

5.1.3 Diskussion des Phasenumwandlungsverhaltens im Vergleich mit Ergebnissen elektrolytischer Wasserstoffbeladungen

Martensitische Umwandlungen

Im Falle von Fe/Cr25/Ni20 führt die Hydrierung offenbar zu einer kontinuierlichen Aufweitung des Austenitgitters durch Auffüllung der Oktaederlücken bis zu deren vollständigen Besetzung bei $H/Me = 1$. Im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit wurden keine Martensitphasen identifiziert. Darin besteht ein entscheidender Unterschied zu aus der Literaturrecherche bekannten Ergebnissen an elektrolytisch beladenen Proben, bei denen übereinstimmend intensive Reflexe von ϵ -Martensit in den Röntgendiffraktogrammen registriert wurden. Die infolge der elektrolytischen Beladung beobachtete $\gamma \rightarrow \epsilon$ Phasenumwandlung sollte nach [Vakhney 1998] auf den Einfluss von Wasserstoff auf die elektronischen Zustände von Fe/Cr25/Ni20 zurückzuführen sein. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind im Widerspruch zu den von [Vakhney 1998] angenommenen Raumgruppen sowie zur Diskussion der Phasenstabilität bei hohen Wasserstoffgehalten.

In dieser Arbeit sowie in den Untersuchungen von [Narita 1982] wurden an manchen Proben von Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me \approx 0.003$ mittels Röntgenbeugung sehr schwache Reflexe von Martensitphasen registriert. Da mit Neutronenstreuung an diesen Proben keine Martensitreflexe gefunden wurden liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um Oberflächeneffekte handelt, wie z.B. geringe Anteile von Martensitphasen aufgrund unvollständiger Austenitisierung nach der Kaltverformung.

In den Untersuchungen an kathodisch beladenen Stählen Fe/Cr25/Ni20 sowie Fe/Cr18/Ni10 wurden durchgängig sehr starke Reflexe von ϵ -Martensit beobachtet [Mathias 1978, Kamachi 1978, Szummer 1979, Gavriljuk 1993]. Basierend auf einer empirischen Beziehung zwischen den Gitteraufweitungen und den Wasserstoffgehalten kubisch-flächenzentrierter Legierungen [Baranowski 1971] wurden Wasserstoffgehalte von $H/Me \approx 0.6$ für kathodisch beladene austenitische Edelmehle bestimmt [Bugaev 1997, Vakhney 1998]. Weiterhin wurden von [Farrell 1981] Konzentrationstiefenprofile aus Kernreaktionsanalysen von elektrolytisch deuterierten Proben von Fe/Cr25/Ni20 aufgenommen: es ergaben sich Konzentrationen von $D/Me = 0.5 - 0.8$ in den oberflächennahen Schichten ($< 1 \mu\text{m}$). Von [Rozenak 1983] wurden die Eindringtiefen von Wasserstoff mit 5 bis 10 μm angegeben. Die Eindringtiefen von elektrolytisch abgeschiedenem Wasserstoff sollten damit vergleichbar mit Eindringtiefen von Röntgenstrahlen bei Bragg-Brentano-Geometrie sein. Die Eindringtiefen von Röntgenstrahlen sind natürlich stark von der verwendeten Wellenlänge und vom Streuwinkel abhängig. Für Fe/Cr18/Ni12/Mo2 wurden die „Informationstiefen“ berechnet, welche 95% der

Intensität des γ -(111)-Reflexes liefern: für Cu- K_{α} , Co- K_{α} , Cr- K_{α} , Mo- K_{α} ergaben sich 2.6, 6.2, 8.7 bzw. 8.7 μm [Rozenak 1983, Rozenak 1987]. Basierend auf den Angaben der Wasserstoffgehalte lassen sich die Resultate von Hochdruckbeladungen und elektrolytischen Beladungen vergleichen: die elektrolytische Beladung führt bei vergleichbaren Wasserstoffgehalten zu höheren Anteilen von ε -Martensit. Im Falle von Fe/Cr25/Ni20 ist im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit die ε -Martensitphase nach Hochdruckbeladungen sogar nicht einmal beobachtet worden.

Bemerkenswerte Unterschiede im Phasenumwandlungsverhalten austenitischer Edelmstähle als Folge elektrolytischer Beladung bzw. Hochdruckbeladung wurden auch von [Bugayev 1997] beobachtet. Die Hochdruckbeladungen wurden an Fe/Cr18/Ni16/Mn10 bei 7 GPa und 200 °C durchgeführt. Die Untersuchungen mit Röntgenbeugung ergaben, dass keine Phasenumwandlungen infolge der Hydrierung auftraten. Aus der Reflexverschiebung wurde mit Hilfe der Beziehung von [Baranowski 1971] ein Wasserstoffgehalt von $H/Me = 0.6$ ermittelt. Die Gitteraufweitung entsprach weitgehend früheren Ergebnissen der elektrolytischen Beladung von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 [Gavriljuk 1993]; jedoch wurden im Falle der elektrolytischen Beladung starke Reflexe von ε -Martensit beobachtet.

Die kathodische Beladung führt zu starken Gradienten der Wasserstoffkonzentration und damit zu sehr hohen multiaxialen Spannungen an der Oberfläche. An elektrolytisch beladenem Fe/Cr18/Ni12/Mo2 wurden von [Rozenak 1987] aus der Verbreiterung des γ -(111)-Reflexes nach der Methode von [Timoshenko 1970] Spannungen von 5 GPa berechnet. Die Bildung von Martensitphasen durch Wasserstoffbeladungen scheint ebenso wie die Bildung von intergranularen und transgranularen Rissen [Rozenak 1987, Yang 2000] aus den hohen Spannungen zu resultieren.

Die in dieser Arbeit erbrachten Ergebnisse unterstreichen den hohen Einfluss von Spannungen und Drücken auf das Phasenumwandlungsverhalten austenitischer Edelmstähle. Dies wird vor allem durch die Probe von Fe/Cr18/Ni10 deutlich, welche durch Beaufschlagung von 4.0 GPa auch ohne Wasserstoff die Bildung von ε -Martensit aufweist.

Es bleibt zu klären, weshalb elektrolytische Beladungen in höherem Maße zur Bildung von ε -Martensit führen als Hochdruckbeladungen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass weniger die Wasserstoffkonzentration entscheidend ist als vielmehr die Verteilung von Wasserstoff und die daraus resultierenden Spannungszustände. Hochdruckbeladungen führen zu einer weitgehend homogenen Wasserstoffverteilung und zu relativ gleichmäßigen Druckspannungen, während elektrolytische Beladungen zu sehr inhomogenen Wasserstoffverteilungen mit multiaxialen Spannungszuständen und sehr hohen lokalen Spannungen führen. Diese verschiedenen Spannungszustände sind wahrscheinlich für das unterschiedliche Phasenumwandlungsverhalten verantwortlich.

Der starke Einfluss von Spannungen schließt natürlich nicht aus, dass zusätzliche spezifische (chemische) Einflüsse von Wasserstoff zur Triebkraft der f.c.c. → h.c.p. – Umwandlung beitragen könnten (Kap. 2.1.2).

Pseudo-binäres Austenit-Wasserstoff - Phasendiagramm

Von [Narita 1982] sowie [Ulmer 1993] wurde die Existenz einer kubisch-flächenzentrierten γ^* -Hydridphase als Ausscheidung mit einer um 5-6% größeren Gitterkonstante als die Austenitmatrix postuliert. Die Koexistenz zweier kubisch-flächenzentrierter Phasen entspricht einem pseudo-binären Austenit – Wasserstoff – Phasendiagramm mit einer Mischungslücke, wie es in den Systemen Palladium – Wasserstoff und Nickel – Wasserstoff gefunden wurde. Die in dieser Arbeit ermittelten Neutronendiffraktogramme an hochdruck-beladenen Stählen ergaben keine Reflexe oder Reflexasymmetrien, welche auf eine γ^* -Hydridphase hinweisen. Die beobachtete kontinuierliche Reflexverschiebung in Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 ist im Einklang mit Ergebnissen von [Mathias 1978] sowie [Gavriljuk 1993].

Bei der geringen Anzahl von untersuchten Proben kann nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, dass eine Mischungslücke zwischen den untersuchten Wasserstoffgehalten vorliegt. Allerdings ist in diesem System eine Mischungslücke mit sehr engem Konzentrationsbereich nicht sehr wahrscheinlich. Die unterschiedlichen Phasenanalysen können durch die verschiedenen Beladungstechniken bedingt sein. Für die verschiedenen Beladungstechniken stellt sich jeweils die Frage nach der Aussagekraft für den thermischen Gleichgewichtszustand: in dieser Arbeit wurden die Proben bei 350 °C unter hohen Drücken hydriert und danach schnell auf Flüssig-Stickstoff-Temperatur abgekühlt, während in den Arbeiten von [Narita 1982] und [Ulmer 1993] die Proben elektrolytisch bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 75 °C beladen wurden bevor sie auf Flüssig-Stickstoff-Temperatur abgekühlt wurden.

Abgesehen von den Ergebnissen von [Mathias 1978], [Gavriljuk 1993] und dieser Arbeit, liegt im Postulat der γ^* -Hydridphase die Problematik, dass die Beobachtungen in den Röntgendiffraktogrammen alternativ zur Bildung von Hydrid-Ausscheidungen auch durch inhomogene Wasserstoffverteilungen an der Oberfläche beschrieben werden können.

5.2 Schwingungsspektren der wasserstoffbeladenen Stähle Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20 u. Fe/Cr18/Ni16/Mn10

5.2.1 Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit niedrigen Wasserstoffgehalten

Die Untersuchungen an Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ und $H/Me = 0.0027$ wurden am Spektrometer IN1-BeF durchgeführt. Die Neutronenenergieverlustspektren wurden bei eingestrahlten Energien von 11.5 bis 204.0 meV mit einem Cu(220) - Monochromator und einem 20' Kollimator aufgenommen. Der Berylliumfilter-Analysator war auf einem Streuwinkel von 90° positioniert. Alle Messungen wurden auf die Zählrate eines Monitors vor der Probe normiert.

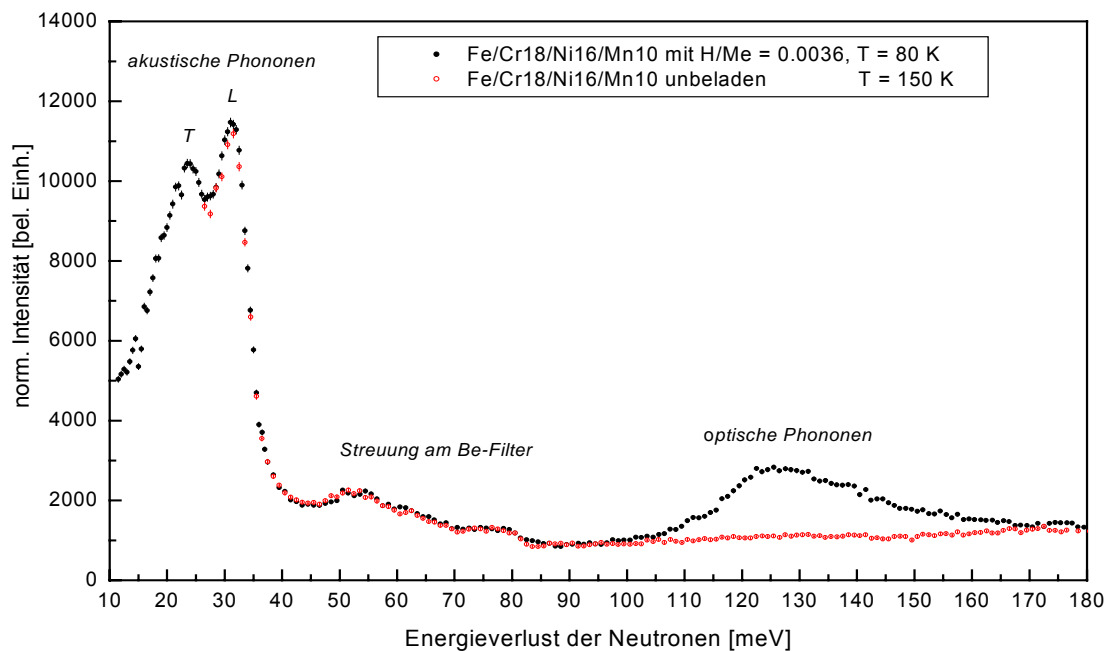


Abbildung 5.2.1: Neutronenspektren von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ bei 80 K sowie einer unbeladenen Probe (Untergrundmessung) bei 150 K, ermittelt am Spektrometer IN1-BeF. Für beide Spektren wurden die Zählereignisse auf die Monitorzählrate normiert.

Es wurden jeweils zwei Plättchen von 75 x 18 x 2 mm zu einer Probe zusammengefasst. Neutronenspektren von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ wurden bei 80 K, 150 K, 200 K, 250 K und 300 K aufgenommen, Spektren von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0027$ bei 150 K, 200 K und 250 K. Zur Bestimmung des Untergrundes wurden Messungen einer unbeladenen Probe (zwei Plättchen) von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 bei 150 K und 250 K vorgenommen. Für beide Temperaturen wurden identische Untergrundspektren erhalten. Somit mussten bei der Untergrundkorrektur keine Einflüsse der Temperatur berücksichtigt werden. Von den Spektren der wasserstoffbeladenen Proben wurde jeweils das bei 150 K

erhaltene Untergrundspektrum abgezogen. Spektren von hydrierten Fe/Cr18/Ni16/Mn10 sowie Fe/Cr25/Ni20 wurden bereits von [Danilkin 2003] aufgenommen. Aus diesen Untersuchungen war auch bekannt, dass bei den relativ großen Probenvolumina und niedrigen Wasserstoffgehalten keine erkennbaren Verluste an Wasserstoff bei den jeweiligen Temperaturen und Messzeiten auftreten sollten. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Proben mit niedrigen Wasserstoffgehalten sollten gegenüber [Danilkin 2003] zusätzliche Informationen ergeben, da zum einen auch Diffraktometrie begleitend zur Spektroskopie durchgeführt wurde, zum anderen auch verschiedene Wasserstoffgehalte bei mehreren Temperaturen untersucht wurden.

Abbildung 5.2.1 zeigt das Spektrum von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$, zusammen mit der Untergrundmessung. Es wurde angenommen, dass Unterschiede in den Spektren alleine von der Streuung an Wasserstoffatomen resultierten und durch den inkohärenten dynamischen Strukturfaktor beschrieben werden konnten (3.2.24). Diese Annahmen gründen sich zum einen auf den hohen inkohärenten Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff und zum anderen auf der Tatsache, dass beide Proben die gleiche Masse aufwiesen. Im Bereich der akustischen Phononen ist eine leichte Erhöhung der Intensität gegenüber der unbeladenen Stahlprobe zu erkennen, welche wahrscheinlich auf den Beitrag der Bandmoden des Wasserstoffs zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung der Streuquerschnitte von Wasserstoff und den Metallatomen sowie der Wasserstoffkonzentration lässt sich für diese Probe ein Intensitätsanstieg im akustischen Bereich durch die Bandmoden von 2.9 % vorhersagen. Die ermittelten Daten stimmen ganz gut mit diesem Wert überein.

Die im Bereich zwischen 50 und 80 meV für beide Proben gleichermaßen ermittelten Intensitäten resultieren von inelastischen Streuprozessen der Neutronen im Berylliumfilter. Diese Effekte sind für Spektren am IN1-BeF bekannt.

Der breite Peak um etwa 130 meV im Spektrum der hydrierten Probe ist mit der Erzeugung optischer Phononen verbunden. In diesem Falle handelt es sich um die optische Grundschwingung, d.h. die Anregung vom Grundzustand in den ersten erhöhten Zustand der optischen Schwingungsmoden des Wasserstoffs. Ein Teil der Intensität im höherenergetischen Bereich des Peaks ist auf Multiphonon-Streuprozesse zurückzuführen, also die gleichzeitige Anregung von optischen Schwingungsmoden sowie Bandmoden durch ein Neutron.

Die optischen Bereiche aller Spektren von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ und $H/Me = 0.0027$ sind in den Abbildungen 5.2.2 und 5.2.3 dargestellt. Die Flächen der Peaks entsprechen recht gut den mittels Heißextraktion bestimmten Wasserstoffkonzentrationen. Der Vergleich mit Ergebnissen von [Danilkin 2003] zeigt, dass für beide Stahlsorten Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr25/Ni20 nahezu identische Schwingungsspektren für $H/Me \approx 0.003$ erhalten werden.

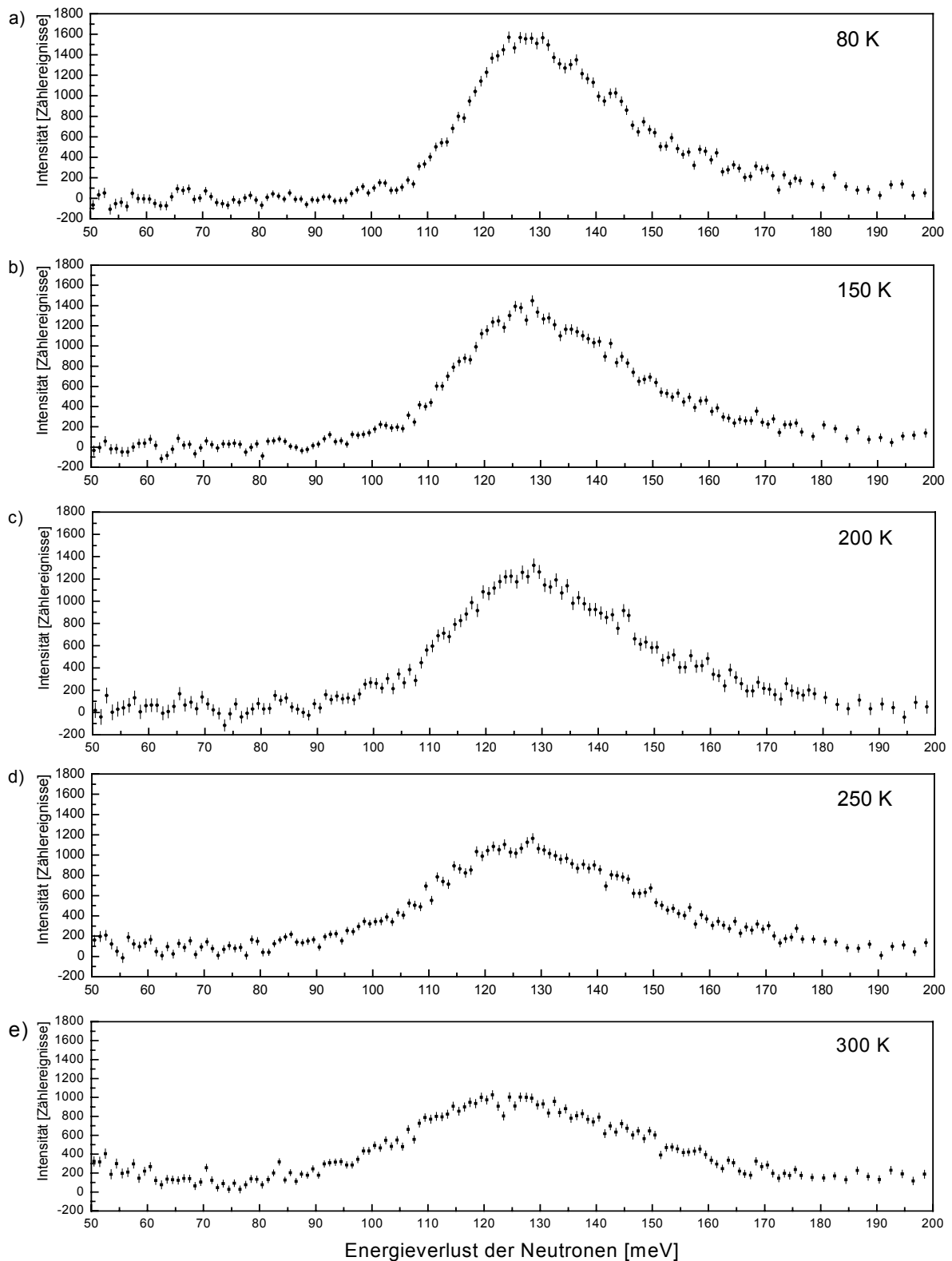


Abbildung 5.2.2: Optischer Bereich der Neutronenspektren von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ bei verschiedenen Temperaturen, gemessen am Berylliumfilter-Spektrometer IN1-BeF. Dargestellt sind die Spektren abzüglich der Untergrundmessung einer unbeladenen Probe bei 150 K.

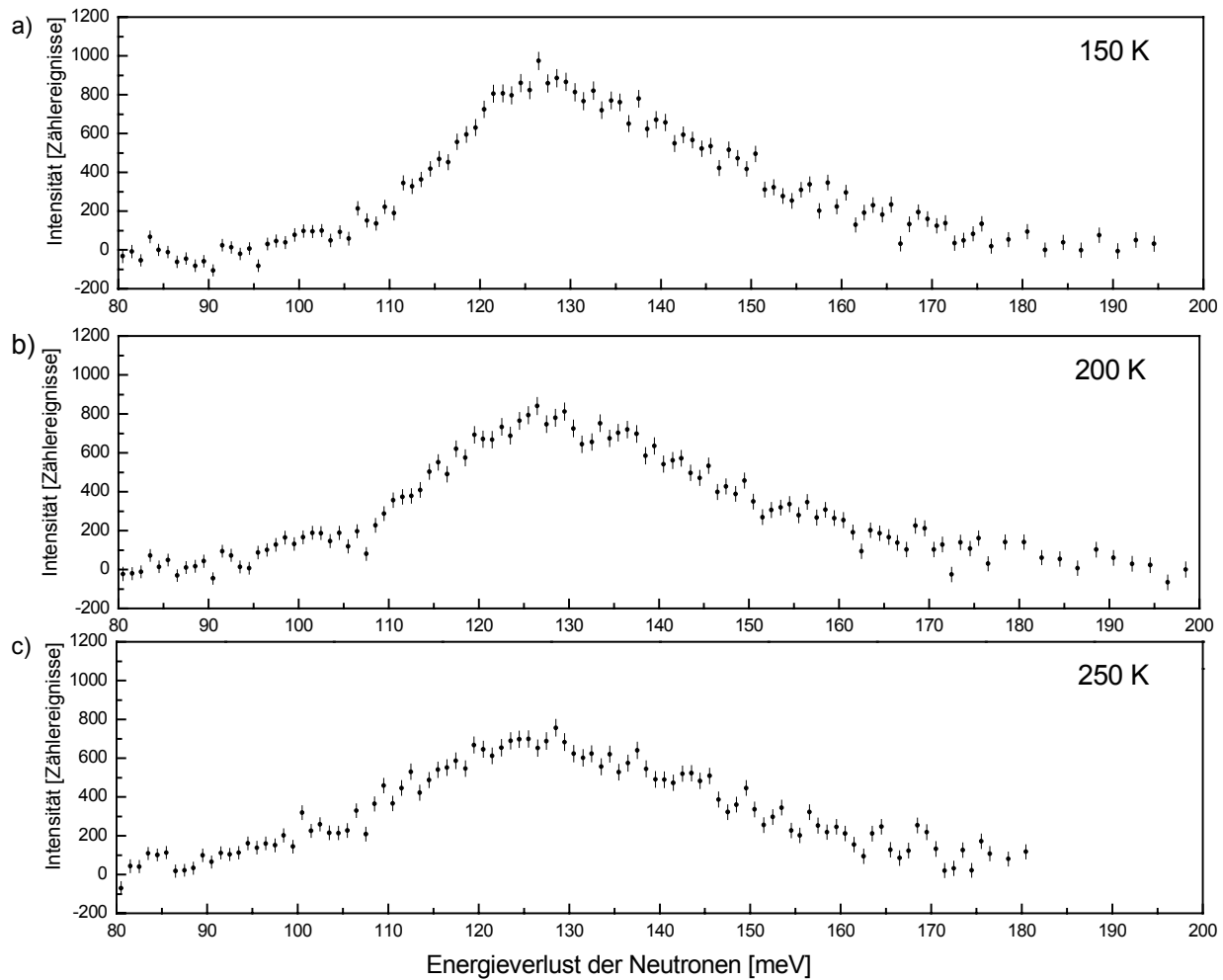


Abbildung 5.2.3: Optischer Bereich der Neutronenspektren von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0027$ bei verschiedenen Temperaturen, gemessen am Berylliumfilter-Spektrometer IN1-BerF. Dargestellt sind die Spektren abzüglich der Untergrundmessung einer unbeladenen Probe bei 150 K.

Basierend auf den Strukturuntersuchungen an Stählen Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 mit hohem Wasserstoffgehalt (Kapitel 5.1) sowie den bekannten Ergebnissen an Hydriden der Übergangsmetalle liegt die Vermutung nahe, dass auch im Falle von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 eine Einlagerung der Wasserstoffatome in die Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Gitters vorliegt. Diese Annahme wird durch die vorliegenden Schwingungsenergien von etwa 130 meV bestätigt. Schwingungsenergien von Wasserstoff auf Tetraederplätzen in Hydriden mit kubischer Struktur sind im allgemeinen deutlich höher, besonders bei so niedrigen Gitterkonstanten wie 3.590 Å (Abbildung 5.2.8 in Kapitel 5.2.3). Die Einlagerung von Wasserstoff in die Tetraederlücken kann damit praktisch ausgeschlossen werden. Eine ausführlichere Diskussion der Zusammenhänge zwischen Schwingungsenergien von Wasserstoffatomen und den Kristallstrukturen von Metall-Wasserstoff-Systemen wird in Kapitel 5.2.3 gegeben.

Bei den vorliegenden niedrigen Wasserstoffgehalten von weniger als 1 at. % können die Schwingungen als lokalisierte, dispersionslose Moden betrachtet werden, falls keine lokale

Agglomeration von Wasserstoff in Form von Hydridpartikeln vorliegt. Die Bildung von Ausscheidungen bei einem Gewichtsanteil unterhalb der Nachweisempfindlichkeit der Neutronendiffraktometrie ist zwar nicht auszuschließen, allerdings unwahrscheinlich, da die untersuchten Wasserstoffkonzentrationen unterhalb der Löslichkeitsgrenzen von praktisch allen reinen Metallen bei Zimmertemperatur liegen. In Legierungen wird die Löslichkeit von Wasserstoff generell mit steigendem Anteil von Legierungselementen erhöht [Fukai 1993]. In einer ungeordneten Legierung variieren die Energien der Wasserstoffatome von Ort zu Ort, wobei zunächst die energetisch günstigsten Plätze besetzt werden. Die Bildung von Ausscheidungen in ungeordneten Legierungen ist daher unwahrscheinlicher als in reinen Metallen. Dieser Sachverhalt wird in [Danilkin 2003] näher dargelegt. Es wird daher vermutet, dass in den Proben von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 keine Ausscheidungen von Hydriden vorliegen.

Aufgrund der kubischen Punktsymmetrie der Atomlage sollte die Grundschiwingung der Wasserstoffatome dreifach entartet sein (3.2.4). Die Anordnung verschiedener Atomsorten (Fe, Cr, Ni, Mn) um ein Wasserstoffatom hebt die Entartung allerdings auf. Darüber hinaus variiert die Schwingungsenergie von einem Wasserstoffatom zum nächsten, entsprechend der verschiedenen Konfigurationen von Metallatomen um Wasserstoffatome. Damit erklärt sich die starke Verbreiterung der Schwingungsbanden, die sehr viel größer ist als die instrumentelle Verbreiterung (etwa 5 meV bei 130 meV). Die Neutronenspektren der Hydride ϵ' -FeH₁ [Cornell 1997], NiH_{1.05} [Kolesnikov 1991, Dorner 1989, Antonov 2000b], ϵ -CrH₁ [Dorner 1989], ϵ -MnH_{0.86} [Kolesnikov 1991] oder γ -MnH_{0.41} [Antonov 2000a] weisen dagegen bei wesentlich höheren Wasserstoffgehalten deutlich geringere Halbwertsbreiten in den Schwingungsbanden auf. Die Schwingungsenergien von Wasserstoff in diesen Metallhydriden sind aus Tabelle 5.2.1 zu entnehmen.

Tabelle 5.2.1: Schwingungsenergien von Wasserstoff in Metallhydriden.

System	Raumgruppe	Atomabstand Me-H [Å]	Energie der Grundschiwingung [meV]	Referenz
ϵ' -FeH ₁	$P6_3/mmc$	1.8958	105	[Cornell 1997]
NiH _{1.05}	$Fm\bar{3}m$	1.86	89	[Dorner 1989]
ϵ -CrH ₁	$P6_3/mmc$	1.92	121	[Dorner 1989]
ϵ -MnH _{0.86}	$P6_3/mmc$	1.899	111	[Kolesnikov 1991]
γ -MnH _{0.41}	$Fm\bar{3}m$	1.888	111	[Antonov 2000a]

Die Streuung zwischen 90 meV für $\text{NiH}_{1.05}$ und 120 meV in $\epsilon\text{-CrH}_1$ (Tabelle 5.2.1) macht die breite Verteilung von Schwingungsenergien in Fe-Cr-Ni-Mn Legierungen plausibel.

Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen von Wasserstoff mit verschiedenen Metallatomen ist in der vorliegenden Legierung eine bevorzugte Einlagerung von Wasserstoff in die Nachbarschaft einer oder mehrerer Atomsorten denkbar. Eine solche präferenzielle Einlagerung sollte die Profilform der Schwingungsmoden beeinflussen, ist aber umgekehrt im vorliegenden komplexen System nicht direkt aus den Spektren abzuleiten.

Aus den Abbildungen 5.2.2 und 5.2.3 ist der Einfluss der Temperatur auf die Profilformen zu sehen: Mit höherer Temperatur erfolgt entsprechend des Einflusses des Debye-Waller-Faktors eine Abnahme der Intensitäten der Schwingungsbanden bei Zunahme des Untergrundes. Weiterhin tritt eine Verbreiterung der Schwingungsbanden ein, da sich mit zunehmenden Schwingungsamplituden der Metallatome die Zahl der Schwingungszustände der Wasserstoffatome erhöht. Ferner werden bei erhöhten Temperaturen auch häufiger energetisch ungünstigere Positionen im Gitter besetzt. In der Tendenz lässt sich eine leichte Abnahme der Schwingungsenergien mit höherer Temperatur erkennen, entsprechend einer leichten Schwächung der Metall-Wasserstoff-Bindungen.

Der Anteil der Multiphononstreuung wurde in harmonischer Näherung mittels eines iterativen Verfahrens [Kolesnikov 1991, Ross 1998] berechnet, wobei Streuprozesse bis zu vier Phononen pro Neutron berücksichtigt wurden. Zur dazu notwendigen Bestimmung des Anteils der Phononenzustandsdichte der Bandmoden an der gesamten Phononenzustandsdichte der Wasserstoffmoden wurde folgende Relation verwendet:

$$f_{\text{Band}}(\varpi) = \frac{m}{M} f_{\text{Metall}}(\varpi) \quad (5.2.1)$$

Die Gleichung (5.2.1) beinhaltet die Annahme gleicher Schwingungsamplituden von Wasserstoff- und Metallatomen über den gesamten q -Bereich der Bandmoden. Hierbei ist $f_{\text{Band}}(\varpi)$ der Beitrag der Bandmoden zur gesamten Phononenzustandsdichte der Wasserstoff-Schwingungsmoden; $f_{\text{Metall}}(\varpi)$ ist die Phononenzustandsdichte der akustischen Moden. Sie wurde aus dem Spektrum der unbeladenen Probe ermittelt. M ist die mittlere Masse eines Metallatoms und m ist die Masse eines Wasserstoffatoms. Beispielhaft ist der Anteil der Multiphononstreuung im Spektrum von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ bei 80 K in Abbildung 5.2.4 dargestellt.

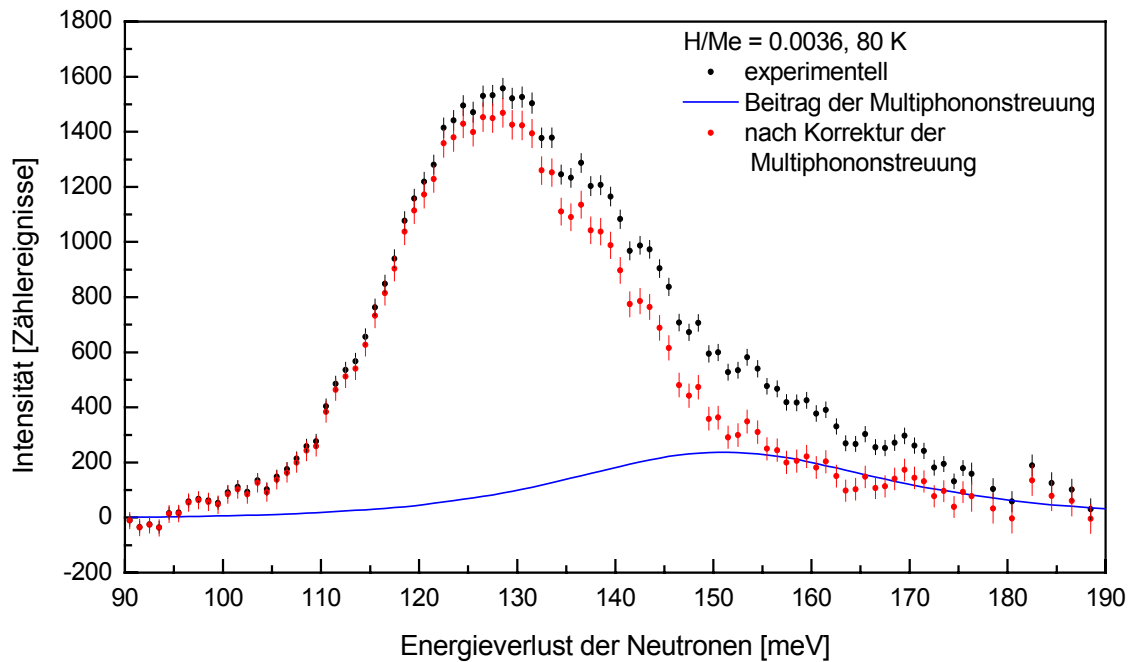


Abbildung 5.2.4: Beitrag der Multiphononstreuung zum optischen Bereich des Neutronenspektrums von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ bei 80 K.

Bestimmung von Debye-Waller-Faktoren

Aus den Schwingungsspektren wurden die Debye-Waller-Faktoren der Wasserstoffatome abgeleitet. Die mittleren quadratischen Auslenkungen setzen sich aus den Beiträgen der Bandmoden und der optischen Moden zusammen [Lottner 1979]:

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_{\text{Band}} + \langle u^2 \rangle_{\text{Opt}} \quad (5.2. 2)$$

Der Beitrag der optischen Moden lässt sich mit dem Modell des dreidimensionalen harmonischen Oszillators - mit Schwingungsenergieniveaus gemäß (3.2. 3) – beschreiben. Die mittlere quadratische Auslenkung eines Wasserstoffatoms in eine Richtung α ($\alpha = x, y, z$) ergibt sich (z.B. [Hauer 1998]) zu:

$$\langle u_\alpha^2 \rangle_{\text{Opt}} = \frac{\hbar}{2m\varpi_\alpha} \coth\left(\frac{\hbar\varpi_\alpha}{2kT}\right) \quad (5.2. 3)$$

Bei kubischer Punktsymmetrie sind die Schwingungsmoden in den drei Raumrichtungen entartet (3.2. 4). Damit gilt auch $\varpi_x = \varpi_y = \varpi_z$ und entsprechend (3.1. 15):

$$\langle u^2 \rangle = 3 \langle u_\alpha^2 \rangle \quad (5.2. 4)$$

Mit (5.2.3) und (5.2.4) ergeben sich aus den gemessenen Energien der optischen Grundschwingungen von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.036$ Werte für $\langle u^2 \rangle_{Opt}$ zwischen 0.016 \AA^2 (80 K: $\hbar\omega = 126 \text{ meV}$) und 0.017 \AA^2 (300 K: $\hbar\omega = 130 \text{ meV}$).

Der Beitrag der Bandmoden zu den mittleren quadratischen Auslenkungen der Wasserstoffatome kann nach [Willis 1975] wie folgt berechnet werden:

$$\langle u^2 \rangle_{Band} = \frac{1}{3m} \int \frac{E(\omega)}{\omega^2} g(\omega) d\omega, \text{ mit } E(\omega) = \frac{1}{2} \hbar\omega + \hbar\omega \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (5.2. 5)$$

Der Einfluss der Bandmoden ist demnach sehr stark temperaturabhängig. Für die Messungen von Fe/Cr18/Ni16Mn10 ergaben sich Werte für $\langle u^2 \rangle_{Band}$ von 0.005 \AA^2 für 80 K und 0.013 \AA^2 für 300 K. Aus der Summe der Beiträge von optischen Moden und Bandmoden ergaben sich damit mittlere quadratische Auslenkungen $\langle u^2 \rangle$ von 0.022 \AA^2 für 80 K und 0.030 \AA^2 für 300 K. Die entsprechenden thermischen Verschiebungsparameter B_{iso} betragen 1.66 \AA^2 (80 K) bzw. 2.37 \AA^2 (300 K). Typischerweise liegen die mittleren quadratischen Auslenkungen $\langle u^2 \rangle$ von Wasserstoffatomen in Metallen im Bereich von 0.01 bis 0.03 \AA^2 [Springer 1978]. Nach dem Modell des harmonischen Oszillators entspricht eine Schwingungsenergie von 126 meV einer Kraftkonstante k von 61 Nm^{-1} .

5.2.2 Fe/Cr18/Ni10 u. Fe/Cr25/Ni20 mit hohen Wasserstoffgehalten

Die in der Hochdruckzelle hydrierten Proben von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 werden im folgenden nach den in den Strukturuntersuchungen bestimmten Wasserstoffgehalten bezeichnet. Neutronenenergieverlustspektren dieser Proben wurden am Spektrometer FANS aufgenommen. Die Probe Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$ wurde darüber hinaus auch am Spektrometer IN1-BeF untersucht. Weiterhin wurden Untersuchungen an Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 0.30$ und Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.35$ auch am Spektrometer TOSCA durchgeführt.

Das Spektrum von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$ wurde am IN1-BeF bei 80 K mit einem Cu(220) - Monochromator und einem 20' Kollimator aufgenommen. Die Pulverprobe von 300 mg wurde dazu in einem Probenbehälter aus Aluminium gemessen (Aluminium verursacht einen vergleichsweise niedrigen inkohärenten Streuuntergrund, Abbildung 3.1.1). Zur Bestimmung des Untergrundes wurde eine Messung des leeren Probenbehälters durchgeführt.

Am Spektrometer FANS wurden die Untersuchungen der optischen Schwingungsmoden bei 80 K mit Primärenergien zwischen 34 und 200 meV durchgeführt. Dazu wurde ein Cu(220) - Monochromator bei einer Kollimation von 40' vor dem Monochromator und 40' vor der Probe verwendet. Die Bestimmung der akustischen Moden erfolgte bei 80 K mit Hilfe eines Graphit(002) - Monochromators im Energiebereich von 7 bis 45 meV. Alle Messungen wurden in einem Probenbehälter aus Aluminium durchgeführt. Um das Entweichen von Wasserstoff zu vermeiden, wurde wie bei den Diffraktionsuntersuchungen die komplette Probenpräparation (Einfüllen der Proben in den Probenbehälter sowie Montage des Probenbehälters an den Kryostatstock) im Flüssigstickstoffbad durchgeführt. Am Spektrometer FANS wird der Untergrund in hohem Maße durch die schnellen Neutronen in der Experimentierhalle bestimmt. Zur Bestimmung des Untergrundes durch schnelle Neutronen wurden für jede Probe einzelne Messpunkte im akustischen sowie im optischen Bereich mit einem Cadmiumfilter vor der Analysatorbank aufgenommen. Die durch Interpolation dieser Messdaten erhaltenen Kurven wurden von den Messungen (ohne Cadmiumfilter) subtrahiert.

Abbildung 5.2.5 zeigt die Spektren von Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 0.56$ und einer unbeladenen Probe der gleichen Stahlsorte. Man erkennt den deutlichen Anstieg des Untergrundes mit höheren Energien durch schnelle Neutronen. Wegen des hohen Untergrundes und der geringen Probenmengen nahmen auch die Messungengenauigkeiten ab etwa 160 meV drastisch zu. Messungen über den Bereich der Grundschwingung hinaus waren daher nicht zweckmäßig, zumal auch der Neutronenfluss mit steigender Energie abnahm.

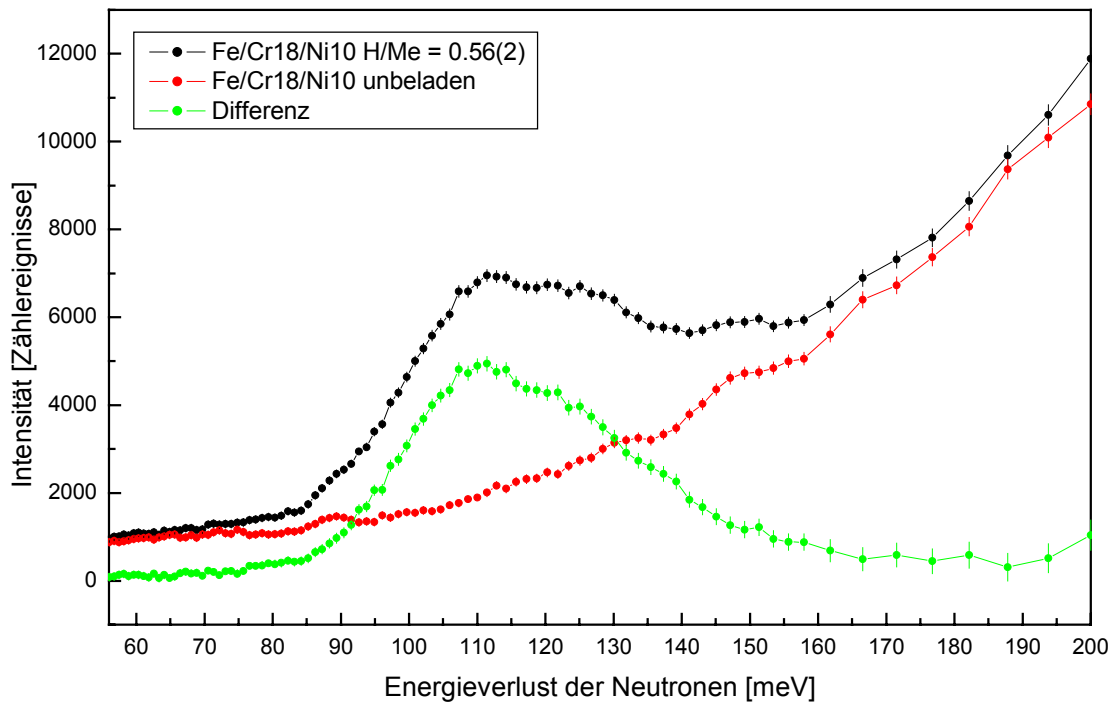


Abbildung 5.2.5: Neutronenspektren von $Fe/Cr18/Ni10$ mit $H/Me = 0.56$ und einer unbeladenen Probe (Untergrundmessung) am Spektrometer FANS.

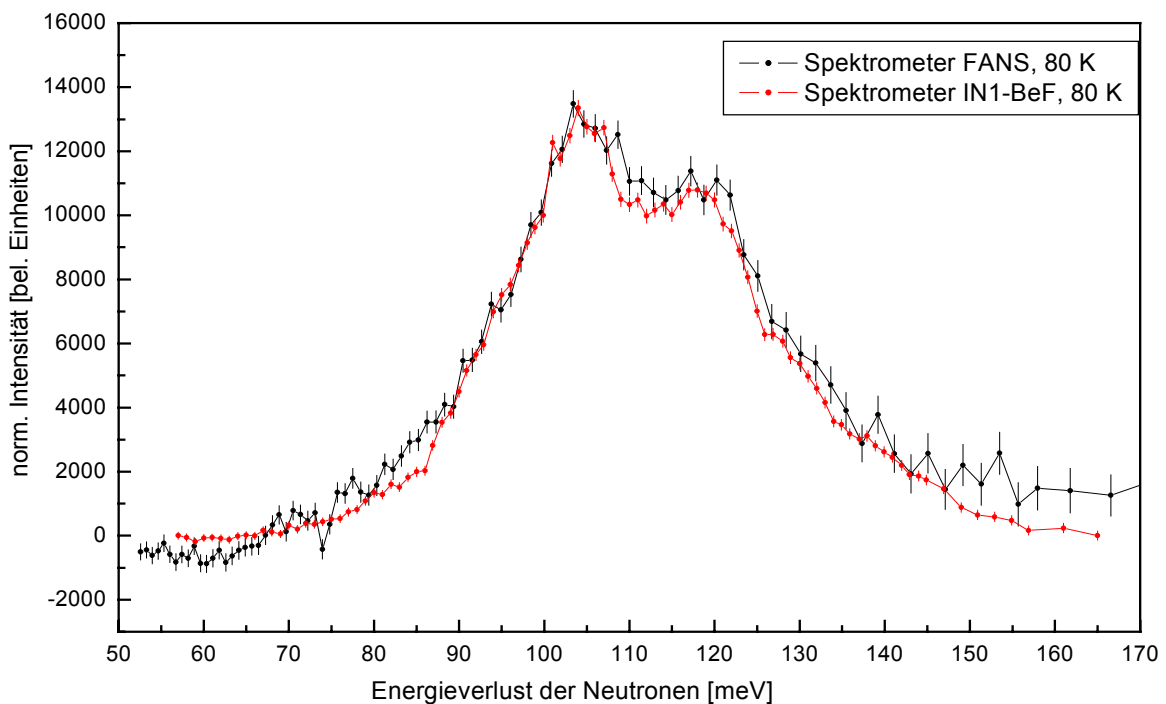


Abbildung 5.2.6: Optischer Bereich der Neutronenspektren von $Fe/Cr25/Ni20$ mit $H/Me = 0.94$, aufgenommen an den Spektrometern FANS und IN1-BeF, jeweils mit $Cu(220)$. Es wurde jeweils eine Untergrundkorrektur vorgenommen und eine Normierung auf gleiche Intensitäten in den Maxima durchgeführt.

Abbildung 5.2.6 zeigt den Bereich der optischen Grundschiwingung in den Spektren von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$, aufgenommen an den Spektrometern FANS und IN1-BeF. Zum Vergleich der Profile wurden die Daten auf gleiche Intensität in den Maxima normiert. Die Übereinstimmung der Profile zeigt, dass die am IN1-BeF ermittelten Daten am FANS reproduziert werden konnten. Weiterhin wird deutlich, dass offensichtlich kein Verlust von Wasserstoff während der Probenpräparation, des Transports oder der Lagerung aufgetreten ist. Die Messdaten von IN1-BeF wiesen eine bessere Statistik auf, vor allem aufgrund des höheren Neutronenflusses.

Einen Überblick der am Spektrometer FANS erhaltenen Neutronenspektren gibt Abbildung 5.2.7 Die Kurven wurden derart normiert, dass die relativen Intensitäten der Peaks den Wasserstoffkonzentrationen entsprachen, die mittels Neutronenbeugung erhalten wurden. Die in den Spektren gemessenen Intensitäten sollten eigentlich direkt proportional zur Zahl der Wasserstoffatome in den Proben sein. Einzelne signifikante Abweichungen in den relativen Intensitäten gegenüber den mittels Beugung bestimmten Wasserstoffgehalten zeigten jedoch, dass offensichtlich nicht alle Proben vollständig im Neutronenstrahl positioniert waren. Daher konnten die Intensitäten der Schwingungsbanden nicht zur Berechnung der Wasserstoffgehalte herangezogen werden.

Wie oben erwähnt, nahmen die Messungenauigkeiten ab etwa 160 meV durch den starken Anstieg des Untergrundes deutlich zu, so dass eventuelle Unterschiede oberhalb 160 meV auf die Untergrundkorrektur zurückgeführt werden können.

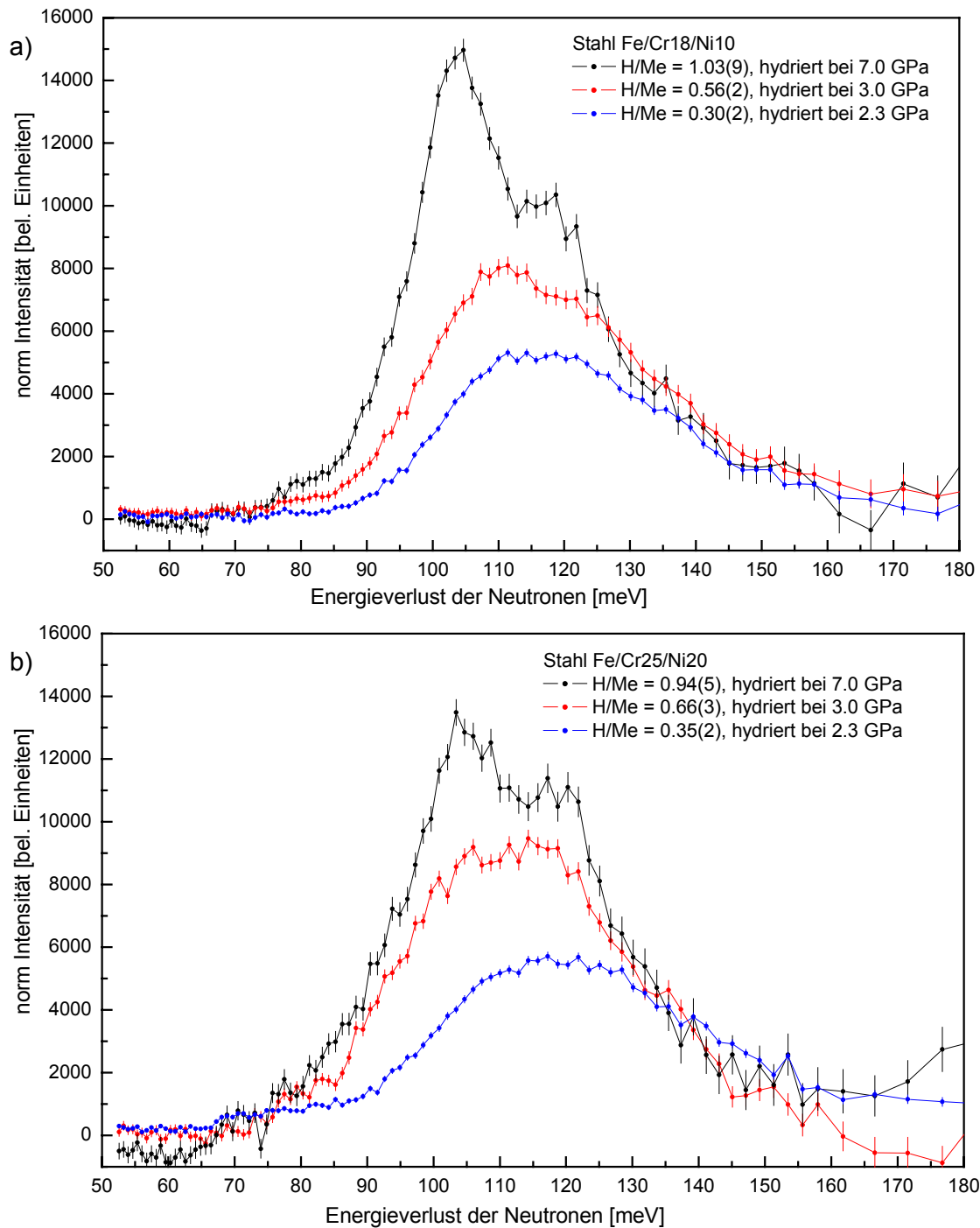


Abbildung 5.2.7: Optischer Bereich der Neutronenspektren der hydrierten Proben von a) Fe/Cr18/Ni10 und b) Fe/Cr25/Ni20, ermittelt am Spektrometer FANS. Es wurde eine Untergrundkorrektur und eine Normierung bzgl. Probenmasse und Wasserstoffgehalt vorgenommen.

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit Spektren anderer Metall – Wasserstoff – Systeme

Mittels Neutronenbeugung wurde bereits festgestellt, dass Wasserstoff ausschließlich in die Oktaederlücken des Austenitgitters in beiden Stahlsorten eingelagert wird. Dies wird auch durch die Schwingungsenergien der optischen Moden bestätigt. Abbildung 5.2.8 zeigt eine Auftragung der Schwingungsenergien von Wasserstoff als Funktion des Metall – Wasserstoff – Atomstandes für zahlreiche Systeme. Die Daten wurden überwiegend von [Ross 1979] und [Antonov 2000a], sowie den dort zitierten Referenzen entnommen. Es ist zu erkennen, dass bei vergleichbaren Atomabständen die Schwingungsenergien von Wasserstoff in Tetraederlücken - in Abbildung 5.2.8 mit schwarzen Quadraten (kubisch) bzw. schwarzen Dreiecken (hexagonal) symbolisiert - signifikant größer sind als bei der Einlagerung in Oktaederlücken. Die Darstellung wurde auf Systeme mit kubisch-flächenzentrierter und hexagonal-dicht-gepackter Kristallstruktur beschränkt.

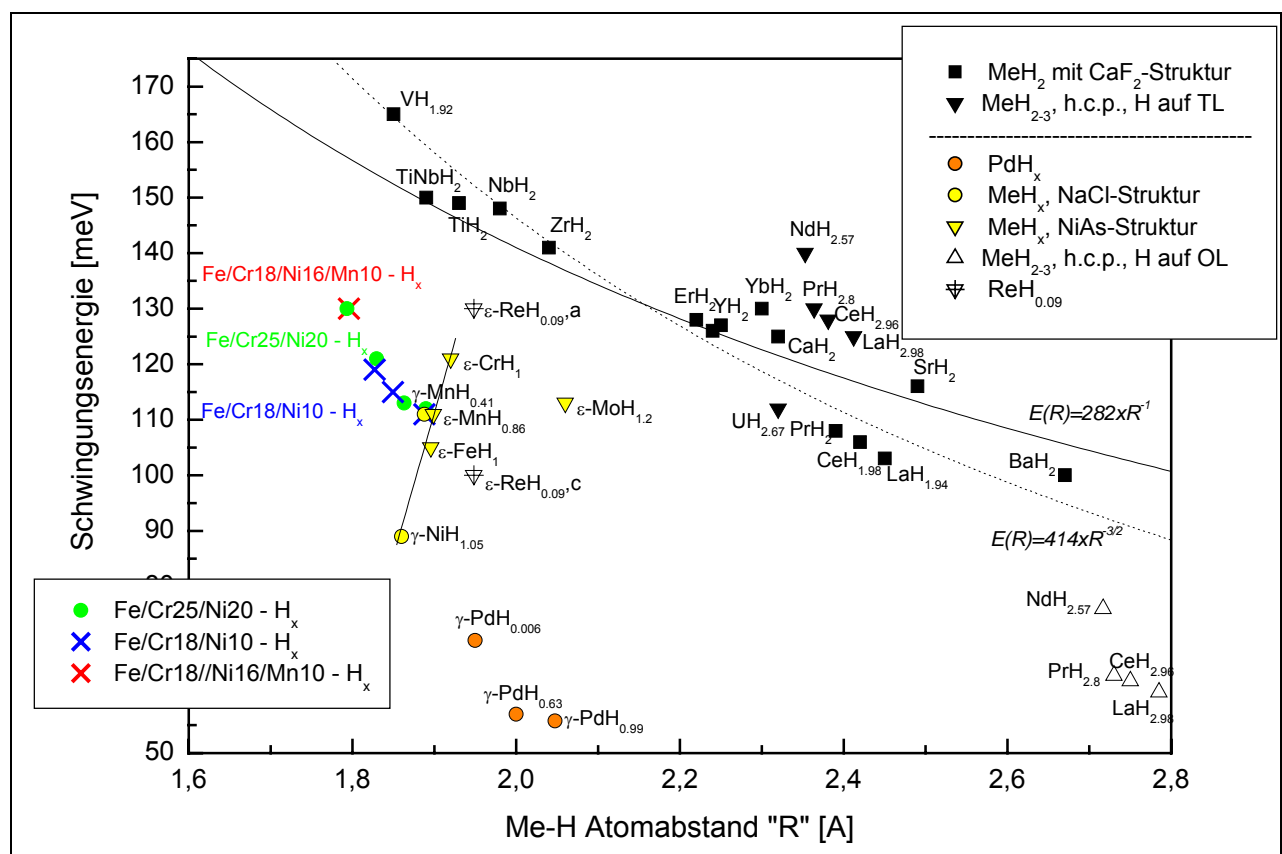


Abbildung 5.2.8: Schwingungsenergien als Funktion des Metall – Wasserstoff Atomabstandes für zahlreiche Systeme mit kubisch-flächenzentrierter und hexagonal-dicht-gepackter Struktur.

Die meisten Dihydride liegen in der Fluoritstruktur vor, in welcher die Wasserstoffatome die Tetraederlücken des kubisch-flächenzentrierten Metallgitters besetzen (Ausnahmen sind z.B. EuH_2 und YbH_2 mit hexagonaler Struktur [Vorderwisch 1974]). In Hydriden der Seltenen Erden mit $H/\text{Me} > 2$ werden sowohl Tetraeder- als auch Oktaederplätze besetzt. Die leichten Seltenen Erden (z.B. La, Ce, Pr, Nd) bilden dabei vorwiegend Hydride MeH_{3-x} mit kubischer Struktur, welche bei MeH_3 der Wismutfluoritstruktur (BiF_3) entspricht. Die schweren Seltenen Erden (z.B. U, Y) bilden dagegen hexagonale Hydride MeH_{3-x} aus.

Aus Abbildung 5.2.8 wird für Wasserstoffatome auf Tetraederplätzen eine Abnahme der Schwingungsenergien mit zunehmendem Atomabstand ersichtlich. Für Hydride mit Fluoritstruktur wurde dieser Zusammenhang bereits 1979 von [Ross 1979] durch die Beziehung $E(R) = AR^{-3/2}$ beschrieben. Hierbei ist E die Schwingungsenergie der Wasserstoffatome und R ist der Atomabstand zwischen benachbarten Wasserstoff- und Metallatomen. Von [Fukai 1981] wurde die Relation $E(R) = CR^{-1}$ vorgeschlagen, wobei C durch Anpassung an die experimentellen Werte zahlreicher Hydride mit Fluoritstruktur zu $0.282 \text{ eV } \text{Å}$ bestimmt wurde. Die Ergebnisse beider Berechnungen sind in Abbildung 5.2.8 eingetragen, wobei im Falle von $E(R) = AR^{-3/2}$ für A der von [Antonov 2000a] angegebene Wert von $0.414 \text{ eV } \text{Å}^{3/2}$ eingesetzt wurde. Es ist zu sehen, dass beide Beziehungen für Hydride mit Fluoritstruktur gut erfüllt sind, auch für Hydride mit vorwiegend ionischem Bindungscharakter wie CaH_2 , BaH_2 , SrH_2 .

Die Monohydride ($\text{MeH}_{\approx 1}$) mit Wasserstoffatomen auf Oktaederplätzen lassen sich in kubische (von der Steinsalzstruktur abgeleitet) und hexagonale Hydride (von der Nickelarsenidstruktur abgeleitet) einteilen. Im allgemeinen können Hydride mit Nickelarsenidstruktur in der gleichen Weise modelliert werden wie Hydride mit Steinsalzstruktur, da in beiden Fällen eine Oktaederkoordination um ein Wasserstoffatom vorliegt. Dies gilt zumindest bei einem Achsenverhältnis nahe dem idealen Verhältnis von $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$. Aus den Arbeiten von [Antonov 2000a] hat sich gezeigt, dass $\epsilon\text{-MnH}_{0.86}$ und $\gamma\text{-MnH}_{0.41}$ bei gleichen Atomabständen (innerhalb der Messungenauigkeiten) übereinstimmende Neutronenspektren aufweisen. Bei den hexagonalen Hydriden $\epsilon\text{-MnH}_{0.86}$, $\epsilon'\text{-FeH}_1$, $\epsilon\text{-CrH}_1$ und $\epsilon\text{-MoH}_{1.2}$ können die optischen Grundschnwingungen jeweils durch dreifach entartete Schwingungsmoden (kubische Punktsymmetrie der Wasserstofflage) beschrieben werden. Im Gegensatz dazu ist im hexagonalen System $\text{ReH}_{0.09}$ die Entartung der Wasserstoff-Schwingungsmoden aufgehoben [Antonov 2001].

In den beiden Stahlsorten Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 erfolgt bei steigendem Wasserstoffgehalt eine Verschiebung der Schwingungsenergien zu niedrigeren Werten. Dies wird bei Einbeziehung der Proben mit niedrigen Wasserstoffgehalten noch deutlicher. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt vergrößert sich der Metall – Wasserstoff Atomabstand.

Infolgedessen nimmt offensichtlich die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Atomen ab und damit auch die Schwingungsenergie der Wasserstoffatome. Die gleiche Tendenz ist auch im System Palladium – Wasserstoff bekannt, welches ebenfalls über einen weiten Konzentrationsbereich von $H/Me = 0.006$ bis 0.99 untersucht ist (Abbildung 5.2.8) [Ross 1997].

Aus Abbildung 5.2.8 wird deutlich, dass die für Dihydride (mit Wasserstoff in Tetraederlücken) aufgestellten empirischen Beziehungen $E(R)$ bei Monohydriden (mit Wasserstoff in Oktaederlücken) allenfalls innerhalb einer Metallsorte oder Legierung anwendbar sind, aber nicht allgemein über verschiedene Metalle hinweg. Im Fall der Einlagerung in Oktaederlücken wird das Potenzial offensichtlich in noch stärkerem Maße von den elektronischen Zuständen beeinflusst [Ross 1997]. Innerhalb der Hydride der 3d Übergangsmetalle Nickel, Eisen, Mangan und Chrom zeigt sich ein starker Anstieg der Schwingungsenergie trotz zunehmendem Atomabstand (durch die Verbindungslinie in Abbildung 5.2.8. herausgehoben). Daraus wird deutlich, dass in dieser Reihenfolge die Wechselwirkung zwischen Metallatomen und Wasserstoffatomen stärker wird [Antonov 2000a]. Dieser Effekt entspricht Berechnungen von [Elsässer 1998], wonach die Abnahme der Zahl an Valenzelektronen in der Reihe $Ni \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr$ wegen der geringeren Abschirmung der Kernladung zu steileren Potenzialtöpfen bzgl. der Wasserstoffschwingungen führt.

Die Schwingungsenergien und die Atomabstände von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$ und Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 1.03$ sind sehr ähnlich zueinander und entsprechen auch in etwa den Werten für ϵ -MnH_{0.86}. Die Proben Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 1.03$ und Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$ reihen sich damit hinsichtlich der Abhängigkeit der Schwingungsenergie vom Metall – Wasserstoff – Atomabstand in die Monohydride der 3d-Übergangsmetalle Ni – Fe – Mn – Cr ein.

Abbildung 5.2.9 zeigt die Spektren der hydrierten Proben von Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni10 in einer weiteren Übersicht. Zum Vergleich der Profile sind in der Abbildung 5.2.9 auch Messdaten von γ -MnH_{0.41} angeführt, welche am Spektrometer IN1-BeF ermittelt wurden. Die für γ -MnH_{0.41} ermittelte Profilform eines relativ scharfen Peaks mit einem breiten Ausläufer auf der höherenergetischen Seite ist charakteristisch für optische Grundschwingungen von Wasserstoff auf Oktaederlücken bei $H/Me = 0.4 - 1.2$; ähnliche Profile wurden auch für PdH_{0.99}, ϵ -MnH_{0.86}, ϵ' -FeH₁, ϵ -CrH₁, MoH_{1.2} und NiH_{1.05} gefunden. Der Peak lässt sich durch die Anregung transversal optischer Schwingungsmoden mit vergleichsweise geringer Dispersion beschreiben. Der Ausläufer entspricht der Anregung longitudinal optischer Moden mit stärkerer Dispersion. Weiterhin befinden sich in diesem Energiebereich Beiträge der Multiphononstreuung, insbesondere die gleichzeitige Anregung transversal optischer Moden und Bandmoden.

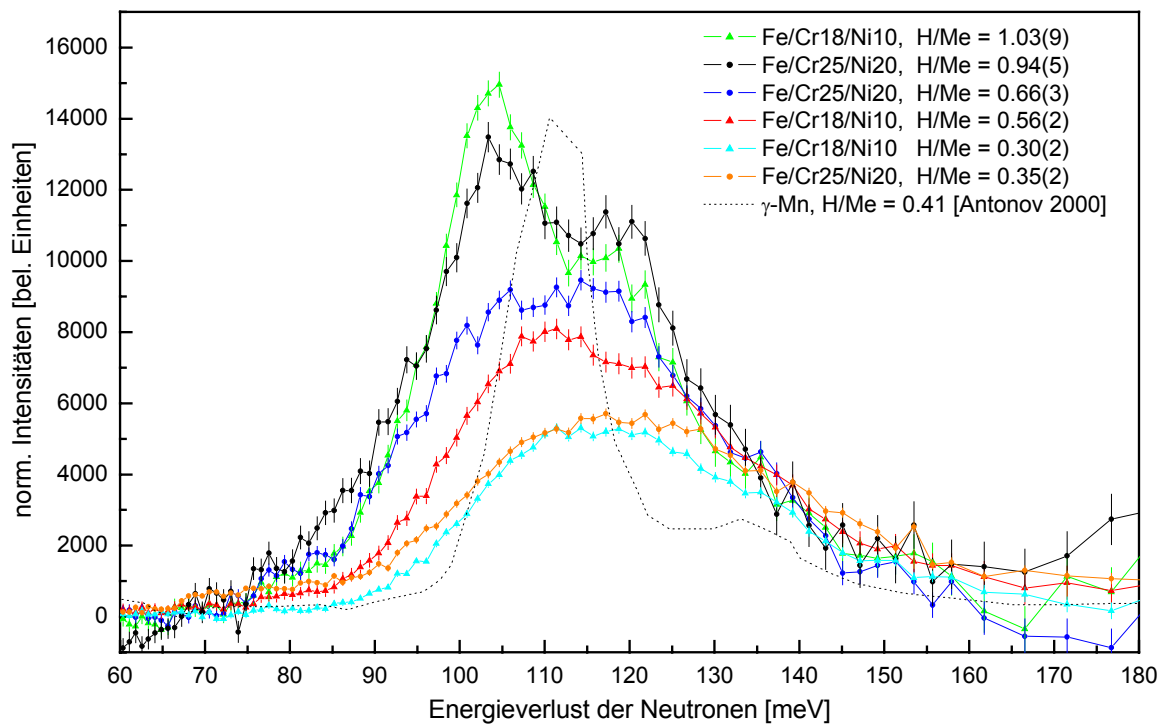


Abbildung 5.2.9: Optischer Bereich der Neutronenspektren der hydrierten Proben von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20, ermittelt am Spektrometer FANS. Die Intensitäten sind auf die Wasserstoffgehalte normiert. Zum Vergleich der Profilform sind Messdaten von $\gamma\text{-MnH}_{0,41}$, ermittelt am IN1 [Antonov 2000a], eingefügt. Die für $\gamma\text{-MnH}_{0,41}$ dargestellten Punkte geben nicht den kompletten Datensatz wieder.

Die Spektren von Fe/Cr25/Ni20- H_x und Fe/Cr18/Ni10- H_x weisen deutlich breitere Peaks und andere Profilformen auf als die o.g. Hydride reiner Metalle. Wie im Falle der Proben von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me \approx 0.003$ ist die starke Verbreiterung wohl hauptsächlich auf die Variation der Energie mit verschiedenen Kombinationen von Metallatomen um Wasserstoffatome verbunden. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen muss auch der Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen auf Breite und Profilform der Peaks beachtet werden. Das Spektrum von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$ zeigt im Gegensatz zu den Proben mit geringeren Wasserstoffgehalten eine Aufspaltung im Bereich der optischen Grundschiwingung, obwohl die Probe einphasig kubisch-flächenzentriert ist und somit alle Wasserstoffatome auf äquivalenten Positionen mit kubischer Punktsymmetrie liegen. Die Aufspaltung kann demzufolge nur durch Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen erklärt werden. Die beiden Maxima entsprechen damit der Anregung von transversalen bzw. longitudinalen Wellen. Bei „mittleren“ Wasserstoffgehalten ($H/Me = 0.3 - 0.7$) ist keine Aufspaltung der Peaks zu erkennen. Die breiten und asymmetrischen Peaks sind in ihrem Profil den Peaks bei Wasserstoffgehalten von $H/Me \approx 0.003$ ähnlich. Bei Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 1.03$ ist das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Maxima höher als im Falle von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$. Dieser Unterschied kann mit dem Einfluss

der Legierungszusammensetzung auf die vorliegenden Metall – Wasserstoff – Wechselwirkungen zusammenhängen, da die Spektren jeweils aus Überlagerungen der Zustandsdichten bzgl. verschiedener Atomanordnungen um Wasserstoffatome zustande kommen. Bei der Betrachtung der Profile ist allerdings weiterhin zu beachten, dass die Proben von Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 0.56$ und $H/Me = 1.03$ auch Anteile der hexagonalen ϵ -Martensitphase besitzen. Die Schwingungsenergien von Wasserstoff in der hexagonalen bzw. kubischen Phase sollten aufgrund der ähnlichen Atomabstände vergleichbar sein, so dass sich die Schwingungsbanden sehr stark überlagern sollten.

Die Messungen am Spektrometer TOSCA ermöglichten die Untersuchung eines weiten Energiebereichs (bis 500 meV) und damit die Bestimmung höherer Schwingungsübergänge zusätzlich zur Grundschiwingung. Die Proben Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 0.30$ und Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.35$ wurden in einem Vanadiumbehälter gemessen, da am TOSCA simultan zu den Schwingungsspektren auch Pulverdiffraktogramme aufgenommen wurden. Aufgrund der schlechten Signal/Untergrund-Verhältnisse lieferten die Diffraktogramme allerdings keine nennenswerten neuen Ergebnisse. Zur Bestimmung des Untergrundes in den Spektren der hydrierten Proben wurden auch Messungen einer unbeladenen Stahlprobe der gleichen Masse (600 mg) im selben Vanadiumbehälter durchgeführt. Die Proben wurden bei 80 K sowie 20 K untersucht. Die Messungen bei 20 K dienten in erster Hinsicht dazu, Veränderungen von Intensitätsmaxima im Bereich um etwa 15 meV zu untersuchen, welche auf H_2 -Schwingungsmoden durch Gaseinschlüsse zurückzuführen sein könnten. Die betreffenden Intensitätsmaxima stellten sich allerdings als Artefakte heraus, welche wahrscheinlich durch elastische Mehrfachstreuungsprozesse zustande kamen.

In Abbildung 5.2.10 sind Neutronenspektren von Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 0.30$ und Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.35$ dargestellt, die am Spektrometer TOSCA aufgenommen wurden. Auch hier sind zum Vergleich der Profile Messdaten von γ -MnH_{0.41} (IN1-BeF [Antonov 2000a]) angegeben. Es ist jeweils die Streufunktion $S(Q, \omega)$ nach Abzug der Untergrundmessung dargestellt. Zum Vergleich mit der Messung von γ -MnH_{0.41} wurden die Intensitäten skaliert.

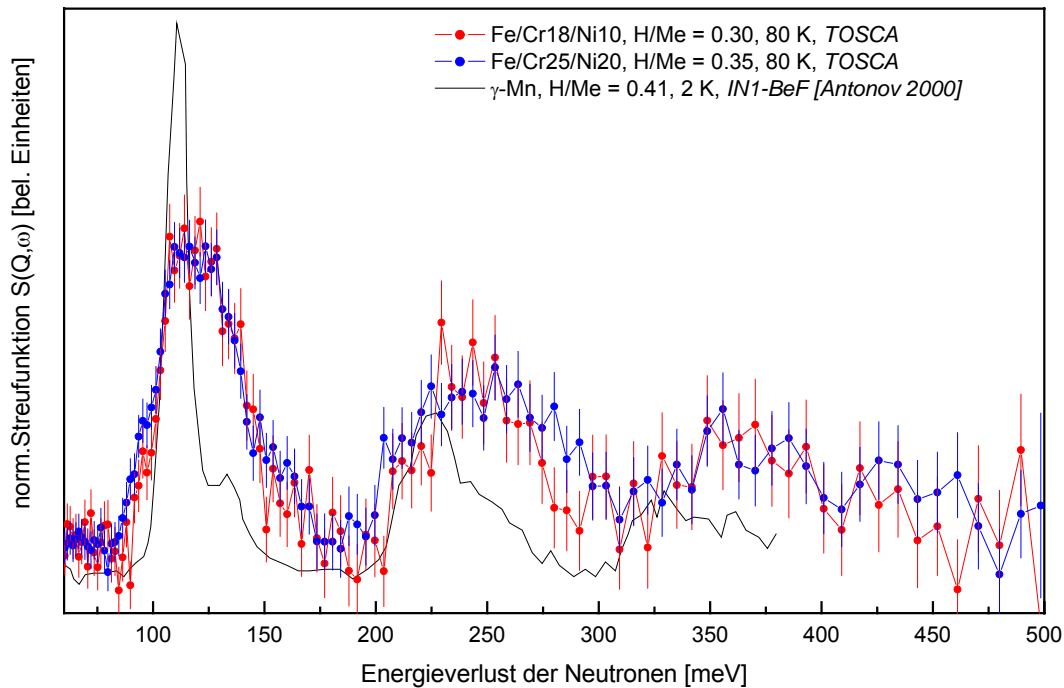


Abbildung 5.2.10: Optischer Bereich der Neutronenspektren von Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 0.30$ und Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.35$, gemessen am Spektrometer TOSCA. Zum Vergleich sind auch Daten von γ -Mn $H_{0.41}$, gemessen am IN1-BeF, angegeben.

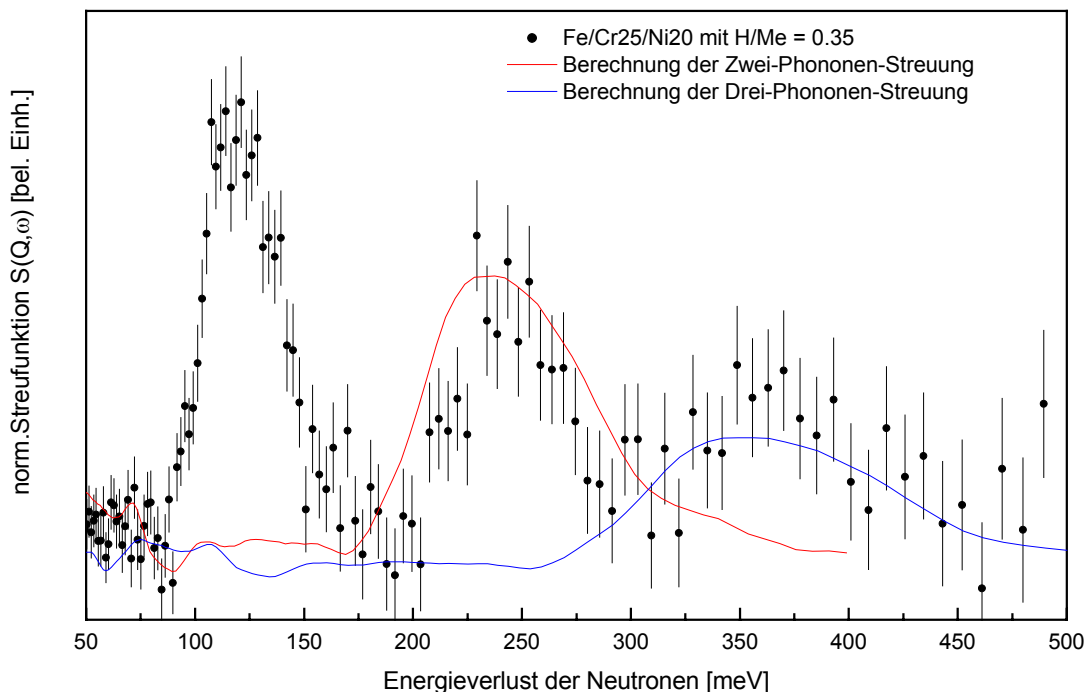


Abbildung 5.2.11: Optischer Bereich des Neutronenspektren von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.35$, gemessen am Spektrometer TOSCA. Die Kurven zeigen Berechnungen für Zwei-Phononen- bzw. Drei-Phononen-Streuprozesse unter harmonischer Näherung.

Die am Spektrometer TOSCA durchgeführten Messungen zeigen bei Probenmassen von nur jeweils 600 mg vergleichsweise schlechte Zählstatistiken. Im optischen Bereich sind jeweils drei Intensitätsmaxima zu erkennen, welche mit der Erzeugung von einem, zwei bzw. drei optischen Phononen erklärt werden können. In den Bereichen der höherenergetischen Flanken der Intensitätsmaxima sollten darüber hinaus auch Beiträge durch die gleichzeitige Erzeugung von optischen Phononen und Phononen der Bandmoden vorliegen. Die Proben Fe/Cr18/Ni10 mit H/Me = 0.30 und Fe/Cr25/Ni20 mit H/Me = 0.35 weisen sehr ähnliche Spektren auf. Die bei 20 K ermittelten Daten waren nahezu identisch zu den Ergebnissen von 80 K.

Die Analyse von Multiphononenprozessen optischer Phononen gibt Informationen zur Anharmonizität des Potentials. Aufgrund der schlechten Zählstatistiken wurde lediglich ein sehr einfacher Ansatz zur Beschreibung der Daten herangezogen: unter der Annahme, dass die Schwingungen harmonisch sind, wurden aus den Messdaten des ersten Intensitätsmaximums (Grundschiwingung) die Maxima höherer Schwingungsübergänge berechnet. Für die Annahme eines isotropen harmonischen Potentials als Modell lokalisierter Wasserstoffschwingungen lässt sich die Streufunktion wie folgt beschreiben (z.B. [Lovesey 1984]):

$$S(\mathbf{Q}, \varpi) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar Q^2}{2m\varpi_0}\right) \frac{1}{n!} \left(\frac{\hbar Q^2}{2m\varpi_0}\right)^n \delta(\hbar\varpi - n\hbar\omega_0) \quad (5.2.6)$$

wobei n der Zahl der erzeugten optischen Phononen mit der jeweiligen Energie $\hbar\varpi_0$ entspricht. Mit Hilfe von (5.2.6) lassen sich die relativen Streuintensitäten für die Erzeugung von n Phononen berechnen. Für $\hbar\varpi_0 = 120$ meV und $|\mathbf{Q}| = 90$ nm⁻¹ erhält man relative Intensitäten von 1 : 0.70 : 0.33 für die Erzeugung von einem, zwei bzw. drei Phononen. Diese Verhältnisse wurden benutzt, um die Intensitätsmaxima der Multiphononprozesse aus den Messdaten der Grundschiwingung zu berechnen. Abbildung 5.2.11 zeigt, dass sich zumindest die Lagen der Maxima gut mit der harmonischen Näherung beschreiben lassen. Die Abweichungen in den Profilen hängen natürlich damit zusammen, dass nur eine grobe Näherung zur Berechnung der Intensitäten verwendet wurde. Darüber hinaus hängt der Streuvektor \mathbf{Q} , welcher in zweiter Potenz in die Streufunktion eingeht, beim Spektrometer TOSCA stark vom Energieübertrag ab. Mit dem Modell des isotropen harmonischen Oszillators konnten allerdings auch die Intensitätsmaxima von ε' -FeH₁ sowohl hinsichtlich ihrer Lagen als auch ihrer relativen Intensitäten recht gut beschrieben werden [Cornell 1997].

5.2.4 Modellrechnungen zur Beschreibung der optischen Moden

Spektren von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit niedrigen Wasserstoffgehalten

Zur Prüfung der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Erklärung der Verbreiterung der Schwingungsbanden aufgrund der Variation der Schwingungsenergien mit verschiedenen Konfigurationen von Metallatomen wurden Simulationsrechnungen der Phononenzustandsdichten durchgeführt. Dazu wurden zunächst alle Möglichkeiten der Anordnung von sechs Metallatomen der vier Atomsorten Fe, Cr, Ni, Mn um ein Wasserstoffatom sowie deren Wahrscheinlichkeiten unter Berücksichtigung der gegebenen Legierungszusammensetzung berechnet. Zur Abschätzung der Schwingungsenergie von Wasserstoff bei einer bestimmten Nachbarschaft an Metallatomen wurden die Ergebnisse von ϵ' -FeH₁ [Cornell 1997], NiH_{1.05} [Kolesnikov 1991, Dorner 1989], ϵ -CrH₁ [Dorner 1989], ϵ -MnH_{0.86} [Kolesnikov 1991] sowie γ -MnH_{0.41} [Antonov 2000a] herangezogen. Es wurde angenommen, dass sich die Schwingungsenergien als Funktion des Metall – Wasserstoff – Atomabstandes in den Metallen Fe, Cr, Ni und Mn mit der gleichen Abhängigkeit beschreiben lassen wie in den Stählen Fe/Cr18/Ni16/Mn10, Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20. Mit dieser Relation wurden die Schwingungsenergien von Wasserstoff in den Metallen Fe, Cr, Ni und Mn für den Atomabstand von 1.7955 Å berechnet. Die Schwingungsenergie für eine bestimmte Konfiguration von sechs Metallatomen um ein Wasserstoffatom wurde dann durch Linearkombination der für die einzelnen Metalle erhaltenen Energien berechnet. Zur Bestimmung der Zustandsdichte der optischen Phononen wurden die Schwingungsenergien der acht wahrscheinlichsten Konfigurationen herangezogen. Für die jeweiligen Schwingungsmoden wurden Gaußprofile mit einer Breite FWHM = 5 meV (entsprechend der instrumentellen Verbreiterung am IN1 bei 130 meV) angenommen. Die Zustandsdichte ergab sich aus der Überlappung dieser Gaußkurven, wobei die relativen Intensitäten entsprechend den Wahrscheinlichkeiten der Konfigurationen normiert wurden. Zusätzlich zu Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit H/Me = 0.0036 wurden auch Phononenzustandsdichten für H/Me = 0.0036 in Fe/Cr25/Ni20, Fe/Cr18/Ni10, Fe₅₀Ni₅₀, Fe₅₀Cr₅₀, Cr₅₀Ni₅₀ und γ -Fe berechnet. Die Legierungen wurden jeweils als statistische Mischkristalle betrachtet.

Zum Vergleich mit den Simulationsrechnungen musste aus den Messdaten von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit H/Me = 0.0036 zunächst die Phononenzustandsdichte berechnet werden. Mit Hilfe von (3.2. 23) wurde zunächst die inkohärente Streufunktion $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$ aus dem doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ berechnet, welcher direkt proportional zu den gemessenen Zählereignissen ist. Zur Berechnung der Phononenzustandsdichte $g(\omega)$ aus der Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ wurde (3.2. 24) herangezogen.

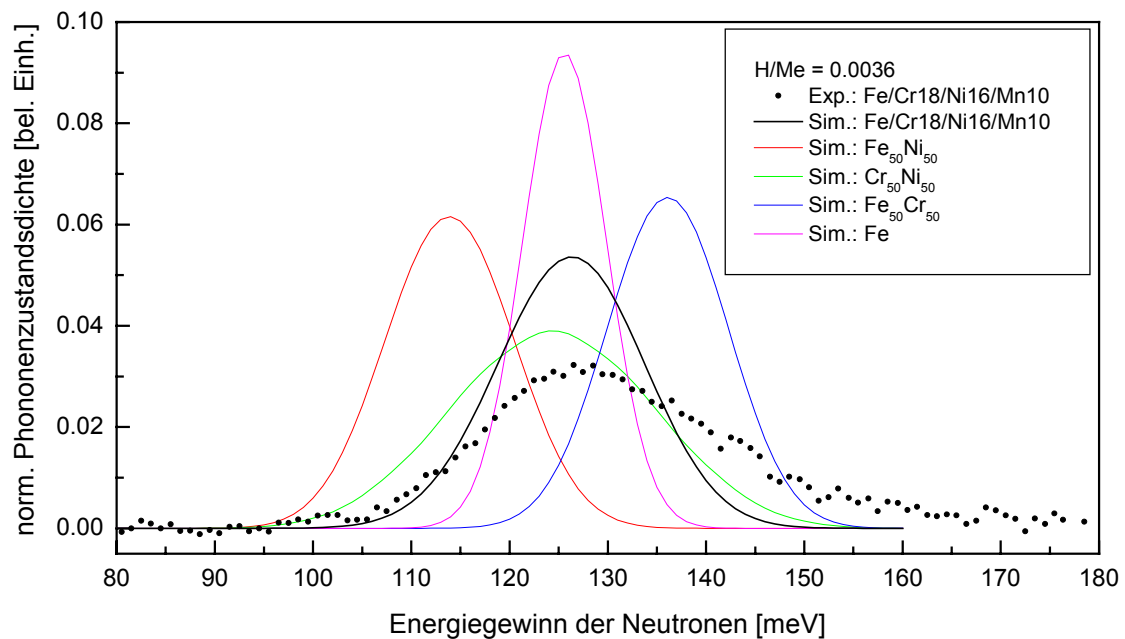


Abbildung 5.2.12: Experimentell ermittelte Phononenzustandsdichte von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit $H/Me = 0.0036$ nach Subtraktion des Beitrags der Multiphononstreuung und berechnete Phononenzustandsdichten von Fe/Cr18/Ni16/Mn10, Fe/Cr18/Ni10, Fe/Cr25/Ni20, $Cr_{50}Ni_{50}$ und $Fe_{50}Ni_{50}$, jeweils mit $H/Me = 0.0036$.

Abbildung 5.2.12 zeigt sehr ähnliche berechnete Phononenzustandsdichten für Wasserstoff in den Stahlsorten Fe/Cr18/Ni16/Mn10, Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20. Die Rechnungen belegen signifikante Verbreiterungen der Peaks in den Legierungen, wobei allerdings noch deutliche Diskrepanzen zu den experimentell ermittelten Phononenzustandsdichten vorliegen. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, dass die Simulationen lediglich den Einfluss der Legierungselemente auf Me-H – Kraftkonstanten berücksichtigten, jedoch keine weiteren Effekte, wie präferenzielle Einlagerung von Wasserstoff in die Nachbarschaft eines Metallatoms, Aufhebung der Entartung, Verzerrung des Koordinationsoktaeders oder die Variation von Me-H – Abständen je nach Konfiguration der Metallatome.

Spektren von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 mit hohen Wasserstoffgehalten

Bei der Beschreibung der Spektren von Proben mit hohen Wasserstoffgehalten müssen zusätzlich zu den im letzten Abschnitt erwähnten Einflüssen der Legierungselemente auch Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen in Betracht gezogen werden.

Um zu überprüfen, inwieweit die Profile durch die Dispersion der Phononen beschrieben werden können, wurden zunächst in einem einfachen Modell alle Einflüsse der Legierungselemente vernachlässigt, in dem die Proben als einfache Metallhydride „MeH“ mit stöchiometrischer Zusammensetzung (Steinsalzstruktur) betrachtet wurden. Die

Berechnungen der Phononendispersionen wurden von V. Rajevac im Rahmen seiner Dissertation auf der Basis von Born-von Karman Wechselwirkungen durchgeführt. Aus den ermittelten Phononendispersionszweigen wurden die Phononenzustandsdichten von V. Rajevac nach der Methode von [Gilat 1966] berechnet. Für „Me“ wurde jeweils die mittlere Atommasse von Fe/Cr18/Ni10 bzw. Fe/Cr25/Ni20 eingesetzt. Die Berechnungen wurden auf die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn Me-Me, Me-H und H-H beschränkt. Die entsprechenden Kraftkonstantenmatrizen sind in Tabelle 5.2.2 dargestellt.

Tabelle 5.2.2: Modellierung der Schwingungsspektren von Proben mit hohem Wasserstoffgehalt mit Born-von Karman Wechselwirkungen.

Wechselwirkung	Nächster Nachbar bei (Vektor)	Kraftkonstantenmatrix	Annahmen für die Parameter
Me – Me	$a/2 (1, 1, 0)$	$\begin{pmatrix} \alpha & \gamma & 0 \\ \gamma & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$	α, β, γ aus Phononendispersionsmessungen, Korrektur über Grüneisen-Param.
Me – H	$a/2 (1, 0, 0)$	$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$	$\beta = 0$ gesetzt, α als freier Parameter
H – H	$a/2 (1, 1, 0)$	$\begin{pmatrix} \alpha & \gamma & 0 \\ \gamma & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$	α, β, γ als freie Parameter

Die Kraftkonstanten der Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen wurden von den in Kapitel 5.5 ausführlicher beschriebenen Modellanpassungen an Phononendispersionsmessungen von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2 entnommen, wobei die Einflüsse der Gitteraufweitung durch den eingelagerten Wasserstoff mit Hilfe des Grüneisen-Parameters berechnet wurden (5.2. 1). Die auf diese Weise erhaltenen Kraftkonstanten-Parameter bzgl. der Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen wurden bei der Modellanpassung konstant gehalten.

Die freien Parameter wurden iterativ variiert, um eine möglichst gute Anpassung an die experimentell bestimmte Phononenzustandsdichte zu erhalten. Die Ergebnisse sind aus Abbildung 5.2.13 zu entnehmen. Die Aufspaltung in zwei Komponenten kann durch Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen bei resultierenden longitudinalen und transversalen optischen Gitterwellen beschrieben werden. Das einfache Modell kann aber nicht gleichzeitig die starke Verbreiterung der Schwingungsbanden erklären.

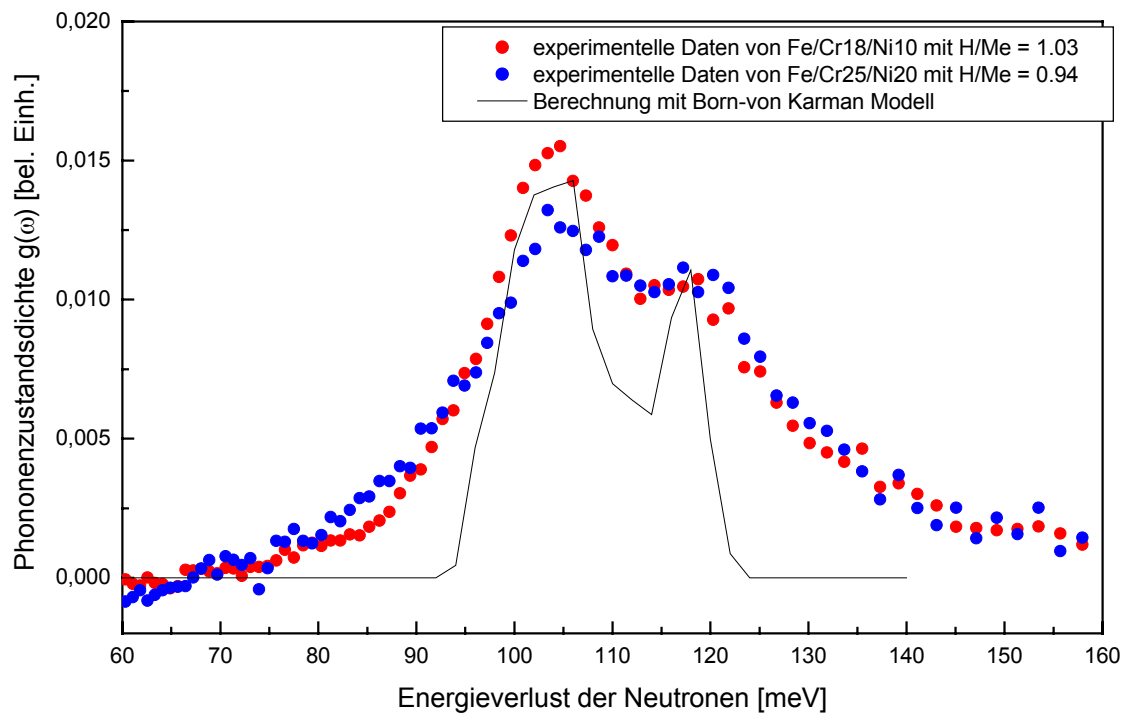


Abbildung 5.2.13: Berechnung der Phononenzustandsdichte basierend auf Born-von Karman – Wechselwirkungen bei Vernachlässigung von Legierungseinflüssen im Vergleich mit den experimentellen Daten von Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 1.03$ sowie Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$.

In weiteren Berechnungen von V. Rajevac wurde das Born-von Karman Modell mit dem Einfluss der Legierungselemente kombiniert. Dazu wurden ähnlich zur Berechnung der Zustandsdichten von Proben mit niedrigen Wasserstoffgehalten die Schwingungsenergien von Wasserstoff bei verschiedenen Nachbarschaften von Fe, Cr, Ni und Mn Atomen berechnet. Eine Interpolation der Schwingungsenergien auf kürzere Metall – Wasserstoff – Atomabstände war in diesem Falle nicht notwendig. Aus den Schwingungsenergien der acht häufigsten Atomkonfigurationen wurde jeweils der entsprechende Kraftkonstanten-Parameter α für die Me–H – Wechselwirkung berechnet. Die Parameter für die Me–Me sowie H–H – Wechselwirkungen wurden den vorherigen Anpassungen mit dem einfachen Born-von Karman Modell entnommen. Aus jeder der acht häufigsten Atomkonfigurationen wurden einzelne Phononenzustandsdichten berechnet, welche durch Superposition die Zustandsdichte von Wasserstoff in der Legierung Fe/Cr18/Ni10 bzw. Fe/Cr25/Ni20 ergaben. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.2.14 und 5.2.15 dargestellt. Die Profile der Schwingungsbanden lassen sich mit den Modellrechnungen recht gut beschreiben. Deutliche Abweichungen liegen auf der höherenergetischen Seite vor. Als Fehlerquellen kommen die Untergrundkorrektur und die Korrektur der Multiphononstreuung in Betracht.

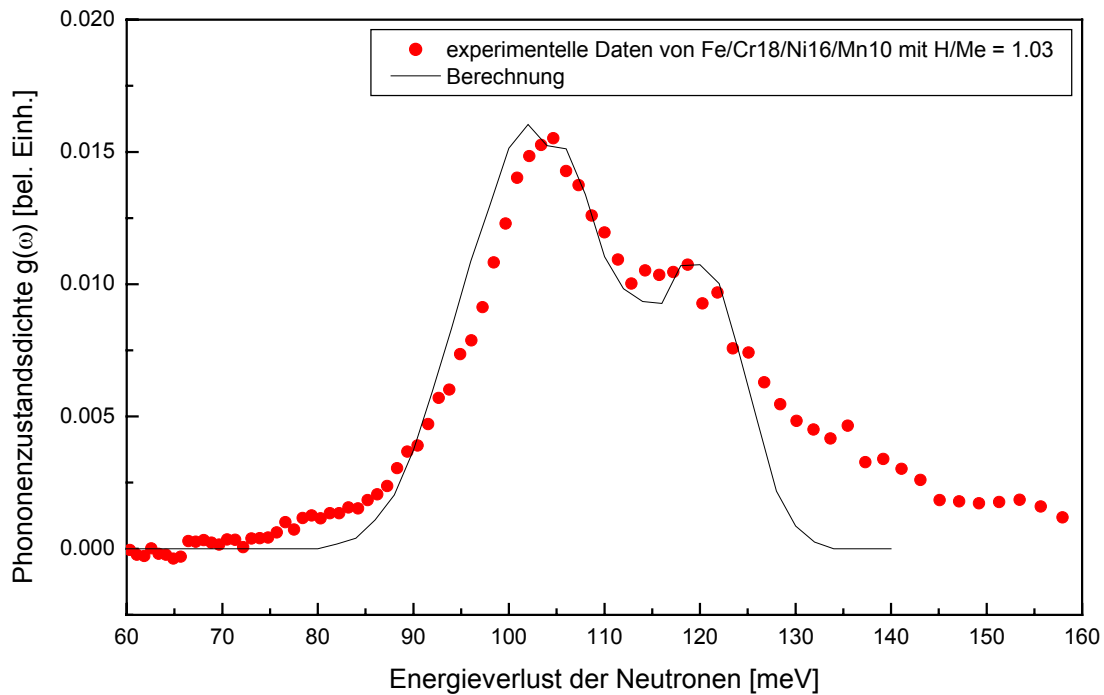


Abbildung 5.2.14: Berechnung der Phononenzustandsdichte basierend auf Born-von Karman – Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der Legierungseinflüsse im Vergleich mit den experimentellen Daten von Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 1.03$.

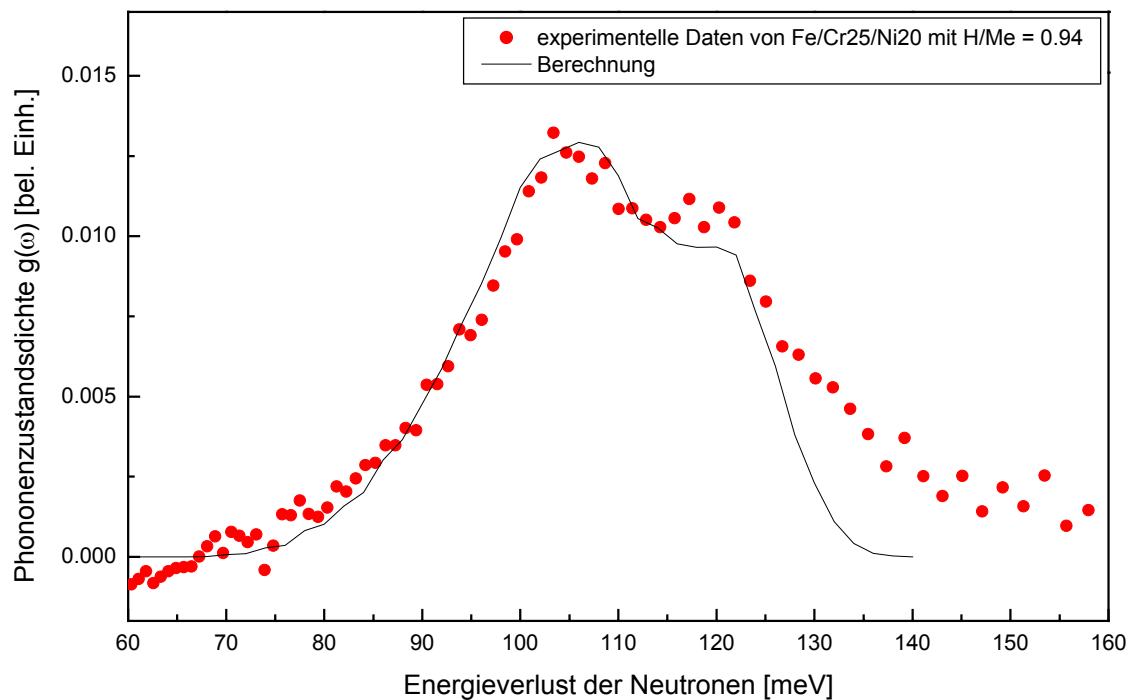


Abbildung 5.2.15: Berechnung der Phononenzustandsdichte basierend auf Born-von Karman – Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der Legierungseinflüsse im Vergleich mit den experimentellen Daten von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.94$.

5.2.5 Akustische Phononen und Bandmoden

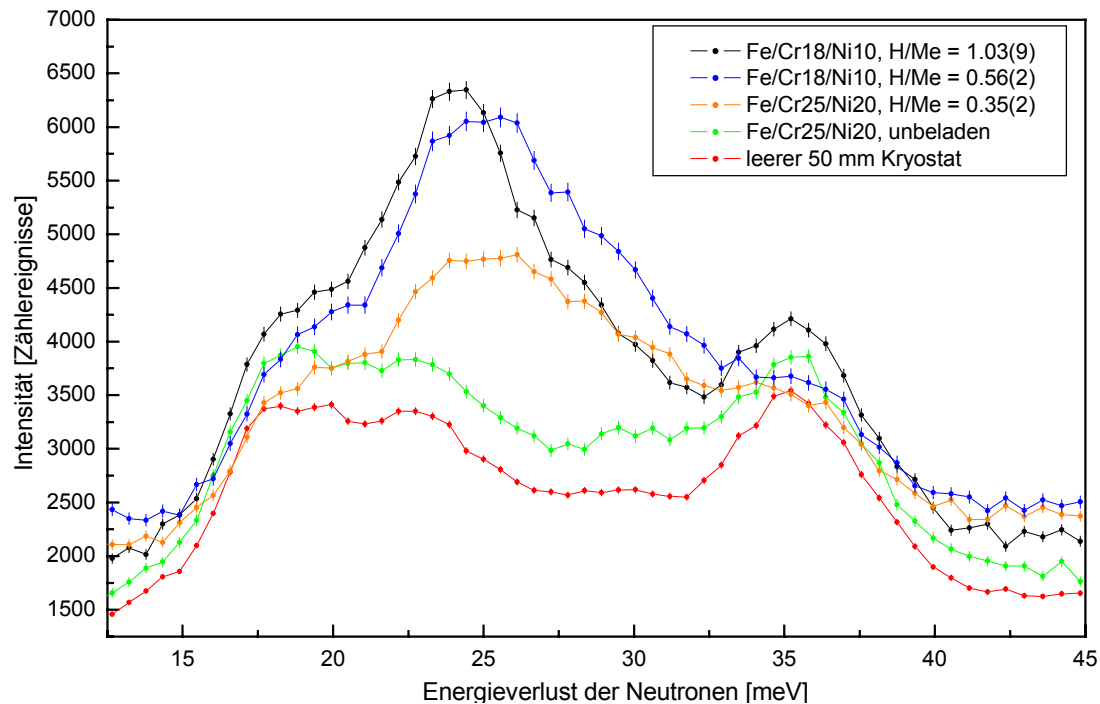


Abbildung 5.2.16: Akustische Bereiche der Neutronenspektren am Spektrometer FANS.

Abbildung 5.2.16 zeigt den akustischen Bereich einzelner Spektren von Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20, die am Spektrometer FANS aufgenommen wurden. Die Intensitätsmaxima der hydrierten Proben im Bereich um etwa 25 meV entsprechen allerdings höchstwahrscheinlich nicht der Anregung von Bandmoden, sondern der Anregung optischer Moden durch Beiträge höherer Ordnung: Vom Cu(220) - Monochromator werden bei einer selektierten Energie von z.B. 25 meV auch Neutronen der halben Wellenlänge, entsprechend der vierfachen Energie (100 meV), zur Probe gestreut, welche optische Phononen erzeugen können. Die Erhöhung der Streuintensitäten im akustischen Bereich durch die Anregung von Bandmoden ist zwar deutlich erkennbar, lässt sich aber aufgrund der Überlappung mit Streusignalen der Anregung optischer Moden nicht quantitativ auswerten. Die akustischen Moden lassen keine signifikante Frequenzverschiebung infolge der Wasserstoffbeladungen erkennen.

Für den Einfluss von Wasserstoff auf die akustischen Phononen sind im wesentlichen zwei Faktoren entscheidend: die Aufweitung des Gitters infolge der Wasserstoffeinlagerung sowie der Einfluss von Wasserstoff auf die elektronischen Zustände. Der Einfluss der Gitteraufweitung kann mit Hilfe des Grüneisen-Parameters abgeschätzt werden:

$$\frac{\partial \varpi(\mathbf{q})}{\partial V} = -\gamma(\mathbf{q}) \frac{\varpi(\mathbf{q})}{V} \quad (5.2.7)$$

Hierbei ist $\gamma(\mathbf{q})$ der Grüneisen-Parameter für Phononen der Mode \mathbf{q} . Zur Abschätzung dieses Effekts wurde der von [Ledbetter 1985a] für Fe/Cr18/Ni10 angegebene Wert von $\gamma = 1.98$ verwendet. Für beide Stähle erhält man nach (5.2. 7) eine sehr deutliche Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen an den Grenzen der ersten Brillouin Zone in [100]-Richtung von etwa 11 meV. [Rowe 1974] hat durch Messung der Phononendispersion an PdD_{0.63} Einkristallen Erniedrigungen der Schwingungsenergien in dieser Größenordnung beobachtet. In Falle von PdD_{0.63} waren die gemessenen Erweichungen der Schwingungsmoden noch deutlich niedriger als es durch den reinen Effekt der Gitteraufweitung berechnet wurde [Magerl 1976]. Aus Abbildung 5.2.16 ist ein solcher Effekt für die Stähle Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 nicht abzuleiten. Ob die Erweichung der Schwingungsmoden durch die Gitteraufweitung durch mögliche elektronische Effekte teilweise kompensiert wird, kann aus den vorliegenden Daten nicht entschieden werden.

Die am Spektrometer TOSCA aufgenommenen Spektren konnten aufgrund der niedrigen Intensitäten nicht zur Auswertung des Einflusses von Wasserstoff auf die akustischen Bereiche ausgewertet werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Neutronenstreuungsmessungen waren allerdings auch auf die optischen Moden ausgelegt worden. Für detailliertere Untersuchungen der akustischen Bereiche wären Untersuchungen am Flugzeitspektrometer in direkter Geometrie bei hohem Fluss hilfreich.

5.3 Magnetische Eigenschaften wasserstoffbeladener Stähle Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20

Die bei 3.0 und 7.0 GPa hydrierten Proben beider Stahlsorten zeigten ein ferromagnetisches Verhalten. Dies kam darin zum Ausdruck, dass diese Proben während der Präparation im Flüssigstickstoffbad an Stahlwerkzeugen haften blieben. Die bei niedrigeren Beladungsdrücken hydrierten Proben zeigten dagegen wie die unbehandelten Proben paramagnetisches Verhalten. Zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens wurden Magnetisierungsmessungen mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers der Firma Quantum Design an der Probe von Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.66$ durchgeführt.

Abbildung 5.3.1 zeigt Ergebnisse zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung bei 0.1 Tesla. Die gezeigten Werte wurden anhand vollständiger Hystereseschleifen durch Extrapolation des Hochfeldverhaltens auf 0 Tesla bestimmt. Es ergab sich ein ziemlich ungewöhnlicher linearer Zusammenhang über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 10 bis 200 K. Die Messpunkte wurden durch eine Gerade mit der Steigung $-0.001 \mu_B/K$ angepasst.

Die Temperaturabhängigkeiten der Magnetisierung und ihres Kehrwertes sind in Abbildung 5.3.2 dargestellt. Die Auftragung der inversen Magnetisierung zeigt keinen deutlichen Übergangspunkt zwischen paramagnetischem und ferromagnetischem Bereich, sondern ein bemerkenswertes monotonen Verhalten. Zur Auswertung der Daten im paramagnetischen Bereich wurden die Messpunkte zwischen 236 und 280 K durch eine Curie-Weiss-Gerade angepasst. Aus der Steigung der Curie-Weiss-Geraden wurde ein paramagnetisches Moment von $2.5 \mu_B$ ermittelt. Der Schnitt mit der Temperaturachse ergab eine Weiss-Temperatur im Bereich zwischen 170 und 175 K.

Die Werte der geordneten magnetischen Momente pro Eisenatom sind so gering (Abbildung 5.3.1), dass die ferromagnetischen Streubeiträge zu den Bragg-Reflexen gegenüber den Intensitäten der Kernstreuung vernachlässigt werden können. Sie wurden daher auch nicht in den Auswertungen der Neutronendiffraktogramme berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Neutronendiffraktometrie schließen die Bildung der ferromagnetischen α -Martensitphase als mögliche Ursache des Ferromagnetismus aus. Die Existenz von α -Martensit kann zwar nicht für Fe/Cr18/Ni10 mit $H/Me = 1.03$ ausgeschlossen werden, jedoch bei allen anderen Proben. Der durch die Wasserstoffbeladungen induzierte Magnetismus in beiden Stahlsorten könnte mit der Gitteraufweitung zusammenhängen. Es ist denkbar, dass in den Proben mit hohen Wasserstoffgehalten ein kritischer Fe-Fe-Atomabstand überschritten worden ist, der zur ferromagnetischen Kopplung führt. So ist bekannt, dass die

magnetischen Eigenschaften hartmagnetischer Materialien vom Typ R_2T_{17} (R = Element der Seltenen Erden; T = Fe, Co) systematisch durch Wasserstoffbeladungen modifiziert werden können, was auf die Variation der Fe-Fe-Atomabstände zurückzuführen ist [Fruchart 1997]. In Legierungen vom Typ R_2T_{17} wurden z.B. Erhöhungen der Curie-Temperatur um 150 bis 200 K durch wasserstoff-induzierte Gitteraufweitungen erzielt.

Der Einfluss von Wasserstoff auf die magnetischen Eigenschaften des Stahls Fe/Cr25/Ni20 wurde auch von [Shanina 1996] mittels ferromagnetischer Resonanz untersucht. In dieser Arbeit wird der wasserstoff-induzierte Magnetismus allerdings nicht auf die Erhöhung der Fe-Fe-Atomabstände zurückgeführt, sondern durch die Bildung von Bereichen erhöhter Spinpolarisation um die Wasserstoffatome erklärt.

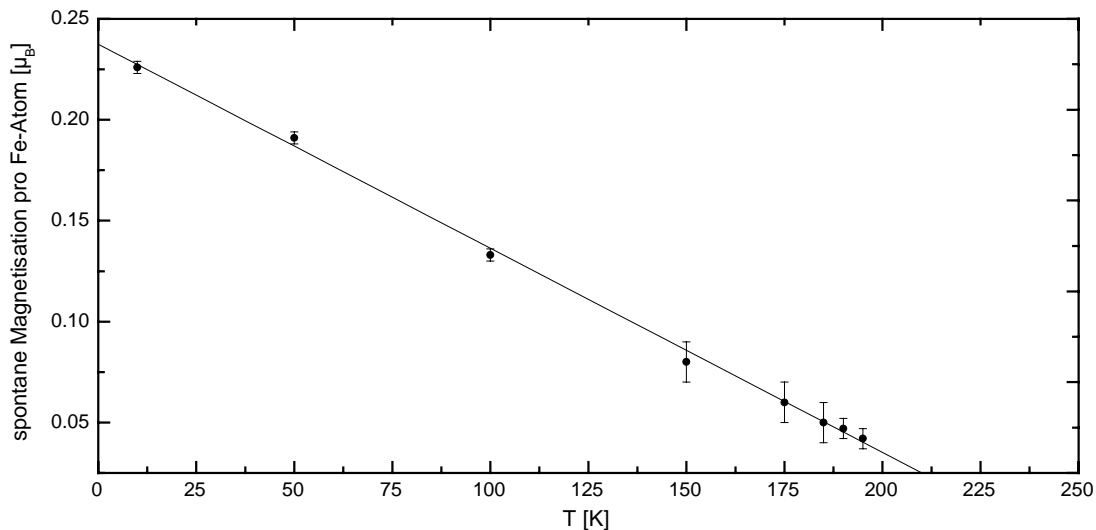


Abbildung 5.3.1 Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.66$, ermittelt bei 0.1 Tesla.

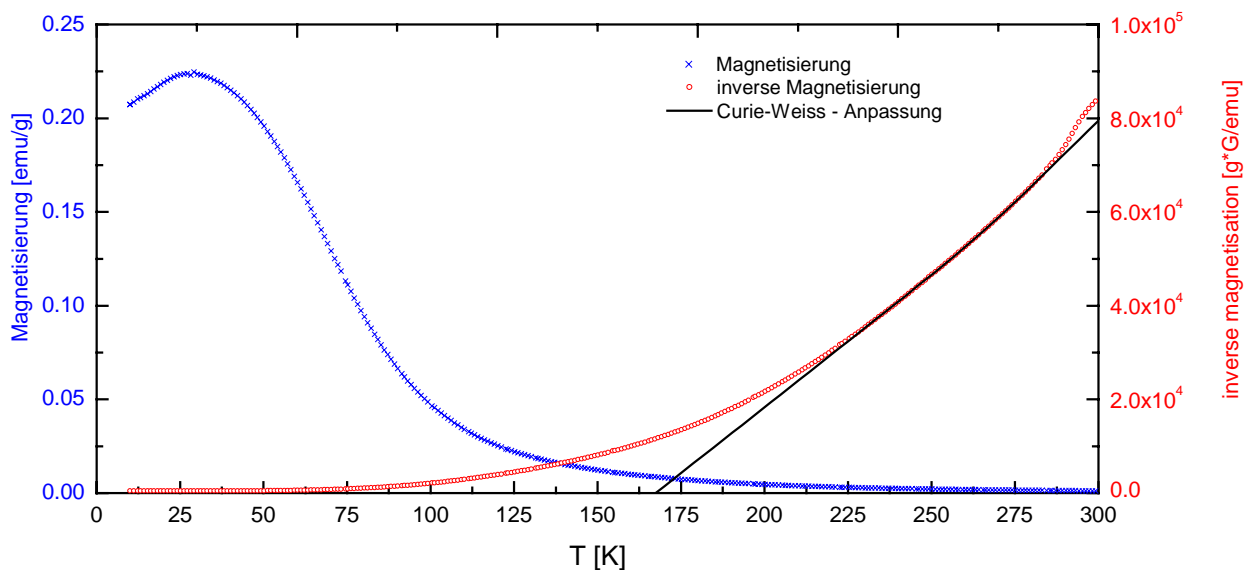


Abbildung 5.3.2 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und der inversen Magnetisierung in Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.66$, ermittelt bei 0.1 Tesla.

5.4 Diskussion: Struktur und Gitterdynamik wasserstoffbeladener austenitischer Edelstähle

5.4.1 Ergebnisse elastischer und inelastischer Neutronenstreuung

In diesem Abschnitt sollen komplementäre bzw. übereinstimmende Ergebnisse von Neutronenbeugung und Neutronenspektroskopie aus den vorigen Kapiteln zusammengefasst und diskutiert werden.

- (1) Die Auswertung der Neutronenpulverdiffraktogramme mittels Rietveld-Verfeinerung hat gezeigt, dass Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome ausschließlich die Oktaederlücken des Austenitgitters besetzen und eine partielle Besetzung der Tetraederlücken ausgeschlossen werden kann. Die Schwingungsenergien der optischen Moden bestätigen ebenfalls die Einlagerung von Wasserstoff in die Oktaederlücken. Die Besetzung der Oktaederlücken entspricht der empirischen Regel für Übergangsmetalle der Gruppen VIb bis VIIIb, die sich aus den Atomradien sowie den Elektronegativitäten der Elemente erklären lässt.
- (2) Die Ergebnisse der Diffraktometrie zeigen in beiden Stählen eine kontinuierliche Gitteraufweitung mit zunehmendem Wasserstoffgehalt ohne Anzeichen für eine Entmischung. Entsprechend der zunehmenden Me-H – Atomabstände nehmen mit steigenden Wasserstoffgehalten die Schwingungsenergien ab. Die kontinuierliche Verschiebung in den Wasserstoff-Schwingungsenergien weist darauf hin, dass bei den Proben mit niedrigen oder mittleren Wasserstoffgehalten keine ausgeprägte Cluster- oder Hydridbildung vorliegt. Andernfalls sollten in den betreffenden Spektren zusätzliche Signale im Bereich der Schwingungsenergien der vollständig hydrierten Proben auftreten.
- (3) Mittels elastischer und inelastischer Neutronenstreuung wurden zunächst unabhängig voneinander die Debye-Waller-Faktoren der Wasserstoffatome abgeleitet. Wegen der starken Korrelation zwischen den Debye-Waller-Faktoren und den Wasserstoff-Besetzungsgraden in den Rietveld-Verfeinerungen – und den damit verbundenen hohen Unsicherheiten beider Werte – wurden die mittels Neutronenspektroskopie ermittelten Debye-Waller-Faktoren zur Auswertung der Diffraktogramme verwendet.

5.4.2 Wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen und Wasserstoffversprödung

In Kapitel 5.1.3 wurden auf die Bedeutung von Spannungen für die Triebkraft von Martensitumwandlungen bei der Wasserstoffbeladung sowie beim Ausgasen von Wasserstoff hingewiesen. In diesem Abschnitt soll auf die Rolle von Phasenumwandlungen im Kontext der Wasserstoffversprödung eingegangen werden.

Im Stahl Fe/Cr25/Ni20 wurden keine Phasenumwandlungen über den gesamten Konzentrationsbereich bis $H/Me = 1$ beobachtet. Die These, hohe lokale Wasserstoffkonzentrationen könnten zur Bildung versprödender Phasen führen, wurde damit nicht bestätigt. Der Phasenumwandlungsmechanismus der Wasserstoffversprödung erscheint auch für Fe/Cr18/Ni10 unwahrscheinlich, da zum einen ϵ -Martensit auch ohne Wasserstoff durch hohe lokale Spannungen gebildet werden konnte und zum anderen Hochdruckbelastungen bei vergleichbaren Wasserstoffgehalten niedrigere Anteile an ϵ -Martensit bewirkten als es allgemein bei elektrolytischen Beladungen der Fall ist. Außerdem gab es keine Indizien für Hydrid-Ausscheidungen.

In den letzten Jahren hat in der Diskussion der Wasserstoffversprödung in Stählen eine merkliche Bevorzugung des Dekohäsionsmechanismus und der lokalisierten Plastizität (HELP-Mechanismus) herausgebildet, wie sich unter anderem an den Beiträgen der Konferenz „Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions“ (September 2002) gezeigt hat. Dagegen gibt es zunehmende Belege zur Bildung von Hydriden in Korngrenzen von Nickel und Nickel-Basis-Legierungen [Archakov 2002].

5.5. Gitterdynamik der Stähle Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2

5.5.1 Bestimmung der Phononendispersion

Alle Messungen zur Bestimmung der Phononendispersionszweige wurden am Dreiachsenspektrometer UNIDAS am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Im Falle von Fe/Cr18/Ni12/Mo2 wurde ein Einkristall mit den Abmessungen $15 \times 15 \times 25 \text{ mm}^3$ untersucht. Zur Prüfung der Kristallqualität sowie zur Orientierung des Kristalls wurden zunächst elastische Neutronenstreuungsmessungen durchgeführt, aus welchen eine Mosaizität von $40'$ sowie eine Gitterkonstante von 3.593 \AA ermittelt wurden. Für den Einkristall von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 mit den Abmessungen $8 \times 8 \times 40 \text{ mm}^3$ wurde eine Mosaizität von $30'$ und eine Gitterkonstante von 3.593 \AA bestimmt. Die Phononendispersionen beider Stähle wurden jeweils bei Zimmertemperatur ohne Probenumgebungen gemessen. Alle $\omega(\mathbf{q})$ -Messpunkte der Phononendispersionszweige wurden im konstant- \mathbf{Q} -Modus bei einer konstanten Energie der auf die Probe treffenden Neutronen von 14.74 meV aufgenommen. Nahezu alle Messpunkte wurden unter Energiegewinn des Neutrons aufgenommen (entsprechend der Vernichtung von Phononen).

Es wurden jeweils die Dispersionszweige entlang der Hauptsymmetrierichtungen des kubischen Systems ausgemessen, d.h. mit \mathbf{q} -Vektoren der Gitterwellen in $[100]$, $[110]$ bzw. $[111]$ -Richtungen. Für beide Proben wurde zunächst der Kristall so orientiert, dass dessen $(\bar{1}10)$ -Vektor senkrecht zur Streuebene angeordnet war. In dieser Orientierung können, vom transversalen Zweig in $[110]$ mit $(\bar{1}10)$ -Polarisationsvektor abgesehen, alle sieben Dispersionszweige der drei Hauptsymmetrierichtungen des kubischen Systems gemessen werden. Zur Bestimmung der restlichen $\omega(\mathbf{q})$ -Messpunkte wurde der (001) -Vektor des Kristalls senkrecht zur Streuebene orientiert. In dieser Orientierung können die beiden Zweige mit \mathbf{q} in $[100]$ -Richtung gemessen werden, dazu der longitudinale Zweig in $[110]$ -Richtung und derjenige transversale Zweig in $[110]$ Richtung mit $(\bar{1}10)$ -Polarisationsvektor. Bei der Durchführung der konstant- \mathbf{Q} -Messungen wurden die Streuvektoren \mathbf{Q} so gewählt, das jeweilige Phonon $\omega(\mathbf{q}, \mathbf{e})$ mit möglichst hoher Intensität und Auflösung zu bestimmen. Dabei wurden z.B. Phononen mit gleichem Wellenvektor \mathbf{q} aber verschiedenem Polarisationsvektor \mathbf{e} in getrennten konstant- \mathbf{Q} -Messungen mit verschiedenen Streuvektoren \mathbf{Q} bestimmt, um jeweils ein maximales Skalarprodukt \mathbf{Qe} zu erhalten. Durch diese Vorgehensweise waren auch die Polarisierungen der ermittelten Phononen aufgrund des Skalarproduktes \mathbf{Qe} bekannt. Um mit möglichst guter Auflösung zu messen, wurden in den

Bereichen der Dispersionszweige mit kleinen q -Werten jeweils Testmessungen mit Streuvektor \mathbf{Q} in den (ersten) Brillouin Zonen um verschiedene hkl Gitterpunkte durchgeführt, um diejenige Brillouin Zone auszuwählen, innerhalb derer der jeweilige Dispersionszweig ausgemessen wurde. Bei verändertem Krümmungsverhalten entlang q - vor allem beim longitudinalen Zweig mit q in $[110]$ - Richtung, waren Wechsel der Brillouin Zonen notwendig, um den kompletten Dispersionszweig mit guter Auflösung zu messen.

Abbildung 5.5.1 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer konstant- \mathbf{Q} -Messung an der Probe Fe/Cr18/Ni16/Mn10. In diesem Falle wurde ein Phonon mit reduziertem Wellenvektor $\xi = 0.5$ ($\xi = qa/2\pi$) in der Kristallrichtung $[100]$ und der Polarisationsrichtung $[010]$ (transversale Schwingung) bei einem Streuvektor $\mathbf{Q} = (0.5, 2, 0)$ in der ersten Brillouin Zone um den Gitterpunkt 020 bestimmt. Weiterhin ist in Abbildung 5.5.1 die Anpassung einer Gaußkurve an die experimentellen Daten dargestellt, um die Energie $\hbar\omega$ des Phonons zu bestimmen. Die Profile der konstant- \mathbf{Q} -Messungen ließen sich generell sehr gut mit der Gaußfunktion beschreiben, welche daher zur Auswertung aller konstant- \mathbf{Q} -Messungen herangezogen wurde.

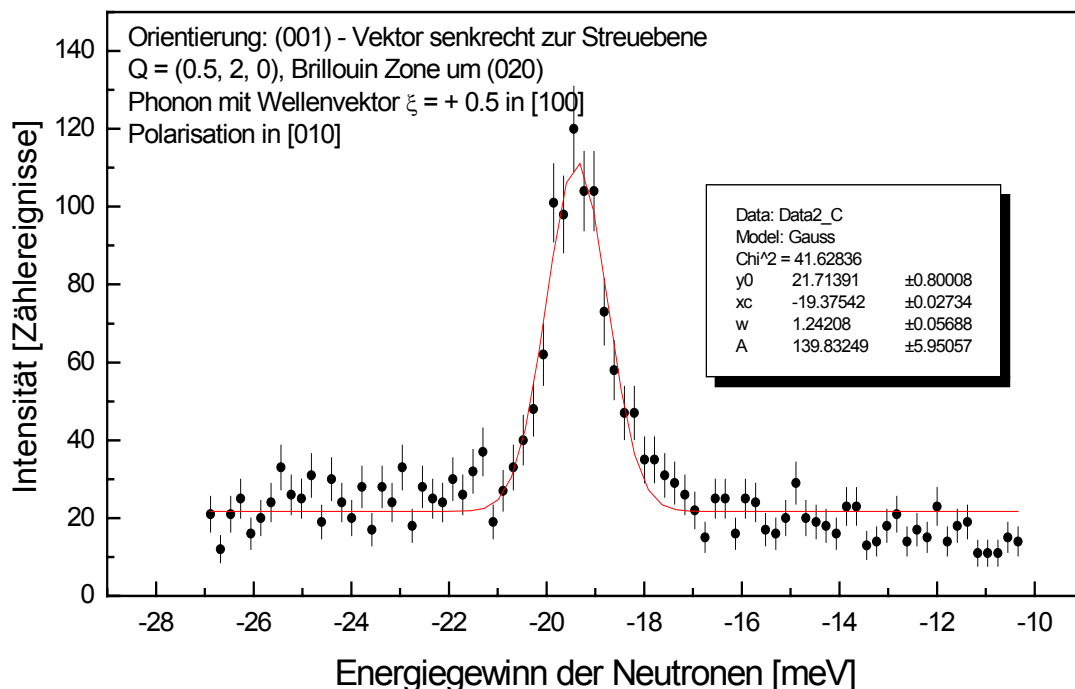


Abbildung 5.5.1: Beispiel einer konstant- \mathbf{Q} -Messung an Fe/Cr18/Ni16/Mn10.

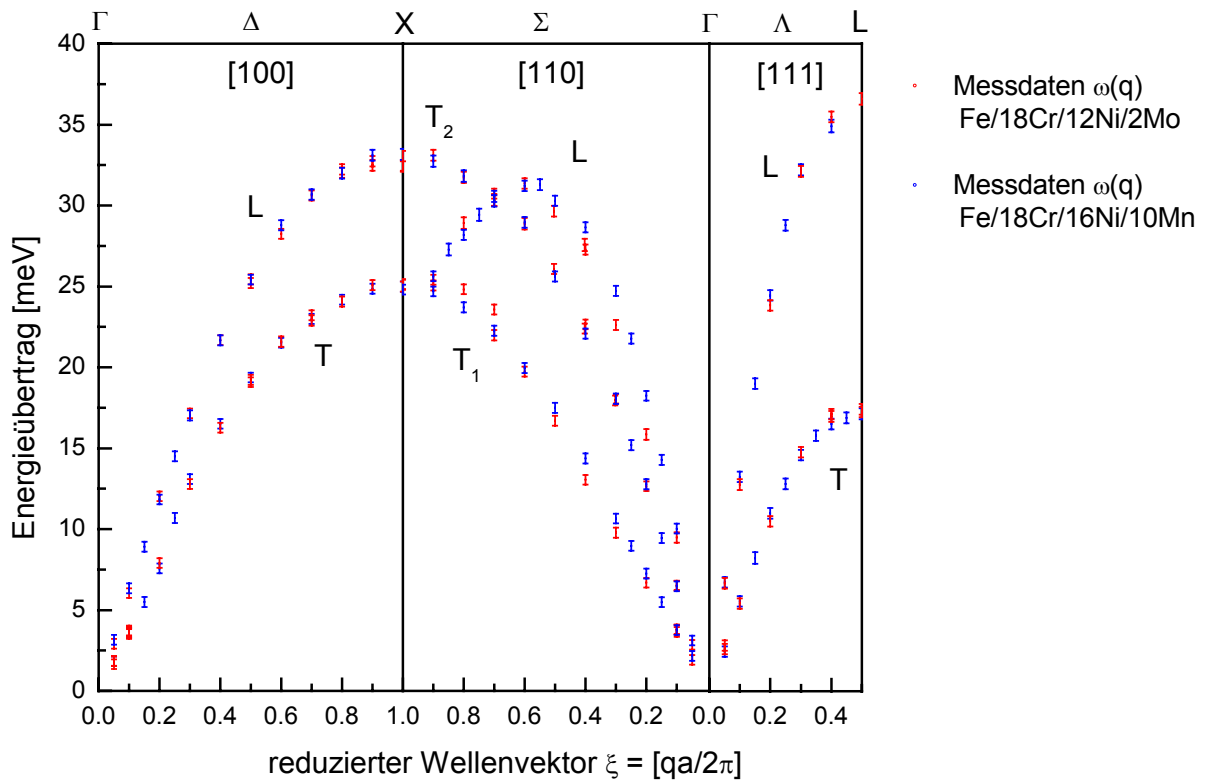


Abbildung 5.5.2: Gemessene Phononendispersionszweige der Stähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10.

Abbildung 5.5.2 veranschaulicht die aus den Auswertungen der konstant- \mathbf{Q} -Messungen ermittelten Phononendispersionszweige beider Stähle Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2. Für die in der Abbildung 5.5.2 angegebenen Fehlerbalken wurden folgende Beiträge berücksichtigt: die Ungenauigkeiten der einfallenden Neutronenenergie und der gestreuten Neutronenenergie sowie die Standardabweichung bei der Anpassung der konstant- \mathbf{Q} -Messungen mit Gaußfunktionen. Die so berechneten Fehlerbalken liegen im Bereich von etwa ± 0.3 meV. Für einige Messpunkte, speziell für Phononen \mathbf{q} in [110]-Richtung, wurden von Herrn Prof. Eckold die Messungenauigkeiten basierend auf der Auflösungsfunktion des Spektrometers und der Mosaizität des Kristalls berechnet. Hierbei ergaben sich Fehler im Bereich von ± 0.6 meV bis ± 1.5 meV. Es wäre allerdings zu aufwändig gewesen, im Nachhinein nach dieser Methode die Messungenauigkeiten aller $\omega(\mathbf{q}, \mathbf{e})$ -Werte zu bestimmen.

Wie aus Abbildung 5.5.2 ersichtlich, sind die Phononendispersionen beider Stähle ausgesprochen ähnlich zueinander. Die Unterschiede liegen in fast allen Messpunkten im Bereich der Messungenauigkeit, besonders, wenn man die Ergebnisse der Berechnungen mit Hilfe der Auflösungsfunktion berücksichtigt. Allerdings existieren Unterschiede im L-[110] Zweig, wobei Fe/18Cr/Ni12/Mo2 höhere Frequenzen aufweist als Fe/Cr18/Ni16/Mn10. Die

Dispersionszweige dieser Stähle sind hinsichtlich ihrer Frequenzen an den Rändern der ersten Brillouin Zone sowie ihres Krümmungsverhaltens auch sehr ähnlich zu Ergebnissen anderer Eisenlegierungen mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur, wie z. B. Fe_{0.7}Ni_{0.3} [Hallman 1969] und Fe_{0.72}Pd_{0.28} [Sato 1982, Garg 1985]. Für zahlreiche Metalle und Legierungen mit kubisch-flächenzentrierter Struktur wurde eine konkave Krümmung im T₁-[110] Zweig ((1 $\bar{1}$ 0) - Polarisationsvektor) unterhalb von etwa $\xi = 0.5$ gefunden, nämlich für Pd [Miiller 1968], Ca [Stassis 1983], Yb [Stassis 1982], γ -Fe [Zarestky 1987], Fe_{0.7}Ni_{0.3} [Hallman 1969] und Fe_{0.72}Pd_{0.28} [Garg 1985]. In der Messung von Fe/Cr18/Ni12/Mo2 lässt sich ebenfalls ein solches Krümmungsverhalten im T₁-[110] Zweig erahnen, im Falle von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 nicht.

5.5.2 Modellanpassungen an die Dispersionszweige

Modellrechnungen zur Beschreibung der in dieser Arbeit vorgestellten Phononendispersionsmessungen wurden von V. Rajevac auf der Basis von Born-von Karman Wechselwirkungen durchgeführt. Dazu wurden sowohl generelle Kraftkonstantenmatrizen herangezogen sowie vereinfachte Matrizen unter der Annahme axial symmetrischer Wechselwirkungen. Es wurden Modellrechnungen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen bis zum acht-nächsten Nachbaratom durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass bei etwa fünf Nachbarschalen eine gute Anpassung an die Messdaten erzielt wurde und eine Erweiterung auf noch mehr Nachbarschalen keine weitere signifikante Verbesserung bewirkte. Abbildung 5.5.3 zeigt die Ergebnisse der Modellanpassungen an die experimentellen Daten für beide Stähle bei Einbeziehung von fünf Nachbarschalen unter Verwendung genereller Kraftkonstantenmatrizen. Bei Berücksichtigung von nur wenigen Nachbarschalen ergaben die Berechnungen mit generellen Kraftkonstantenmatrizen deutlich bessere Anpassungen an die experimentellen Daten als Berechnungen unter der Annahme axial symmetrischer Wechselwirkungen. Die Bindungsverhältnisse in beiden Stahlsorten können somit durch axial symmetrische Wechselwirkungen nicht hinreichend beschrieben werden. Die Tatsache, dass fünf Nachbarschalen (entsprechend: 16 Parameter) zur Beschreibung der Phononendispersionszweige notwendig sind, weist auf langreichweitige Wechselwirkungen hin, welche wahrscheinlich auf die Leitungselektronen zurückzuführen sind. Modellrechnungen unter Berücksichtigung der Beiträge von Leitungselektronen zur Gitterdynamik wurden ebenfalls von V. Rajevac vorgenommen. Die Berechnungen wurden entsprechend der von [Mohammed 1984] für zahlreiche Metalle kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur vorgeschlagenen Methode durchgeführt. Diese basiert auf der von [Krebs 1965] erstmals eingeführten Aufspaltung der Elemente der dynamischen Matrix in die Beiträge der

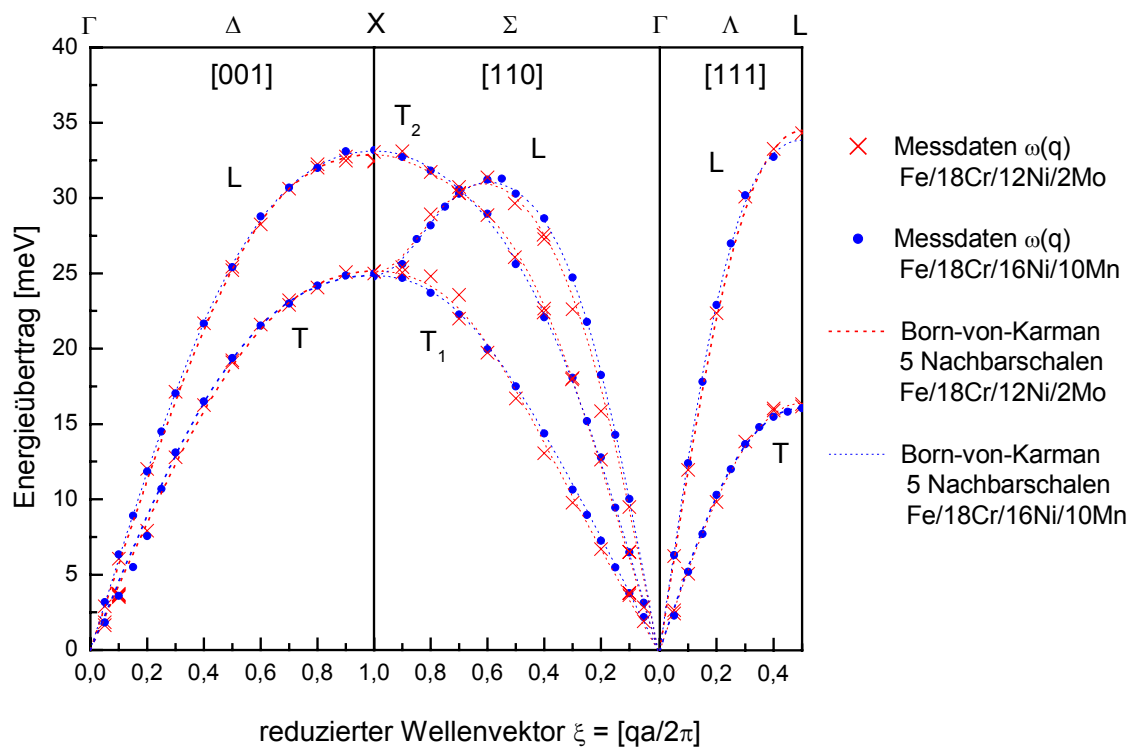


Abbildung 5.5.3: Phononendispersionszweige der Stähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10. Dargestellt sind die experimentellen Daten sowie die Modellanpassungen mittels Born-von Karman Wechselwirkungen unter Einbeziehung von fünf Nachbarschalen bei generellen Kraftkonstantenmatrizen.

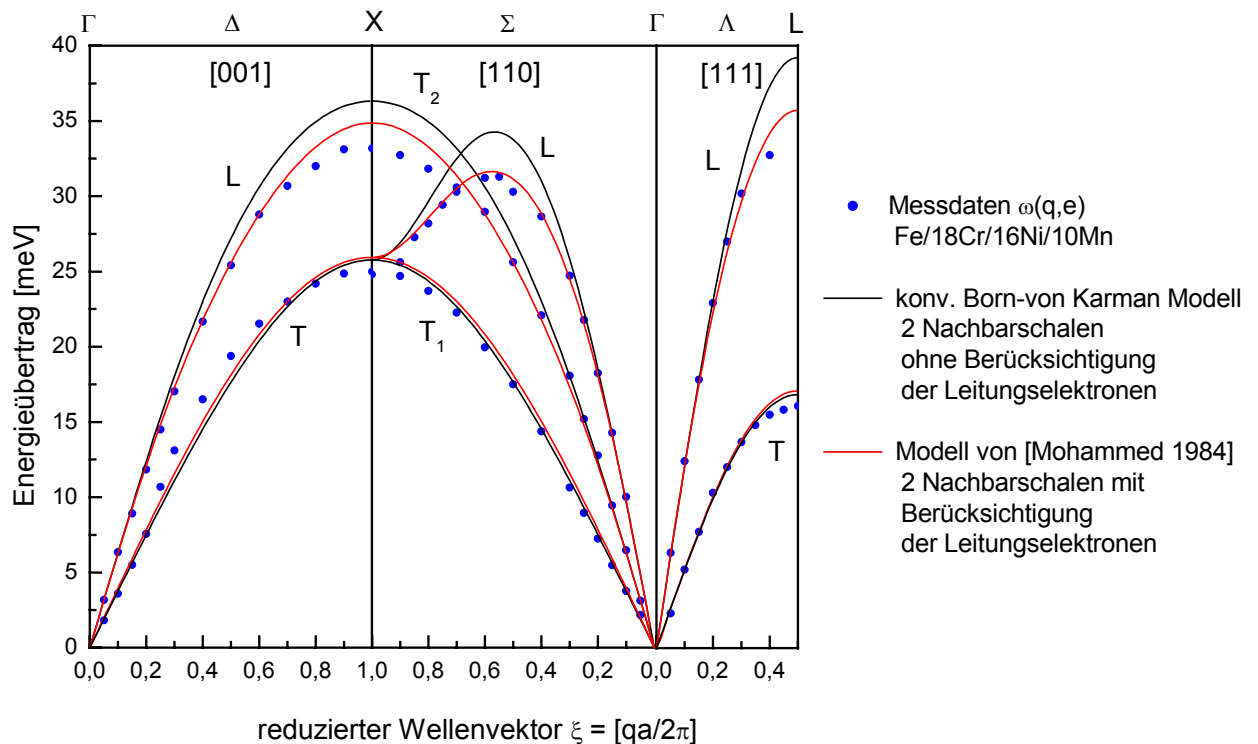


Abbildung 5.5.4: Gemessene Phononendispersionszweige von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 sowie Modellanpassungen mittels Born-von Karman Wechselwirkungen unter Einbeziehung von zwei Nachbarschalen mit bzw. ohne Berücksichtigung der Leitungselektronen.

Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Metallionen sowie der Abschirmung des Coulomb-Potentials durch die Leitungselektronen. Hinsichtlich einer detaillierten Beschreibung der Modellrechnungen sei auf die Dissertation von V. Rajevac sowie die o.g. Referenzen verwiesen. An dieser Stelle sei lediglich betont, dass die Berücksichtigung der Beiträge der Leitungselektronen zur Gitterdynamik nach diesem Modell nur mit einem weiteren Parameter verbunden ist, welcher den Volumenmodul des Elektronengases darstellt. Abbildung 5.5.4 zeigt das Ergebnis der Modellanpassung an die experimentellen Daten von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 unter Berücksichtigung von nur zwei Nachbarschalen im Vergleich zum konventionellen Born-von Karman Modell. Die Berücksichtigung elektronischer Beiträge zur Gitterdynamik führte zu einer signifikanten Verbesserung der Anpassung der Dispersionszweige, vor allem an den Rändern der ersten Brillouin Zone. Da die Coulomb-Wechselwirkung weitreichend ist, sind mit diesem Modell deutlich weniger Nachbarschalen – und damit auch deutlich weniger Parameter – zur Beschreibung der experimentellen Daten notwendig als mit dem konventionellen Born-von Karman Modell.

5.5.3 Ableitung elastischer Konstanten und Moduln

Die Parameter der Modellanpassungen der Phononendispersionszweige wurden zur Berechnung der elastischen Konstanten und elastischen Moduln der Stähle verwendet. Der Vergleich mit experimentellen Werten - vor allem Ultraschallmessungen der elastischen Moduln - sollte dabei als Test für die Belastbarkeit der Modellrechnungen dienen. Außerdem existieren nur sehr wenige Werte elastischer Konstanten, welche an einkristallinen Stählen ermittelt wurden [Ledbetter 1984]. Die Ableitung der elastischen Materialkenngrößen aus den Parametern der Modellanpassungen wurde in Zusammenarbeit mit V. Rajevac durchgeführt. Zur Bestimmung der elastischen Konstanten aus den interatomaren Kraftkonstanten wurde für das jeweilige Modell der Grenzwert $\lim q \rightarrow 0$ aller Komponenten der dynamischen Matrix gebildet. Die so erhaltenen Matrixkomponenten ließen sich mit entsprechenden Matrixkomponenten für Schallwellen gleichsetzen, welche von [de Launay 1953] für Metalle mit kubisch-flächenzentrierter und kubisch-innenzentrierter Struktur hergeleitet wurden. Weiterhin wurden Werte der elastischen Konstanten direkt aus der Steigung im linearen Bereich der Phononendispersionszweige abgeleitet.

Im kubischen Kristallsystem ist der Volumenmodul auf folgende Weise mit den elastischen Konstanten verknüpft:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (5.5. 1)$$

Für den Schermodul existiert kein analoger allgemeingültiger Zusammenhang mit den elastischen Konstanten. Von den zahlreichen Methoden, welche zur Berechnung des Schermoduls entwickelt wurden, sind in dieser Arbeit die Ansätze von Hershey-Kröner-Eshelby [Ledbetter 1984] sowie Voigt-Reuss-Hill [Hill 1952] angewendet worden. Nach der Hershey-Kröner-Eshelby – Methode kann der Schermodul durch eine kubische Gleichung dargestellt werden:

$$G_{HKE}^3 + \alpha G_{HKE}^2 + \beta G_{HKE} + \gamma = 0 \quad (5.5. 2)$$

mit

$$\alpha = \frac{5C_{11} + 4C_{12}}{8}, \quad (5.5. 3)$$

$$\beta = -\frac{C_{44}(7C_{11} - 4C_{12})}{8}, \quad (5.5. 4)$$

$$\gamma = -\frac{C_{44}(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{8}, \quad (5.5. 5)$$

Die Voigt-Reuss-Hill – Methode verwendet folgenden Ansatz zur Ableitung des Schermoduls aus den elastischen Konstanten:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{10} + \frac{5}{2} \left(\frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \right)^{-1} \quad (5.5. 6)$$

Tabelle 5.5.1 veranschaulicht Werte der elastische Materialkenngrößen, welche aus den Auswertungen der Phononendispersionsmessungen ermittelt wurden. Für beide Stähle sind jeweils die Ergebnisse der Anpassung mit Hilfe von Born-von Karman Wechselwirkungen bis zur fünften Nachbarschale bei generellen Kraftkonstantenmatrizen angegeben sowie die Ergebnisse der linearen Anpassung an die Anfangssteigungen der Phononendispersionszweige. Dargestellt sind neben den drei elastischen Konstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} die Werte für den Schermodul G_{HKE} (nach Hershey-Kröner-Eshelby), den Volumenmodul B , den Elastizitätsmodul E , die Poissonzahl ν , sowie das Verhältnis C_{12}/C_{11} und Zeners elastisches Anisotropie-Verhältnis $A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$. Für den Stahl Fe/Cr18/Ni12/Mo2 sind weiterhin Ergebnisse der Ultraschallmessungen an polykristallinen Proben von [Ledbetter 1981] angegeben. Aus den Werten von Scher- und Volumenmodul berechnete Ledbetter die elastischen Konstanten mit Hilfe empirischer Beziehungen für kubisch-flächenzentrierte Fe-Cr-Ni – Legierungen: $C_{12} / C_{11} = 0.635$ und $A = 3.51$. In Tabelle

5.5.1 sind die mittleren Werte der auf diese Weise von Ledbetter berechneten elastischen Konstanten dargestellt, sowie die aus diesen elastischen Konstanten berechneten Werte für C_{12}/C_{11} und A . Im Fall von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 sind keine Ergebnisse aus anderen Arbeiten bekannt. Für diese Stahlsorte wurden Berechnungen der elastischen Konstanten nach einer Methode von [Kim 1994] durchgeführt, welche den Einfluss der Legierungselemente auf die elastischen Moduln von Fe-Cr-Ni-Mn Legierungen mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur beschreibt. Zur Abschätzung der angegebenen Ungenauigkeiten wurden die Standardabweichungen der elastischen Konstanten berechnet, welche aus den Modellanpassungen mit Born-von Karman Wechselwirkungen, basierend auf fünf bis acht nächste Nachbarn, ermittelt wurden. Dieser Ansatz basiert darauf, dass ab fünf Nachbarschalen keine signifikante Veränderung der Anpassung der Dispersionszweige beobachtet wurde.

Tabelle 5.5.1: Ermittelte elastische Materialkenngrößen der Stähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10.

	Fe/Cr18/Ni12/Mo2			Fe/Cr18/Ni16/Mn10		
	Born-von K. 5 Nachbarn	Steigung im linearen Teil	Ultraschall- Messungen [Ledbetter 1981]	Born-von K. 5 Nachbarn	Steigung im linearen Teil	Berechnung nach [Kim 1988]
C_{11} [GPa]	196 ± 6	195	206	222 ± 3	199	207
C_{12} [GPa]	130 ± 23	132	133	154 ± 6	125	135
C_{44} [GPa]	111 ± 7	108	119	125 ± 2	102	115
G_{HKE} [GPa]	68 ± 11	67	74.2	75 ± 1	69	72
B [GPa]	152 ± 15	153	157.3	177 ± 5	150	159
E [GPa]	178 ± 18	176	194.7	199 ± 3	179	190
ν	0.30 ± 0.05	0.31	0.29	0.31 ± 0.01	0.30	0.30
C_{12}/C_{11}	0.66 ± 0.12	0.68	0.65	0.69 ± 0.02	0.63	0.65
A	3.4 ± 0.6	3.41	3.27	3.7 ± 0.2	2.74	3.18

Es besteht eine recht gute Übereinstimmung zwischen den aus der Modellierung der Phononendispersion abgeleiteten Werten für Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und den Ergebnissen von [Ledbetter 1981]. Dies gilt im besonderen Maße, wenn man berücksichtigt, dass die Ergebnisse an völlig verschiedenen Proben (Einkristalle ↔ Polykristalle) und sehr verschiedenen Methoden ermittelt wurden. Im Falle von Fe/Cr18/Ni16/Mn10 erscheinen dagegen die aus den Kraftkonstanten ermittelten elastischen Konstanten etwas zu hoch.

5.5.4 Bestimmung der Phononenzustandsdichten

Die Schwingungsspektren der Stähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 wurden am Flugzeitspektrometer DIN-2PI am gepulsten Reaktor IBR-2 des *Joint Institute for Nuclear Research* (JINR) in Dubna aufgenommen (Kapitel 4.2). Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur an Proben von $10 \times 18 \times 65 \text{ mm}^3$ (Fe/Cr18/Ni16/Mn10) bzw. $2 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$ (Fe/Cr18/Ni12/Mo2) durchgeführt, wobei eine einfallende Neutronenenergie von 10.3 meV verwendet wurde. Zur Korrektur der Daten hinsichtlich der Detektoreffizienzen wurden Messungen von Vanadium durchgeführt. Weiterhin wurden zur Subtraktion des Untergrundes Messungen bei leerer Probenkammer vorgenommen.

Die Ableitung der Phononenzustandsdichten $g(w)$ aus den gemessenen Schwingungsspektren sowie die Korrektur der Daten hinsichtlich der Multiphononstreuung wurden von V. Rajevac vorgenommen. Zur Berechnung der Beiträge der Multiphononstreuung wurde die von [Dawidowski 1998, Dawidowski 2002] angegebene Methode verwendet. Aus Abbildung 5.5.5 ist zu sehen, dass beide Stahlsorten innerhalb der Fehlerbalken übereinstimmende Phononenzustandsdichten aufweisen. Die dargestellten Fehlerbalken berücksichtigen die statistischen Messungenaugigkeiten der Proben und der Untergrundmessungen.

Von V. Rajevac wurden auch Berechnungen der Phononenzustandsdichten beider Stähle mit Hilfe der Modellanpassungen der Dispersionszweige durchgeführt. Die Berechnungen wurden nach der Methode von [Gilat 1966] mit den Parametern des Born-von Karman Modells (generelle Kraftkonstantenmatrizen) unter Berücksichtigung von zwei Nachbarschalen durchgeführt. Die berechneten Daten wurden mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers DIN-2PI gefaltet, um einen Vergleich mit den am DIN-2PI ermittelten Daten zu ermöglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5.6 ersichtlich: die gemessenen und berechneten Phononenzustandsdichten stimmen sehr gut überein.

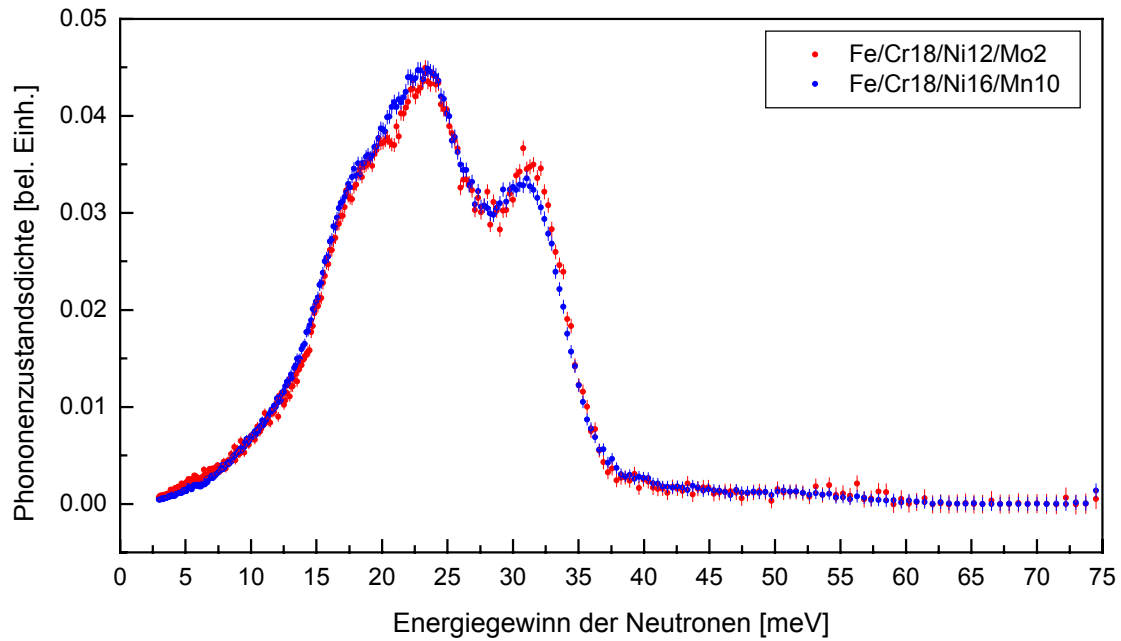


Abbildung 5.5.5: Phononenzustandsdichten von Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 nach der Korrektur der Multiphononstreuung.

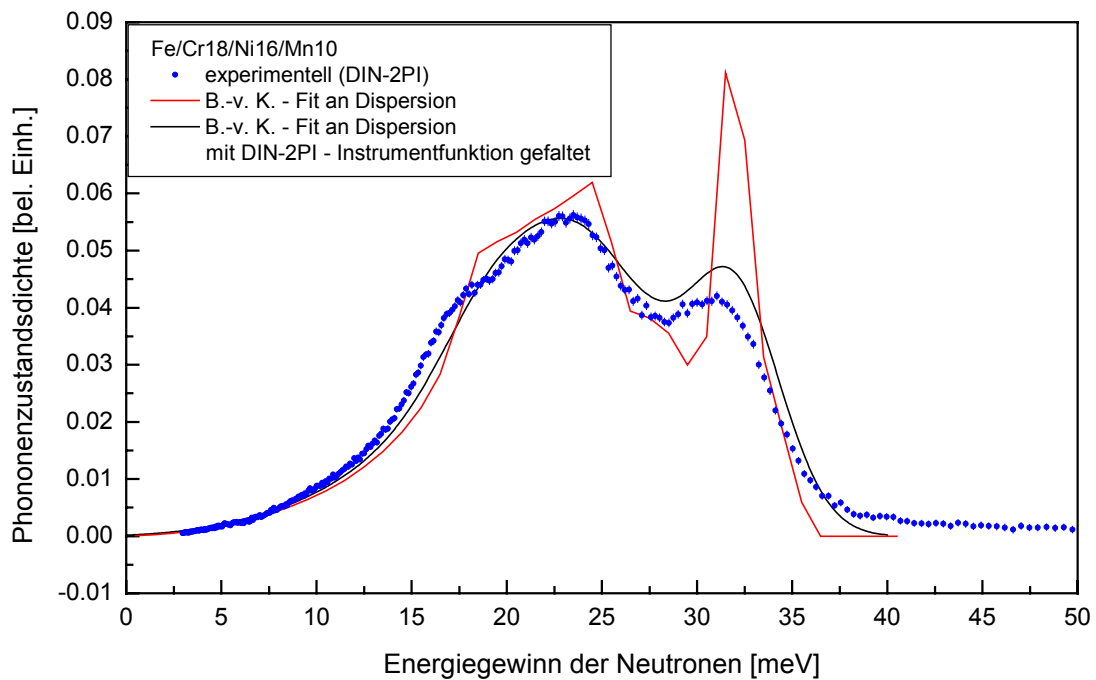


Abbildung 5.5.6: Gemessene und nach dem Born-von Karman Modell (zwei Nachbarschalen, generelle Kraftkonstantenmatrizen) berechnete Phononenzustandsdichten von Fe/Cr18/Ni16/Mn10.

5.5.5 Ableitung thermischer Materialkenngrößen

Die nach der Subtraktion des Multiphononbeitrags erhaltenen Phononenzustandsdichten wurden von V. Rajevac zur Berechnung des Debye-Waller-Faktors, der Debye-Temperatur und der spezifische Wärmekapazität herangezogen. Die thermischen Eigenschaften berechnen sich jeweils durch Integration über die Phononenzustandsdichte und können daher präziser aus den Neutronenstreudaten bestimmt werden als die elastischen Eigenschaften, welche mit den Steigungen der Dispersionszweige korreliert sind. Weil die Maxima der Phononenzustandsdichten bei relativ hohen q -Werten (bzw. ξ -Werten) liegen, kommt gerade diesen Bereichen auch eine hohe Bedeutung für die Berechnung der thermischen Eigenschaften zu. Eine detailliertere Betrachtung dieser Berechnungen wird in der Dissertation von V. Rajevac gegeben. An dieser Stelle soll nur kurz auf die grundlegenden Beziehungen zur Ableitung der thermischen Kenngrößen aus den Phononenzustandsdichten und die Ergebnisse für die Stähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18Ni16/Mn10 eingegangen werden.

Der thermischer Verschiebungsparameter B_{iso} :

$$B_{iso} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \frac{g(\varpi)}{\varpi} \left(2 \left[\exp\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} + 1 \right) d\varpi \quad (3.3.1)$$

Die temperaturabhängige Debye-Temperatur $\theta(T)$:

$$\int_0^{\varpi_{max}} \frac{\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right) - 1\right)^2} g(\varpi) d\varpi = 3 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right)^4 \exp\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\varpi}{kT}\right) - 1\right)^2} d\varpi \quad (3.3.2)$$

Im Grenzwertfall niedriger Temperaturen erhält man aus (3.3.2) die Debye-Temperatur θ_D :

$$(k\theta_D)^3 = \frac{3\hbar^3 \varpi^2}{g(\varpi)} \quad (3.3.3)$$

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V :

$$C_V = k \int_0^{\varpi_{\max}} \frac{\left(\frac{\hbar \varpi}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar \varpi}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \varpi}{kT}\right) - 1\right)^2} g(\varpi) d\varpi \quad (3.3.4)$$

Tabelle 5.5.2: Aus den Phononenzustandsdichten abgeleitete thermische Eigenschaften der Stähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10.

	Fe/Cr18/Ni12/Mo2	Fe/Cr18/Ni16/Mn10
$B_{iso} [\text{Å}^2]$	0.30	0.32
$\theta_D [\text{K}]$	410	406
$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	24.5	24.5

Tabelle 5.5.2 fasst die Ergebnisse der ermittelten thermischen Eigenschaften zusammen. Die Werte für B_{iso} liegen im Rahmen der aus Beugungsexperimenten erhaltenen Daten. Die Debye-Temperaturen sind sehr ähnlich zu Ergebnissen von [Beskrovni 1999] für nitrierte austenitische Fe-Cr-Ni Stähle, welche ebenfalls durch Messung der Schwingungsspektren am Spektrometer DIN-2PI bestimmt wurden. Die Werte der spezifischen Wärmekapazitäten entsprechen im Grenzwertfall hoher Temperaturen gut der Regel von Dulong – Petit ($C_V = 3 R$).

5.6 Diskussion: Gitterdynamik der Stähle Fe/Cr18/Ni16/Mn10 und Fe/Cr18/Ni12/Mo2

In der vorliegenden Arbeit wurden nach intensiver Durchsicht der Literatur wohl erstmals Phononendispersionszweige von Stählen über den gesamten Bereich der ersten Brillouin Zone bestimmt. Für beide Stähle wurden nahezu übereinstimmende Dispersionszweige ermittelt, was wahrscheinlich mit den ähnlichen Gitterkonstanten zusammenhängt. Die Dispersionszweige der Stähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 sind weiterhin sehr ähnlich zu Ergebnissen von $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ und $\text{Fe}_{0.72}\text{Pd}_{0.28}$. Auch im Falle der Fe-Ni-Legierungen $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ und $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ lagen bei weitgehend übereinstimmenden Gitterkonstanten nahezu identische Dispersionsrelationen vor [Hallman 1969]. Um aus Phononendispersionsmessungen an Stählen Legierungseinflüsse auf die Gitterdynamik abzuleiten, wären Proben mit deutlich verschiedenen Zusammensetzungen und Gitterkonstanten notwendig. Bei Stählen stößt man allerdings sehr schnell an die Möglichkeiten der Herstellung von Einkristallen.

Die experimentellen Daten konnten auf der Basis von Born-von Karman Wechselwirkungen beschrieben werden, wobei etwa fünf Nachbarschalen mit insgesamt 16 Parametern für eine gute Anpassung notwendig waren. Bei der Berücksichtigung der Leitungselektronen für die Gitterdynamik durch Einbeziehung des Volumenmoduls des Elektronengases als zusätzlichen Parameter konnte eine adäquate Anpassung an die experimentellen Daten bei nur zwei Nachbarschalen und insgesamt 6 Parametern erreicht werden.

Die aus den Modellierungen der Dispersionszweige berechneten Phononenzustandsdichten wurden durch die Messungen der Schwingungsspektren am Flugzeit-Spektrometer DIN-2PI bestätigt. Aus den Kraftkonstanten-Parametern der Modelle konnten realistische Werte für thermische und elastische Materialeigenschaften abgeleitet werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Wasserstoff auf Struktur und Gitterdynamik der austenitischen Edelstähle Fe/Cr18/Ni10 und Fe/Cr25/Ni20 mittels elastischer und inelastischer Neutronenstreuung sowie Röntgenbeugung untersucht.

Zur Charakterisierung des wasserstoffinduzierten Phasenumwandlungsverhaltens wurden Stahlproben untersucht, welche unter hohen Drücken hydriert worden waren. Die Ergebnisse wurden mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen an elektrolytisch beladenen Proben verglichen. Der Schwerpunkt der Charakterisierung wurde auf die Neutronenstreuung gelegt, da diese Methode insbesondere aufgrund der Sensitivität für Wasserstoff Vorteile bringt und komplementäre Ergebnisse zu Röntgenstrahlen oder Elektronen liefert.

Es wurde festgestellt, dass Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome in beiden Stahlsorten ausschließlich die Oktaederlücken besetzen. Im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit wurden keine wasserstoffinduzierten Phasenumwandlungen im Stahl Fe/Cr25/Ni20 über den gesamten Konzentrationsbereich bis zu $H/Me = 1$ beobachtet. Im Falle von Fe/Cr18/Ni10 trat die Bildung von ϵ -Martensit bei Hydrierungen unter 3.0 und 7.0 GPa bei Wasserstoffgehalten von $H/Me = 0.56$ bzw. $H/Me = 1.03$ auf, sowie bei Beaufschlagung von 4.0 GPa ohne Wasserstoff. Weder die elastischen noch die inelastischen Neutronenstreuexperimente gaben Hinweise auf Hydride.

In den Schwingungsspektren wurde eine kontinuierliche Abnahme der Schwingungsenergien der optischen Moden mit zunehmendem Me-H – Atomabstand deutlich. Die optischen Moden in den Proben beider Stahlsorten mit den höchsten Wasserstoffgehalten ($H/Me \approx 1$) zeigten jeweils eine Aufspaltung, welche durch longitudinale und transversale Schwingungsmoden beschrieben werden konnte. In allen Proben wiesen die optischen Moden eine deutliche Verbreiterung auf, die wohl hauptsächlich aus der Modifikation der Schwingungsenergie mit Anordnungen der Nachbaratome in den vorliegenden ungeordneten Legierungen resultierte.

Beide Stahlsorten wurden bei hohen Wasserstoffgehalten ferromagnetisch. Magnetisierungsmessungen an Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.66$ zeigten einen sehr ungewöhnlichen linearen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 10 bis 200 K.

Die Differenzen im Phasenumwandlungsverhalten zu Literaturdaten an elektrolytisch beladenen Proben wurden mit verschiedenen Wasserstoffverteilungen und den daraus

resultierenden lokalen Spannungen in Verbindung gebracht. Insbesondere wiesen die Ergebnisse darauf hin, dass für die Bildung von ϵ -Martensit infolge von Wasserstoffbeladungen weniger die Wasserstoffkonzentration entscheidend ist als vielmehr die aus der Wasserstoffverteilung resultierenden Spannungszustände.

Diese Arbeit brachte einige Ergebnisse hervor, welche eindeutig gegen die These der wasserstoffinduzierten Hydrid- und Martensitbildung zur Beschreibung der Wasserstoffversprödung in austenitischen Edelstählen sprechen: In den Stahlsorten Fe/Cr25/Ni20 und Fe/Cr18/Ni10 wurden keine Indizien einer Mischungslücke bzw. für die Ausscheidung einer Hydridphase gefunden; im Stahl Fe/Cr25/Ni20 erfolgte über den kompletten Konzentrationsbereich bis $H/Me = 1$ keine Phasenumwandlung; im Stahl Fe/Cr18/Ni10 konnten auch ohne die Anwesenheit von Wasserstoff Martensitumwandlungen durch hohe Drücke erzeugt werden.

Weiterhin wurden Untersuchungen der Phononendispersion und der Phononenzustandsdichten der austenitischen Edelstähle Fe/Cr18/Ni12/Mo2 und Fe/Cr18/Ni16/Mn10 vorgestellt. Die Auswertung dieser Ergebnisse erfolgte in Kooperation mit V. Rajevac. Die Dispersionsrelationen wurden mit Modellen auf der Basis von Born-von Karman Wechselwirkungen beschrieben. In weiteren Modellrechnungen wurde der Einfluss der Leitungselektronen auf die Gitterdynamik einbezogen. Die aus den Modellierungen der Dispersionszweige berechneten Phononenzustandsdichten stimmten sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Mit den Parametern der Modellrechnungen wurden für beide Stähle elastischen Konstanten, elastische Moduln, Debye-Temperatur, spezifische Wärmekapazität und Debye-Waller-Faktor berechnet. Die für Fe/Cr18/Ni12Mo2 ermittelten Werte der elastischen Konstanten und elastischen Moduln stimmten gut mit Literaturwerten aus Ultraschallmessungen überein. Für beide Stahlsorten wurden sehr ähnliche Dispersionsrelationen und Phononenzustandsdichten ermittelt. Es konnte kein signifikanter Legierungseinfluss auf die Gitterdynamik abgeleitet werden.

Um den Einfluss der Legierungszusammensetzung auf elastische Konstanten und elastische Moduln näher zu untersuchen, wären Ultraschallmessungen an Einkristallen sehr hilfreich. Eine tiefere Analyse der ermittelten Dispersionszweige könnte auf der Basis der semiempirischen „Embedded-Atom-Methode“ durchgeführt werden.

Im folgenden sollen Möglichkeiten weiterer Untersuchungen wasserstoffbeladener Edelstähle angeführt werden:

Im Kontext der postulierten wasserstoffinduzierten Dekohäsion der metallischen Bindungen wären detaillierte Untersuchungen im akustischen Bereich der Spektren von Nutzen. Die Bandmoden und der Einfluss von Wasserstoff auf die akustischen Moden könnten am

besten mittels Flugzeit-Spektroskopie in direkter Geometrie charakterisiert werden, wobei hohe Neutronenflüsse notwendig wären. Diese Untersuchungen könnten neue Informationen zum Einfluss von Wasserstoff auf die intermetallischen Bindungen liefern.

Zur Charakterisierung der Mechanismen der Wasserstoffdiffusion könnten Messungen der quasielastischen Neutronenstreuung an einem Rückstreu-Spektrometer durchgeführt werden. Die Charakterisierung von Einkristallen würde die Bestimmung von Sprungvektoren und Sprungfrequenzen ermöglichen. Aufgrund der niedrigen Diffusionskonstanten müssten die Experimente allerdings bei etwa 300 °C bis 400 °C – also während des Ausgasens von Wasserstoff - durchgeführt werden, um quasielastische Linienverbreiterungen im Bereich von 1 – 10 μeV zu erzielen.

Es liegt nahe, den wasserstoffinduzierten Ferromagnetismus näher zu untersuchen, vor allem aufgrund der ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit in Fe/Cr25/Ni20 mit $H/Me = 0.66$. Hier ist eine systematische Untersuchung zur Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Wasserstoffkonzentration bei verschiedenen Stahlzusammensetzungen denkbar.

Literaturverzeichnis

- [Aikawa 1990] T. Aikawa, Y. Nishino und S. Asano: Stabilization of the HCP ϵ -phase in an Fe-21Mn alloy subjected to cathodic hydrogen charging, *Scripta Metall. et Mater.* **29**, 135-137 (1993).
- [Albrecht 1963] G. Albrecht, F. D. Doenitz, K. Kleinstück und M. Betzl: Neutronenbeugung an hexagonalem Chrom, *phys. stat. sol.* **3**, K249-252 (1963).
- [Anderson 1994] I. Anderson: The dynamics of hydrogen in metals studied by inelastic neutron scattering, in: *Neutron Scattering From Hydrogen in Materials* (Editor: A. Furrer), 142-167, World Scientific Publishing, 1994.
- [Antonov 1996] V. E. Antonov, T. E. Antonova, N. A. Chirin, E. G. Ponyatowsky, M. Baier und F. E. Wagner: T-P phase diagram of the Mn-H system at pressures to 4.4 GPa and temperatures to 1000 °C, *Scripta mater.* **34 (8)**, 1331-1336 (1996).
- [Antonov 1998] V. E. Antonov, K. Cornell, V. K. Fedotov, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky, V. I. Shiryaev und H. Wipf: Neutron diffraction investigation of the dhcp and hcp iron hydrides and deuterides, *J. Alloys Comp.* **264**, 214-222 (1998).
- [Antonov 2000a] V. E. Antonov, K. Cornell, B. Corner, V. K. Fedotov, G. Grosse, A. I. Kolesnikov, F. E. Wagner und H. Wipf: Neutron spectroscopy of γ manganese hydride, *Solid State Comm.* **113**, 569-572 (2000).
- [Antonov 2000b] V. E. Antonov, V. K. Fedotov, B. A. Gnesin, G. Grosse, A. S. Ivanov, A. I. Kolesnikov und F. E. Wagner: Anisotropy in the inelastic neutron scattering from fcc NiH, *Europhys. Lett.* **51 (2)** 140-146 (2000).
- [Antonov 2001] V. E. Antonov, V. K. Fedotov, A. I. Harkunov, A. I. Kolesnikov, N. I. Novokhatskaya, G. Grosse, F. E. Wagner, T. Hansen und A. S.

- Ivanov: Neutron spectroscopy of $\text{ReH}_{0.09}$, *Phys. Rev. B* **64**, 184302 (2001).
- [Archakov 2002] Y. I. Archakov: A mechanism of hydrogen embrittlement of Cr-Ni austenitic steels and alloys at high temperatures and high pressures, International Conference on Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions, Jackson Lake Lodge, Moran (USA), 2002.
- [Ashcroft 1976] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin: Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [Baranowski 1971] B. Baranowski, S. Majchrzak und T. B. Flanagan: The volume increase of FCC metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1**, 258-261 (1971).
- [Beskrovni 1999] A. Beskrovni, S. A. Danilkin, H. Fuess, E. Jadrowski, M. Neova-Baeva und T. Wieder: Effect of Cr on the crystal structure and lattice dynamics of FCC Fe-Cr-Ni-N austenitic alloys, *J. Alloys Comp.* **291**, 262-268 (1999).
- [Birnbaum 1994] H. K. Birnbaum und P. Sofronis: Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture. *Mater. Sci. & Eng. A* **176**, 191-202 (1994).
- [Bugaev 1997] V. N. Bugaev, V. G. Gavriljik, Y. N. Petrov und A. V. Tarasenko: Mechanism of hydrogen-induced phase transformations in metals and alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* **22 (2/3)** 213-218 (1997).
- [Chen 1998] Q. Z. Chen, G. H. Zhou, Y. Z. Huang und W. Y. Chu: Hydrogen-inducing nanovoids in thin crystals of 310 stainless-steel, *J. Mat. Sci.* **33**, 4813-4819 (1998).
- [Chene 1977] J. Chene: *Metaux, Corrosion, Industrie* **262**, 623-624 (1977).

-
- [Clerc 1998] D. G. Clerc und H. M. Ledbetter: Mechanical hardness: a semi-empirical theory based on screened electrostatics and elastic shear, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1071-1095 (1998).
- [Cornell 1997] K. Cornell, H. Wipf, V. E. Antonov, T. E. Antonova, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky und B. Dorner: The inelastic neutron scattering spectrum of dhcp iron hydride, *Polish J. Chem.* **71**, 1792-1796 (1997).
- [Danilkin 1997] S. A. Danilkin, E. L. Jadrowski: Phonon dispersion in Fe-18Cr-10Mn-15Ni FCC steel, *Physica B* **234**, 900-902 (1997).
- [Danilkin 2001] S. A. Danilkin, H. Fuess, T. Wieder und A. Hoser: Phonon dispersion and elastic constants in Fe-Cr-Mn-Ni austenitic steel, *J. Mat. Sci.* **36**, 811-814 (2001).
- [Danilkin 2003] S. A. Danilkin, H. Fuess, H. Wipf, A. Ivanov, V. G. Gavriljuk, D. Delafosse und T. Magnin: Hydrogen vibrations in fcc Fe-Cr-Mn-Ni steels, von *Europhys. Lett.* **63(1)**, 69-75 (2003).
- [Daw 1983] M. S. Daw und M. I. Baskes: Semiempirical, Quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals, *Phys. Rev. Lett.* **50 (17)**, 1285-1288 (1983).
- [Dawidowski 1998] J. Dawidowski, F. J. Bermejo, J. R. Granada: Efficient procedure for the evaluation of multiple scattering and multiphonon corrections in inelastic neutron-scattering experiments, *Phys. Rev. B* **58 (2)**, 706-715 (1998).
- [Dawidowski 2002] J. Dawidowski, G.J. Cuello, M. M. Koza, J. J. Blostein, G. Aurelio, A. Fernandez Guillermet, P. G. Donato: Analysis of multiple scattering and multiphonon contributions in inelastic neutron scattering experiments, *Nucl. Instr. Meth. B* **195**, 389-399 (2002).
- [Dorner 1989] B. Dorner, I. T. Belash, E. L. Bokhenov, E. G. Ponyatovsky, V. E. Antonov und L. N. Pronina: Inelastic incoherent neutron scattering spectra from fcc Ni_{1.05}, hcp Cr_{1.0} and Mo_{1.2} at 15 K. *Solid State Comm.*

- 69 (2)** 121-124 (1989).
- [Eastman 1981] J. Eastman, T. Matsumoto, N. Narita, N. Neubaum und H. K. Birnbaum: Hydrogen effects in nickel embrittlement or enhanced ductility?, in: Hydrogen in Metals, Metallurgical Society of AIME (Editoren: I. M. Bernstein, A. W. Thompson), 397-409 (1981).
- [Elsässer 1998] C. Elsässer, H. Krimmel, M. Fähnle, S. G. Louie und C. T. Chan: Ab initio study of iron and iron hydride: III. Vibrational states of H isotopes in Fe, Cr and Ni, *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 5131-5146 (1998).
- [Erdmann-Jesnitzer 1981] F. Erdmann-Jesnitzer und A. Wessel: Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung einiger kubisch-flächenzentrierter Werkstoffe *Arch. Eisenhüttenwes.* **52 (2)** 77-82 (1981).
- [Farrell 1981] K. Farrell und M. B. Lewis: The hydrogen content of austenite after cathodic charging: *Scripta Metall.* **15**, 661-664 (1981).
- [Fedotov 1998] V. K. Fedotov, V. E. Antonow, A. I. Kolesnikow, A. I. Beskrovni, G. Grosse und F. E. Wagner: Neutron diffraction Investigation of γ -manganese hydride, *Sol. State Comm.* **107 (12)**, 787-790 (1998).
- [Fedotov 1999] V. K. Fedotov, V. E. Antonov, T. E. Antonova, E. L. Bokhenov, B. Dorner, G. Grosse und F. E. Wagner: Atomic ordering in the hcp cobalt hydrides and deuterides, *J. Alloys Comp.* **291**, 1-7 (1999).
- [Ferreira 1996] P. J. Ferreira, I.M. Robertson und H. K. Birnbaum: Influence of hydrogen on the stacking-fault energy of an austenitic stainless steel, *Mat. Sci. Forum*, **207-209**, 93-96 (1996).
- [Fruchart 1997] D. Fruchart, M. Bacmann, P. de Rango, O. Isnard, S. Liesert, S. Miraglia, S. Obbade, J. L. Soubeyroux, E. Tomey und P. Wolfers: Hydrogen in hard magnetic materials, *J. Alloys. Comp.* **253-254**, 121-127 (1997).
- [Fukai 1981] Y. Fukai und H. Sugimoto: On the optical-mode excitation energy of

- interstitial hydrogen in metals, *J. Phys. F: Met. Phys.* **11**, 137-139 (1981).
- [Fukai 1993]. Y. Fukai: The metal-hydrogen system, Springer Series in materials science 21 (Editor: U. Gonser), Springer-Verlag, 1993.
- [Gao 1992] M. Gao, S. Chen und R. P. Wie: Crack Paths, microstructure and fatigue crack growth in annealed and cold-rolled AISI 304 stainless steels. *Metall. Trans. A* **23A(1)** 355-371 (1992).
- [Garg 1985] S. Garg, H. C. Gupta, T. K. Bansal und B. B. Tripathi: Phonon dispersion relations in iron-based FCC alloys, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1895-1899 (1985).
- [Gavriljuk 1993] V. G. Gavriljuk, H. Hänninen, A. S. Tereshchenko und K. Ullakko: Effects of nitrogen on hydrogen-induced phase transformations in stable austenitic steel, *Scripta Metall. et Mater.* **28**, 247-252 (1993).
- [Geng 1999] W. T. Geng, A. J. Freeman, R. Wu, C. B. Geller und J. E. Reynolds: Embrittlement and strengthening effects of hydrogen, boron and phosphorus on a $\Sigma 5$ nickel grain boundary, *Phys. Rev. B* **60 (10)**, 7149-7155 (1999).
- [Gilad 1989] I. Gilad und Y. Katz: Micro-structural effects and degree of degradation in hydrogen-metastable austenitic stainless steel systems, *Z. Phys. Chem. NF* **164**, 1561-1566 (1989).
- [Gilat 1966] G. Gilat und L. J. Raubenheimer: Accurate Numerical Method for Calculating Frequency-Distribution Functions in Solids, *Phys. Rev.* **144**, 390-395 (1966).
- [Hallman 1969] E. D. Hallman und B. N. Brockhouse: Crystal dynamics of nickel-iron and copper-zinc alloys, *Can. J. Phys.* **47**, 1117-1129 (1969).
- [Hauer 1998] B. Hauer, R. Hempelmann, T. J. Udovic, J. J. Rush, E. Jansen, W. Kockelmann, W. Schäfer und D. Richter: Neutron-scattering studies

- on the vibrational excitations and the structure of ordered niobium hydrides: the e phase, *Phys. Rev. B* **57(18)**, 11115-11124 (1998).
- [Hill 1952] R. Hill: The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc.* **65** 349-354 (1952).
- [Inoue 1979] A. Inoue, Y. Hosoya und T. Masumoto: The effect of hydrogen on crack propagation behaviour and microstructures around cracks in austenitic stainless steels, *Trans. ISIJ* **19**, 170-178 (1979).
- [Kamachi 1978] K. K. Kamachi: An X-ray study of hydrides formed in austenitic stainless steels, *Trans. ISIJ* **18**, 485-491 (1978).
- [Kim 1994] S. Kim, H. Ledbetter und Y. Y. Li: Elastic constants of four Fe-Cr-Ni-Mn alloys, *J. Mat. Sci.* **29**, 5462-5466 (1994).
- [Kolesnikow 1991] A. I. Kolesnikow, I. Natkaniec, V. E. Antonow, I. T. Belash, V. K. Fedotow, J. Krawczyk, J. Mayer und E. G. Ponyatowsky: Neutron spectroscopy of $MnH_{0,86}$, $NiH_{1,05}$, $PdH_{0,99}$ and harmonic behaviour of their optical phonons, *Physica B* **174**, 257-261 (1991).
- [Krebs 1965] K. Krebs: Dispersion curves and lattice frequency distribution of metals, *Phys. Rev.* **138 (1A)**, A143-A147 (1965).
- [de Launay 1953] J. de Launay : Lattice dynamics of body-centered and face-centered cubic metallic elements, *J. Chem. Phys.* **21 (11)**, 1975-1986 (1953).
- [Ledbetter 1984] H. M. Ledbetter: Monocrystal-polycrystal elastic constants of a stainless steel, *phys. stat. sol. (a)* **85**, 89-96 (1984).
- [Ledbetter 1985a] H. M. Ledbetter und M. W. Austin: Effects of carbon and nitrogen on the elastic constants of AISI type 304 stainless steel, *Mat. Sci. and Eng. A* **70**, 143-149 (1985).
- [Ledbetter 1985b] H. M. Ledbetter: Manganese contributions to the elastic constants of face centred cubic Fe-Cr-Ni stainless steel, *J. Mat. Sci.* **20**, 2923-2929

- (1985).
- [Ledbetter 1988] H. M. Ledbetter, S. A. Kim: Low-temperature manganese contributions to the elastic constants of face-centred-cubic Fe-Cr-Ni stainless steel, *J. Mat. Sci.* **23**, 2129-2132 (1988).
- [Liu 1980] R. Liu, N. Narita, C. Altstetter, H. Birnbaum und E. N. Pugh: Studies of the orientation of fracture surfaces produced in austenitic stainless steels by stress-corrosion cracking and hydrogen embrittlement, *Metall. Trans. A* **11A**, 1563-1574 (1980).
- [Lottner 1979] V. Lottner, A. Heim und T. Springer: The Debye-Waller Factor and the diffusion process for hydrogen in Nb, Ta and V single crystals investigated by neutron spectroscopy, *Z. Physik B* **32**, 157-165 (1979).
- [Louthan 1996] M. R. Louthan und M. J. Morgan: *J. Nondestructive Eval.* **15**, 113 (1996).
- [Lovesey 1984] S. W. Lovesey: Theory of neutron scattering from condensed matter, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [Lynch 1988] S. P. Lynch: Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta metall.* **36**, 2639-2661 (1988).
- [Magerl 1976] A. Magerl, B. Berre und G. Alefeld: *phys. stat. sol. (b)* **64**, 495 (1974).
- [Mathias 1978] H. Mathias, Y. Katz und S. Nadiv: Hydrogenation effects in austenitic steels with different stability characteristics, *Metal Science* **12**, 129-137 (1978).
- [Matsumoto 1981] T. Matsumoto, J. Eastman und H. K. Birnbaum: Direct observations of enhanced dislocation mobility due to hydrogen, *Scripta Metall.* **15**, 1033-1037 (1981).

- [Miiller 1968] A. P. Miiller und B. N. Brockhouse: Anomalous behavior of the lattice vibrations and the electronic specific heat of palladium, *Phys. Rev. Lett.* **20 (15)**, 798-801 (1968).
- [Mohammed 1984] K. Mohammed, M. M. Shukla, F. Milstein und J. L. Merz: Lattice dynamics of face-centered-cubic metals using the ionic Morse potential immersed in the sea of free-electron gas, *Phys. Rev. B* **29 (6)**, 3117-3126 (1984).
- [Narita 1982] N. Narita, C. J. Altstetter und H. K. Birnbaum: Hydrogen related phase transformations in austenitic stainless steels, *Metal. Trans. A* **13A** 1355-1365 (1982).
- [Oriani 1974] R. A. Oriani und P. H. Josephic: Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels, *Acta Met.* **22**, 1065-1074 (1974).
- [Peisl 1978] H. Peisl: Lattice Strains due to Hydrogen in Metals, in: *Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics, Vol. 28* (Editoren: G. Alefeld und J. Völkl), 53 – 74, Springer-Verlag, 1978.
- [Pokhodnya 2001] I. K. Pokhodnya und V. I. Shvachko: Nature of hydrogen brittleness of structural steels, *Mat. Sci.* **37 (2)**, 241-251 (2001).
- [Ponyatovsky 1979] E. G. Ponyatowski, V. E. Antonov und I. T. Belash: Influence of hydrogen pressure up to 23 kbar on the $\epsilon \rightarrow \gamma$ transformation point of alloy Fe-22%Mn, *Phys. Met. Metall.* **46 (5)** 170-172 (1979).
- [Pressouyre 1982] G. M. Pressouyre, in: *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels* (Editoren: C. G. Interrante, G. M. Pressouyre), ASM, Metals Park, 18, 1982.
- [Pugh 1954] S. F. Pugh: Relation between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Phil. Mag.* **45**, 823-843 (1954).
- [Robertson 2002] I. M. Robertson: Hydrogen Embrittlement: Plasticity vs. Decohesion

- Mechanisms, International Conference on Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions, Jackson Lake Lodge, Moran (USA), 2002.
- [Rodriguez-Carvajal 1998] J. Rodriguez-Carvajal: Fullprof, Version 3.5d (1998).
- [Ross 1979] D. K. Ross, P. F. Martin, W. A. Oates und R. Khoda Bakhsh: Inelastic neutron scattering measurements of optical vibration frequency distributions in hydrogen-metal systems, *Z. Phys. Chem. NF* **114**, 221-229 (1979).
- [Ross 1997] D. K. Ross: Neutron scattering studies of metal hydrogen systems, in: *Hydrogen in Metals III, Topics in Applied Physics, Vol. 73* (Editor: H. Wipf), 153–214, Springer-Verlag, 1978.
- [Ross 1998] D. K. Ross, V. E. Antonov, E. L. Bokhenov, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky und J. Tomkinson: Strong anisotropy in the inelastic neutron scattering from PdH at high energy transfer, *Phys. Rev. B* **58** (5), 2591-2595 (1998).
- [Rowe 1974] J. M. Rowe, J. J. Rush, H. G. Smith, M. Mostoller und H. E. Flotow: Lattice dynamics of a single crystal of PdD_{0.63}, *Phys. Rev. Lett.* **33** (21), 1297-1300 (1974).
- [Rozenak 1983] P. Rozenak, L. Zevin und D. Eliezer: Internal stresses in austenitic stainless steels cathodically charged with hydrogen, *J. Mat. Sci. Lett.* **2**, 63-66 (1983).
- [Rozenak 1987] P. Rozenak und D. Eliezer: Phase changes related to hydrogen-induced cracking in austenitic stainless steel, *Acta metall.* **35** (9) 2329-2340 (1987).
- [Sato 1982] M. Sato, B. H. Grier, S. M. Shapiro und H. Miyajima: Effect of magnetic ordering on the lattice dynamics of FCC Fe_{1-x}Pd_x, *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, 2117-2129 (1982).

-
- [Schlögl 2001] S. M. Schlögl, J. Svoboda und E. van der Giessen: Evolution of the methane pressure in a standard 2.25Cr-1Mo steel during hydrogen attack, *Acta mater.* **49**, 2227-2238 (2001).
- [Sears 1992] V. F. Sears: Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **3 (3)**, 26-37 (1992).
- [Shanina 1996] B. D. Shanina, S. P. Kolesnik, A. A. Konchitz, V. G. Gavriljuk und A. V. Tarasenko: A study of hydrogen desorption from Fe-25Cr-20Ni alloy by means of ferromagnetic resonance, *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 1831-1844 (1996).
- [Sirois 1992] E. Sirois und H. K. Birnbaum: Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel, *Acta Metall.* **40**, 1377-1385 (1992).
- [Slater 1964] J.C. Slater: *J. Chem. Phys.* **39**, 3199 (1964).
- [Smith 1989] R. W. Smith und G. S. Was: Application of molecular dynamics to the study of hydrogen embrittlement in Ni-Cr-Fe alloys, *Phys. Rev. B* **40 (15)**, 10322-10336.
- [Sofronis 2001] P. Sofronis, Y. Liang und N. Aravas: Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys, *Eur. J. Mech. A/Solids* **20**, 857-872 (2001).
- [Somenkov 1979] V. A. Somenkov, und S. S. Shilstein, *Z. Phys. Chem. N.F.* **117**, 125 (1979).
- [Springer 1978] T. Springer: Investigation of vibrations in metal hydrides by neutron spectroscopy, in: *Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics, Vol. 28* (Editoren: G. Alefeld und J. Völkl), **Vol. 28**, 75-100, Springer-Verlag, 1978.

-
- [Srivastava 1990] G. P. Srivastava: The Physics of Phonons; Adam Hilger, 1990.
- [Stassis 1982] C. Stassis, C.-K. Loong, C. Theisen und R. M. Nicklow: Lattice dynamics of fcc Yb, *Phys. Rev. B* **27**, 3303-3307 (1983).
- [Stassis 1983] C. Stassis, J. Zaretsky, D. K. Misemer, H. K. Skriver, B. N. Harmon und R. M. Nicklow: Lattice dynamics of fcc Ca, *Phys. Rev. B* **27**, 3303 (1983).
- [Sugiyama 2000] S. Sugiyama, H. Ohkubo, M. Takenaka, K. Ohsawa, M. I. Ansari, N. Tsukada und E. Kuramoto: The effect of electrical hydrogen charging on the strength of 316 stainless steel, *J. Nuclear Mat.* **283-287**, 863-867 (2000).
- [Svensson 1967] E. C. Svensson, B. N. Brockhouse und J. M. Rowe: Crystal dynamics of copper, *Phys. Rev.* **155 (3)** 619-632 (1967).
- [Szummer 1979] A. Szummer und A. Janko: Hydride Phases in austenitic stainless steels, *Corrosion* **35 (10)**, 461-464 (1979).
- [Tähtinen 1986] S. Tähtinen, P. Nenonen und H. Hänninen: Hydrogen-induced phase transformations in an austenitic stainless steel, *Scripta Metall.* **20** 153-157 (1986).
- [Takano 1974] S. Takano und T. Suzuki: An electron-optical study of b-hydride and hydrogen embrittlement of vanadium, *Acta Metall.* **22**, 265-274 (1974).
- [Timoshenko 1970] S. P. Timoshenko und J. N. Goodier: Theory of Elasticity, 433, McGraw-Hill, 1970.
- [Troiano 1960] A. R. Troiano: The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals, *Trans. Am. Soc. Met.* **52**, 54-80 (1960).
- [Ulmer 1993] D. G. Ulmer und C. J. Altstetter: Phase relations in the hydrogen - austenite system, *Acta metal. mater.* **41 (7)**, 2235-2241 (1993).

-
- [Vakhney 1998] A. G. Vakhney, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, V. V. Nemoshkalenko, V. G. Gavriljuk, A. V. Tarasenko und I. Smurow: The Effect of Hydrogen on the Electronic Structure and Phase Stability of Iron-Based Alloys doped with Chromium and Nickel, *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 6987-6994 (1998).
- [Varias 2002] A. G. Varias und A. R. Massih: Hydride-induced embrittlement and fracture in metals – effect of stress and temperature distribution, *J. Mech. Phys. Sol.* **50**, 1469-1510 (2002).
- [Vehoff 1997] H. Vehoff: Hydrogen related material problems, *Hydrogen in Metals III, Topics in Applied Physics, Vol. 73* (Editor: H. Wipf), 153–214, Springer-Verlag, 1978.
- [Vijh 1994] A. K. Vijh: The dependence of the pitting potentials of aluminium alloys on the solid-state cohesion of the alloying metals, *Corros. Sci.* **36**, 1615-1623 (1994).
- [Vitos 2002] L. Vitos, P. A. Korzhavyi und B. Johansson: Elastic property maps of austenitic stainless steels, *Phys. Rev. Lett.* **88 (15)**, 155501 (2003).
- [Vitos 2003] L. Vitos, P. A. Korzhavyi und B. Johansson: Stainless steel optimization from quantum mechanical calculations, *Nature Mater.* **2**, 25-28 (2003).
- [Vorderwisch 1974] P. Vorderwisch und S. Hautecler: Inelastic neutron scattering by cerium hydrides, *phys. stat. sol. (b)* **64**, 495-501 (1974).
- [Wayman 1971] M. L. Wayman und G. C. Smith: Hydride formation in nickel-iron alloys, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 103-108 (1971).
- [Westphal 1974] D. A. Westphal und F. J. Worzala: in *Hydrogen in Metals* (Editoren: I. M. Bernstein und A. W. Thompson, 78, 1974).
- [Whiteman 1964] M. B. Whiteman und A. R. Troiano: The influence of hydrogen on the

-
- stacking fault energy of an austenitic stainless steel, *phys. stat. sol.* **7**, K109-110 (1964).
- [Willis 1975] B. T. M. Willis und A. W. Pryor: Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press, 1975.
- [Wollan 1963] E. O. Wollan, J. W. Cable und W. C. Koehler: The hydrogen atom positions in face centered cubic nickel hydride, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 1141-1143 (1963).
- [Worsham 1957] J. E. Worsham, M. K. Wilkinson und C. G. Shull: Neutron diffraction observations on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 303-310 (1957).
- [Yang 1999] Q. Yang, L. J. Qiao, S. Chiovelli und J. L. Luo: Critical hydrogen charging conditions for martensite transformation and surface cracking in type 304 stainless steel, *Scripta Mater.* **40 (11)** 1209-1214 (1999).
- [Yang 2000] Q. Yang und J. L. Luo: Martensite transformation and surface cracking of hydrogen charged and outgassed type 304 stainless steel, *Mat. Sci. Eng. A* **288**, 75-83 (2000).
- [Zarestky 1987] J. Zarestky und C. Stassis: Lattice Dynamics of γ -Fe, *Phys. Rev. B* **35 (9)**, 4500-4502 (1987).
- [Zhong 2000] L. Zhong, R. Wu, A. J. Freeman und G. B. Olson: Charge transfer mechanism of hydrogen-induced intergranular embrittlement of iron, *Phys. Rev. B* **62 (21)**, 13938-13941 (2000).

Publikationsliste

Veröffentlichungen

M. Hoelzel, S.A. Danilkin, H. Ehrenberg, D. M. Toebbens, T. J. Udovic, H. Fuess und H. Wipf: Effects of high-pressure hydrogen charging on the structure of austenitic stainless steels; eingereicht in: *Mat. Sci. & Eng. A*.

V. Rajevac, M. Hoelzel, S. A. Danilkin, A. Hoser und H. Fuess: Phonon dispersion in austenitic stainless steels Fe-18Cr-12Ni-2Mo and Fe-18Cr-16Ni-10Mn; eingereicht in: *J. Phys. C: Cond. Matter*.

Konferenzbeiträge als Proceedings

M. Hoelzel, S. A. Danilkin, A. Hoser, H. Ehrenberg, T. Wieder und H. Fuess: Phonon dispersion in austenitic stainless steel Fe-18Cr-12Ni-2Mo, *Appl. Phys. A* 74 [Supplement of the ICNS 2001] 1013-1015 (2002).

M. Hoelzel, R. Gilles, M. Schlapp, H. Boysen und H. Fuess: Monte Carlo simulations of various instrument configurations of the new Structure Powder Diffractometer (SPODI), *Physica B* [Supplement of the ECNS 2003]; im Druck.

M. Schlapp, M. Hoelzel, R. Gilles, A. Ioffe, T. Brückel, H. Fuess und H. von Seggern: Neutron image plates with low γ -sensitivity *Physica B* [Supplement of the ECNS 2003]; im Druck.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Markus Hölzel
Geburtsdatum: 04.03.1974
Geburtsort: Aschaffenburg

Ausbildung

Sept. 1980 - Juli 1984	Grundschule in Großostheim
Sept. 1984 - Juli 1993	Gymnasium in Aschaffenburg, Abitur
Okt. 1993 - Sept. 1994	Grundwehrdienst in Hammelburg
Okt. 1994 - April 1999	Studium der Materialwissenschaften an der TU Darmstadt
Mai 1999 - Nov. 1999	Diplomarbeit an der TU Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaften, Fachgebiet Strukturforschung. Titel: „Mikroemulsionsverfahren zur Herstellung von Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Dieseloxydationskatalysatoren“
seit Jan. 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Strukturforschung
seit Nov. 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Strukturpulverdiffraktometer der TU Darmstadt am Forschungsreaktor FRM-II in Garching b. München

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Garching, den 05.01.04