



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Wasserstoffspeicherung in SPD-nanokristallisierten
ZK60 Magnesiumlegierungen

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Verfasserin / Verfasser:	Harald Kropik
Matrikel-Nummer:	A9108081
Studienrichtung (lt. Studien- blatt):	412 LA Physik 406 LA Mathematik
Betreuerin / Betreuer:	Ao.Univ.Prof. Dr. Michael J. Zehetbauer

Wien, am 29.10.2008

INHALTSVERZEICHNIS

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN (ALPHABETISCH)..... - 4 -

THEMA, ZWECK UND INHALT DER ARBEIT..... - 5 -

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG - 7 -

1.1 Verformung von Metallen - 7 -

1.1.1 Überblick - 7 -

1.1.1.1 Plastisches Verhalten von Metallen - 7 -

1.1.1.2 Severe Plastic Deformation - 11 -

1.1.2 Analysemethoden zur Bestimmung der Werkstoffeigenschaften - 13 -

1.1.2.1 Der Zugversuch - 13 -

1.1.2.2 Härtemessung - 14 -

1.1.2.3 Korngröße - 16 -

1.1.2.4 Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC) - 17 -

1.1.2.5 Thermogravimetrische Analyse - 18 -

1.1.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) - 19 -

1.1.3 SPD Verfahren - 20 -

1.1.3.1 Verwendete SPD Verfahren - 21 -

1.1.3.2 Prinzip von ECAP und HPT - 21 -

1.1.3.3 ECAP – (Equal Channel Angular Pressing) - 22 -

1.2 Metall – Wasserstoff System..... - 27 -

1.2.1 Allgemeines - 27 -

1.2.1.1 Anwendung als Energiespeicher - 27 -

1.2.1.2 Phasendiagramme - 30 -

1.2.1.3 Hydride - 33 -

1.2.2 Diffusion von Wasserstoff in Metallen - 34 -

1.2.2.1 Diffusionskoeffizient und Diffusionsmechanismen - 34 -

1.2.2.2 Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im Metall - 37 -

1.2.3 Einfluss von Wasserstoff in Metallen - 39 -

1.2.4 Kinetik bei der Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff - 40 -

1.2.4.1 Aktivieren der Probe - 40 -

1.2.4.2 Kinetikrelevante Vorgänge im Metall - 41 -

2 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG..... - 42 -

2.1 Be- und Entladeversuche am Magnesium–Wasserstoff System..... - 42 -

2.1.1 Berechnung der aufgenommenen Wasserstoffmenge - 42 -

2.1.2 Messung der Be- und Entladekinetik - 42 -

2.1.3 Beschreibung der eingesetzten Messanlage - 45 -

2.1.4 Probenpräparation - 47 -

2.1.5 Auswertung der Messergebnisse - 48 -

2.1.6 Einfluss der Leckrate auf die Wasserstoffkonzentration (Korrekturen) - 49 -

3 BESCHREIBUNG DER MESSUNGEN UND ERGEBNISSE - 50 -

3.1 Probenmaterial..... - 50 -

3.2 Durchgeführte Versuche..... - 50 -

3.2.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Messungen und zur Messanlage - 50 -

3.2.2 Messungen an ZK60 mit den zusätzlichen Legierungselementen Cr, Ni, Fe, Ti, 4x ECAP gepresst... - 53 -

3.2.2.1 Hydrieren - 53 -

3.2.2.2	Dehydrieren.....	- 54 -
3.2.3	Magnesiumlegierung ZK60, 10x ECAP gepresst.....	- 55 -
3.2.3.1	Hydrieren	- 55 -
3.2.3.2	Dehydrieren.....	- 56 -
3.2.4	Magnesiumlegierung ZK60, unverformt	- 58 -
3.2.4.1	Hydrieren	- 58 -
3.2.4.2	Dehydrieren.....	- 59 -
3.2.5	Magnesiumlegierung ZK60, 10x ECAP gepresst, unter Schutzgas.....	- 60 -
3.2.5.1	Hydrieren	- 60 -
3.2.5.2	Dehydrieren.....	- 61 -
4	DISKUSSION, INTERPRETATION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	- 62 -
4.1	P-C-T-Diagramm	- 62 -
4.2	Temperaturabhängigkeit der Kinetik	- 64 -
4.3	Korngrößenabhängigkeit.....	- 64 -
4.4	Materialabhängigkeit.....	- 66 -
4.5	Einfluss der Gasatmosphäre bei der Probenpräparation.....	- 68 -
4.6	Der ideale/maximale erreichbare Wasserstoffanteil in Mg	- 68 -
	ZUSAMMENFASSUNG	- 70 -
	AUSBLICK.....	- 71 -
	ANHANG	- 72 -
	LITERATURVERZEICHNIS	- 90 -
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	- 93 -
	DANKSAGUNG	- 98 -
	LEBENS LAUF	- 99 -
	ERKLÄRUNG	- 100 -

Verwendete Abkürzungen (alphabetisch)

ARB	<i>Accumulative Roll-Bonding</i>
CEC	<i>Cyclic-Extrusion-Compression</i>
DCAP	<i>Dissimilar Channel Angular Pressing</i>
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ECAE	Equal Channel Angular Extrusion
ECAP	<i>Equal Channel Angular Pressing</i>
ECD	<i>equal circle diameter</i>
HE	<i>Hydro Extrusion</i>
HEBM	<i>High-Energy Ball Milling</i>
HPT	<i>High Pressure Torsion</i>
HR-TEM	<i>High resolution transmission electron microscope</i>
HV	Vickershärte
MDF	<i>Multi-Directional Forging</i>
PGAA	<i>Prompt Gamma Activation Analysis</i>
SDTA	<i>Single Differential Thermo Analysis</i>
SPD	<i>Severe Plastic Deformation</i>
TE	<i>Twist Extrusion</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UFG	<i>ultra fine grained</i>
UHV	ultrahohes Vakuum

Thema, Zweck und Inhalt der Arbeit

Wasserstoff ist ein Energieträger, der in Zukunft sicher an Bedeutung gewinnen wird. Ein wichtiger Faktor bei der Nutzung dieses umweltfreundlichen Energieträgers ist seine sichere Speicherung des Wasserstoffes. Eine mögliche Art, Wasserstoff zu speichern, ist es, ihn in Metalle einzulagern. Der große Vorteil dieser Lagerung besteht darin, dass der Wasserstoff in gebundener Form vorliegt und somit die Explosionsgefahr minimiert wird, und außerdem, dass diese Art von Speicherung sehr viel weniger Volumen benötigt als eine solche in gasförmiger oder flüssiger Form. Eine wichtige Bedingung für die Anwendung (z.B. im automotiven Bereich) ist aber auch, dass die Speicherung bzw. Entladung rasch erfolgt (man spricht von ausreichender „Kinetik“) und dies bei nicht zu hohen Temperaturen, da sonst die Energiebilanz wieder verschlechtert bzw. die Realisierbarkeit für Transportmittel zu aufwendig wird. Ein Weg, die Kinetik zu verbessern, stellt die Nanokristallisierung dar, wo aufgrund der Kleinheit der Kristallite („Körner“) deutlich mehr gestörte Kristallbereiche vorhanden sind, in denen der Wasserstofftransport viel schneller einhergeht. Die Nanokristallisierung geschieht meist durch Mahlen der Materialien zu Pulvern („High Energy Ball Milling“ – Kugelmahlen). Solche Pulver haben aber den Nachteil, dass sie bereits bei der Produktion leicht verunreinigen und dass sie außerdem aufgrund der Kleinheit der Partikel eine toxische Wirkung auf den menschlichen Körper ausüben können.

In den letzten Jahren hat sich eine neue Methode der Nanokristallisierung etabliert, die es mittels spezieller Techniken von plastischer Hochverformung („Severe Plastic Deformation – SPD“) gestattet, massive Materialien mit nanokristalliner Struktur zu realisieren, die zudem keine merkliche Verunreinigung verursachen. Diese Arbeit setzte sich zum Ziel, nunmehr anstelle von nanokristallinen Pulvern SPD nanokristalline, massive Materialien herzustellen und die Speicherkapazität und –kinetik von Wasserstoff mit denen des pulverförmigen Materials zu vergleichen. Als Material wurden Legierungen von Magnesium mit den Hauptlegierungselementen Zn, Zr, (ZK60) und Cr (ZK60 mit Cr) ausgewählt. Im Einzelnen sollte die Be- und Entladekinetik bzw. Speicherkapazität hinsichtlich folgender Abhängigkeiten untersucht werden:

Temperaturabhängigkeit: Es sollte gemessen werden, wie stark die Be- und Entladekinetik von der Temperatur abhängt.

Materialabhängigkeit: Es ist bereits bekannt, dass durch bestimmte Legierungselemente die Kinetik der Wasserstoff -aufnahme oder -abgabe beeinflussbar ist. Die katalytische Wirkung der Legierungselemente ist aber noch nicht vollständig geklärt bzw. für SPD nanokristallisierte Materialien bisher noch nicht untersucht worden. Für diese Arbeit sollte ein Material mit Kinetik steigernden Zusätzen (Cr) untersucht werden.

Beladestation: Für die Untersuchungen stand eine neue Wasserstoffbeladestation zur Verfügung. Eine Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, diese Beladestation in Betrieb zu nehmen und den Betrieb und Messablauf zu optimieren. Die Sensoren, Messgeräte und die gesamte Ladeprozedur sollen angepasst und verbessert werden, und für die in Zukunft vorgesehene Vollautomatisierung für die Be- oder Entladevorgänge vorbereitet werden.

Der Inhalt der Arbeit gliedert sich in drei große Abschnitte:

I): Grundprinzipien der plastischen Verformung: In diesem Kapitel werden mögliche Metallverformungsverfahren und einige theoretische Aspekte der plastischen Verformung behandelt. Im Besonderen sind das die beiden SPD Verfahren ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*) und HPT (*High Pressure Torsion*).

II): Das Metall – Wasserstoffsystem: Es sollen dabei folgende Bereiche näher betrachtet werden:

- Phasen im Metall-Wasserstoff-System,
- Kinetik beim Be- und Entladen
- Meßmethoden zur Bestimmung von Konzentration und Diffusion

III): Die Messanlage und praktische Durchführung: In diesem Teil werden die verwendete Messanlage selbst, die durchgeführten Messungen und die konkreten Messergebnisse am Metall-Wasserstoff-System beschrieben.

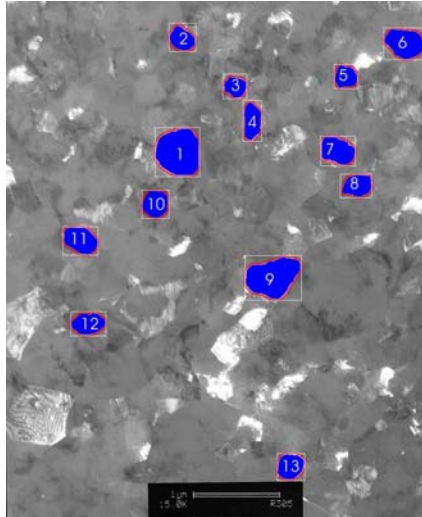
Im Anhang ist ein Berechnungsschema für die Bestimmung der Anzahl der notwendigen Versuchszyklen angegeben, diverse Programmlistings, der für diese Arbeit programmierten Software und eine ausführliche Beschreibung der Bedienungsschritte an der Beladestation.

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Verformung von Metallen

1.1.1 Überblick

Metalle liegen im Allgemeinen nach ihrer Gewinnung bzw. nach konventionellen Herstellungsmethoden in einem grobkörnigen Zustand vor (Korngröße größer $1\mu\text{m}$). Körner - oder auch Kristallite - sind Blöcke, die man je nach Material und kristallographischer Orientierung auch mit freiem Auge oder unter dem Lichtmikroskop erkennen kann.



Mit der Korngröße selbst meint man eine mittlere Korngröße, die man aus den Schliffbildern oder aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit Hilfe von stereologischen Verfahren gewinnen kann [27]. In Abb. 1 sind die Bereiche markiert, die als Körner eindeutig identifiziert wurden. Die Flächen dieser Bereiche dienen zur Bestimmung der mittleren Korngröße.

Abb. 1: TEM Aufnahme einer reinen Mg Probe, Fak. f. Physik der Universität Wien, Forschungsgruppe nanostrukturierte Materialien, Bernhard Mingler.

Ein Werkstoff, der nun aus vielen einzelnen solcher Körner besteht, wird im Gegensatz zu einem Einkristall, als polykristallin bezeichnet. Die Atome eines Einkristalls bilden ein einheitliches, homogenes Metallgitter. Eine Anwendung von plastischer Verformung oder in weiterer Folge von „Severe Plastic Deformation“ (SPD) ist nun, Metalle mit Hilfe von extremen Verformungen beziehungsweise sehr hohen Verformungsgraden in eine sehr feinkörnige Struktur überzuführen. (Zur Definition von SPD siehe Kapitel 1.1.1.2) Mittels SPD Verfahren erreicht man Korngrößen von bis zu 100nm , man spricht daher auch von nanostrukturierten Materialien. Die Einflussgrößen, die die Korngröße hauptsächlich bestimmen sind die Temperatur T , die Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$, der hydrostatische Druck p und ob es sich dabei um ein Reinetall oder eine Legierung handelt. UFG (*Ultra Fine Grained*) Materialien bezeichnen Materialien im Bereich von ca. $300\text{nm} - 1\mu\text{m}$ [1]. Wie der Name schon vermuten lässt, bewegen wir uns bei den SPD Verfahren weit im plastischen Verformungsbereich von Metallen.

1.1.1.1 Plastisches Verhalten von Metallen

Ein polykristallines Gefüge besteht aus polyederförmigen Körnern, die sich an den Flächen, Ecken und Kanten berühren. Die räumliche Anordnung der Körner stellt sich als Kompromiss zwischen der möglichst dichten Ausfüllung des Raumes und dem Gleichgewicht der Grenzflächenspannung an den Kornkanten und Ecken dar ([27], Seite 325).

1.1.1.1.1 Versetzungen

Versetzungen sind Gitterdefekte. Sie dienen dazu, um plastische Verformung und damit auch die einzelnen Bereiche im Spannungs–Dehnungs-Diagramm zu charakterisieren. Versetzungen sind eindimensionale Gitterbaufehler. Es gibt Stufen- und Schraubenversetzungen.

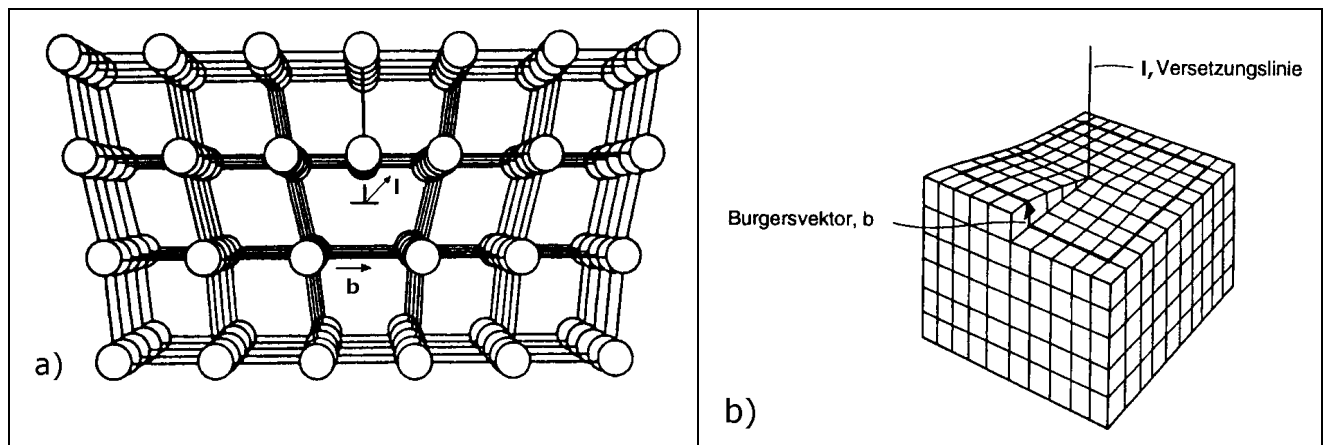


Abb. 2: Schematische Darstellung von Stufen- (a) und Schraubenversetzung (b), ([27], S65f)

Der Burgersvektor $\mathbf{b}$ gibt die Translationsrichtung an, also jene Richtung in der eine Atomverschiebung stattfindet. Das Charakteristikum einer Stufenversetzung ist, dass der Linienvektor $\mathbf{l}$ normal zum Burgersvektor $\mathbf{b}$ steht. Bei der Schraubenversetzung ist der Burgersvektor parallel zum Linienvektor gerichtet. In einem realen Kristall kommen beide Arten von Versetzungen wie auch Mischversetzungen dieser beiden Arten vor. Diese Mischversetzungen können aber immer durch eine Stufen- und Schraubenversetzung beschrieben werden. Wenn sich ein Kristall verformt, so tut er dies indem er an einer ausgezeichneten kristallographischen Gitterebene in eine ausgezeichnete Gitterrichtung um einen elementaren Translationsvektor (Burgersvektor) abgleitet ([28], S61). Zum Beispiel im kubisch-flächenzentrierten Gitter erfolgt der Gleitvorgang auf den dichtest gepackten Ebenen, den (111) Ebenen in [110] Richtung ([28], S70).

- **Konservative Bewegung von Stufenversetzungen**

Die Bewegung erfolgt nun nicht wie man meinen könnte, indem die gesamte Gleitebene auf einmal abgleitet, sondern analog zu einer Raupenbewegung. Beim Abgleiten der gesamten Ebene wäre der theoretische Wert der Schubspannung viel zu hoch, was nicht der Beobachtung entspricht. Das heißt die Versetzung wandert selbst und zwar Schritt für Schritt durch den Kristall, also nicht gleichzeitig. Diese Form der Bewegung verursacht an der Oberfläche eine Stufenbildung, welche auch durch mikroskopische Untersuchungen sichtbar gemacht werden kann. Diese Bewegung wird auch als konservative Bewegung bezeichnet ([28], S62ff).

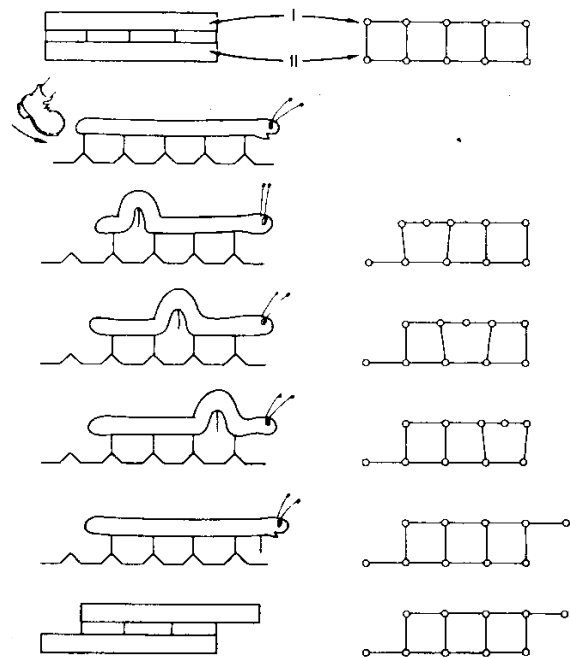


Abb. 3: Analogie von Raupenbewegung und Versetzungsbewegung, ([27], S202)

- **Nicht konservative Bewegung von Stufenversetzungen**

Wenn sich Stufenversetzungen aus der Gleitebene heraus bewegen, nennt man diesen Vorgang Klettern. Klettern innerhalb einer Ebene kann durch Bildung oder Anihilation von Leerstellen hervorgerufen werden. Leerstellen können durch Diffusion in den Kristallverbund eintreten bzw. den Kristall verlassen ([28], S62ff).

Bei der Schraubenversetzung spannen der Burgers- und der Linienvektor keine Ebene auf. Es ist daher möglich dass eine Schraubenversetzung die ursprüngliche Gleitebene verlässt und in eine andere Ebene wechselt. Diesen Vorgang nennt man Quergleitung bzw. „*cross slip*“ ([28], S62ff).

1.1.1.1.2 Korngrenzen

1.1.1.1.2.1 Kleinwinkelkorngrenze

Eine Kleinwinkelkorngrenze trennt zwei Körner, deren kristallographische Orientierungen durch einen Winkel kleiner als 10° gegeneinander verkippt sind. Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, dass Kleinwinkelkorngrenzen aus Versetzungen bestehen. Anhand von Abb. 4 kann man erkennen, dass eine symmetrische Kleinwinkelkorngrenze aus Stufenversetzungen aufgebaut ist. Ist der Aufbau der Korngrenze nicht symmetrisch, so bezeichnet man diese Art der Kleinwinkelkorngrenze als Kleinwinkeldrehgrenze. Dort kommen zusätzlich zu den Stufenversetzungen auch Schraubenversetzungen hinzu ([28], S77).

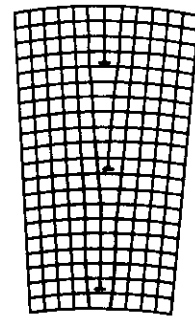


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer symmetrischen Kleinwinkelkorngrenze [28],  kennzeichnet Stufenversetzungen

1.1.1.1.2.2 Großwinkelkorngrenze

Der Aufbau einer Großwinkelkorngrenze auf atomarem Niveau wird bis heute nicht vollständig verstanden. Es gibt daher mehrere Modelle, um diese zu beschreiben. Die Dicke einer solchen Korngrenze beträgt etwa 2 bis 3 Atomabstände im Gitter. Da die Atomabstände größer sind, kann man sich diesen Bereich auch modellhaft wie eine ungeordnete Flüssigkeit ohne Gitterstruktur vorstellen. Von dem Spezialfall einer Zwillingkorngrenze spricht man, wenn die Orientierung eines Kristalls durch Spiegelung an einer Zwillingsebene in die andere Orientierung des Zwillingskristalls übergeführt werden kann. Fällt nun die Grenzfläche beider Kristalle mit der Zwillingsebene zusammen, so spricht man von einer kohärenten Zwillingkorngrenze.

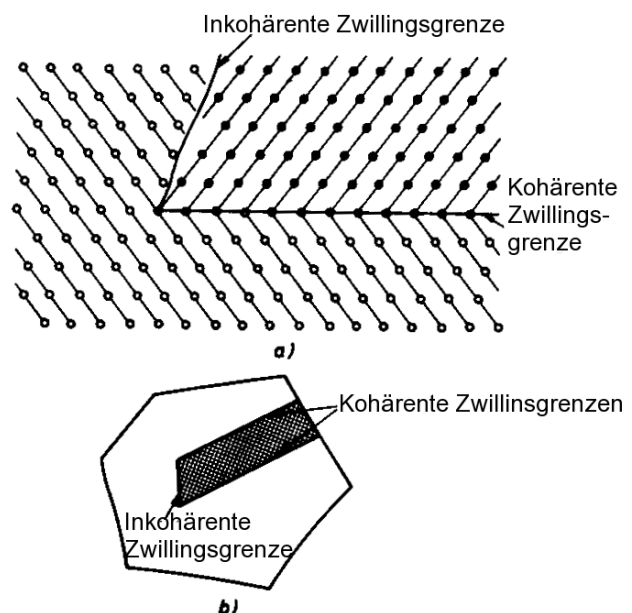


Abb. 5: Kohärente und inkohärente Großwinkelkorngrenzen; a) schematisch im Gitter und b) anhand eines Schlibfbildes [28]

Hierbei fallen an der Grenze Atome von beiden Kristallen zusammen. Wenn die Grenzfläche nicht mit der Zwillingssebene zusammenfällt, so spricht man von einer inkohärenten Zwillingsgrenze. Kohärente Zwillingsgrenzen verlaufen immer gerade, während inkohärente Zwillingsgrenzen jede beliebige Form annehmen können [28].

1.1.1.1.3 Spannungs- Dehnungs- Diagramm

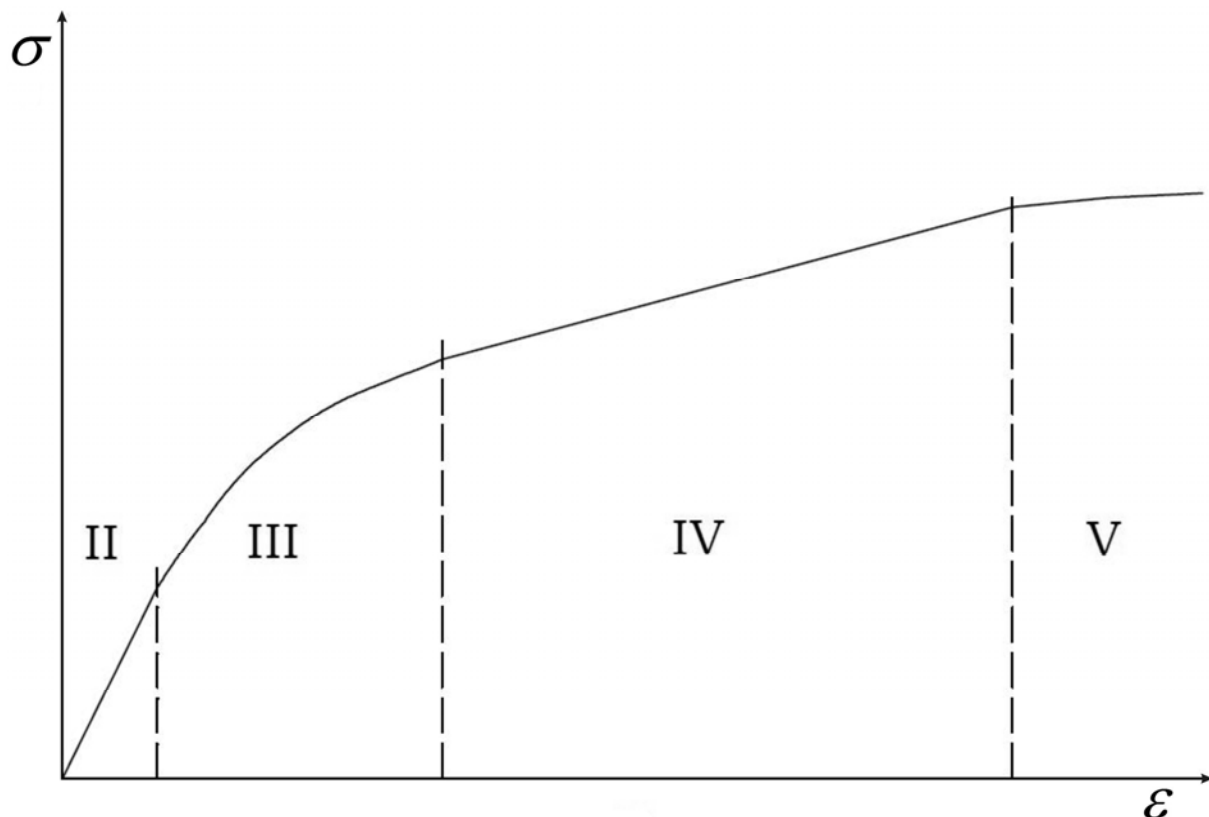


Abb. 6: Schematische Spannungs- Dehnungskurve von Zehetbauer eines Polykristalls mit den verschiedenen Bereichen (II – V), die sich durch verschiedene Verfestigungskoeffizienten unterscheiden [22],[23].

Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird im Allgemeinen über den Zugversuch ermittelt (siehe Kap. 1.1.2.1). Es gibt sowohl Auskunft über den elastischen Bereich, der in Abb. 6 nicht dargestellt ist, als auch über den plastischen Bereich. Die Spannung σ und Dehnung ϵ bezeichnen die makroskopischen, technischen Größen. Ab der Streckgrenze R_p beginnt der plastische Bereich. R_p hängt nicht nur von der Temperatur und dem Material ab, sondern auch von der Orientierung von Einkristallen zur Zugkraft. Bei Polykristallen verschwindet die Orientierungsabhängigkeit. Plastische Verformung hängt unmittelbar mit der Wanderung von Versetzungen zusammen. Diese Versetzungen bewegen sich infolge der Zugkraft auf Gleitebenen in der Richtung des Burgers-Vektors (Kap. 1.1.1.1.1). Es ist also die Schubspannung im Gleitsystem und nicht die angebrachte Zugspannung für die Versetzungsbewegung relevant. Diese Schubspannung τ erhält man aus dem Schmid'schen Schubspannungsgesetz:

$$\tau = \sigma \cdot \cos \kappa \cdot \cos \lambda = m \cdot \sigma$$

wobei κ den Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitebenennormalen und λ den Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitrichtung bezeichnet. Der Faktor $m = \cos \kappa \cdot \cos \lambda$ wird als Schmid-Faktor bezeichnet, mit $0 \leq |m| \leq 0,5$. Die wirksame Kraft auf eine Versetzung hängt also von der Lage ihres Gleitsystems relativ zur Zugrichtung ab ([27], S214).

In Abb. 6 ist nur der plastische Bereich zu sehen, der in 4 Stufen geteilt wird (II bis V, vgl. Abb. 6). Die einzelnen Bereiche unterscheiden sich durch verschiedene Verfestigungskoeffizienten. Der makroskopische Verfestigungskoeffizient θ ist definiert als die erste Ableitung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm $\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$. Die Verfestigung variiert, weil sich in den verschiedenen Bereichen konkurrierende Prozesse überlagern.

Im Bereich (II) verläuft die Verfestigung linear, jedoch nicht mehr elastisch. Lokal kann es in manchen Gleitsystemen im Polykristall zu einer Überschreitung der kritischen Schubspannung kommen und es treten Versetzungsreaktionen auf. Es entstehen neue sogenannte Lomer- und Lomer-Cottrell Versetzungen. Diese blockieren das Wandern von Versetzungen und tragen somit zu einer Verfestigung bei ([17], S24).

Im Bereich (III) nimmt der Verfestigungskoeffizient linear ab. Durch die Quergleitung (siehe 1.1.1.1.1) von Schraubenversetzungen kommt es zu einer lokalen Erwärmung des Materials. Daraus ergeben sich thermisch aktivierte Erholungsprozesse welche eine Abnahme der Verfestigung hervorrufen ([17], S24).

Der Bereich (IV) ist wiederum durch einen konstanten Verfestigungskoeffizienten gekennzeichnet. Während im Bereich (III) die Schraubenversetzungen bestimmend waren, tragen im Bereich (IV) die Stufenversetzungen vermehrt zur Verfestigung bei. Dieser Bereich ist für SPD von besonderer Bedeutung. In dieser Stufe formieren sich neue Körner mit Großwinkelkorngrenzen ([17], S24).

Im Bereich (V) geht die Verfestigung gegen Null. In diesem Bereich entstehen und verschwinden Versetzungen im gleichen Maß. Es bildet sich somit ein dynamisches Gleichgewicht. Schraubenversetzungen annihilieren sich durch Quergleitung, Stufenversetzungen verschwinden durch Klettern was durch das Vorhandensein von verformungsinduzierten Leerstellen unterstützt wird [23], [22], [17].

1.1.1.2 Severe Plastic Deformation

Severe Plastic Deformation (SPD) ist die einzige Methode, die aus einem massiven Metallstück, das in grobkörniger Form vorliegt, durch plastische Verformung die innere Struktur soweit verändert, dass sie am Ende in mikrokristalliner oder sogar nanokristalliner Form vorliegt. Diese Strukturumwandlung wird durch die Anwendung extrem hoher Scherspannungen im Material und eines hohen äußerlichen hydrostatischen Druckes erzeugt, daher auch der Name ([17], S2).

Als nanostrukturierte Materialien werden diejenigen bezeichnet, deren Korngröße im Bereich von etwa 1nm bis 100nm liegt. Im Bereich von 100nm bis 1µm bezeichnet man das Material als ultrafeinkörnig oder auch *Ultra Fine Grained* (UFG) (siehe 1.1.1 und [3]). Folgende Zusatzanforderungen werden an mittels SPD-Verfahren hergestellte Materialien gestellt: Das Material muss nach dem SPD Verfahren in einer ausreichend homogenen Form vorliegen. Das heißt, auch in der Kornorientierung soll nach der SPD-Verformung keine Vorzugsrichtung erkennbar sein. Weiters soll der Großteil der Korngrenzen in Form von Großwinkelkorngrenzen vorliegen, was durch die hohe Spannung und in weiterer Folge der daraus resultierenden hohen Versetzungsdichte gewährleistet ist [4]. Im Kapitel 1.1.3 werden SPD Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metalle beschrieben.

Der Grund, warum man überhaupt möglichst feinkörnige Metalle erzeugen will liegt darin, dass die Korngröße - unter anderen Faktoren - eine herausragende Rolle in Bezug auf die Materialfestigkeit einnimmt. Dieser Sachverhalt manifestiert sich in der Hall-Petch Gleichung:

$$\sigma_s = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

Wobei σ_s die Streckgrenze, σ_0 der Reibungswiderstand, k_y eine Fließkonstante und d die Korngröße darstellt [11], [12].

Die Korngrenzen bilden wirksame Hindernisse für das Gleiten von Versetzungen. Dieses Phänomen wird als Kornverfestigung bezeichnet. Versetzungen können Korngrenzen nicht direkt durchlaufen, da der Wechsel von einer Gleitebene eines Kornes zur anderen des Nachbarkorns über Korngrenzen hinweg nur bedingt möglich ist. Durch große Spannungen (verursacht durch sog. Pile-ups) an einer Seite der Korngrenze können Versetzungen auf der anderen Seite (im Nachbarkorn) generiert werden. An den Korngrenzen werden Versetzungen annihiliert oder es können dort auch neue Versetzungen entstehen. Man spricht von Versetzungsquellen oder Versetzungssenken. Versetzungen können somit mit Hilfe eines Nachbarkornes auf einer anderen Gleitebene weiter wandern. Jedes einzelne Korn reagiert auf die Versetzungen von denen es durchwandert wird mit einer Verformung. Diese Verformung ruft nun wiederum Spannungen an den Korngrenzen hervor, die sich den äußeren Spannungen überlagern und eine zusätzliche Verformung bewirken. [24]

Ein weiterer Vorteil von SPD verformten Materialien ist, dass nicht nur die Festigkeit erhöht wird, sondern auch die Verformbarkeit oder Duktilität des Materials gegenüber dem grobkörnigen Ursprungsmaterial kaum oder nur geringfügig abnimmt, wie in Abb. 9: schematisch dargestellt. Es ist dort die Streckgrenze über der Bruchdehnung für mehrere Elemente/Metalle und für Kupfer und Aluminium auch für verschiedene Zustände aufgetragen. Die Streckgrenze gibt an wie stark die Probe beim Zugversuch gedehnt werden kann, ohne bleibende Längenänderung nach Entlastung. Die Streckgrenze ist also ein Maß für die Festigkeit eines Werkstoffes. Die Bruchdehnung ist eine Materialkenngröße, die die bleibende Längenänderung nach dem Bruch bezogen zur Anfangsmesslänge in Relation setzt. Die Bruchdehnung ist ein Maß für die Duktilität eines Werkstoffes.

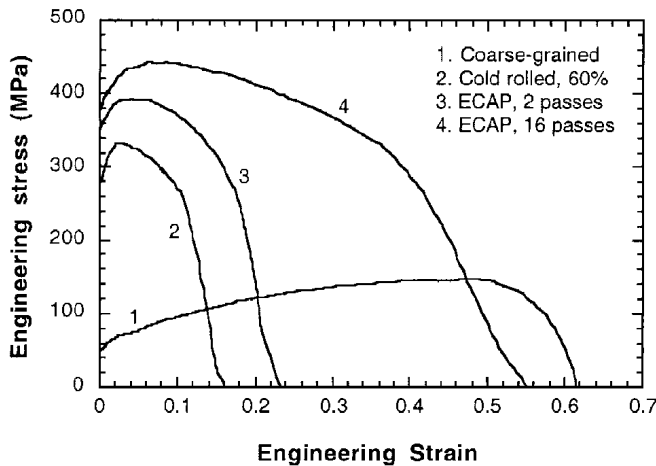


Abb. 7: Spannung-Dehnungs-Diagramm für Cu bei 22°C, Verformungsgeschwindigkeit: 10^{-3}s^{-1} [21]

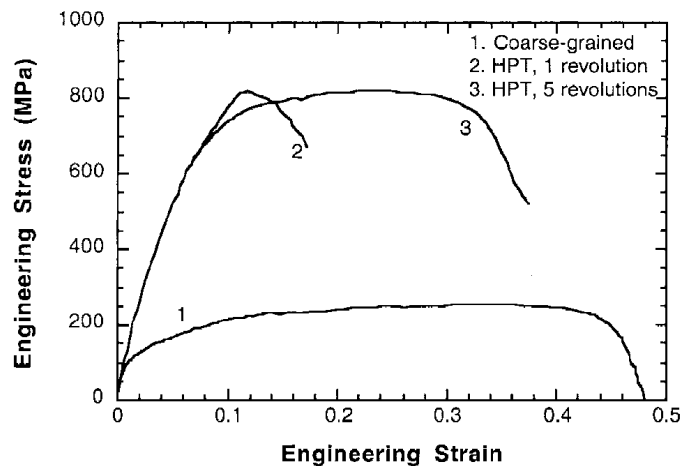


Abb. 8: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Ti bei 250°C, Verformungsgeschwindigkeit: 10^{-3}s^{-1} [21]

Abb. 7 und Abb. 8 verdeutlichen die Zunahme an Duktilität durch SPD Verfahren sehr deutlich. In Abb. 9 ist noch einmal ein Vergleich zur Duktilität einiger Metalle abgebildet. Nano-SPD verformte Materialien zeichnen sich durch eine höhere Streckgrenze bei gleichzeitig erhöhter Dehnbarkeit aus.

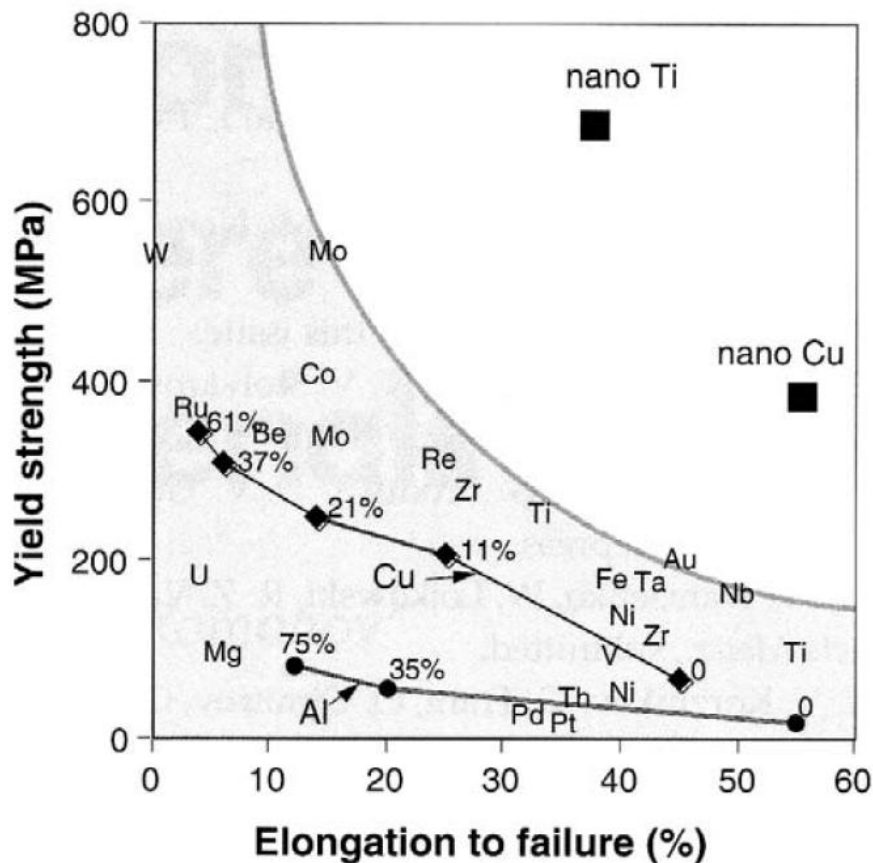


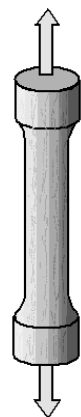
Abb. 9: Mit steigender Festigkeit nimmt die Duktilität bei kaltgewalztem (konventionelle Verformung) Kupfer und Aluminium ab. (Abnahme der Dicke ist in jedem Punkt angegeben). Im schraffierten Bereich sind die grobkörnigen Rohmaterialien dargestellt und zum Vergleich sieht man im rechten unschraffierten Bereich nano-SPD verformtes Kupfer und Titan [4] S948, [21].

1.1.2 Analysemethoden zur Bestimmung der Werkstoffeigenschaften

1.1.2.1 Der Zugversuch

Damit man bei verschiedenen Metallen und Legierungen qualitative Aussagen über ihre mechanischen Eigenschaften tätigen kann, führt man unter anderem Standardverfahren wie den weit verbreiteten Zugversuch durch.

Während man bei polykristallinen Werkstoffen das Verformungsverhalten auf einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (σ, ϵ) festhält, so ist es bei Einkristallen sinnvoller, das Verformungsverhalten in ein Diagramm mit der Schubspannung über der Abgleitung (τ, γ) aufzutragen. (Die Abgleitung γ beschreibt die relative Verschiebung zweier im Einheitsabstand liegenden Netz-Ebenen im Kristallverbund [28]). Beim Zugversuch wird die Probe unter gleich bleibender Geschwindigkeit ($\frac{d\epsilon}{dt} = \text{const}$) unter der Einwirkung einer axialen Zugkraft F entlang der Achse verlängert. Es wird dabei ständig die Kraft und die Längenänderung aufgenommen. Aus der Kraft F bezogen auf den Ausgangsquerschnitt A_0 erhält man die Nennspannung: $\sigma = \frac{F}{A_0}$,



die Längenänderung (Δl) bezogen auf die Ausgangslänge (l_0) bezeichnet man als Dehnung

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Als Verfestigungskoeffizient (Θ) bezeichnet man die erste Ableitung der Fließspannung

nach der Dehnung im Spannungs- Dehnungsdiagramm $\Theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ bzw. $\Theta = \frac{d\tau}{d\gamma}$.

Als Ergebnis vom Zugversuch erhält man also ein Spannungs- Dehnungsdiagramm wie in Abb. 6 dargestellt.

1.1.2.2 Härtemessung

Zur Bestimmung der Härte verwendet man die so genannten Eindringverfahren wie Vickers-, Brinell- oder Rockwellverfahren, die sich in erster Linie durch die Geometrie des Eindringkörpers unterscheiden. Beim Brinellverfahren wird eine gehärtete Stahl- oder Hartmetallkugel in das Werkstück eingedrückt. Die Brinellhärte ergibt sich als Quotient aus Prüflast zu Oberfläche des hinterlassenen Eindrucks im Werkstück.

Beim Vickersverfahren wird eine regelmäßige Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Flächenwinkel von 136° in die glatte Materialoberfläche gedrückt. Die Einwirkdauer beträgt dabei 10 bis 15 Sekunden. Nach der Entlastung werden die Diagonalen abgemessen und die Vickershärte HV ergibt sich aus dem Quotienten von Prüfkraft zu Eindruckoberfläche.

$$HV = \frac{P}{O} = \frac{2P \cdot \cos 22^\circ}{d^2} = \frac{1,8544P}{d^2}$$

Die Vickershärte wird üblicherweise in folgender Form angegeben:

<Härte> HV <Prüfkraft> ,

wobei die Kennbuchstaben die Härte nach Vickers bezeichnen und die Prüfkraft traditionell in der Krafteinheit kp angegeben wird, z. B.: 180 HV 50.

Das Vickersverfahren eignet sich sowohl für die Bestimmung der Makro- als auch der Mikrohärt.

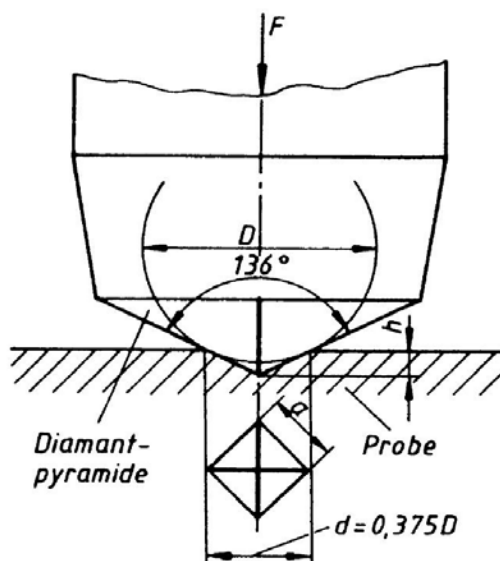


Abb. 10: Härteprüfverfahren nach Vickers [25]

1.1.2.2.1 Mikrohärte, Makrohärte

Die Mikrohärte gibt die Härte eines Gefügebestandteiles an. Sie bietet die Möglichkeit die Härte einzelner Phasen im Gefüge zu messen und unter Umständen sogar die einzelnen Phasen zu identifizieren. Feste Phasen bezeichnen Mehrstoffsysteme, die im festen Zustand nicht vollständig untereinander löslich sind. Je nach Konzentration und Temperatur sind nur bestimmte Phasen thermodynamisch stabil. Die Makrohärte hingegen stellt einen Mittelwert der Härten der verschiedenen Gefügebestandteile eines Werkstoffes dar. Die Makrohärte ist eine schnelle und anspruchslose Methode und daher eher für technische Anwendungen interessant.

Makrohärteprüfgeräte können für Lasten bis zu 30MN gebaut werden. Mikrohärteprüfer sind als Laborgeräte für kleine Lasten konzipiert und hinterlassen im Prüfobjekt nur sehr kleine Eindrücke, welche nur mit entsprechend starken Vergrößerungen eines Mikroskops ausgemessen werden können [25].

1.1.2.2.2 Nanohärte

Bei der Nanohärtemessung oder *Nanoindentation* wird zuerst mit Hilfe eines modifizierten Raster-Kraft-Mikroskops eine Abbildung der Oberfläche mit einer Diamantprüfspitze erstellt. Danach wird mit derselben Spitze ein Eindruck mit sehr geringer Kraft ($50\mu\text{N} \dots 5\text{mN}$) in der Oberfläche erzeugt. Dieses Verfahren eignet sich besonders, um dünne Schichten oder gezielt einzelne Phasen an der Materialoberfläche zu untersuchen. Für die Nanohärtemessung wird eine dreiseitige Diamantspitze mit einem Öffnungswinkel von 90° verwendet. Im Abbildungsmodus tastet die Spitze die Oberfläche systematisch ab. Damit können die gewünschten Eindringpunkte für die Härtemessung identifiziert werden. Beim Be- und Entlasten während des Eindringens in die Oberfläche wird kontinuierlich die Kraft und der zurückgelegte Weg gemessen [42].

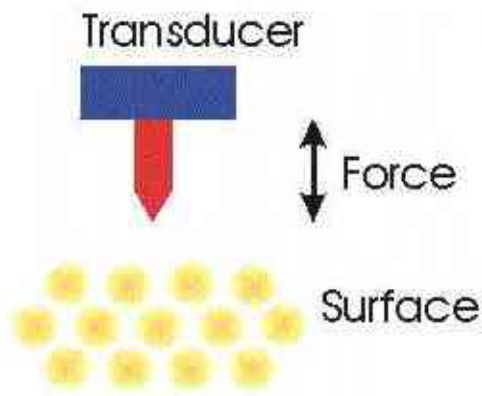


Abb. 11: Funktionsprinzip des modifizierten Raster-Kraft-Mikroskops [42]

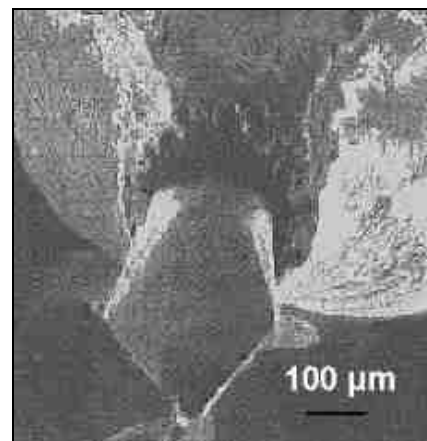


Abb. 12: Diamantspitze [42]

1.1.2.3 Korngröße

Die Korngröße wird als die Größe der Kristallite bezeichnet und ist ein elementares Merkmal eines Metallgefüges. Sie wird über einen Durchschnittswert über die Korndurchmesser gebildet. Da die Körner in der Regel keine geometrisch regelmäßige Form haben, gibt es viele Möglichkeiten durch quantitative Kenngrößen ein aus Körnern bestehendes Gefüge zu beschreiben [46]. Es kann zum Beispiel das Linienschnittverfahren zur Korngrößenbestimmung herangezogen werden. Die Bestimmung der Korngröße wird dabei durch Auszählen der Körner, die durch eine oder mehrere Linien geschnitten werden, vorgenommen. Die Linienlänge dividiert durch Anzahl der geschnittenen Körner ergibt die mittlere Abschnittslänge [48]. Eine weitere Methode ist aus einem ebenen Schliffbild die mittlere Fläche der Körner als Kenngröße heranzuziehen. Die Korngröße der Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurde mit Hilfe der Software „Analysis“ von Olympus untersucht. Diese verwendet ein Verfahren, dass die Fläche der einzelnen Körner aus dem TEM Bild in eine äquivalente Kreisfläche umrechnet und dessen Durchmesser dann die mittlere Korngröße repräsentiert (siehe Abb. 13). Diese Art den Korndurchmesser zu berechnen bezeichnet man in der Literatur als ECD (*Equal Circle Diameter*).



Abb. 13: ECD (*Equal Circle Diameter*)

1.1.2.4 Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

Das Verfahren der dynamischen Wärmestromdifferentialkalorimetrie oder auch *DSC (Differential Scanning Calorimetry)* genannt, werden die Enthalpieänderungen (Wärmestrom) durch Integration der $\Delta T - T_{\text{Ref}}$ -Kurve berechnet.

Ein geschlossener Behälter mit einer Probe und ein zweiter Behälter ohne Inhalt oder mit einer Referenzprobe werden einem gleichartigen Temperaturprogramm ausgesetzt (Abkühlen oder Erwärmen). Dabei kommt es durch Annihilation von Materialdefekten bei endothermen Prozessen bzw. Phasenänderungen wie Schmelzen oder Verdampfen zu Temperaturdifferenzen ΔT zwischen Probe und Referenz. Der Temperaturunterschied hat einen Wärmefluss zur Folge, der Aufschluss über die thermische Energie gibt, welche in die Probe (endotherm) oder aus der Probe (exotherm) fließt.

Bei diesem Verfahren befinden sich die Stellflächen für Probe und Referenz im Heizraum auf einer Unterlage, welche eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt und unter welcher die Temperaturfühler platziert sind. Wird der Ofen erhitzt, so fließt die Wärme durch die Probe/Referenz in die Scheibe und wird dort mittels der Fühler abgenommen. Verhalten sich Probe und Referenz gleich, fließen gleich große Wärmeströme durch die Scheibe. Die Wärmestromdifferenz ist damit null. Verändert sich während der Messung die Probe, z. B. durch Umwandlung wie zum Beispiel Schmelzen oder Verdampfen, so entsteht eine Differenz im Wärmestrom, welche proportional zur Temperaturdifferenz ist ($\Phi_{\text{FP}} - \Phi_{\text{FR}} \sim \Delta T \dots$ wobei Φ_{FP} der Wärmestrom der Probe und Φ_{FR} der Wärmestrom der Referenz und ΔT die Differenz der Temperatur ist) ([41], S620).

Features of a DSC curve

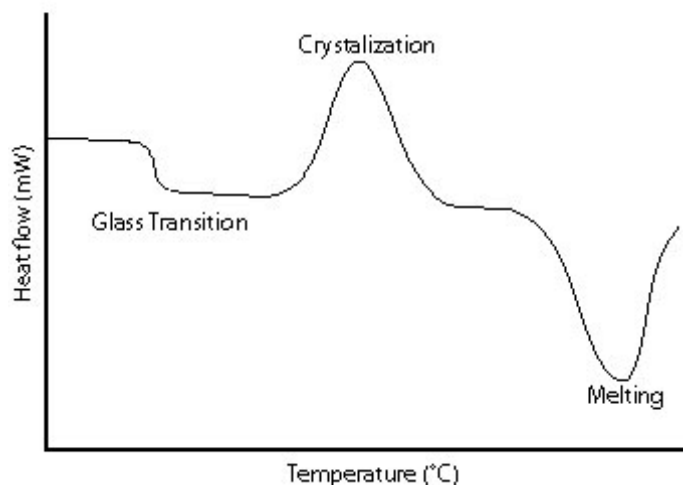


Abb. 14: Schematische Darstellung einer DSC Kurve, die mögliche Umwandlungen in der Probe zeigt[26]

Mit diesem Messverfahren lassen sich folgende Informationen gewinnen:

▪ Phasenübergänge, ▪ Schmelzen, ▪ Kristallisation, ▪ Verdampfung, ▪ Sublimation, ▪ Oxidation, ▪ Reduktion

1.1.2.5 Thermogravimetrische Analyse

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse ist es möglich, die Zersetzung und die thermische Stabilität von Materialien zu bestimmen. Bei diesem Messverfahren wird die **Massenänderung** in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Daraus lassen sich dann Rückschlüsse auf den Verlauf einer chemischen Reaktion schließen. Mit dieser Methode kann man folgende Vorgänge untersuchen:

- Zersetzung, ▪ Desorption, ▪ Adsorption, ▪ Verdampfung, ▪ Sublimation, ▪ Oxidation, ▪ Reduktion

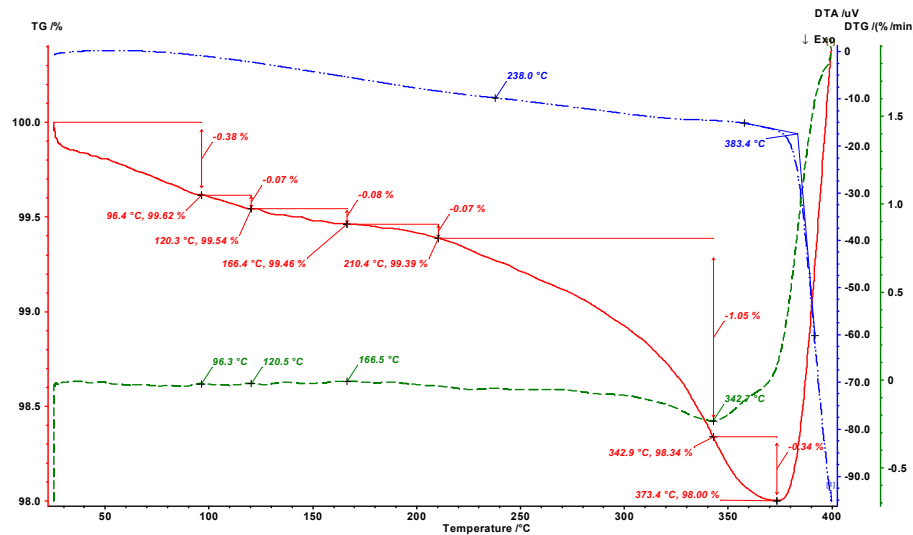


Abb. 15: Beispiel einer thermogravimetrischen Analyse TG SDTA (Single Differential Thermo Analysis)

Die Thermogravimetrie dient also hauptsächlich dazu, um die Zusammensetzung eines Stoffes zu bestimmen. Dieses Verfahren wird vorwiegend auf den Gebieten der Kunststoffanalyse, Analyse mineralischer Stoffe sowie in der Analyse von Keramiken eingesetzt.

1.1.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop kann man unter anderem auch nanostrukturierte Metalle untersuchen. Für Materialuntersuchungen verwendet man Mikroskope mit einer Beschleunigungsspannung von 80kV bis 400kV. In kristallinen Materialien folgt der beobachtbare Kontrast oft komplizierten Gesetzmäßigkeiten. Er wird als Beugungskontrast bezeichnet. Man untersucht Materialien, indem man den Beugungskontrast dazu verwendet, um eine Strukturinformation auf dem Schirm zu erhalten. So erscheinen z. B. ringförmige Versetzungen in plastisch verformten Zink Kristallen mit mehreren Ringlinien [43]. In der Nähe von Gitterdefekten treten also kleine lokale Änderungen in der Neigung der Kristalle und im Gitteratomabstand auf. Diese lokalen Änderungen führen in weiterer Folge zu diesen Beugungskontrasten, die auf die reale Struktur rückschließen lassen.

Die Proben müssen vor der Untersuchung vorbereitet werden. Die Untersuchungsobjekte müssen auch sehr dünn sein, damit sie der Elektronenstrahl durchdringen kann. Im Allgemeinen sind sie ca. 0,1mm dick und müssen durch Verfahren wie elektrolytisches Polieren oder durch Ionendünung noch weiter in der Dicke verkleinert werden. Mit *High-Resolution TEM* (HR-TEM) kann man heute sogar subatomare Strukturen bis zu 78pm, das sind 0,78Å auflösen.



Abb. 16: Beispiel für ein TEM (Philips CM30 ST, Fakultät für Physik der Universität Wien)

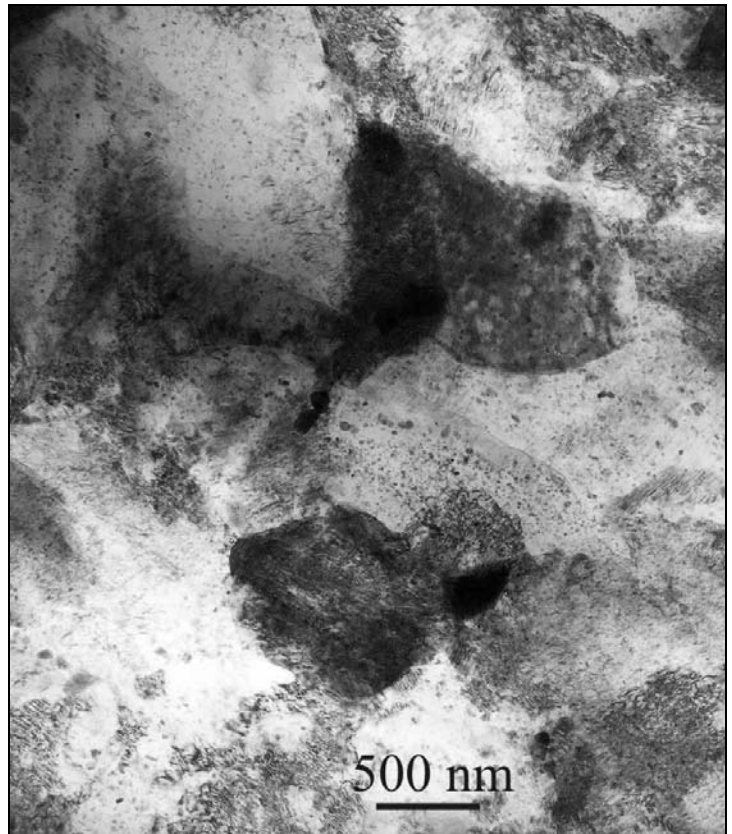


Abb. 17: Beispiel für eine TEM Aufnahme (Der im Rahmen der Arbeit untersuchten Mg Legierung ZK60)

1.1.3 SPD Verfahren

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Herstellungsverfahren, um nanostrukturierte Materialien zu erzeugen. Man unterscheidet einen so genannten „*bottom up*“ und einen „*top down*“ Ansatz [2]:

Beim „*bottom up*“ Ansatz geht man in der Regel von nanokristallinem Metall aus, das zum Beispiel durch „*Ball Milling*“ (Kugelmahlen) hergestellt worden ist oder auch in atomarer Form vorliegt. Dieses feine Material aus Nanopartikeln wird durch verschiedene mögliche Verfahren (Glühen, Aufdampfen, Pressen) in eine kristalline nanostrukturierte Form übergeführt. Beispiele für diese Technik sind „*Inert Gas Kondensation*“ [5], „Elektrolytische Abscheidung“ [6], „Zermahlen unter flüssigem Stickstoff“ und nachgeschalteter Konsolidierung unter hydrostatischem Druck [7]. Diese Verfahren eignen sich aber nur um sehr kleine Mengen an nanostrukturiertem Material herzustellen. Weitere Nachteile dieser Verfahren sind, dass das Endprodukt durch verfahrensbedingte Verschmutzungen verunreinigt ist, meist auch eine Restporosität hat und dass diese Verfahren auch relativ teuer sind [4].

Beim „*top down*“ Ansatz hingegen geht man von einem massiven, grobkörnigen Metall aus, das durch konventionelle Herstellungsmethoden (meist aus einer Schmelze erstarrt) erzeugt wurde. Durch ein SPD Verfahren wird nun dieses Material so großer Deformation ausgesetzt, dass sich die innere Struktur hin zu wesentlich feineren Körnern verändert (siehe Abb. 17). Eine Gemeinsamkeit aller SPD Methoden ist, dass alle Materialien einem beträchtlichen hydrostatischen Druck ausgesetzt sind und dass sich durch diese Verfahren die Abmessungen des Rohmaterials nach der Bearbeitung nicht verändern [4].

Anfang der 90er Jahre begann man sich, motiviert durch Experimente von Segal und Valiev eingehender mit diesen Methoden zu beschäftigen. [8], [9], [10] Seither wurden viele SPD Methoden erforscht und entwickelt. [4] Die wichtigsten sind:

1. **Equal Channel Angular Pressing (ECAP)** [9], [14], [15], [16]
2. **High Pressure Torsion (HPT)** [18], [19]
3. **Accumulative Roll-Bonding (ARB)**
4. **Multi-Directional Forging (MDF)**
5. **Twist Extrusion (TE)**
6. **Cyclic-Extrusion-Compression (CEC)**
7. **Hydro Extrusion (HE)**

ECAP, HPT, MDF und ARB sind davon aus heutiger Sicht, die am weitesten entwickelten Verfahren ([4], S885). Im Rahmen dieser Arbeit soll im speziellen auf die beiden Verfahren „*Equal Channel Angular Pressing*“ (ECAP) und „*High Pressure Torsion*“ (HPT) eingegangen werden, da diese Verfahren zur Herstellung der untersuchten Proben Verwendung fanden.

1.1.3.1 Verwendete SPD Verfahren

Für die Erzeugung der Proben, die für das Beladen mit Wasserstoff verwendet wurden, sind die Verfahren ECAP und HPT verwendet worden. Diese Verfahren sind bereits eingehend erforscht und haben sich für die Erzeugung nanokristalliner Proben bestens bewährt.

1.1.3.2 Prinzip von ECAP und HPT

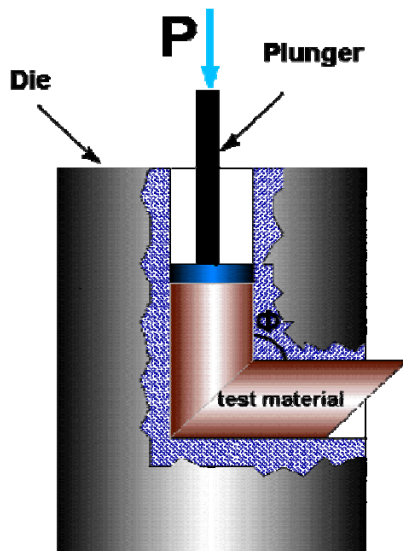


Abb. 18: Prinzip von ECAP

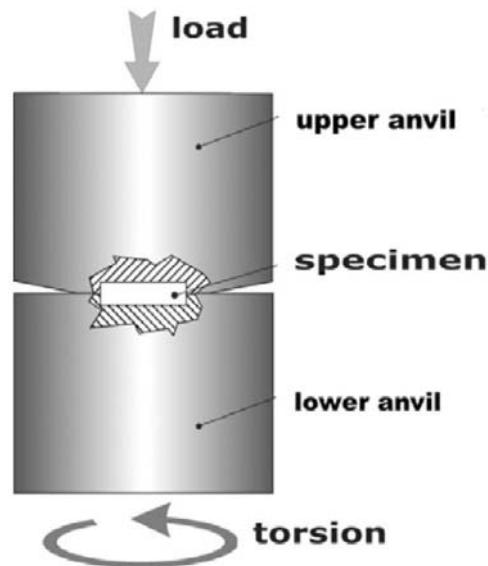


Abb. 19: Prinzip von HPT

Während HPT hauptsächlich zu Forschungszwecken in Labors verwendet wird, kann ECAP in modifizierter Form auch in größerem Maßstab industriell genutzt werden. ECAP und HPT sind vom Prinzip her relativ einfache Verfahren, die mit konventionellen Pressen, welche in jedem gut ausgestatteten Materialforschungslabor zu finden sind, durchgeführt werden können.

In der Tabelle 1 auf der nächsten Seite ist ein allgemeiner Vergleich der beiden Verfahren dargestellt, durch den die Grenzen und Möglichkeiten aufgezeigt werden sollen. Weiters sind einige Beispiele für Mg-Legierungen angeführt, da sich die Arbeit in weiterer Folge mit dem Wasserstoffbeladen dieser Legierungen beschäftigt. In dieser Tabelle sind derzeit gebräuchliche Werte eingetragen. Sie stellen in keiner Weise verfahrenstechnische Grenzen dar, sondern sollen nur ein Gefühl für die Größenordnungen vermitteln.

	ECAP	HPT
Erreichbare Korngröße bei Mg	Typisch: 70-500nm	Typisch: 70-500nm
Probengröße		
Durchmesser	Bis 200mm	Bis 35mm
Länge bzw. Dicke/ Durchm.	>70mm/Ø<40mm	ca. 5mm/Ø<35mm
Eigenschaften		
Temperaturbereich	Bis ca. 500°C	Bis ca. 700°C
Physikalisches Prinzip	Scherung	Scherung
Verformungs-/Deformationsgrad	Typisch: $\varepsilon < 15$, theoretisch jedoch unbegrenzt.	Typisch: $\varepsilon = 100$, theoretisch jedoch unbegrenzt.
Einsatzbereich	Labor, Forschung, leicht modifiziert auch industrieller Einsatz	Labor, Forschung
Mögliche Steigerung der Mikrohärt	Z. B. für ZK60: 38%	
Erzielte Mikrohärt bei z. B.: Mg Legierung ZK60	Typisch: 0,97GPa (8x Route B _C – siehe 1.1.3.3.3)	
Max äußere Kräfte bei Mg		
Presskraft bei Mg	5-8 Tonnen Presse (≈50-80MN)	Max. 8 Tonnen Presse (≈80MN)

Tabelle 1: Prinzipieller Vergleich von ECAP und HPT

Im Speziellen soll in dieser Arbeit das ECAP Verfahren genauer besprochen werden.

1.1.3.3 ECAP – (Equal Channel Angular Pressing)

1.1.3.3.1 Geschichte

Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts hat man begonnen sich wissenschaftlich in größerem Rahmen und eingehender mit dem oben genannten Top-down-Ansatz und zugleich mit dem ECAP Verfahren zu beschäftigen, um UFG Materialien zu erzeugen. Segal hatte sich zuvor schon zwischen 1970 und 1980 in Minsk damit beschäftigt [44]. Dort entstand aus dem ursprünglichen Begriff von ECAE (Equal Channel Angular Extrusion) der heute gebräuchliche Begriff ECAP (Equal Channel Angular Pressing). Valiev erkannte damals, dass dabei durch die hohe Deformation Materialien entstanden, die Körner im Submikrometerbereich zur Folge hatten [4].

1.1.3.3.2 Vorteile von ECAP

- Man kann relativ massive Werkstücke oder Profile verarbeiten. In modifizierter Form sind dem ECAP Verfahren längenmäßig für weiche Werkstoffe wie zum Beispiel Aluminium, keine Grenzen gesetzt (siehe z.B. Abb. 20). Damit ist dieses Verfahren auch für eine industrielle Massenproduktion geeignet.
- Relativ einfaches Verfahren. Eine ECAP Anlage besteht, bis auf die Pressform, zum Großteil aus industriellen Standardkomponenten.
- Kann auf viele Metalle und deren Legierungen angewendet werden.
- Das Ergebnis einer ECAP Pressung ist ein homogenes Material sogar auch bei größeren Werkzeugdurchmessern
- Mit Hilfe von ECAP kann ein hoher Verformungsgrad erzielt werden.
- Die Abmessungen des Werkstücks sind vor und nach ECAP annähernd gleich
- Mehrere Verfahrenszyklen sind möglich. Es kann also das ECAP Verfahren mehrmals bei einem Werkstück angewendet werden.

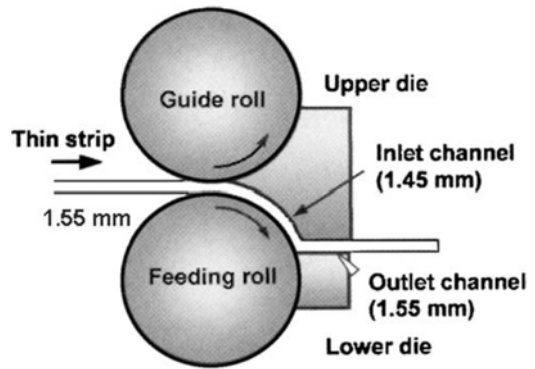


Abb. 20: Prinzip für Dissimilar Channel Angular Pressing DCAP, als Beispiel für eine kontinuierliche Werkstoffzuführung. [4]

1.1.3.3.3 Mögliche Verfahrensrouten bei ECAP

Durch den bereits erwähnten Verfahrensvorteil des mehrmaligen Pressens kann man auch während den einzelnen Pressungen die so genannte Verfahrensrouten variieren. Das heißt man dreht das Werkstück zwischen zwei Durchgängen um einen bestimmten Winkel um die Probenachse. Man unterscheidet dabei vier, in Abb. 21 dargestellte Möglichkeiten:

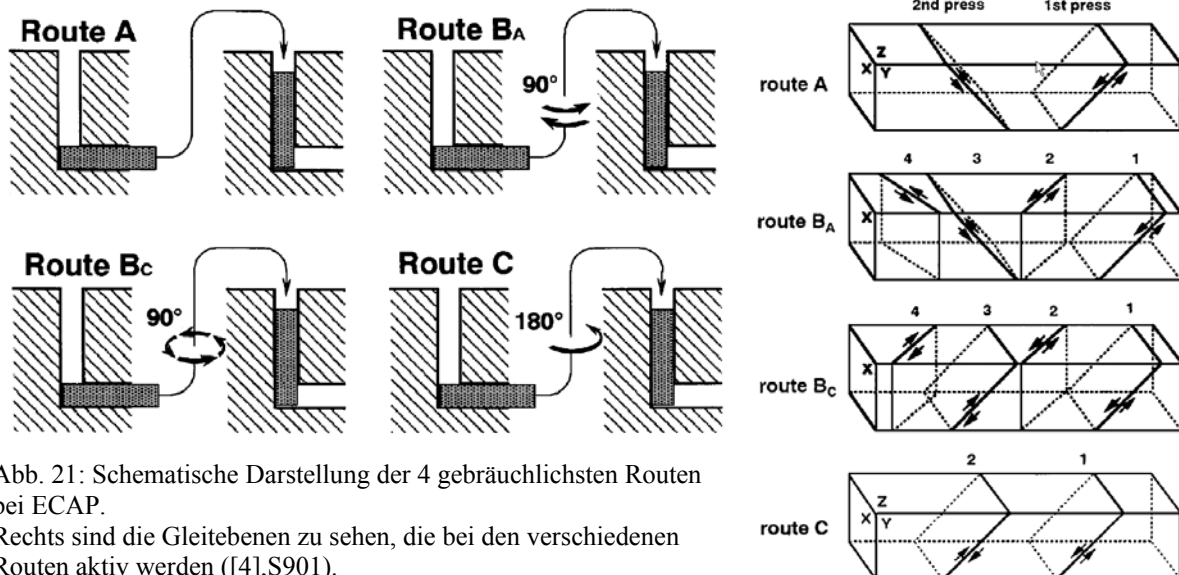


Abb. 21: Schematische Darstellung der 4 gebräuchlichsten Routen bei ECAP.

Rechts sind die Gleitebenen zu sehen, die bei den verschiedenen Routen aktiv werden ([4], S901).

- Bei der Route A wird das Werkstück, ohne es zu drehen, einfach noch einmal in die Anlage geführt.
- Bei der Route B_A wird das Werkstück zwischen den einzelnen Pressvorgängen um 90° axial abwechselnd im Uhrzeigersinn und gegen den Uhrzeigersinn gedreht.

- Bei der Route B_C wird das Werkstück nach jedem Pressvorgang um 90° in dieselbe Richtung gedreht. Nach dem 4. Pressvorgang nimmt das Werkstück wieder die Ausgangsposition ein.
- Bei Route C wird das Werkstück jeweils um 180° gedreht.
- Auch eine Drehung „kopfüber“ wäre noch als fünfte Möglichkeit denkbar.

1.1.3.3.4 Experimentelle Einflussgrößen

1. Die wichtigste Einflussgröße ist der Winkel Φ zwischen Ein- und Ausgangskanal (siehe Abb. 22). Dieser Winkel hat den größten Einfluss auf den Verformungsgrad pro Pressvorgang. Experimente haben ergeben, dass die feinste Mikrostruktur entsteht, wenn der Winkel $\Phi = 90^\circ$ gewählt wird. Bei Winkeln $\Phi < 90^\circ$ wäre die erzielte Verformung größer, jedoch hat die Praxis gezeigt, dass dann zu hohe Reibungskräfte entstehen. Außerdem wurde bei diesem Winkel der größte Anteil an Grosswinkelkorngrenzen festgestellt. Daraus resultiert das Optimum für den Winkel Φ mit 90° . Als nachteilig wirkt sich bei einem Winkel von 90° der Widerstand aus, der der Verformung entgegengesetzt wird. Wolfram kann man zum Beispiel nicht bei $\Phi = 90^\circ$ und unterhalb einer Temperatur von 1273K pressen. Bei einem größeren Winkel Φ treten hingegen keine Probleme mehr auf. Wenn man den Winkel $< 90^\circ$ wählt ergibt sich zwar eine noch feinere Mikrostruktur, jedoch nimmt der Widerstand noch weiter zu und die Gefahr, dass die Probe Risse bekommt oder im Extremfall zerbricht ([4], S905).

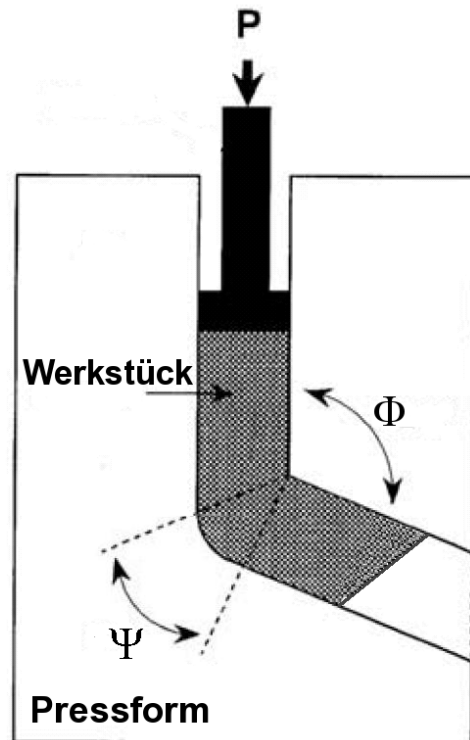


Abb. 22: ECAP Prinzip mit Winkelparametern Φ und Ψ

2. Wenn der Winkel $\Psi = 0$ gesetzt wird, kann gezeigt werden, dass die Scherdehnung γ gegeben ist durch ([4], S898):

$$\gamma = 2 \cot\left(\frac{\Phi}{2}\right)$$

Für $\Psi = \pi - \Phi$ ergibt sich:

$$\gamma = \Psi$$

Allgemein gilt für $0 \leq \Psi \leq \pi - \Phi$ folgender Zusammenhang:

$$\gamma = 2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)$$

Für die Gesamtdehnung ε_N nach N ECAP Pressungen errechnet sich die allgemeine Lösung mit ([4], S899)

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right]$$

3. Der zweite Winkelparameter Ψ hat keinen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Ergebnisses. Man kann durch eine äußere Rundung ($\Psi > 0$) eine tote Verformungszone in der äußeren Ecke vermeiden und die Reibung reduzieren. Ein optimaler Wert, um die tote

Verformungszone zu vermeiden, wurde mit $\Psi \approx 20^\circ$ empirisch bestimmt und mit Hilfe einer Finite-Elemente-Analyse bestätigt ([4], S908).

4. Die Geschwindigkeit beim Pressvorgang ist ein weiterer Parameter beim ECAP Verfahren. Aus den Experimenten mit variierender Pressgeschwindigkeit ergab sich kein signifikanter Einfluss auf die Korngröße. Jedoch konnte man bei niedrigen Pressgeschwindigkeiten (ca. 10^{-2} mm/sec) eher Erholungsvorgänge erkennen, die gegen die Kornverfeinerung wirken, als bei größeren Geschwindigkeiten ([4], S910).
5. Einfluss der Temperatur des Werkstückes während des Verformungsprozesses. Vorneweg kann gesagt werden, dass bei höheren Verformungstemperaturen größere Körner festgestellt werden, als bei niedrigen Verformungstemperaturen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den höheren Temperaturen Erholungsprozesse stattfinden, die den Anteil an Kleinwinkelkorngrenzen gegenüber Grosswinkelkorngrenzen steigen lassen, wobei natürlich die Gesamtanzahl an Korngrenzen abnimmt. Das lässt sich dadurch erklären, dass sich mehr Versetzungen innerhalb der Körner annihilieren und damit die Anzahl der Versetzungen sinkt, die wiederum durch Subkorngrenzen absorbiert werden. Es ist nicht weiter verwunderlich, dass auch eine Materialabhängigkeit festgestellt wurde. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Duktilität bei höheren Temperaturen größer ist, jedoch muss bei höheren Temperaturen auch mit verstärktem Auftreten von Erholungsprozessen und geringerer Festigkeit gerechnet werden.
ECAP Pressungen werden oft bei Temperaturen weit über Raumtemperatur durchgeführt. Versuche bei Raumtemperatur haben gezeigt, dass sich das Material durch die ECAP Pressung selbst erwärmt. Während des Pressvorganges bei Raumtemperatur (11°C) konnte zum Beispiel bei reinem Aluminium eine kurzzeitige Temperaturerhöhung auf $\sim 40^\circ\text{C}$ gemessen werden. Die Temperatur war jedoch nach 10 Sekunden auf 15°C zurückgegangen. Die Temperatur steigt mit höherer Pressgeschwindigkeit und mit höherer Festigkeit des Materials, also durch Erhöhung der Reibungskräfte ([4], S913).
6. Rückstaudruck beziehungsweise „back pressure“ am Ausgangskanal: Presst man Kupfer öfter als 12 bis 13-mal, so stellt man je nach Probenmaterial fest, dass sich erste Risse in der Probe bilden, bei Eisen sogar noch früher. Man will aber möglichst oft ECAP pressen, um eine möglichst feinkörnige Struktur zu erhalten. Es stellt sich nun heraus, dass durch einen Gegendruck am Ausgangskanal die Rissbildung reduziert werden kann. Das kann dadurch erklärt werden, dass in der Verformungszone ein höherer hydrostatischer Druck herrscht. Bei Kupfer zum Beispiel sind mit einem Gegendruck von 300MPa 16 oder mehr ECAP Durchgänge möglich. Man hat auch festgestellt, dass durch die Anwendung eines Gegendrucks eine Kornverfeinerung bemerkbar ist und auch die Homogenität der Probenstruktur steigt, was wiederum auf den höheren hydrostatischen Druck in der Verformungszone rückzuführen ist ([45], [4], S915).

1.1.3.3.5 Mechanische und funktionelle Eigenschaften von ECAP gepressten Materialien

1. Dichotomie von Festigkeit und Duktilität: Bei den meisten bisher bekannten Verfahren zur Kornverfeinerung (Walzen, Ziehen, Extrudieren) führt die Verfeinerung zu einer Erhöhung der Festigkeit des Materials. Als Nachteil bei diesen Verfahren macht sich jedoch eine Verringerung der Duktilität bemerkbar. Dieser Effekt der Verringerung der Duktilität tritt nun bei ECAP nicht in dem Maße auf wie bei den oben genannten Verfahren. Zu den bekannten Verformungsmechanismen, wie das Erzeugen und Wandern von Versetzungen, kommen im Nanometerbereich noch zusätzliche Verformungsmechanismen hinzu. Diese Mechanismen sind für grobkörnige Materialien nicht zugänglich. Die Emission von partiellen Versetzungen aus Korngrenzen heraus ist ein Beispiel für einen Verformungsmechanismus, der bei Korngrößen kleiner als 20nm bis 50nm auftritt. Diese Emission führt auch zur Bildung von Deformationszwillingen. Man beobachtet eine große Anzahl von

Stapelfehlern an den Korngrenzen. Diese Stappelfehler wirken aber nicht so weit aus den Körnern heraus, dass sie Einfluss auf das Nachbarkorn haben können. Dieser Sachverhalt deutet wiederum darauf hin, dass partielle Versetzungen an den Korngrenzen entstehen. Partielle Korngrenzen können weiters durch das Umordnen von Atomen an den Korngrenzen entstehen und durch Paare von so genannten „*Shockley partials*“. Diese entstehen bei der SPD Verformung aus vielen nicht geometrischen Korngrenzen, die nicht im Gleichgewicht sind. Diese dissoziieren wiederum zu den oben erwähnten Shockley partials, welche sich dann von den Körnern mit Hilfe von den erheblichen Materialspannungen weg bewegen können. Diese Art von Korngrenzen kann als Quelle und als Senke von partiellen Versetzungen fungieren. Umso kleiner die Körner werden, desto höher ist die Anzahl an Korngrenzen pro Volumeneinheit. Dadurch kommt ein weiterer Effekt der Korngrenzengleitung zu tragen: Das Gleiten an den Korngrenzen erfolgt im Normalfall bei viel höheren Temperaturen in grobkörnigen Materialien, da dieser Vorgang ein Diffusionsprozess ist. Es gibt hingegen derzeit noch keine vollständige Erklärung für die Korngrenzengleitung bei SPD Verformung. Eine mögliche Erklärung geht dabei von den nicht im Gleichgewicht befindlichen Korngrenzen aus ([4], S955). Durch Experimente wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient über 2 bis 3 Größenordnungen durch die Präsenz von nicht im Gleichgewicht befindlichen Korngrenzen und die hohe Anzahl von Leerzellen steigt ([4], S955).

1.2 Metall – Wasserstoff System

1.2.1 Allgemeines

1.2.1.1 Anwendung als Energiespeicher

Wasserstoff ist ein sehr vielseitiger Energieträger, welcher in verschiedene Energieformen umgewandelt werden kann - in Bewegungsenergie bei Verbrennungsmotoren, in elektrische Energie in Brennstoffzellen und in thermonukleare Energie in Fusionsreaktoren. Zur Energiegewinnung muss diese aber zuerst gespeichert werden. Es genügt im Allgemeinen nicht, den Wasserstoff in einfacher Form zu speichern, sondern es wird natürlich das Ziel verfolgt, den Wasserstoff im Speichermedium soweit wie möglich zu komprimieren, das soll heißen, volumetrisch, also auch gravimetrisch eine möglichst hohe Wasserstoff Speicherdichte und somit auch eine hohe nutzbare Energiedichte zu erreichen. Der Wasserstoff soll in weiterer Folge bei Bedarf kontinuierlich und zu jeder Zeit und oft auch an einem beliebigen Ort für die Energieumwandlung zur Verfügung stehen. Wenn es gelingt, den Wasserstoff in industriellem Maßstab zu speichern, dann bekommen auch nicht ständig verfügbare, alternative Energiequellen wie Solar-, Wind-, und Gezeitenkraftwerke eine neue, wichtige Bedeutung. Wasserstoff als universeller Energiespeicher kann die erzeugte Energie aus beliebigen Energiequellen speichern und die gewonnene Energie könnte somit auch über einen längeren Zeitraum zur Verfügung stehen, auch wenn zum Beispiel die Sonne nicht scheint ([33], S201).

Um Energie wirtschaftlich nutzen zu können ist es daher notwendig, diese in Spitzenbedarfszeiten schnell zur Verfügung zu haben. Für die Energieerzeuger ist es aber schwierig die Produktion von Energie bei einer hohen Stromnetzbelastung sicherzustellen. Diese Energie muss oft auch teuer zugekauft werden. Eine Abhilfe für dieses Problem ist, dass man in Zeiten mit wenig Energiebedarf, die Energie in irgendeiner Form speichert, um sie dann in Spitzenzeiten rasch zur Verfügung zu haben. Es könnte zum Beispiel durch Elektrolyse überschüssige Energie in Wasserstoff umgewandelt werden. Das Speichern von Energie ist also kein triviales und auf keinen Fall kostengünstiges Unterfangen.

1.2.1.1.1 Speicherung von Wasserstoff in komprimierter bzw. flüssiger Form

Die naheliegendste Form der Wasserstoffspeicherung ist ihn einfach zu komprimieren oder sogar zu verflüssigen und dann in geeigneten Gasbehältern aus Stahl bzw. massiven Flüssigkeitstanks aufzubewahren. Bei mobilen Anwendungen kommen Gasflaschen schon alleine aus Gewichts-, Platz- und Sicherheitsgründen nicht in Frage. Das Verflüssigen wiederum benötigt einen Energieeinsatz von 14,450 kJ/kg an mechanischer Arbeit, was einem Wärmeäquivalent von 2,5-facher Höhe entspricht und damit 36,13kJ/kg beträgt! Die Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser in einem Motor erzeugt Energie von 138,01kJ/kg welche nur ca. 4-mal so groß wie für die Verflüssigung nötig wäre. Mit anderen Worten müssen für die Verflüssigung 20-30% der in Wasserstoff gespeicherten Energie aufgewendet werden. Die Verflüssigung von Wasserstoff ist daher nicht sehr effizient und ebenfalls aus Sicherheitsgründen sowie aufgrund der hohen Abdampfung in Frage zu stellen ([33], S202).

Auch die Komprimierung von Wasserstoff ist nicht sehr effizient. Wenn man Wasserstoff als ideales Gas betrachtet und dieses dann isotherm von 1atm auf gebräuchliche 14,19MPa verdichtet, muss man eine Mindestarbeit von $RT \ln 14,19 = 12kJ$ bei 298K verrichten. Zusätzlich kommt dann noch der Wirkungsgrad des Kompressors dazu, welcher den Arbeitseinsatz auf 17kJ erhöht. Wenn man nun diese mechanische Arbeit mit dem Faktor 2,5 multipliziert, um das entsprechende Wärmeäquivalent zu erhalten, ergeben sich 42kJ. Dieses Verfahren erfordert offensichtlich einen geringeren Energieeinsatz als die Verflüssigung. Diese Art der Spei-

cherung eignet sich aber nur für stationäre Anwendungen, wo man entsprechend große Behälter zur Verfügung hat ([33], S203).

Als weitere Möglichkeit Wasserstoff zu speichern, bieten sich diverse chemische Verbindungen an, in denen der Wasserstoff zu einem großen Teil gebunden werden kann (siehe dazu auch Kapitel 1.2.1.1.2). Zu diesen zählt der chemisch aggressive Ammoniak NH_3 , Methanol CH_3OH und Hydrazin N_2H_4 und ungesättigte Kohlenwasserstoffe CH_x , Alanate (Metall-Aluminiumhydride) und Borane (Borhydride). Diese Verbindungen eignen sich grundsätzlich als Speicher von Wasserstoff. Die Verbindungen müssen in der Regel in großindustriellen Chemiefabriken hergestellt werden ([33], S203).

1.2.1.1.2 Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden

Schon im Jahr 1867 untersuchte Thomas Graham das Hydrieren von Palladium [39]. Mittlerweile gibt es sehr viele Beispiele für Metall-Wasserstoff-Systeme. Das Ausgangselement Wasserstoff kann sowohl in relativ kleinen Anlagen als auch im großen industriellen Maßstab gewonnen werden ([33], S203).

Was macht Metalle zum geeigneten Speichermedium von Wasserstoff ([33], S204)?

- In Metallhydriden kann der Wasserstoff im Allgemeinen entweder aus chemischen Reaktionen (z.B. Hydrolyse von Kalziumhydrid) oder aus thermischer Desorption gewonnen werden ([33], S203).
- In Metallhydriden kann Wasserstoff mit einer großen Volumendichte gespeichert werden. Es gibt Fälle, wo in Metallhydriden das 2,5fache der Dichte von flüssigem Wasserstoff erreicht wird.

In Tabelle 2 auf der nächsten Seite sind zum Vergleich einige Medien und deren Speicherkapazität für Wasserstoff angeführt. In der letzten Spalte ist die Volumendichte angegeben.

Medium	Dichte	Massen- prozent H	N _H , H-Atome pro cm ³ mal 10 ²²
	[g cm ⁻³]	[wt. %]	[cm ⁻³]
H ₂ , Gas bei 100 atm	8.2 x 10 ⁻⁵	100	0.49
H ₂ , flüssig	0.071	100	4.2
Wasser	1.0	11.2	6.7
Ammoniak, flüssig	0.6	17.8	6.5
LiH	0.8	12.7	5.3
NaH	1.4	4.2	2.3
MgH ₂	1.4	7.6	6.7
Mg ₂ NiH ₄	2.6	3.8	5.9
CaH ₂	1.8	4.8	5.1
CaH ₂ + H ₂ O	--	6.7	--
AlH ₃	1.48	10.1	8.9
LiAlH ₄	0.91	10.6	5.74
CeH ₃	5.5	2.1	7.0
TiH ₂	3.8	4.0	9.0
TiFeH _{1.93}	5.47	1.8	6.0
LaNi ₅ H _{6.7}	8.25	1.5	7.58
VH ₂	4.5	2.1	10.3

Tabelle 2 Wasserstoffinhalt in verschiedenen Medien ([33], S216)

- Die **thermische Speicherung** ist größtenteils ein reversibler Prozess. Das heißt, der Wasserstoff kann bei bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen entnommen oder auch wieder aufgenommen werden ([33], S204). Siehe dazu auch Kapitel 1.2.2.
- Der Druck bleibt während der gesamten Wasserstoffentnahme konstant, da es sich bei der thermischen Speicherung nicht um einen klassischen Lösungsprozess handelt, sondern um einen Phasenübergang. Wäre der Wasserstoff im Feststoff nur gelöst, so würde der Druck sofort bei der Wasserstoffentnahme sinken, hingegen stellt sich während der Wasserstoffentnahme ein Plateaudruck ein. Bei den Metall-Wasserstoff-Systemen handelt es sich jedoch um Mehrphasensysteme, wobei zwei feste Phasen im Metall und eine Gasphase ständig ein Gleichgewicht bilden. Solange alle Phasen vorhanden sind, bleibt der Druck konstant, egal wie viel von den einzelnen Phasen noch übrig ist. Umgekehrt ändert sich beim Hydrieren im Bereich des Gleichgewichts nichts, außer einer Expansion des Metallgitters. Dies deshalb, da die Wasserstoffatome Zwischengitterplätze im Metall einnehmen ([33], S204).

Im Abschnitt 1.2.1.2.1 wird dieser Sachverhalt nochmals veranschaulicht.

1.2.1.2 Phasendiagramme

Im x-T Diagramm, das auch weithin als Phasendiagramm bekannt ist, wird die Temperatur (T) über der Wasserstoffkonzentration (x) im Metall angegeben. Die Wasserstoffkonzentration wird meist als Quotient der Anzahl an Wasserstoffatomen pro Metallatom, also mit

$x = \frac{[H]}{[M]}$ angegeben. Das Phasendiagramm stellt Bereiche von Mehrstoffsystemen dar, die

sich durch Struktur und/oder Zusammensetzung der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur unterscheiden. Phasenübergänge finden entlang der gezeichneten Linien im Phasendiagramm statt. Beim Wasserstoff-Metallsystem, in weiterer Folge auch H-M-System genannt, gilt es jedoch zu beachten, dass auch eine Abhängigkeit vom Umgebungsdruck des Wasserstoffes, der um die Probe herum herrscht, besteht. Das heißt, dass die Wasserstoffkonzentration, die sich bei einer bestimmten Temperatur einstellt, auch vom Umgebungsdruck des Wasserstoffs abhängt. Daraus ergibt sich sofort auch die Notwendigkeit die Druckabhängigkeit in einem so genannten Pressure-Concentration-Temperature Diagramm, auch P-C-T-Diagramm (siehe Abb. 24) genannt, aufzutragen. Dabei werden isotherme Messungen bei variierendem H_2 Umgebungsdruck durchgeführt unter der Voraussetzung, dass die Wasserstoffkonzentration x im Metall-Wasserstoff-System im Gleichgewicht ist. Die Isothermen werden dabei in Abhängigkeit von Druck und der Wasserstoffkonzentration aufgetragen (siehe Abb. 26).

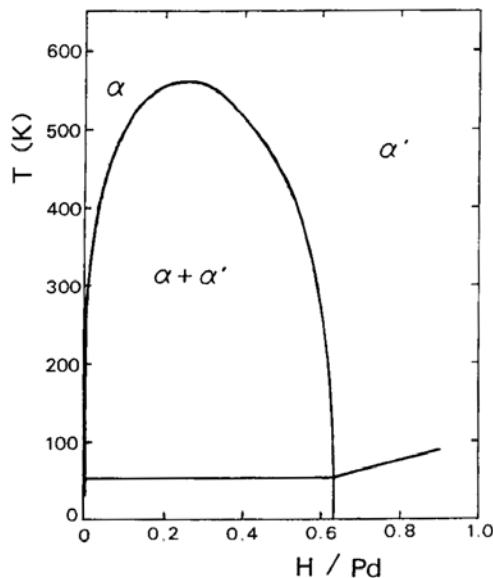


Abb. 23: x-T Diagramm

Abb. 23 gibt ein Beispiel für ein Phasendiagramm bzw. x-T Diagramm. Hier: PdH_x , unter der Kurve existieren beide Phasen α und α' , also Mischung in fester Lösung, gleichzeitig. In den Bereichen links und rechts der Kurve existiert nur die eine oder die andere. Die Phase unterhalb der Geraden bei ca. 50K wurde erst kürzlich gefunden und hat noch keinen Namen ([29], S10).

Diese Form von Phasendiagrammen (siehe Abb. 23) gelten für viele Metall-Wasserstoff-Systeme wie zum Beispiel für PdH_x oder MgH_x . Das Palladium Pd-Wasserstoff-System ist eines der am besten erforschten Systeme. Es sind daher in dieser Arbeit einige Beispiele angeführt, um allgemein gültige Sachverhalte darzustellen. Genaugenommen gelten diese Betrachtungen nur für binäre Metall-Wasserstoff-Systeme. Bei Legierungen erhöht sich die Anzahl der auftretenden Phasen erheblich und somit auch die Komplexität der Phasendiagramme (siehe [29], S55ff).

1.2.1.2.1 Das P-C-T Diagramm

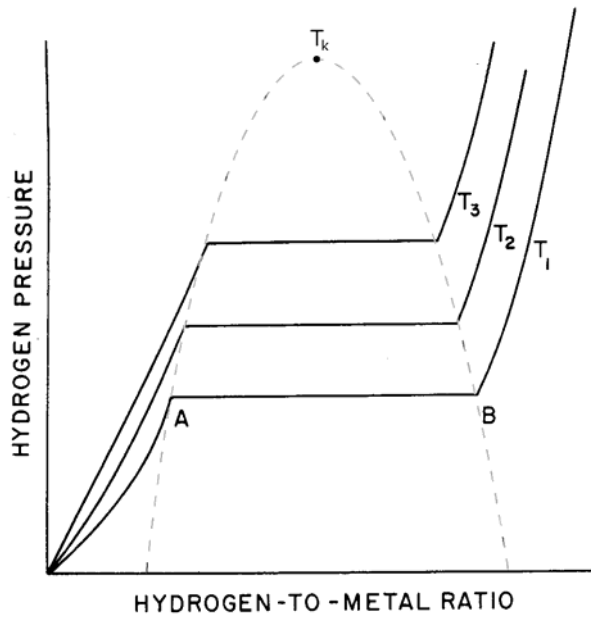


Abb. 24: Schematische Darstellung von Druck über Zusammensetzung mit den Isothermen in einem typischen Metall-Wasserstoffsystem.

In Abb. 24 ist ein **Pressure Concentration Temperature Diagramm** schematisch dargestellt. Die waagrechten Linien beschreiben in dieser Art von Phasendiagramm den Gleichgewichtsbereich. Auf den Achsen sind die beiden voneinander unabhängigen Variablen Druck und Metall-Wasserstoff-Verhältnis aufgetragen. Verfolgt man eine Kurve, so sieht man im ersten Bereich vom Ursprung bis zum Punkt A eine völlige Löslichkeit entsprechend der Parabel nach dem Sieverts'schen Gesetz

$$p_{H_2} = k \left(\frac{H}{M} \right)^2,$$

benannt nach dem deutschen Chemiker Adolf Sieverts. Dabei bezeichnet $\left(\frac{H}{M} \right)$ das Verhältnis von Wasserstoff- zu Metallatomen. p_{H_2} ist der Partialdruck von Wasserstoff und k die Sieverts'sche Konstante.

Die 2-te Potenz ergibt sich aus dem Sachverhalt, dass es sich dabei um H_2 Moleküle und nicht um atomaren Wasserstoff handelt. Zwischen A und B existiert eine gesättigte Lösung mit der Zusammensetzung $(H/M)_A$ und der Hydridphase $(H/M)_B$. Ab dem Punkt B steigt dann die Kurve wieder rapide an. In diesem Bereich existiert dann nur noch die reine Hydridphase. Ein Beispiel und weitere Details über das PCT-Diagramm werden auch im Abschnitt 1.2.1.2 berichtet. Die Gleichgewichtsplateaus sind im Allgemeinen nicht horizontal, im Besonderen nicht bei Legierungen. Wie aus Abb. 24 ersichtlich, nimmt auch die Plateaulänge mit steigender Temperatur ab. Wenn man die Temperatur über einen kritischen Punkt T_k steigert, kann man die verschiedenen Phasen nicht mehr unterscheiden und die Plateaus verschwinden nach diesem Phasenübergang vollständig ([33], S206).

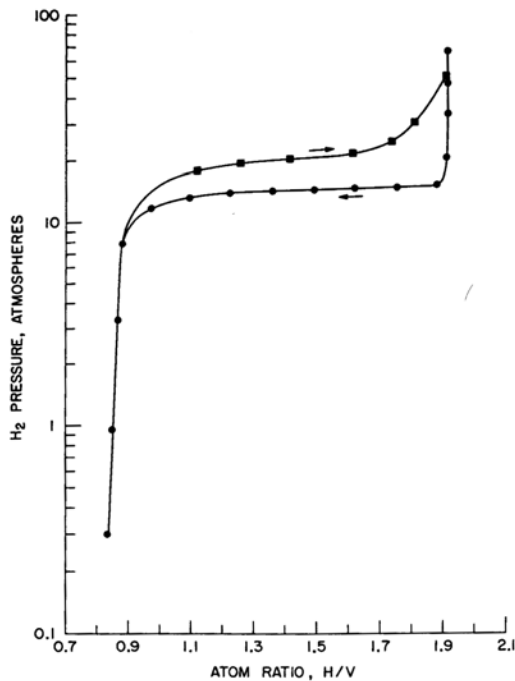


Abb. 25: Hysteresis bei der Wasserstoffadsorption von kommerziellem Vanadium V bei 45°C

In Abb. 25 ist ein weiterer Effekt dargestellt, der bei der Wasserstoffadsorption bzw. bei der Desorption auftritt. Die Gleichgewichtspunkte werden im Experiment dadurch bestimmt, dass man eine bestimmte Wasserstoffmenge in das geschlossene System einbringt und danach wartet, bis sich ein Gleichgewichtsdruck einstellt. Sorgfältige, reproduzierbare Messungen ergaben, dass sich bei einer bestimmten Wasserstoffkonzentration bei der Desorption ein anderer Druck einstellt, als beim Adsorptionsvorgang, was im Allgemeinen als Hysteresis bezeichnet wird. Diese Differenz der Plateaudrücke ist material- und temperaturabhängig und kann sich je nach Material über mehrere Größenordnungen erstrecken. Der Grund für diesen Effekt ist noch nicht restlos geklärt. Er liegt aber zum Teil an dem abrupten Anstieg des Molvolumens innerhalb der Matrix beim Phasenübergang von Wasserstoff in fester Lösung (α Phase) zum Hydrid (β Phase).

Der Hysteresiseffekt ist bei der untersuchten ZK60 Magnesiumlegierung sehr gering. Das ist als sehr günstig zu beurteilen, da ein Hysteresephänomen immer mit einem Energieverlust verbunden ist.

Wenn man die Knickpunkte der Isothermen im PCT Diagramm verbindet, erhält man die Linie der Phasenübergänge analog zum x-T Diagramm:

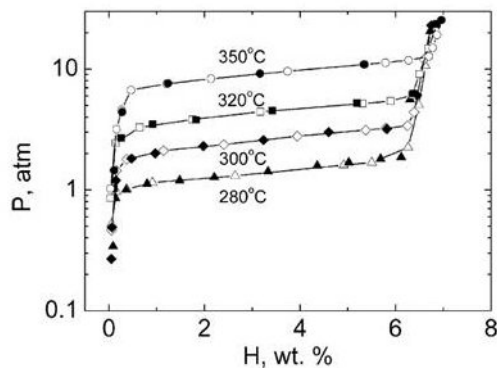


Abb. 26: PCT Diagramm für die ZK60 Legierung auf Mg-Basis.

Aus dem PCT Diagramm ist folgendes zu erkennen: Wenn man die Linie für $T=300^\circ\text{C}$ verfolgt sieht man bei einer Wasserstoffkonzentration im Metall von knapp über 0 Gewichtsprozent (wt. %) einen steilen Druckanstieg. Ab einem Umgebungsdruck des Wasserstoffs von $p \approx 2 \text{ atm}$ und einer Konzentration von $c \approx 0,3\%$ bleibt der Druck nahezu konstant und die Wasserstoffkonzentration erhöht sich bis sie einen Wert von $c \approx 6,3\%$ erreicht. Danach steigt der Druck wieder rapide an. Das Vorhandensein eines Plateaus im Bereich von $0,3\% < C < 6,3\%$ bedeutet, dass in diesem Bereich zwei Hydridphasen (α und β Phase) in der Probe koexistieren.

Die Gibbs'sche Phasenregel besagt, wenn in binären Systemen 3 Phasen (reiner Wasserstoff und zwei Hydridphasen) koexistieren, ist nur mehr ein Parameter (z. B. Temperatur) frei zu wählen. Das heißt in weiterer Folge, dass die Zusammensetzung der beiden Hydridphasen und der Wasserstoffdruck bei konstanter Temperatur eindeutig festgelegt sind ([29], S12).

1.2.1.3 Hydride

Der Begriff des Hydrids ist nicht exakt definiert. Im engeren Sinn versteht man darunter nur Metall–Wasserstoff–Verbindungen im Allgemeinen, wobei die Struktur des Metallgitters irgendeiner Größenveränderung durch die Absorption von Wasserstoff unterworfen wird. Im weiteren Sinne versteht man aber unter Hydride jene Phasen im Metall–Wasserstoffsystem, wo die Wasserstoffatome keine zufälligen Plätze wie in der festen Lösung einnehmen, sondern sich in Form einer regelmäßigen Struktur im Metallgitter anordnen (siehe Abb. 27).

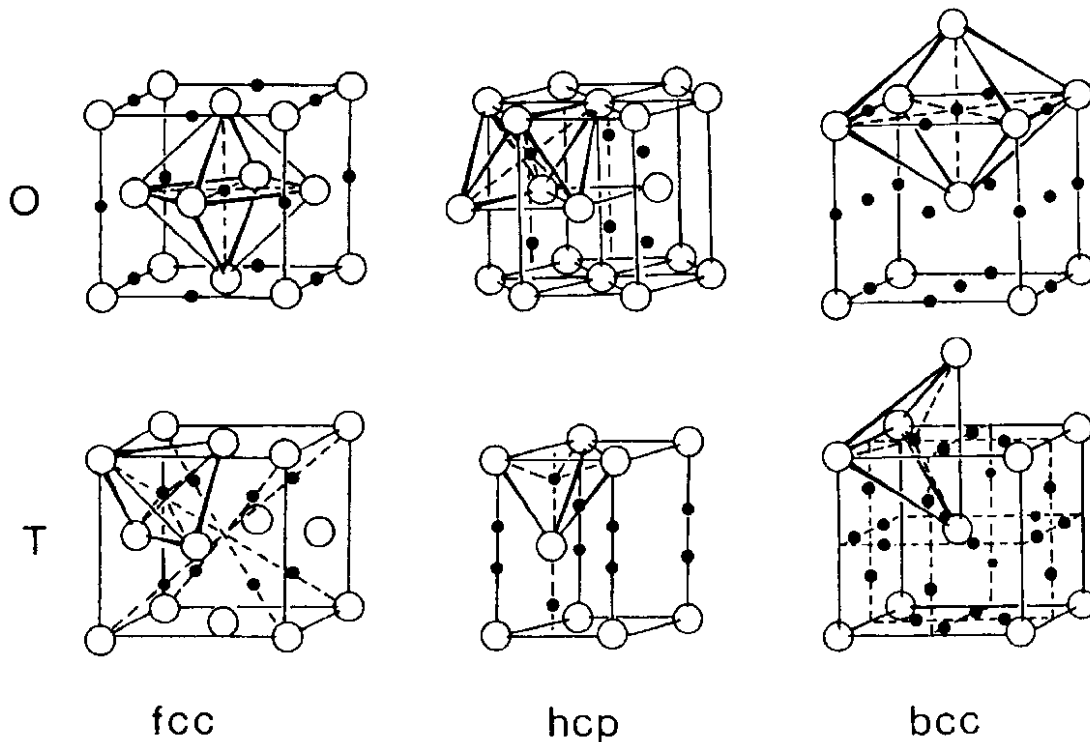


Abb. 27: Zwischengitterplätze im Metallgitter, die die kleinen - in der Abbildung voll gezeichneten - Wasserstoffatome im Metallgitter einnehmen können. O – bezeichnet oktaedrische Stellen und T kennzeichnet tetraedische Zwischengitterplätze in den jeweiligen Gittersystemen (kubisch flächenzentriert (kfz) bzw. face-centered cubic (fcc), kubisch raumzentriert (krz) bzw. body-centered cubic (bcc), hexagonal dichteste Packung (hdp) bzw. hexagonal close-packed structure (hcp)).

In Abb. 27 sind nur oktaedrische (O) und tetraedische (T) Zwischengitterplätze angeführt, da Wasserstoffatome nur diese Gitterplätze einnehmen. Aus der Abbildung erkennt man folgende Sachverhalte: Im flächenzentrierten Gitter sind die T und O Positionen von regelmäßigen Tetraedern bzw. Oktaedern umgeben. Daraus geht auch der Name der Lücken hervor. Beim hexagonalen und raumzentrierten Gitter bilden die Metallatome jedoch keine regelmäßigen Oktaeder oder Tetraeder, sondern in eine bestimmte Richtung gedehnte Tetraeder bzw. Oktaeder. Relevant ist dabei die Größe der Lücke und zwar sowohl relativ zur Größe des Wirtsatoms gesehen als auch absolut betrachtet ([29], S31).

Wasserstoff bindet sich mit vielen verschiedenen Metallen, wobei der Wasserstoff im Metallgitter, wie bereits oben erwähnt, Zwischengitterplätze einnimmt. Typische Metalle für Metall-Wasserstoffsysteme sind Eisen, Niob, Tantal, Vanadium, Magnesium und das am besten untersuchte Palladium-Wasserstoff-System. In allen bekannten Metall-Wasserstoff-Systemen ist der Wasserstoff für eine Volumenzunahme des gesamten Systems verantwortlich. Diese Volumenzunahme ist durch die besetzten Zwischengitterplätze zu erklären. Die Wasserstoffatome zwingen in weiterer Folge auch die Metallatome geringfügig andere Gitterpositionen einzunehmen. Diese Verschiebungen führen natürlich zu Spannungen im Gitter. Die typische

relative Volumenzunahme durch die Einlagerung von Wasserstoff liegt in einer Größenordnung von 20%. Diese Tatsache führt natürlich zu erheblichen Konstruktionsproblemen, wenn Metalle mit Wasserstoff in Berührung kommen, wie es zum Beispiel bei einem Kernfusionsreaktor der Fall ist. Im Metall-Wasserstoff-System kann eine Vielzahl von geordneten und ungeordneten Phasen vorkommen, wie schon in Kapitel 1.2.1.2 erwähnt. Die Verzerrungen des Metallgitters, die in weiterer Folge zu den inneren Spannungen führen, hängen von der Konzentration des Wasserstoffes im Metall ab. **Wenn diese Spannungen ein bestimmtes Maß überschreiten (vgl. Fließspannung), so reagiert das Gitter mit der Bildung von Versetzungen, die wiederum die Eigenschaften des Materials beeinflussen.** (vgl. Kap. 1.1.1.1). Auf der atomaren Ebene reagiert das Wasserstoffatom mit einer elastischen Interaktion mit verschiedenen Partnern, die im Metallgitter vorhanden sind. Diese sind zum Beispiel, die Gitteratome selbst, verschiedene Legierungsatome aber auch Versetzungen und Leerstellen. Diese Interaktion mit Versetzungen und externen bzw. internen Spannungsfeldern kann zu rissähnlichem Verhalten im Material führen. Man kennt dieses Verhalten auch als Versprödung des Materials durch Wasserstoff [30].

1.2.2 Diffusion von Wasserstoff in Metallen

1.2.2.1 Diffusionskoeffizient und Diffusionsmechanismen

Verschiedene Experimente haben gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff von Parametern wie der Temperatur und Isotopenmasse abhängt. Das führt wiederum zur Annahme, dass es sich bei der Diffusion auch um ein quantenmechanisches Phänomen handelt. Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten von Diffusionskoeffizienten: Der chemische Diffusionskoeffizient D^* beschreibt den Fluss gelöster Atome beim Vorhandensein eines Konzentrationsunterschiedes von H-Atomen innerhalb des M-H-Systems. Der innere Diffusionskoeffizient D - oder auch tracer diffusion coefficient genannt - charakterisiert hingegen Diffusionsprozesse, die durch zufällige Bewegungen von H-Atomen innerhalb des Metalls herrühren. Es ist dabei zu bemerken, dass hierbei kein Konzentrationsunterschied von H-Atomen innerhalb des Metalls besteht. Das System befindet sich also hierbei im Gleichgewicht ([29], S303).

Die Wasserstoffatome auf den Zwischengitterplätzen diffundieren viel schneller innerhalb des Metallgitters als alle anderen Elemente in Feststoffen.

Die Diffusivität von Wasserstoff in Vanadium liegt zum Beispiel bei $2 \cdot 10^{12}$ Gittersprüngen pro Sekunde bei Raumtemperatur. Zum Vergleich liegt dieser Wert bei größeren Atomen wie Sauerstoff oder Stickstoff um 15 bis 20 Größenordnungen darunter. Dieses Phänomen ist eine Konsequenz aus der niedrigen Aktivierungsenergie für die Diffusion von Wasserstoff (z. B. 0,05eV für Wasserstoff in Vanadium) ([32], S321).

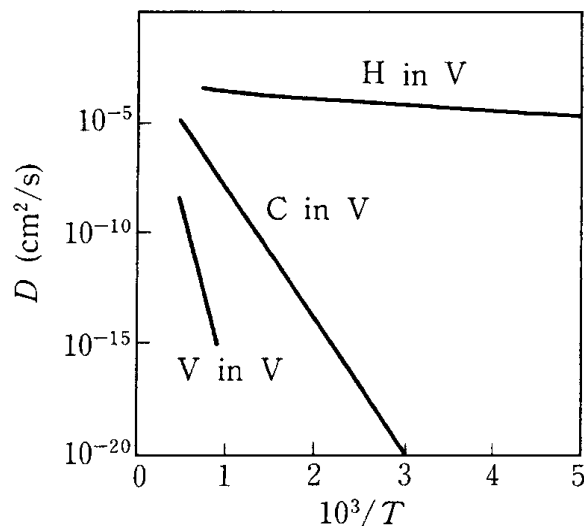


Abb. 28: Diffusionskoeffizienten von H, C und Selbstdiffusion von V in Vanadium

In Abb. 28 ist ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff, Kohlenstoff und Vanadium in Vanadium dargestellt. Man erkennt daraus, dass der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in Vanadium wesentlich größer ist und weniger von der Temperatur abhängt, als für die beiden anderen Beispiele. Der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff nimmt fast Werte an, die typischerweise für Atome in Flüssigkeiten gelten ([29], S307).

Man nimmt an, dass der große Betrag von D von der geringen Masse des Wasserstoffs herührt. Weiters wurde eine Isotopenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten festgestellt, welche nicht mit der klassischen Theorie einer thermischen Aktivierung der Diffusion in Einklang zu bringen ist. Man glaubt vielmehr, durch Isotopenexperimente ein besseres Verständnis für die quantenmechanischen Effekte beim Diffusionsvorgang zu bekommen. Zu diesem Zweck wurden bereits Experimente mit den verschiedenen Wasserstoffisotopen (μ^+ , $\textcircled{C}^+$, H, D, T welche jeweils $\sim 1/9$, $\sim 1/7$, 1, 2, 3 der Protonenmasse (M_p) haben) durchgeführt. Man unterscheidet, je nach Temperaturbereich, verschiedene Tunnelmechanismen und somit auch gleichzeitig Diffusionsmechanismen. Bei extrem tiefen Temperaturen fand man bei Kupfer und Aluminium folgende Anomalie: mit sinkender Temperatur ist eine Zunahme von D feststellbar. Man führt diese Anomalie auf eine Wechselwirkung mit Leitungselektronen zurück. Bei etwas größeren Temperaturen, ab ca. 100K, kommt es zu Tunneleffekten, die durch Phononen bedingt sind. Erst bei noch höheren Temperaturen bemerkt man Tunneleffekte, die durch thermische Aktivierung - also einer Wechselwirkung mit mehreren Phononen - hervorgerufen werden. Zusammenfassend kann man sagen, dass je nach Temperaturbereich ein anderer Effekt dominiert. Man klassifiziert die Mechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur folgendermaßen: ([29], S308), siehe auch ([31], S197)

- I. In der Region I, bei sehr niedrigen Temperaturen, wo noch keine Phononen zur Verfügung stehen, bewegen sich die H-Atome via kohärentem Tunneln.
- II. Mit steigender Temperatur wird durch Interaktion mit Leitungselektronen und auch durch virtuelle Anregung und Reemission von Phononen der kohärente Zustand gedämpft (Region II). Man spricht von einem inkohärenten Hüpfen.
- III. Nach einem weiteren Temperaturanstieg kommen immer mehr Prozesse dazu. Zuerst mit einem einzelnen Phonon, dann mit einigen und später mit vielen Phononen. Man stellt fest, dass die Phononen zuerst die kohärente Tunnelbewegung zerstören, aber in weiterer Folge selbst eine weitere Art von Tunnelmechanismus ermöglichen. Die Phononen bewirken, dass der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur hier ein Minimum hat. Jedoch beginnt mit der Zunahme der Anzahl an Phononen der Diffusionskoeffizient D wieder zu steigen. Der Mechanismus für den phononeninduzierten Tunneleffekt beruht darauf, dass mit der steigenden Anzahl an Phononen die Wahrscheinlichkeit nicht mehr Null ist, dass durch die Gitterschwingungen der Metallatome die Energiezustände an zwei Zwischengitterplätzen in der Nachbarschaft in Koinzidenz gebracht werden, und

somit eine Translation eines H-Atoms zwischen den Zwischengitterplätzen möglich wird. Wenn die Bewegungen der H-Atome im Gleichklang mit den Gitterschwingungen erfolgen, spricht man von einem adiabatischen Prozess. Die Koinzidenz tritt erst bei etwas höheren Temperaturen auf. Erst bei erregten Schwingungszuständen der Gitteratome, was durch erweitertere Wellenfunktionen beschrieben wird, kann diese Koinzidenz auftreten.

IV. Nach einer weiteren Temperaturerhöhung können die H-Atome als klassische Teilchen gesehen werden, die durch die thermische Anregung über die Potentialbarrieren hüpfen (Bereich IV).

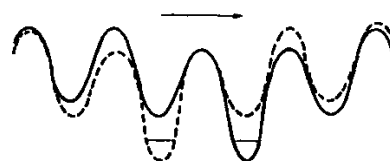
V. Im letzten Bereich V befinden sich die H-Atome nicht mehr in ihren Potentialtöpfen innerhalb der Zwischengitterplätze, sondern bewegen sich frei innerhalb des Metallgitters, wie in einem Gas ([29], S308f) oder auch ([31], S197).

(I) Coherent tunneling

$$D \sim T^{-a} e^{-2S} J(m)^2$$

$a, S > 0$

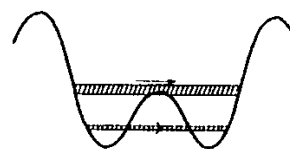
(II) Incoherent hopping



(III) Thermally-activated tunneling
(Many-phonon processes)

Non-adiabatic processes $D \sim J(m)^2 T^{-1/2} e^{-E_a/kT}$

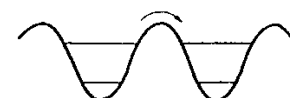
Adiabatic processes $D \sim \nu_D d^2 e^{-E_a/kT}$



(IV) Over-barrier jump

$$D \sim \nu_H d^2 e^{-E_a/kT}$$

$\nu_H \sim m^{-1/2}$



(V) Fluidlike motion

$$D \sim T/m$$

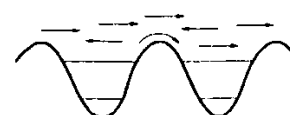


Abb. 29: Diffusionsmechanismen von Wasserstoff in Metallen. Die Temperatur steigt zwischen den aufgelisteten Regionen von I bis V. In den angeführten Formeln steht D für den Diffusionskoeffizienten, $J(m)$ für das Tunnel-Matrixelement (ist abhängig von der Isotopenmasse), d die Sprungdistanz, ν_D bezeichnet die Debye Frequenz und ν_H die Frequenz der schwingenden H-Atome, m ist die Beweglichkeit [29].

Die Temperaturabhängigkeit ist schematisch in Abb. 30 auf der nächsten Seite dargestellt. In der Realität müssen nicht alle Bereiche in einem M-H-System vorkommen. Außerdem ist die Steigung mit zunehmender Temperatur im Bereich II nicht in allen M-H-Systemen bemerkbar ([29], S310).

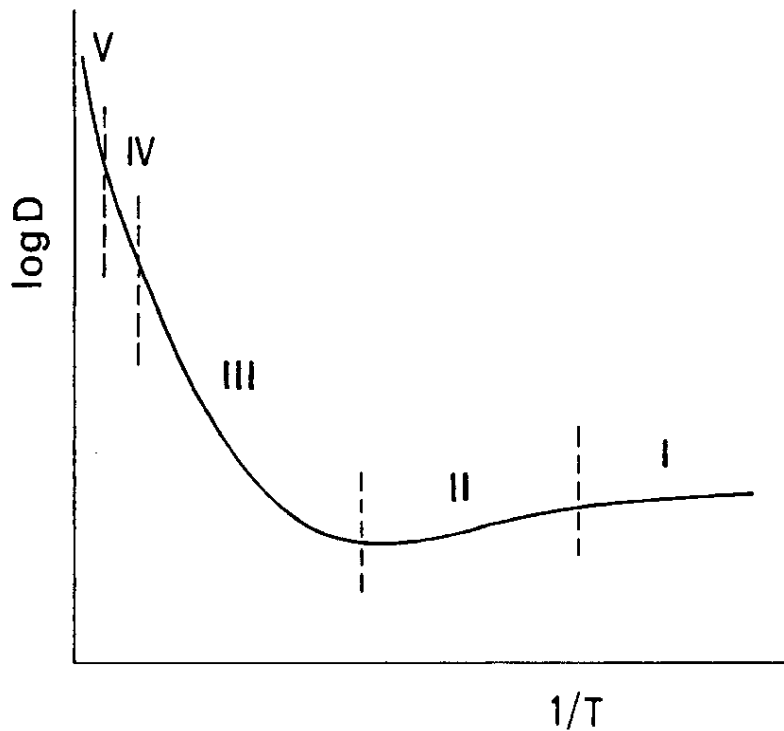


Abb. 30: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von H in Metallen. Zusätzlich sind die Regionen (I) bis (V) mit den Diffusionsmechanismen aus Abb. 29 eingezeichnet [29].

1.2.2.2 Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im Metall

Die Absorption von Wasserstoff im Metall vergrößert das Metallvolumen um

$$\Delta V = n \Delta v,$$

wobei Δv die Volumenänderung pro Wasserstoffatom und n die Anzahl der Wasserstoffatome darstellt. Multipliziert man die Volumenänderung Δv mit der Avogadro'schen Konstanten L , so erhält man die mittlere Molvolumenänderung $\Delta V_M = \Delta v \cdot L$. Ein Metallstück mit dem Volumen V besteht aus N Metallatomen. Wenn man das mittlere Volumen pro Metallatom mit Ω bezeichnet, dann beschreibt $V = N \cdot \Omega$ das gesamte Metallvolumen. Die relative Volumenänderung ergibt sich nun mit dem relativen Wasserstoffanteil oder auch der Wasserstoffkonzentration ([30], S55)

$$x = \frac{n}{N} \quad \text{zu} \quad \frac{\Delta V}{V} = x \cdot \frac{\Delta v}{\Omega}.$$

Um die Wasserstoffkonzentration zu bestimmen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Es werden, die beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden genauer ausgeführt.

1.2.2.2.1 Gravimetrische Methode

Bei der gravimetrischen Methode beginnt man mit einer „reinen“ Referenzprobe. Diese sollte bei hoher Temperatur und unter ultrahohem Vakuum (UHV) ausgelagert werden, um die Probe zu entgasen. Das Beladen der Metallprobe mit Wasserstoff kann dann entweder unter Wasserstoffatmosphäre oder elektrolytisch erfolgen. Die Wasserstoffatome sind sehr klein und mobil innerhalb des Metallgitters. Die Aufnahme des Wasserstoffes hängt in großem Maße von der Beschaffenheit der Metalloberfläche ab, da an der Oberfläche die Wasserstoffmoleküle zu einzelnen Wasserstoffatomen dissoziieren, um in das Metall eindringen zu können (siehe dazu auch Kapitel 1.2.4). Das heißt, ob die Metalloberfläche frei von Verunrei-

nigungen ist und ob sie glatt oder rau ist. Diese Faktoren beeinflussen die Kinetik der Wasserstoffaufnahme erheblich. Eine Regel bei nacheinander ablaufenden Prozessen ist, dass die Gesamtkinetik hauptsächlich durch den langsamsten Teilprozess bestimmt wird. Der Vorteil von Verunreinigungen, wie zum Beispiel Oxidschichten an der Oberfläche besteht darin, dass diese Schicht eine Art Siegel oder Barriere für den Austritt von Wasserstoff aus der Probe darstellt. Dieses Siegel hält je nach Metall bis zu Temperaturen von $T < 600\text{K}$ stand. Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Stickstoff beeinflussen aber auch Volumen oder Masse der beladenen Probe ebenso und zwar in einem höheren Maß als Wasserstoff. Dieser nicht bestimmbare Anteil beeinflusst also die Messung der Masse und kann zu einem verfälschten Ergebnis führen, wobei die Wasserstoffkonzentration dann etwa zehnmal größer erscheint als sie wirklich ist. Da sich Oxidschichten meist nur oberflächlich bilden ist der Fehler umso geringer, je kleiner die Oberfläche bei gleichem Volumen ist. Das heißt für einen großen Einkristall ist ein geringerer Fehler zu erwarten, als bei einer Probe in Pulverform ([30], S63). Das Messprinzip liegt nun darin, dass die Masse der Referenzprobe mit der Masse der Probe im beladenen Zustand zu vergleichen. Aus der Massendifferenz folgt unmittelbar der aufgenommene Wasserstoffanteil.

1.2.2.2.2 Messung der Druckdifferenz

Auch über die Messung der Druckdifferenz beim Belade- oder Entladeexperiment lässt sich auf die Wasserstoffkonzentration zurückschließen. Wobei wiederum Gasverunreinigungen den gleichen Beitrag zur Konzentrationsmessung liefern wie der Wasserstoff selbst, weshalb diese Methode wiederum mit einem nicht ausschließbaren Fehler belastet ist ([30], S63).

Bei dieser Methode geht man von der idealen Zustandsgleichung für Gase aus

$$p \cdot V = \nu RT,$$

wobei p der Druck in [Pa], V das Gasvolumen in $[\text{m}^3]$ darstellt. Auf der rechten Seite bezeichnet ν in [mol] die Gasmenge, $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ die universelle Gaskonstante und T die

Temperatur in Kelvin. Aus der Zustandsgleichung ergibt sich direkt die Gasmenge ν , die man über die molare Masse in die aufgenommene oder abgegebene Wasserstoffmasse umrechnen kann. Ein konkretes Beispiel dazu findet man in Kapitel 2.1.1 im Rahmen der Auswertung der Messergebnisse.

Bemerkung:

Als viel genauere Methoden zur Messung der Konzentration gibt es die Möglichkeit, durch Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimente die relative Änderung des Gitterparameters a zu bestimmen, um auf die Wasserstoffkonzentration rückzuschließen. Mit diesen Messmethoden kann man ohne Probleme die verunreinigte Oberfläche durchdringen und nur die tatsächliche Konzentration von Wasserstoffatomen messen ([30], S63).

Eine weitere sehr genaue Methode bietet auch PGAA (*Prompt Gamma Activation Analysis*). Dabei wird die Oberfläche kontinuierlich mit Neutronen beschossen. Die Atome der Probe antworten darauf mit einer charakteristischen γ -Strahlung, die aus der aktivierten Aufnahme eines Neutrons durch den Atomkern entsteht. Diese Strahlung gibt genauen Aufschluss über das jeweilige Atom.

1.2.3 Einfluss von Wasserstoff in Metallen

Polykristalline, reale Metalle verspröden unter Einfluss von Wasserstoff im Gegensatz zu Metallen die als Einkristall, also ohne Verunreinigungen und ohne Gitterdefekte, vorliegen. Im idealen Einkristall löst sich der Wasserstoff gleichmäßig über das gesamte Volumen. Man stellt fest, dass alle Arten von Metalldefekten die Tendenz zeigen, an den Fehlstellen Wasserstoff anzuziehen. Die Interaktion von Wasserstoff mit den verschiedenen Metalldefekten wurde untersucht:

- Anlagerung von Wasserstoff in Hohlräumen und Leerstellen ([34], S308):
Wasserstoff kann sich in makroskopischen Hohlräumen anlagern. Eine einzelne Leerstelle kann bis zu 6 Wasserstoff-Atome binden [35]. Die gemeinsame Bildungsenergie einer Leerstelle mit einem H-Atom kann in manchen Fällen sogar negativ sein. Diese Leerstellen können wie in Kapitel 1 beschrieben durch ein SPD Verfahren erzeugt werden [36]. Das Vorhandensein von Leerstellen bringt eine signifikante Beschleunigung der atomaren Diffusion [35].
- Akkumulation von Wasserstoff entlang von Versetzungen bzw. innerhalb von Spannungsfeldern im Metall ([34], S311).
Es konnte gezeigt werden, dass unter Einfluss von plastischer Verformung (siehe dazu Kapitel 1.1.1.1) und der damit einhergehenden Erhöhung der Gitterdefekte, die Speicherkapazität von Palladium bei Raumtemperatur über den gesamten Druckbereich erheblich gesteigert werden kann (siehe Abb. 31). Die große Steigerung der Löslichkeit - um Faktor 1,23 - kann nicht dadurch erklärt werden, dass sich ein Wasserstoffatom pro Atomebene im Bereich des Kerns der Versetzung anlagert. Man muss vielmehr mit 100 Wasserstoffatomen rechnen, die sich um die Versetzungen anlagern ([34], S312). Auch beim Wandern von Versetzungen bemerkt man, dass der angelagerte Wasserstoff mit den Versetzungen mitwandert.

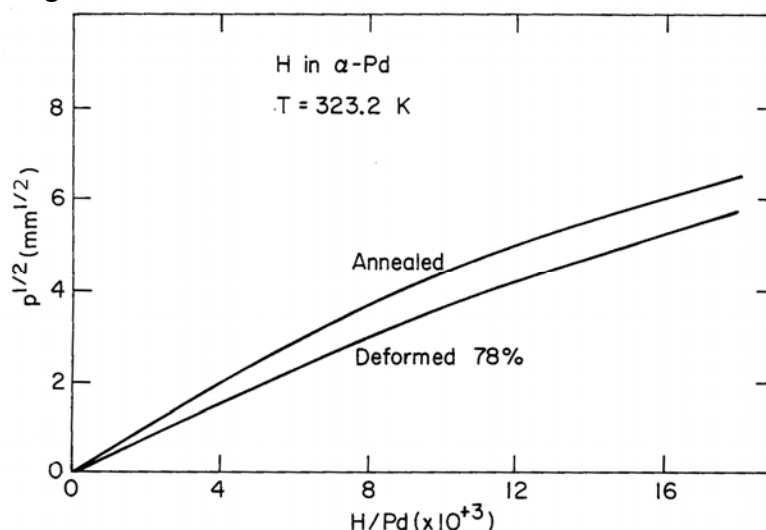


Abb. 31: Erhöhung der Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium durch mechanische Deformation ([34], S313)

- Anlagerung von Wasserstoff entlang von Korngrenzen ([34], S313)
- Ansammlung von Wasserstoff an Verunreinigungen ([34], S319)

Wasserstoff kann also sämtliche Defekte nutzen um sich innerhalb des Metalls anzulagern. Die Bindungsenergie für diese Anlagerungen liegt im Bereich von einigen 1/10 eV. An Stufenversetzungen stellt man zum Beispiel eine Bindungsenergie von 0,24eV fest. Bei Schraubenversetzungen ist die Energie nicht so groß, was auf deren spezifischen Spannungsfelder zurückzuführen ist. Die genannten Werte für die Bindungsenergie gelten auch für andere Elemente. Allerdings lagert sich Wasserstoff auf Grund seiner großen Mobilität innerhalb des Metalls viel schneller und auch bei niedrigeren Temperaturen an die Gitterdefekte an, als das bei anderen Elementen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff der Fall ist ([34], S328).

1.2.4 Kinetik bei der Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff

1.2.4.1 Aktivieren der Probe

Eine Probe nennt man aktiviert, wenn sie beginnt, Wasserstoff aufzunehmen. Der wichtigste Faktor bei kinetischen Betrachtungen im Rahmen der Hydrierung ist die Beschaffenheit der Oberfläche der Metallprobe. Alle hydridformenden Metalle außer Palladium haben zu Sauerstoff eine größere Affinität als zu Wasserstoff, das heißt, dass Oberflächen von Metallen grundsätzlich mit einer Oxidschicht bedeckt sind, wenn man das Metall unter normaler Atmosphäre untersucht. Die Oxidschicht stellt meist für den Wasserstoff ein unüberwindliches Hindernis dar. Daher muss diese entfernt werden oder zumindest rissig sein, um zufriedenstellende Ergebnisse bei der Hydrierung zu erhalten. Für das Entfernen der Oxidschicht gibt es verschiedene Verfahren, nämlich Wärmebehandlungen im Vakuum oder in Wasserstoff oder auch chemische Behandlungen, die die Oberfläche vom Sauerstoff befreien. Eine solche Wärmebehandlung kann zum Beispiel aus mehreren Heiz- und Abkühlungsvorgängen unter Wasserstoffatmosphäre bestehen. Manchmal hilft es auch, die Probe über längere Zeit einem erhöhten Wasserstoffdruck auszusetzen, um die unerwünschte Oxidschicht zu entfernen ([33], S12).

Sobald die Probe aktiviert wurde, kann man mit zyklischen Be- und Entladevorgänge beginnen, die die Kinetik und Wasserstoffmenge im Metall noch weiter erhöhen. In einer aktivierten Probe liegt der Wasserstoff zunächst in fester Lösung im Metall vor (α -Phase). Ist die Löslichkeit bei der Beladetemperatur sehr klein, kann sich an der Oberfläche ein dünner Film der α -Phase ausbilden. In manchen Fällen kann diese Schicht die weitere Reaktion von Wasserstoff hemmen. Bei Magnesium kann auch die Bildung der β -Phase zu einer weiteren starken Einschränkung der Wasserstoffreaktion führen, da diese die Diffusivität um einen Faktor von ca. 5000 reduziert. Prinzipiell sind Diffusion und Dissoziation weitere, die Kinetik von Wasserstoff bestimmende Faktoren (siehe Abschnitt 1.2.4.2) ([33], S213).

Die Reaktion von Wasserstoffmolekülen an der Oberfläche des Metalls kann auch durch Katalysatoren angeregt werden. So steigt in Magnesium die Anzahl der an der Oberfläche reagierenden Atome um ein Vielfaches, wenn Quecksilber an der Oberfläche eingebracht wird. Das Quecksilber bewirkt eine partielle Auflösung der Wasserstoffmoleküle und somit eine beschleunigte Adsorption des Wasserstoffes an der Oberfläche ([33], S213). Die genaue Funktionsweise der verschiedensten Katalysatoren (für Mg: Magnesium-Magnesiumiodid MgI_2 , Mg_2Ni und Kohlenstofftetrachlorid $C-Cl_4$) ist aber noch nicht vollständig geklärt und bedarf noch eingehender Untersuchungen ([33], S215).

Um die Kinetik bei der Hydrierung weiter zu beschleunigen, sollte man den Hydriervorgang bei weit über dem Gleichgewichtsdruck vornehmen. Z. B. in Fe-Ti erzielt man optimale Ergebnisse beim Dreifachen des Gleichgewichtsdruckes bei Raumtemperatur ([33], S214).

1.2.4.2 Kinetikrelevante Vorgänge im Metall

Schon im Jahr 1932 hat man herausgefunden, dass der Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgang von Wasserstoff in Metallen in mindestens zwei Schritten erfolgt. Der erste Schritt ist die chemische Dissoziation von Wasserstoffmolekülen (I). Dieser geht davon aus, dass der Wasserstoff im gasförmigen Zustand in Form von H_2 Molekülen vorliegt, aber nur in Form einzelner Atome oder Ionen in das Innere des Metalls eindringen kann.



Die einzelnen Atome nehmen nun im Metall Zwischengitterplätze ein. Der zweite Schritt besteht in der Einlagerung dieser dissoziierten Wasserstoffatome in das Metallgitter (II).



Wenn nun Schritt (I) die Gesamtkinetik bestimmt, so ist die Dissoziationsrate proportional zum Druck des Wasserstoffgases p_{H_2} . Im Gegensatz dazu erwartet man für die Rekombinationsrate in die Gasphase von Wasserstoffatomen aus dem Metallgitter einen quadratischen Zusammenhang $\sim n^2$ (Prozess 2ter Ordnung) mit n Wasserstoffatomen.

In Fällen, in denen der Schritt (II) die Gesamtkinetik bestimmt, erwartet man eine Wasserstoffadsorptionsrate proportional zu $\sqrt{p_{H_2}}$. Für die Desorptionsrate wird hier ein Prozess erster Ordnung proportional zu n erwartet.

Experimente haben gezeigt, dass diese Prozesse nicht ausreichen, um die Kinetik bei der Wasserstoffad- und -desorption vollständig zu beschreiben (siehe Abb. 32). Vielmehr muss noch ein Schritt zwischen Schritt (I) und (II) eingeführt werden. Der dissoziierte Wasserstoff muss nämlich an der Oberfläche eine Stelle finden, wo er in das Gitter eindringen kann. Dieser Prozess hängt merklich von den Verunreinigungen, der Beschaffenheit und von der Kristallebene der Oberfläche ab ([49], S134).

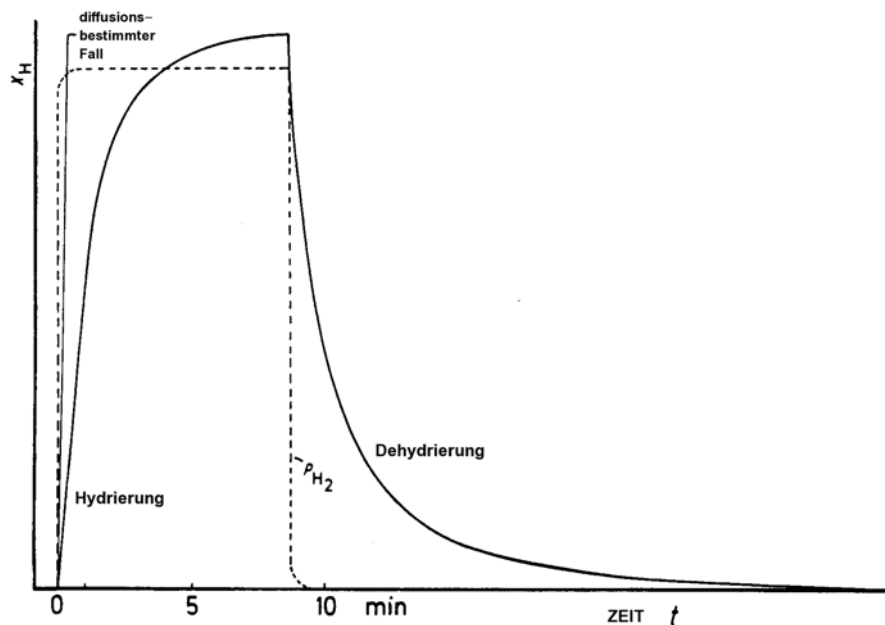


Abb. 32: Hydrierung und Dehydrierung an $\alpha - Pd(H)$ bei $60^\circ C$,

$p_{H_2} = 20,8 Torr$. Die durchgezogene Linie stellt den gemessenen Verlauf der Wasserstoffkonzentration im Metall beim Be- und Entladen dar. Die strichlierte Linie symbolisiert den zeitlichen Verlauf des außen angelegten Druckes. Außerdem ist noch die berechnete Kurve für den Fall einer rein diffusionsabhängigen Beladung eingezeichnet.

2 Experimentelle Durchführung

2.1 Be- und Entladeversuche am Magnesium–Wasserstoff System

2.1.1 Berechnung der aufgenommenen Wasserstoffmenge

Zur Berechnung der aufgenommenen beziehungsweise abgegebenen Wasserstoffmenge geht man von der Zustandsgleichung idealer Gase aus. Die ideale Gasgleichung kann hier angewendet werden, da der Druck- und der Temperaturbereich bei den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, weit im Bereich des als ideales Gas zu betrachtenden Abschnittes des Wasserstoffes liegen (vgl. Abb. 26): Druckbereich: 0-2MPa, Temperaturbereich: 550K bis 650K. Für eine genauere Betrachtung bei Zuständen, die näher bei der Gasverflüssigung liegen oder bei höherem Druck müsste die Van der Waals'sche Gleichung herangezogen werden.

Die Zustandsgleichung für ideale Gase (GL 2.1.1.1) beschreibt den Zusammenhang zwischen Temperatur T, Volumen V, Druck p und molarer Gasmenge n:

$$pV = nRT \quad \text{GL 2.1.1.1}$$

Die Temperatur T wird in Kelvin, das Volumen in Kubikmeter und der Druck in Pascal in die Gleichung eingesetzt. R bezeichnet die molare Gaskonstante, $R = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Aus der gleichzeitigen Messung von Temperatur und Druck folgt aus der idealen Gasgleichung die molare Gasmenge, die sich in dem jeweiligen konstanten Volumen befindet mit

$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$. Aus der Differenz zweier Druckmessungen ergibt sich die Wasserstoffmenge, die während der Zeit zwischen den beiden Messungen von der Probe absorbiert oder desorbiert wurde.

Bemerkungen:

- Damit man die Gasmenge in Gramm erhält, muss man die molare Gasmenge noch mit der Molmasse von Wasserstoff (1,00794g/mol) multiplizieren.
- Da der Wasserstoff in Form von H₂ Molekülen aufgenommen oder abgegeben wird, ist die doppelte Molmasse in die Gleichung einzusetzen.

2.1.2 Messung der Be- und Entladekinetik

Die Charakteristik des Be- und Entladevorganges bringt es - wie bereits in Kapitel 1.2.1.2.1 beschrieben - mit sich, dass man mehrmals während eines Be- oder Entladevorganges „zykeln“ muss. Der Grund dafür liegt darin, dass der Vorgang nur in einem schmalen Druckbereich nahezu isobar vor sich geht. (siehe Kapitel 1.2.1.2.1 Abb. 24). Vor allem beim Entladeversuch steigt bei entsprechender Entladekinetik der Druck in der Probenkammer relativ bis zu einem Gleichgewichtsdruck rasch an, obwohl sich noch genug Wasserstoff zur weiteren Entladung in der Probe befindet. Daher muss - wenn man die Entladekinetik bestimmen will - rechtzeitig der Druck in der Probenkammer reduziert werden, bevor sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Will man hingegen ein P-C-T Diagramm - wie Abb. 24 in Kapitel 1.2.1.2.1 dargestellt - messen, so sind die Gleichgewichtspunkte von Bedeutung, da man sich dann auf dem horizontalen Teilstück zwischen den Punkten A und B im Diagramm (Abb. 24) befindet. Wenn man den Druck beim Entladevorgang beobachtet, bemerkt man, dass dieser zuerst linear ansteigt und sich dann dem Gleichgewichtsdruck asymptotisch nähert. Das bedeutet, dass

man sich für kinetikrelevante Messungen im linearen Druckbereich befinden sollte. Damit diese Art von Messungen durchgeführt werden kann, benötigt man eine Beladestation, die dem Sieverts'schen Apparat (siehe Abb. 36) angelehnt ist. Dabei wird aus einem Wasserstoffbehälter mit genau definiertem Volumen der Wasserstoff für den Beladevorgang entnommen bzw. für den Entladevorgang eingeführt. Dieses Druckreservoir wird beim Beladevorgang für kurze Zeit mit der Probenkammer verbunden, damit ein Druckausgleich stattfinden kann. Der Druck sinkt damit im Reservoirbehälter stufenförmig (vgl. Abb. 33). Beim Entladevorgang wird ebenfalls über eine kurze Zeit hinweg ein Druckausgleich mit dem Druckreservoir durchgeführt. Beim Entladevorgang wird jedoch der Reservoirbehälter nach dem Druckausgleich auf ein vordefiniertes Vakuum evakuiert, damit beim nächsten Zyklus der Wasserstoff aus der Probenkammer unter definierten Verhältnissen entfernt werden kann. Idealerweise erfolgen diese Druckausgleichvorgänge vollautomatisch.

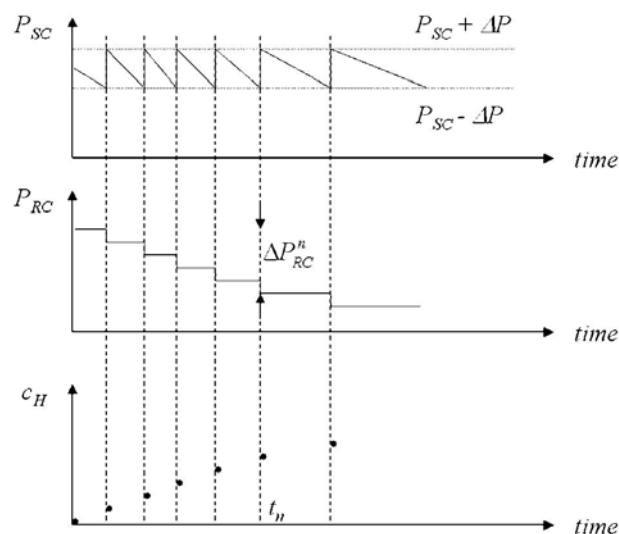


Abb. 33: Schematische Darstellung der Druckverläufe beim Beladevorgang mit 6 Schaltvorgängen [37].

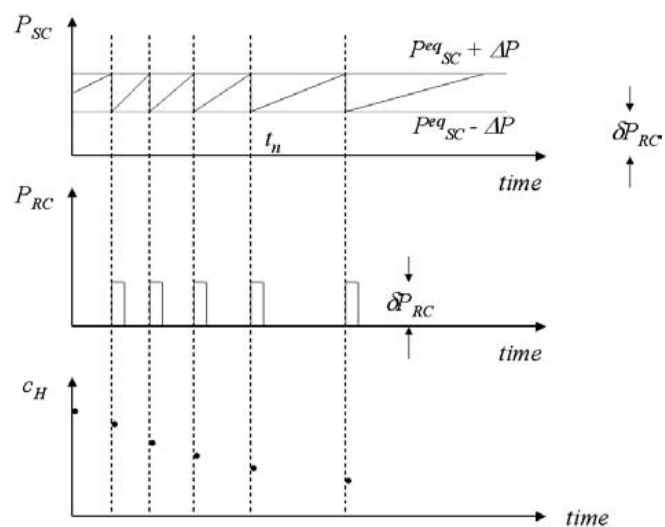


Abb. 34: Schematische Darstellung der Druckverläufe beim Entladevorgang mit 5 Schaltvorgängen [37].

In Abb. 33 und Abb. 34 sind die Druckverläufe in der Probenkammer P_{SC} und im Reservoirbehälter P_{RC} über eine Zeit t dargestellt. Der dritte Graph stellt die kumulierte Gasmenge c_H dar. Dabei steht SC für *Source Chamber*, RC für *Reservoir Chamber*. Die automatisch gesteuerten Schaltvorgänge für die Ventile erfolgen hier immer bei einem genau vorgewählten Druckfenster ΔP .

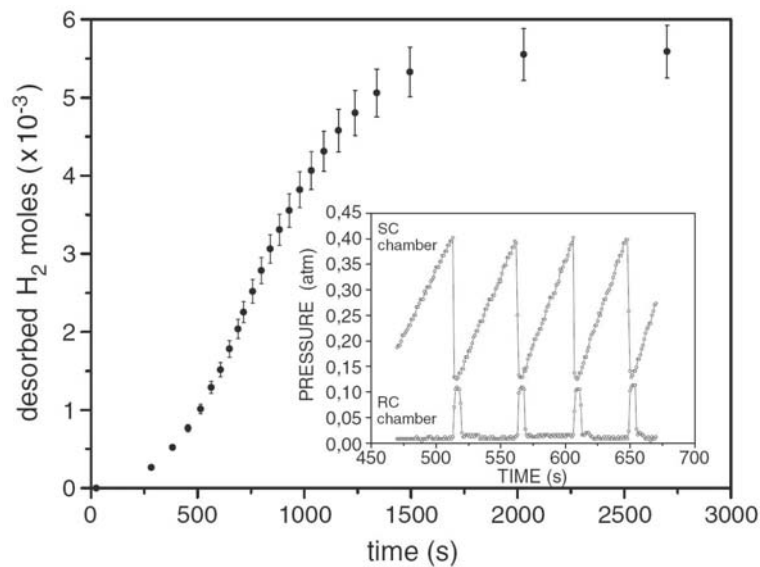


Abb. 35: Beispiel für die Messung der Desorptionskinetik von Wasserstoff bei 350°C [37]

Im Anhang A ist ein Beispiel für eine Berechnungstabelle aufgeführt, mit deren Hilfe die Anzahl der benötigten Schaltvorgänge berechnet werden kann.

In Abb. 35 ist die Kinetik eines gesamten Entladeversuches einer MgH Probe dargestellt. Man erkennt daraus, dass bei einem typischen Entladeversuch die Zeitdifferenz zwischen zwei Schaltpunkten kontinuierlich zunimmt. Im Insert sieht man einen Zeitausschnitt am Beginn des Entladevorganges. Es ist der Druckverlauf in der Proben- und Reservoirkammer dargestellt. Man erkennt auch aus dem Druckverlauf, dass während des Entladevorganges bei Unterdruck gearbeitet wird [37].

2.1.3 Beschreibung der eingesetzten Messanlage

Für die Be- und Entladeversuche wurde eine von Dr. Maciej Krystian aufgebaute Beladestation eingesetzt, die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wurde (siehe Abb. 32, Abb. 33). Die wichtigsten Elemente der Anlage sind: die Probenkammer SC, die Reservoirkammern CH1 und CH2, die Manometer für die Druckmessung in der Probenkammer PG1 und der Druckmessung in den Vorratsbehältern PG2. Mit den beiden Ventilen PV1 und PV2 wird der Be- oder Entladevorgang gesteuert.

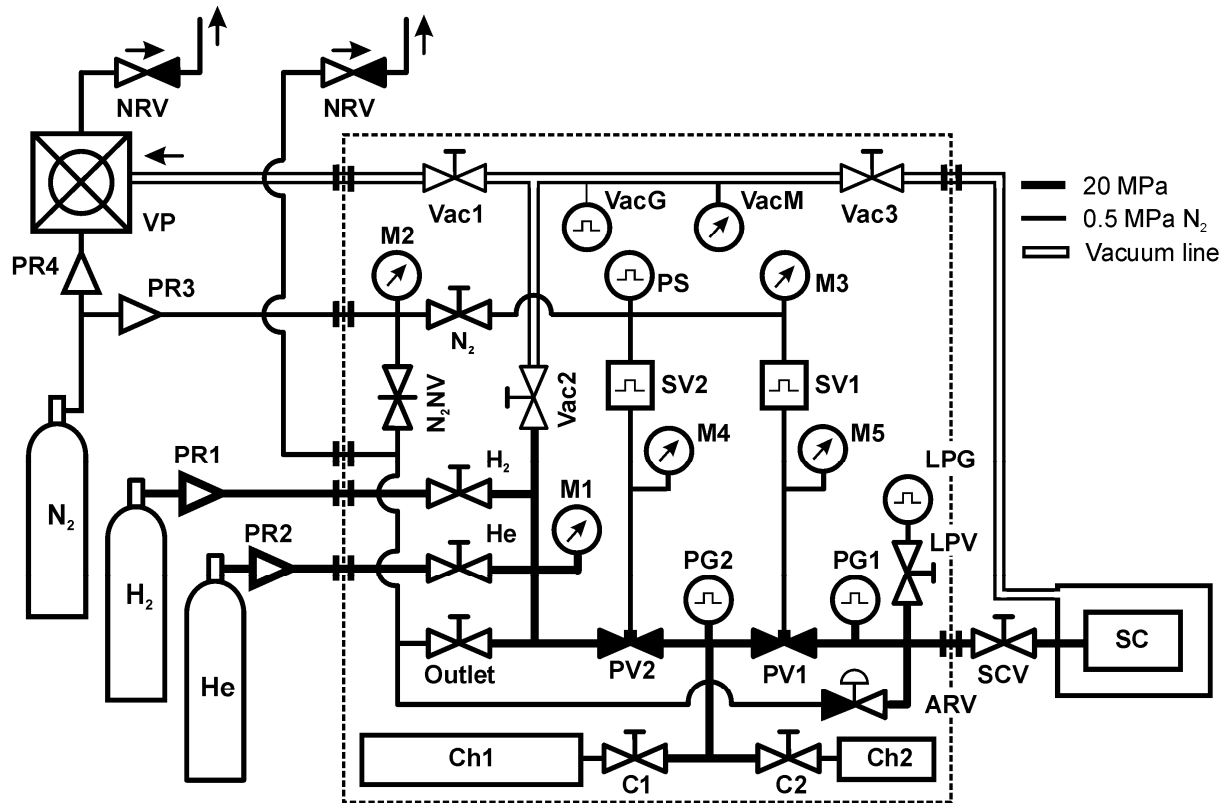


Abb. 36: Schematische Darstellung der verwendeten Beladestation

Legende:

ARV	Überdruck Sicherheitsventil	PG2	Manometer Vorratsbehälter
C1	Ventil Vorratsbehälter 1	PR1	Druckregler Wasserstoff
C2	Ventil Vorratsbehälter 2	PR2	Druckregler Helium
Ch1	Vorratsbehälter 1	PR3	Druckregler Stickstoff
Ch2	Vorratsbehälter 2	PR4	Druckregler Stickstoff
H ₂	Wasserstoff	PS	Manometer Schaltdruck
He	Helium	PV1	Ventil zur Probenkammer
LPG	Manometer für Drücke p<4000Pa	PV2	Ventil zu den Gasbehältern
LPV	Ventil für Drücke p<4000hPa	SC	Probenkammer
M1	Manometer Wasserstoffdruck Quelle	SCV	Absperrventil Probenkammer
M2	Manometer Stickstoff	SV1	Schaltventil Probenkammer
M4	Manometer Vorratsbehälter	SV2	Schaltventil Versorgungsstrang
M5	Manometer Probenkammer	Vac1	Vakuumentil 1
N ₂	Stickstoff	Vac2	Vakuumentil 2
N ₂ NV	Ventil für Stickstoffzuführung	Vac3	Vakuumentil 3
NRV	Rückschlagventil	VacG	Manometer Vakuum
Out-let	Auslassventil zur Umgebung	VacM	Manometer Vakuum
PG1	Manometer Probenkammer	VP	Vakuumpumpe

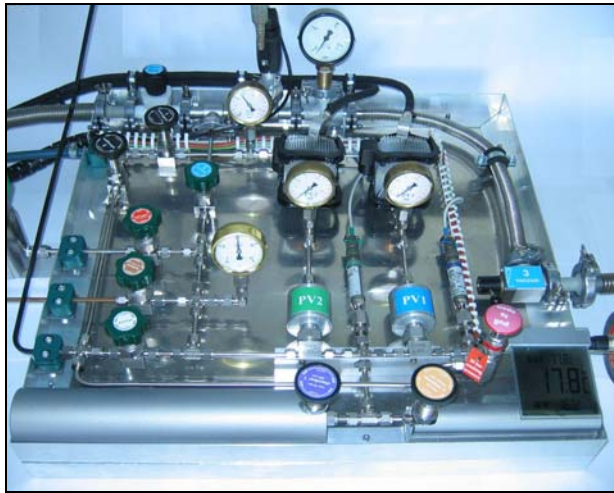


Abb. 37: Beladestation der Forschungsgruppe für Nanostrukturierte Materialien an der Fakultät für Physik der Universität Wien

In Abb. 36 ist die Beladestation der Wiener Forschungsgruppe für Nanostrukturierte Materialien schematisch dargestellt und in Abb. 37 ist die technische Realisierung derselben Anlage zu sehen. Die Vakuumpumpe VP wird verwendet, um den Mantel um die Probenkammer SC zu evakuieren. Damit wird die Wärmeabgabe durch Konvektion aus der beheizten Probenkammer minimiert. Mit dieser Pumpe kann auch die Probenkammer selbst oder die Vorratsbehälter CH1 bzw. CH2 über die Ventile Vac2, PV1 und PV2 bei Bedarf evakuiert werden. Die 3 Gasflaschen H_2 , He, N_2 sind über die 4 Druckregler PR1 bis PR4 an die Anlage angeschlossen.

Der verdichtete Stickstoff hat mehrere Funktionen. Erstens dient er als Gasballast für die Vakuumpumpe. Seine zweite Funktion besteht darin, den Steuerdruck für die pneumatisch betätigten Ventile PV1 und PV2 zu liefern. Drittens kann er während des Ablassens von Wasserstoff aus den Leitungen oder aus den Vorratsbehältern zum „Spülen“ der Rohrleitungen verwendet werden.

Helium wird verwendet, um die Dichtheit der Anlage vor dem Beginn jedes Messvorganges zu überprüfen (mit einem heliumspezifischen Lecksuchdetektor). Der Wasserstoff wird durch einen Druckregler über die beiden pneumatisch betätigten Steuerventile PV1 und PV2 je nach Bedarf in die Vorratsbehälter CH1 oder/ und CH2 eingeleitet. Das Ventil PV2 ist während des gesamten Beladevorganges geschlossen. Der Wasserstoff wird nur aus dem jeweiligen Vorratsbehälter entnommen und über PV1 in die Probenkammer geleitet. Damit ist gewährleistet, dass der Wasserstoff immer aus dem gleichen Volumen unter einem bestimmten Druck entnommen wird. Aus dem Druckabfall in der Vorratskammer lässt sich auf die durch die Probe aufgenommene Wasserstoffmenge rückschließen. Der Druck in der Vakuumleitung wird über VacM überwacht bzw. gemessen. Die Volumina der Vorratsbehälter CH1 und CH2 wurden genauestens geeicht, um die Wasserstoffmenge möglichst genau berechnen zu können (siehe Kap. 2.1.1). Im Anhang D findet man eine Schritt-für-Schritt Anleitung wie man die Be- und Entladeversuche über die Hauptventile steuert.

2.1.4 Probenpräparation

Die Kinetik im Metall–Wasserstoff-System hängt zu einem großen Teil von der Größe und Beschaffenheit der Metalloberfläche ab, die zur Aufnahme des Wasserstoffes zur Verfügung steht (vergleiche Kapitel 1.2.4). Diese Oberfläche muss von Verunreinigungen und vor allem von diffusionsblockierenden Oxidschichten frei gehalten werden. Daher wurden die Proben für die Messungen soweit wie möglich unter Schutzgasatmosphäre präpariert. Damit die Oberfläche für die Wasserstoffaufnahme möglichst groß ist, wurde das Probenmaterial mit Hilfe einer Feile unter Ar-Atmosphäre in einer Handschuhbox in kleine Späne aufbereitet. Diese Metallspäne (Partikelgröße kleiner als 1mm) wurden in eine Aluminiumfolie eingebracht und danach aus der Handschuhbox ausgeschleust. In Abb. 38 bis Abb. 41 ist die für die Präparation der Metallprobe unter Schutzgasatmosphäre verwendete Handschuhbox abgebildet. Danach musste so schnell wie möglich die anfängliche Probenmasse mit einer Mikrowaage (Type Satorius, Abb. 40, Genauigkeit: 1 µg) gemessen werden. Die Bestimmung der Masse musste sehr rasch vor sich gehen, da die Waage nicht unter Schutzgasatmosphäre betrieben werden konnte. Das Material selbst blieb während der Wägung unter Schutzgas in Al-Folie eingewickelt (auch wenn diese keinen Schutz über längere Zeit bieten konnte). Danach wurde die fertig präparierte Probe in die Probenkammer eingeführt, evakuiert und sofort mit Helium unter Schutzgasatmosphäre gestellt. Danach konnte mit dem Aktivieren der Probe (siehe Kapitel 1.2.4.1) begonnen werden.

Es wurde festgestellt, dass die Probenmasse mit der Zeit ständig zunahm. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich sofort unter Luft eine Oxidschicht zu bilden beginnt und man diese Gewichtszunahme sofort misst. Aus diesem Grund wurden die Späne auch in eine Aluminiumfolie eingebracht, da dadurch die Probe leichter zu handhaben war und die Sauerstoffexposition etwas gemindert wurde. Bevor die Probe in die Probenkammer eingeschleust wurde, wurden noch kleine Löcher in die Folie gestochen, damit der Wasserstoff leichter die Aluminiumfolie durchdringen kann.

In Abb. 41 ist die verschlossene Probenkammer gezeigt. Die Probenkammer besteht aus einem Behälter, der evakuiert und beheizt werden kann. Innerhalb dieser Kammer wird die Probe, welche in einem kleinen Behälter eingeschlossen ist, während der Messung in die Probenkammer eingebracht (Abb. 41). In diese wurde die Probe hineingelegt und mit Hilfe einer Kupferdichtung und einer hitzebeständigen Silberdichtungspaste vakuumdicht verschlossen. Man erkennt in der Abbildung auch die Leitung zum Evakuieren des Probenmantels, die nach oben zur Vakuumpumpe führt. An der linken Seite ist der elektrische Anschluss für die Heizung der Probenkammer zu sehen. Mit den 3 Befestigungsklemmen, die man links unten sieht, wurde der Deckel befestigt und die Probenkammer vakuumdicht verschlossen.



Abb. 38: Handschuhbox zur Probenpräparation



Abb. 39: Metallspäne eingewickelt in Aluminiumfolie.



Abb. 40: Mikrowaage zur Messung der Masse vor und nach jedem Beladeversuch.



Abb. 41: Probenkammer im Vakuummantel

2.1.5 Auswertung der Messergebnisse

Die Auswertung der Messergebnisse wurde mit Hilfe einer eigens dafür entwickelten Software, in weiterer Folge DATENKOMPRESSOR genannt, durchgeführt. Die physikalischen Prinzipien dazu wurden bereits in Kapitel 2.1.1 abgehandelt. Die beiden Druckaufnehmer PG1 und PG2 wurden über eine in den Messcomputer integrierte I/O Karte verbunden. Der Messverstärker lieferte eine zum Messdruck proportionale Spannung, die von einem Fluke[®] Multimeter mit der dazugehörigen Messsoftware als .CSV (comma separated values) und als .TXT (Text) Dateien aufgenommen werden konnte. Diese Datendateien wurden als Quelle für DATENKOMPRESSOR herangezogen. Die in Visual Basic entwickelte Datenkompressor Software hat folgende Aufgaben zu unterstützen:

1. Reduktion der Datenmenge (durch Interpolation)
 2. Analyse von Sprungstellen innerhalb der Daten (siehe dazu auch Kapitel 2.1.2)
 3. Korrektur der Sprungstellen
 4. Berechnung der aufgenommenen bzw. abgegebenen Wasserstoffmenge aus Temperatur, Druck, Probenmasse und Volumen der Probenkammer
 5. Berücksichtigung der sensorspezifischen Kennlinien bei der Druckmessung
 6. Ausgabe des Ergebnisses in einem Format, das weitere Analysen ermöglicht
- Für weitere Details zum DATENKOMRESSOR siehe Anhang E

2.1.6 Einfluss der Leckrate auf die Wasserstoffkonzentration (Korrekturen)

Jeder Messaufbau, der im Vakuum- oder Überdruckbereich arbeitet, weist eine nicht zu vermeidende Leckrate auf. Für die Korrektur wurde von den gemessenen Datenpunkten jeweils ein linearer Faktor abgezogen. Die Parameter für die Korrekturgerade wurden aus dem linearen Teil der Kurve entnommen, den man im Folgenden beschrieben, aus den gemessenen Werten erhält. Nach genügend langer Zeit stellt sich in der Messanordnung ein Gleichgewicht ein (es wird kein Wasserstoff mehr absorbiert oder desorbiert). Wenn man sich nun vorab die Messkurve ansieht, erkennt man, dass sie nach genügend langer Zeit, wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird, linear verläuft. Wenn man nun die Annahme des Gleichgewichts der Messanordnung mit einbezieht, kann man diesen linearen Verlauf allein auf die Leckrate der gesamten Versuchsanordnung zurückführen. Am Beispiel in Abb. 42 sieht man in der Funktionszeile am oberen Rand, dass zur Bestimmung der Steigung der Korrekturgeraden die Messwerte nach 24400 Sekunden und 6600 Sekunden herangezogen wurden. Aus dem Quotienten der x-y-Koordinaten der beiden Punkte wurde der Anstieg der Korrekturgeraden für die Leckrate bestimmt:

$$k = \frac{H2_{24400} - H2_{6600}}{t_{24400} - t_{6600}} \text{ oder allgemein: } k = \frac{H2_{t1} - H2_{t2}}{t_1 - t_2}$$

F3		fx =(E24400-E6600)/(A24400-A6600)					
	A	B	C	D	E	F	
1							
2							
3					k=	6,15045E-05	
4	A305_07H@350°C						
5	t[sec]	t[min]	U[V]	P[bar]	H2[wt.%]	Leckratenkorrektur	
6	1	0,016667	8,98	22,312	0,510898	0,510836112	
7	2	0,033333	8,91	22,144	0,510898	0,510774608	
8	3	0,05	8,91	22,144	0,583883	0,583698477	
9	4	0,066667	8,9	22,12	0,729854	0,72960772	
10	5	0,083333	8,88	22,072	0,729854	0,729546216	
11	6	0,1	8,88	22,072	0,729854	0,729484711	
12	7	0,116667	8,88	22,072	0,729854	0,729423207	
13	8	0,133333	8,88	22,072	0,802839	0,802347076	

Abb. 42: Korrektur der Leckrate

In Abb. 42 sieht man weiters, dass für jeden Datenpunkt der korrigierte Wert berechnet wird. Für die Steigung wird dabei der k-Wert in Zelle F3 verwendet. Der korrigierte Wert ergibt sich aus der Differenz des nicht korrigierten Anteils an Gewichtsprozent Wasserstoff und dem Zeitpunkt (x-Wert) mal der Steigung der Korrekturgeraden k oder mit anderen Worten: es wird vom gemessenen Anteil an Gewichtsprozent Wasserstoff eine lineare Funktion mit der Steigung k abgezogen: $H2_{kor} = H2[wt.\%] - k * t[sec]$.

3 Beschreibung der Messungen und Ergebnisse

3.1 Probenmaterial

Alle Versuche wurden mit einer ZK60 Legierung durchgeführt. ZK60 ist die Bezeichnung für eine Magnesiumlegierung mit 4,95 wt.% Zn und 0,71 wt.% Zr

Probenmaterial-tabelle						
	Versuchsbezeichnung	Materialbezeichnung	Zusätzliche Legierungselemente	Präparation	Korngröße [nm]	ECAP
1	A303	ZK60+		Unter Luft gefeilt	-	-
2	ZC11	ZK60+	Cr, Ni, Fe, Ti	Unter Luft gefeilt	560	4x Bc
3	A304	ZK60A		Unter Luft gefeilt	302	10x Bc
4	ZK01	ZK60		Unter Luft gefeilt	2600	nicht gepresst
5	A305	ZK60A		Unter Schutzgas gefeilt	276	10x Bc

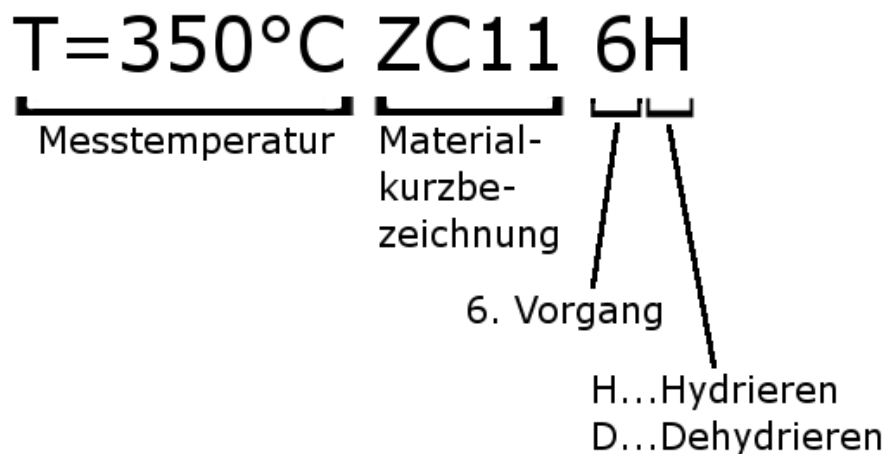
Tabelle 3: Verwendete Probenmaterialien

Beim Versuch A303 handelt es sich um einen Pilotversuch mit 2 verschiedenen Probenmaterialien (ZK60 und ZK60A). Der Versuch hatte den Zweck, die prinzipielle Funktion und Eignung der Beladestation zu ermitteln. Nach ca. 5 Beladevorgängen waren die Proben aktiviert und nach dem 9. Beladevorgang wurde der Versuch erfolgreich beendet.

3.2 Durchgeführte Versuche

Für sämtliche Messungen an den 4 verschiedenen Materialien sind unterhalb (Abb. 43 bis Abb. 54) jeweils die Beladeversuche und im darauffolgenden Bild der entsprechende Entladeversuch derselben Probe dargestellt.

Erklärung der verwendeten Bezeichnung der Messkurven:



3.2.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Messungen und zur Messanlage

- Bei den Beladeversuchen wurde die Probenkammer einem Druck bis zu ca. 20 bar (2MPa) ausgesetzt. Es kam dadurch zu Leckverlusten. Bei den Entladeversuchen waren die Leckverluste kaum zu bemerken, da der Vakuumdruck beim Entladen nicht weit unter dem Normaldruck liegt. Vor allem bei den Beladeversuchen ZC11 und bei ZK01 macht sich die Leckrate durch den linearen Verlauf nach längerer Versuchsdauer bemerkbar.

Beim Versuch A305 wurde der lineare Teil aus den Messwerten herausgerechnet, dadurch verläuft diese Kurve parallel zur Abszisse.

- Für nähere Betrachtungen zur Kinetik wurden bei den Versuchen A304 und ZK01 zum Vergleich auch jeweils die ersten Minuten des Be- oder Entladevorganges ausschnittsvergrößert. Mögliche Erkenntnisse zur Kinetik werden im nächsten Kapitel angeführt.
- Da die aufgenommene oder abgegebene Wasserstoffmenge indirekt über den Druck gemessen wird, muss auch sichergestellt sein, dass der Druck in der Probenkammer nur durch den Gasdruck des Wasserstoffes zustande kommt. Die maximale Temperatur bei den Versuchen betrug 350°C. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck von Magnesium zu vernachlässigen.
- Das Probenmaterial im Versuch A304 wurde zehnmal ECAP gepresst. Damit ist bei diesem Material die kleinste Korngröße zu erwarten.
- Bei den Beladeversuchen A305 war die Schirmung des Kabels des Druckaufnehmers leider nicht vollständig gewährleistet. Daher ergibt sich in den Messkurven ein relativ großes überlagertes Störsignal, was dazu führt, dass die Kurven sehr breit und gezackt dargestellt werden.
- Vor allem bei Entladekurven kommt es öfter vor, dass die Kurve mehrmals in eine Sättigung geht (z.B.: bei der Kurve ZC11_16D). Dies hängt damit zusammen, dass der Gleichgewichtszustand relativ rasch erreicht wird und die weitere Freisetzung von Wasserstoff aussetzt. Erst wenn die Probenkammer erneut kurz unter Vakuum gesetzt wurde, kann die Dehydration weiter fortgesetzt werden. Durch diese Sättigungszustände ist es aber wiederum möglich, ein PCT-Diagramm zu erstellen, da es dort gerade auf den Gleichgewichtszustand ankommt. Beim Entladeversuch für die Probe A305 kam die Probe mehrmals in die Sättigung. Das Ergebnis daraus ist im PCT-Diagramm in Kap. 4.1 dargestellt.
- Der letzte Versuch A305 wurde mit einer Probe durchgeführt, die - wie bereits früher erwähnt - unter Schutzgasatmosphäre bearbeitet wurde. Möglicherweise war die Atmosphäre aufgrund von Mängeln der verwendeten Handschuhbox nicht ganz sauerstofffrei. Somit konnte sich auch an dieser Probe eine Oxidschicht bilden, was bei zukünftigen Versuchen unbedingt zu vermeiden wäre (Neubeschaffung einer Handschuhbox).
- Am Beginn jedes Versuches musste die Probe aktiviert werden, was auch mit allen bis jetzt publizierten Daten übereinstimmt (siehe dazu auch Kapitel: 1.2.4.1). Das heißt, die volle Beladekapazität und gute Kinetik stehen erst nach einigen Be- und Entladezyklen zur Verfügung. Wie bereits in Kapitel 1.2.4.1 beschrieben, hängt das damit zusammen, dass sich zum Beispiel die Kanäle zwischen den Korngrenzen, wo der Wasserstoff eindiffundieren kann, erst bilden müssen oder dass Verunreinigungen an der Oberfläche reduziert oder auch spröde Oxidschichten durch die Wasserstoffumgebung durchlässig werden. Ein Beispiel dafür sieht man beim Versuch ZK01_5H350°C. Dort wurde nach 1000 Minuten eine Beladekapazität von fast 3wt.% erreicht, während bei einer späteren Beladung (ZK01_17H_300°C) nach 1000 Minuten über 4wt.% erreicht wurden.
- Ein großer Teil der durchgeführten Versuche hatte den Zweck, die Messung der Be- und Entladevorgänge zu optimieren und auf die neu konstruierte Beladestation abzustimmen. Es wurden während der durchgeführten Versuche laufend Verbesserungen vorgenommen. Folgende Optimierungen wurden am Messvorgang selbst und an der Anlage getroffen:
 - Druckbereich beim Entladen
Es hatte anfangs den Anschein, als würde sich die Probe nicht entladen. Nach genauerer Untersuchung wurde festgestellt, dass der Druckbereich in dem die Entladung stattfindet nicht erfasst werden konnte. Das hatte zur Folge, dass die Proben nicht immer vollständig entladen wurden. Somit konnte auch nicht die

volle Kapazität beim darauffolgenden Beladevorgang erreicht werden. Die Anlage wurde daher durch ein zusätzliches Manometer erweitert, dessen Messbereich optimal auf den Druckbereich beim Entladen abgestimmt ist.

- Größe des Entladebehälters
Ein einzelner Entladevorgang erstreckt sich über mehrere Stunden. Wenn nun zusätzlich gewährleistet sein soll, dass die Probe währenddessen nicht in die Sättigung gehen soll, so muss der Entladevorgang in ein entsprechend großes Volumen erfolgen, damit der Druck des dort entladenen Wasserstoffes nicht zu hoch ansteigt. Die Konsequenz daraus ist jedoch ein Verlust an Messgenauigkeit.
- Automatisierung der Anlage
Da die Messanlage nicht Tag und Nacht betreut werden kann, soll in Zukunft die Messung und Steuerung der Anlage vollautomatisch erfolgen. Damit kann der Be- und Entladevorgang in einem genau definierten Druckfenster erfolgen. In weiterer Folge ist dadurch auch gewährleistet, dass die Proben vollständig be- bzw. entladen werden, dass die Proben beim Entladen nicht in die Sättigung gehen und dass nicht zuletzt die Entladevorgänge in ein kleineres Volumen erfolgen können, um die Messgenauigkeit zu erhöhen.

3.2.2 Messungen an ZK60 mit den zusätzlichen Legierungselementen Cr, Ni, Fe, Ti, 4x ECAP gepresst

In weiterer Folge wird dieses Material mit ZC11 abgekürzt.

3.2.2.1 Hydrieren

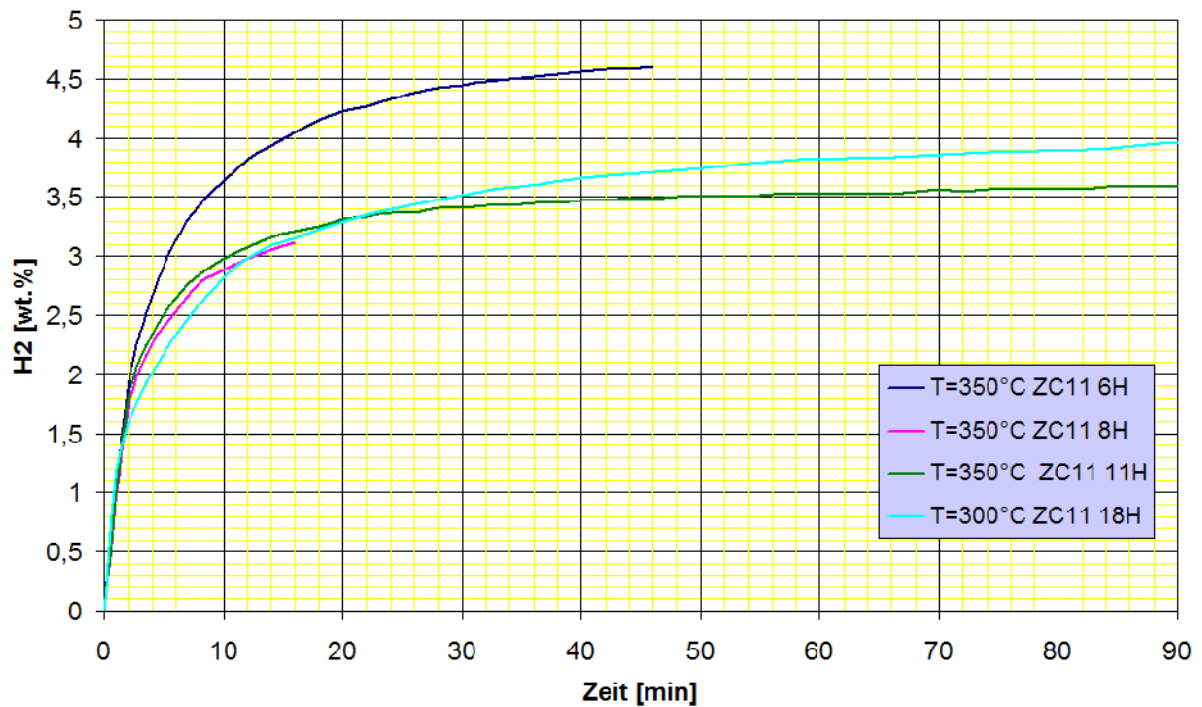


Abb. 43: Beladeversuche an ZC11

In Abb. 43 sind die Messkurven für die Beladung der 4x ECAP gepressten ZK60+ Legierung bei einer Temperatur von 300°C und 350°C gezeichnet. Nach 200 Sekunden ist bereits mehr als die Hälfte der maximal möglichen Wasserstoffmenge aufgenommen. Es wurden bis zu 4,6 Gewichtsprozent an Wasserstoff erreicht.

3.2.2.2 Dehydrieren

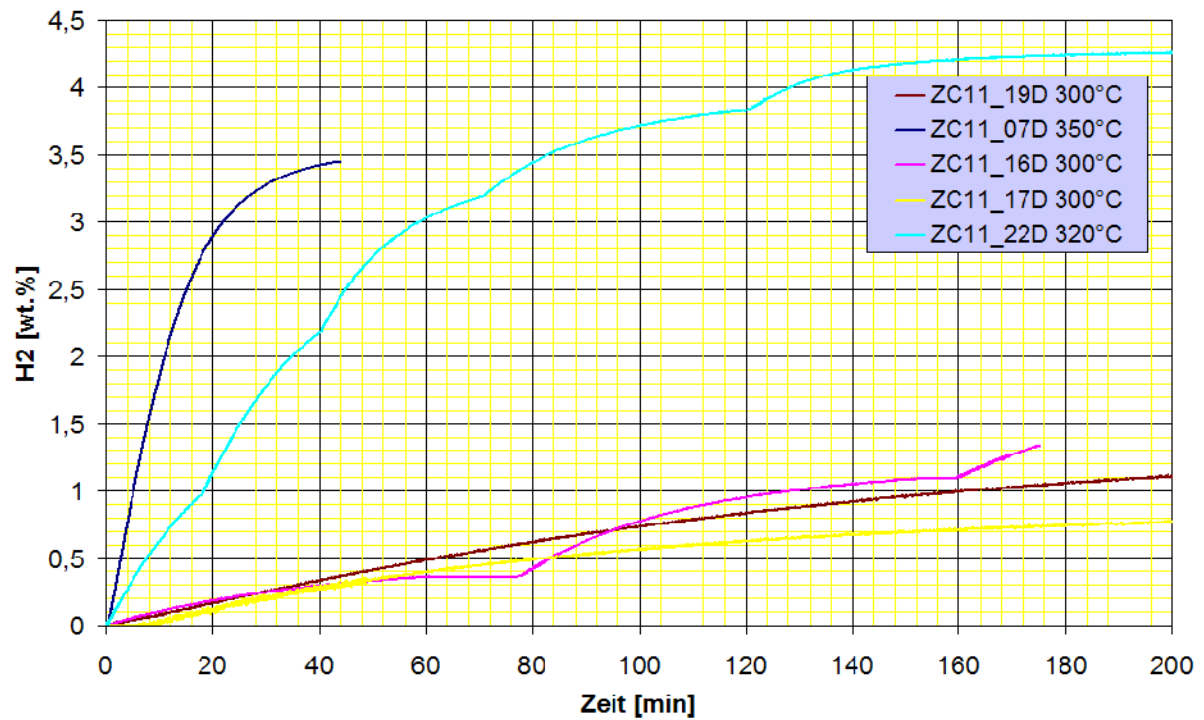


Abb. 44: Entladeversuche an ZC11

In Abb. 44 ist die Entladekurve der 4x ECAP gepressten ZK60+ Legierung zu sehen. Die Entladevorgänge wurden in einem Temperaturbereich von 300°C bis 350°C durchgeführt.

3.2.3 Magnesiumlegierung ZK60, 10x ECAP gepresst

Dieses Versuchsmaterial wird in weiterer Folge mit A304 bezeichnet.

3.2.3.1 Hydrieren

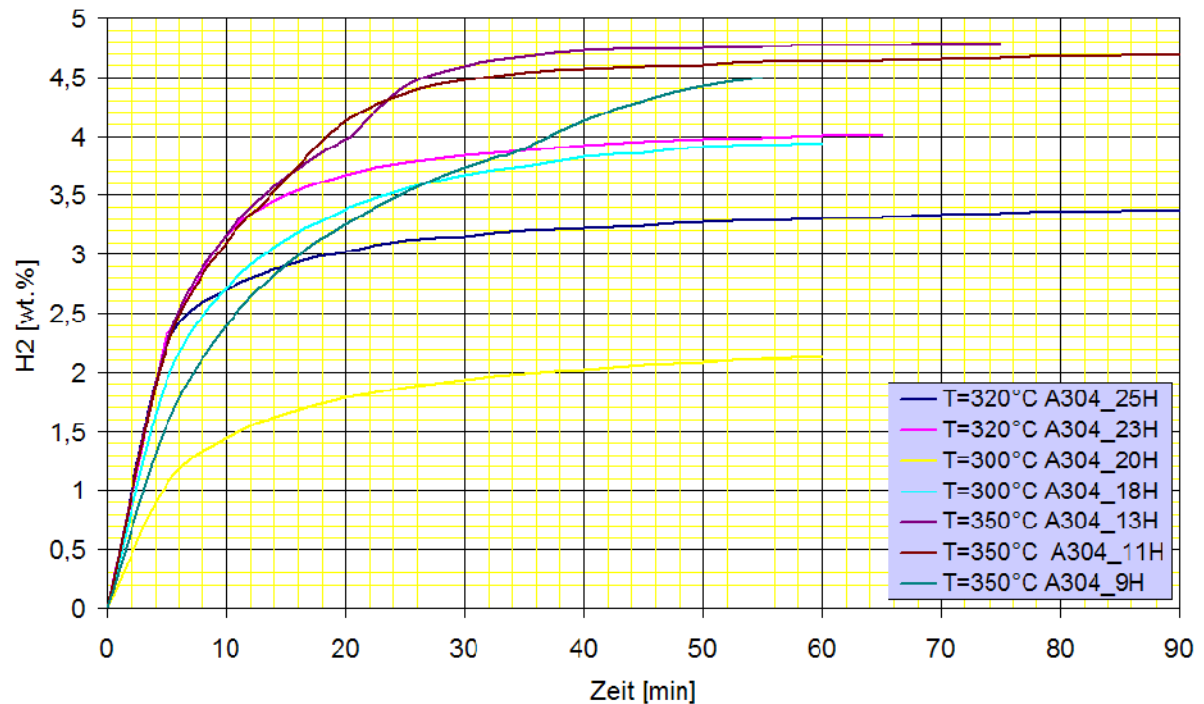


Abb. 45: Beladeversuche an A304

In Abb. 45 ist die Beladekurve für die 10x ECAP gepresste ZK60A Legierung dargestellt. Die Kurven wurden über einen Temperaturbereich von 300°C bis 350°C gemessen.

Detail:

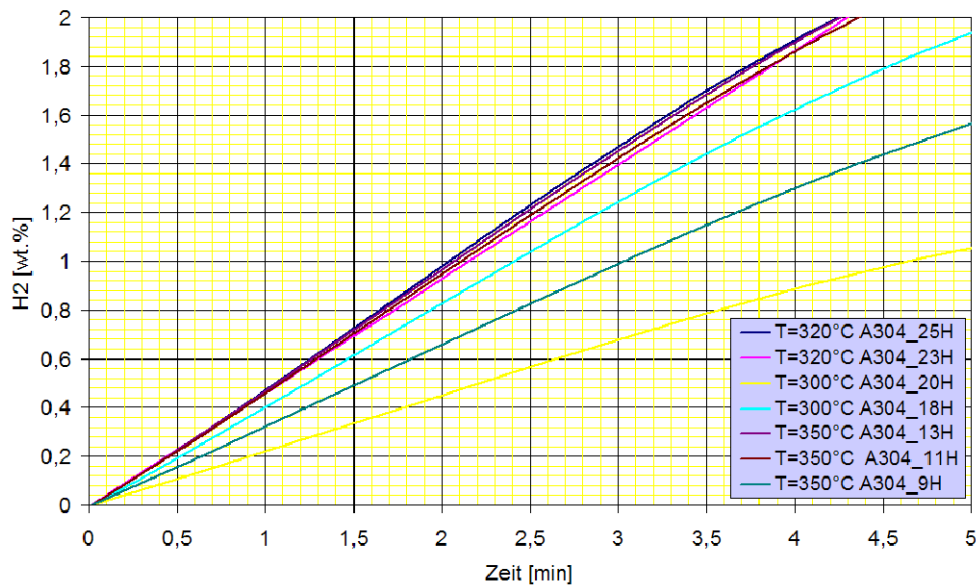


Abb. 46: Detail aus den ersten 5 Minuten des Beladevorganges bei A304. Die Graphen sind aus Abb. 45 entnommen., d.h. die Farben der Kurven und somit die Temperaturwerte stimmen überein.

Aus der Detailansicht der ersten 300 Sekunden des Beladevorganges sieht man die Temperaturabhängigkeit der Beladekinetik. Die Entladegeschwindigkeit nimmt bei 300°C stark ab. Das sieht man an Hand der ersten 100 Sekunden, wo die Steigung der Geraden bei den Versuchen bei 320°C oder 350°C doppelt so groß ist wie bei 300°C (Versuch: T=300°C A304_20H).

3.2.3.2 Dehydrieren

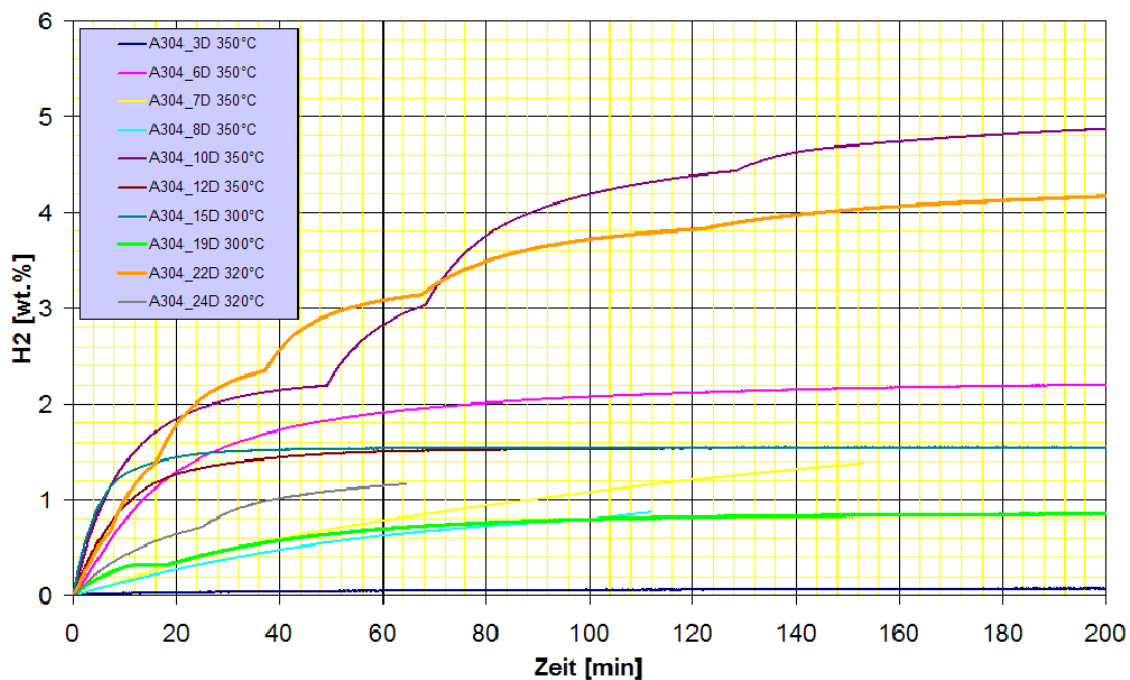


Abb. 47: Entladeversuche für A304.

Die etwas spezielle Form der Kurven mit den abflachenden Teilstücken (z. B. A304_22D 320°C) ergibt sich daraus, dass die Probe in die Sättigung gegangen ist und kein weiterer Wasserstoff mehr abgegeben wurde. Erst wenn der Druck in der Probenkammer abgefallen war, konnte weiterer Wasserstoff aus der Probe entweichen (siehe Kap. 3.2.1).

Detail:

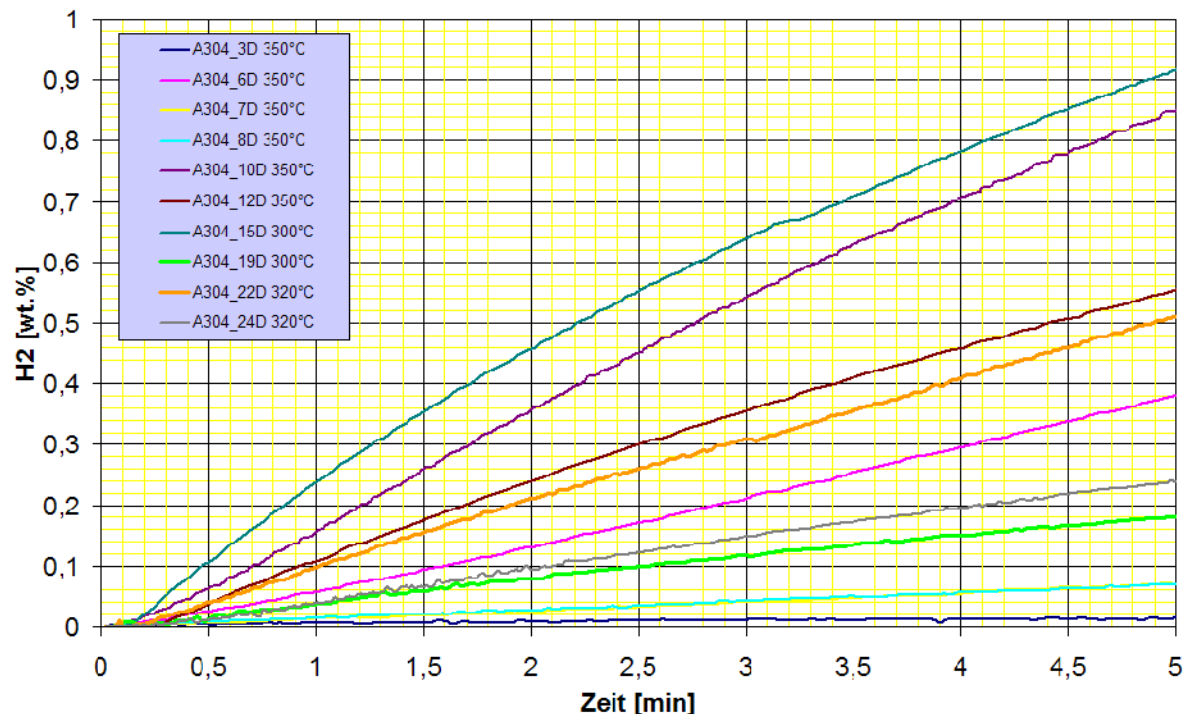


Abb. 48: In der Ausschnittsvergrößerung sind die ersten 5 Minuten des Entladevorganges für A304 zu sehen. Die Farben der Graphen stimmen mit Abb. 47 überein.

3.2.4 Magnesiumlegierung ZK60, unverformt

Dieses Material wird in weiterer Folge mit ZK01 abgekürzt.

3.2.4.1 Hydrieren

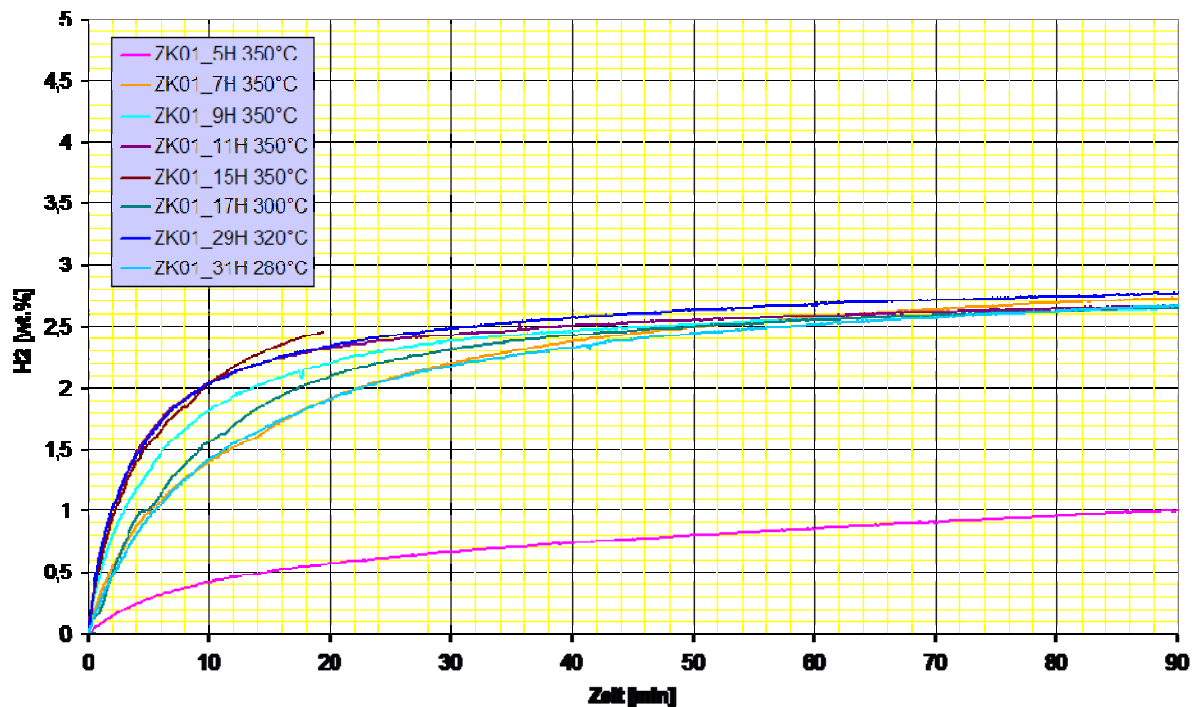


Abb. 49: Beladeversuche von ZK01

In Abb. 50 ist der Beladevorgang für eine ZK60 Legierung dargestellt, die nicht SPD verformt wurde. Der Temperaturbereich für die Messkurven erstreckt sich über den Bereich von 280°C bis 350°C.

Detail:

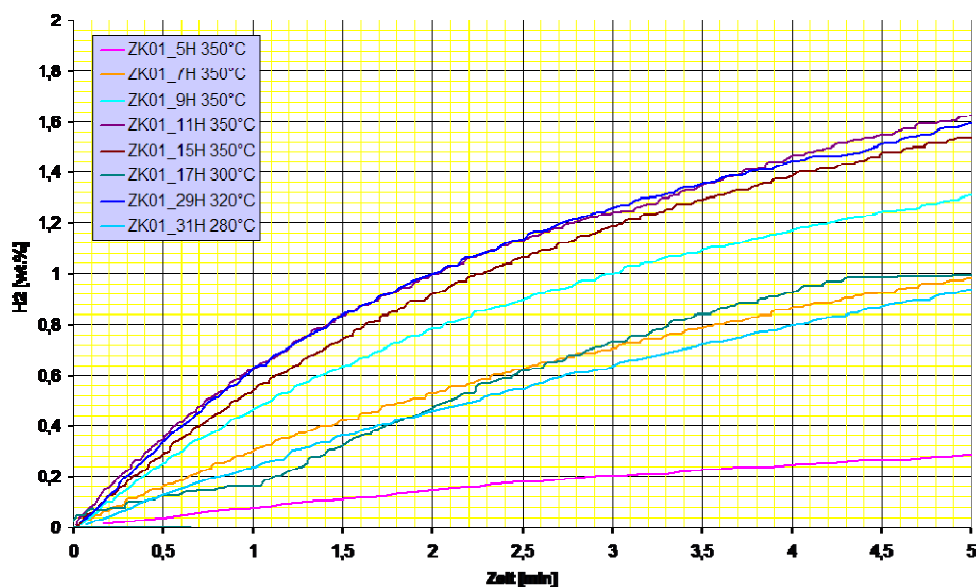


Abb. 50: Die Ausschnittsvergrößerung zeigt den Beladevorgang von ZK01 innerhalb der ersten 5 Minuten

3.2.4.2 Dehydrieren

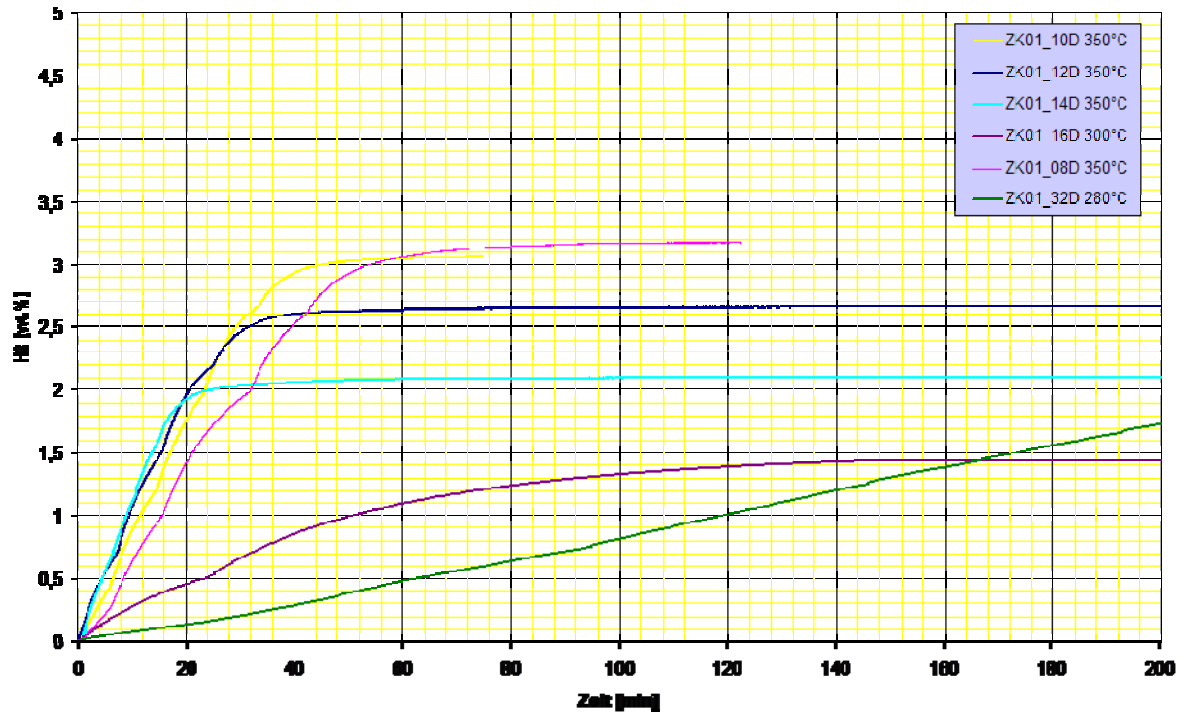


Abb. 51: Entladeversuche von ZK01

Die einzelnen Kurven zeigen Entladevorgänge bei Temperaturen von 280°C bis 350°C. Es konnten bis zu 3,2 Gewichtsprozent an Wasserstoff aus der ZK60 Legierung entladen werden.

Detail:

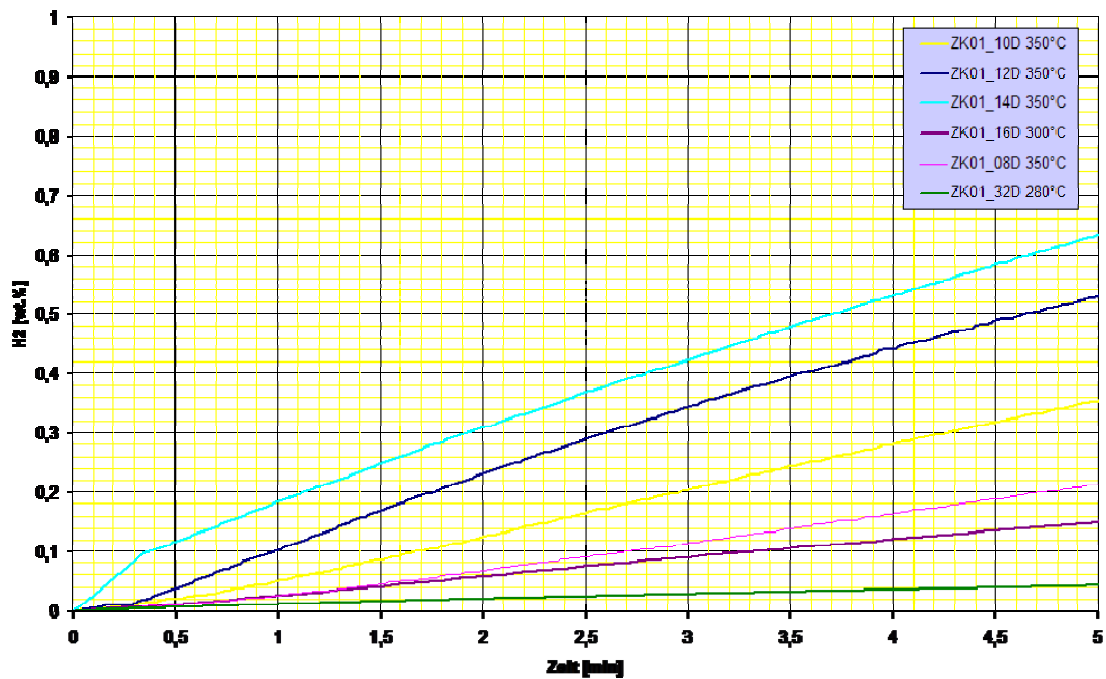


Abb. 52: Die ersten 5 Minuten des Entladevorganges für ZK01

Die Entladekinetik sinkt merklich mit abnehmender Temperatur.

3.2.5 Magnesiumlegierung ZK60, 10x ECAP gepresst, unter Schutzgas

In weiterer Folge wird dieses Material mit A305 abgekürzt.

3.2.5.1 Hydrieren

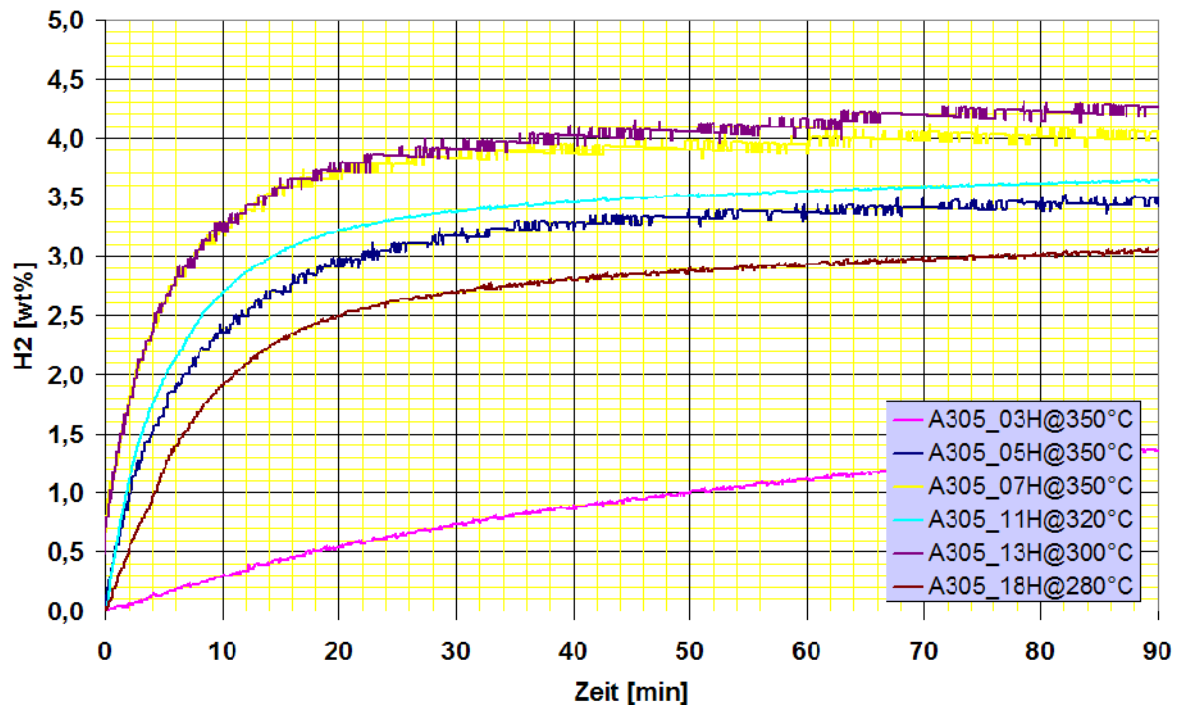


Abb. 53: Beladeversuche für A305

In Abb. 53 sind die Messkurven für eine 10x ECAP gepresste ZK60 Legierung dargestellt. Die einzelnen Kurven zeigen Beladevorgänge bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 280°C bis 350°C.

3.2.5.2 Dehydrieren

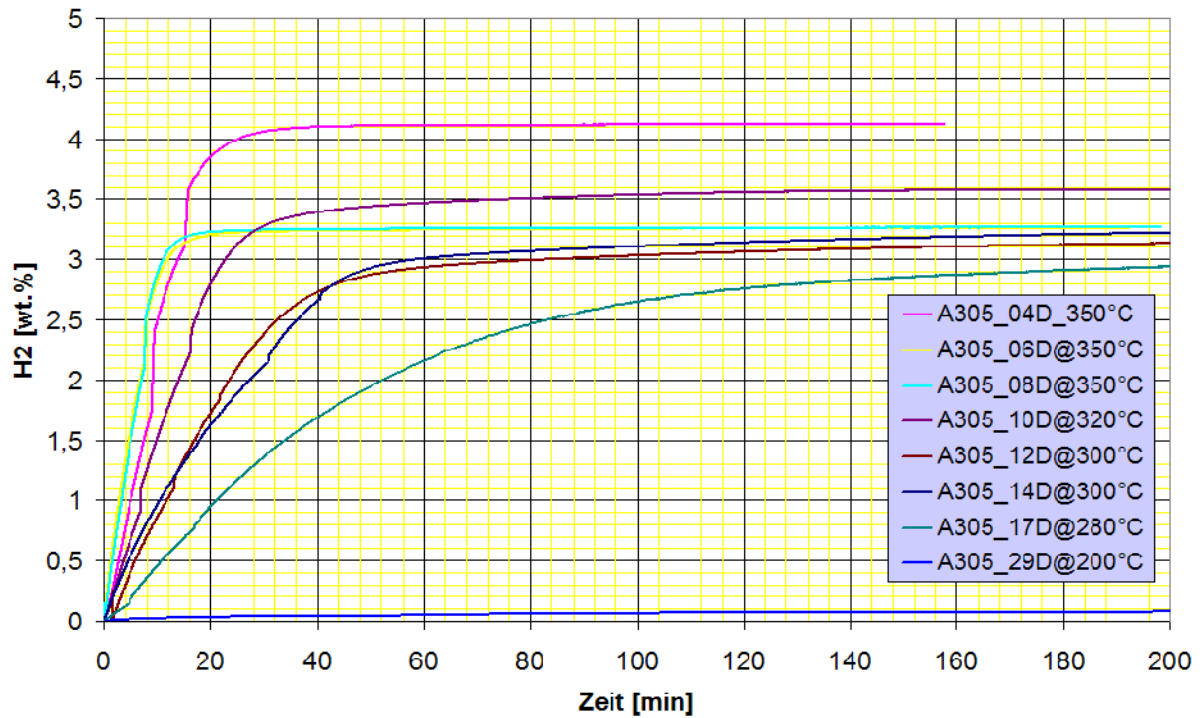


Abb. 54: Entladeversuche von A305

Bei den Entladevorgängen dieser ZK60 Legierung konnten bis zu 4,1 Gewichtsprozent Wasserstoff aus der Magnesiumlegierung entnommen werden. Die Entladevorgänge sind bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 280°C bis 350°C durchgeführt worden.

4 Diskussion, Interpretation und Schlussfolgerungen

Im Folgenden werden die gemessenen Ergebnisse diskutiert und mit der Literatur verglichen. Für den Vergleich werden bekannte Publikationen von Skripnyuk [40] und Klassen [47] herangezogen.

4.1 P-C-T-Diagramm

In diesem Abschnitt wird die Beladecharakteristik der Probe A305 (10x ECAP verformte ZK60 Probe) mit dem von V. M. Skripnyuk et al.[40] publizierten und gemessenen P-C-T Diagramm verglichen. In Abb. 54 ist nur ein Ausschnitt (200 Minuten), der für die Entladekinetik interessant ist, aus dem gesamten Entladeversuch für die Probe A305 dargestellt. Für das P-C-T-Diagramm ist jedoch der gesamte Entladeversuch relevant, wo während der diversen Entladevorgänge die Probe in die Sättigung („Sättigungspunkt“) gekommen war. Die entsprechenden Entladekurven sind in Abb. 55 dargestellt.

An Hand dieser Kurven wurden die Sättigungspunkte für das P-C-T-Diagramm eruiert und in das in Abb. 56 dargestellte P-C-T Diagramm eingetragen.

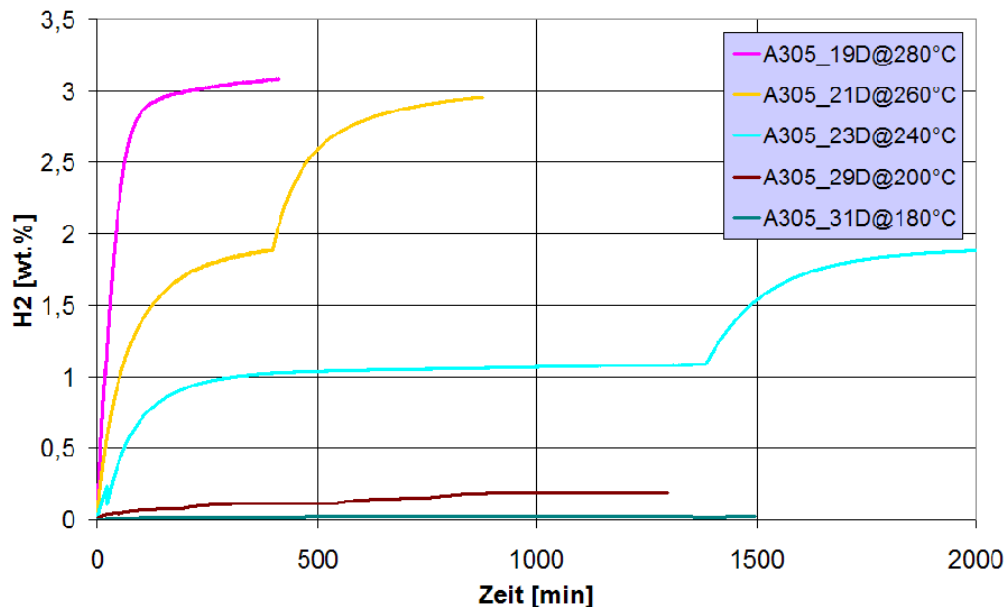


Abb. 55: Darstellung über die gesamte Zeitdauer des Entladeversuchs von A305.

Die gemessenen Sättigungspunkte stimmen mit den Messungen von Skripnyuk [40] sehr gut überein. (siehe Abb. 56)

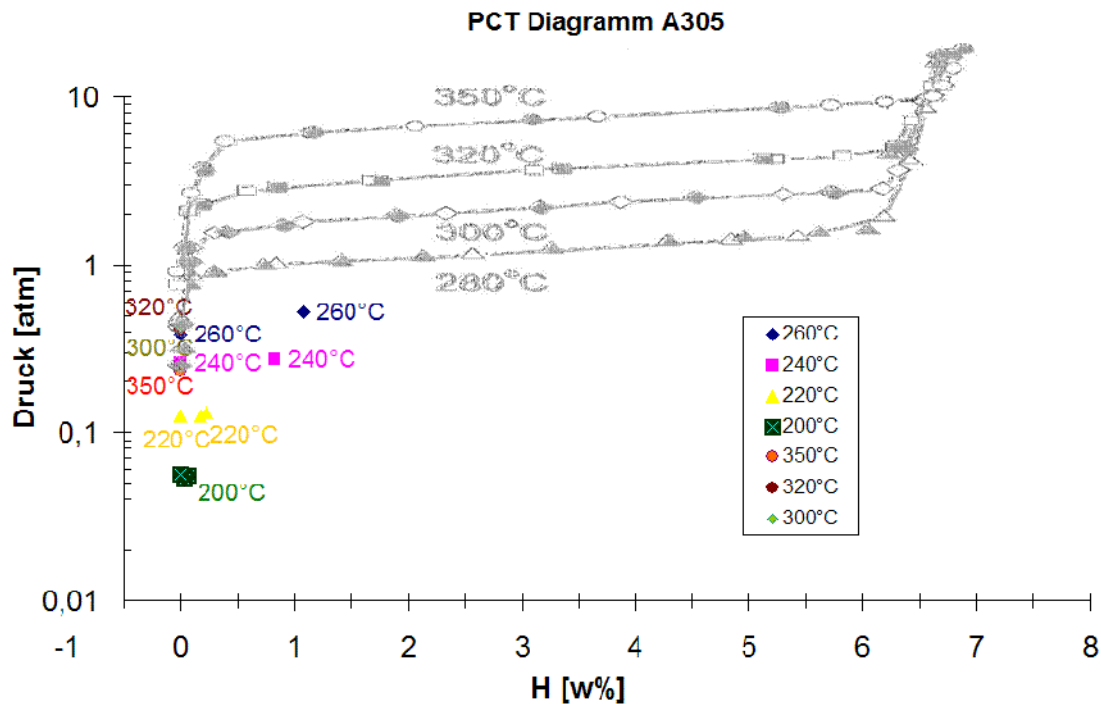


Abb. 56: P-C-T-Diagramm von A305. Messpunkte mit durchgezogenen Kurven repräsentieren die Messungen von Skripnyuk et al. an kugelmahlenem ZK60 [40], während die Sättigungspunkte aus den eigenen Messungen färbig eingetragen sind.

In Abb. 56 sind die gemessenen Sättigungspunkte färbig markiert. Zusätzlich wurden als Referenz die Kurven von V. M. Skripnyuk et Al. (S410, [40]), eingetragen und grau dargestellt. Man sieht, dass die eigenen, an ECAP verformten ZK60-Proben gemessenen Sättigungspunkte gut auf den Messkurven von Skripnyuk et al. zu liegen kommen und somit mit deren Ergebnissen an ECAP verformten bzw. kugelmahlenen („HEBM“) ZK60 Proben übereinstimmen. Es ist zu bemerken, dass für das P-C-T-Diagramm nur Werte unterhalb einer Wasserstoffkonzentration von 1,2 wt% gemessen wurden, da das primäre Interesse bei diesem Versuch an der Entladekinetik lag und die Sättigungspunkte nur ein Nebenresultat waren. Die Probe war also in allen Fällen fast vollständig entladen. Damit man auch Punkte bei höheren Wasserstoffkonzentrationen erhält, müsste man zum Beispiel den Entladevorgang in kleineren Volumina durchführen.

4.2 Temperaturabhängigkeit der Kinetik

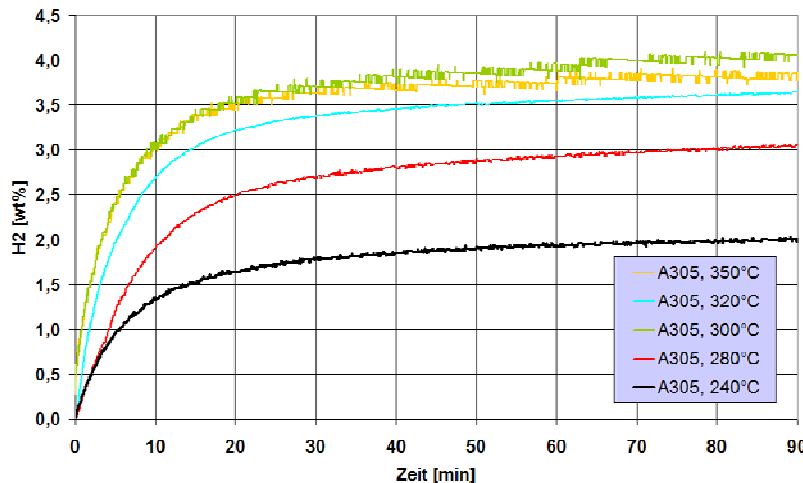


Abb. 57: Temperaturabhängigkeit beim Beladen von A305 (300nm)

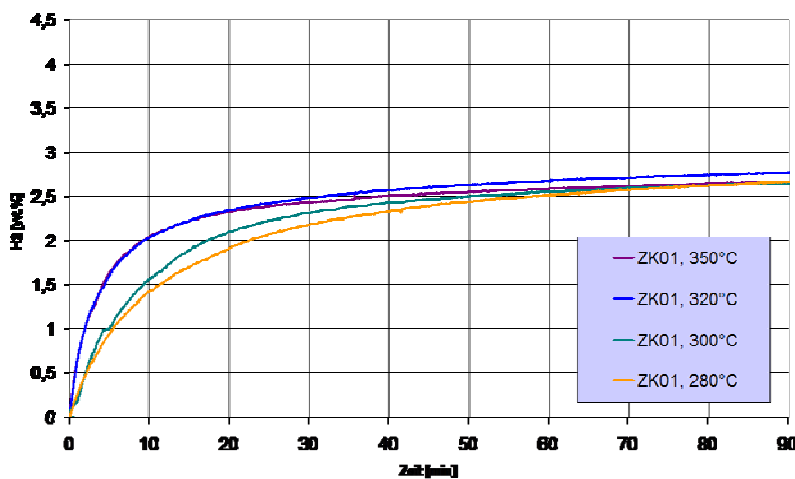


Abb. 58: Temperaturabhängigkeit des Beladevorgangs von ZK01 (2600nm)

Vergleicht man nun die H_2 Belade- und Entladekurven bei verschiedenen Belade- bzw. Entladetemperaturen Abb. 57, so ist eine markante Temperaturabhängigkeit der Kinetik festzustellen – sowohl beim Be- als auch beim Entladevorgang. Bei Temperaturen oberhalb von 280°C gibt es nur geringe Unterschiede in der Kinetik, während unterhalb 280°C die Geschwindigkeit des Wasserstofftransfers erheblich abnimmt. Bei Temperaturen unterhalb von 200°C kommt der Transfervorgang fast zum Erliegen. Zum Vergleich ist in Abb. 58 die Temperaturabhängigkeit des Beladevorganges für das grobkörnige Material ZK01 dargestellt. Das Ausgangsmaterial ist das gleiche wie bei der feinkörnigen Probe A305 in Abb. 57, die zum Unterschied von ZK01 zusätzlich ECAP verformt ist. In allen Messkurven ist ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen, allerdings ist diese deutlich geringer als bei der feinkörnigen Probe A305 (Abb. 57), was auf die insgesamt

geringere Kinetik der grobkörnigen gegenüber der feinkörnigen Probe zurückgeführt werden kann; welche im nächsten Abschnitt behandelt wird.

Generell erklärt sich die Temperaturabhängigkeit mit der von der Temperatur abhängigen, unterschiedlichen Stabilität der Hydride. Je größer diese ist, umso schneller kommt auch der Transfervorgang zum Erliegen. Eine weitere Einflussgröße auf die Kinetik ist natürlich der Diffusionsvorgang selbst, der ja grundsätzlich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist.

4.3 Korngrößenabhängigkeit

Vergleichen wir nun die Kinetik des feinkörnigen Probenmaterials A304 mit der des grobkörnigsten Material aus dem Versuch ZK01 (siehe Abb. 59 und Abb. 60). Diese zeigen - zur Verdeutlichung der Unterschiede in der Kinetik - jeweils das Anfangsstadium der Wasserstofftransfervorgänge. Das feinkörnigere Material A304 war schon nach 1,5 (bzw. 2 min bei niedrigerer Beladetemperatur) mit 1 Gew. % Wasserstoff beladen, das grobkörnige Material (ZK01) derselben Zusammensetzung aber erst nach über 2 bzw. 3 min. Die Erklärung dafür

ist, dass durch die größere Anzahl an Körnern aufgrund der insgesamt größeren Kornfläche mehr Kanäle für das Diffundieren des Wasserstoffes zur Verfügung stehen (Kap. 1.2.4.1). Ein weiterer, markanter Einfluss der Korngröße ist derjenige auf die Beladekapazität (Abb. 57 und Abb. 58). Dieser ist insbesondere bei höheren Beladetemperaturen zu bemerken: sie erreicht beim feinkörnigen Material bei $T = 350\text{ °C}$ einen Wert von 4 Gew%, während beim grobkörnigen Material maximal nur 2,7 Gew % Wasserstoffanteil erreicht werden. Da das feinkörnige Material mittels ECAP Verformung hergestellt wurde, ist nicht auszuschließen, dass neben der höheren Korngrenzdicke auch verformungsinduzierte Gitterdefekte wie Versetzungen und Leerstellen zu dieser erhöhten Speicherkapazität beitragen; von diesen ist bekannt, dass sie aufgrund der hohen Wechselwirkungsenergie mit dem Wasserstoff diesen an sich zu binden trachten [50], [51].

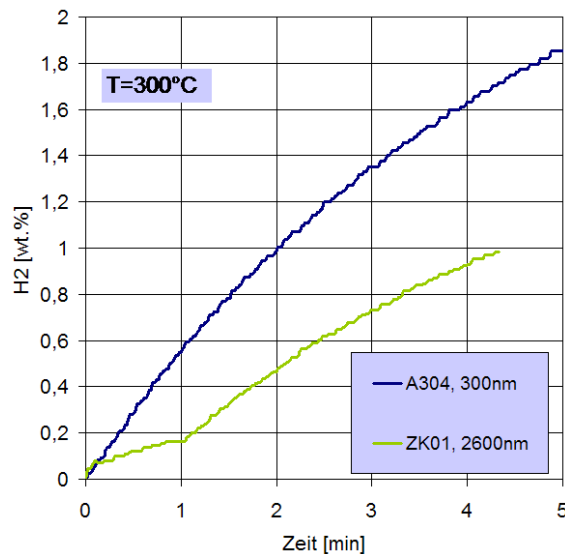


Abb. 59: Vergleich der Kinetik beim Beladevorgang zwischen feinkörnigen, 10x ECAP gepressten und einem grobkörnigen, unverformten Material bei 300°C

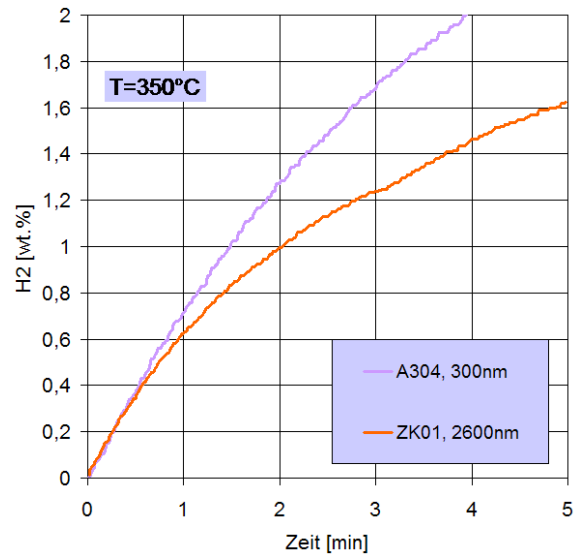


Abb. 60: Vergleich der ersten 5 Minuten beim Beladen einer 10x ECAP gepressten und unverformter Probe bei 350°C

Der Vergleich der Entladeversuche von A304 und ZK01 (Abb. 47 und Abb. 51), bestätigt die höhere Speicherkapazität der feinkörnigen Probe gegenüber der der grobkörnigen; hingegen ist, im Gegensatz zu den Beladeexperimenten, kein großer Einfluss der Korngröße auf die Kinetik festzustellen (siehe Abb. 62). Die Ursache für dieses Resultat wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

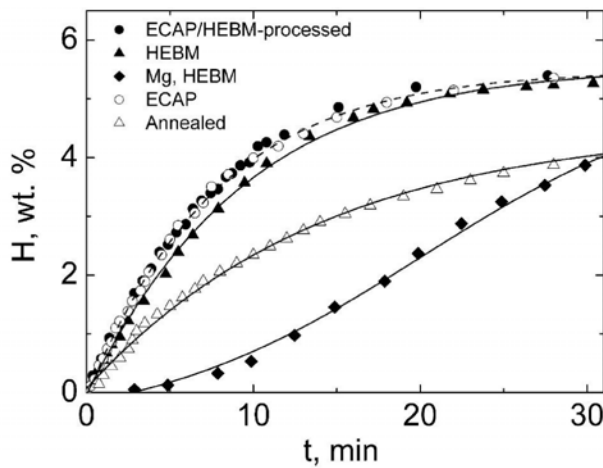


Abb. 61: Wasserstoffabgabe bei 573K für unterschiedlich bearbeitetes ZK60, sowie reines Mg, [40]

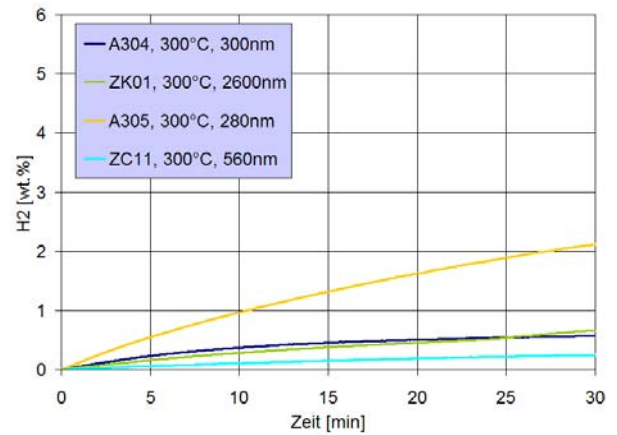


Abb. 62: Wasserstoffentladung bei 573K für unterschiedlich bearbeitetes ZK60 dieser Arbeit. Die zuletzt angegebene Zahl bedeutet die durchschn. Korngröße.

Abb. 61 und Abb. 62 ermöglichen einen Vergleich von Wasserstoffentladungen dieser Arbeit mit jenen von Skripnyuk et al. [40]. Die Korngröße liegt bei Skripnyuk et al. bei durchschnittlich 350nm nach ECAP Verformung (Graphen mit den leeren Kreisen in Abb. 61) bzw. bei 20nm- 30nm nach zusätzlichem Kugelmahlen (HEBM, Kurve mit vollen Kreisen in Abb. 61). Die Messergebnisse von Skripnyuk et al. (Abb. 61) zeigen, dass (1) die Kornfeinung von mm-grossen Körnern zu 300 nm großen Körnern auch eine höhere Kinetik beim Entladen bewirken sollte, und dass (2) die Beladepazität mindestens 5 wt% betragen sollte. Leider wird beides durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt, obwohl die Korngrößenunterschiede in derselben Größenordnung liegen (Abb. 62). Die Tatsache, dass das unter Argon-Schutzgas statt Luftatmosphäre durchgeführte Experiment (Abb. 62, gelbe Kurve, A 305 mit Korngrösse 280 nm) eine deutlich höhere Kinetik zeigt als alle anderen Entladekurven, legt die Vermutung nahe, dass die Entladungskinetik stärker von der bei den unter Luft präparierten Materialien entstandenen Oxidschicht bestimmt wird als von der jeweiligen Korngröße. Für eine nähere Diskussion des Einflusses der Gasatmosphäre siehe Kap. 4.5.

4.4 Materialabhängigkeit

Wie schon in dieser Arbeit an früherer Stelle erwähnt (siehe Kap. 1.2.4), kann durch die Verwendung von Katalysatoren eine weitere Steigerung der Kinetik erzielt werden. Zu diesem Zweck wurde das Material ZC11 hergestellt, welches gegenüber dem reinen ZK60 Material zusätzlich Chrom als Katalysator enthält. In Abb. 63 und Abb. 64 werden die Beladepkurven der beiden Materialien mit (ZC11) und ohne Chrom (A304) verglichen. Das Material ZC11 mit dem Chromanteil weist eindeutig eine schnellere Kinetik auf als das Material A304, obwohl das Material ZC11 eine etwas größere Korngröße von 560nm besitzt, d. h. dass der katalytische Effekt des Chromzusatzes den Korngrößeneffekt dominiert. Während das feinkörnige Material (A304) nach 4 min mit ca. 1,6 wt.% beladen war, waren es beim Material mit Chrom (ZC11) schon 2 wt.% Wasserstoffanteil.

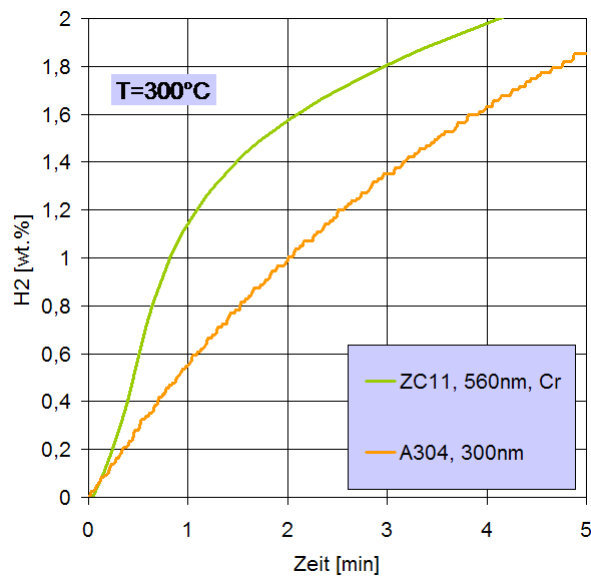


Abb. 63: 300°C – Beladepkurven einer mit Chrom versetzten ZK60 Legierung (ZC11) und einer etwas feinkörnigeren ZK60 Legierung (A304)

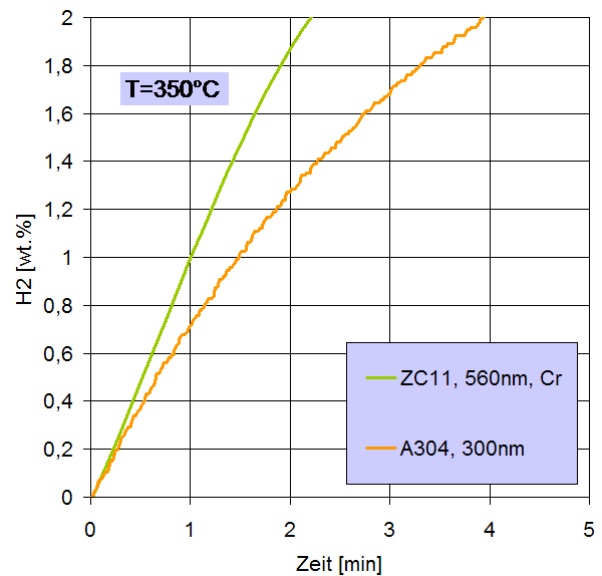


Abb. 64: Vergleich der beiden Materialien aus Abb. 63, für eine Beladetemperatur von 350°C

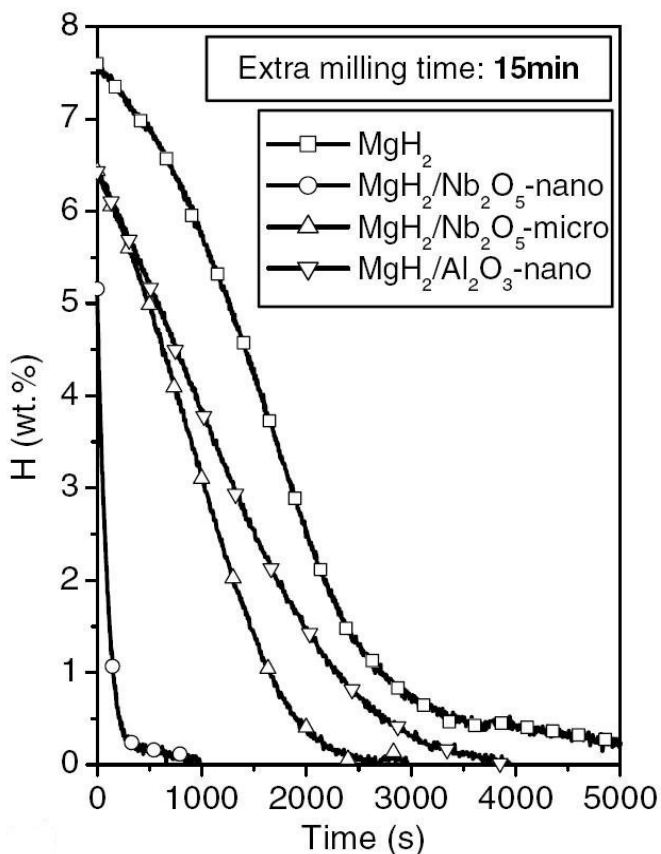


Abb. 65: 300°C-Kinetik beim Entladen von reinem MgH₂, sowie mit Nb₂O₅ bzw. Al₂O₃ als Katalysator, jeweils in der Menge von 10 wt. %[47]

Abb. 65 zeigt zum Vergleich noch ein Beispiel aus der Literatur betreffend der Katalysatorwirkung an nanokristallinem (kugelmahlenen) Magnesium. Die dort gezeigten Entladeversuche von T. Klassen et al. [47] zeigen eindrucksvoll die Möglichkeiten auf, die Kinetik des Wasserstofftransfers durch Verwendung eines Katalysators zu erhöhen. Die Entladungsvorgänge wurden bei 300°C durchgeführt. Als Katalysator wurde ein Oxid aus dem Übergangsmetall Niob verwendet. Der genaue Mechanismus der katalytischen Wirkung der Übergangsmetalle oder deren Oxide ist bis jetzt noch nicht vollständig geklärt. Dieses Oxid wurde gemeinsam mit dem nanokristallinen Mg 15 Minuten lang zermahlen, wobei sich Korngrößen zwischen 1 µm und 1 nm ergaben.

4.5 Einfluss der Gasatmosphäre bei der Probenpräparation

In dieser Arbeit wurden zunächst alle Proben an Luft präpariert, da der Einfluss auf die Kinetik anfangs nicht bekannt war. Die Messungen zeigten aber, dass die Be- und Entladekinetik deutlich geringer ist als bei den Versuchen von Skripnyuk et al.[40] und Klassen et al.[47] (siehe Kap. 4.4 und 4.3). In weiterer Folge wurden deshalb die Proben unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einer Handschuhbox präpariert, was tatsächlich zu einer gesteigerten Kinetik führte.

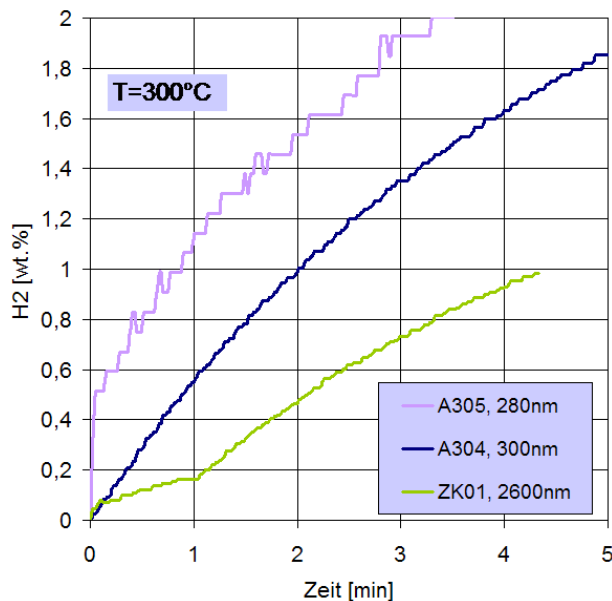


Abb. 66: 300°C – Beladekurven der luftpräparierten Proben A304 und ZK01 im Vergleich mit derjenigen der Probe A305, die unter Schutzgasatmosphäre präpariert wurde

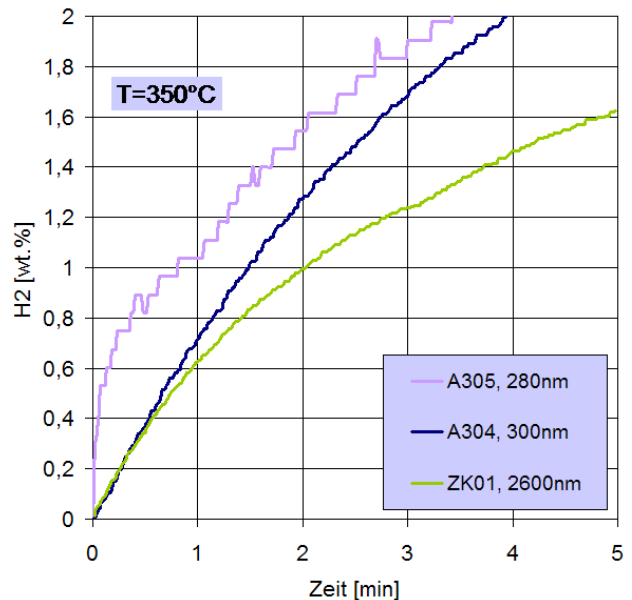


Abb. 67: 350°C – Beladekurven für die in Abb. 66 gezeigten Materialien.

Die in Abb. 66 und Abb. 67 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Beladevorgänge dokumentieren den Einfluss der Gasatmosphäre auf die Kinetik. Die unter Argon-Schutzgasatmosphäre präparierte Probe A305 zeigt durchwegs die höchste Kinetik.

4.6 Der ideale/maximale erreichbare Wasserstoffanteil in Mg

Reines Magnesium kann bis zu 7,6 wt.% an Wasserstoff innerhalb des Metallgitters binden. (Siehe z. B.: [38]) Dieser Wert wurde bei den hier vorgestellten Experimenten nicht erreicht. Das entspricht durchaus den Erwartungen, da es sich bei den untersuchten Proben um eine Mg-Legierung handelt. Die in den Proben enthaltenen Legierungselemente binden keinen Wasserstoff und erniedrigen so die Speicherkapazität auf einen Wert von ca. 7 wt.%. Zr als Legierungskomponente begünstigt die verformungsinduzierte Kornfeinung, andere Elemente (wie hier Chrom) dienen als Katalysator zur Erhöhung der Kinetik des Wasserstofftransfers. Die geringere Speicherfähigkeit wird also je nach Anwendung der Verbesserung der Kinetik „geopfert“.

Dass im dargestellten Fall auch der Wert von 7 wt.% Wasserstoff nicht erreicht werden konnte, liegt daran, dass einerseits ein Teil der Probe oxidiert war, andererseits nicht das gesamte Probenvolumen aktiviert werden konnte.

Nach Beendigung der Be- bzw. Entladeexperimente zeigten die Metallspäne keinen metallischen Glanz, wie sie ihn davor noch besaßen, und sie waren nach der Entnahme aus der Probenkammer feiner als vor dem Be- bzw. Entladevorgang. Eine mögliche Erklärung dafür ist

der Effekt der kontinuierlichen Hydridbildung während der zahlreichen Beladezyklen, welche ein allmähliches Zerfallen der Späne aufgrund der zunehmenden Materialspannungen („Wasserstoffversprödung“) zur Folge hat. Allenfalls wäre es interessant, das Probenmaterial nach Wasserstoffbe- und entladung einer genaueren Strukturuntersuchung zu unterziehen, was sich jedoch durch die starke Luftempfindlichkeit sehr schwierig gestalten dürfte.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war, die Wasserstoffspeicherung hinsichtlich der Speicherkapazität und –kinetik in nanokristallinen Proben zu untersuchen, die durch eine neue Methode, nämlich die der „Severe Plastic Deformation – SPD“ (starke plastische Verformung) hergestellt wurden. Diese zeigen eine mit zunehmender Verformung zunehmende Nanokristallinität, die praktisch ohne Verunreinigung einhergeht, und die Materialien behalten während des gesamten Herstellungsprozesses ihre massive Form bei.

Die von dieser Arbeit speziell zu beantwortende Frage war, ob bestimmte Magnesium-Legierungen, wenn sie SPD nanokristallisiert werden, dieselbe Speicherkapazität und Kinetik aufweisen, als wenn die Nanokristallisierung wie üblich durch Kugelmahlen bewerkstelligt wird. Dazu wurden die Speicherkapazität sowie Kinetik der Wasserstoffbe- und –entladung von Magnesium-Legierungen im Temperaturbereich 250°C bis 350°C untersucht, wobei die Korngröße mittels unterschiedlicher plastischer Verformung durch das ECAP Verfahren variiert wurde.

Für die Experimente dieser Arbeit stand eine neu konstruierte Beladestation zur Verfügung. Die Messanlage gestattete es, den Druckverlauf in der Probenkammer und damit die transferierte Wasserstoffmenge zu messen, und die Daten während des Be- und Entladevorganges direkt auf einem Computer elektronisch zu verarbeiten. Durch die Messung der zeitlichen Druckänderungen konnte auch die Kinetik der Wasserstoffaufnahme bzw. Abgabe erfasst werden. Die Beladestation wurde für die vorliegende Arbeit erstmals in Betrieb genommen und während der Experimente in Richtung auf eine vollautomatische Steuerung kontinuierlich weiterentwickelt.

Das Hauptaugenmerk bei den Experimenten lag auf der Analyse der Kinetik, mit der der Wasserstoff in Magnesium-Legierungen eindringen oder austreten kann. Die Ergebnisse aus den durchgeführten Messungen wurden mit bekannten Publikationen verglichen.

Die Ergebnisse lassen sich hinsichtlich ihrer Abhängigkeiten von den Parametern Temperatur, Korngröße, und chem. Zusammensetzung wie folgt zusammenfassen:

Temperatur. Es zeigte sich, dass sich sämtliche ZK60 Legierungen bei höheren Temperaturen mit einer größeren Wasserstoffmenge und auch schneller be- und entladen ließen als bei niedrigeren Temperaturen. Bei den zur Verfügung stehenden Materialien konnten die Be- und Entladeprozesse bis hinunter zu einer Temperatur von 240°C durchgeführt werden. Unterhalb dieser Temperatur kamen die Ladeprozesse nahezu zum Erliegen.

Die den Beladekurven entnommenen Sättigungswerte weisen eine gute Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten P-C-T Diagramm von feinkristallinem, pulverförmigen ZK 60 auf.

Korngröße. Es konnte gezeigt werden, dass die Nanokristallisation von ZK60 Proben, auch wenn diese mit dem ECAP Verfahren hergestellt sind, einen deutlich beschleunigenden Einfluss auf die Beladekinetik hat, was mit der erhöhten Anzahl von Korngrenzen und somit einer erhöhten Zahl von Diffusions-Kanälen entlang der Korngrenzen für den Wasserstofftransport erklärt werden kann. Außerdem nimmt auch die Beladekapazität mit abnehmender Korngröße zu, auch wenn dieser Effekt wenigstens zum Teil auf die bei der Verformung entstehenden zusätzlichen Punkt- (Leerstellen) und Liniendefekten (Versetzungen) zurückzuführen

ren sein könnte. Bei den Entladeprozessen konnte keine signifikante Abhängigkeit der Kinetik von der Korngröße festgestellt werden. Letzteres stimmt nicht mit den aus der Literatur bekannten Messergebnissen am gleichen Material mit ähnlicher Korngröße überein, was auf die diffusionshemmende Wirkung einer oberflächlichen Oxidschicht schließen lässt, die sich – zum Unterschied von der Literaturarbeit - bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben bildete. Einzelne Be- und Entladeversuche an unter Schutzgas präparierten Proben, die eine deutlich erhöhte Kinetik gegenüber den an Luft präparierten Proben zeigten, erhärten diese Schlussfolgerung.

Material, Chem. Zusammensetzung. Für die Belade- und Entladeexperimente stand eine ZK60 Legierung mit weiteren Zusätzen, insbesondere Chrom, zur Verfügung. Die Erwartung, dass das Cr über die Bildung von Cr-Oxid wegen dessen katalytischer Wirkung zu einer Erhöhung der Kinetik führt, wurde durch die Experimente bestätigt; während der ersten 5 min wurde eine beinahe doppelt so große Kinetik beobachtet. Es konnte also gezeigt werden, dass die Be- und Entladungskinetik auch an ECAP nanokristallinen Materialien, wenn sie mit Katalysatoren versetzt sind, beschleunigt werden kann, ein Ergebnis, wie es bislang in der Literatur noch nicht beschrieben wurde.

Ausblick

- Die Versuche in dieser Arbeit erstreckten sich nur auf ECAP verformte Proben. Es ist in naher Zukunft geplant, Beladeexperimente mit Materialien, die durch andere SPD Verfahren wie z. B. HPT hergestellt wurden, für Hydrierungsversuche durchzuführen, nicht zuletzt weil das HPT Verfahren noch kleinere Körner und höhere Gitterdefektdichten realisiert.
- Die Beladestation soll zukünftig vollautomatisch durch eine Software gesteuert werden, wodurch präzisere Messungen über einen längeren Zeitraum möglich werden. Die Aufnahme und Verarbeitung der Messdaten wird ebenfalls vollautomatisch erfolgen. Die Wasserstoffbeladestation muss zu diesem Zweck umgebaut werden.
- Die Untersuchungen sollen, nicht zuletzt wegen der Frage der Wirkung der verformungsinduzierten Gitterdefekte, auf andere Materialien wie z. B. Palladium ausgedehnt werden; hierfür müsste allerdings die Beladestation für größere Gasdrücke ausgelegt werden.

Anhang

Anhang A

Beispiel für eine Berechnungstabelle in Excel zur Berechnung der notwendigen Schaltvorgänge bei einem Be- oder Entladeversuch:

Be- und Entladevorgang

Probe:

ZK01

Konstanten

k	1,38066E-23	[J/K]
R	8,31441	[J/(mol K)]
MH	1,00794	[g/mol]
MH2	2,01588	[g/mol]
MH2	0,00201588	[kg/mol]
Mg Dichte	1,738	[g/cm ³]
Mg Dichte	1.738	[kg/m ³]

Probenkammer = heißes Volumen

Vsc	50,0	cm ³
Vsc	5,00E-05	m ³
Vsc - Probe	4,96E-05	m ³
Tsc	350	°C
Tsc	623,2	K

Probenmasse

m_Mg_start	666,500	mg
m Mg start	6,6650E-04	kg
V Mg	3,835E-07	m ³
%H2 in Mg	7,60	wt. %
H2 in Mg	50,654	mg
H2 in Mg in mol	0,0503	mol
m_Mg_end	717,1540	mg

Probenkammer Druckabfall

p start	9,30	V
p start - 0.1V	9,20	V
a=dU/dp	0,42	V/bar
p start -1	22,06	bar
p start	23,06	bar
p start	2,31E+06	Pa
nH2 start	0,0221	mol
nH2 end	-0,0282	mol
p end	-2,94E+06	Pa
p end	-29,42	bar
p end-1	-30,42	bar
a*(p end-1)	-12,68	V
p end U	-12,58	V

Arbeitsbereich (Wo soll Be- bzw. Entladen werden?)

P1 [bar]

23,5 bar

P2 [bar]

17 bar

n1

$n=pV/RT$

0,022678474 mol

n2

$n=pV/RT$

0,016405705 mol

Anzahl der notwendigen Beladevorgänge:

9

Restdruck

Beladevorgang

23,4245 [bar]

Anhang B

Listing der Excel Makros zur Analyse der Messdaten in Excel

Sub SpalteDazu()

'Der Cursor muss für dieses Makro im Feld mit dem Probennamen links oben stehen, um es richtig auszuführen

'Check ob schon ein Chart da - sonst erstelle eines

If ActiveWorkbook.Charts.Count = 0 Then

ActiveWorkbook.Charts.Add

ActiveChart.ChartType = xlXYScatterSmoothNoMarkers

ActiveChart.Location Where:=xlLocationAsNewSheet

With ActiveChart

.HasTitle = False

.Axes(xlCategory, xlPrimary).HasTitle = False

.Axes(xlValue, xlPrimary).HasTitle = False

End With

End If

ActiveWorkbook.Worksheets(1).Activate

zeile = ActiveCell.Row

spalte = ActiveCell.Column

ActiveWorkbook.Charts(1).Select

ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries

wieviele = ActiveChart.SeriesCollection.Count

x = 0

Do While ActiveWorkbook.Worksheets(1).Cells(zeile, spalte).Offset(x, 0).Value <> 0

x = x + 1

Loop

'Chr\$(22) & "=" +

Zeitachse = "R" & CStr(zeile + 1) + "C" + CStr(spalte) + ":R" + CStr(zeile + x - 1) + "C" + CStr(spalte) 'Name
+ "!R" + CStr(zeile + 1) + "C" + CStr(spalte) + ":R" + CStr(zeile + x - 1) + "C" + CStr(spalte)

Werte = Chr\$(22) & "=" + ActiveWorkbook.Worksheets(1).Name + "!R" + CStr(zeile + 1) + "C" + CStr(spalte
+ 3) + ":R" + CStr(zeile + x - 1) + "C" + CStr(spalte + 3)

ActiveChart.SeriesCollection(wieviele).XValues = Worksheets(1).Range(Worksheets(1).Cells(zeile + 1, spalte),
Worksheets(1).Cells(zeile + x - 1, spalte))

ActiveChart.SeriesCollection(wieviele).Values = Worksheets(1).Range(Worksheets(1).Cells(zeile + 1, spalte +
3), Worksheets(1).Cells(zeile + x - 1, spalte + 3))

ActiveChart.SeriesCollection(wieviele).Name = ActiveWorkbook.Worksheets(1).Cells(zeile, spalte).Value
""=ZC11_03DZip!R17C6"

ActiveWorkbook.Sheets(1).Activate

End Sub

Sub ZeitDazu()

,

'Für dieses Makro muss man in der ersten Zeile mit einem richtigen Zeitwert stehen ZB.: bei Sekunde 1

,

ActiveWorkbook.Worksheets(1).Activate

zeile = ActiveCell.Row

spalte = ActiveCell.Column

myspalte = CInt((ActiveCell.Offset(0, 1).Column))

Columns(myspalte).Select

Selection.Insert Shift:=xlToRight

x = 0

Do While ActiveWorkbook.Worksheets(1).Cells(zeile, spalte).Offset(x, 0).Value <> 0

ActiveWorkbook.Worksheets(1).Cells(zeile, spalte).Offset(x, 1).Value = "=RC[-1]/60"

x = x + 1

Loop

End Sub

Anhang C

Listing der Datenkompressor Software

Dieses Programm wurde unter Visual Basic.Net mit dem Microsoft® Development Environment .Net 2002, Version 7.0.9466 entwickelt.

Imports System.IO

Module Analyser

Sub main()

Dim myDialog As New Form1()

myDialog.ProgressBar1.Hide()

myDialog.Label3.Hide()

myDialog.ShowDialog()

myDialog.Hide()

myDialog.Dispose()

End Sub

Sub KopfKopieren(ByVal InFile As String, ByVal OutFile As String)

Dim Anfangen As Boolean = False

Dim zeile, wuzi, ZwWert(1) As String

Dim Tester1, Tester2 As Int16

FileOpen(4, InFile, OpenMode.Input, OpenAccess.Read, OpenShare.LockWrite)

FileOpen(5, OutFile, OpenMode.Output, OpenAccess.Write, OpenShare.LockWrite)

Do While Not Anfangen 'Den Anfang der richtigen Daten suchen

Anfangen = True

Input(4, zeile)

ZwWert = Split(zeile, ";", 2)

Try

Tester1 = Asc(Left(ZwWert(0), 1)) 'Suche solange bis das erste Zeichen von ZwWert eine Zahl ist

Tester2 = Asc(Left(ZwWert(1), 1))

If ((Tester1 > 64) Or (Tester1 < 48) Or (Tester2 < 48) Or (Tester2 > 64)) And _

((Mid(ZwWert(0), 2, 1) <> "E" Or (Mid(ZwWert(1), 2, 1) <> "E")))) Then Anfangen = False

Catch e As Exception

wuzi = e.Message

Anfangen = False

End Try

If (Not Anfangen) And (InStr(zeile, ";") = 0) Then Print(5, zeile)

If (Not Anfangen) And (InStr(zeile, ";") > 0) Then PrintLine(5, zeile)

Loop

FileClose(4)

FileClose(5)

End Sub

Sub Compress(ByVal InputFile As String, ByVal OutputFile As String, ByRef dia _
As Form1, ByRef WasTun As Int32)

Dim ZipFaktor, i As Integer

Dim FileSize As Int64

Dim Spannung() As Double

Dim Zeit() As Double

Dim Zeile As String

Dim ZwWert(1) As String

Dim x As Integer = 0

Dim Anfangen As Boolean = False

Dim EinzelSpg, EinzelZeit, ZwSpg, ZwZeit As Double

Dim Tester1, Tester2 As Int16

Dim wuzi As String

dia.Label11.Text = "Step(s) detected at:"

CheckZipFaktor(InputFile, ZipFaktor, FileSize)

If (WasTun And 2) = 2 Then ZipFaktor = Int(Val(dia.TextBox3.Text))

If ZipFaktor >= 1 Then

```

FileOpen(1, InputFile, OpenMode.Input, OpenAccess.Read, OpenShare.LockWrite)
Do While Not Anfangen 'Den Anfang der richtigen Daten suchen
    Anfangen = True
    Input(1, Zeile)
    Zeile = Replace(Zeile, ".", ",", 1, -1)
    ZwWert = Split(Zeile, ",", 2)
    Try
        Tester1 = Asc(Left(ZwWert(0), 1)) 'Suche solange bis das erste Zeichen von ZwWert eine Zahl ist
        Tester2 = Asc(Left(ZwWert(1), 1))
        If ((Tester1 > 64) Or (Tester1 < 48) Or (Tester2 < 48) Or (Tester2 > 64)) And _
            ((Mid(ZwWert(0), 2, 1) <> "E") Or ((Mid(ZwWert(1), 2, 1) <> "E"))) Then Anfangen = False
    Catch e As Exception
        wuzi = e.Message
        Anfangen = False
    End Try
Loop
ReDim Spannung(ZipFaktor - 1)
ReDim Zeit(ZipFaktor - 1)
If (WasTun And 1) = 1 Then
    dia.Label3.Text = "compressing"
ElseIf (WasTun And 2) = 2 Then
    dia.Label3.Text = "flattening"
End If
dia.Label3.Show()
dia.ProgressBar1.Maximum = Int(FileSize / ZipFaktor) + (FileSize Mod ZipFaktor)
dia.ProgressBar1.Show()
dia.Refresh()
Do While Not EOF(1)
    For i = 1 To ZipFaktor
        Try
            If Not Anfangen Then
                Input(1, Zeile)
                Zeile = Replace(Zeile, ".", ",", 1, -1)
            Else : Anfangen = False
            End If
            ZwWert = Split(Zeile, ",", 2)
            Spannung(i - 1) = CDb1(ZwWert(1))
            Zeit(i - 1) = CDb1(ZwWert(0))
        Catch ex As Exception
            If i > 1 Then
                Spannung(i - 1) = Spannung(i - 2)
                Zeit(i - 1) = Zeit(i - 2)
            ElseIf i = 1 Then
                'tue nichts also schreib den gleichen wert nochmal raus - spg und zeit wird in dem Fall nicht
                neu zugewiesen
            End If
        End Try
    Next
    ZwSpg = 0
    ZwZeit = 0
    For Each EinzelSpg In Spannung
        ZwSpg = ZwSpg + EinzelSpg
    Next
    For Each EinzelZeit In Zeit
        ZwZeit = ZwZeit + EinzelZeit
    Next
    ZwSpg = ZwSpg / (UBound(Spannung) + 1)
    ZwZeit = ZwZeit / (UBound(Zeit) + 1)
    x = x + 1
    dia.ProgressBar1.Value = x
    dia.ProgressBar1.Refresh()

```

```

        SchreibOutput(OutputFile, ZipFaktor, WasTun, ZwSpg, ZwZeit, dia)
    Loop
    FileClose(1)
    dia.ProgressBar1.Value = dia.ProgressBar1.Maximum
    dia.Refresh()
End If
End Sub

```

```

Sub SchreibOutput(ByVal OutFile As String, ByVal ZipFakt As Integer, ByVal WasTun _
As Int32, ByVal Spannung As Double, ByVal Zeit As Double, ByVal dia As Form1)
    Dim i As Int16
    Dim OutZeile As String
    If Spannung <> 0 Then
        OutZeile = CStr(Zeit) + ";" + CStr(Spannung)
        FileOpen(2, OutFile, OpenMode.Append, OpenAccess.ReadWrite, OpenShare.LockWrite)
        If (OutFile <> ".\Tempfile.txt") And (WasTun And 4 = 4) Then OutZeile = OutZeile + ";" + _
        CStr(Convert2bar(Spannung, dia)) + ";" + CStr(WandleGrammH2(Spannung, dia))

        If (WasTun And 3) = 2 Then
            For i = 1 To ZipFakt
                Replace(OutZeile, ",", ".")
                PrintLine(2, OutZeile)
            Next
        ElseIf (WasTun And 3) = 1 Then
            OutZeile = Replace(OutZeile, ",", ".", 1, -1)
            PrintLine(2, OutZeile)
        End If

        FileClose(2)
    End If
End Sub

```

```

Sub DetectBeladen(ByVal InFile As String, ByRef Beladen As Int16)
    Dim Zeile As String
    Dim x As Int16
    Dim y As Int16 = 100 'Anzahl Werte die analysiert werden um festzustellen ob Be- od. Enladen
    Dim Laden As Int16 = 0
    Dim Entladen As Int16 = 0
    Dim ZwWert(1) As String
    Dim Druck(100) As Double
    Dim myMessage As New Form2()
    FileOpen(4, InFile, OpenMode.Input, OpenAccess.Read, OpenShare.LockWrite)
    For x = 1 To 25 'Über den Dateikopf springen 20 + die ersten noch nicht relevanten Daten 30
        Input(4, Zeile)
    Next x
    For x = 0 To y - 1 'Anzahl der Werte die analysiert werden zB 7sec lang
        Input(4, Zeile)
        Zeile = Replace(Zeile, ".", ",", 1, -1)
        ZwWert = Split(Zeile, ";", 3)
        Druck(x) = CDbl(ZwWert(1))
    Next x
    FileClose(4)
    For x = 0 To y - 2 'und nocheinmal zur Analyse
        If Druck(x) < Druck(x + 1) Then Entladen = Entladen + 1
        If Druck(x) > Druck(x + 1) Then Laden = Laden + 1
    Next
    If (Entladen > Laden) And Laden < 10 Then
        Beladen = 0
    ElseIf (Laden > Entladen) And Entladen < 10 Then
        Beladen = 1
    Else

```

```

        myMessage.ShowDialog()
        If myMessage.RadioButton1.Checked Then Beladen = 1
        If myMessage.RadioButton2.Checked Then Beladen = 0
        myMessage.Dispose()
    End If
End Sub
'=====
Function Convert2bar(ByVal Spg As Double, ByVal diag As Form1) As Double
    ' Sensor PV1: Gerade gegeben durch 1bar:=1V und 25bar:=10,1V
    If diag.RadioButton1.Checked Then Convert2bar = 2.4 * Spg + 0.76
    ' Sensor PV2: Gerade 1bar:=0,1V und 250bar:=10,1V
    If diag.RadioButton2.Checked Then Convert2bar = 24.9 * Spg - 1.49
    ' Sensor CR090: 1Torr:=1V zusätzlich Faktor 1000
    If diag.RadioButton3.Checked Then Convert2bar = 0.1333 * Spg

End Function
'=====
Function WandleGrammH2(ByVal Spg As Double, ByVal diag As Form1) As Double
    Const R = 8.31441 'Gaskonstante
    Const H2_mol = 1.00794 * 2 'Molare Masse von H2
    Dim Druck, Temp, Volume As Double
    Temp = CDBl(diag.TextBox5.Text) + 273.15 'in Kelvin
    Volume = CDBl(diag.TextBox8.Text) * 10 ^ (-6) 'in m^3
    If diag.RadioButton1.Checked Then Druck = (2.4 * Spg + 0.76) * 10 ^ 5 ' Sensor PV1: Gerade gegeben
durch 1bar:=1V und 25bar:=10,1V
    If diag.RadioButton2.Checked Then Druck = (24.9 * Spg - 1.49) * 10 ^ 5 ' in Pa Sensor PV2: Gerade
1bar:=0,1V und 250bar:=10,1V
    If diag.RadioButton3.Checked Then Druck = 0.1333 * Spg * 10 ^ 5 ' Sensor CR090 (in Pa)
    WandleGrammH2 = (Druck * Volume / R / Temp) * H2_mol
End Function
'=====
Sub AddH2Prozent(ByVal InFile As String, ByVal Wastun As Int32, ByVal diag As Form1)
    Dim anfangen As Boolean = False
    Dim zeile, wuzi As String
    Dim ZwWert(1) As String
    Dim Tester1, Tester2 As Int16
    Dim DatenArray(3) As String
    Dim DruckAr() As Double
    Dim SpannungAr() As Double
    Dim ZeitAr() As Double
    Dim nAr() As Double
    Dim StepFaktor, i As Int16
    Dim Sprung As Int16 = 0
    Dim wH2 As Double
    Dim Ausgabezeile As String
    Dim DatenRest(3) As String
    Dim wuffi As Double
    Dim nAmBeginn, nMethode2 As Double
    Dim kFaktor As Double
    Dim SummeK As Double = 0
    Dim Beladen As Int16
    Dim Anzahl, WoBinIch As Integer
    Dim MaximumDifferenz As Boolean
    Dim ZeitMerker, SpgMerker, DruckMerker As Double
    Dim nMerker As Double = 0
    'Dim WoBinIch As Integer = 0
    DetectBeladen(InFile, Beladen)
    diag.Label3.Text = "calculating absorbed H2"
    diag.Refresh()
    nMethode2 = 0
    KopfKopieren(InFile, ".\Tempfile.txt")
    FileOpen(7, InFile, OpenMode.Input, OpenAccess.Read, OpenShare.LockWrite)

```

```

Do While Not anfangen 'Den Anfang der richtigen Daten suchen
    anfangen = True
    Input(7, zeile)
    ZwWert = Split(zeile, ";", 2)
    Try
        Tester1 = Asc(Left(ZwWert(0), 1)) 'Suche solange bis das erste Zeichen von ZwWert eine Zahl ist
        Tester2 = Asc(Left(ZwWert(1), 1))
        If ((Tester1 > 64) Or (Tester1 < 48) Or (Tester2 < 48) Or (Tester2 > 64)) Then anfangen = False
    Catch e As Exception
        wuzi = e.Message
        anfangen = False
    End Try
Loop
'-----
StepFaktor = 2 'CInt(diag.TextBox6.Text) - 1 'Wieviele Werte werden berücksichtigt, um einen Sprung zu
erkennen
ReDim ZeitAr(StepFaktor)
ReDim SpannungAr(StepFaktor)
ReDim DruckAr(StepFaktor)
ReDim nAr(StepFaktor)
For i = 0 To StepFaktor - 1 'Nur das erste Mal
    Input(7, zeile)
    zeile = Replace(zeile, ".", "", 1, -1)
    DatenArray = Split(zeile, ";")
    If UBound(DatenArray) = 1 Then 'Für die letzten Zeilen im Array
        Input(7, zeile)
        zeile = Replace(zeile, ".", "", 1, -1)
        DatenRest = Split(zeile, ";")
        If UBound(DatenRest) = 1 Then
            ReDim Preserve DatenArray(3)
            DatenArray(2) = DatenRest(0)
            DatenArray(3) = DatenRest(1)
        End If
    End If
    ZeitAr(i) = CDbI(DatenArray(0))
    SpannungAr(i) = CDbI(DatenArray(1))
    DruckAr(i) = CDbI(DatenArray(2))
    nAr(i) = CDbI(DatenArray(3))
Next i
nAmBeginn = nAr(0)
wuffi = CDbI(Replace(diag.TextBox7.Text, ".", "", ""))
'-----
Do While Not EOF(7)
    'x = 0
    Anzahl = Anzahl + 1
    kFaktor = 0
    Input(7, zeile)
    zeile = Replace(zeile, ".", "", 1, -1)
    DatenArray = Split(zeile, ";", 4)
    ZeitAr(StepFaktor) = CDbI(DatenArray(0))
    SpannungAr(StepFaktor) = CDbI(DatenArray(1))
    DruckAr(StepFaktor) = CDbI(DatenArray(2))
    nAr(StepFaktor) = CDbI(DatenArray(3)) + SummeK
    If (Beladen = 1) And (DruckAr(0) < DruckAr(1)) And (Anzahl < 7) Then 'muss korrigieren
        nAmBeginn = nAr(1) 'Falls am Beginn die Werte noch nicht passen
        nAr(0) = nAr(1) 'damit lade ich kein H2 -> n bleibt(0)
    ElseIf (Beladen = 0) And (DruckAr(0) > DruckAr(1)) And (Anzahl < 7) Then 'muss korrigieren
        nAr(StepFaktor) = CDbI(DatenArray(3)) + SummeK
        nAmBeginn = nAr(1)
        nAr(0) = nAr(1) 'damit entlade ich vorerst nicht ->n=0
    End If
'-----

```



```

If (Math.Abs(DruckAr(0) - DruckAr(StepFaktor)) > wuffi) Then ' Habe Sprung gefunden
    WoBinIch = Anzahl
    nMerker = 0
    Sprung = Sprung + 1
    If Sprung < 10 Then
        diag.Label11.Text = diag.Label11.Text + CStr(Sprung) + "->" + CStr(ZeitAr(StepFaktor)) + " "
        diag.Label11.Visible = True
    Else
        diag.Label11.Text = "Number of steps detected: " + CStr(Sprung)
    End If
    MaximumDifferenz = False
    Do While Not MaximumDifferenz And Not EOF(7)
        ZeitMerker = ZeitAr(StepFaktor)
        SpgMerker = SpannungAr(StepFaktor)
        DruckMerker = DruckAr(StepFaktor)
        nMerker = nAr(StepFaktor)
        'If (Beladen = 0) And (nMerker - nAr(StepFaktor) < 0) Then nMerker = nAr(StepFaktor) ' Filtert
        Zwischenwerte raus, wo P beim Sprung noch weiter fällt und nicht steigt
        'If (Beladen = 1) And (nMerker - nAr(StepFaktor) > 0) Then nMerker = nAr(StepFaktor) 'Filter
        Zwwerte, wo P beim Beladen beim Sprung steigt und nicht fällt
        Input(7, zeile)
        zeile = Replace(zeile, ".", ";", 1, -1)
        DatenArray = Split(zeile, ";", 4)
        ZeitAr(StepFaktor) = CDBl(DatenArray(0))
        SpannungAr(StepFaktor) = CDBl(DatenArray(1))
        DruckAr(StepFaktor) = CDBl(DatenArray(2))
        nAr(StepFaktor) = CDBl(DatenArray(3)) + SummeK
        If (Beladen = 1) And (DruckMerker - DruckAr(StepFaktor) > 0) Then
            MaximumDifferenz = True
        ElseIf (Beladen = 1) And (DruckMerker - DruckAr(StepFaktor) <= 0) Then
            DruckMerker = DruckAr(StepFaktor)
        End If
        If (Beladen = 0) And (DruckMerker - DruckAr(StepFaktor) < 0) Then
            MaximumDifferenz = True
        ElseIf (Beladen = 0) And (DruckMerker - DruckAr(StepFaktor) >= 0) Then
            DruckMerker = DruckAr(StepFaktor)
        End If
    Loop
    ZeitAr(1) = ZeitMerker
    SpannungAr(1) = SpgMerker
    DruckAr(1) = DruckMerker

    If Beladen = 1 Then
        kFaktor = nMerker - nAr(StepFaktor - 1)
        SummeK = SummeK - kFaktor
        'In der nächsten Zeile wird n um den Drucksprung korrigiert
        nAr(StepFaktor) = nAr(StepFaktor) + kFaktor '+' (nAr(StepFaktor - 2) - nAr(StepFaktor - 1)) 'Die
        letzte Klammer ist eine Korrektur unter der Annahme, dass H2 gleichm. aufgenommen wird
        ElseIf Beladen = 0 Then
            kFaktor = nAr(StepFaktor - 1) - nMerker
            SummeK = SummeK + kFaktor
            nAr(StepFaktor) = nAr(StepFaktor) + kFaktor '-' (nAr(StepFaktor - 2) - nAr(StepFaktor - 1)) 'Die +-
            gehören in dieser Zeile noch überprüft!
            'nAr(StepFaktor - 1) = nAr(StepFaktor) + SummeK
        End If
        'nAr(1) = nMerker
    End If
    nMethode2 = nAmBeginn - nAr(0)
    '-----
    'Nun folgt die Ausgabe der Werte:
    FileOpen(8, ".\Tempfile.txt", OpenMode.Append, OpenAccess.Write, OpenShare.LockWrite)
    wH2 = nMethode2 / CDBl(diag.TextBox4.Text) * 100

```

```

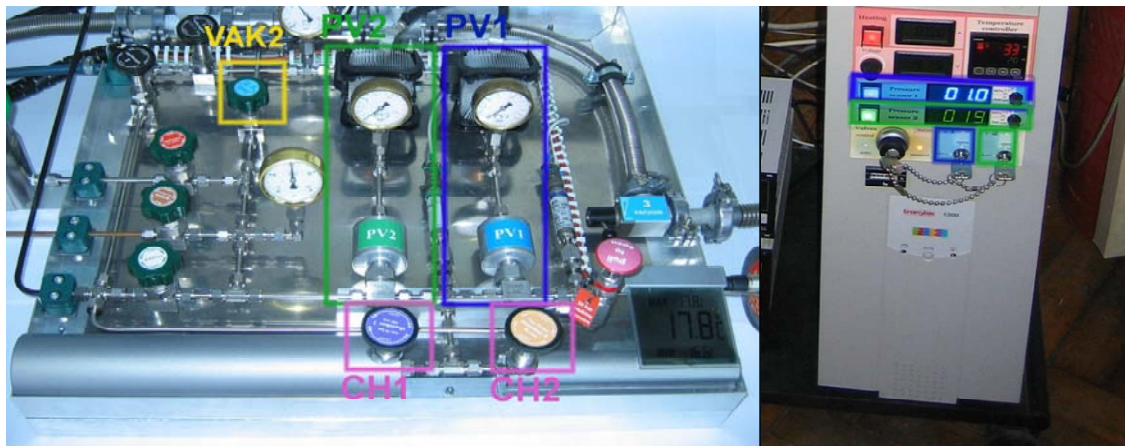
        If Beladen = 0 Then wH2 = wH2 * (-1)
        Ausgabezeile = CStr(ZeitAr(0)) + ";" + CStr(SpannungAr(0)) + ";" + CStr(DruckAr(0)) + ";" +
CStr(wH2)
        PrintLine(8, Ausgabezeile)
        FileClose(8)
        'Jetzt wird das Array geshifted und die oberen indizes gelöscht
        For i = 0 To UBound(ZeitAr) - 1
            ZeitAr(i) = ZeitAr(i + 1)
            SpannungAr(i) = SpannungAr(i + 1)
            DruckAr(i) = DruckAr(i + 1)
            nAr(i) = nAr(i + 1)
        Next i
        System.Windows.Forms.Application.DoEvents()
        Array.Clear(ZeitAr, StepFaktor, 1) 'Rücksetzen und neu initialisieren
        Array.Clear(SpannungAr, StepFaktor, 1)
        Array.Clear(DruckAr, StepFaktor, 1)
        Array.Clear(nAr, StepFaktor, 1)

        Loop
        FileOpen(8, ".\Tempfile.txt", OpenMode.Append, OpenAccess.Write, OpenShare.LockWrite)
        'Infozeile zum Schluss: PrintLine(8, "wAmAnfang " + CStr(nAmBeginn) + " : KFaktor " +
CStr(SummeK))
        FileClose(8)
        FileClose(7)
        diag.Label3.Text = "finished!"
        TransTempfile(".\Tempfile.txt", diag)
        diag.Refresh()
    End Sub
'=====
Sub CheckZipFaktor(ByVal InFile As String, ByRef Faktor As Integer, ByRef fileSize As Int64)
    'Dim myFile As New FileInfo(InFile)
    'fileSize = myFile.Length
    'Faktor = Int(fileSize / 607947) + 1 'entspricht Excelfile mit etwa 32000 Zeilen und zwei Spalten
    Dim DataPoint As String
    fileSize = 0
    FileOpen(3, InFile, OpenMode.Input, OpenAccess.Read, OpenShare.LockWrite)
    Do
        Input(3, DataPoint)
        fileSize = fileSize + 1
    Loop Until EOF(3)
    FileClose(3)
    Faktor = Int(fileSize / 32000) + 1
End Sub
'=====
Sub TransTempfile(ByVal Tempfile As String, ByVal dia As Form1)
    Dim myFile As New FileInfo(Tempfile)
    myFile.CopyTo(dia.TextBox2.Text, True)
    myFile.Delete()
    myFile = Nothing
End Sub
End Module

```

Anhang D

Bedienungsschritte an der Beladestation



Legende:

1 ... Ventil auf

0 ... Ventil zu

□ ... nächster Schritt

Schritt	PV1	PV2	VAK2	CH1 u. od. CH2	Kommentar
Schritte für den Entladevorgang					
1	0	1	1	1	z.B.: Ch2 ist unter Vakuum, d.h. CH2 ist offen, CH1 ist zu
2	0	0	1	1	
3	1	0	1	1	z.B.: Ch2 wird gefüllt
ca. 1 Sek. für Druckausgleich warten					
4	0	0	1	1	Ausgangszustand wieder erreicht
5	0	1	1	1	

Schritte vom Be- zum Entladen					
6	0	0	0	0	PG2=PG1 sonst H ₂ Druck ausgleichen
7	0	1	0	0	
8	1	1	0	0	
Mit N ₂ spülen; Druck bis auf ca. 2-3 bar reduzieren					
9	0	1	0	0	Gas Ballast ein
10	0	1	0	1	VAK3 schliessen
11	0	1	1	1	evakuieren bis total Vakuum dann VAK3 öffnen und Gas Ballast aus

Schritte für den Beladevorgang					
1	0	0	0	1	Ventile geschl., SC unter Druck, zB CH1 Reservoir offen
2	1	0	0	1	H ₂ strömt aus zB. CH1 in die Probenkammer SC nach
ca. 1 Sek. auf Druckausgleich warten					
3	0	0	0	1	Ausgangszustand wieder erreicht

Anhang E

Beschreibung der eigens entwickelten Datenanalyse Software „Datenkompressor“

Die in Visual Basic entwickelte Datenkompressor Software hat folgende Aufgaben zu unterstützen:

7. Reduktion der Datenmenge (durch Interpolation)
8. Analyse von Sprungstellen innerhalb der Daten. Dazu siehe auch Kapitel 2.1.2
9. Korrektur der Sprungstellen.
10. Berechnung der aufgenommenen bzw. abgegebenen Wasserstoffmenge aus Temperatur, Druck, Probenmasse und Volumen der Probenkammer.
11. Berücksichtigung der sensorspezifischen Kennlinien bei der Druckmessung.
12. Ausgabe des Ergebnisses in einem Format, das weitere Analysen ermöglicht.

Bemerkungen zu den oben angeführten Aufgaben:

Ad 1: Die Reduktion der Datenmenge war aus der Notwendigkeit geboren, dass Excel[®] für die weitere Analyse der Daten herangezogen werden sollte. Alle bisherigen Versionen von Excel[®] können aber maximal mit einer Zeilenanzahl von 32.000 umgehen. Erst die aktuellste Office Version 2007 kommt mit einer größeren Zeilenanzahl zurecht. Diese Version stand aber für die Experimente noch nicht zur Verfügung. Die anfallende Datenmenge bestand in der Regel aus weit über 150.000 Messpunkten, deren Anzahl auf 32.000 reduziert werden musste.

Ad 2: Die Analyse der Sprungstellen aus den Messdaten war erforderlich, da durch die Vermeidung des Gleichgewichtszustandes bei der Wasserstoffaufnahme oder Wasserstoffabgabe die Probenkammer immer wieder entleert bzw. gefüllt werden musste (je nachdem ob die Probe be- oder entladen wurde). Der genaue Vorgang wird im Kapitel 2.1.2 näher beschrieben.

Ad 4: Für die Berechnung der aufgenommenen oder abgegebenen Wasserstoffmenge wurde die ideale Gasgleichung herangezogen (siehe dazu auch Kapitel 2.1.1).

Ad 5: Um die Druckbereiche für die Be- und Entladevorgänge optimal erfassen zu können, ist die Messanlage mit verschiedenen Drucksensoren ausgerüstet. Je nach Druckbereich kann zwischen den Druckaufnehmern hin und her geschaltet werden. Da sich die Drucksensoren aber durch verschiedene Druckmesskennlinien unterscheiden, müssen diese auch bei der weiteren Analyse der Messergebnisse berücksichtigt werden.

Ad 6: Für die weitere Analyse mit Microsoft Excel[®] eignet sich das CSV (comma separated values) Format am besten.

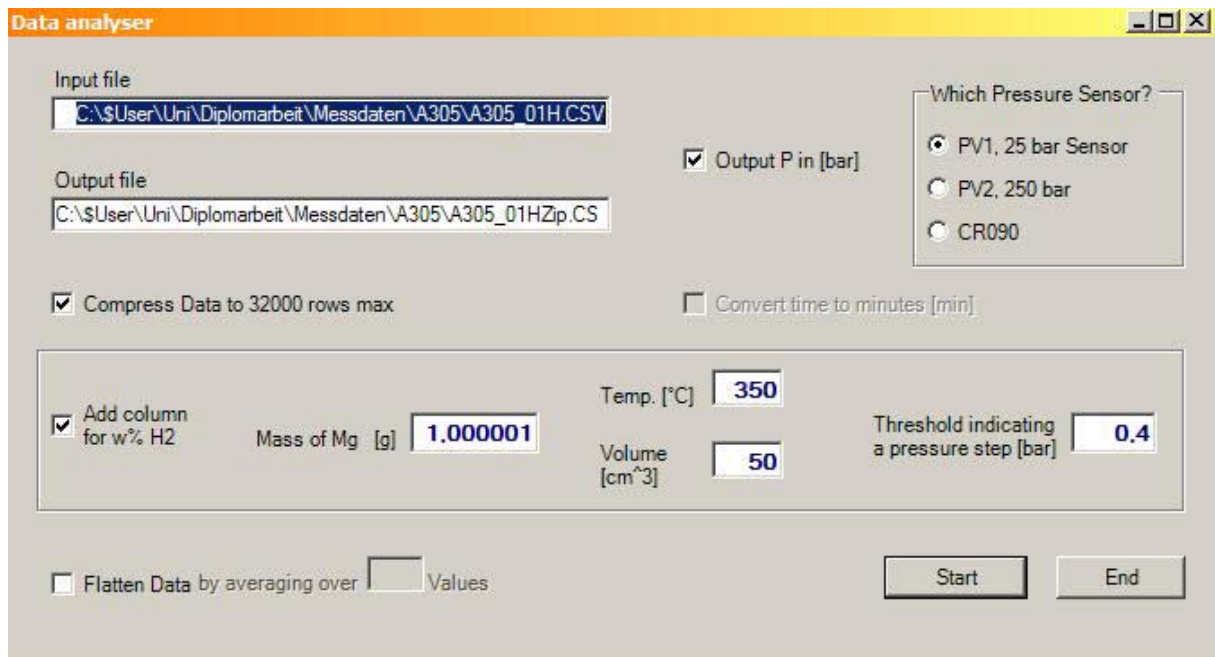


Abb. 68: Screenshot der Benutzeroberfläche der Datenkompressor Software.

- Auf der Benutzeroberfläche des Datenkompressors in Abb. 68 gibt man nach dem Starten der Software folgende Daten ein:
 - *Input file*: Quelldatei die man aus dem Messvorgang erhält. Wird vom Fluke[®] Multimeter bzw. der dazugehörigen Messsoftware im CSV Format geliefert.
 - *Output file*: (Ausgabedatei) Hier legt man den Speicherort für die Ergebnisdtei fest. Das Ausgabeformat ist ebenfalls ein CSV File.
- *Compress Data to 32000 rows max*: Die Datenmenge wird automatisch auf 32000 Werte reduziert, damit das Ergebnis in weiterer Folge mit Excel analysiert werden kann. Dabei wird automatisch eine geeignete Interpolation der Messwerte gewählt, so dass sich das Datenvolumen auf maximal 32000 Werte beschränkt.
- *Which Pressure Sensor*: Hier stellt man den verwendeten Drucksensor ein, der während des Messvorgangs benutzt wurde.
- *Output P in [bar]*: Die Ausgabe des Druckes erfolgt in der Druckeinheit [bar]. Wenn das Häkchen nicht gesetzt ist, wird der Druck in [Pa] ausgegeben.
- *Add column for w% H2*: In der Ausgabedatei wird eine Spalte für die errechnete Wasserstoffmenge in Masseprozent, die ab- oder desorbiert wurde, hinzugefügt.
- *Mass of Mg*: In diesem Feld wird die Probenmasse im unbeladenen Zustand eingegeben. Die Masse des Metallrohmaterials ist natürlich nicht auf Mg beschränkt, sondern kann auch für andere Ausgangsmaterialien angegeben werden.
- *Temp.*: Die Temperatur während des Messvorganges.
- *Volume*: Gesamtes Volumen in dem der Belade- oder Entladevorgang stattfindet. (Summe der Volumina der Probenkammer PK und Zuleitungen)
- *Threshold indicating a pressure step*: In diesem Feld wird ein Wert für eine Druckdifferenz eingegeben. Dieser Wert bezeichnet jene Druckdifferenz, die maximal zwischen zwei Messwerten liegen darf, damit beide Messwerte noch als normale Datenpunkte erkannt werden. Mit anderen Worten stellt man hier ein, ob ein Drucksprung registriert und korrigiert werden soll, oder ob es sich noch um ein normales Messsignal oder ein ungewolltes Störsignal handelt. Übersteigt die Druckdifferenz zwischen zwei aufeinander folgenden Messwerten diesen Threshold Wert so wird ein Drucksprung detektiert und die entsprechenden Korrekturen der darauf folgenden Messwerte vorgenommen. Dieser Wert dient also der Sprungerkennung im Druckverlauf wäh-

rend des Messvorganges. Das Messprinzip verlangt prozessbedingte Drucksprünge, da man vermeiden will, dass der Be- oder Entladevorgang in den Gleichgewichtszustand verfällt (siehe dazu Kapitel 1.2.1.2.1 und 2.1.2).

- *Flatten Data by averaging...*: Diese Funktion ist derzeit nicht implementiert, da die „Kompressionsrate“ automatisch so gewählt wird, dass maximal 32000 Messwerte in der Ergebnisdatei vorhanden sind.
- Mit dem Button „Start“ startet man die Datenanalyse
- Mit dem Button „End“ kann man das Programm jederzeit beenden.

In Abb. 69 sieht man ein Beispiel für den Beginn einer Ausgabedatei der Datenanalyse mit dem Datenkompressor Programm. Am Beginn stehen in den ersten 17 Zeilen die Einstellungen des Fluke[®] Multimeters, die aus der originalen Datendatei übernommen wurden.

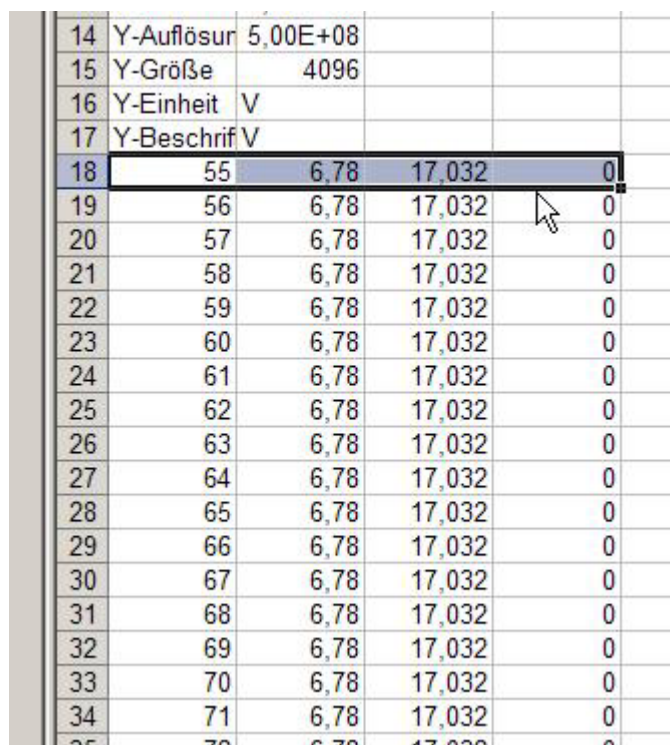
Danach schließen nahtlos die Messwerte an. In diesem Beispiel kann man leicht erkennen, dass zwischen den einzelnen Messwerten Messpunkte interpoliert wurden, da die Datensammelrate fix mit einer Sekunde eingestellt ist, in der Tabelle jedoch 3 Sekunden Differenz zwischen 2 Messpunkten sind. Es wurden also jeweils zwei Datenpunkte herausgerechnet, damit die Anzahl der gesamten Messwerte 32000 nicht übersteigt (siehe dazu auch Kap. 2.1.5 am Beginn). Bei den Datenwerten ab der Zeile 18 steht in der ersten Spalte die Anzahl an Sekunden, die seit dem Starten der Messung vergangen sind. Die zweite Spalte beinhaltet die gemessenen Spannungswerte vom Fluke[®] Multimeter. In der dritten Spalte steht der errechnete Druck in bar, entsprechend dem verwendeten Drucksensor, den man im Datenkompressor gewählt hat. Die Werte in der letzten Spalte beinhalten die errechnete Wasserstoffmenge in Gewichtsprozent [wt.%].

Titel		DC	
ID	1		
Typ	Waveform		
Datum	28.05.06		
Uhrzeit	17:46:13		
X-Skala	8,07E+06		
X Bei 0%	0,00E+00		
X-Auflösun	8,07E+09		
X-Größe	80674		
X-Einheit	s		
X-Beschrift	02:14:28 /Div		
Y-Skala	5,00E-01		
Y Bei 50%	5,37E+03		
Y-Auflösun	5,00E+08		
Y-Größe	4096		
Y-Einheit	V		
Y-Beschrift	V		
4	4,233333	10,92	0
7	4,246667	10,952	0,006225
10	4,25	10,96	0,007782
13	4,256667	10,976	0,010894
16	4,27	11,008	0,01712
19	4,273333	11,016	0,018676
22	4,28	11,032	0,021789
25	4,3	11,08	0,031126
28	4,303333	11,088	0,032683
31	4,31	11,104	0,035795
34	4,326667	11,144	0,043577
37	4,33	11,152	0,045133
40	4,336667	11,168	0,048246
43	4,343333	11,184	0,051359
46	4,35	11,2	0,054471
49	4,35	11,2	0,054471
52	4,366667	11,24	0,062253
55	4,373333	11,256	0,065366
58	4,38	11,272	0,068478
61	4,393333	11,304	0,074704
64	4,4	11,32	0,077816

Abb. 69: Beispiel einer Ergebnisdatei aus der Datenanalyse mit Hilfe der Datenkompressor Software

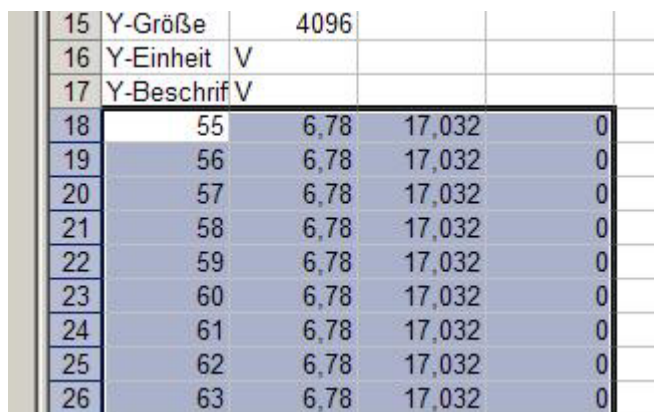
Die Datenanalyse mit dem Datenkompressor liefert also eine Datei, wo die Sprünge aus den Datenpunkten herausgerechnet wurden. Außerdem beinhaltet die Ausgabedatei für jeden Messpunkt auch den dazugehörigen Anteil an Wasserstoff in Gewichtsprozent. Diese Ergebnisdatei kann nun zur weiteren Analyse in Excel geladen werden. Zur Vereinfachung der Da-

tenanalyse wurde ein geeignetes Datenblatt erstellt, welches Makros zur weiteren Analyse bereitstellt. Das heißt die Daten aus dem Ergebnis-File werden mit „Copy & Paste“ in das vorgefertigte Datenblatt übernommen. Dazu markiert man die erste Datenreihe (siehe Abb. 70), danach bewegt man die Maus an den unteren Rand der Markierung bis der Mauszeiger seine Gestalt verändert. Wenn der Mauszeiger sein Aussehen verändert hat, kann man mit einem Doppelklick auf den unteren Rand der Auswahl die gesamten Datenreihen markieren. (siehe Abb. 71)



14	Y-Auflösung	5,00E+08			
15	Y-Größe	4096			
16	Y-Einheit	V			
17	Y-Beschriftung	V			
18	55	6,78	17,032	0	
19	56	6,78	17,032	0	
20	57	6,78	17,032	0	
21	58	6,78	17,032	0	
22	59	6,78	17,032	0	
23	60	6,78	17,032	0	
24	61	6,78	17,032	0	
25	62	6,78	17,032	0	
26	63	6,78	17,032	0	
27	64	6,78	17,032	0	
28	65	6,78	17,032	0	
29	66	6,78	17,032	0	
30	67	6,78	17,032	0	
31	68	6,78	17,032	0	
32	69	6,78	17,032	0	
33	70	6,78	17,032	0	
34	71	6,78	17,032	0	

Abb. 70: Datenreihen werden zur weiteren Analyse in Excel kopiert



15	Y-Größe	4096			
16	Y-Einheit	V			
17	Y-Beschriftung	V			
18	55	6,78	17,032	0	
19	56	6,78	17,032	0	
20	57	6,78	17,032	0	
21	58	6,78	17,032	0	
22	59	6,78	17,032	0	
23	60	6,78	17,032	0	
24	61	6,78	17,032	0	
25	62	6,78	17,032	0	
26	63	6,78	17,032	0	

Abb. 71: Auswahl der gesamten Datenreihen durch Doppelklick.

Jetzt kopiert man die Datentabelle mit dem Tastendruck „Ctrl C“ oder man wählt im Menü „Edit“ den Befehl „Kopieren“, um die Datentabelle in das vorgefertigte Excel Worksheet zu übernehmen.

Bemerkung: Die Headerzeilen, die die Einstellungen des Fluke Gerätes beinhalten, müssen nicht mitkopiert werden, da sie für die weitere Analyse keine relevanten Daten beinhalten.

Weitere Datenanalyse in Excel

Für die weitere Analyse wurden zwei Excel Makros erstellt. Um diese Makros nutzen zu können ist es wichtig den Cursor auf die erste Datenzeile in die erste Datenspalte zu stellen. (im Beispiel unterhalb ist das die Zelle A12). Da für die Verwendung der Daten in einem Diagramm die Zeitwerte in Minuten angegeben werden, kann man mit dem ersten Makro eine Spalte mit den Zeitwerten in Minuten in die Datentabelle einfügen. Das Makro selbst wird über das Menü: Tools – Macro – Macros ausgewählt bzw. gestartet (siehe Abb. 72). Eine Liste der verwendeten Makros befindet sich im Anhang B.

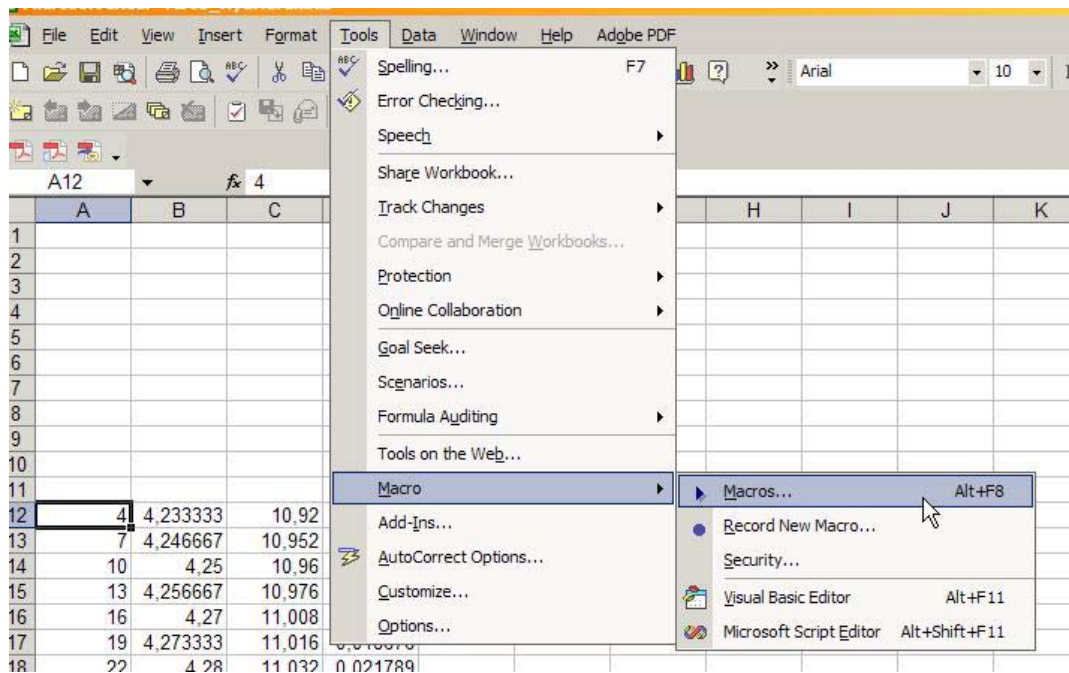


Abb. 72: Starten des Makros zum Hinzufügen der Zeit in Minuten

Das Makro zur Berechnung der Zeitwerte in Minuten wurde mit „ZeitDazu“ bezeichnet. Mit dem Button „Run“ startet man die Umrechnung der Zeitwerte. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass man mit dem Cursor in der ersten Datenzeile am ersten Zeitwert in Sekunden stehen muss, damit das Makro ordnungsgemäß funktioniert.

Es kann je nach Menge an Datenpunkten und verfügbarer Rechenleistung einige Zeit in Anspruch nehmen, bis die Zeitwerte für alle Messpunkte berechnet sind (bis zu ca. 5 Minuten). In Abb. 73 sieht man die zusätzliche Spalte mit den Zeitwerten in Minuten nachdem das Makro „ZeitDazu“ durchgelaufen ist.

8					
9					
10	55	0,916667	6,78	17,032	0
11	56	0,933333	6,78	17,032	0
12	57	0,95	6,78	17,032	0
13	58	0,966667	6,78	17,032	0
14	59	0,983333	6,78	17,032	0
15	60	1	6,78	17,032	0

Abb. 73: Hinzugefügte Spalte mit der Zeit in Minuten

Nachdem die Zeitwerte in Minuten eingetragen sind, kann man noch das zweite Makro ausführen. Das Makro mit dem Namen „SpalteDazu“ hat die Aufgabe, die Datentabelle in ein Diagramm einzutragen und entsprechend zu formatieren. Bevor man das Makro startet, ist es wiederum wichtig, dass man den Cursor auf das erste leere linke Datenfeld bewegt (im Beispiel unterhalb ist das die Zelle A11). Um das Makro zu starten, wählt man das Makro „ThisWorkbook.SpalteDazu“ aus und drückt danach die Befehlsschaltfläche „Run“.

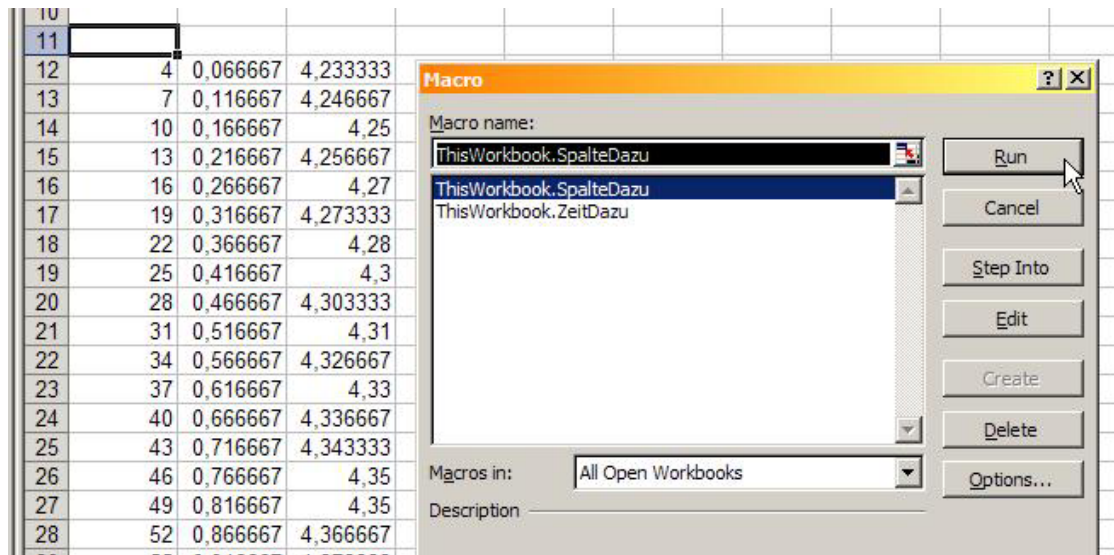


Abb. 74: Starten des Makros zur Erstellung der Messkurve (Chart)

In der Liste der Datenblätter sieht man das neu hinzugefügte Diagramm (Chart1).

38	82	1,366667	6,77	17,008	0,020853
39	83	1,383333	6,77	17,008	0,020853
40	84	1,4	6,77	17,008	0,020853
41	85	1,416667	6,77	17,008	0,020853
42	86	1,433333	6,77	17,008	0,020853
43	87	1,45	6,77	17,008	0,020853
44	88	1,466667	6,77	17,008	0,020853
45	89	1,483333	6,77	17,008	0,020853
46	90	1,5	6,77	17,008	0,020853

Ready

Abb. 75: Auflistung der Datenblätter inklusive neu erstelltem Chart1

Als Ergebnis aus dem Makro „SpalteDazu“ bekommt man die Messtabelle in das Diagramm (Chart1) eingetragen.

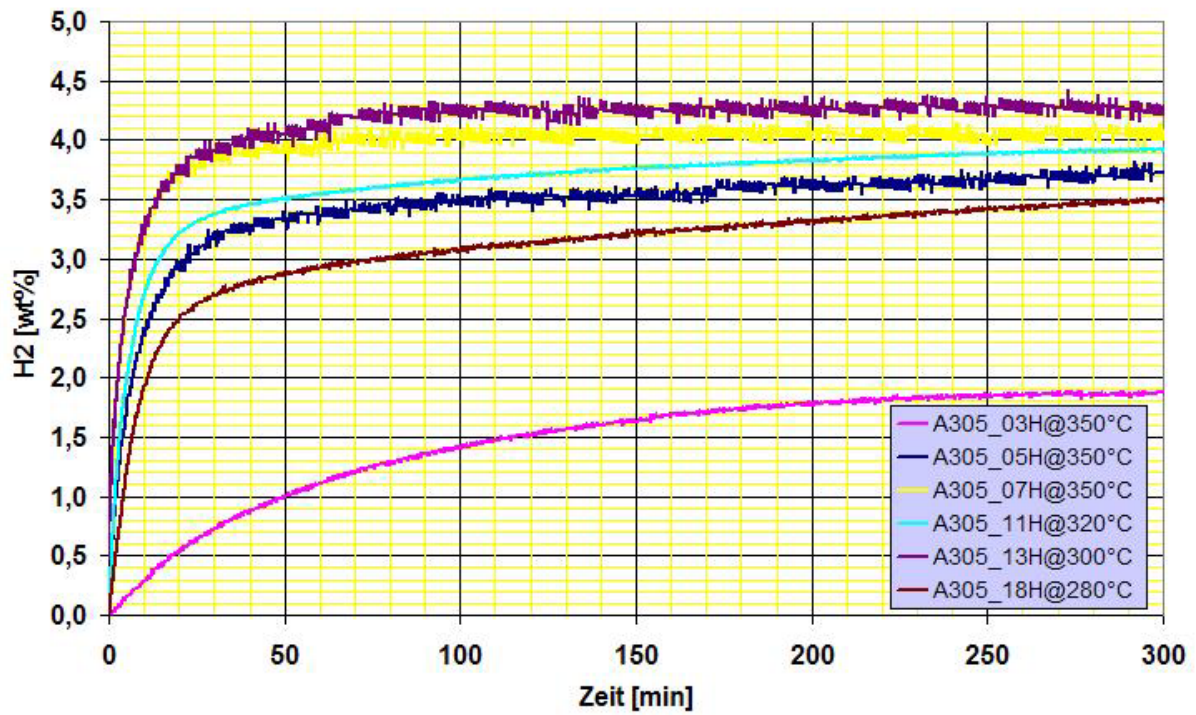


Abb. 76: Die Datenreihen wurden durch das Makro „Spalte hinzufügen“ dem Diagramm hinzugefügt
 Außerdem beschriftet das Makro „SpalteDazu“ die Messtabelle mit den entsprechenden physikalischen Einheiten.

Literaturverzeichnis

- [1] Siegel R. W.: Fundamental properties of nanostructured materials. Hrsg.: D. Fiorani and G. Sberveglieri: Singapore (1993), *World Scientific*, S.3,
- [2] Zhu Y.T., Lowe T. C., Langdon T.G.: Scripta Materialia. 2004, *51*, Issue 8, S.825-830,
- [3] Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., and Alexandrov I. V.: Progress in Materials Science. 2000, *45*, S.103,
- [4] Valiev, R. Z., Langdon T. G.: Progress in Materials Science. 2006, *51*, S.883-886,
- [5] Gleiter H.: Prog Mater Sci. 1989, *33*, S.223,
- [6] Erb U., El-Sherik A. M., Palumbo G., Aust K. T.: Nanostruct Mater. 1993, *2*, S.383,
- [7] Witkin D. B., Lavernia E. J.: Prog Mater Sci. 2006, *51*, S.1,
- [8] Valiev R. Z., Muyukov R. R., Ovchinnikov V. V.: Philos Mag Letter. 1990, *62*, S.253,
- [9] Valiev R. Z., Krasilnikov N. A., Tsenev N. K.: Mater Sci Eng. 1991, *A137*, S.35,
- [10] Musalimov R. Sh., Valiev R. Z.: Scripta Metall Mater. 1992, *27*, S.1685,
- [11] Hall E. O.: Proc Roy Soc B. 1951, *64*, S.747,
- [12] Petch N. J.: J Iron Steel Inst. 1953, *174*, S.25,
- [13] Bridgman P. W.: Studies in large plastic flow and fracture. New York (NY), McGraw-Hill, 1952
- [14] Segal V. M., Reznikov V. I., Drobyshevskiy A. E., Kopylov V. I.: Russian Metall. 1981, *1*, S.99,
- [15] Segal V. M.: Mater Sci Eng. 1995, *A197*, S.157,
- [16] Segal V. M., Dobatkin S. V., Valiev R. Z.: Russian Metall. 2004, *Part 1*, S.1-102,
- [17] Zeipper L. F.: Ultrahigh plastic deformation - severe plastic deformation. Diss: Defect Based Micromechanics of NanoSPD Titanium Deformation - Experiments, Modelling & Simulations., Universität Wien, Kapitel 1., 2004 S.2-9,
- [18] Valiev R. Z., Kaibyshev O. A., Kuznetsov R. I., Musalimov R. Sh., Tsenev N. K.: Poc USSR Acad Sci. 1988, *301*, S.864,
- [19] Zhilyaev A. P., Nurislamova G. V., Kim B. K., Baró M. D., Szpunar J. A., Langdon T. G.: Acta Materialia. 2003, *51*, S.753,
- [20] Valiev R. Z.: Paradox of severe plastic deformation.. Adv. Eng. Mat.. 2003, *5*, S.296-300,
- [21] Valiev R. Z., Alexandrov I. V., Zhu Y. T., Lowe T. C.: Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. J. Mater. Res.. 2002, *17(1)*, S.5-8,
- [22] Schafler E.: Diss. Untersuchung der mikrostrukt. Entwickl. von hochverformten Metallen mittels Röntgen-Bragg-Profilanalyse., Universität Wien, 1998 S.9,
- [23] Zehetbauer M. J., Seumer V.: Acta Metall. Mater.. 1993, *41*, S.577,

- [24] Föll H.: Verformungs- und Feinkornverfestigung. Einführung in die Materialwissenschaft 1. 16.10.2006 http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/index.html.
- [25] Cerjak H.: Die Härteprüfung. Hrsg.: IWS TU Graz: Härtebarkeit und Aushärtung. Graz, 2006, 26.10.2006 S.3-27,
http://iws.tugraz.at/IWS_tree/Lehre/Vorlesung/303_004/Download/EB_Haer4.pdf.
- [26] Dynamische Differenzkalorimetrie. Hrsg.: Wikipedia: 29.10.2006
http://de.wikipedia.org/wiki/Dynamische_Differenzkalorimetrie.
- [27] Gottstein G.: Hrsg.: Springer: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. 2. Auflage Springer, 2001 3-540-41961-6.
- [28] Böhm H.: Hrsg.: B. I. Mannheim: Einführung in die Metallkunde. Band 196. 1 B. I. Wissenschaftsverlag, 1968 3-411-00196-8.
- [29] Fukai Y.: The Metal-Hydrogen System. 2. Edition Springer Verlag, 2004 3-540-00494-3.
- [30] Peisl H.: Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals I. *Volume 28*, S.53,
- [31] Kehr K. W.: Hrsg.: G. Alefeld, J. Völkl: Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals I. Band Vol. 28. Springer Verlag, 1978 10.1007/BFb0107445.
- [32] Völkl J., Alefeld G.: Hrsg.: J. Völkl, G. Alefeld: Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals I. Band Vol. 28. Springer Verlag, 1978 10.1007/3540087052_51.
- [33] Wiswall R.: Hrsg.: G. Alefeld, J. Völkl: Top. in Appl. Phys. - Hydrogen in Metals II. Band Vol. 29. Springer Verlag, 1978 10.1007/3-540-08883-0_21.
- [34] Wert Ch. A.: Hrsg.: G. Alefeld, J. Völkl: Hydrogen in Metals II - Top. in Appl. Phys.. Band Vol. 29. Springer Verlag, 1978 10.1007/3-540-08883-0_24.
- [35] Sauvage X., Wetscher F., Pareige P.: Acta Mater.. 2005, 53, S.2127-2135,
- [36] Wiczorek A., Krystian M., Zehetbauer M. J.: Solid State Ph.. 2006, 114, S.177-182,
- [37] Checchetto R., Trettel G., Miotello A.: Measurement Science and Technology. 2004, 15, S.127-130, 10.1088/0957-0233/15/1/017.
- [38] Zaluska A., Zaluski L., Ström Olsen J. O.: Journal of Alloys and Compounds. 1999, 288, S.217-255,
- [39] Graham T.: Proceedings of the Royal Society of London. 1867-1868, *Vol. 16*, S.pp. 422-427,
- [40] Skripnyuk V. M., Rabkin E., Estrin Y., Lapovok R.: Acta Materialia. 2004, 52, S.405-414,
- [41] Skoog D. A., Leary J. J.: Hrsg.: Springer: Instrumentelle Analytik. 1 Springer Verlag, 1996 978-3540604501.
- [42] Richter A.: Nanohärtebestimmung Einführung. Hrsg.: Technische Fachhochschule Wildau: 9.9.2008 <http://www.tfh-wildau.de/iwi/technik/pt/mikrotec/labor/nanohaerte/einfuehrung/>.
- [43] Pfeiffer W.: Physica status solidi (b). 1963, 3/ *Issue1*, S.145,
- [44] Segal V. M., Reznikov V. I., Drobyshevskiy A. E., Kopylov V.I.: Russian Metallurgy. 1981, 1, S.99,

- [45] Zehetbauer M. J., Stüwe H. P., Vorhauer A., Schafler E., Kohout J.: Adv. Eng. Mat.. 2003, 5, S.330-337, 1438-1656.
- [46] Ohser J., Lorz U.: Quantitative Gefügeanalyse. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994 9783342009047.
- [47] Klassen T., Friedrichs O., Sanchez-Lopez J. C., Bormann R., Fernandez A.: Scrip. Mat.. 2006, 54, S.1293-1297,
- [48] Lober D.: Standard Methode zur Bestimmung der mittleren Korngröße bei Metallen. ASTM E 112. 26.10.2008 <http://www.metallograf.de/start.htm?begriffe/kglinienschnitt.htm>.
- [49] Wicke E., Brodowsky H.: Hrsg.: G. Alefeld, J. Völkl: Hydrogen in Metals II – Top. in Appl. Phys. . Band Vol. 29. Springer Verlag, 1978 10.1007/3-540-08883-0_19.
- [50] Fukai Y.: Physica Scripta. 2003, T103, 11, S.11-14,
- [51] Fukai Y.: Journal of Alloys and Compounds. 2003, Vol. 356-357, S.263-269,

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 TEM Aufnahme zur Bestimmung der mittleren Korngröße, Fakultät für Physik, Universität Wien, Bernhard Mingler

Abb. 2 Theory of dislocations, J.P. Hirth, 1996, ISBN: 9780471091257

Abb. 3 Analogie Raupenbewegung und Versetzungsbewegung, Gottstein ([27], S202)

Abb. 4 Symmetrische Kleinwinkelkorngrenze, Böhm ([28], S77)

Abb. 5 Kohärente und inkohärente Zwillingsgrenzen, Böhm ([28], S79)

Abb. 6 Schematische Darstellung Spannungs-Dehnungskurve, Erhard Schaffler ([22], S9)

Abb. 7 Spannungs-Dehnungsdiagramm für Cu aus [21]

Abb. 8 Spannungs-Dehnungsdiagramm für Ti aus [21]

Abb. 9 Principles of equal-channel angular pressing, Valiev, Langdon, Prog Mat. Sc.51 ([20], S948)

Abb. 10 Härteprüfung nach Vickers, [25], S3-29

Abb. 11 Funktionsprinzip des Raster-Kraft-Mikroskops für die Nanohärtemessung [42]

Abb. 12 Diamantspitze des Raster-Kraft-Mikroskop, die bei der Nanohärtemessung zur Anwendung kommt [42]

Abb. 13 ECD Bild aus der Hilfe der Software „Analysis“ von Olympus

Abb. 14 Dynamische Differenzkalorimetrie, Wikipedia

Abb. 15 Analyse TG-SDTA von ZK60, ARC Seibersdorf

Abb. 16 Transmissionselektronenmikroskop Fakultät für Physik der Uni Wien - Philips CM30

Abb. 17 TEM Bild einer Magnesiumlegierung (ZK60), erstellt von Bernhard Mingler, Institut für Materialphysik der Universität Wien

Abb. 18 Prinzip von ECAP

Abb. 19 Prinzip von HPT

Abb. 20 DCAP Prinzip, aus [4] S893

Abb. 21 Verfahrensrouten bei ECAP, aus [4], S901

Abb. 22 ECAP Prinzip mit Winkeleinflussgrößen [4]

Abb. 23: PdH Phasendiagramm aus ([29], S10)

Abb. 24 Schematische Darstellung eines p-C-T-Diagrammes. Druck über der Zusammensetzung mit den Isothermen in einem typischen Metall-Wasserstoffsystem. ([33], S204)

Abb. 25 Hysterese bei der Wasserstoffabsorption von kommerziellem Vanadium V bei 45°C ([33], S208)

Abb. 26: The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. (Acta Materialia 52 (2004) 405–414)
V.M. Skripnyuk a, E. Rabkin a,*, Y. Estrin b, R. Lapovok c

Abb. 27 Zwischengitterplätze aus ([29], S31)

Abb. 28 Diffusionskoeffizienten in Vanadium, ([29], S307)

Abb. 29 Diffusionsmechanismen im Metall- Wasserstoffsystem, ([29], S309)

Abb. 30 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D, ([29], S310)

Abb. 31 Erhöhung der Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium durch mechanische Deformation ([34], S313)

Abb. 32 Hydrierung und Dehydrierung an $\alpha - Pd(H)$, ([49], S135)

Abb. 33 Schematische Darstellung der Druckverläufe beim zyklischen Beladevorgang ([37], S129)

Abb. 34 Schematische Darstellung der Druckverläufe beim zyklischen Entladevorgang ([37], S129)

Abb. 35: Beispiel für die Messung der Desorptionskinetik von Wasserstoff bei 350°C ([37], S130)

Abb. 36 Schematische Darstellung einer Beladestation. (Forschungsgruppe Nanostrukturierter Materialien, Universität Wien)

Abb. 37: Beladestation der Forschungsgruppe für Nanostrukturierte Materialien an der Fakultät für Physik der Universität Wien. Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Maciej Krystian.

Abb. 38: Handschuhbox zur Probenpräparation. Forschungsgruppe für Nanostrukturierte Materialien an der Universität Wien.

Abb. 39: Metallspäne eingewickelt in Aluminiumfolie.

Abb. 40: Mikrowaage zur Messung der Masse vor und nach jedem Beladeversuch. Forschungsgruppe für Nanostrukturierte Materialien an der Universität Wien.

Abb. 41: Probenkammer. Forschungsgruppe für Nanostrukturierte Materialien an der Universität Wien.

Abb. 42: Korrektur der Leckrate

Abb. 43: Beladeversuche an ZC11

Abb. 44: Entladeversuche an ZC11

Abb. 45: Beladeversuche an A304

Abb. 46: Detail aus den ersten 5 Minuten des Beladevorganges bei A304

Abb. 47: Entladeversuche für A304

Abb. 48: In der Ausschnittsvergrößerung sind die ersten 5 Minuten des Entladevorganges für A304

Abb. 49: Beladeversuche von ZK01

Abb. 50: Die Ausschnittsvergrößerung zeigt den Beladevorgang von ZK01 innerhalb der ersten 5 Minuten

Abb. 51: Entladeversuche von ZK01

Abb. 52: Die ersten 5 Minuten des Entladevorganges für ZK01

Abb. 53: Beladeversuche für A305

Abb. 54: Entladeversuche von A305

Abb. 55: Darstellung über die gesamte Zeitdauer des Entladeversuchs von A305.

Abb. 56: P-C-T-Diagramm von A305

Abb. 57: Temperaturabhängigkeit beim

Abb. 58: Temperaturabhängigkeit des Beladevorgangs von ZK01

Abb. 59: Vergleich der Kinetik beim Beladevorgang zwischen feinkörnigen, 10x ECAP gepressten und einem grobkörnigen, unverformten Material bei 300°C

Abb. 60: Vergleich der ersten 5 Minuten beim Beladen einer 10x ECAP gepressten und unverformter Probe bei 350°C

Abb. 61: Wasserstoffabgabe bei 573K für unterschiedlich bearbeitetes ZK60, sowie reines Mg, [40] S411

Abb. 62: Wasserstoffentladung bei 573K

Abb. 63: 300°C – Beladekurven einer mit Chrom versetzten ZK60 Legierung (ZC11) und einer etwas feinkörnigeren

Abb. 64: Vergleich der beiden Materialien aus Abb. 63, für eine Beladetemperatur von 350°C

Abb. 65: 300°C-Kinetik beim Entladen von reinem MgH_2 , sowie mit Nb_2O_5 bzw. Al_2O_3 als Katalysator, jeweils in der Menge von 10 wt. %[47]

Abb. 66: 300°C – Beladekurven der luftpräparierten Proben A304 und ZK01 im Vergleich mit derjenigen der Probe A305, die unter Schutzgasatmosphäre präpariert wurde

Abb. 67: 350°C – Beladekurven für die in Abb. 66 gezeigten Materialien.

Abb. 68 Screenshot von der Benutzeroberfläche der Datenkompressor Software

Abb. 69: Beispiel einer Ergebnisdatei aus der Datenanalyse mit Hilfe der Datenkompressor Software

Abb. 70: Datenreihen werden zur weiteren Analyse in Excel kopiert

Abb. 71: Auswahl der gesamten Datenreihen durch Doppelklick.

Abb. 72: Starten des Makros zum Hinzufügen der Zeit in Minuten

Abb. 73: Hinzugefügte Spalte mit der Zeit in Minuten

Abb. 74: Starten des Makros zur Erstellung der Messkurve (Chart)

Abb. 75: Auflistung der Datenblätter inklusive neu erstelltem Chart1

Abb. 76 Screenshot des Makros „Spalte hinzufügen“

Ich habe mich bemüht, sämtliche Inhaber der Bildrechte ausfindig zu machen und ihre Zustimmung zur Verwendung der Bilder in dieser Arbeit eingeholt. Sollte dennoch eine Urheberrechtsverletzung bekannt werden, ersuche ich um Meldung bei mir.

Danksagung

Der Abschluss einer Diplomarbeit bietet eine gute Gelegenheit einigen wichtigen Menschen, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg begleitet haben, aufrichtig zu danken.

Zuerst möchte ich meinen Eltern danken, die mir eine, so glaube ich, gute Erziehung ange-deihen haben lassen und mir die schulische und universitäre Ausbildung ermöglicht haben. Vielen Dank für die finanzielle und mentale Unterstützung in den vielen Jahren! Ich möchte diese Arbeit deshalb auch meinem, leider viel zu früh verstorbenen Vater widmen, der sich mächtig über den Abschluss dieser Arbeit gefreut hätte.

Ebenfalls möchte ich Hr. Prof. Karnthaler danken, der mir die Diplomarbeit in der For-schungsgruppe für Nanostrukturierte Materialien an der Fakultät für Physik vermittelt hat.

Eine vernünftige Diplomarbeit kann nur entstehen, wenn auch die entsprechende Unterstüt-zung, Beratung und Führung von Seiten der Universität vorhanden ist. Diese Aufgaben hat für meine Diplomarbeit Hr. Dr. Maciej Krystian ausgefüllt. Dr. Maciej Krystian hat auch die Beladestation, die die wichtigste Voraussetzung für diese Arbeit darstellt konstruiert und entwickelt. Ihm gilt mein großer Dank für die wirklich tolle, interessante und konstruktive Zusammenarbeit während meiner gesamten Arbeit. Großer Dank gebührt ihm auch für den großen Zeitaufwand, den er für die Korrektur der Rohfassungen dieser Diplomarbeit aufge-wendet hat.

Weiters möchte ich auch dem Vorsitzenden der Forschungsgruppe für Nanostrukturierte Ma-terialien an der Fakultät für Physik Hr. Prof. Dr. Zehetbauer danken, der mich bei meiner Ar-beit unterstützt und mir dabei geholfen hat einige physikalische Fragen im Rahmen dieser Arbeit zu klären. Durch seine konstruktive Kritik ist er auch mit verantwortlich, dass diese Arbeit in der vorliegenden Form entstehen hat können.

Dank gebührt auch noch meiner Mutter, meinem Bruder Gerhard und Hr. DI Franz Pejri-movsky und Mag. Nina Pfeffer für die große Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Geburt: 30.12.1969 in Hohenberg (Nö)

Staatsbürgerschaft: Österreich

Familienstand: Ledig.

Adresse: Greiseneckerg. 17/3, 1200 WIEN



Schulbildung:

1974-1984 Kindergarten, Volks- und Hauptschule in meinem Heimatort Hohenberg/NÖ

1984-1990 Höhere Technische Bundeslehranstalt in Hollabrunn (Fachrichtung Steuer- und Regelungstechnik)

1990 Reifeprüfung an der HTBLA Hollabrunn

1990-1991 Präsenzdienst beim Österreichischen Bundesheer

1991-2008 Studium an der Universität Wien. (Studienzweig: Physik u. Mathematik Lehramt)

2006-2008 Diplomarbeit in der Forschungsgruppe für nanostrukturierte Materialien an der Fakultät für Physik an der Universität Wien.

Berufspraxis:

1986-1990 Ferialjobs im Rahmen der HTL Ausbildung bei den Firmen Emco Hallein, Siemens Österreich, Isoplus in meinem Heimatort und im väterlichen Betrieb (Holzverarbeitung).

1991 Fa. Satchwell (Klima und Heizungssysteme) als Techniker in der Konstruktions- u. Planungsabteilung.

1991-1997 Nebenjob während des Studiums: Firma Phi-Tech (CAD u. Computersysteme)

1997-1999 Teilzeitjob bei IBM als Softwaretester in der „Speech Abteilung“ (Via Voice Spracherkennungssoftware).

1999-2001 Vollzeitjob im IBM internen Deskside-Supportteam.

2001-2003 Adminsitrator für IBM interne Server

2003- Meine derzeitige Tätigkeit bei IBM ist die Rolle eines *IT-Specialists* und umfasst vor allem Migrations- Implementierungs- und Architekturtätigkeiten im gesamten Microsoft Serverbereich für Outsourcing-Kunden der IBM Österreich.

Sonstige Interessen: Den größten Teil meiner Freizeit beansprucht der Musikverein Hohenberg, bei dem ich bereits 28 Jahre lang aktives Mitglied bin. Weitere Hobbys von mir sind: Musik im Allgemeinen, Radfahren und Wandern.

Erklärung

Ich, Harald Kropik, erkläre an Eides statt, dass ich die hier
vorliegende Arbeit selbst verfasst habe,
und dass ich nur die im Literaturverzeichnis
angegebene Literatur für meine Diplomarbeit
verwendet habe.

