ausgasen von Wasserstoff durchgeführt. Zur Durchstrahlung der 0.25 mm dicken Stahlplättchen wurde Mo- $K_{\alpha 1}$  Strahlung verwendet. Die Untersuchung von hydrierten Proben wurde bei 100 K mit Hilfe eines Stickstoffgasflusses auf die Probe durchgeführt. Die hydrierten Plättchen wurden im Flüssigstickstoffbad in eine röntgenamorphe Folie eingepackt, welche durch Magneten an einen für diese Messungen konstruierten Probenträger gehalten wurden. Der Probenträger ermöglichte es, den Flüssigstickstoffstrom direkt auf die Probe treffen zu lassen. Eine Rotation der Probe zur Minimierung von Textureffekten war allerdings nicht möglich. Die in einzelne Bruchstücke – als grobkörniges Pulver - zerbrochenen Proben wurden vor den Untersuchungen im Flüssigstickstoffbad gemörsert. Ein Einfüllen der Proben in eine Kapillare im Flüssigstickstoffbad war nicht erfolgreich gewesen. Diese Proben wurden daher analog zu den Scheibchen in einer röntgenamorphen Folie untersucht.

### **4.2.2 Inkohärente Inelastische Neutronenstreuung an wasserstoffbeladenen Stählen Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10**

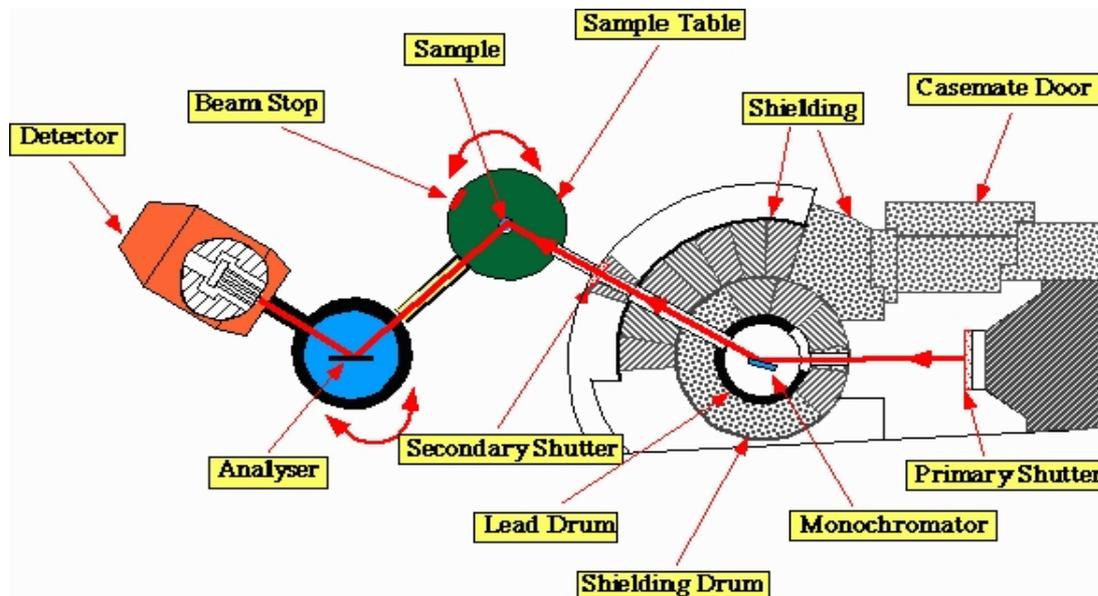
Die Aufnahme der Schwingungsspektren von Wasserstoff erfordert die Bestimmung hoher Energieüberträge (in der Regel  $> 100$  meV). Wie im Fall der in dieser Arbeit untersuchten hydrierten Edelmstähle werden die Experimente in der Regel bei tiefen Temperaturen vorgenommen. Damit sind die Energieüberträge wesentlich höher als die thermische Energie, also  $\hbar\omega \gg kT$ . Dementsprechend werden die Schwingungsspektren durch Messung des Energieverlusts der Neutronen (zur Erzeugung von Phononen) aufgenommen. Zur Bestimmung von Wasserstoff-Schwingungsspektren werden üblicherweise Filterspektrometer und Flugzeitspektrometer eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Filterspektrometer IN1-BeF am Institut Laue-Langevin in Grenoble und FANS („Filter Analyzer Neutron Spectrometer“) am *National Institute of Standards and Technology* in Gaithersburg, Maryland, eingesetzt. Weiterhin wurden Messungen am Flugzeitspektrometer TOSCA im *Rutherford Appleton Laboratory*, Oxfordshire, England, durchgeführt.

#### **Die Filterspektrometer IN1-BeF und FANS**

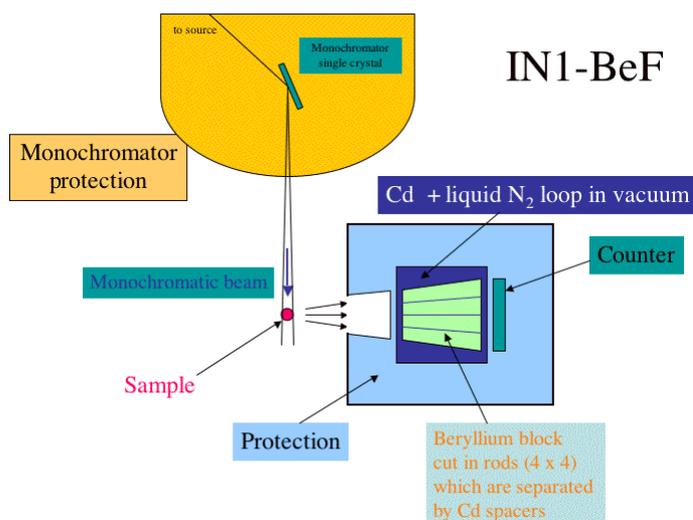
Bei einem Filterspektrometer werden Neutronenenergieverlustspektren mittels Durchstimmen der auf die Probe einfallenden Neutronenenergie bei konstanter Energie der detektierten Neutronen aufgenommen. Die Monochromatisierung des Primärstrahls erfolgt durch Bragg-Streuung an Kristallen. Zwischen Probe und Detektor befindet sich ein Analysator, welcher nur diejenigen von der Probe gestreuten Neutronen passieren lässt, deren Energie unterhalb der Bragg-Kante des Analysatormaterials liegt. Der Energieverlust des Neutrons ergibt sich aus der Differenz zwischen der eingestrahlten Energie und der mittleren Energie der Neutronen, welche den Filter passieren können.

Das Spektrometer IN1 ist an der heißen Quelle des Hochflussreaktors in Grenoble installiert und kann wahlweise bei Verwendung eines Kristallanalysators als Dreiachsenspektrometer (IN1-TAS) oder bei Verwendung eines Berylliumfilters als Filterspektrometer (IN1-BeF) eingesetzt werden. Das Berylliumfilter-Spektrometer IN1-BeF ist zur Untersuchung hoher Energieüberträge (bis nahezu 1 eV) bei hohem Neutronenfluss (ca.  $1 \times 10^6$  bis  $2 \times 10^7$  N/cm<sup>2</sup> am Probenort, abhängig von Kollimation, Monochromatorkristall, Energie) und eher geringer Auflösung konzipiert. Der Berylliumfilter lässt nur Neutronen mit weniger als 5.2 meV zum

Detektor passieren, wobei die mittlere Energie bei 3.5 meV liegt. Aufgrund eines längeren Ausfalls der heißen Quelle des Reaktors konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings lediglich Untersuchungen mit einem thermischen Neutronenspektrum durchgeführt werden. Der schematische Aufbau des Spektrometers IN1-BeF ist aus Abbildung 4.2.1 ersichtlich.

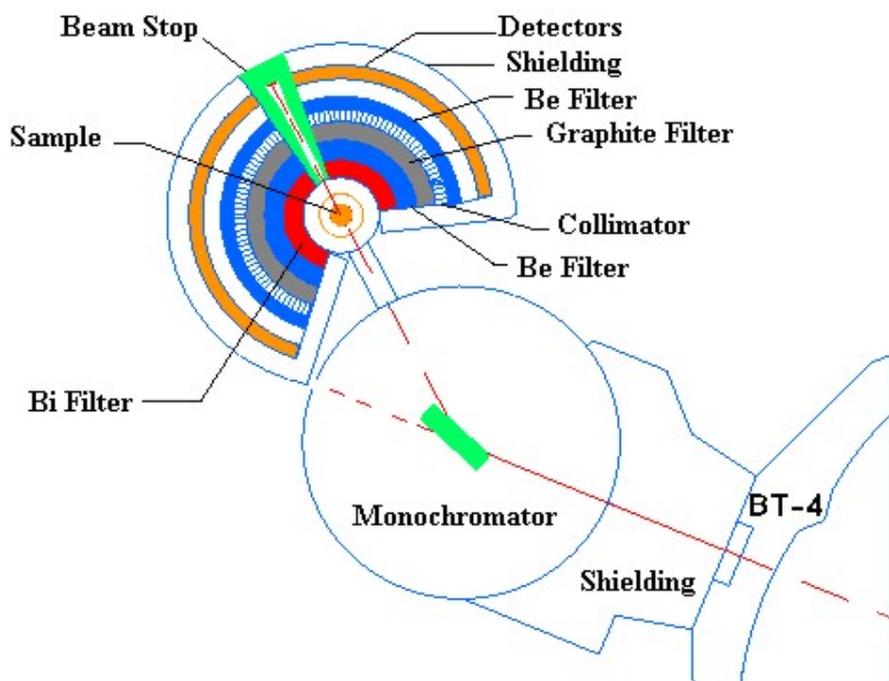


**Abbildung 4.2.1a:** Schematische Darstellung des Spektrometers IN1 beim Aufbau des Instruments als Dreiachsenspektrometer IN1-TAS.



**Abbildung 4.2.1b:** Messprinzip des Spektrometers IN1 mit Berylliumfilter statt eines Kristallanalysators. Die zu Abbildung 4.2.1 gehörigen Darstellungen sind den Internetseiten des Instruments entnommen.

Das Spektrometer FANS ist am Strahlrohr BT4 des *NIST Center for Neutron Research* installiert und verwendet ein thermisches Neutronenspektrum. Die messbaren Energieüberträge (2 bis 250 meV) sowie Neutronenflüsse ( $1 \times 10^6$  bis  $8 \times 10^6$  N/cm<sup>2</sup> am Probenort, abhängig von Kollimation, Monochromator und Energie) sind geringer als beim Spektrometer IN1-BeF. Dafür ist die Energieauflösung durch Verwendung eines Schichtsystems von Beryllium und Graphit verbessert. Die mittlere Energie der detektierten Neutronen liegt bei 1.8 meV. Der Aufbau des Spektrometers ist Abbildung 4.2.2 zu entnehmen.

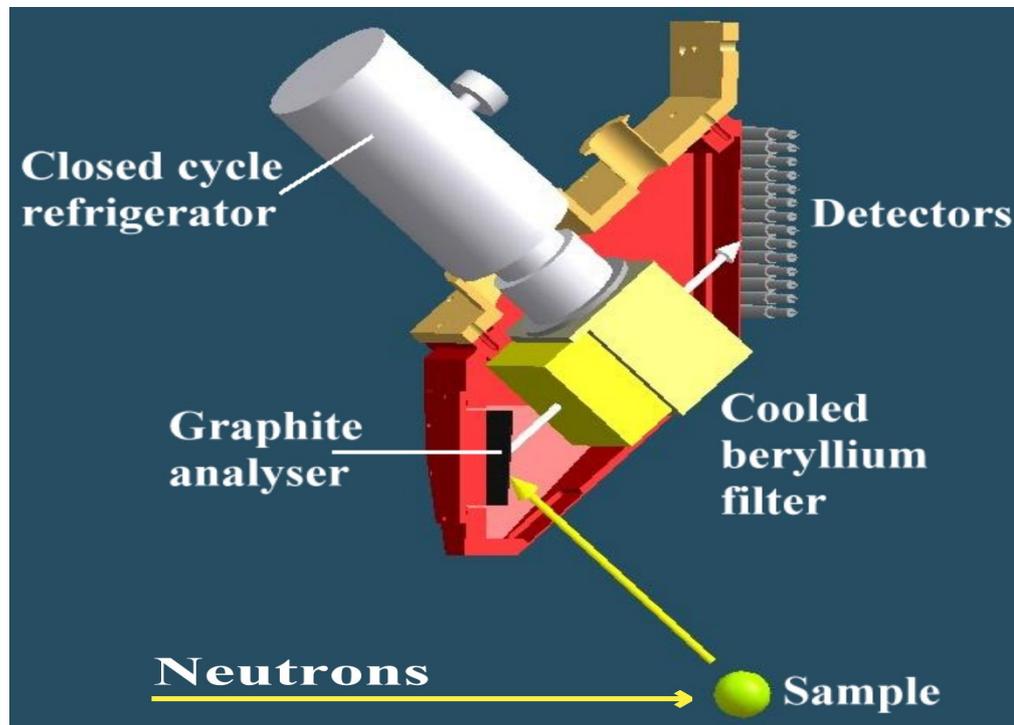


**Abbildung 4.2.2:** Schematischer Aufbau des Filterspektrometers FANS. Die Darstellung ist den Internetseiten des Instruments entnommen.

### Flugzeitspektrometer TOSCA

Das Flugzeitspektrometer TOSCA ist an der Spallationsquelle ISIS des *Rutherford Appleton Laboratory* in indirekter Geometrie aufgebaut. Das bedeutet, das komplette Energiespektrum gelangt vom Moderator auf die Probe, eine Monochromatisierung wird hinter der Probe vorgenommen. Das Messprinzip ist in Abbildung 4.2.3 illustriert: Ein Teil der auf die Probe treffenden Neutronen gibt Energie zur Erzeugung von Phononen ab. Diejenigen Neutronen, welche in Winkeln von 135° oder 225° zurückgestreut werden, treffen auf einen Graphit-Analysatorkristall. Dieser selektiert gemäß der Braggschen Gleichung  $\lambda = 2d \sin \theta$  Neutronen der Wellenlänge  $\lambda$  sowie höhere Ordnungen ( $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  ...) des Spektrums heraus.

Die Neutronen höherer Ordnung werden mit Hilfe eines Berylliumfilters herausgestreut und die Neutronen der Wellenlänge  $\lambda$  werden an den He-3 Zählrohren detektiert.



**Abbildung 4.2.3:** Schematische Darstellung des Messprinzips am Flugzeitspektrometer TOSCA. Die Darstellung ist den Internetseiten des Instruments entnommen.

Der Energieübertrag eines Neutrons ist mit dessen Flugzeit korreliert, was sich leicht zeigen lässt. Für die Geschwindigkeit eines Neutrons gilt:

$$E = \frac{mv^2}{2} \rightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (4.2.1)$$

Die Flugzeit eines Neutrons ergibt sich aus der Summe der Flugzeiten für die Strecken Moderator – Probe (Flugzeit  $t_1$  für Strecke  $s_1$ ) und Probe – Detektor (Flugzeit  $t_2$  für Strecke  $s_2$ ):

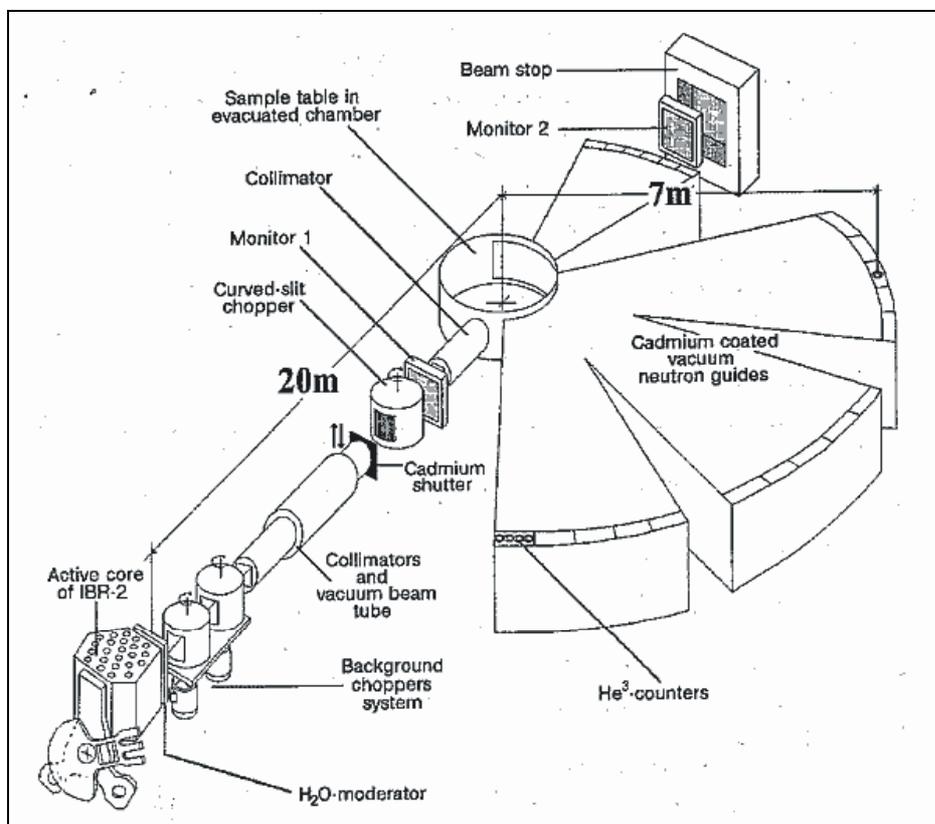
$$t = t_1 + t_2 = \frac{s_1}{v_i} + \frac{s_2}{v_f} = \frac{s_1}{\sqrt{\frac{2E_i}{m}}} + \frac{s_2}{\sqrt{\frac{2E_f}{m}}} \quad (4.2.2)$$

Damit kann aus der Flugzeit eines Neutrons auf dessen Ausgangsenergie  $E_i$  und damit auch auf dessen Energieverlust  $\Delta E = E_i - E_f$  geschlossen werden.

### 4.2.3 Inkohärente Inelastische Neutronenstreuung an Stählen Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2

#### 3.3.1 Experimentelle Bestimmung der Phononenzustandsdichten

Zur Bestimmung der Phononenzustandsdichten der austenitischen Edelmstähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 – ohne eingelagerten Wasserstoff – wurden Schwingungsspektren am Flugzeitspektrometer DIN-2PI am gepulsten Reaktor IBR-2 des *Joint Institute for Nuclear Research* (JINR) in Dubna aufgenommen. Abbildung 3.3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Instruments. Es ist in direkter Geometrie aufgebaut. Das bedeutet, es wird ein monochromatischer Neutronenstrahl auf die Probe geleitet, und das Spektrum der gestreuten Neutronen wird an der Detektorbank über einen weiten Streuwinkelbereich gemessen. Die Monochromatisierung erfolgt durch Chopper. Am Spektrometer DIN-2PI können einfallende Neutronenenergien zwischen 1 und 50 meV eingestellt werden; der Neutronenfluss am Probenort liegt bei etwa  $2.5 \times 10^5$  Neutronen/cm<sup>2</sup>/s; die Energieauflösung liegt zwischen 4 und 10 meV.



**Abbildung 3.3.1:** Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers DIN-2PI am gepulsten Reaktor IBR-2 in Dubna.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

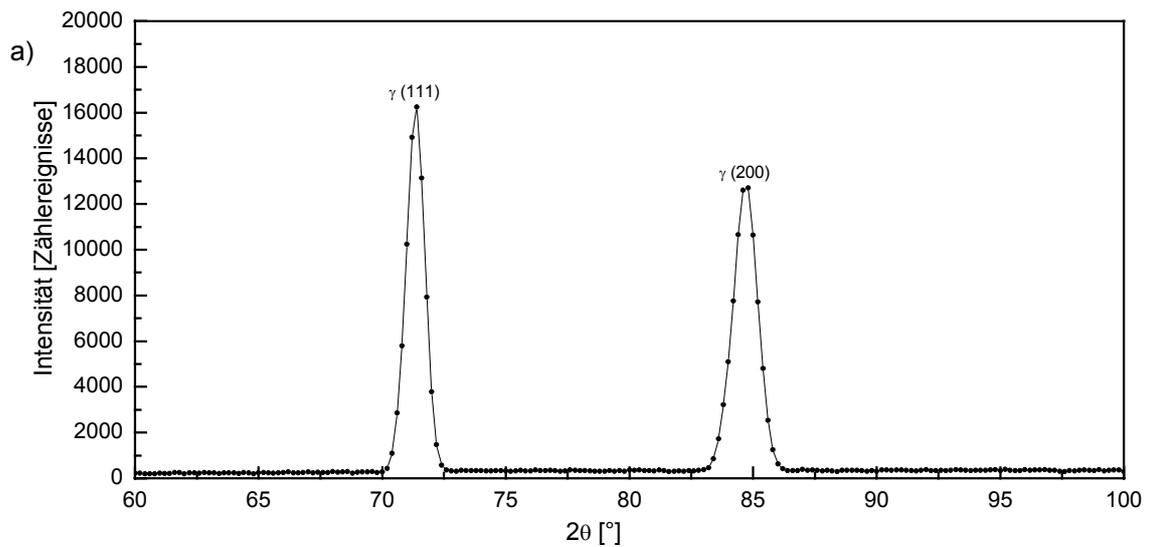
### 5.1 Neutronen- und Röntgendiffraktogramme der wasserstoffbeladenen Stähle Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10

#### 5.1.1 Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit niedrigen Wasserstoffgehalten

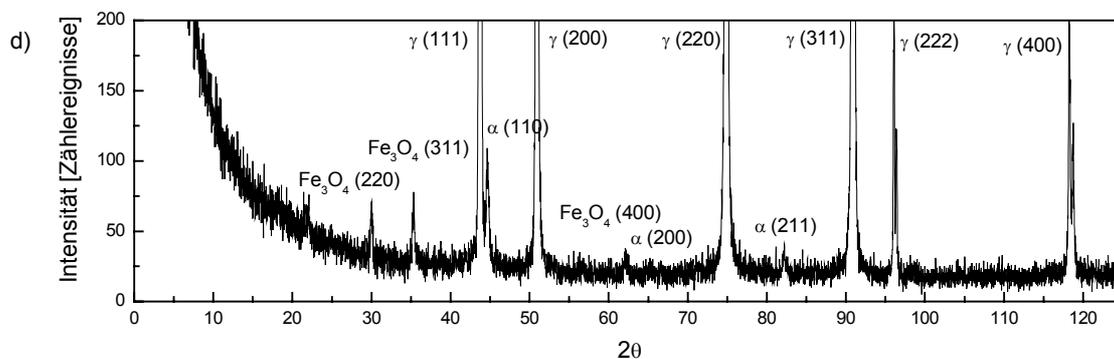
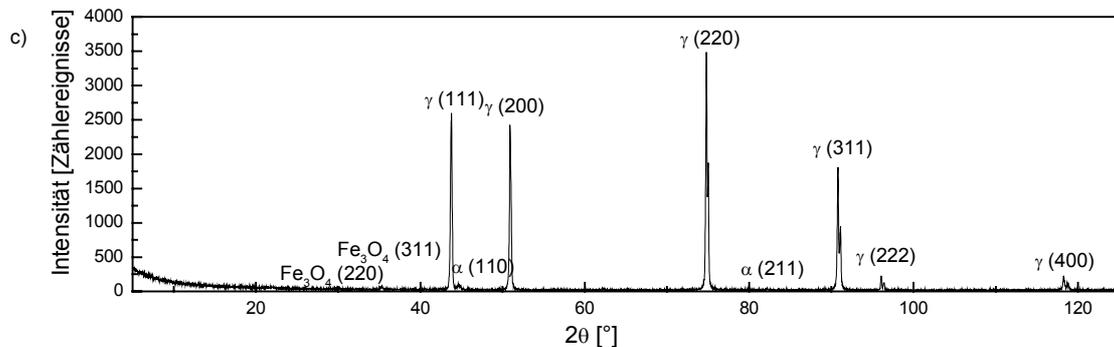
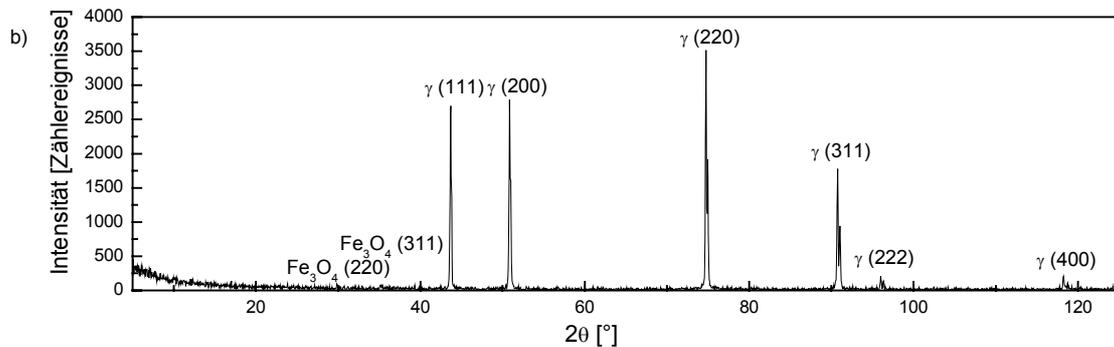
Die am Neutronenpulverdiffraktometer D1B sowie am Röntgendiffraktometer Siemens D500 untersuchten Proben von Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 wiesen alle eine einphasige kubisch-flächenzentrierte Struktur auf. Es sind keine strukturellen Veränderungen infolge der Beladung mit niedrigen Wasserstoffgehalten bzw. durch Ausgasen von Wasserstoff beobachtet worden.

Im Falle von Fe/Cr18/Ni10 wurden mittels Neutronenbeugung am Spektrometer E1 bei 80 K ebenfalls keine Reflexe außer denen der Austenitphase registriert. Dagegen wurden mittels Röntgenbeugung am Diffraktometer Siemens D500 an zwei Proben nach der Wasserstoffbeladung schwache Reflexe beobachtet, die anhand ihrer d-Werte der  $\alpha$ -Martensitphase zugeordnet werden konnten (Abbildung 5.1.1 c, d). An allen Proben wurden darüber hinaus Reflexe beobachtet, deren d-Werte mit den Literaturdaten (ICDD-Datenbank) von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) übereinstimmen. Die dem Magnetit zugeordneten Reflexe wurden unabhängig von der jeweiligen Probenbehandlung beobachtet. Die Aufspaltung der Reflexe der am Siemens D500 aufgenommenen Diffraktogramme ist auf Beiträge der  $\alpha_2$ -Komponente von der Cu-Röntgenröhre zurückzuführen.

Aus der Literaturrecherche ist eine Arbeit bekannt, in welcher nach Gasdruckbelastungen von Fe/Cr18/Ni10 mit  $H/Me = 0.0025$  in Röntgendiffraktogrammen mancher Proben sehr schwache Fremdphasenreflexe von  $\varepsilon$ -Martensit beobachtet wurden [Narita 1982]. Beim Ausgasen verschwanden diese Reflexe, während der (110)-Reflex von  $\alpha$ -Martensit registriert wurde.



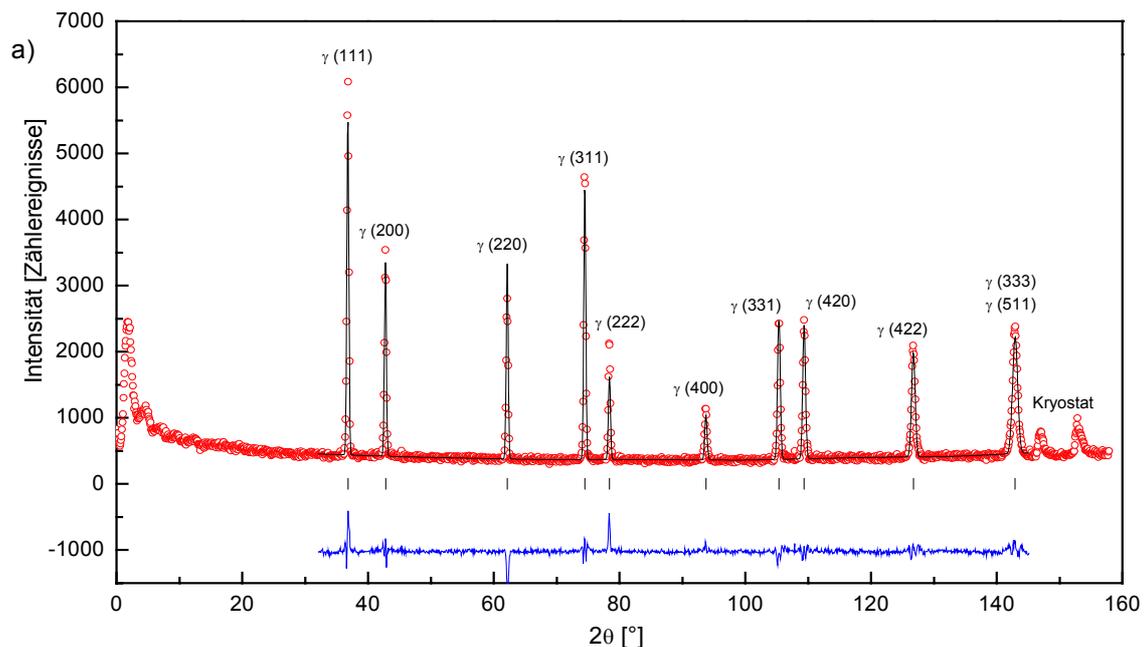
**Abbildung 5.1.1a:** Ausschnitt des Neutronendiffraktogramms (E1) von Fe/Cr18/Ni10 mit  $H/Me = 0.0032$  bei 80 K.



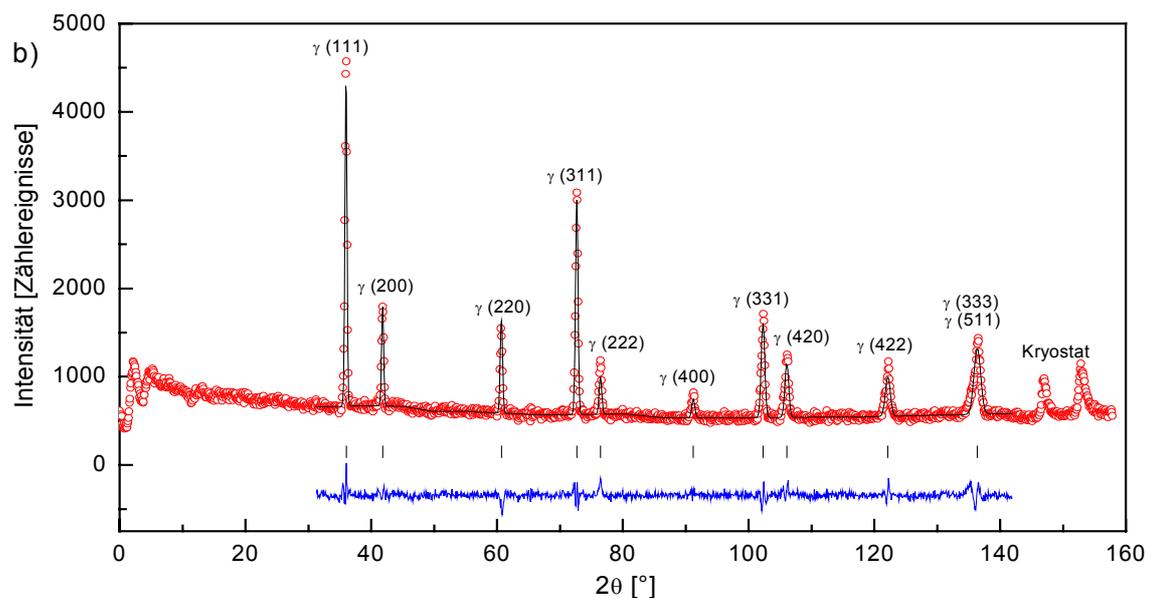
**Abbildung 5.1.1b - d:** Röntgendiffraktogramme (Siemens D500 mit  $Cu-K_{\alpha}$ ) von Fe/Cr18/Ni10 mit  $H/Me = 0.0032$ . b: vor der Wasserstoffbeladung, c: nach der Wasserstoffbeladung, d: Ausschnitt des Diffraktogramms nach der Wasserstoffbeladung.

### 5.1.2 Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 mit hohen Wasserstoffgehalten

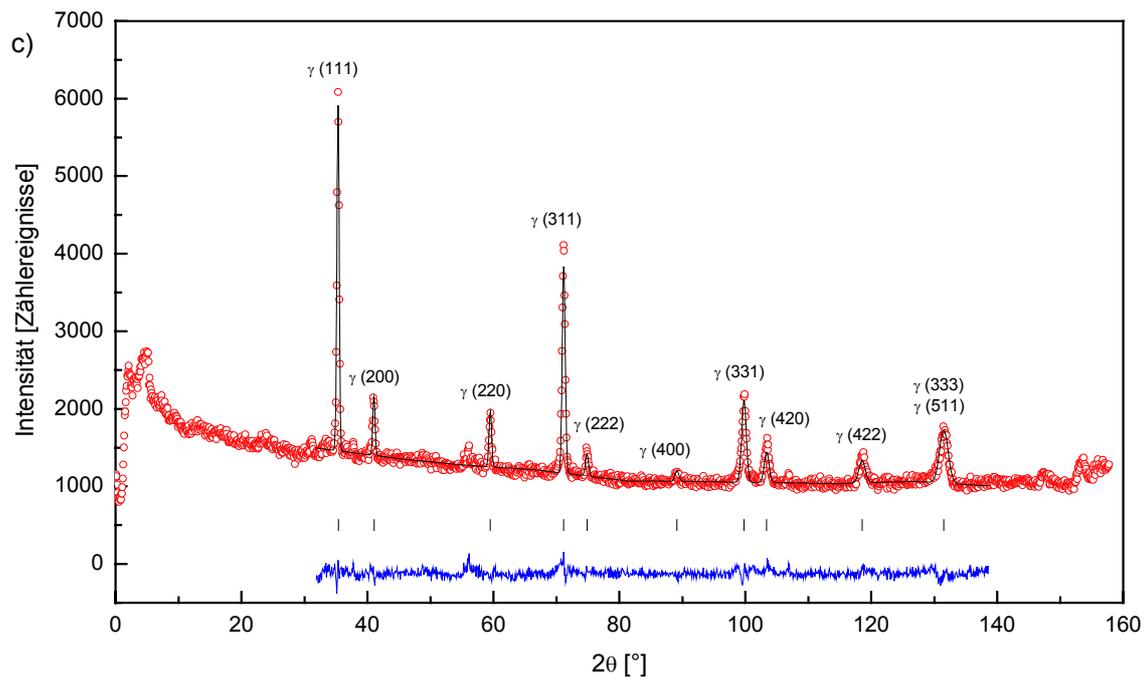
Die ermittelten Diffraktogramme wurden mittels Rietveld-Verfeinerung mit dem Software-Paket Fullprof [Rodriguez-Carvajal 1998] ausgewertet. In den Abbildungen 5.1.2 und 5.1.3 sind die gemessenen sowie die berechneten Diffraktogramme dargestellt. Die Tabellen 5.1.1 und 5.1.2 fassen die wichtigsten Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen zusammen.



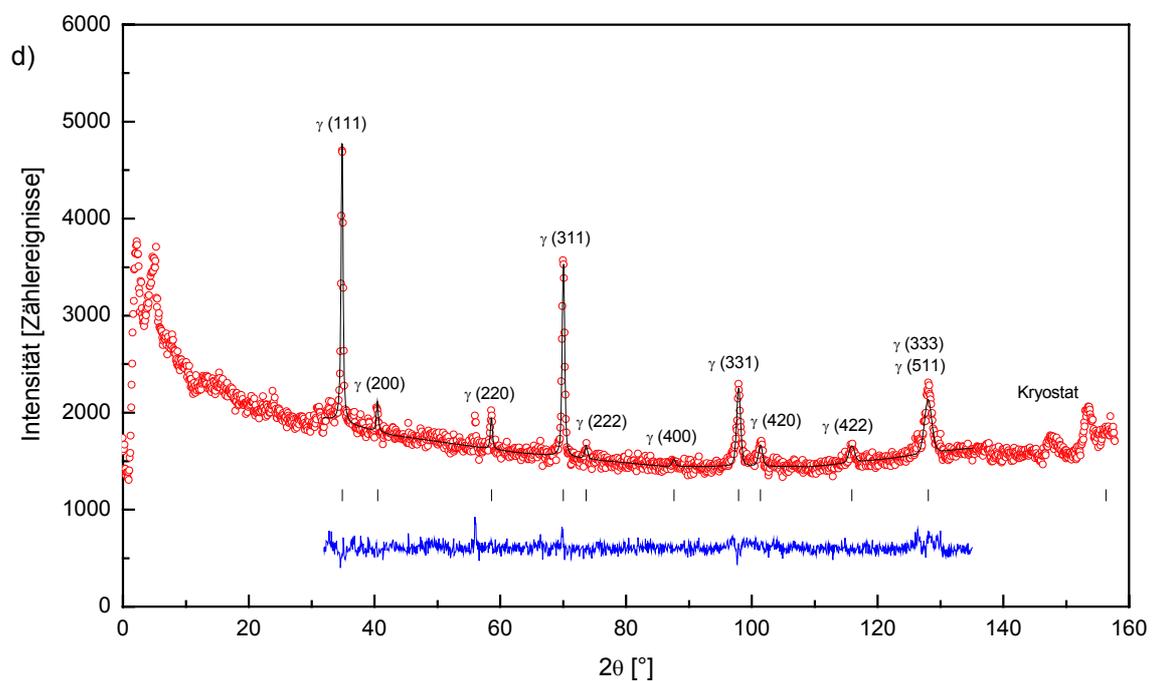
**Abbildung 5.1.2a:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr25/Ni20 im unbeladenen Zustand (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30747 \text{ \AA}$ ).



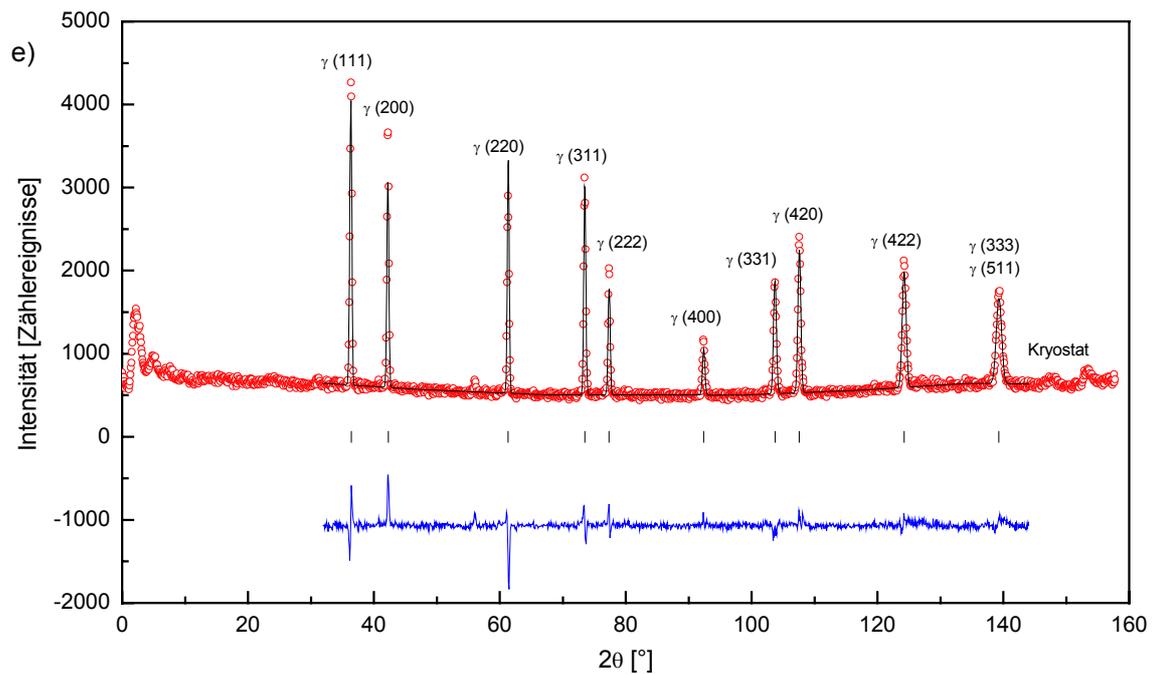
**Abbildung 5.1.2b:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr25/Ni20 nach Wasserstoffbeladung bei 2.3 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30747 \text{ \AA}$ ).



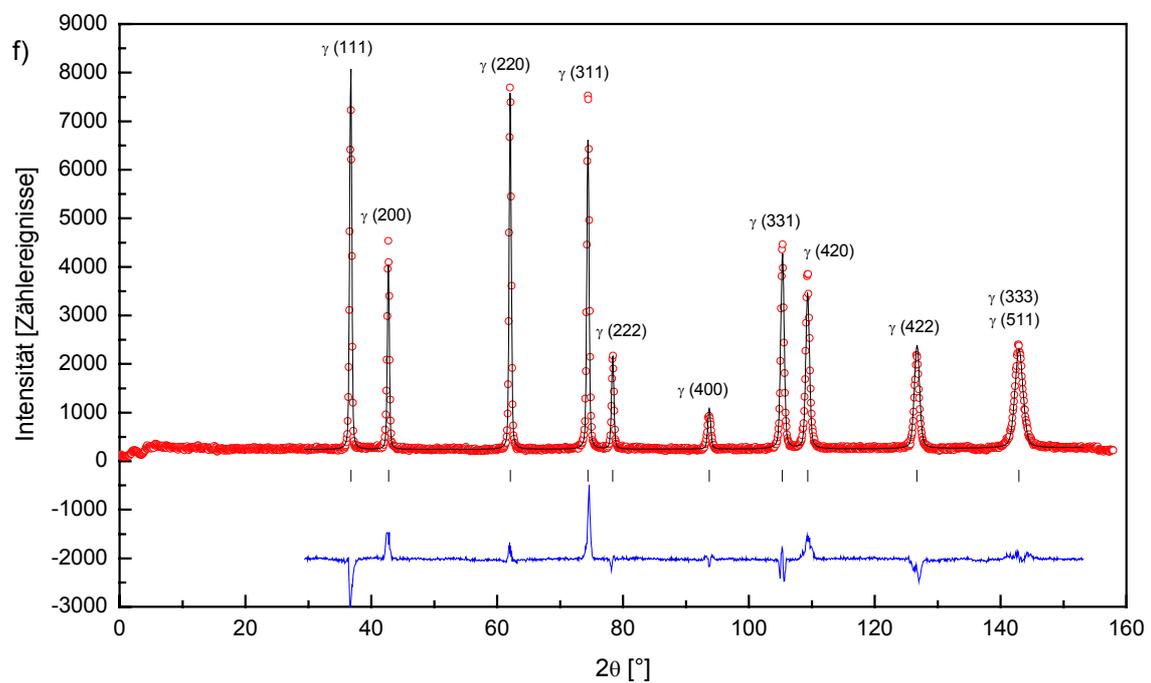
**Abbildung 5.1.2c:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr25/Ni20 nach Wasserstoffbeladung bei 3.0 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30785 \text{ \AA}$ ).



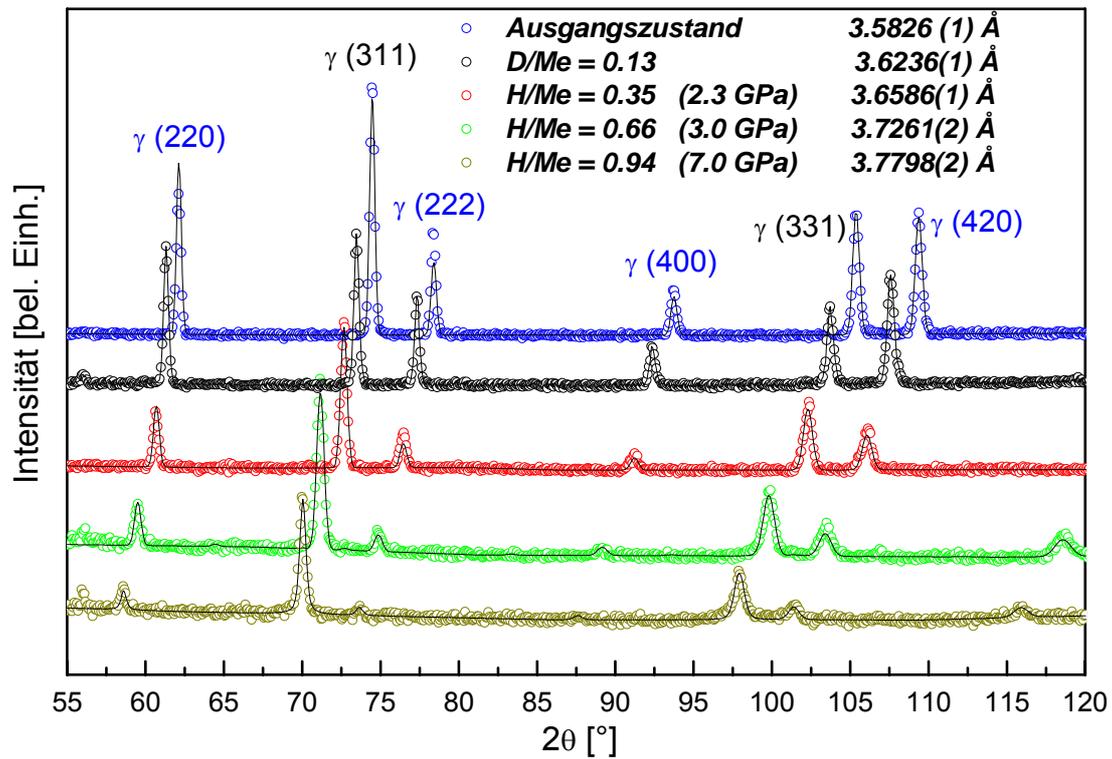
**Abbildung 5.1.2d:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr25/Ni20 nach Wasserstoffbeladung bei 7.0 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30785 \text{ \AA}$ ).



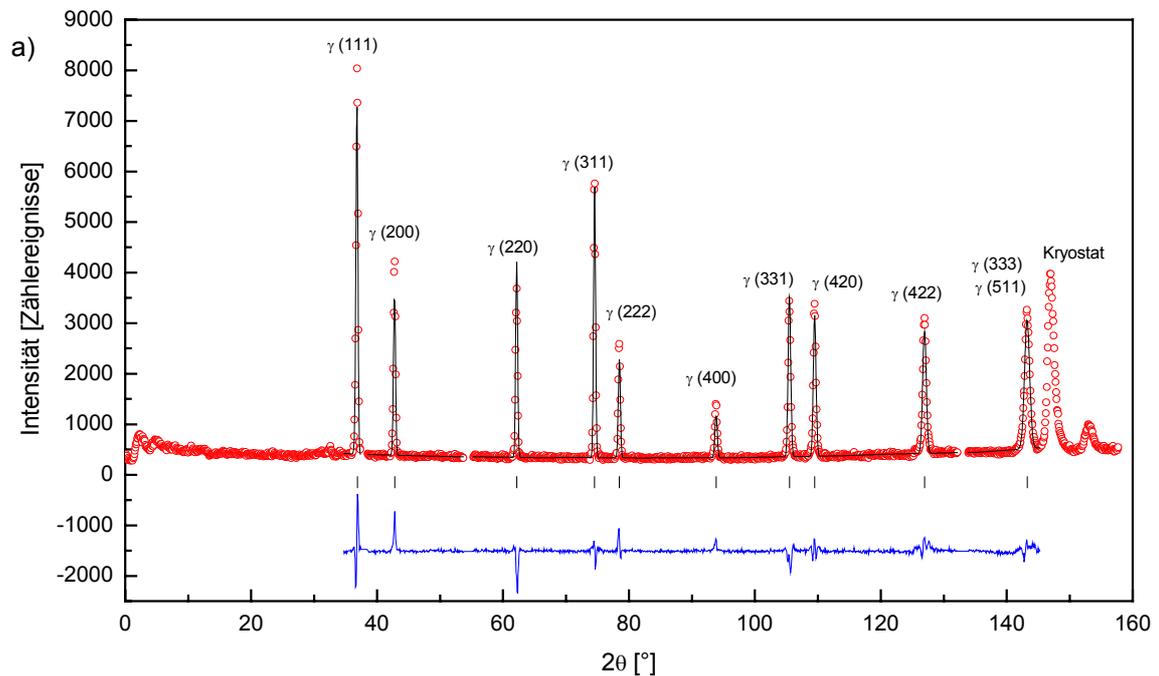
**Abbildung 5.1.2e:** Neutronendiffraktogramm von deuteriertem Fe/Cr25/Ni20 (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30785 \text{ \AA}$ ).



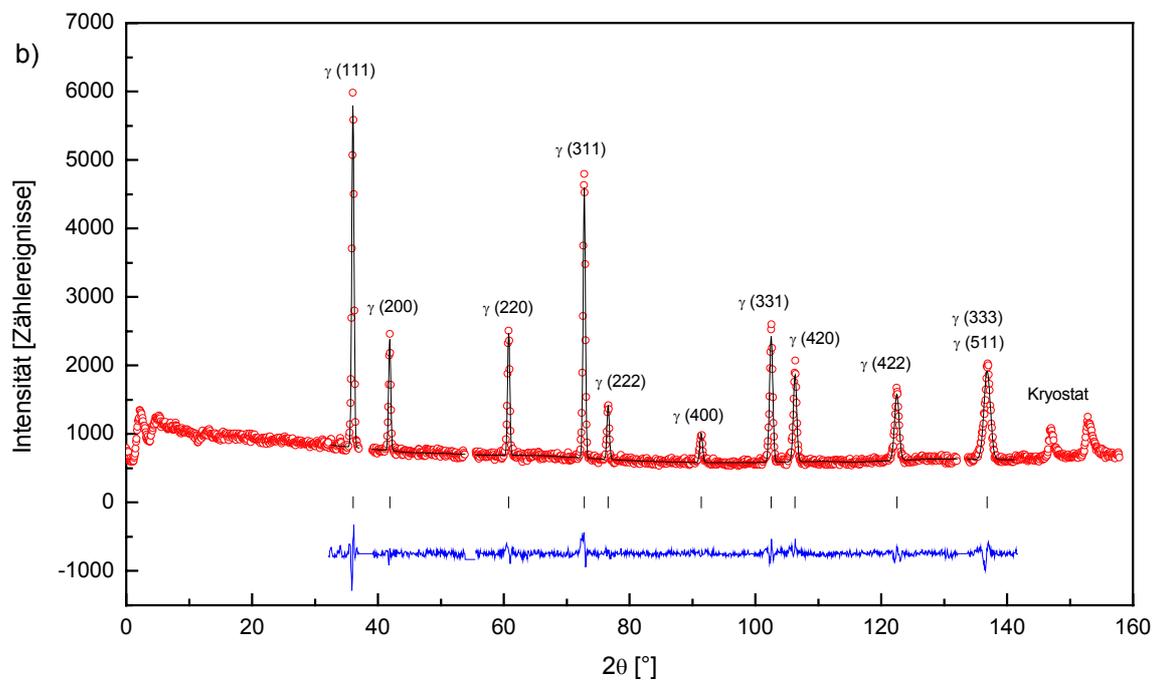
**Abbildung 5.1.2f:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr25/Ni20 nach Hochdruckpressen ohne Wasserstoff bei 4.0 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30764 \text{ \AA}$ ).



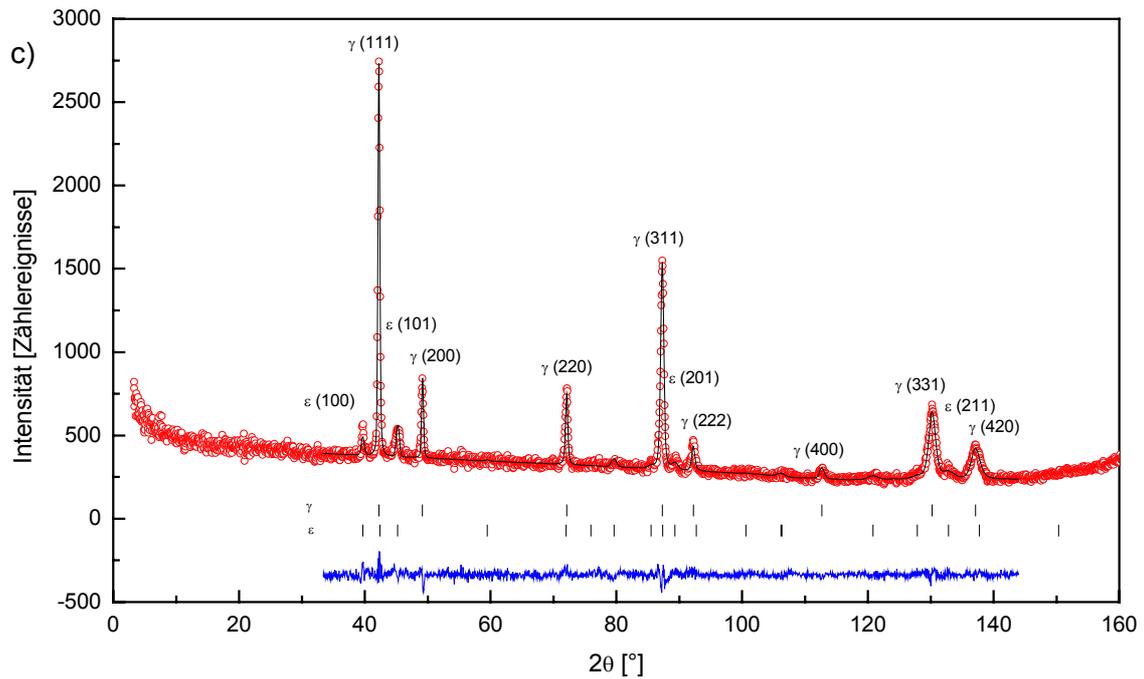
**Abbildung 5.1.2g:** Ausschnitt aus Neutronendiffraktogrammen von Fe/Cr25/Ni20 nach verschiedenen Wasserstoffbeladungen bzw. Druckbehandlungen. Die angegebenen Wasserstoffgehalte entsprechen den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.



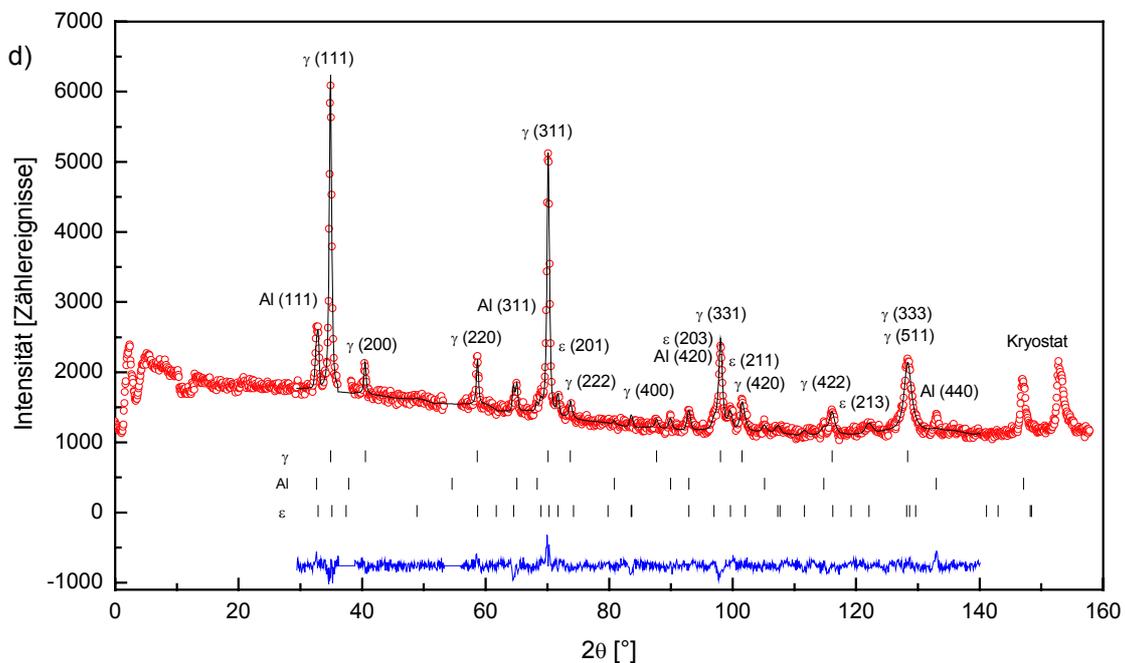
**Abbildung 5.1.3a:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr18/Ni10 im unbeladenen Zustand (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30792 \text{ \AA}$ ).



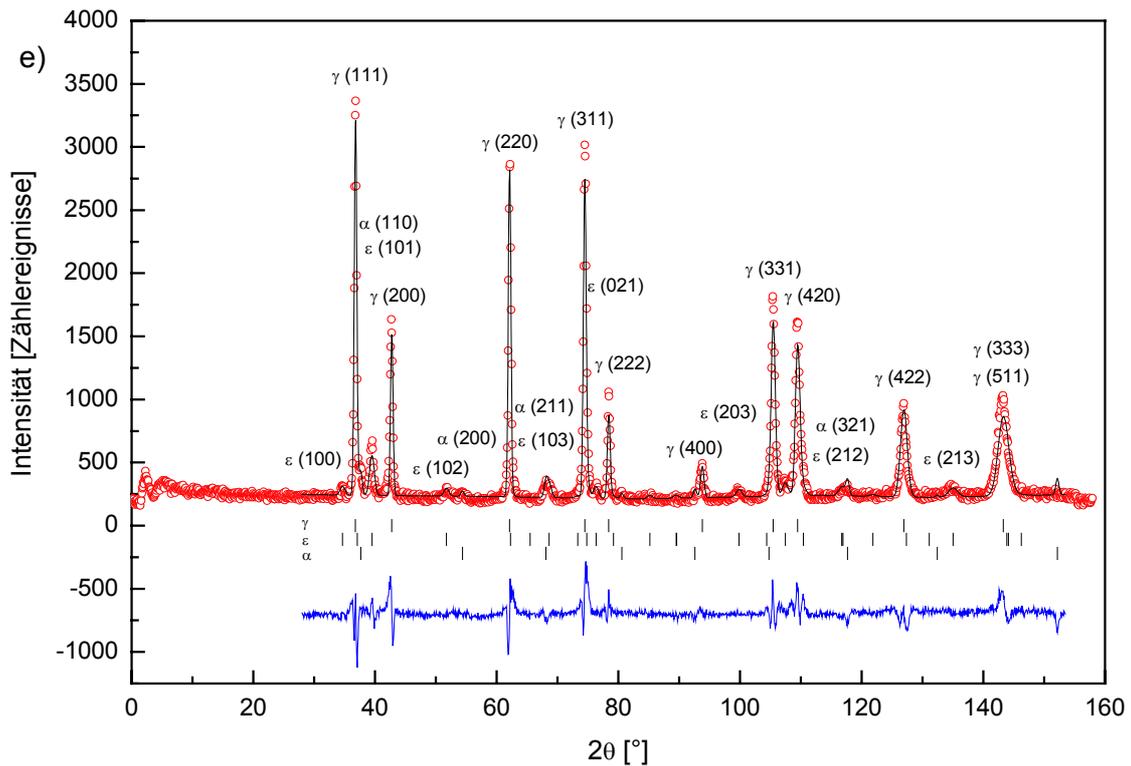
**Abbildung 5.1.3b:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr18/Ni10 nach Wasserstoffbeladung bei 2.3 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30792 \text{ \AA}$ ).



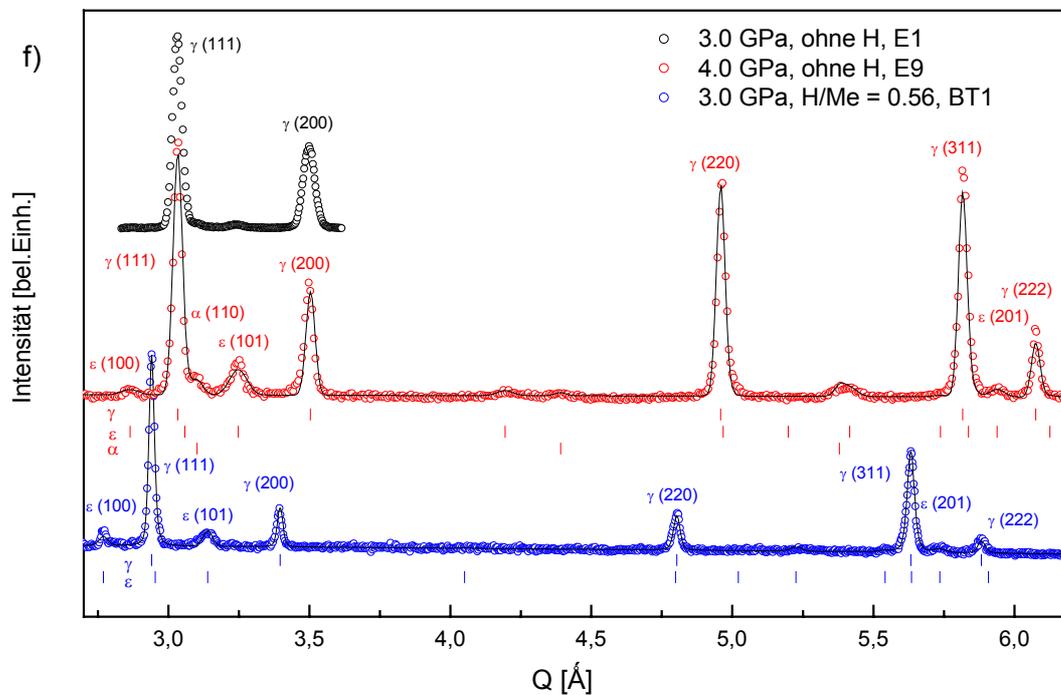
**Abbildung 5.1.3c:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr18/Ni10 nach Wasserstoffbeladung bei 3.0 GPa (Diffraktometer BT1,  $\lambda = 1.5398 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 5.1.3d:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr18/Ni10 nach Wasserstoffbeladung bei 7.0 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30792 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 5.1.3e:** Neutronendiffraktogramm von Fe/Cr18/Ni10 nach Hochdruckpressen ohne Wasserstoff bei 4.0 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30764 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 5.1.3f:** Ausschnitte aus Neutronendiffraktogrammen von Fe/Cr18/Ni10 nach verschiedenen Wasserstoffbeladungen bzw. Druckbehandlungen.

**Tabelle 5.1.1:** Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen - Stahlsorte Fe/Cr25/Ni20.

Druck bei Hydrierung [GPa]	Masse [g]	Phasenanteile [Gew.%]	Gitterkonst. (bei 80 K) [Å]	H-Besetz. in Oktaederlücken	$B_{iso}(H)$ [Å <sup>-2</sup> ]
unbeladen	0.6	100 % $Fm\bar{3}m$	3.5826(1)	-	-
2.3	0.6	100 % $Fm\bar{3}m$	3.6586(1)	35(2) %	1.35
3.0	0.6	100 % $Fm\bar{3}m$	3.7261(2)	66(3) %	1.44
7.0	0.3	100 % $Fm\bar{3}m$	3.7798(2)	94(5) %	1.48
Deuterierung	0.3	100 % $Fm\bar{3}m$	3.6236(1)	13(1) %	0.96
4.0 ohne H	0.8	100 % $Fm\bar{3}m$	3.5824(2)	-	-

**Tabelle 5.1.2:** Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen - Stahlsorte Fe/Cr18/Ni10.

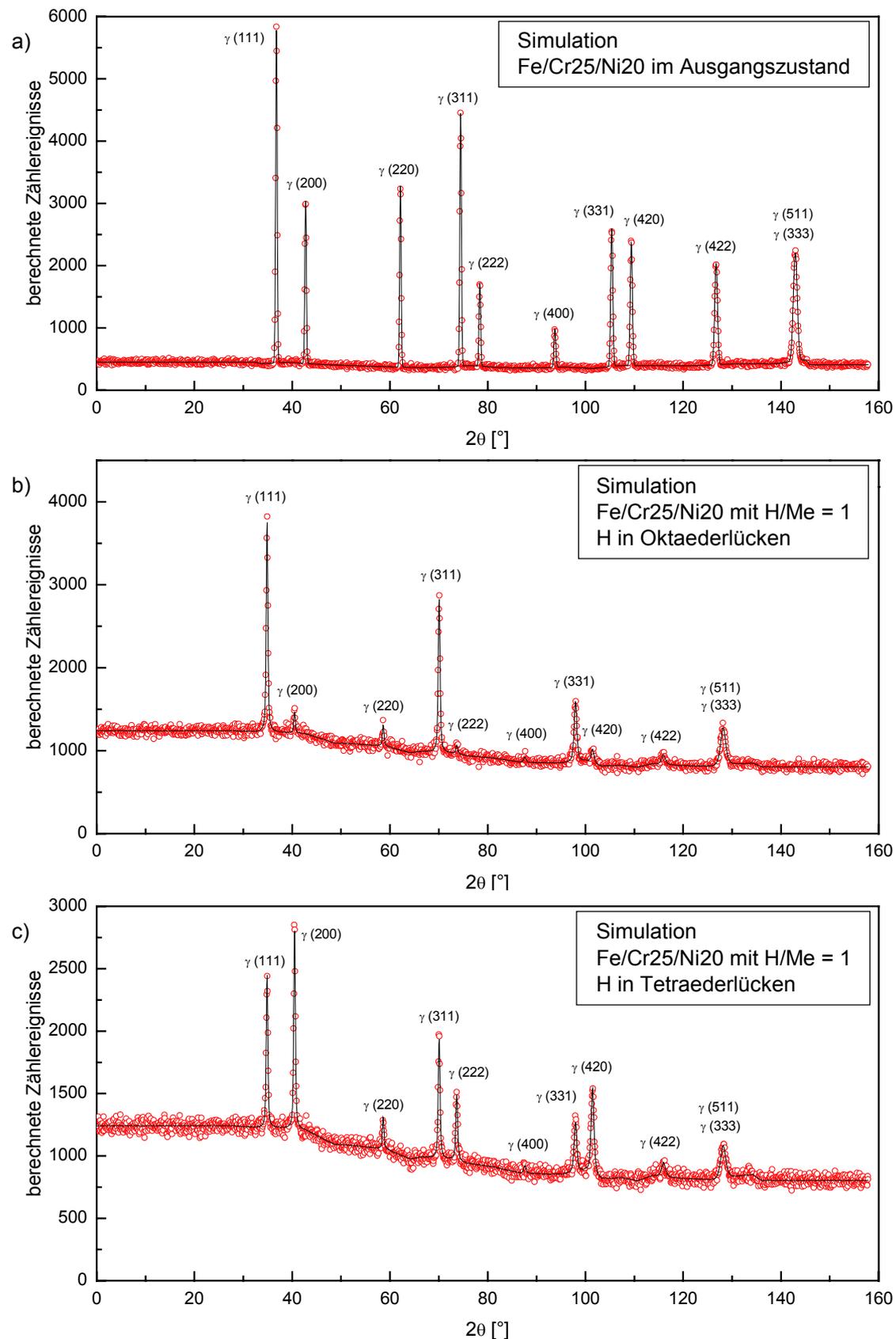
Druck bei Hydrierung [GPa]	Masse [g]	Phasenanteile [Gew.%]	Gitterkonst. (bei 80 K) [Å]	H-Besetz. in Oktaederlücken	$B_{iso}(H)$ [Å <sup>-2</sup> ]
unbeladen	0.6	100 % $Fm\bar{3}m$	3.5800(1)	-	-
2.3	0.6	100 % $Fm\bar{3}m$	a = 3.6537(1)	30(2) %	1.39
3.0	0.6	84 % $Fm\bar{3}m$ 16 % $P6_3/mmc$	f.c.c.: a = 3.6988(2) h.c.p.: a = 2.617(2); c = 4.254(3) c/a = 1.626	in f.c.c.: 56(2) %  in h.c.p.: 71(9)%	1.41
7.0	0.3	nicht bekannt	f.c.c.: a = 3.7757(3) h.c.p.: a = 2.6676(8) c = 4.335(2) c/a = 1.625	in f.c.c.: 103(9) %  in h.c.p.: nicht bekannt	1.48
4.0 ohne H	1.2	86 % $Fm\bar{3}m$ 11 % $P6_3/mmc$  3 % $Im\bar{3}m$	f.c.c.: a = 3.5785(2) h.c.p.: a = 2.526(1) c = 4.098(4) c/a = 1.622  b.c.c.: a = 2.857(3)	-	-

### ***Besetzungsgrade und Atompositionen von Wasserstoff bzw. Deuterium***

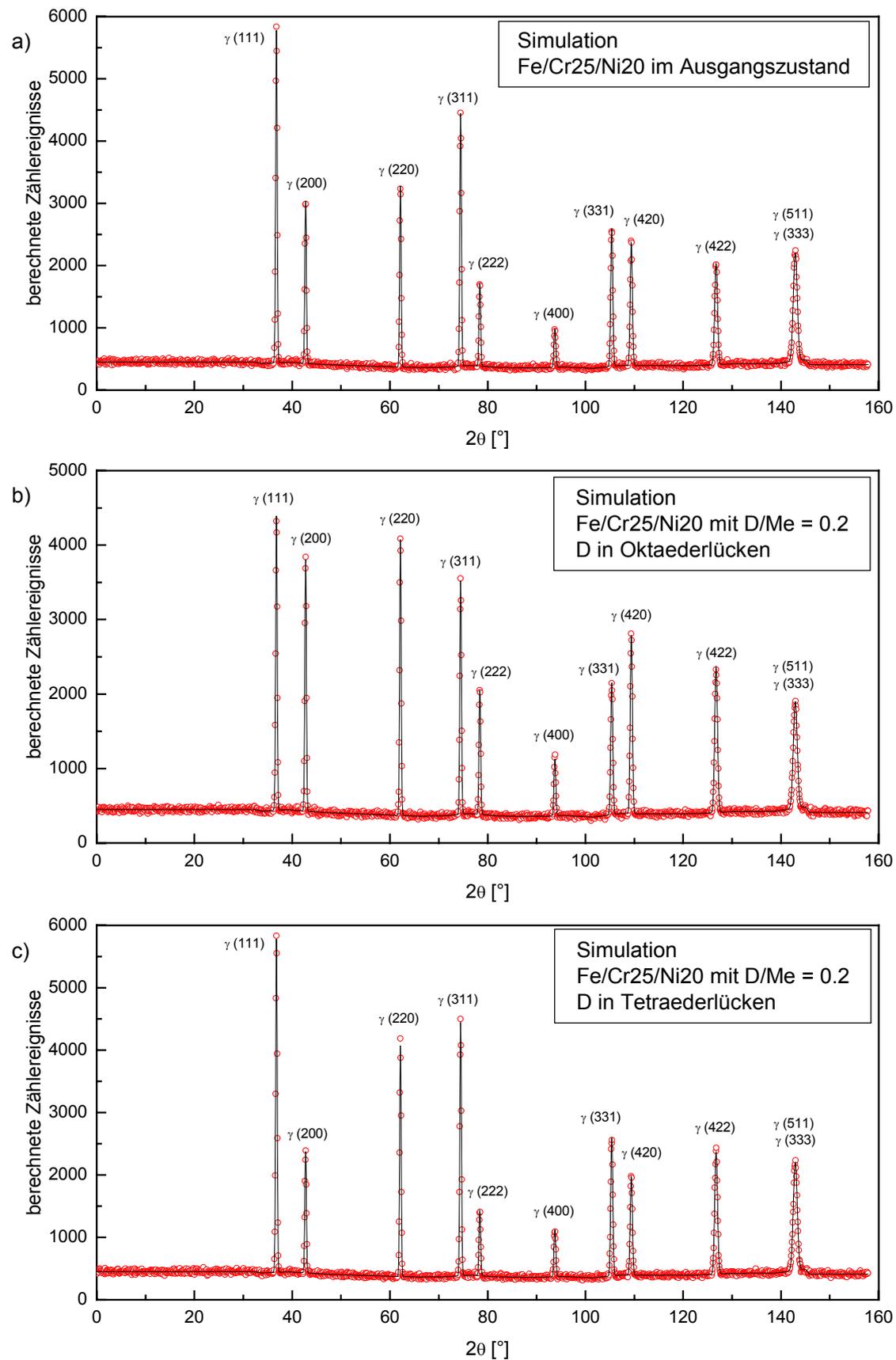
Die Bestimmung der Wasserstoffgehalte mittels Rietveld-Verfeinerung wird prinzipiell durch die starke Korrelation zwischen dem Besetzungsgrad der Wasserstoffatome und deren thermischem Auslenkungsparameter  $B_{iso}$  erschwert. Daher wurden Werte für  $B_{iso}$  herangezogen, welche mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung aus den Frequenzen der optischen Grundsvingungen ermittelt wurden (Kapitel 5.2). Die auf diese Weise berechneten Werte für  $B_{iso}$  wurden bei den Rietveld-Verfeinerungen konstant gehalten, um die in den Tabellen 5.1.1 und 5.1.2 angegebenen Besetzungsgrade der Wasserstoffatome zu ermitteln. Es wurde überprüft, dass die Freigabe der thermischen Auslenkungsparameter als veränderliche Parameter bei der Rietveld-Verfeinerung nicht zu signifikanten Abweichungen geführt hat. Aus diesem Grunde erscheint es gerechtfertigt, die aus der inelastischen Neutronenstreuung ermittelten Werte für  $B_{iso}$  in den Rietveld-Verfeinerungen als konstante Parameter zu setzen.

Aufgrund seines geringen Atomradius (empirischer Mittelwert: 0.25 Å [Slater 1964]), wird Wasserstoff in den Hydriden der Übergangsmetalle ausschließlich auf Zwischengitterplätzen eingelagert, und zwar entweder in Oktaeder- oder in Tetraederlücken [Somenkov 1979].

Für beide Stahlsorten erfolgte bei zunehmenden Wasserstoffgehalten eine Erhöhung des Untergrundes durch inkohärente Streuung sowie eine Zunahme der relativen Intensitäten der Austenitreflexe mit ungeradzahligen Millerschen Indizes gegenüber den Reflexen mit geradzahligen Millerschen Indizes. Gemäß des oben beschriebenen Einflusses von Wasserstoff auf den Strukturfaktor (Kap. 3.1.2) lässt dies auf die Einlagerung der Wasserstoffatome in die Oktaederlücken schließen. Abbildung 5.1.4 zeigt die Ergebnisse von Simulationsrechnungen für die Einlagerung von Wasserstoff in die Oktaeder- bzw. in die Tetraederlücken des kubisch-flächenzentrierten Stahlgitters von Fe/Cr25/Ni20 bei Wasserstoffgehalten von  $H/Me = 1$  für eine Wellenlänge von  $\lambda = 1.3077$  Å. Der Vergleich zwischen berechneten (Abbildung 5.1.4) und gemessenen Daten (Abbildung 5.1.2d) weist auf die Einlagerung in die Oktaederlücken hin. Deuterium bewirkt aufgrund seiner positiven Streulänge im Gegensatz zur negativen Streulänge des Wasserstoffs (Tabelle 3.1.1) einen entgegengesetzten Effekt auf den Strukturfaktor und damit auf die Reflexintensitäten. Auch hier bestätigt der Vergleich der experimentellen Daten (Abbildung 5.1.2e) mit entsprechenden Simulationsrechnungen (Abbildung 5.1.5) die Einlagerung in die Oktaederlücken. Analoge Resultate wurden auch bei Simulationsrechnungen an Fe/Cr18/Ni10 erhalten. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen schließen darüber hinaus auch eine partielle Einlagerung von Wasserstoff in die Tetraederlücken selbst bei sehr hohen Wasserstoffgehalten für beide Stahlsorten aus. (Es ergaben sich Besetzungsgrade  $< 0$  für zusätzliche Wasserstoffatome auf Tetraederlücken).



**Abbildung 5.1. 4:** Berechnete Diffraktogramme für Fe/Cr25/Ni20 bei  $\lambda = 1.3077 \text{ \AA}$ . a) ohne Wasserstoff, b) H/Me = 1 mit H in Oktaederlücken, c) H/Me = 1 mit H in Tetraederlücken.



**Abbildung 5.1. 5:** Berechnete Diffraktogramme für Fe/Cr25/Ni20 bei  $\lambda = 1.3077 \text{ \AA}$ . a) ohne Deuterium, b) D/Me = 0.2 mit D in Oktaederlücken, c) D/Me = 0.2 mit D in Tetraederlücken.

---

Die Einlagerung von Wasserstoff in die Oktaederlücken der Stähle Fe/Cr25/Ni20 sowie Fe/Cr18/Ni10 befindet sich im Einklang mit den Hydriden der reinen Metalle Eisen, Chrom und Nickel. So wurde für  $\epsilon'$ -FeH<sub>1,0</sub> (Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit Stapelfolge ABAC..., „dhcp-Struktur“) [Antonov 1998],  $\epsilon'$ -FeD<sub>1,0</sub> (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) [Antonov 1998],  $\epsilon$ -FeD<sub>0,42</sub> (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) [Antonov 1998], NiH<sub>0,6</sub> (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) [Wollan 1963] und  $\epsilon$ -CrH<sub>1</sub> (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) [Albrecht 1963] jeweils die Einlagerung von Wasserstoff bzw. Deuterium in die Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten bzw. hexagonalen Gitters gefunden. Einer empirischen Regel von [Somenkov 1979] entsprechend, wurde in allen bisher untersuchten Hydriden der Übergangsmetalle VIb bis VIIIb die Einlagerung von Wasserstoff in die Oktaederlücken ermittelt. Zusätzlich zu den oben erwähnten Hydriden lassen sich noch CoH<sub>x</sub>, CoD<sub>x</sub> ( $0.18 < x < 0.5$ ) [Fedotov 1999], ReH<sub>0,09</sub> [Antonov 2001] und  $\gamma$ -MnH<sub>0,41</sub> [Fedotov 1998] anführen. Diese empirische Regel lässt sich zum einen mit der Größe der Zwischengitterplätze begründen: Die Atomradien der Übergangsmetalle nehmen im Periodensystem von links nach rechts ab. Entsprechend nimmt auch die Größe der Zwischengitterplätze ab, so dass ab Gruppe VIb nur noch die Oktaederlücken besetzt werden, welche in den kubisch-flächenzentrierten sowie hexagonal dichten Packungen größer sind als die Tetraederlücken. Auch die Elektronegativität des Metalls relativ zu Wasserstoff spielt eine Rolle für die Atomlagen von Wasserstoff [Ross 1997]: Ist die Elektronegativität des Metalls höher, nimmt es das Elektron vom Wasserstoff in sein Leitungsband auf. In diesem Falle wird die Oktaederlücke aufgrund der höheren Elektronendichte favorisiert. Analog nimmt Wasserstoff in Metallen mit geringerer Elektronegativität bevorzugt die Tetraederlücken ein, weil dort die Elektronendichte niedrig ist. In Vanadium, welches etwa die gleiche Elektronegativität wie Wasserstoff besitzt, können die Wasserstoffatome sowohl Oktaeder- als auch Tetraederlücken besetzen. Die Elektronegativität der Metalle ist de facto mit der Größe der Zwischengitterplätze korreliert, da elektropositive Metalle tendenziell hohe Gitterkonstanten aufweisen.

### ***Volumenzunahme in der Austenitmatrix durch eingelagerten Wasserstoff***

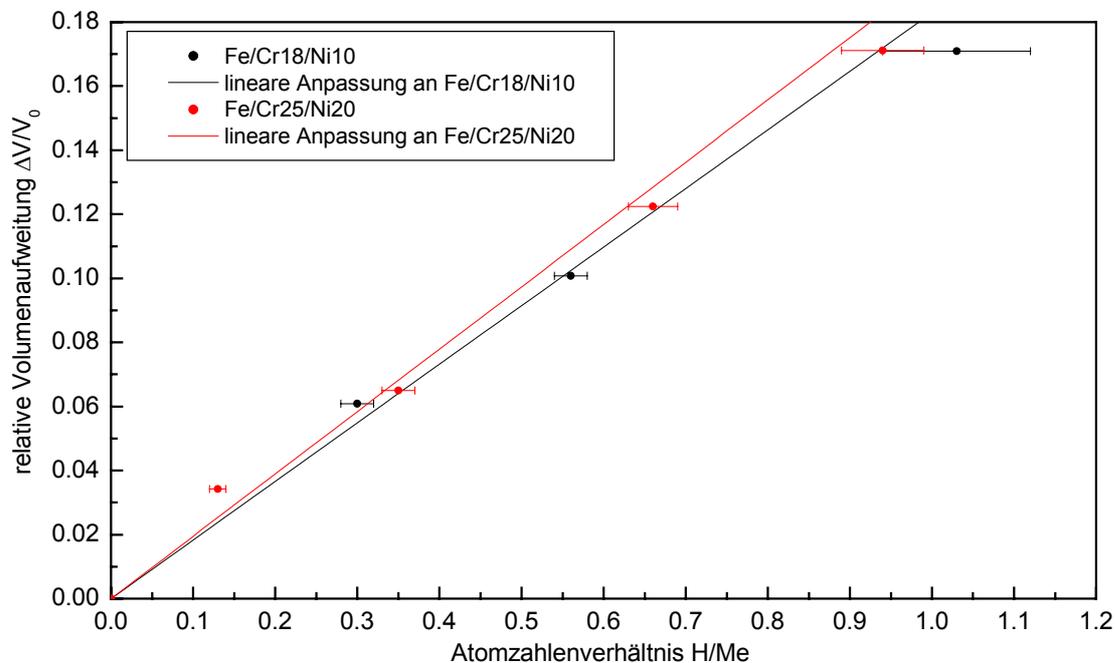
Nach [Peisl 1978] kann die Relation zwischen der Gitteraufweitung in einer Phase infolge einer Wasserstoffbeladung und dem Wasserstoffgehalt durch eine lineare Beziehung beschrieben werden:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = c_H \frac{\Delta v}{\Omega} \quad (5.1.1)$$

Hierbei ist  $\Delta V/V_0$  die relative Volumenänderung der Einheitszelle,  $c_H$  entspricht dem Atomzahlverhältnis zwischen Wasserstoffatomen und Metallatomen ( $c_H = H/Me$ ),  $\Delta v$  ist die Volumenänderung des Gitters falls ein Wasserstoffatom hinzugefügt wird und  $\Omega$  ist das mittlere Atomvolumen eines Metallatoms. In Abbildung 5.1.6 ist die Auftragung von  $\Delta V/V_0$  über  $H/Me$  für die hydrierten Edelmstähle dargestellt. Die Werte der Gitteraufweitungen und Wasserstoffgehalte sind den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen entnommen (Tabellen 5.1.1 und 5.1.2). Die Steigung der Auftragung  $\Delta V/V_0$  über  $c_H$  entspricht gemäß (5.1.1) dem Verhältnis  $\Delta v/\Omega$ . Entsprechende Auftragungen wurden auch von [Ulmer 1993] für die Stähle Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 nach elektrolytischer Beladung bei erhöhten Temperaturen vorgenommen. Tabelle 5.1.3 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit und von [Ulmer 1993] für die relativen Volumenänderungen  $\Delta v/\Omega$  für die Einlagerung von Wasserstoff in den Stählen Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20. Die Unterschiede liegen innerhalb der Ungenauigkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse. Die vergleichsweise hohen Ungenauigkeiten der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten  $\Delta v/\Omega$  - Werte hängen mit der geringen Zahl untersuchter Proben zusammen. In der Tabelle 5.1.3 sind auch relativen Volumenänderungen  $\Delta v/\Omega$  bei der Einlagerung von Wasserstoff in anderen Metallen angegeben, welche von [Peisl 1978] entnommen wurden. Diese Werte wurden jeweils auf der Basis mehrerer Untersuchungen mit verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Gitteraufweitung (Röntgen- und Neutronenbeugung, Optische Interferometrie, Mechanische Relaxation) bestimmt. Insgesamt fällt auf, dass die Molvolumina von Wasserstoff in verschiedenen Metallen mit kubisch-flächenzentrierter oder kubisch-innenzentrierter Kristallstruktur recht ähnlich sind.

Die absolute Volumenzunahme durch Wasserstoffeinklagerung wurde für eine Serie von Metallen und Legierungen mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur von [Baranowski 1971] zusammengestellt. Für die untersuchten Metall-Wasserstoff-Systeme wird eine einheitliche Steigung von etwa  $\Delta v/c_H = 11.5 \text{ \AA}^3$  gefunden, entsprechend einer Volumenzunahme von  $\Delta v = 2.9 \text{ \AA}^3$  bei Einlagerung eines Wasserstoffatoms. Für die austenitischen Edelmstähle ergeben sich aus dieser Arbeit mit  $2.10 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$  für Fe/Cr18/Ni10

und  $2.24 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$  für Fe/Ni25/Cr20 davon signifikant abweichende Resultate. Ähnliche Werte um  $\Delta v = 2 \text{ \AA}^3$  wurden auch für hexagonale Kobalthydride und –deuteride gefunden [Fedotov 1999].



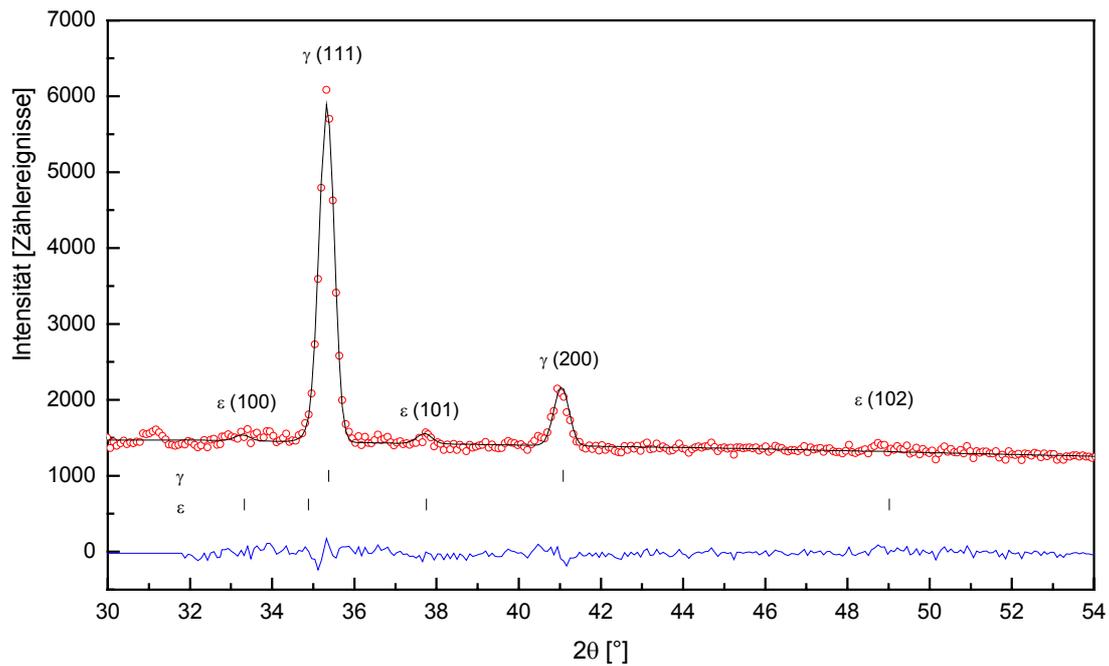
**Abbildung 5.1.6:** Relative Volumenaufweitung  $\Delta V/V$  als Funktion der Wasserstoffkonzentration für die Stähle Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20.

**Tabelle 5.1.3:** Relative Volumenzunahmen  $\Delta v/\Omega$  durch Wasserstoff in verschiedenen Metallen bzw. Legierungen.

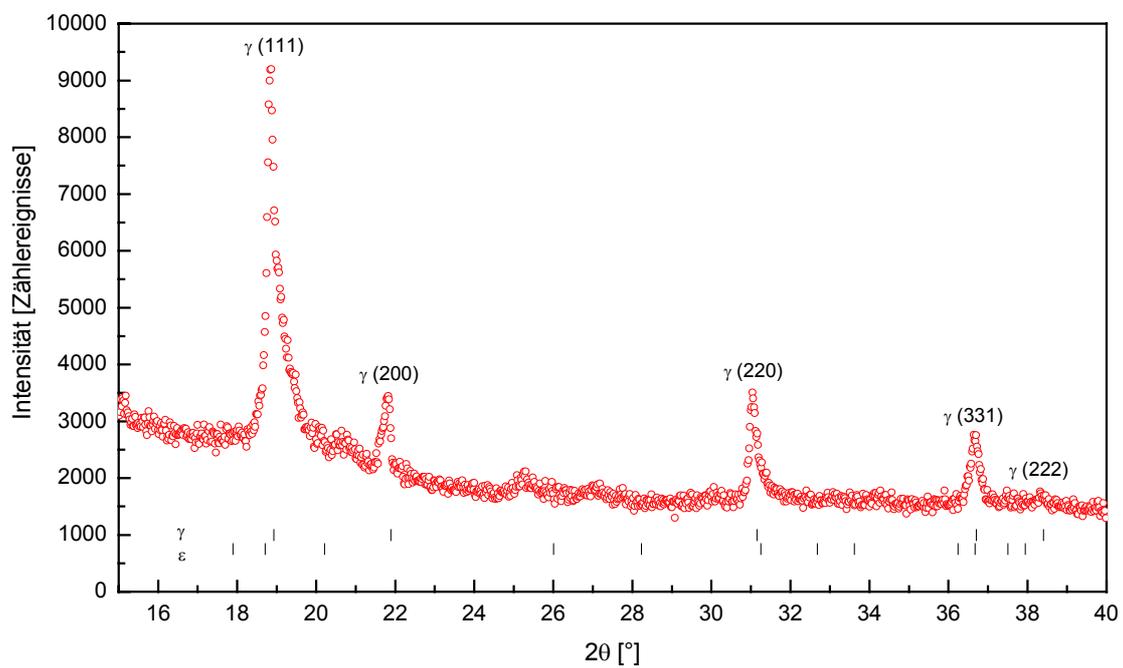
Metall / Legierung	Raumgruppe	Referenz	$\Delta v/\Omega$
Fe/Cr18/Ni10	$Fm\bar{3}m$	diese Arbeit	$0.18 \pm 0.03$
Fe/Cr25/Ni20	$Fm\bar{3}m$	diese Arbeit	$0.20 \pm 0.03$
Fe/Cr18/Ni10	$Fm\bar{3}m$	[Ulmer 1993]	0.189
Fe/Cr25/Ni20	$Fm\bar{3}m$	[Ulmer 1993]	$0.200 \pm 0.005$
Pd (Mittelung über $\alpha$ und $\beta$ -Phasen)	$Fm\bar{3}m$	[Peisl 1978]	$0.19 \pm 0.01$
V ( $\alpha$ -phase)	$Im\bar{3}m$	[Peisl 1978]	$0.19 \pm 0.01$
Nb ( $\alpha$ -phase)	$Im\bar{3}m$	[Peisl 1978]	$0.174 \pm 0.005$
Ta ( $\alpha$ -phase)	$Im\bar{3}m$	[Peisl 1978]	$0.155 \pm 0.05$

## **Phasenanalyse**

Abbildung 5.1.2 verdeutlicht eine kontinuierliche Aufweitung des Austenitgitters von Fe/Cr25/Ni20 mit zunehmendem Wasserstoffgehalt. Es sind keine signifikanten Reflexe außer den zur Austenitphase gehörenden Reflexen erkennbar. Die Diffraktogramme der bei 3.0 und 7.0 GPa hydrierten Proben weisen allerdings aufgrund der hohen Wasserstoffgehalte und der sehr niedrigen Probenmassen (600 bzw. 300 mg) vergleichsweise schlechte Signal-Untergrund-Verhältnisse auf. In den Diffraktogrammen der deuterierten sowie der bei 3.0 GPa und 7.0 GPa hydrierten Proben ist jeweils ein Reflex bei  $2\theta \approx 56^\circ$  erkennbar, welcher auch bei einer Messung des leeren Vanadiumbehälters auftrat und somit nicht von den Proben stammt. Im Fall der bei 3.0 GPa hydrierten Probe lassen sich allerdings zwei fragliche Reflexe finden, welche anhand ihrer d-Werte der  $\varepsilon$ -Martensitphase zugeordnet werden könnten. Abbildung 5.1.7 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des betreffenden Diffraktogramms zusammen mit einem berechneten Diffraktogramm, bei welchem die Existenz von  $\varepsilon$ -Martensit angenommen wurde. Die gefundenen Signale lassen sich in der Tat mit der  $\varepsilon$ -Martensitphase beschreiben. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung ergeben auch realistische Werte für das c/a Gitterkonstantenverhältnis der  $\varepsilon$ -Martensitphase ( $c/a = 1.66$ ) sowie für die relative Volumenzunahme durch Wasserstoff in  $\varepsilon$ -Martensit ( $\Delta v/\Omega = 0.19$ ). Die Streusignale in den Diffraktogrammen sind allerdings zu schwach, um eindeutig als Reflexe der  $\varepsilon$ -Martensitphase bestimmt werden zu können. Zur Überprüfung der Existenz von  $\varepsilon$ -Martensit in dieser Probe wurde auch die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Abbildung 5.1.8 zeigt das Ergebnis einer Messung am Röntgenpulverdiffraktometer STOE STADI P. Die angegebenen Reflexlagen für die  $\gamma$ - und die  $\varepsilon$ -Phase entsprechen den aus der Neutronenbeugung (Abbildung 5.1.7) ermittelten d-Werten. Auch hier ergab sich ein relatives schwaches Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund des Untergrundes durch die Folie, in welcher die Probe gemessen wurde, sowie der sehr geringen Probenmenge. Das Ergebnis stellt allerdings noch deutlicher als die Neutronenbeugung das Vorhandensein von  $\varepsilon$ -Martensit in dieser Probe in Frage. Man kann daher festhalten, dass im Rahmen der Empfindlichkeit der Diffraktionsuntersuchungen keine Phasenumwandlungen in der Stahlsorte Fe/Cr25/Ni20 festgestellt wurden.



**Abbildung 5.1.7:** Ausschnitt des Neutronendiffraktogramms von Fe/Cr25/Ni20 nach Wasserstoffbeladung bei 3.0 GPa (Diffraktometer E9,  $\lambda = 1.30785 \text{ \AA}$ ). Modellierung mit zwei Phasen (f.c.c. + h.c.p.).



**Abbildung 5.1.8:** Röntgendiffraktogramm von Fe/Cr25/Ni20 nach Wasserstoffbeladung bei 3.0 GPa (STOE STADI P bei 100 K). Modellierung mit zwei Phasen (f.c.c. und h.c.p.).

Die Ergebnisse der Neutronendiffraktometrie an Proben der Stahlsorte Fe/Cr18/Ni10 sind aus Abbildung 5.1.3 ersichtlich. In den Diffraktogrammen der unbeladenen Probe sowie der bei 2.3 GPa hydrierten Probe (Abbildung 5.1.3a und 5.1.3b) sind zur Rietveld-Verfeinerung Bereiche ausgeklammert worden, an denen Aluminiumreflexe durch Streuung am Kryostaten auftraten. Es war zuvor nicht bekannt, dass bei Verwendung der am Diffraktometer E9 eher unüblichen Wellenlänge von 1.3078 Å und eines Kryostaten des Typs „Orange Standard“ Aluminiumreflexe auftreten können. Bei nachfolgenden Messungen wurde ein „Orange Furnace“ verwendet, der aufgrund seines größeren Durchmessers bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1.3078 \text{ \AA}$  Reflexe nur oberhalb von  $2\theta = 140^\circ$  erzeugt. Die Phasenreinheit der Probe Fe/Cr18/Ni10 im Ausgangszustand war durch vorangehende Röntgenmessungen bekannt und wurde auch durch Diffraktionsmessungen am Spektrometer E1 bestätigt. Die bei 2.3 GPa hydrierte Probe von Fe/Cr18/Ni10 wurde am Spektrometer E1 bei 80 K sowie am Röntgendiffraktometer STOE STADI P bei 100 K untersucht, wobei jeweils keine Reflexe außer denen der Austenitphase beobachtet wurden.

Das am Diffraktometer BT1 (NIST) aufgenommene Diffraktogramm der bei 3.0 GPa hydrierten Probe von Fe/Cr18/Ni10 weist bei einem Wasserstoffanteil von  $H/Me = 0.56$  (in der Austenitmatrix) Reflexe der  $\epsilon$ -Martensitphase auf (Abbildung 5.1.3c), deren Anteil durch Rietveld-Verfeinerung zu 16 Gew.% bestimmt wurde. Die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit in Fe/Cr18/Ni10 wurde auch in einer Probe beobachtet, welche ohne Vorhandensein von Wasserstoff in einer Hochdruckzelle für 24 Stunden bei 350 °C mit einem Druck von 4.0 GPa beaufschlagt wurde (Abbildung 5.1.3e). Der Anteil der  $\epsilon$ -Martensitphase wurde zu 11 Gew.% bestimmt. Zusätzlich wurde auch ein geringer Anteil von  $\alpha$ -Martensit (etwa 3 Gew.%) gefunden. Die unregelmäßigen Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Netzebenenabständen (Differenzplot in Abbildung 5.1.3e) könnten mit einer hohen Stapelfehlerdichte in der Probe erklärt werden. Abbildung 5.1.3f zeigt Ausschnitte der letztgenannten Diffraktogramme. Zum besseren Vergleich der bei verschiedenen Wellenlängen ermittelten Daten sind die Intensitäten als Funktion des Streuvektorbetrags  $Q$  dargestellt. Abbildung 5.1.3f zeigt weiterhin die am Spektrometer E1 ermittelten Daten einer Probe von Fe/18Cr/10Ni, welche ohne Wasserstoff in einer Hochdruckzelle bei 3.0 GPa gepresst wurde. In diesem Falle ist ein  $\epsilon(101)$ -Reflex lediglich zu erahnen.

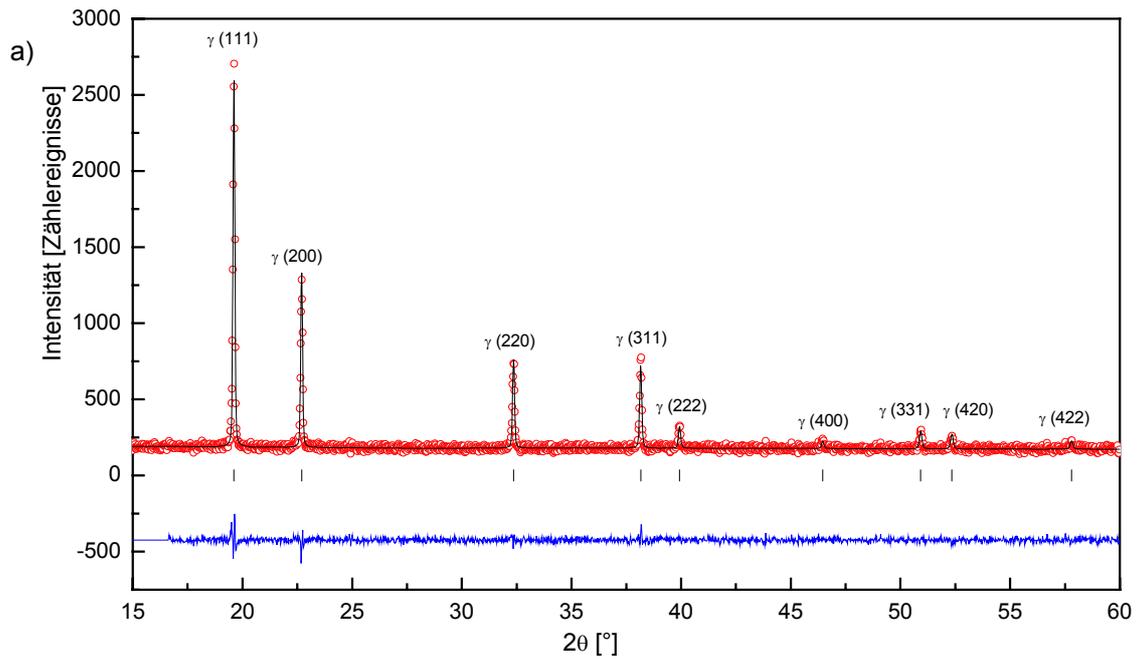
Zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts in  $\epsilon$ -Martensit der bei 3.0 GPa hydrierten Probe von Fe/Cr18/Ni10 wurde der gleiche thermische Auslenkungsparameter  $B_{iso}$  als fester Parameter verwendet wie im Falle der Austenitphase. Es ergab sich ein Wasserstoffanteil von  $H/Me = 0.71 (\pm 0.09)$ . Es ist allerdings anzunehmen, dass die tatsächlichen Ungenauigkeiten in den ermittelten Besetzungsgraden der Wasserstoffatome größer sind als die Berechnungen aus den Standardabweichungen der Rietveld-Verfeinerung. Es kann daher aus diesen Ergebnissen nicht beurteilt werden, ob eine ungleichmäßige Einlagerung von Wasserstoff in

die beiden Phasen auftritt. An dieser Stelle sei auf Untersuchungen an der Legierung  $\text{Fe}_{78}\text{Mn}_{22}$  (bzw.  $\text{Fe}_{79}\text{Mn}_{21}$ ) hingewiesen. Diese Legierung besteht nach dem Abschrecken von etwa 1000 °C in Wasser aus einer kubisch-flächenzentrierten Austenitphase und einer hexagonal-dicht-gepackten  $\epsilon$ -Martensitphase [Ponyatowsky 1979, Aikawa 1990]. Nach den Untersuchungen von [Ponyatowsky 1979] sollte die Löslichkeit von Wasserstoff in der hexagonalen Phase in  $\text{Fe}_{78}\text{Mn}_{22}$  etwa drei mal so hoch sein wie in der kubisch-flächenzentrierten Phase. Eine derartige bevorzugte Einlagerung von Wasserstoff in die hexagonale Phase ist im Stahl Fe/Cr18/Ni10 eher unwahrscheinlich. Das wird bestätigt, wenn man neben den mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Besetzungsgraden der Wasserstoffatome auch die Gitteraufweitungen beider Phasen betrachtet: Man kann annehmen, dass die partiellen Molvolumina von Wasserstoff in beiden Phasen sehr ähnlich sind (bzw. die relativen Volumenzunahme durch Wasserstoffeinlagerung  $\Delta v/\Omega$ ), da sich die Phasen nur in der Stapelfolge unterscheiden. Der Wasserstoffgehalt in der hexagonalen Phase in der bei 3.0 GPa hydrierten Probe kann daher gemäß der Beziehung von Peisl (5.1.1) aus der Gitteraufweitung und dem Verhältnis  $\Delta v/\Omega$  abgeschätzt werden. Die Gitteraufweitung infolge der Wasserstoffbeladung kann aus der Volumendifferenz der Einheitszelle von  $\epsilon$ -Martensit zwischen der bei 3.0 GPa hydrierten Proben und der bei 4.0 GPa ohne Wasserstoff gepressten Probe berechnet werden. Bei einem  $\Delta v/\Omega$ -Verhältnis von 0.18 (Tabelle 5.1.3) erhält man einen Wasserstoffgehalt in der hexagonalen Phase von  $\text{H/Me} = 0.63$ , was auf eine relativ gleichmäßige Verteilung von Wasserstoff in die Oktaederlücken beider Phasen hinweist.

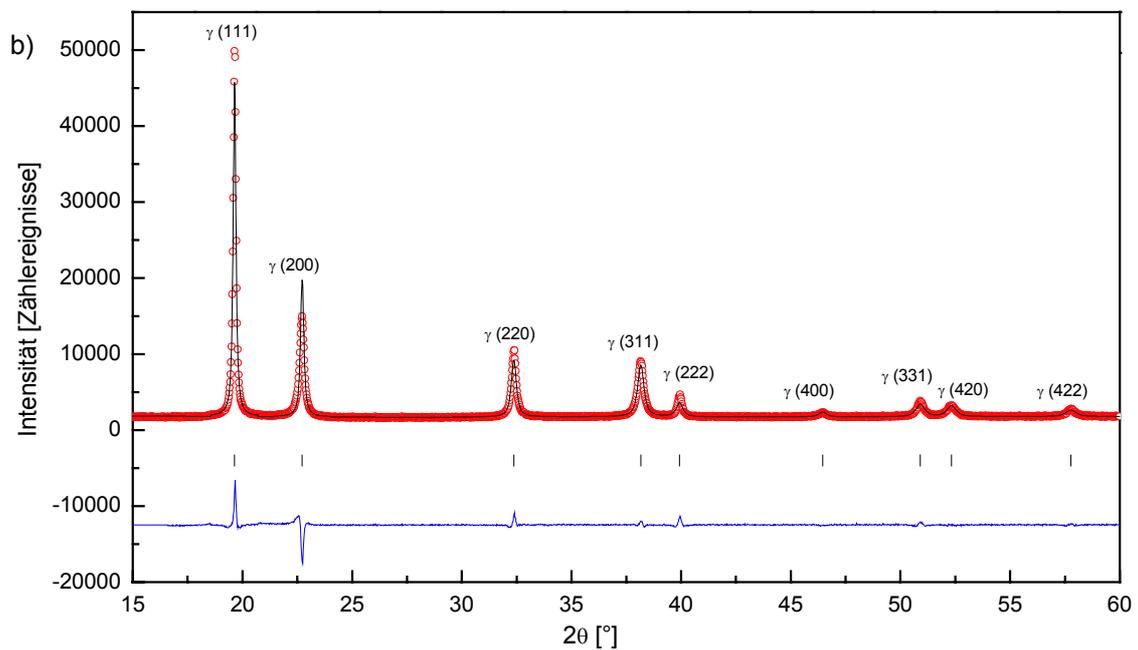
Wegen des Auftretens von Aluminiumreflexen am Diffraktometer E9 bei Verwendung des „Orange Standard“ Kryostaten wurde die bei 7.0 GPa hydrierte Probe von Fe/Cr18/Ni10 zunächst in einer Aluminiumfolie gemessen, welche auch für die inelastischen Neutronenstreuexperimente verwendet wurde (Kapitel 5.2). Diese Maßnahme wurde aufgrund der schwierigen Präparation von Pulverproben im Flüssigstickstoffbad und der Gefahr des Verlusts von Probenmaterial bei ohnehin nur 300 mg vorhandenem Material getroffen. Weitere Untersuchungen sollten am Diffraktometer BT1 erfolgen. Das am Diffraktometer E9 ermittelte Neutronendiffraktogramm ist in Abbildung 5.1.3d dargestellt. Es wurden die Bereiche um die starken Aluminiumreflexe (200) und (220) ausgeklammert, welche durch Streuung am Kryostat zustande kamen, da sie bzgl. ihrer Lagen und Intensitäten nicht zusammen mit den von der Aluminiumfolie resultierenden Reflexen ausgewertet werden konnten. Aufgrund der Aluminiumreflexe ist keine Aussage über eine eventuelle Bildung von  $\alpha$ -Martensit möglich, da alle Reflexe von  $\alpha$ -Eisen im relevanten Streubereich bei nahezu identischen d-Werten liegen wie Reflexe von Aluminium. Einige zusätzliche Reflexe können analog zur unter 3.0 GPa hydrierten Probe der  $\epsilon$ -Martensitphase zugeordnet werden. Die Anpassung mittels Rietveld-Verfeinerung ergibt realistische Werte

der Gitterkonstanten sowie des  $c/a$ -Verhältnisses von  $\varepsilon$ -Martensit (Tabelle 5.1.2). Wegen eines Fehlers bei der Probenpräparation zur Durchführung der Neutronenbeugung am BT1 war die Probe für etwa 30 Minuten der Zimmertemperatur ausgesetzt, wodurch ein bedeutender Verlust an Wasserstoff auftrat. Die deutliche Abnahme der Wasserstoffkonzentration wurde durch Bestimmung der Gitterkonstanten am Diffraktometer BT1 sowie durch Lage und Intensität der Schwingungsbanden am Spektrometer FANS registriert. Es konnte daher keine weitere Neutronendiffraktionsuntersuchung zur Phasenanalyse dieser Probe im vollständig hydrierten Zustand durchgeführt werden.

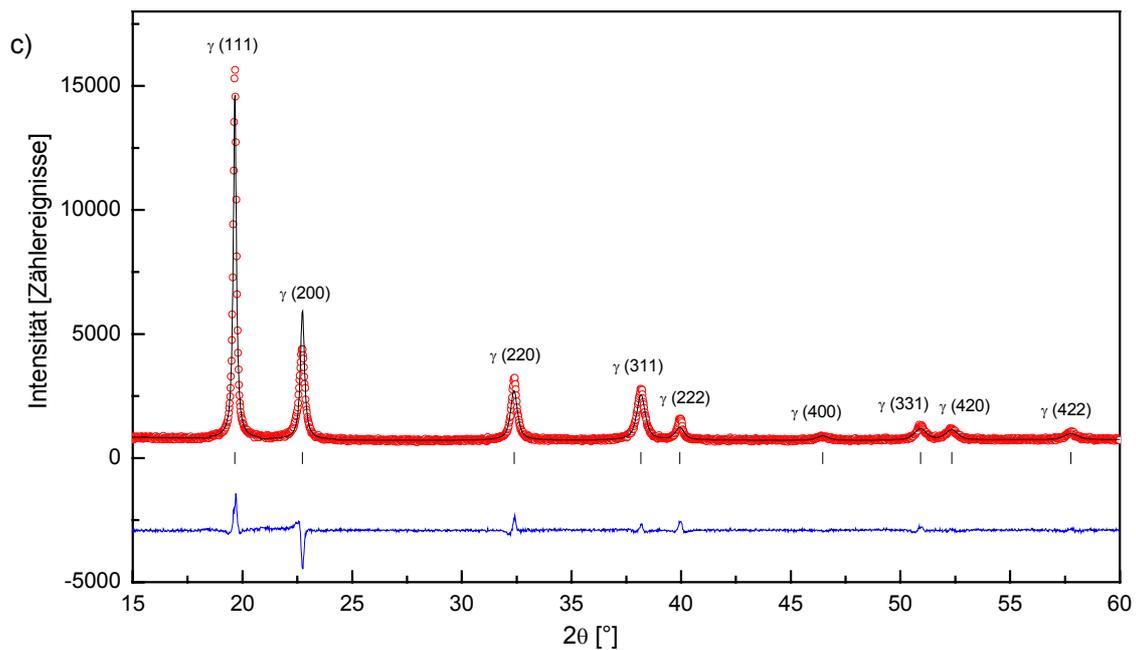
Zur Analyse der strukturellen Veränderungen beim Entweichen von Wasserstoff wurden von einigen Proben Anteile zur Charakterisierung mit Röntgenbeugung entnommen. Diese Röntgendiffraktionsproben waren für einige Wochen an Zimmertemperatur gelagert worden, so dass sie bei den Untersuchungen keinen Wasserstoff mehr enthielten. Die Charakterisierungen wurden am Röntgenpulverdiffraktometer STOE STADI P mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  sowie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$  Strahlung durchgeführt. Exemplarisch sind einige Ergebnisse in Abbildung 5.1.9 dargestellt. Alle Proben zeigen nach dem Entweichen von Wasserstoff eine vollständige Relaxation des Austenitgitters auf die Gitterkonstanten im Ausgangszustand. Die bei 3.0 GPa hydrierten Proben von Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni10 weisen nur Reflexe der Austenitphase auf. In der Probe von Fe/18Cr/Ni10 hat sich also die während der Wasserstoffbeladung gebildete  $\varepsilon$ -Martensitphase beim oder nach dem Ausgasen von Wasserstoff wieder in die Austenitphase umgewandelt. Bemerkenswert ist die Existenz von  $\alpha$ -Martensit in der Probe von Fe/Cr18/Ni10, welche bei 7.0 GPa hydriert worden war. Die Bildung von  $\alpha$ -Martensit beim Entweichen von Wasserstoff aus Fe/Cr18/Ni10 wurde auch bei Untersuchungen an elektrolytisch hydrierten Proben beobachtet [Narita 1982]. Bei der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Probe kann allerdings aufgrund der Aluminiumreflexe in den Neutronendiffraktogrammen nicht eindeutig entschieden werden, ob die Bildung von  $\alpha$ -Martensit während des Ausgasens von Wasserstoff oder schon während der Hydrierung erfolgt ist.



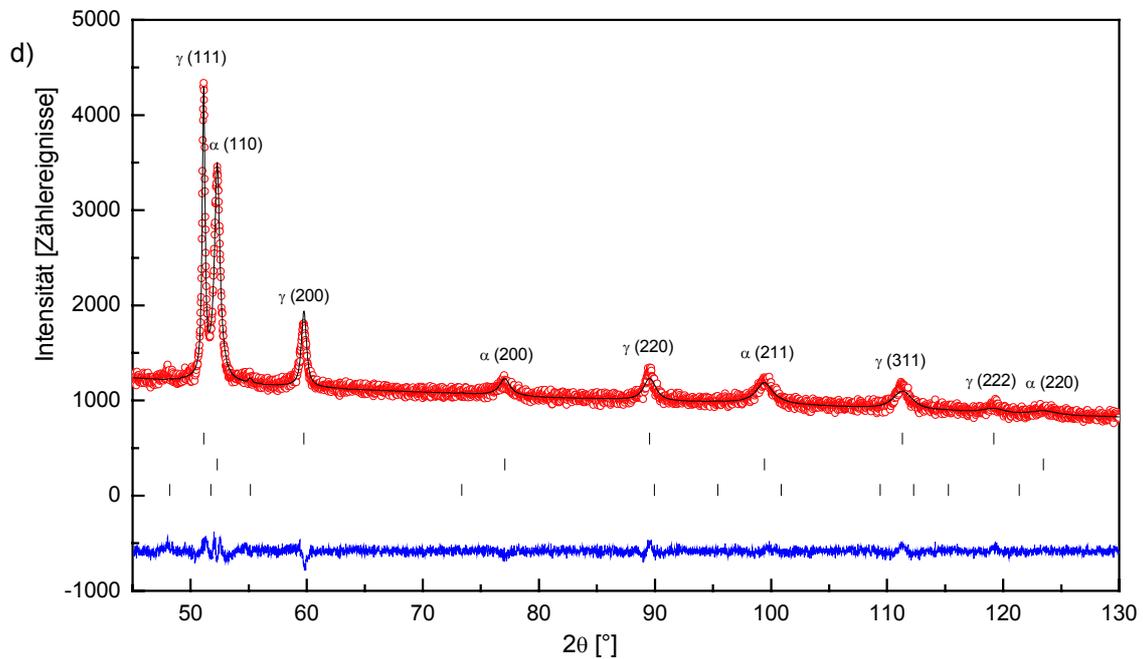
**Abbildung 5.1.9a:** Röntgendiffraktogramm (STOE STADI P, Mo- $K_\alpha$ ) von Fe/Cr25/Ni20 im Ausgangszustand.



**Abbildung 5.1.9b:** Röntgendiffraktogramm (STOE STADI P, Mo- $K_\alpha$ ) von Fe/Cr25/Ni20; bei 3.0 GPa hydriert; nach dem Entweichen von Wasserstoff.



**Abbildung 5.1.9c:** Röntgendiffraktogramm (STOE STADI P, Mo- $K_{\alpha}$ ) von Fe/Cr18/Ni10; bei 3.0 GPa hydriert; nach dem Entweichen von Wasserstoff.



**Abbildung 5.1.9d:** Röntgendiffraktogramm (STOE STADI P, Cu- $K_{\alpha}$ ): von Fe/Cr18/Ni10; bei 7.0 GPa hydriert; nach dem Entweichen von Wasserstoff.

Die Röntgendiffraktogramme zeigen Reflexverbreiterungen nach dem Entweichen von Wasserstoff gegenüber dem Ausgangszustand, was auf bleibende Spannungen infolge der Wasserstoffbeladungen und des Ausgasens von Wasserstoff zurückgeführt werden kann. Zur Analyse der Spannungen wurde die Williamson-Hall-Methode angewendet, welche ein einfaches Verfahren zur Separation der Einflüsse von Eigenspannungen und Kristallitgrößen auf Reflexverbreiterungen darstellt. Für ein Lorentz-Profil der Röntgenreflexe kann folgender Ansatz für die Reflexverbreiterung durch Kristallitgrößen- und Spannungseinflüsse aufgestellt werden:

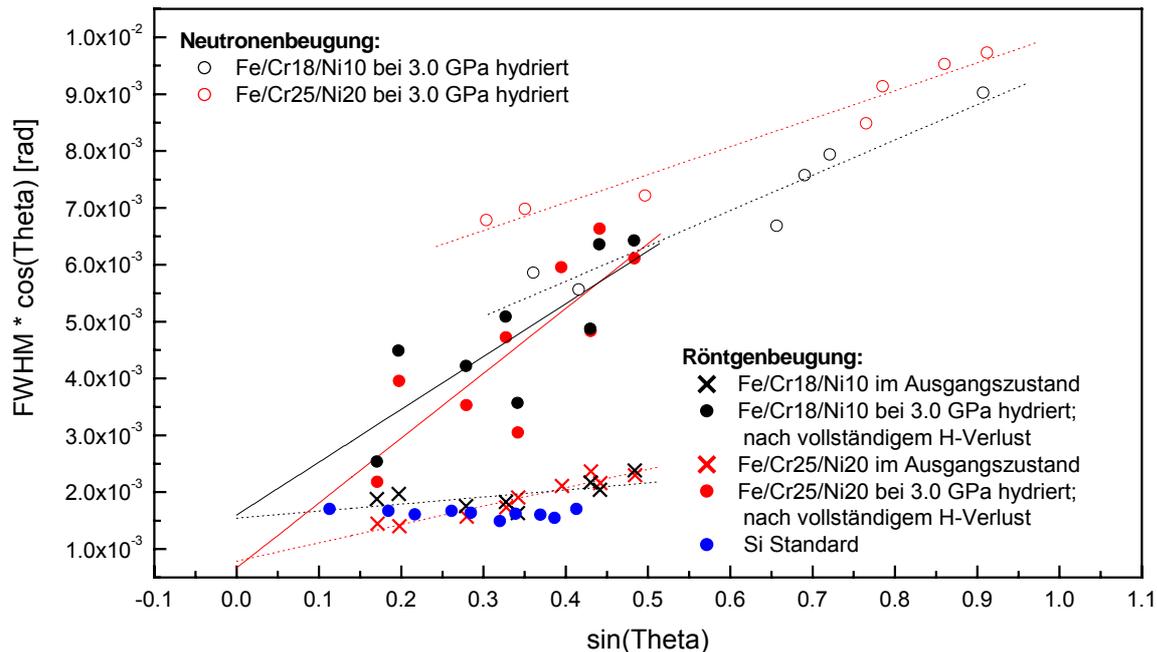
$$FWHM = FWHM (\text{Kristallitgröße}) + FWHM (\text{Spannungen})$$

$$FWHM = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \tan \theta \quad (5.1. 2)$$

Hierbei ist  $K$  die Scherrer-Konstante,  $D$  die mittlere Partikelgröße und  $\varepsilon$  kennzeichnet die Eigenspannungen:  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ . Als Williamson-Hall-Plot wird die Auftragung von  $FWHM \cos \theta$  über  $\sin \theta$  bezeichnet. Aus (5.1. 2) folgt:

$$FWHM \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta \quad (5.1. 3)$$

Man erhält gemäß (5.1. 3) eine Gerade, aus deren Steigung man die Größe von Eigenspannungen ableiten kann. Aus dem Schnitt der Geraden mit der y-Achse lässt sich die der Scherrer-Gleichung entsprechende mittlere Partikelgröße bestimmen. Abbildung 5.1.10 zeigt die Williamson-Hall-Auftragung für Proben von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 im Ausgangszustand sowie nach dem Entweichen von Wasserstoff nach vorheriger Hydrierung unter 3.0 GPa. Die Halbwertsbreiten wurden jeweils durch Profilanpassung der einzelnen Reflexe mit Pseudo-Voigt-Funktionen ermittelt. Hierbei wurden hohe Lorentz-Anteile registriert, so dass eine Auswertung in der Form von (5.1. 3) gerechtfertigt erschien. Der Vergleich mit den Daten des Silizium-Standards belegt (Abbildung 5.1.10), dass die Diffraktogramme der Stähle keine messbaren Kristallitgrößenverbreiterungen der Reflexe aufweisen. Die hohen Steigungen in den Williamson-Hall-Auftragungen der hydrierten Proben signalisieren die verbleibenden Spannungen nach Hydrieren und Entweichen des Wasserstoffs. Weiterhin sind in Abbildung 5.1.10 analoge Ergebnisse aus Neutronendiffraktogrammen von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 eingetragen, welche nach der Beladung bei 3.0 GPa im hydrierten Zustand ermittelt wurden. In der Tabelle 5.1.4 sind die aus den Williamson-Hall-Auftragungen abgeleiteten Spannungswerte dargestellt.



**Abbildung 5.1.10:** Williamson-Hall-Auftragungen von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20. Dargestellt sind Ergebnisse aus Röntgendiffraktogrammen, ermittelt am Diffraktometer STOE STADI P mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei Zimmertemperatur sowie Ergebnisse aus Neutronendiffraktogrammen, ermittelt bei 80 K an den Diffraktometern BT1 bzw. E9. Die Linien stellen lineare Anpassungen an die jeweiligen Datensätze dar.

**Tabelle 5.1.4:** Nach der Williamson-Hall-Methode berechnete Eigenspannungen von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20. Die Fehlerangaben beruhen jeweils auf der Standardabweichung der Steigung.

Stahl	Behandlung	Eigenspannungen $\varepsilon = \Delta d/d$
Fe/Cr18/Ni10	Ausgangszustand	$0.6 \pm 0.3 \times 10^{-3}$
Fe/Cr18/Ni10	nach 3 GPa Hydrierung	$3.1 \pm 0.5 \times 10^{-3}$
Fe/Cr18/Ni10	nach 3 GPa Hydrierung und Ausgasen von Wasserstoff	$4.7 \pm 1.4 \times 10^{-3}$
Fe/Cr25/Ni20	Ausgangszustand	$1.6 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
Fe/Cr25/Ni20	nach 3 GPa Hydrierung	$2.5 \pm 0.2 \times 10^{-3}$
Fe/Cr25/Ni20	nach 3 GPa Hydrierung und Ausgasen von Wasserstoff	$5.7 \pm 1.5 \times 10^{-3}$