

Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-Brennstoffzelle

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

Dissertation

von

M. Sc. Patricia Haremski

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 2020
Referent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. mont. C. Kirchlechner

Eidesstattliche Erklärung

Nach § 5, Absatz 2 der Promotionsordnung PO2007:

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Leonberg, 30. September 2020

Ort, Datum

Patricia Haremski

Kurzfassung

Die Nickel-Kornvergrößerung ist einer der dominantesten Degradationsmechanismen in der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC). Um diesen Mechanismus quantitativ korrekt in Simulationen zu modellieren und Langzeitvorhersagen zur Degradation geben zu können, sind zuverlässige Materialparameter unter Betriebsbedingungen erforderlich. Dabei sind die relativen Korngrenzenergien und die Diffusionskoeffizienten von Nickel von besonderem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurden Thermal Grooving Experimente an Anodenmikrostrukturen, Ni-Polykristallen sowie Ni-Bikristallen durchgeführt und die resultierenden Korngrenzfurchen mittels eines Rasterkraftmikroskops (AFM) vermessen. Da die geometrische Form der Furchen entscheidend für die weitere Auswertung und somit für die Bestimmung der Materialparameter war, wurde in dieser Arbeit die Messmethodik des AFM optimiert. Des Weiteren wurden in Vorversuchen verschiedene Ansätze zur materialgraphischen Präparation der Bikristalle getestet, damit eine optimal präparierte Oberfläche als Ausgangslage für die Mullins Theorie des Thermal Grooving genutzt werden konnte. Die Ionenstrahl-Querschnittspolitur erfüllte als einzige Methode alle Kriterien an die präparierte Oberfläche.

Im ersten experimentellen Teil der Arbeit wurden die Dihedralwinkel der Ni-Furchen in Anodenmikrostrukturen und Ni-Polykristallen vermessen, um die relativen Korngrenzenergien zu bestimmen. Im zweiten experimentellen Teil wurde das komplette Furchenprofil von Ni-Bikristallen vermessen, um die Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. In Kombination mit der optimierten

Probenpräparation und Messmethodik konnte mithilfe des Thermal Grooving eine hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der relativen Korngrenzenergien und Diffusionskoeffizienten erzielt werden. Zudem konnte Oberflächendiffusion eindeutig als dominanter Diffusionsmechanismus identifiziert werden. Die Ergebnisse in dieser Arbeit liefern erstmals zuverlässige Werte sowie die komplette Anisotropie der relevanten Materialparameter von Nickel unter reaktivitätsnahen Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Wissenschaft	3
2.1 Nickel-Kornvergrößerung in der Anode der SOFC	3
2.2 Materialparameter von Nickel	6
2.2.1 Oberflächen- und Korngrenzenergien	7
2.2.2 Diffusionskoeffizienten	18
2.3 Thermal Grooving	23
2.4 Zielsetzung der Arbeit	26
3 Experimentelle Vorgehensweise	29
3.1 Thermal Grooving	29
3.1.1 Vermessung des Dihedralwinkels	31
3.1.2 Vermessung des Furchenprofils	33
3.2 Messmethodik: AFM	34
3.3 Proben	41
3.3.1 Anodenmikrostruktur	41
3.3.2 Ni-Polykristall	44
3.3.3 Ni-Bikristall	44
3.4 Materialgraphische Präparation der Ni-Bikristalle	46
3.4.1 Vorgehensweise	46
3.4.2 Qualitative Beurteilung der Oberfläche	52
3.4.3 Fazit	57

4 Ergebnisse und Diskussion	59
4.1 Relative Korngrenzenergien	59
4.1.1 Bestimmung des Dihedralwinkels aus den AFM-Aufnahmen	60
4.1.2 Einfluss der Auslagerungszeit	65
4.1.3 Einfluss der Mikrostruktur	66
4.1.4 Einfluss der Feuchte	69
4.1.5 Verteilung der relativen Korngrenzenergien	72
4.1.6 Fazit	77
4.2 Diffusion	79
4.2.1 Übersicht der gemessenen Furchenprofile	79
4.2.2 Dominanter Diffusionsmechanismus	82
4.2.3 Simulation der Furchenprofile	85
4.2.4 Anisotropie des Oberflächendiffusionskoeffizienten	90
4.2.5 Fazit	96
5 Zusammenfassung	99

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	103
Literaturverzeichnis	107
Eigene Veröffentlichungen	127
A Anhang	129
A.1 Literaturdaten	129
A.2 Temperaturprofil	134
A.3 Einfluss des Fitvorgangs	134
A.4 Deskriptive Statistik	136
A.5 Mann-Whitney-U-Test	137
A.6 Kohärente Zwillingskorngrenze	139
Danksagung	141

1 Einleitung

Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs¹) stellen eine vielversprechende Zukunftstechnologie für eine saubere und effiziente Stromerzeugung für stationäre Anwendungen dar [1]. Um eine erfolgreiche Kommerzialisierung der Technologie zu erreichen, sind mehrere Jahre stabiler Betriebsdauer ($> 60.000\text{h}$) erforderlich, die nach heutigem Stand der Technik noch nicht erreicht werden können [2]. Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des öffentlich geförderten Projektes KerSOLife100², das darauf abzielt, die dominanten Degradationsmechanismen in SOFCs zu verstehen und zu modellieren, um in Zukunft die geforderte Lebensdauer zu erreichen. Einer der dominantesten Degradationsmechanismen in SOFCs stellt die Nickel-Kornvergrößerung dar [2, 3]. Innerhalb von KerSOLife100 soll dieser Mechanismus mithilfe von großskaligen 3D-Phasenfeld-Simulationen modelliert werden [4, 5]. Für quantitativ korrekte Vorhersagen der mikrostrukturellen Änderungen sind zuverlässige und genaue Materialparameter von entscheidender Bedeutung, die jedoch aufgrund der großen Streuung der Literaturdaten nicht gegeben sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der relevanten Materialparameter von Nickel unter realitätsnahen Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode. Die relativen Korngrenzenergien und Diffusionskoeffizienten sind dabei von besonderem Interesse. Für diese Arbeit wird die Methode des Thermal

¹ Solid Oxide Fuel Cells

² Durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördertes Verbundprojekt: *Vollkeramisches SOFC-Konzept für kosteneffiziente μ -KWKs: Langzeitverhalten, Degradationsmechanismen, Material- und Prozessoptimierung* (Förderkennzeichen: 03ET6101A)

Grooving ausgewählt [6, 7], da sowohl die relativen Korngrenzenergien als auch der dominante Diffusionsmechanismus von Nickel mit den dazugehörigen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden können. Die aus dem Experiment resultierenden Korngrenzfurchen werden dabei mithilfe eines Rasterkraftmikroskops gemessen. Die geometrische Form der Korngrenzfurchen ist entscheidend für die Auswertung und Bestimmung der Materialparameter. Um die nötige Genauigkeit der Materialparameter zu gewährleisten, werden in dieser Arbeit die Probenpräparation als auch die Messmethodik optimiert.

Die vorliegende Arbeit ist dabei in folgende Kapitel strukturiert:

In Kapitel 2 werden die zum Verständnis benötigten Grundlagen zur Nickel-Kornvergrößerung und zu Thermal Grooving vorgestellt. Zudem wird ein umfangreicher Überblick über die vorhandenen Literaturdaten zu den relevanten Materialparametern von Nickel gegeben und die Zuverlässigkeit dieser Werte diskutiert. Kapitel 3 beinhaltet die experimentelle Vorgehensweise und die Optimierung der Messmethodik. Da mithilfe des Thermal Grooving sowohl die relativen Korngrenzenergien als auch die Diffusion von Nickel untersucht werden können, ist die experimentelle Vorgehensweise in zwei Teile gegliedert. Für ein bestmögliches Ergebnis der gesuchten Materialparameter werden drei unterschiedliche Probentypen — Anodenmikrostrukturen, Ni-Polykristalle und Ni-Bikristalle — verwendet. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse zu beiden experimentellen Teilen vorgestellt und diskutiert. Die relativen Korngrenzenergien sowie der dominante Diffusionsmechanismus mit den zugehörigen Diffusionskoeffizienten können mithilfe des Thermal Grooving mit hoher Genauigkeit unter Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode bestimmt werden. Kapitel 5 schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse ab.

2 Grundlagen und Stand der Wissenschaft

Dieses Kapitel beschreibt den Stand der Wissenschaft zur Nickel-Kornvergrößerung in der Anode der SOFC (Kapitel 2.1) und gibt einen Überblick zu den in der Literatur vorhandenen Materialdaten von Nickel (Kapitel 2.2). Für diese Arbeit sind Oberflächen- und Korngrenzenergien sowie die Diffusionskoeffizienten von Interesse. Im Anschluss wird in Kapitel 2.3 der Stand der Wissenschaft zu der in der Arbeit verwendeten experimentellen Methode des Thermal Grooving gegeben. Diese Methode erlaubt die Bestimmung der gesuchten Materialparameter. Zum Schluss wird in Kapitel 2.4 die Zielsetzung dieser Arbeit abgeleitet.

2.1 Nickel-Kornvergrößerung in der Anode der SOFC

Eine SOFC-Anode auf dem aktuellen Stand der Technik besteht aus einem porösen Nickel-Keramik-Verbund, wobei für die Keramik in den häufigsten Fällen YSZ¹ verwendet wird, seltener CGO². Für eine gute Performance der Anode sind zwei Punkte entscheidend: Erstens, perkolierende Ni- und YSZ-Pfade,

¹ Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid

² Gadolinium-dotiertes Ceroxid

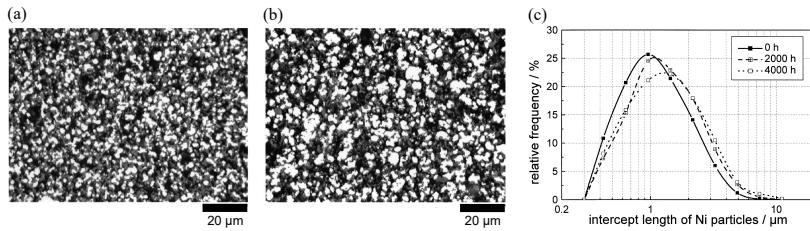


Abbildung 2.1: (a) + (b) REM-Aufnahmen der Anodenmikrostruktur vor und nach der Auslagerung von $t = 4000\text{ h}$ bei einer Temperatur $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Weiß: Ni. Grau: YSZ. Schwarz: Poren. (c) Zugehörige Verteilung der Ni-Partikelgröße zu unterschiedlichen Zeiten. Übernommen aus [19].

die den Ladungstransport von Elektronen und Sauerstoffionen garantieren, sowie zweitens, eine hohe aktive Dreiphasenlänge, da an der Dreiphasengrenze die elektrochemische Reaktion auf Anodenseite stattfindet. In der frühen Entwicklungsphase der SOFC wurden unterschiedliche metallische Komponenten für die Anode untersucht, u.a. Platin, Eisen, Kobalt und Nickel. Nickel hat sich vor allem aus den folgenden Gründen durchgesetzt [1, 2, 8]:

- Ni ist ein guter elektrischer Leiter.
- Ni hat eine hohe katalytische Aktivität für die Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen.
- Ni hat an der Dreiphasengrenze eine hohe elektrochemische Aktivität für die Reaktion der Sauerstoffionen mit dem Brenngas.
- Ni hat eine gute chemische Stabilität und weist geringe Kosten auf.

Nachteile von Nickel finden sich in der Degradation der SOFC wieder [2, 3]. Bekannte Degradationsmechanismen in der Anode sind die *Nickel-Kornvergrößerung* [9–12], die *Nickeloxidation* [13–15] und *Vergiftungen* der Anode wie Kohlenstoff- oder Schwefelvergiftung [16–18].

Die Nickel-Kornvergrößerung ist einer der dominantesten Degradationsmechanismen in der SOFC. Bei hohen Temperaturen vergrößert und sintert Nickel

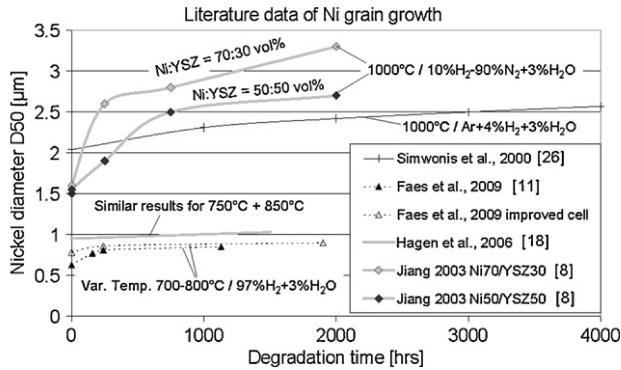


Abbildung 2.2: Der Partikeldurchmesser D_{50} von Nickel in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Literaturquellen. Die Zunahme des Partikeldurchmessers mit der Zeit ist in allen Literaturquellen trotz unterschiedlicher Betriebsbedingungen und unterschiedlicher Anodenmikrostruktur erkennbar. Übernommen aus [20].

mit der Zeit. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 2.1 zu sehen [19]. Die REM³-Aufnahmen in Abbildung 2.1a und 2.1b zeigen die Anodenmikrostruktur vor und nach der Auslagerung ($t = 4000\text{h}$ bei $T = 1000^\circ\text{C}$). Die Vergrößerung der Ni-Partikel — in Weiß dargestellt — ist deutlich erkennbar. Die zugehörige Verteilungskurve der Ni-Partikelgröße verschiebt sich bei längerer Auslagerungszeit zu größeren Ni-Partikeln (s. Abbildung 2.1c). Die Zunahme des Partikeldurchmessers mit der Zeit wird auch in vielen anderen Literaturquellen bestätigt, wie in Abbildung 2.2 zusammengetragen ist [20].

Die Kornvergrößerung führt zu einer verringerten Perkolation der elektrisch leitenden Pfade, wodurch der ohmsche Widerstand erhöht wird. Zudem können isolierte Ni-Inseln entstehen, die nicht mehr zum Ladungstransport beitragen können. Darüberhinaus führt die Nickel-Kornvergrößerung zu einer Verkürzung der aktiven Dreiphasengrenze, wodurch die elektrochemische Aktivität

³ Rasterelektronenmikroskop

gesenkt wird. Insgesamt nimmt die Performance der Anode durch die Nickel-Kornvergrößerung stark ab.

Die Degradation hängt stark von den Betriebsbedingungen — wie Temperatur und Feuchte — ab, die in der Anode vorherrschen. Typische Betriebsbedingungen sind Temperaturen von etwa 600°C bis 900°C und eine reduzierende sowie feuchte Atmosphäre. Da die typische Betriebstemperatur der SOFC bei etwa 50 % bis 65 % der Schmelztemperatur von Nickel liegt ($T_m = 1455^{\circ}\text{C}$ [21]), wird vermutet, dass Oberflächendiffusion der vorherrschende Vergrößerungsmechanismus ist [22]. Höhere Temperaturen beschleunigen die Diffusion von Nickel und somit auch die Nickel-Kornvergrößerung [23]. Ein Vergleich von Literaturdaten zeigt, dass tendenziell die Experimente in feuchter Atmosphäre [20, 24–28] eine beschleunigte Degradation und höheres Kornwachstum aufweisen als in trockener Atmosphäre [19, 20, 26]. Aus Experimenten zur Dampfreformierung mit Ni-basierten Katalysatoren ist bekannt, dass die Oberflächendiffusion von Nickel in feuchter Atmosphäre durch Bildung und Diffusion von $\text{Ni}_2\text{--OH}$ Komplexen stark erhöht wird [29, 30]. Unter hoher Feuchte könnte auch die Verdampfung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ein weiterer Mechanismus sein, der zu einer beschleunigten Vergrößerung, aber auch zu einem Verlust von Nickel in der Anode führen kann [20, 28].

2.2 Materialparameter von Nickel

Im Folgenden werden die Materialparameter von Nickel wie Oberflächen- und Korngrenzenergien sowie die Diffusionskoeffizienten von Volumen-, Oberflächen- und Korngrenzdiffusion, die in der Literatur bestimmt wurden, vorgestellt und diskutiert. Es ist interessant zu erwähnen, dass die meisten Experimente in der Zeit zwischen 1960 und 1980 durchgeführt wurden.

2.2.1 Oberflächen- und Korngrenzenergien

Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die Literaturdaten zur Oberflächenenergie von Nickel eingegangen. Dabei werden experimentelle Ergebnisse zur mittleren Oberflächenenergie vorgestellt und im Nachhinein die Anisotropie der Oberflächenenergie diskutiert, welche durch Experimente aber auch durch Simulationen bestimmt wurde. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Literaturdaten zur Korngrenzenergie von Nickel behandelt. Auch hier werden die experimentell bestimmten Werte zur mittleren Korngrenzenergie gezeigt und die Anisotropie diskutiert. Für Nickel existieren jeweils eine experimentelle und eine simulative größere Studie zu Korngrenzenergien aus jüngster Zeit, die am Ende vorgestellt werden. Insgesamt werden alle untersuchten Literaturwerte aus heutigem Stand der Wissenschaft hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit bewertet.

Oberflächenenergie

Die in der Literatur angegebenen Werte für die mittlere Oberflächenenergie γ_S und Korngrenzenergie γ_{GB} von Nickel sind in Tabelle A.1 im Anhang A.1 zusammengefasst [31–42]. Zusätzlich sind die experimentelle Methode, die Temperatur, die Umgebungsatmosphäre und die Reinheit der untersuchten Ni-Proben angegeben. Obwohl der absolute Wert der Oberflächenenergie ein fundamentaler Materialparameter ist, stellt es sich als schwierig heraus, diesen Wert genau zu bestimmen. In Abbildung 2.3 sind die Werte der Oberflächenenergie in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Oberflächenenergien weisen einen relativ hohen Fehler auf und es ist eine große Streuung zwischen den einzelnen Werten zu erkennen. Die *Zero Creep Methode* ist die hier am häufigsten verwendete Methode und erlaubt eine direkte Messung der mittleren Oberflächenenergie bei Temperaturen von etwa 10 % unterhalb der Schmelztemperatur [43]. Diese Methode liefert einen relativen Fehler von ca. 10 – 20 %. Die kompensierte Zero Creep Methode, die in der Arbeit von Digilov *et al.* [39] angewendet wurde, erlaubt einen kleineren relativen Fehler

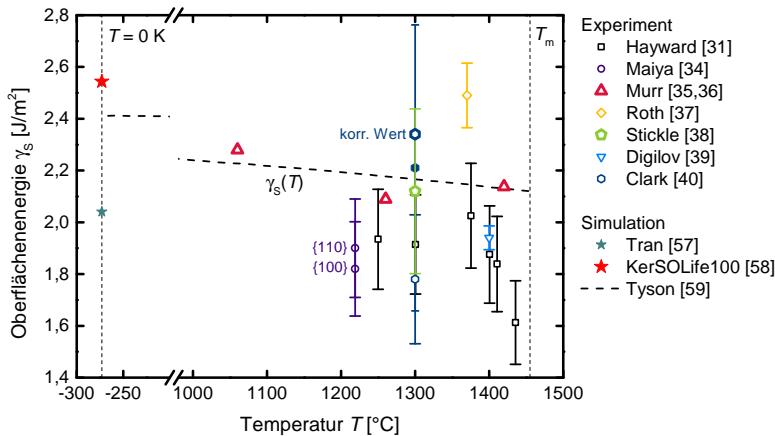


Abbildung 2.3: Mittlere Oberflächenenergie γ_s von Nickel in Abhängigkeit der Temperatur.

Leere Symbole: Inerte Atmosphäre. Volle Symbole: Reduzierende Atmosphäre. Sternchen-Symbole: Gewichteter Mittelwert aus atomistischen Simulationen. Die in dieser Arbeit als zuverlässig bewerteten Literaturdaten werden durch größere Symbole hervorgehoben. Der absolute Nullpunkt $T = 0\text{ K}$ und die Schmelztemperatur von Nickel $T_m = 1455\text{ }^\circ\text{C}$ von Nickel sind als gestrichelte, vertikale Linien eingezeichnet.

von etwa 1 – 3 % und wird in den meisten Fällen als zuverlässigste Methode genannt, um die Oberflächenenergie zu bestimmen. Der Wert von Roth *et al.* [37] ist eher überschätzt, da eine höhere Last bei der Zero Creep Methode angewendet wurde, die vom eigentlichen linearen Verhalten abweicht. Weiterhin unterschätzen die Werte von Hayward *et al.* [31], Maiya *et al.* [34], Digilov *et al.* [39] sowie Clark *et al.* (in inerter Atmosphäre) [40] tendenziell den Wert der Oberflächenenergie von reinem Nickel, da Sauerstoffadsorption nicht ausgeschlossen werden kann und diese die Oberflächenenergie stark absenken kann. In den Untersuchungen von Stickle *et al.* [38] wurde der Sauerstoffpartialdruck variiert und eine große Streuung der Oberflächenenergie festgestellt, wie in Tabelle A.1 zu sehen ist. Die Oberflächenenergie für den

niedrigsten Partialdruck scheint in guter Übereinstimmung mit den Werten von Murr *et al.* [35, 36] und dem korrigierten Wert von Clark *et al.* [40] (s. Tabelle A.1) zu sein. Die genannten Werte geben vermutlich die beste Abschätzung für die mittlere Oberflächenenergie von Nickel.

Es ist zudem bekannt, dass die Oberflächenenergie von der Reinheit der Probe abhängt. Schon leichte Verunreinigungen können die Oberflächenenergie stark beeinflussen. Eine Reinheit⁴ von mindestens 3N7 sollte gegeben sein, um diesen Effekt auszuschließen. Dies war in allen genannten Literaturquellen der Fall.

Ein Nachteil der Zero Creep Methode ist, dass die Anisotropie der Oberflächenenergie nicht bestimmt werden kann, da nur gemittelte Oberflächenenergien betrachtet werden. Die Anisotropie kann experimentell mithilfe der *ECS*⁵-*Methode*, also der Gleichgewichtsform von Metall-Partikeln, auch Wulff-Form genannt, bestimmt werden [44–46].

Die Wulff-Form wird bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes bestimmt und besteht bei fcc⁶-Metallen typischerweise aus den {111}- und {100}-Oberflächen, wobei auch die {110}-Oberfläche auftreten kann [47–51]. Im Vergleich zu anderen fcc-Metallen wurde die Wulff-Form von Nickel weniger häufig untersucht [52–55]. Es finden sich widersprüchliche Ergebnisse bezüglich der stabilsten Oberfläche und der exakten Wulff-Form von reinem Nickel. Die Wulff-Form und damit die Anisotropie der Oberflächenenergie können signifikant durch Adsorption verändert werden, weshalb eine sorgfältige Kontrolle der experimentellen Bedingungen und eine chemische Analyse der Oberfläche essentiell für die Charakterisierung der Nickel-Partikel sind.

In der Arbeit von Sundquist wurde die Wulff-Form bei $T = 1000^\circ\text{C}$ im Vakuum und trockenem H_2 untersucht [52]. In beiden Atmosphären fanden sich

⁴ Die Reinheit von Metallen wird durch die Anzahl der „9“ dargestellt, z.B. entspricht 3N7 einer Reinheit von 99,97 %.

⁵ Equilibrium Crystal Shape

⁶ Face centered cubic

{111}- und {100}-Facetten. Die Partikel im Vakuum waren nahezu komplett facettiert, während die Partikel in H₂ neben den Facetten auch runde Flächen aufwiesen. Dies wurde auf die unterschiedliche Adsorption zurückgeführt, wobei jedoch keine Oberflächenanalyse durchgeführt wurde.

Mykura untersuchte statt der Wulff-Form die Furchenprofile von Zwillingskorngrenzen in Nickel [32] und fand bei $T = 1000^\circ\text{C}$ als niederenergetischste Oberfläche die {100}-Oberfläche gefolgt von der {111}. Die maximale Anisotropie betrug $8,5 \pm 2\%$. Es wurde keine Angabe über die Reinheit des Nickel noch über den Sauerstoffpartialdruck gemacht, jedoch wurde die Vermutung aufgestellt, dass unbekannte Verunreinigungen an der {100}-Oberfläche adsorbierten und somit deren Energie unter die Oberflächenenergie der {111}-Oberfläche absenkten.

In der Arbeit von Barsotti *et al.* wurde die Wulff-Form von Ni-Feldemissionsspitzen bei $T = 1027^\circ\text{C}$ untersucht [53], wobei nur Spitzen genutzt wurden, die eine saubere Oberfläche aufwiesen. Es tauchten sowohl Facetten mit niedrigen Miller'schen Indizes als auch runde Oberflächen auf. Die {111}-Oberfläche wies die niedrigste Energie auf, gefolgt von der {100}-Oberfläche. Die maximale Anisotropie betrug 3 %. Durch die Auswahl von Feldemissionsspitzen könnte es jedoch sein, dass die Anfangsgeometrie die resultierende Form beeinflusst hat und die Gleichgewichtsform nicht erreicht wurde.

Hong *et al.* untersuchten die ECS von reinem Nickel bei $T = 1200^\circ\text{C}$ im Vakuum [54]. Eine komplett Facettierung aus folgenden Oberflächen wurde angegeben: {111}, {100}, {110} und {210}. In vielen Fällen tauchte auch {320} auf. Im Widerspruch zu allen anderen Literaturquellen wurde hier die {210}-Oberfläche als niederenergetischste und stabilste Oberfläche angegeben. Die maximale Anisotropie betrug 11 %. Da jedoch keine Analyse der Oberfläche durchgeführt wurde, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob reines Nickel untersucht wurde. Am wahrscheinlichsten ist es, dass Adsorption die Wulff-Form verändert hat. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass eine kohlenstoffhaltige Atmosphäre die Anisotropie der Oberflächenergie auf eine maximale Anisotropie von 4 % absenkte und die Wulff-Form neben den

Facetten nun auch runde Oberflächen aufwies.

Die zuverlässigste Wulff-Form liefern die Untersuchungen von Meltzman *et al.* [55], die bei $T = 1350^\circ\text{C}$ in Argonatmosphäre mit einer anschließenden detaillierten chemischen Analyse der Oberfläche durchgeführt wurden. Es wurde gezeigt, dass die Wulff-Form von reinem Nickel komplett facettiert ist und eine maximale Anisotropie von 8 % aufweist. Neben $\{111\}$ -, $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Oberflächen traten auch $\{135\}$ - und $\{138\}$ -Oberflächen auf. Die niedrigsten Energien wiesen die $\{111\}$ - sowie die $\{100\}$ -Oberflächen auf. Es wurde auch der Einfluss von einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck sowie der Einfluss von Eisen-Verunreinigungen untersucht. Die Wulff-Form war in beiden Fällen nicht mehr komplett facettiert, sondern wies auch runde Oberflächen auf und die maximale Anisotropie wurde auf 6 % bzw. 5 % gesenkt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Oberflächenenergie stark durch Adsorption verändert werden kann und die experimentelle Bestimmung der Wulff-Form von reinem Nickel sich als schwierig erweist. Die hier aufgeführten Experimente geben einen Anhaltspunkt für die Oberflächen mit niedrigen Miller'schen Indizes. Reines Nickel neigt zu starker Facettierung, während Verunreinigungen die Anisotropie der Oberflächenenergie absenken.

Komplementär zum Experiment kann die Anisotropie der Oberflächenenergie mithilfe von atomistischen Simulationen bestimmt werden. Die Werte werden in der Regel für $T = 0\text{K}$ berechnet. In der Arbeit von Vitos *et al.* wurde erstmals eine breite Datenbank für Oberflächenenergien vieler Metalle aufgestellt, jedoch nur für die Oberflächen bis zum Miller'schen Index 1 [56]. Neuere Berechnungen von Tran *et al.* umfassen eine noch größere Datenbank für Oberflächen bis zum Miller'schen Index 3 und geben zudem noch den Flächenanteil der einzelnen Oberflächen an der Wulff-Form an [57]. Die Werte für Nickel finden sich in Tabelle A.2 im Anhang A.1 wieder. Innerhalb des Projektes KerSOLife100 wurden ab-initio Simulationen für Ni-Oberflächen bis zum Miller'schen Index 3 von Kappeler *et al.* durchgeführt [58]. Diese Werte finden

sich ebenfalls in Tabelle A.2 wieder. Die Unterschiede zwischen den Literaturquellen sind darauf zurückzuführen, dass unterschiedliche Austauschkorrelationsfunktionale verwendet wurden. Es lässt sich jedoch erkennen, dass die $\{111\}$ -Oberfläche die niedrigste Energie aufweist. Diese Oberfläche hat dementsprechend den größten Anteil an der Wulff-Form, gefolgt von der $\{100\}$ -Oberfläche. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus der experimentell bestimmten Wulff-Form von Nickel durch Meltzmann *et al.* [55].

Um die Simulationsergebnisse mit den experimentell bestimmten Daten zur mittleren Oberflächenenergie vergleichen zu können, wird der gewichtete Mittelwert genutzt. Diese Werte sind in Abbildung 2.3 bei $T = 0\text{K}$ eingezeichnet. Das Verhalten der Oberflächenenergie in Abhängigkeit der Temperatur kann mithilfe der Oberflächenentropie abgeschätzt werden [59]. Die Oberflächenenergie nimmt mit steigender Temperatur ab und der Unterschied zwischen den Werten bei $T = 0\text{K}$ und der Schmelztemperatur T_m beträgt etwa 10%. Um die mittlere Oberflächenenergie von festem Nickel bei T_m abzuschätzen, wird eine Zunahme von 20 % des Wertes der Oberflächenenergie von flüssigem Nickel $\gamma_L(T_m) = 1,77\text{J/m}^2$ [60, 61] durch die Erstarrung angenommen [62]. Der Wert $\gamma_S(T_m) = 2,12\text{J/m}^2$ wird als Ausgangspunkt für die Abschätzung des Temperaturverhaltens der Oberflächenenergie genommen [59], welche als gestrichelte Linie $\gamma_S(T)$ in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den als zuverlässig angesehenen Werten von Murr *et al.* [35, 36], Stickle *et al.* [38] und dem korrigierten Wert von Clark *et al.* [40]. Ein Vergleich mit den Simulationsergebnissen zeigt, dass der gewichtete Mittelwert der Oberflächenenergie von Tran *et al.* [57] tendenziell zu niedrig ist. Der Wert aus KerSOLife100 [58] gibt eine zuverlässiger Abschätzung für $T = 0\text{K}$ an, da die Oberflächenenergie mit steigender Temperatur abnimmt.

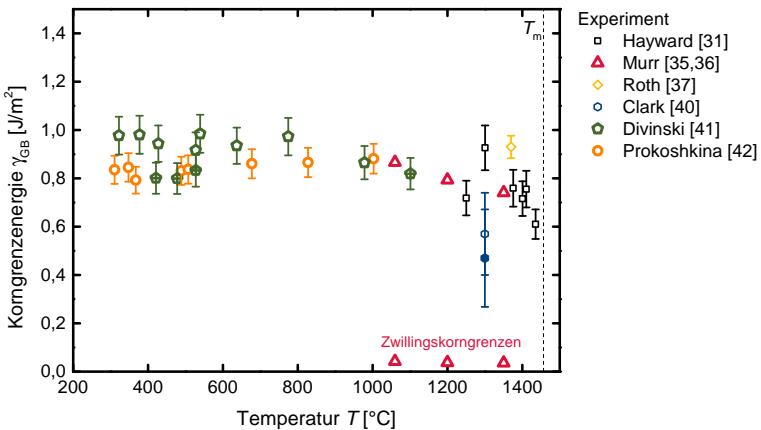


Abbildung 2.4: Mittlere Korngrenzenergie γ_{GB} von Nickel in Abhängigkeit der Temperatur.
Leere Symbole: Inerte Atmosphäre. Volle Symbole: Reduzierende Atmosphäre.
Symbole mit einem Kreuz: Unreines Nickel (Reinheit 99,6%). Die Reinheit
der anderen Ni-Proben liegt bei > 99,9%. Die in dieser Arbeit als zuverlässig
bewerteten Literaturdaten werden durch größere Symbole hervorgehoben. Die
Schmelztemperatur von Nickel $T_m = 1455^\circ\text{C}$ ist als gestrichelte, vertikale Linie
eingezzeichnet.

Korngrenzenergie

In Tabelle A.1 (s. Anhang A.1) finden sich zusätzlich zur mittleren Oberflächenenergie γ_S auch die Werte für die mittlere Korngrenzenergie γ_{GB} aus der Literatur. In Abbildung 2.4 sind diese Daten in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Zero Creep Methode in Kombination mit der Vermessung des Dihedralwinkels an Korngrenzfurchen — die Methode des *Thermal Grooving* wird in Kapitel 2.3 näher erläutert — erlaubt es, die Oberflächenenergie γ_S sowie das Verhältnis γ_{GB}/γ_S zu ermitteln, womit die mittlere Korngrenzenergie berechnet werden kann. Da die Korngrenzenergie aus der Oberflächenenergie folgt, gelten die gleichen Überlegungen zur Sauerstoffadsorption wie für

die mittlere Oberflächenenergie am Anfang des Kapitels, womit die Werte von Hayward *et al.* [31] sowie Clark *et al.* (in inerter Atmosphäre) [40] nicht ausreichend zuverlässig sind. Der Wert von Roth *et al.* [37] ist tendenziell durch eine zu hohe Last im Experiment verfälscht worden. Die mittlere Korngrenzenergie in reduzierender Atmosphäre (von Clark *et al.* [40]) ist insgesamt geringer als in inerter Atmosphäre, wobei betont werden muss, dass keine weiteren Vergleichswerte in der Literatur zu finden sind. In der Arbeit wurde dies darauf zurückgeführt, dass in Nickel gelöster Wasserstoff die Korngrenzenergie absenkte [40].

In den meisten älteren Literaturquellen wird die Anisotropie der Korngrenzenergie noch nicht berücksichtigt. Murr *et al.* [35] unterschieden in ihrem Experiment zwischen Großwinkel- und Zwillingskorngrenzen. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Korngrenzenergie zu erkennen. In den Experimenten von Divinski *et al.* [41] sowie von Prokoshkina *et al.* [42] wurden explizit Großwinkelkorngrenzen untersucht und deren mittlere Korngrenzenergie aus Diffusionsmessungen berechnet. Damit war es auch möglich, einen tieferen Temperaturbereich zwischen 300°C und 1100°C abzudecken. Die Werte aus den drei genannten Literaturquellen sind in guter Übereinstimmung und geben vermutlich die beste Abschätzung für die mittlere Korngrenzenergie von Großwinkelkorngrenzen an. Der Wert für die Zwillingskorngrenze kann ebenfalls als zuverlässig angesehen werden.

Im Allgemeinen zeigen Studien, dass die Korngrenzenergie im Vergleich zur Oberflächenenergie deutlich stärker variiert — in Abhängigkeit der jeweiligen Orientierung — und sich für kleine Misorientierungen dem Wert von Null annähert. Die Energie von Kleinwinkelkorngrenzen⁷ hängt von der Misorientierung der benachbarten Körner ab und kann durch das *Read-Shockley Modell* beschrieben werden [63]. Zudem gibt es spezielle Korngrenzen wie z.B. die

⁷ Kleinwinkelkorngrenzen weisen eine Misorientierung $< 15^\circ$ auf.

kohärente Zwillingskorngrenze⁸ in fcc-Metallen, die sehr niederenergetisch ist und häufig auftritt. In den Arbeiten von Randle *et al.* wurden unterschiedliche Korngrenzen in Nickel intensiv untersucht und es konnte gezeigt werden, dass $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Korngrenzen häufig auftreten und diese zusammen mit Kleinwinkelkorngrenzen im Allgemeinen niedrigere Energien als Großwinkelkorngrenzen aufweisen [64–67]. Dies wird auch in den Arbeiten von Rohrer *et al.* zu Nickel bestätigt [68, 69]. Somit ist der Wert einer mittleren Korngrenzenergie wie in Abbildung 2.4 und Tabelle A.1 nur dann sinnvoll, wenn eine Unterscheidung von verschiedenen Korngrenztypen getroffen wird.

Neuere Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Anisotropie der Kornorientierungen und -energien in Mikrostrukturen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Häufigkeit von Korngrenzebenen in einem Polykristall umgekehrt proportional zu deren Energie ist — es herrscht eine inverse Korrelation zwischen der GBPD⁹ und der GBED¹⁰. Das bedeutet, dass Korngrenzen, die häufig auftreten, energetisch günstiger sind [68, 70–73]. Die Anisotropie der GBPD ist unabhängig von der Korngröße [74]. Das *CSL¹¹ Modell* [75–77] eignet sich nicht, um Korngrenzenergien vorherzusagen, da nur die Misorientierung zwischen zwei Körnern betrachtet wird, nicht aber die Korngrenzebene [78–81]. Nur in einigen Ausnahmefällen sind Korngrenzen mit hoher Koinzidenz niederenergetisch und treten häufig auf, wie die $\Sigma 3$ -Korngrenze in fcc-Metallen. Dagegen korreliert das Auftreten von Oberflächen, die niedrige Miller'sche Indizes und eine niedrige Energie aufweisen, mit Grenzflächen, die ebenfalls niederenergetisch sind und häufig auftreten [71, 78, 82–85]. Das bedeutet, dass Korngrenzen, die aus energetisch günstigen Oberflächen zusammengesetzt sind, auch eine niedrige Energie besitzen.

⁸ Die kohärente Zwillingskorngrenze zählt zu den $\Sigma 3$ -Korngrenzen.

⁹ Grain Boundary Plane Distribution

¹⁰ Grain Boundary Energy Distribution

¹¹ Coincidence Site Lattice, Koinzidenzgitter

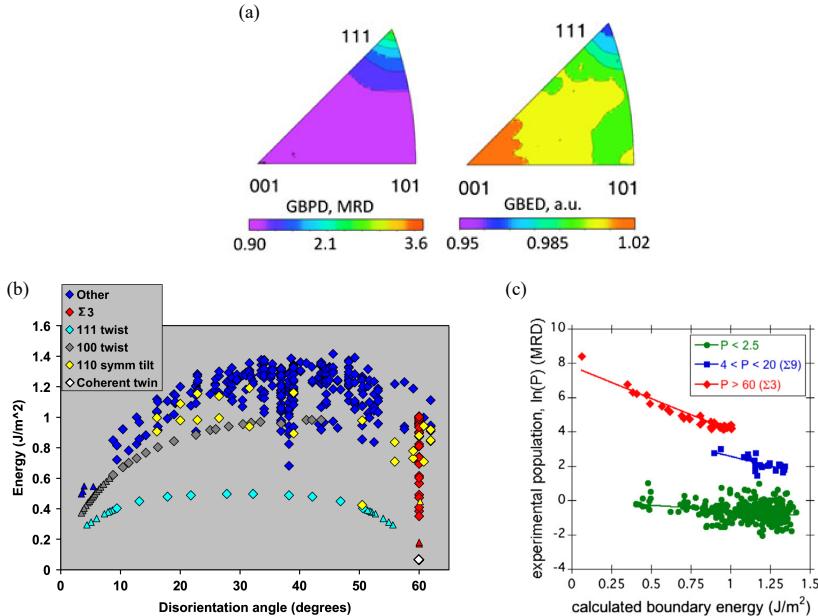


Abbildung 2.5: (a) Experimentell bestimmte GBPD und GBED von polykristallinem Nickel [68].

Es herrscht eine inverse Korrelation zwischen GBPD und GBED. Korngrenzen, die {111}-Ebenen enthalten, treten in Ni häufiger auf und sind energetisch günstiger als andere Korngrenzen. (b) Aus atomistischen Simulationen berechnete Korngrenzenergien für Nickel als Funktion des Misorientierungswinkels zwischen zwei Körnern [86]. (c) Korrelation zwischen der Häufigkeit von auftretenden Korngrenzen in einem Ni-Polykristall aus (a) und den berechneten Korngrenzenergien aus (b), übernommen aus [69]. $\Sigma 3$ -Korngrenzen zeigen eine starke Korrelation zwischen Experiment und Simulation.

Es gibt zwei größere Datensätze zu Nickel-Korngrenzenergien, einen experimentellen und einen simulativen. In der Arbeitsgruppe von Rohrer *et al.* wurden in Summe 17894 Korngrenzen in polykristallinem Nickel mithilfe von 3D-EBSD¹² charakterisiert und die Verteilung der Korngrenzebenen (GBPD) und

¹² Elektronenrückstreubeugung

der relativen Korngrenzenergie (GBED) bestimmt (s. Abbildung 2.5a) [68]. Korngrenzen, die $\{111\}$ -Ebenen enthalten, treten häufiger auf und sind energetisch günstiger als andere Korngrenzen. Zudem wurde ein hoher Anteil an $\Sigma 3$ -Korngrenzen beobachtet. Neben der kohärenten Zwillingskorngrenze weisen auch $\Sigma 9$ -Kipp-Korngrenzen relativ niedrige Energien auf. In der Arbeitsgruppe von Holm *et al.* wurden atomistische Simulationen für 388 unterschiedliche Korngrenzorientierungen durchgeführt ($T = 0\text{K}$) [86]. Die berechneten Korngrenzenergien variieren zwischen $0 < \gamma_{\text{GB}} < 1,5\text{J/m}^2$ (s. Abbildung 2.5b). In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen weisen Grenzflächen, die $\{111\}$ -Ebenen enthalten, auch in den Simulationen niedrigere Energien auf (hellblaue Datenpunkte). Die kohärente Zwillingskorngrenze weist die niedrigste Energie von etwa $0,06\text{J/m}^2$ auf, was gut zu dem experimentell bestimmten Wert von $0,043\text{J/m}^2$ von Murr *et al.* [35] passt. Die Energien der inkohärenten $\Sigma 3$ -Korngrenzen weisen höhere Energien auf und variieren stark. Dies bestätigt, dass die Misorientierung alleine nicht ausreichend ist, um die Korngrenzenergie zu bestimmen, sondern dass die Korngrenzebene eine entscheidende Rolle spielt. Wie zu erwarten, lässt sich das Energieverhalten der Kleinwinkelkorngrenzen mit dem Read-Shockley Modell beschreiben. In einer weiteren Veröffentlichung wurden die beiden Datensätze zu Nickel-Korngrenzenergien miteinander verglichen und es konnte gezeigt werden, dass der experimentelle und der simulative Ansatz sich komplementär ergänzen [69]. Die Korrelation zwischen experimenteller Häufigkeit von auftretenden Korngrenzen und berechneter Korngrenzenergie aus Simulationen ist in Abbildung 2.5c eingezeichnet. $\Sigma 3$ -Korngrenzen, die sehr häufig im Ni-Polykristall auftreten, zeigen eine starke Korrelation zwischen Experiment und Simulation, während Korngrenzen, die nicht häufig vertreten sind, aufgrund von experimenteller Unsicherheit nur schwach korreliert sind. Da die in Simulationen berechneten Korngrenzenergien nicht von der beobachteten Häufigkeit abhängen, sind diese Werte bei Korngrenzen, die weniger häufig auftreten, zuverlässiger als experimentelle Werte.

2.2.2 Diffusionskoeffizienten

In diesem Kapitel werden die Literaturdaten zur Volumendiffusion, Oberflächendiffusion und Korngrenzdiffusion von Nickel diskutiert. Es handelt sich fast ausschließlich um experimentelle Daten. Den Diffusionskoeffizienten mithilfe von atomistischen Simulationen (bei $T \neq 0\text{K}$) zu bestimmen ist nicht trivial und sehr rechenintensiv, weshalb dies bis jetzt in der Literatur für Nickel nicht zu finden ist. Es ist zu beachten, dass in den folgenden Diagrammen zur Diffusion die Fehlerbalken zugunsten der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet wurden. Die Fehler zu den Literaturdaten sind den Tabellen zu entnehmen. Die Skalierung der x -Achse wurde in den Diagrammen zur besseren Vergleichbarkeit identisch gewählt.

Volumendiffusion

In Abbildung 2.6 ist der Volumendiffusionskoeffizient D_V als Funktion der inversen Temperatur dargestellt [87–106]. Die verschiedenen Datensätze weisen eine gute Übereinstimmung auf. Die Volumendiffusion wurde in der Literatur schon häufig untersucht und kann mit hoher Genauigkeit mittels radioaktiven Isotopen bestimmt werden. Generell weisen Adsorptionsmessungen der Restaktivität an der Oberfläche einen höheren experimentellen Fehler auf als Messungen, in denen die Aktivität durch schichtweises Abtragen der Oberfläche gemessen wird. Messungen an Einkristallen liefern nochmals einen genaueren Wert als an Polykristallen [107].

In der Arbeit von Campbell *et al.* wurden die gefundenen experimentellen Daten zur Volumendiffusion mithilfe des gewichteten arithmetischen Mittels evaluiert und folgende Funktion als beste Abschätzung für eine statistische Darstellung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten angegeben [108]:

$$D_V(T) = 1,1 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{279,35 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s.} \quad (2.1)$$

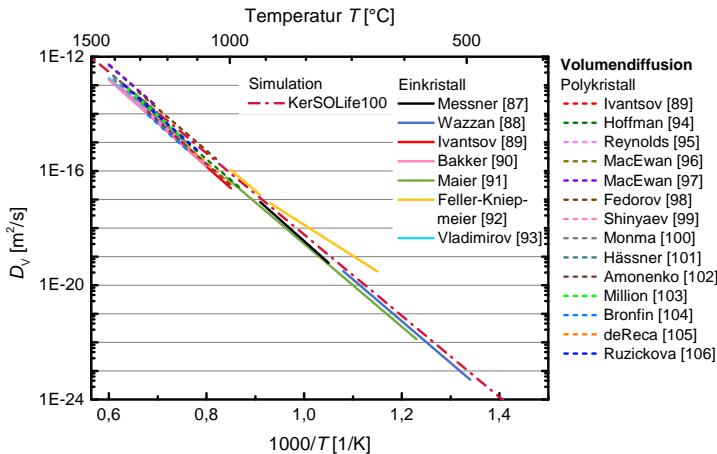


Abbildung 2.6: Volumendiffusionskoeffizient D_v von Nickel als Funktion der inversen Temperatur. Durchgezogene Linien: Ni-Einkristall. Gestrichelte Linien: Ni-Polykristall. Die Unterscheidung der vielen Datensätze mit bloßem Auge ist schwierig, dies unterstreicht jedoch die hohe Übereinstimmung der Daten.

Hierbei stellt R die Gaskonstante dar.

Die ab-initio Simulationen zur Volumendiffusion, die im Rahmen des Projektes KerSOLife100 von A. Marusczyk durchgeführt wurden, sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Oberflächendiffusion

Die Oberflächendiffusion ist im Vergleich zur Volumendiffusion schwieriger zu messen und wurde deshalb in der Literatur weniger häufig untersucht. In Abbildung 2.7 ist der Oberflächendiffusionskoeffizient¹³ $D_S = \delta D_S^*$ als Funktion der inversen Temperatur dargestellt [34, 109–111]. In Tabelle A.3 im

¹³ Der Oberflächendiffusionskoeffizient D_S wird in der Einheit $\frac{m^3}{s}$ angegeben, da in der Phasenfeld-Simulation in dieser Einheit gerechnet wird. Die Oberflächenbreite wird wie die Korgrenzbreite mit $\delta = 0,5 \text{ nm}$ gesetzt.

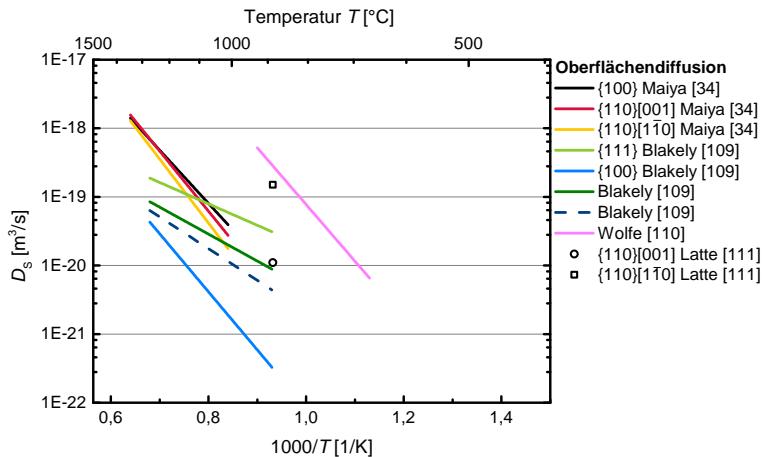


Abbildung 2.7: Oberflächendiffusionskoeffizient D_S von Nickel als Funktion der inversen Temperatur. $\{hkl\}$ bezeichnet die Ebene, auf der die Oberflächendiffusion gemessen wurde, $[uvw]$ gibt die Richtung an, in der die Diffusion gemessen wurde. Durchgezogene Linien: Ni-Reinheit $\geq 99,9\%$. Gestrichelte Linien: Weniger reines Ni.

Anhang A.1 sind die Daten zusammengefasst. Grundsätzlich zeigt sich, dass deutliche Abweichungen zwischen den Literaturwerten bestehen. Wie bei der Oberflächenenergie (vgl. Kapitel 2.2.1) spielt auch bei der Oberflächendiffusion die umgebende Atmosphäre eine wichtige Rolle und die Diffusion kann durch Adsorption stark beeinflusst werden. Die Experimente wurden durchgehend im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre durchgeführt, womit Adsorption nicht ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich zu der großen Streuung zwischen unterschiedlichen Literaturwerten ist zu beachten, dass innerhalb von einem Experiment der Messfehler relativ hoch ist (s. Tabelle A.3). Würde man diesen Fehler im Diagramm darstellen, würde jede Funktion des Diffusionskoeffizienten eine Abweichung von ein bis zwei Größenordnungen aufweisen.

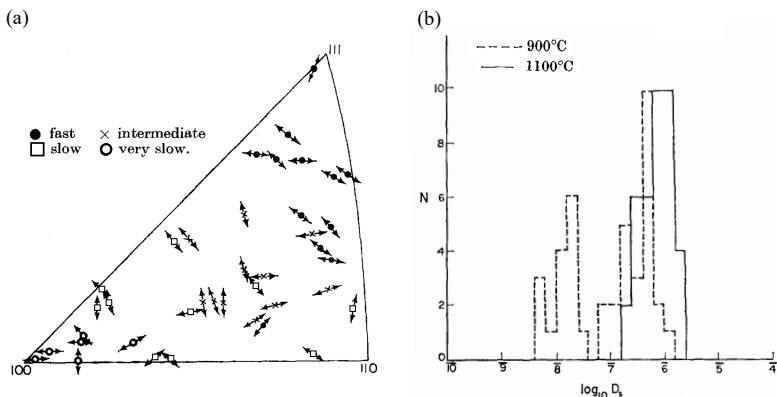


Abbildung 2.8: (a) Anisotropie der Oberflächendiffusion bei $T = 1000^\circ\text{C}$ dargestellt im Standarddreieck. Der Diffusionskoeffizient ist — relativ gesehen — in der Nähe von $\{111\}$ -Ebenen hoch, von $\{110\}$ -Ebenen niedrig und von $\{100\}$ -Ebenen sehr niedrig. (b) Histogramm der gemessenen Diffusionskoeffizienten bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Der Grad der Anisotropie nimmt mit steigender Temperatur ab: Das Verhältnis von größtem zu kleinstem gemessen Diffusionskoeffizienten beträgt 250 bei $T = 900^\circ\text{C}$ und 12 bei $T = 1100^\circ\text{C}$. Übernommen aus [109].

Die Anisotropie der Oberflächendiffusion an einem Nickel-Blech wurde von Blakely *et al.* untersucht [109]. In Abbildung 2.8a sind die Ergebnisse bei $T = 1000^\circ\text{C}$ im Standarddreieck aufgetragen. Der Diffusionskoeffizient ist — relativ gesehen — in der Nähe von $\{111\}$ -Ebenen hoch, von $\{110\}$ -Ebenen niedrig und von $\{100\}$ -Ebenen sehr niedrig. Mit steigender Temperatur nimmt der Grad der Anisotropie ab, was im Histogramm in Abbildung 2.8b zu sehen ist. Bei $T = 900^\circ\text{C}$ beträgt das Verhältnis von größtem zu kleinstem gemessen Diffusionskoeffizienten 250, während bei $T = 1100^\circ\text{C}$ das Verhältnis 12 beträgt. Weiterhin wurde untersucht, wie sich der mittlere Diffusionskoeffizient in reinem und weniger reinem Nickel verhält und es konnte gezeigt werden, dass reines Nickel generell einen höheren Oberflächendiffusionskoeffizienten als verunreinigtes Nickel aufweist (s. Abbildung 2.7).

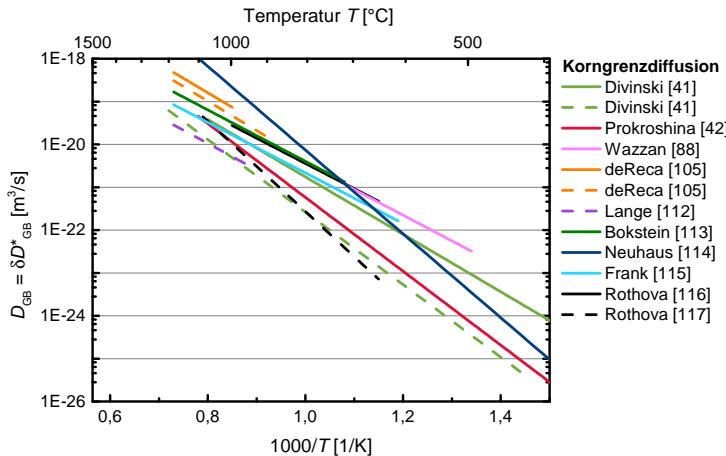


Abbildung 2.9: Korngrenzdiffusionskoeffizient $D_{\text{GB}} = \delta D_{\text{GB}}^*$ von Nickel als Funktion der inversen Temperatur, wobei die Korngrenzbreite $\delta = 0,5 \text{ nm}$ ist. Durchgezogene Linien: Ni-Reinheit $\geq 99,9\%$. Gestrichelte Linien: Weniger reines Ni.

Korngrenzdiffusion

In Abbildung 2.9 ist der Korngrenzdiffusionskoeffizient $D_{\text{GB}} = \delta D_{\text{GB}}^*$ von Nickel als Funktion der inversen Temperatur dargestellt [41, 42, 88, 105, 112–117]. Die Werte sind in Tabelle A.4 im Anhang A.1 zusammengetragen. Die allgemein akzeptierte Korngrenzbreite von $\delta = 0,5 \text{ nm}$ konnte auch in Experimenten bestätigt werden [41, 42]. Die Streuung der Korngrenzdiffusion kann zum Teil auf die Reinheit des gewählten Materials zurückgeführt werden. Generell konnte festgestellt werden, dass je höher die Reinheit des Materials ist, desto höher ist auch der Korngrenzdiffusionskoeffizient und desto niedriger ist die effektive Aktivierungsenergie Q_{GB} für Korngrenzdiffusion [42]. Zudem sollte beachtet werden, dass in den Experimenten ein mittlerer Diffusionskoeffizient über unterschiedliche Korngrenzorientierungen bestimmt wurde und nicht explizit die Anisotropie der Korngrenzdiffusion berücksichtigt wurde. Dies könnte wesentlich zur Streuung der Werte in Abbildung 2.9 beitragen.

Wie bei der Oberflächendiffusion ist auch bei der Korngrenzdiffusion der Fehler innerhalb eines Experimentes relativ hoch (s. Tabelle A.4), was bedeutet, dass der Diffusionskoeffizient nur mit einer Abweichung von ein bis zwei Größenordnungen angegeben werden kann.

2.3 Thermal Grooving

Das *Thermal Grooving* (Thermisches Furchen) bezeichnet die Entstehung von Korngrenzfurchen an der Oberfläche einer Probe bei hohen Temperaturen. Die Korngrenzfurchen bilden sich aus, da sich am Tripelpunkt lokal ein mechanisches Gleichgewicht der Grenzflächenkräfte einstellt (s. Abbildung 2.10). Diffusionsvorgänge können mithilfe des Thermal Grooving untersucht und Materialparameter wie Diffusionskoeffizient sowie das relative Energieverhältnis aus Korngrenz- und Oberflächenenergie bestimmt werden. Die Ausgangslage für Thermal Grooving Experimente bilden in der Regel Proben mit einer polierten Oberfläche.

Mullins analysierte und modellierte das Thermal Grooving unter der Annahme isotroper Materialparameter, einer senkrechten Korngrenze und kleinen Steigungen der Profile in der Furchenmitte [6, 7]. Robertson erweiterte das Modell unter Berücksichtigung aller möglichen Furchenwinkel [118]. Die Furchenprofile wachsen selbstähnlich. Aus der Profilform und dem Zeitverhalten, wie sich die Korngrenzfurche mit der Zeit t entwickelt, kann der dominante Diffusionsmechanismus und der dazugehörige Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Die Furchenbreite w und -tiefe d entwickeln sich mit einer Abhängigkeit von $t^{1/4}$ bei Oberflächendiffusion, von $t^{1/3}$ bei Volumendiffusion und von $t^{1/2}$ bei Verdampfung-Kondensation. Das normierte Furchenprofil zum jeweiligen Mechanismus ist im Diagramm in Abbildung 2.11 eingezeichnet. Die Furchenprofile weisen unterschiedliche geometrische Eigenschaften auf. Bei Furchen, die durch Verdampfung-Kondensation entstehen, wird die Masse nicht erhalten

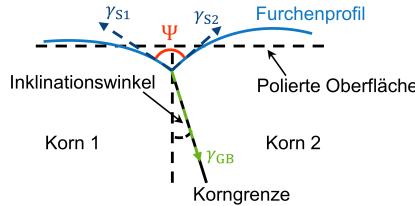


Abbildung 2.10: Schematische Zeichnung einer Korngrenzfurche. Am Tripelpunkt in der Furchenmitte hat sich lokal ein mechanisches Gleichgewicht der Grenzflächenkräfte eingestellt. γ_S und γ_S bezeichnen die Oberflächenenergien, γ_{GB} die Korngrenzenergie und Ψ den Dihedralwinkel.

und es entwickeln sich keine Maxima auf beiden Seiten der Furchenmitte. Bei Volumen- und Oberflächendiffusion dagegen wird die Masse erhalten. Die Furchenprofile durch Volumendiffusion weisen zu beiden Seiten der Furchenmitte jeweils ein Maximum auf, während die Profile durch Oberflächendiffusion jeweils ein Maximum und ein Minimum aufweisen.

Im mechanischen Gleichgewicht der Grenzflächenkräfte am Tripelpunkt und unter Annahme einiger Vereinfachungen kann aus der Vermessung des Dihedralwinkels Ψ in der Furchenmitte die relative Korngrenzenergie γ_{GB}/γ_S berechnet werden [45, 119]:

$$\frac{\gamma_{GB}}{\gamma_S} = 2 \cos \left(\frac{\Psi}{2} \right). \quad (2.2)$$

Folgende Vereinfachungen sind in der Gleichung enthalten: (1) Die Oberflächenenergie γ_S ist auf beiden Seiten der Furchenmitte gleich. (2) Die Korngrenze steht senkrecht zur Oberfläche. (3) Es wirken keine Drehmomente auf die Grenzflächen.

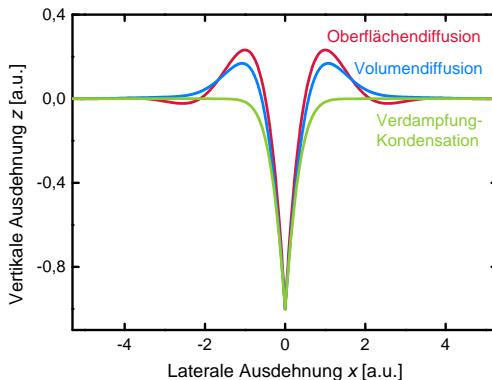


Abbildung 2.11: Normiertes Furchenprofil einer senkrechten Korngrenze jeweils unter der Annahme von isotroper Oberflächendiffusion, Volumendiffusion und Verdampfung-Kondensation [6, 7, 118].

Diese Annahmen stimmen in der Regel nicht und somit ist die Messung einer einzelnen Furche nicht ausreichend aussagekräftig. Um die Anisotropie möglichst vollständig zu charakterisieren, müssen genügend Furchen vermessen werden.

Bis jetzt wurden in der Literatur hauptsächlich keramische Polykristall-Proben mithilfe des Thermal Grooving untersucht [120–133]. Diese besitzen den Vorteil, dass sie im Vergleich zu metallischen Proben einfacher zu polieren sind. Thermal Grooving Experimente an metallischen Proben [134–139] oder Bikristallen [140–144] sind in der Literatur kaum zu finden. Durch die Entwicklung neuerer Messmethoden konnte die Messgenauigkeit der Furchenprofile

im Laufe der Zeit deutlich erhöht werden. Die ersten Thermal Grooving Proben wurden mittels optischer Interferometrie [120–127, 134] vermessen. Später wurden vereinzelt die MRL¹⁴ Technik [124, 145], das FIB-REM¹⁵ [133] oder TEM¹⁶ [146] eingesetzt. Heutzutage wird vor allem das AFM¹⁷ genutzt [119, 128–132, 135, 137–141, 143], da es die höchste Höhenauflösung bietet.

2.4 Zielsetzung der Arbeit

Die Nickel-Kornvergrößerung ist einer der dominantesten Degradationsmechanismen in der SOFC. Um diesen Mechanismus in Phasenfeld-Simulationen quantitativ korrekt zu modellieren und Langzeitvorhersagen zur Anodendegradation geben zu können, sind zuverlässige Materialparameter unter realitätsnahen Betriebsbedingungen nötig. Dabei sind besonders die relativen Korngrenzenergien sowie die Diffusionskoeffizienten von Interesse. Typische Betriebsbedingungen einer Anode sind im Temperaturbereich von etwa 600 °C bis 900 °C unter einer reduzierenden und feuchten Atmosphäre zu finden.

Die Literaturwerte für die Oberflächenenergie von Nickel geben einen ersten Anhaltspunkt für die Größenordnung der Werte. Jedoch unterscheiden sich der Temperaturbereich und die Umgebungsatmosphäre stark von den Bedingungen in der SOFC-Anode. Zusätzlich kommen noch große Unsicherheiten durch die Messmethodik und Sauerstoffadsorption hinzu. Zu den Korngrenzenergien und deren Anisotropie existieren in der Literatur umfangreichere Studien, womit es zuverlässigere Daten für Nickel-Korngrenzenergien gibt.

¹⁴ Metal Reference Line

¹⁵ Rasterelektronenmikroskop mit fokussiertem Ionenstrahl

¹⁶ Transmissionselektronenmikroskop

¹⁷ Rasterkraftmikroskop

Im Vergleich zu den Literaturdaten der Energien decken die Literaturwerte zu Diffusionsmessungen einen großen Temperaturbereich ab. Die Volumendiffusion ist der einzige Diffusionsmechanismus, der gut verstanden ist und dessen Diffusionskoeffizient mit hoher Genauigkeit angegeben werden kann. Die Literaturwerte für Oberflächen- und Korngrenzdiffusion streuen stark und Faktoren wie die Anisotropie, die umgebende Atmosphäre und die Reinheit vom Material beeinflussen den Wert des gemessenen Diffusionskoeffizienten stark. Zusätzlich zur Streuung der Daten, die zwischen unterschiedlichen Literaturquellen existiert, kommt noch die große Messunsicherheit innerhalb eines Experimentes hinzu, die bis zu zwei Größenordnungen beträgt. Somit fehlt den Literaturwerten zur Oberflächen- und Korngrenzdiffusion die nötige Genauigkeit für zuverlässige Phasenfeld-Simulationen.

Darüberhinaus wurde der Einfluss der Feuchte auf die Materialparameter noch in keiner Studie untersucht.

Zur Bestimmung der relevanten Materialparameter wird in der vorliegenden Arbeit das Thermal Grooving ausgewählt. Der Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit sowohl die relativen Korngrenzenergien als auch die Diffusion von Nickel untersuchen zu können. Das Thermal Grooving erlaubt zudem die Einstellung realitätsnaher Betriebsbedingungen im Experiment und die Untersuchung des Einflusses der Feuchte. Um die nötige Genauigkeit der Materialparameter sicherzustellen, werden die Probenpräparation als auch die Messmethodik in dieser Arbeit optimiert. Neben der Bestimmung der Materialparameter ist ein weiterer Vorteil des Thermal Grooving die Möglichkeit den dominanten Diffusionsmechanismus unter betriebsnahen Bedingungen bestimmen zu können. Ist der dominante Mechanismus bekannt, vereinfacht das die Phasenfeld-Simulationen, da nicht alle Diffusionsmechanismen gleichzeitig simuliert werden müssen und die Zahl der zu bestimmenden Materialparameter im Experiment sich verringert.

Zusammenfassend ist das Ziel dieser Arbeit, den dominanten Diffusionsmechanismus von Nickel und die relevanten Materialparameter für Phasenfeld-Simulationen — die relativen Korngrenzenergien und Diffusionskoeffizienten — unter realitätsnahen Bedingungen einer SOFC-Anode so exakt wie möglich zu bestimmen.

3 Experimentelle Vorgehensweise

Die vorliegende Arbeit ist in zwei experimentelle Teile aufgeteilt, da mithilfe des Thermal Grooving einerseits die relativen Korngrenzenergien und andererseits die Diffusion von Nickel untersucht werden können (vgl. Kapitel 2.3). Die Details zu beiden experimentellen Vorgehensweisen werden in Kapitel 3.1 vorgestellt. Um die erforderliche Genauigkeit der zu bestimmenden Materialparameter zu gewährleisten, wird im darauffolgenden Kapitel 3.2 die Messmethodik des AFM optimiert. Zudem werden insgesamt drei unterschiedliche Probentypen mithilfe des Thermal Grooving untersucht, um ein bestmögliches Ergebnis für die gesuchten Materialparameter zu erhalten: Anodenmikrostrukturen, Ni-Polykristalle und Ni-Bikristalle. Die Herstellung und materialographische Präparation der Proben werden in Kapitel 3.3 beschrieben. Da die Probenpräparation der Ni-Bikristalle nicht trivial ist, wird ein Vergleich verschiedener Ansätze zur materialgraphischen Präparation separat in Kapitel 3.4 vorgestellt.

3.1 Thermal Grooving

Im ersten experimentellen Teil wird die Vermessung des Dihedralwinkels in der Furchenmitte beschrieben, um die relativen Korngrenzenergien von Nickel zu bestimmen (Kapitel 3.1.1). Der zweite experimentelle Teil beschreibt die

Vermessung des kompletten Furchenprofils, um den dominanten Diffusionsmechanismus zu identifizieren und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen (Kapitel 3.1.2).

Die materialgraphisch präparierte Oberfläche der Proben vor der Auslagerung bildet die Basis für Thermal Grooving Experimente und bestimmt somit wesentlich über die Qualität der Ergebnisse. Die Vorgehensweisen zur materialgraphischen Präparation der verschiedenen Proben werden in Kapitel 3.3 und 3.4 beschrieben. In beiden experimentellen Teilen fand die Auslagerung in einem Rohrofen (Fa. HTM Reetz GmbH) innerhalb eines Aluminiumoxid-Rohres mit konstantem Gasdurchfluss statt. Die Parameter, die in dem jeweiligen Experiment verwendet wurden, sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Da es von Interesse ist, die gesuchten Materialparameter unter betriebsnahen Bedingungen einer SOFC-Anode zu bestimmen, wurde die Temperatur $T = 750^\circ\text{C}$ und eine reduzierende Atmosphäre gewählt. Die Temperatur konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Das Trägergas war Formiergas (95 % N₂/5 % H₂). Die Aufheizrate im Ofen betrug 10 K/min, während die Abkühlkurve einem exponentiellen Verlauf folgte. Der Ofen ließ sich nur langsam abkühlen, weshalb ein Abschrecken der Proben nicht möglich

Tabelle 3.1: Verwendete Proben und Parameter in dieser Arbeit. Die Anoden und Polykristalle wurden im ersten experimentellen Teil — die Vermessung des Dihedralwinkels — und die Bikristalle im zweiten experimentellen Teil — die Vermessung des Furchenprofils — eingesetzt.

	Temperatur [°C]	Auslagerungszeit [h]	Durchfluss Formiergas ^a	Durchfluss H ₂ O
Anode I	750	0,5	1,01/min	-
Anode II	750	5	1,01/min	-
Anode III	750	100	1,01/min	-
Polykristall I	750	27	1,01/min	-
Polykristall II	750	27	0,51/min	10,0 g/h 29 vol. % H ₂ O
Bikristalle	750	11	1,01/min	-

^a 95 % N₂ / 5 % H₂

war. Ein beispielhaftes Temperaturprofil ist in Abbildung A.1 im Anhang A.2 dargestellt. Zur Erzeugung einer feuchten Atmosphäre wurde Wasser mithilfe des CEM-Systems¹ (Fa. Bronkhorst (Schweiz) AG) verdampft und dem Formiergas bei einer Temperatur $T > 150^\circ\text{C}$ beigemischt. Bevor die Proben im AFM vermessen wurden, musste darauf geachtet werden, dass die Oberfläche gründlich mit deionisiertem Wasser und Ethanol gereinigt wurde.

3.1.1 Vermessung des Dihedralwinkels

Die relative Korngrenzenergie $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_s$ von Nickel ist einer der Materialparameter, die für Phasenfeld-Simulationen benötigt werden. Wird der Dihedralwinkel Ψ in der Furchenmitte vermessen, kann mit Gleichung 2.2 die relative Korngrenzenergie berechnet werden. Da in der Gleichung einige Vereinfachungen enthalten sind (s. Kapitel 2.3), ist eine einzige Messung nicht aussagekräftig. Aus der Literatur ist bekannt, dass abhängig von der Orientierung der Oberfläche bzw. der Korngrenze jeweils die Oberflächen- und Korngrenzenergie variieren. Deswegen wurden in dieser Arbeit die Dihedralwinkel von hinreichend vielen unterschiedlichen Korngrenzfurchen (ca. 100 – 150) mithilfe des AFM vermessen, um die komplette Verteilung und damit Anisotropie von $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_s$ bestimmen zu können. Es war besonders wichtig, dass der Messfehler von Ψ so weit wie möglich minimiert wurde, da sich der Fehler durch die Berechnung von $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_s$ fortpflanzt. Die Optimierung der Messmethodik wird in Kapitel 3.2 vorgestellt.

In diesem experimentellen Teil der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Probenarten untersucht. Zunächst wurde eine reale Ni/YSZ-Anode mithilfe des Thermal Grooving untersucht. Wie sich jedoch im Experiment herausgestellt hatte und in Kapitel 4.1.1 genauer beleuchtet wird, verrundeten die Nickel-Körner an der Oberfläche stark, da die Mikrostruktur porös ist und kleine

¹ CEM steht für *Controlled Evaporation and Mixing*. Beim CEM-System handelt es sich um ein Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung.

Nickel-Körner mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ aufweist. Während der AFM-Messung erwies es sich als schwierig, die Korngrenzen ausfindig zu machen und den Dihedralwinkel genau zu bestimmen. Deswegen wurde zusätzlich polykristallines Nickel mithilfe des Thermal Grooving untersucht. Die Polykristalle besitzen den Vorteil, dass sie nicht porös sind und größere Körner, sowie wohldefinierte Korngrenzen aufweisen, was es ermöglicht, den Dihedralwinkel mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden an den polykristallinen Proben zusätzlich EBSD²-Messungen durchgeführt, um zwischen unterschiedlichen Korngrenztypen zu unterscheiden. Entsprechend vorhandener Literatur wurde zwischen $\Sigma 3$ -Korngrenzen ($\Sigma 3$ -GB), Großwinkelkorngrenzen³ (HAGB) und Kleinwinkelkorngrenzen (LAGB) unterschieden. Die EBSD-Analysen wurden nach der Auslagerung am REM Supra 55VP (Fa. Carl Zeiss AG) mit dem EBSD-System AZtec (Channel 5, Fa. Oxford Instruments) bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV durchgeführt. Es wurde ein $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ großes Feld mit einer Schrittweite von $0,75 \mu\text{m}$ vermessen. Der MAD⁴-Wert betrug $0,25^\circ$. Der Anteil an der Gesamtlänge aller Korngrenzen betrug bei den $\Sigma 3$ -Korngrenzen 45 %, bei den Großwinkelkorn-grenzen 45 % und bei den Kleinwinkelkorngrenzen 10 %.

Die Proben und die Parameter, die im Experiment verwendet wurden, sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Es wurden drei gleiche Anodenmikrostrukturen bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten untersucht, um zu prüfen, ob sich schon nach der kürzesten gewählten Auslagerungszeit lokal ein Gleichgewicht in der Furchenmitte eingestellt hatte. Der Einfluss der Feuchte wurde an den polykristallinen Proben untersucht, da im Vergleich zur Anodenmikrostruktur der Dihedralwinkel beim Polykristall mit höherer Genauigkeit bestimmt

² Elektronenrückstreubeugung

³ In dieser Arbeit sind die $\Sigma 3$ -Korngrenzen aus den Großwinkelkorngrenzen ausgenommen.

⁴ Mean Angular Deviation

werden konnte und zwischen den drei unterschiedlichen Korngrenztypen unterschieden wurde. Somit können selbst kleinere Unterschiede zwischen trockener und feuchter Atmosphäre herausgearbeitet werden. Es wurde eine maximal feuchte Atmosphäre (29 vol.% H_2O und 71 vol.% Formiergas) gewählt, die bei diesem experimentellen Aufbau und den verwendeten Gasanschlüssen möglich war, ohne dass die Proben in einer oxidierenden Atmosphäre ausgelagert wurden. Das entspricht einem Verhältnis $H_2/H_2O = 0,12$. Der gemessene Sauerstoffpartialdruck in trockenem Formiergas betrug $p_{O_2} = 10^{-25}$ atm und in feuchtem Formiergas $p_{O_2} = 10^{-19}$ atm.

3.1.2 Vermessung des Furchenprofils

Das Ziel in diesem experimentellen Teil ist die Bestimmung des dominanten Diffusionsmechanismus und des zugehörigen Diffusionskoeffizienten unter Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode. Ist der dominante Diffusionsmechanismus bekannt, vereinfacht das die Phasenfeld-Simulationen, da nicht alle Diffusionsmechanismen gleichzeitig simuliert werden müssen. Der Diffusionskoeffizient ist ein weiterer Materialparameter, der für Phasenfeld-Simulationen benötigt wird. Hierfür wurden Ni-Bikristalle mithilfe des Thermal Grooving untersucht. Der Vorteil der Bikristalle liegt darin, dass sie eine wohldefinierte, senkrechte Korngrenze aufweisen und somit die Mullins Theorie des Thermal Grooving, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, angewandt werden kann. Wird das komplette Furchenprofil vermessen, kann aus der Furchenprofilform der dominante Diffusionsmechanismus abgeleitet und durch einen Vergleich mit theoretisch vorhergesagten Profilen der zugehörige Diffusionskoeffizient mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Es wurden unterschiedliche Kombinationen von Korngrenzorientierungen gewählt und unterschiedliche Seiten des Bikristalls materialographisch präpariert, um die Anisotropie der Korngrenz- und Oberflächenorientierungen auf den Diffusionskoeffizienten zu untersuchen. Wie in Tabelle 3.1 zu erkennen

ist, wurden alle Ni-Bikristalle unter den gleichen Bedingungen ausgelagert ($T = 750^\circ\text{C}$, $t = 11\text{h}$, Formiergas). Die Auslagerungszeit wurde hinreichend lang gewählt, damit der Einfluss der Aufheiz- und Abkühlrate reduziert wurde. Die Korngrenzfurchen wurden im AFM stets senkrecht zur Korngrenze vermessen und die Stelle für die AFM-Messung mittig auf der Probe gewählt. Zum Schluss wurden an den Bikristallen EBSD-Messungen auf der präparierten Oberfläche durchgeführt, um die Oberflächenorientierung der beiden Körner zu bestimmen. Die EBSD-Analysen wurden am REM Supra 55VP (Fa. Carl Zeiss AG) mit dem EBSD-System AZtec (Channel 5, Fa. Oxford Instruments) bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV durchgeführt. Es wurde auf beiden Seiten der Korngrenze jeweils ein Feld von $21\text{ }\mu\text{m} \times 21\text{ }\mu\text{m}$ mit einer Schrittweite von $0,25\text{ }\mu\text{m}$ vermessen. Das Feld wurde in der Nähe der Korngrenze auf der nicht verrundeten Oberfläche gewählt. Die MAD-Werte der verschiedenen Bikristalle lagen zwischen $0,11^\circ$ und $0,26^\circ$.

3.2 Messmethodik: AFM

Die Korngrenzfurchen wurden mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) vermessen. Obwohl das Messprinzip eines AFM — die Vermessung der Topographie — relativ einfach erscheint, müssen einige Punkte bei der praktischen Umsetzung beachtet werden. Die Abnutzung der AFM-Spitze und der Einfluss der Spitzenform, nicht optimierte Parameter während der Messung und weitere Messartefakte können zu verfälschten Aufnahmen führen. Auch die Verarbeitung der AFM-Daten im Nachhinein kann zu einer veränderten Topographie führen. Da die geometrische Form der Furchenprofile entscheidend für die weitere Auswertung und somit für die Bestimmung der Materialparameter ist, werden in diesem Kapitel die obengenannten experimentellen Faktoren diskutiert. Die Vorgehensweise, um die Einflüsse dieser Faktoren auf die Messgenauigkeit zu minimieren und somit die Messmethodik zu optimieren, wird im Folgenden vorgestellt.

AFM-Spitze

Die Form der AFM-Spitze ist entscheidend für die Qualität der Messung. Alle AFM-Aufnahmen stellen eine Faltung der Spitzenform und der Form der Probenoberfläche dar. Dies ist ein bekanntes Problem bei AFM-Messungen und ist besonders kritisch bei der Messung von konkaven Formen wie Korngrenzfurchen. Abbildung 3.1a veranschaulicht diese Problematik. Zu sehen ist ein simuliertes Furchenprofil nach der Mullins Theorie des Thermal Grooving und das theoretisch gemessene Profil durch eine stark abgenutzte Spitz⁵ mit einem Radius von 60 nm. Die Tiefe und die Form der Furche werden systematisch unterschätzt und somit der Dihedralwinkel systematisch überschätzt.

Im Idealfall sollte die Spitz möglichst spitz sein und aus einem robusten Material bestehen, so dass die Abnutzung der Spitz minimiert wird. Standard-AFM-Spitzen wie die OTESPA (Fa. Bruker Corporation) bestehen in der Regel aus Silizium. Sie weisen eine pyramidenförmige Form auf und haben einen Radius von etwa 7 – 10 nm. Solche Standard-Spitzen sind relativ einfach zu handhaben und laufen bei bekannten Parametereinstellungen stabil, nutzen sich aber nach einer gewissen Zeit ab. In Vorversuchen wurden verschiedene AFM-Spitzen getestet, die einen noch geringeren Radius aufweisen, um eine höhere laterale Auflösung zu ermöglichen. Zudem bestehen diese Spitzen aus HDC/DLC⁶, also aus hochdichtem, diamantähnlichem Kohlenstoff und weisen zu Diamant vergleichbare Materialeigenschaften auf. Auf dem aktuellen Stand der Technik sind das die robustesten verfügbaren AFM-Spitzen, die zudem eine deutlich längere Lebensdauer als Standard-Si-Spitzen besitzen [147]. Aus den Ergebnissen der Vorversuche fiel die Wahl der Spitz für die weiteren Versuche auf die SuperSharpStandard-NCHR (Fa. nanotools GmbH) mit einem Radius von 2 – 3 nm. Die konische Form der HDC/DLC Spitz hat im Vergleich zu pyramidenförmigen Spitzen den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer

⁵ Ein Spitzenradius von 60 nm entspricht einer stark abgenutzten Spitz, in der Regel liegt der Radius bei einer neuen Spitz bei < 10 nm.

⁶ HDC/DLC steht für *high-density carbon/diamond-like carbon*.

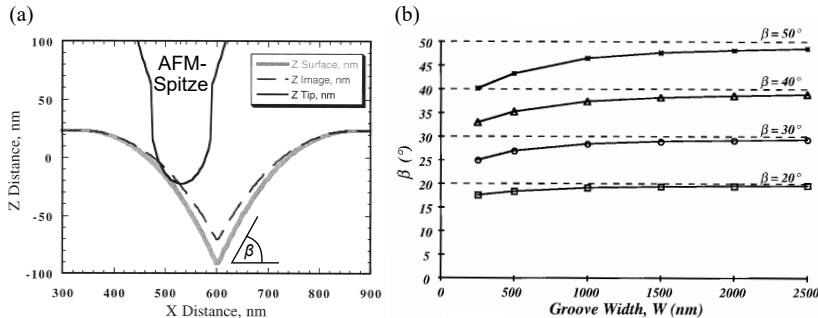


Abbildung 3.1: Untersuchung des Einflusses der AFM-Spitze auf die Messung von Furchenprofilen durch Simulation, übernommen aus [119]. (a) Graue Linie: Simuliertes Furchenprofil nach der Mullins Theorie des Thermal Grooving. Gestrichelte Linie: Theoretisch gemessenes Furchenprofil durch eine abgenutzte Spitze mit einem Radius von 60 nm. Die Tiefe und Form der Furche werden systematisch unterschätzt, der Dihedralwinkel systematisch überschätzt. (b) Vergleich zwischen tatsächlichem Winkel β im Furchenprofil (gestrichelte Linie) und gemessenem Winkel mit der abgenutzten Spitze (Datenpunkte). Die Messabweichung wird kleiner, je breiter die Furche und je größer der Dihedralwinkel (kleineres β) sind.

Geometrie stabiler gegen laterale Scherkräfte ist. Außerdem ist diese Spitze im Vergleich zu den anderen Spitzen aus den Vorversuchen kürzer, was sie bruchfester macht.

Die HDC/DLC Spitzen sind in der Handhabung im Allgemeinen fragiler und es ist zu beachten, dass die Spitzen vor elektrostatischen Entladungen geschützt sind, indem man bei der Handhabung mit den Spitzen stets geerdet ist. Das Annähern der Spitze an die Probenoberfläche erfolgte mit der sogenannten *Wood-pecker* Methode, so dass die Spitze schrittweise an die Oberfläche angenähert wurde. Damit wurde verhindert, dass die Spitze gegen die Oberfläche prallte und brach. Sobald die Spitze die Oberfläche erreichte, wurde automatisch der Feedback-Controller eingeschaltet. Um die Kräfte auf die Spitze während der Messung möglichst gering zu halten, wurde der Tapping Mode gewählt.

Methoden, um die Form der Spitze zu charakterisieren, — wie die blinde Spitzenrekonstruktion [148, 149] oder Messungen auf AFM-Spitzentestproben wie der NioProbe (Fa. Aurora NanoDevices Inc.) — wurden nicht verfolgt. Die Korngrenzfurchen eignen sich nicht für die blinde Spitzenrekonstruktion, womit man auf die AFM-Spitzentestproben ausweichen müsste. Eine AFM-Messung mit einer anderen Probe, insbesondere, wenn die Probe aus einem härteren Material besteht und viele spitze Formen aufweist, kann immer zu einer Schädigung oder Abnutzung der Spitze führen, die bei der vorherigen Messung der Furchenprofile noch nicht vorhanden war. Die Spitzenrekonstruktion gibt nur eine maximale Abschätzung der stumpfsten Spitze an, die diese Probenform gerade noch exakt messen könnte, und zudem liegen Spitzen mit einem Radius von $2 - 3\text{ nm}$ unter der Grenze der möglichen Auflösung. Diese Methoden geben somit weder Informationen über den tatsächlichen Zustand der Spitze während der Messungen an noch liefern sie eine Verbesserung in der Messgenauigkeit. Stattdessen wurde die AFM-Spitze oft genug ausgewechselt, auch wenn noch keine Artefakte in der Abbildung durch die Spitze zu sehen waren, so dass sicher gestellt werden konnte, dass die Spitze in Ordnung war.

Der Einfluss der Spitze bei Messungen von Korngrenzfurchen konnte weiterhin minimiert werden, indem die Proben lange genug ausgelagert wurden, so dass die Korngrenzfurchen breiter wurden (s. Abbildung 3.1b). Damit verringerte sich die Messabweichung zwischen dem tatsächlichen Furchenprofil und dem gemessenen Profil. Zudem ist die Messabweichung kleiner, je größer der Dihedralwinkel ist (je kleiner β). Im Allgemeinen sind diese Einflüsse deswegen bei metallischen Proben weniger kritisch als bei keramischen Proben, bei denen die relative Korngrenzenergie höher ist und somit der Dihedralwinkel kleiner.

Scanparameter

Die Optimierung der Scanparameter ist ebenso entscheidend für die Qualität der Messung wie die AFM-Spitzenform. Sobald die Spitze an die Oberfläche angenähert ist, regelt ein Feedback-Controller den Abstand der Spitze zur Probe so nach, dass die Spitze während der Messung den Höhenänderungen der Oberfläche folgen kann. Im Tapping Mode wird die Schwingungsamplitude als Regelsignal genutzt und die Regelung erfolgt über einen PI-Regler⁷. Der Set-Point (Arbeitspunkt der Amplitude), die Werte für die P- und I-Verstärkung und die Scangeschwindigkeit beeinflussen sich gegenseitig und müssen iterativ optimiert werden. Das Ziel ist die Parameter so zu optimieren, dass das Fehlersignal (Amplitudensignal) minimiert wird. Generell wurde der Set-Point im Tapping Mode möglichst hoch gewählt, damit die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe klein gehalten wurde, ohne dass der Regler jedoch das Feedback-Signal verlor. Die Scangeschwindigkeit wurde niedrig gehalten, um vor allem die Furchenmitte, bei der eine abrupte Richtungsänderung der Steigung stattfindet, korrekt zu vermessen. Die Werte für die P- und I-Verstärkung wurden maximal hoch gewählt, ohne dass zusätzliche Schwingungen durch den Feedback-Controller hinzukamen. Ist der PI-Regler ideal eingestellt, kann die Spitze der Oberfläche folgen, ohne dass Oszillationen in der Messung auftreten, und die tatsächliche Topographie der Probe wird abgebildet.

Weitere Messartefakte

An dieser Stelle wird noch auf Messartefakte eingegangen, die sich besonders bei hochauflösenden Aufnahmen als kritisch herausgestellt haben. Ein Problem kann ein Drift der Probe darstellen, wenn diese nicht fest am Probenhalter bzw. der Probenhalter am AFM-Tisch befestigt ist. Dies kann zu einer verzerrten Aufnahme führen. In dieser Arbeit wurde der Montagekleber

⁷ PI steht für *proportional-integral*.

CrystalbondTM 509 genutzt, um die Probe auf den Probenhalter aus Aluminium aufzukleben. Beim Probenhalter muss sichergestellt sein, dass die Unterseite so glatt ist, dass er durch die Vakuum-Spannvorrichtung am AFM-Tisch festgehalten wird, ohne sich bewegen zu können.

Ein weiteres Problem, der sogenannte Scanner Drift, kann vor allem bei älteren AFM-Geräten während der Messung auftreten, sobald ein Offset in x - oder y -Richtung vorgenommen oder die Scangröße verändert wird. Es handelt sich dabei um ein Kriechen in den piezoelektrischen Elementen der Scanner, wenn eine Spannung angelegt wird. Der Scanner Drift führt auch zu einer verzerrten Aufnahme, ist aber im Gegensatz zum Drift der Probe zeitlich limitiert und verschwindet nach einer gewissen Zeit. Es muss solange abgewartet werden, bis sich die Position des Piezos stabilisiert hat.

Wird nur die fertige AFM-Aufnahme einer Korngrenzfurche betrachtet, können die obengenannten Messartefakte nicht unbedingt entdeckt werden. Deswegen ist es besonders wichtig, während der Messung darauf zu achten, dass keine Drifts auftreten. Die einfachste Methode, dies zu prüfen, ist die langsame Scanachse zu deaktivieren, so dass dieselbe Linie immer wieder vermessen wird, und das Linienprofil auf zeitliche Veränderungen hin zu beobachten.

AFM-Bildverarbeitung

Während der AFM-Messung ist es wichtig, dass die AFM-Daten als unkorrigierte Rohdaten abgespeichert werden, da viele AFM-Geräte automatisch einen Hintergrund von den gemessenen Daten abziehen. Auch bei der anschließenden Bildverarbeitung muss darauf geachtet werden, dass keine Bildoperationen durchgeführt werden, die die Topographie ändern. Falls es notwendig war, war die einzige Bildoperation, die an den AFM-Daten durchgeführt wurde, eine Subtraktion einer Mittelwertsebene, um eine Gesamtsteigung in der Aufnahme zu entfernen. Diese Steigung entsteht, wenn die Probe relativ zum AFM leicht verkippt ist. Diese Bildoperation war hauptsächlich bei den Bikristallen nötig, an denen das komplette Furchenprofil vermessen wurde, um das

Profil zu nivellieren. In der gesamten vorliegenden Arbeit wurde die Auswertungssoftware Gwyddion genutzt [150].

Verwendete AFM-Modelle

In Tabelle 3.2 sind die Informationen zusammengefasst, mit welchem AFM-Modell und welchen AFM-Spitzen die jeweiligen Proben vermessen wurden. Zum Einsatz kamen zwei unterschiedliche Rasterkraftmikroskope, das AFM Dimension 3100 von Veeco Instruments Inc. und das AFM Dimension Icon von Bruker Corporation.

Das AFM Dimension 3100 stand die komplette Promotionszeit zur Verfügung und wurde für die meisten Messungen genutzt. Es besitzt jedoch den Nachteil, dass nur Aufnahmen mit max. $512\text{Pixel} \times 512\text{Pixel}$ aufgenommen werden können. Die Scanbreite bestimmt damit die laterale Auflösung.

Für die Vermessung der Dihedralwinkel auf den Ni-Polykristallen konnte das AFM Dimension Icon am KNMF⁸ genutzt werden. Bei diesem AFM-Modell können bei einer vorgegebenen Scanbreite beliebig viele Messpunkte gesetzt und somit die laterale Auflösung individuell gewählt werden. Dies erlaubt eine höhere Genauigkeit bei der Bestimmung des Dihedralwinkels. Zudem

⁸ Die *Karlsruhe Nano Micro Facility* (KNMF, www.kit.edu/knmf) ist eine Helmholtz-Forschungsinfrastruktur am Karlsruher Institut für Technologie (KIT, www.kit.edu).

Tabelle 3.2: Verwendete AFM-Modelle und AFM-Spitzen bei den verschiedenen Proben sowie die laterale Auflösung, mit der die Korngrenzfurchen vermessen wurden. Die Rasterkraftmikroskope wurden stets im Tapping Mode betrieben. Die Scanfrequenz wurde niedrig gewählt und lag zwischen 0,15 Hz und 0,35 Hz.

	AFM-Modell	AFM-Spitze	laterale Auflösung
Anode	Dimension 3100	OTESPA	10 nm
Polykristall	Dimension Icon	SuperSharpStandard-NCHR	1 nm
Bikristall	Dimension 3100	SuperSharpStandard-NCHR	20 – 30 nm

besitzt das AFM Dimension Icon die Vorteile, dass mit dem temperaturkompensierten Wegmesssystem nur ein geringes Bildrauschen im Sub-Angström- bis Angström-Bereich erzeugt wird und der Messkopf ein verringertes Grundrauschen unter 30 pm aufweist [151]. Es ist somit möglich, mit höherer Auflösung und in kürzerer Zeit mehr Daten aufzunehmen, ohne dass Messartefakte entstehen.

3.3 Proben

Die Ausgangslage für Thermal Grooving Experimente bildet die materialographisch präparierte Oberfläche der Proben. Im ersten experimentellen Teil wurden Anodenmikrostrukturen und Ni-Polykristalle untersucht. Im zweiten experimentellen Teil wurden dagegen Ni-Bikristalle eingesetzt. Im Folgenden werden die Herstellung und die materialographische Präparation dieser Proben erläutert. Es hat sich herausgestellt, dass die Präparation der Ni-Bikristalle sich als schwierig erwies, da Nickel während des Polierens dazu neigt, eine Schmier- und Verformungsschicht zu bilden. Deswegen wird ein Vergleich verschiedener Ansätze zur Präparation separat in Kapitel 3.4 vorgestellt.

3.3.1 Anodenmikrostruktur

Um die Anodenmikrostruktur mithilfe des Thermal Grooving zu untersuchen, wurde eine symmetrische Knopfzelle bestehend aus Anode, Elektrolyt und Anode genutzt (Durchmesser: 8 mm). Der ca. 200 μm dicke Elektrolyt besteht aus dichtem 8YSZ⁹, während die Anoden, die jeweils eine Dicke von etwa 20 μm haben, porös sind und aus Ni- und 8YSZ-Körnern bestehen. So mit ist gewährleistet, dass in der Probe nur Elemente auftreten, die auch in einer Ni/YSZ-Anode vertreten sind, um Verunreinigungen oder Diffusion von

⁹ Mit 8 mol.% Y_2O_3 vollstabilisiertes ZrO_2

Fremdelementen auszuschließen. Die Zelle wurde durch ein Siebdruckverfahren und Lamination von zwei Halbzellen hergestellt. Zunächst wurden die Pasten vorbereitet. Für die Anodenpaste wurden NiO-Pulver (spezifische Oberfläche SSA = $8\text{ m}^2/\text{g}$) und 8YSZ-Pulver (SSA = $11\text{ m}^2/\text{g}$) mit einem organischen Binder, einem Lösemittel und weiteren organischen Additiven zusammen gemischt. Die Paste für den Elektrolyten ist bis auf das NiO-Pulver gleich aufgebaut. Nach dem Siebdruck und der Lamination der zwei Halbzellen unter Druck und Temperatur, wurde die Zelle thermisch entbindert und bei einer Temperatur zwischen 1150°C und 1250°C für 5 h gesintert. Zum Schluss musste das Nickeloxid in der Mikrostruktur vollständig reduziert werden. Die Reduktion erfolgte nach einem internen Reduktionsschema bei einer Temperatur zwischen 800°C und 900°C , bei der schrittweise Stickstoff mit Wasserstoff ersetzt wurde. Die Knopfzelle wurde unter einem Winkel von 10° auf dem Probenhalter mit CrystalbondTM 509 aufgeklebt und im Schrägschliff präpariert. Die Präparation der Anode ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Zwischen den

Tabelle 3.3: Überblick über die materialgraphische Präparation der Anodenproben.

Schleifen					
Scheibe	Kühl-/Schleifmittel	Körnung	Umdrehungen [U/min]	Druck [N]	Zeit
SiC-Papier	Wasser	500 grit	300	10	bis ca. zellenmittig
SiC-Papier	Wasser	1200 grit	300	10	2 min
SiC-Papier	Wasser	2400 grit	300	10	2 min
Polieren					
Pellon-Tuch	DiaDuo 6 μm	6 μm	150	15	15 – 30 min
MD-Dac	DiaDuo 3 μm	3 μm	150	15	15 – 30 min
MD-Dac	DiaDuo 1 μm	1 μm	150	10	15 – 30 min
MD-Chem	H ₂ O verdünntes OP-S	0,04 μm	150	5	2 min + 30 s wässern
Vibrationspolieren					
Mikrofasertuch	MasterMet 2	0,02 μm			7 – 8 h

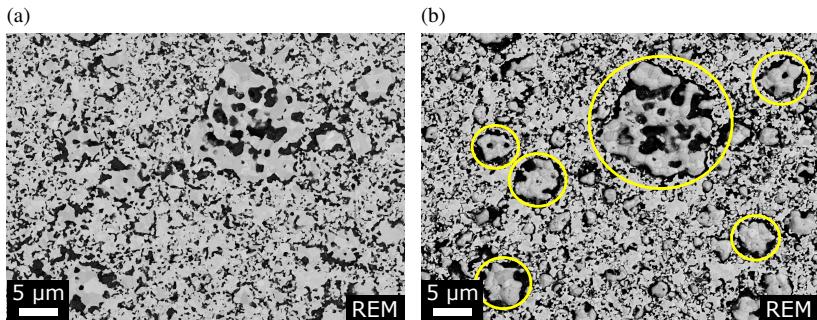


Abbildung 3.2: RE-REM¹⁰-Aufnahmen der Anodenmikrostruktur (a) im polierten Zustand vor der Auslagerung und (b) nach der Auslagerung ($t = 5\text{ h}$ bei $T = 750^\circ\text{C}$ in Formiergas). Nach der Auslagerung sind die größeren Ni-Agglomerate durch deren Verrundung gut zu erkennen (s. gelbe Kreise). Die Phasengrenze zwischen den Ni-Agglomeraten und dem YSZ an der Oberfläche ist nicht mehr vorhanden.

einzelnen Präparationsschritten wurden die Proben gründlich mit deionisiertem Wasser und Ethanol gereinigt.

Eine REM-Aufnahme der polierten Oberfläche der Anodenmikrostruktur ist in Abbildung 3.2a zu sehen. Abbildung 3.2b zeigt die gleiche Stelle der Probe im REM nach einer Auslagerung von 5 h bei einer Temperatur von 750°C in Formiergas. Die größeren Ni-Agglomerate sind durch deren Verrundung gut zu erkennen. Durch EDX¹¹ konnte nachgewiesen werden, dass lediglich die Ni-Körner verrundet. In Abbildung 3.2b ist zudem zu erkennen, dass die Phasengrenze zwischen den Ni-Agglomeraten und dem YSZ an der Oberfläche nicht mehr vorhanden ist.

¹⁰ Rasterelektronenmikroskop mit RückstreuElektronen-Detektor

¹¹ Energiedispersiv Röntgenspektroskopie

3.3.2 Ni-Polykristall

Die Ni-Polykristalle stammen von der Firma HMW Hauner GmbH & Co. KG und weisen eine Reinheit von $\geq 99,99\%$ auf. Für die Herstellung wurde 6,8 mm dickes Ni-Blech mit hochglanzpolierten Walzen auf eine Dicke von 0,5 mm kaltgewalzt, um eine hohe Deformation der Mikrostruktur zu erreichen. Das so bearbeitete Blech wurde für 1 h bei einer Temperatur von 400°C vakuumgeglüht, was zu einer vollständigen Rekristallisation der Mikrostruktur mit einer mittleren Korngröße von ca. 30 μm führte. Anschließend wurde das Blech in 5 mm x 5 mm Proben geschnitten. Die polykristallinen Proben wurden von der Firma MaTecK GmbH nach einem internen Präparations-schema einseitig chemisch-mechanisch poliert. Bevor die Proben im Rohrrofen ausgelagert wurden, erfolgte eine gründliche Reinigung mit deionisiertem Wasser und Ethanol sowie eine kurze Oberflächenpolitur mit einem breiten Argon-Ionenstrahl (Flat Milling). Dafür wurde die Ionenstrahlanlage Hitachi IM4000Plus von Hitachi High-Technologies Corporation genutzt (Beschleu-nigungsspannung: 2 kV, Winkel: 10°, Drehgeschwindigkeit: 25 U/min, Zeit: 2 min).

3.3.3 Ni-Bikristall

Die Bikristalle bestehen aus zwei Ni-Einkristallen, die miteinander versintert wurden. Sämtliche Einkristalle stammen von der Firma Alineason Materials Technology GmbH und weisen eine Reinheit von $\geq 99,99\%$ auf. Es wurden Einkristalle mit folgenden Oberflächenorientierungen und einer Orientierungs-genaugigkeit von $\pm 2^\circ$ bestellt: {100}, {110} und {111}. Die Abmessungen der Einkristalle betrugen 5 mm x 5 mm x 1 mm. Die Einkristalle wurden von der Firma MaTecK GmbH nach einem internen Präparationsschema einseitig chemisch-mechanisch poliert. Zur Herstellung der Bikristalle wurden zwei

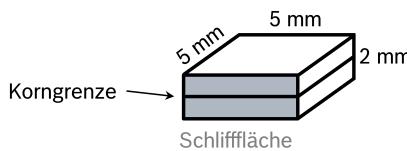


Abbildung 3.3: Skizze eines Bikristalls.

Einkristalle mit ihrer polierten Seite aufeinander und diese zwischen zwei Auflageplatten aus Y_2O_3 gelegt. Damit der Verbund nicht verrutschte, wurde mit Hilfe einer Matrize und dem dazugehörigen Stempel mit einer Masse von 580 g der Verbund zusammen gehalten. Das Zusammensintern der Einkristalle erfolgte bei einer Temperatur von 1200 °C für 2 h in Stickstoff (Aufheiz- und Abkühlrate: 5 K/min).

Für die Thermal Grooving Experimente wurden die Bikristalle senkrecht zur Korngrenze materialographisch präpariert (s. Abbildung 3.3). Die Oberfläche musste dafür im Bereich der Korngrenze glatt, plan und verformungsfrei sein. Die Präparation der Bikristalle erwies sich als nicht trivial, weshalb ein Vergleich verschiedener materialographischer Präparationsmethoden an Ni-Bikristallen im nächsten Kapitel 3.4 vorgestellt wird. Es stellte sich heraus, dass allein die Ionenstrahl-Querschnittspolitur alle Kriterien an die präparierte Oberfläche zufriedenstellend erfüllte. Die Details zur Ionenstrahlpräparation finden sich in Kapitel 3.4, die gewählten Parameter sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

3.4 Materialographische Präparation der Ni-Bikristalle

Der Inhalt dieses Kapitels 3.4 wurde in folgender Zeitschrift veröffentlicht: *Practical Metallography*, Vol. 57, Issue 1, Seiten 31 – 47, P. Haremski, U. Täffner, I. Wührli, M. Streeb, J. Libuda, A. Brettschneider, M. J. Hoffmann (2020) © Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München [152].

Reine Metalle wie Nickel sind duktil und verformbar. Die Präparation der Oberfläche erweist sich generell als schwierig, da sie während des Polierens dazu neigen, eine Schmier- und Verformungsschicht zu bilden. Eine weitere Herausforderung ergibt sich aus der kleinen Furchengeometrie, da dies eine sorgfältige Präparation ohne Höhenrelief im Nanometerbereich erfordert. Zur Lösung dieses Problems wurden unterschiedliche Präparationsmethoden an Ni-Bikristallen angetestet und die Oberfläche mit verschiedenen Mikroskopen beurteilt.

3.4.1 Vorgehensweise

Zunächst werden die Anforderungen an die Probenpräparation und das Einbettmaterial geklärt. Es wird beschrieben, wie die Proben eingebettet und geschliffen wurden, da diese Schritte bei allen Bikristallen gleich waren. Nach dem Schleifen wurden unterschiedliche Präparationsmethoden ausprobiert:

- mechanisches Polieren
- chemisches Polieren
- elektrolytisches Polieren
- Ionenstrahlpräparation

Das Ziel lag in einer optimal präparierten Oberfläche, die die Anforderungen für Thermal Grooving Experimente erfüllte.

Die qualitativen Anforderungen an die Probenpräparation werden nur von der Art der auszuführenden Analyse bestimmt. In diesem Fall sollen die Ni-Bikristalle für Thermal Grooving Experimente materialographisch präpariert werden mit folgenden Anforderungen an die Oberfläche im Bereich der Korngrenze:

- glatt (Rauheit $R_a < 10\text{ nm}$)
- plan (kein Relief)
- verformungsfrei (keine Schmier- und Deformationsschicht)

Da die polierten Bikristalle für das Thermal Grooving bei hohen Temperaturen ausgelagert werden, müssen die Proben nach der Präparation wieder ausgebetet werden. Es empfiehlt sich, die Bikristalle in Technovit 5071 (Fa. Kulzer GmbH) einzubetten, da das kaltpolymerisierende Einbettmittel acetonlöslich ist. Die Proben wurden so eingebettet, dass die Kante des Bikristalls präpariert werden konnte. Auf ein Einspannen in einem Schliffhalter wurde verzichtet, da dies zu Verformungen in der Probe führen kann.

Schleifen

Die Vorgehensweise für das Schleifen war für alle nachfolgenden Präparationsmethoden gleich und findet sich in Tabelle 3.4. Für die halbautomatische Präparation wurde das RotoSystem der Firma Struers GmbH gewählt. Zwischen den einzelnen Präparationsschritten erfolgte eine gründliche Reinigung der Proben mit deionisiertem Wasser und Ethanol sowie eine lichtmikroskopische Kontrolle der Oberfläche. Die Proben wurden auf SiC-Papier bis zu einer Körnung von 4000 grit ($5\text{ }\mu\text{m}$) mit geringem Anpressdruck geschliffen, um die Verformungstiefe gering zu halten. Ein Polieren mit ähnlicher Körnung würde tendenziell die Reliefbildung begünstigen.

Tabelle 3.4: Überblick über die Präparationsschritte beim Schleifen der Bikristalle.

<i>Schleifen</i>					
Scheibe	Kühlmittel	Körnung	Umdrehungen [U/min]	Druck [N]	Zeit [min]
SiC-Papier	Wasser	1200 grit	300	10	bis planar
SiC-Papier	Wasser	2000 grit	300	10	2
SiC-Papier	Wasser	4000 grit	300	10	2

Mechanisches Polieren

Nach dem Schleifen wurde die Probe zunächst mechanisch poliert, bevor im letzten Schritt eine Endpolitur mit kolloidaler Siliziumdioxidsuspension vorgenommen wurde. In Tabelle 3.5 sind die Präparationsschritte zusammengefasst. Die mechanische Politur wurde wieder mit dem RotoSystem der Firma Struers GmbH vorgenommen, während das Vibrationspolieren auf dem VibroMet 2 der Firma Buehler - ITW Test & Measurement GmbH durchgeführt wurde.

Der Anpressdruck beim Polieren wurde geringer als beim Schleifen gewählt und die Polierzeiten wurden durch die geringere Abtragsgeschwindigkeit im Vergleich zum Schleifen verlängert. Als Polierscheibe wurde ein synthetisches Kunstfasertuch wie das MD-Dac von Struers gewählt, da die harte Unterlage wie beim Schleifen Reliefbildung vorbeugen sollte.

Für weiche und duktile Materialien empfiehlt sich als Endpolitur das Oxidpolieren mit kolloidalem Siliziumdioxid wie MasterMet 2 von der Firma Buehler. Die Zeit für das Vibrationspolieren wurde so gewählt, bis die Verformungsschicht aus den vorherigen Präparationsschritten komplett entfernt wurde.

Chemisches Polieren

Beim chemischen Polieren wird die Probe in eine Polierlösung getaucht, welche die verbliebene Deformationsschicht auflöst und die Oberfläche einebnnet. Die Probe wurde in der Polierlösung einige Sekunden bewegt, um die Reaktionsprodukte schneller von der Oberfläche zu entfernen und unverbrauchtes

Tabelle 3.5: Überblick über die Präparationsschritte beim mechanischen Polieren der Bikristalle.

<i>Mechanisches Polieren</i>					
Scheibe	Schleifmittel	Körnung [µm]	Umdrehungen	Druck [N]	Zeit [min]
MD-Dac	DiaDuo 3 µm	3	150	5	6
MD-Dac	DiaDuo 1 µm	1	150	5	10
<i>Vibrationspolieren</i>					
Mikrofasertuch	MasterMet 2	0,02			120

Lösungsmittel zuzuführen, und dann sorgfältig abgespült. Die Zusammensetzung für die Polierlösung für Nickel-Proben wurde aus [153] entnommen und findet sich in Tabelle 3.6 wieder. Ein ähnliches Rezept wird auch in [154] empfohlen. Jedoch führte das alleinige chemische Polieren — wie in [153, 154] vorgeschlagen — zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis und die Oberfläche wurde zu stark angegriffen. Deshalb wurde eine Kombination aus abwechselndem chemischen und mechanischen Polieren probiert, welche sich besonders gut zur Beseitigung von Schmierschichten eignen soll. Die Polierlösung löst die Deformationsschicht auf und der nächste mechanische Polierschritt erzeugt dann eine geringere Deformationsschicht, da mit einer kleineren Körnung poliert wird. Es werden zwei mögliche Vorgehensweisen vorgestellt, wie in Tabelle 3.7 zu sehen ist. Im Fall (I) wurde zwischen dem 1 µm-Polierschritt und

Tabelle 3.6: Zusammensetzung der Polierlösung beim chemischen Polieren der Bikristalle.

Zusammensetzung	Temperatur [°C]	Ätzzeit [s]
30 ml Salpetersäure 65%ig	80 - 90	10
10 ml Schwefelsäure 95-97%ig		
10 ml Phosphorsäure 85%ig		
50 ml Eisessig		

Tabelle 3.7: Überblick über die Präparationsschritte beim abwechselnden mechanischen und chemischen Polieren der Bikristalle. Im Fall (I) wird zwischen dem 1 µm-Polierschritt und dem Vibrationspolieren 10 s lang chemisch poliert. Im Fall (II) wird zwischen dem 3 µm- und 1 µm-Polierschritt mehrmals abwechselnd mechanisch und chemisch poliert.

<i>Mechanisches und chemisches Polieren</i>					
Scheibe	Schleifmittel	Körnung [µm]	Umdrehungen [U/min]	Druck [N]	Zeit [min]
MD-Dac	DiaDuo 3 µm (II) 4× abwechselnd mechanisches Polieren (3 µm) & chemisches Polieren (10 s)	3	150	5	6
MD-Dac	DiaDuo 1 µm (I) Chemische Politur (10 s)	1	150	5	10
<i>Vibrationspolieren</i>					
Mikrofasertuch	MasterMet 2	0,02			60

dem Vibrationspolieren 10 s lang chemisch poliert, während im Fall (II) zwischen dem 3 µm- und 1 µm-Polierschritt mehrmals abwechselnd mechanisch und chemisch poliert wurde. Es wurde eine kürzere Ätzzeit gewählt, als in [153, 154] vorgeschlagen, damit die Oberfläche nicht zu stark angegriffen wurde.

Elektrolytisches Polieren

Beim elektrolytischen Polieren wird die verbliebene Deformationsschicht durch anodische Auflösung beseitigt und die Oberfläche damit eingeebnet. Dazu wurde die Probe in der elektrolytischen Zelle mit der Schlifffläche auf eine

Tabelle 3.8: Parameter beim elektrolytischen Polieren der Bikristalle.

Elektrolyt	Spannung [V]	Flussrate	Temperatur [°C]	Ätzzeit [s]
Struers A2	20	15	15	20

Maske gesetzt, die den zu polierenden Bereich vorgab, und als Anode geschalten. Während des Poliervorgangs wurde ein Gleichstrom angelegt und der Elektrolyt umspülte die Bearbeitungsschicht. Als Elektropoliergerät wurde das LectroPol-5 der Firma Struers GmbH genutzt und der für Nickel empfohlene Elektrolyt A2 von Struers gewählt. Die verwendeten Parameter für das elektrolytische Polieren finden sich in Tabelle 3.8 wieder.

Ionenstrahlpräparation

Für die Ionenstrahlpräparation wird die Ionenstrahl-Querschnittspolitur (Cross-Section Milling) angewendet. Zum Materialabtrag wird ein breiter, niederenergetischer Argon-Ionenstrahl genutzt, der einen verformungsfreien Querschnitt erzeugt, da keine mechanische Beanspruchung auf die Oberfläche wirkt. Als Gerät diente die Ionenstrahlanlage Hitachi IM4000Plus der Firma Hitachi High-Technologies Corporation. Die Prozessparameter für die Ionenstrahl-Querschnittspolitur sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Für diese Präparationsmethode musste die Probe nach dem Schleifen ausgebettet werden und auf einen speziellen Probenhalter für die Ionenstrahlanlage geklebt werden. Sekundenkleber-Gel ist einfach zu handhaben und auch acetonslöslich. Als Maske bewährt sich die Wolframcarbid-Maske, da diese im Vergleich zu einer Titan-Maske beständiger gegen den Ionenstrahl ist. Der Maskenüberstand wurde auf ca. $20 - 30 \mu\text{m}$ eingestellt. Theoretisch würde auch ein geringerer Maskenüberstand reichen, da nur die vorherige Deformationsschicht vom Schleifen entfernt werden soll, jedoch kann es sein, dass die Probe durch das Aufkleben leicht verkippt ist, weshalb ein etwas größerer

Tabelle 3.9: Parameter für die Ionenstrahl-Querschnittspolitur der Bikristalle.

Maske	Masken-überstand [μm]	Querschnitt	Beschleunigungsspannung [kV]	Zeit [h]
Wolframcarbid	20 - 30	C3	6	$\geq 2 \times 3,5$

Überstand gewählt wurde. Da die Bikristalle eine Breite von 2 mm aufweisen, wurde die maximale Beschleunigungsspannung gewählt, um möglichst viel Material abzutragen. Es hat sich herausgestellt, dass die Maske bei diesen Prozessparametern nach 3,5 h neu justiert werden musste, da zu viel Material von der Maske abgetragen wurde. Um eine plane Fläche im Bereich der Korngrenze zu erzielen, musste mind. $2 \times 3,5$ h die Ionenstrahlpräparation angewendet werden.

3.4.2 Qualitative Beurteilung der Oberfläche

Zur Beurteilung von Verformungs- und Schmierschichten wurden Aufnahmen im REM gemacht. Das Höhenrelief über eine Fläche von mehreren hundert μm^2 wurde mithilfe eines LSM aufgenommen, während die Rauheit der Oberfläche mittels eines AFM im Tapping Mode ermittelt wurde. Durch die Kombination dieser drei mikroskopischen Aufnahmen kann gut beurteilt werden, ob die Anforderungen an die Probenpräparation erfüllt wurden. Folgende Geräte kamen dabei zum Einsatz: REM Supra 35VP von Carl Zeiss Microscopy GmbH, LSM LEXT OLS4100 von Olympus Europa SE & Co. KG, AFM Dimension 3100 von Veeco Instruments Inc.

Abbildung 3.4a zeigt das Ergebnis der Oberfläche im REM nach mechanischer Politur (s. Tabelle 3.5). Es ist eine verformungsfreie Schlifffläche zu erkennen. Beim letzten Polierschritt wurde 2 h lang mit einer kolloidalen Siliziumdioxid-suspension vibrationspoliert, um die Verformungsschicht aus den vorherigen Präparationsstufen komplett zu entfernen. Die Rauheit der Oberfläche wurde im AFM gemessen und beträgt $R_a = 4\text{ nm}$. Wird jedoch die Aufnahme im LSM in Abbildung 3.4b betrachtet, so lässt sich ein Höhenunterschied von ca. 300 nm zwischen den zwei Einkristallen feststellen. Durch die unterschiedliche Kornorientierung wurden die Einkristalle unterschiedlich schnell abgetragen.

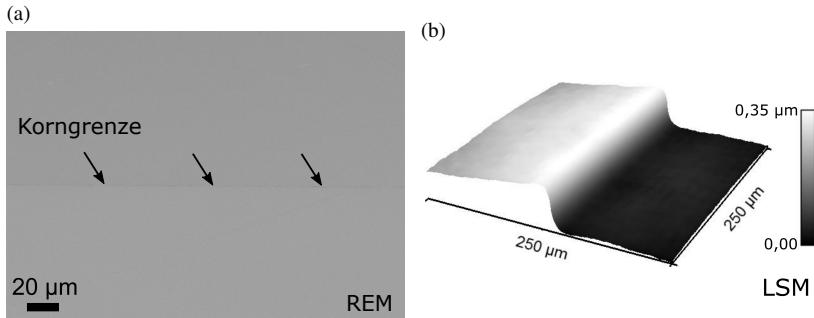


Abbildung 3.4: Aufnahmen der Bikristall-Oberfläche nach mechanischer Politur im (a) SEM¹² und (b) LSM. Im REM ist eine verformungsfreie Oberfläche zu erkennen. Jedoch zeigen die Messungen im LSM, dass ein Höhenunterschied von ca. 300 nm zwischen den zwei Einkristallen vorherrscht.

Würde man kürzer polieren, würde zwar das Relief geringer werden, aber dafür könnte nicht die Verformungsschicht vollständig entfernt werden.

In Abbildung 3.5a und 3.5b sind REM-Aufnahmen der Oberfläche nach den zwei Vorgehensweisen der chemischen Politur zu sehen (s. Tabelle 3.7). Im ersten Fall ist zu erkennen, dass durch die Polierlösung die Oberfläche und die Korngrenze angegriffen wurden. Im zweiten Fall dagegen ist erkennbar, dass sich relativ viele Ätzgrübchen gebildet haben, wobei die Oberfläche keine Verformungsschicht mehr aufweist. Weiterhin reagiert die Polierlösung mit dem Einbettmaterial, wodurch es sich weiß färbt (s. Abbildung 3.5c) und auf die Oberfläche der Probe schmiert. Das erschwert die lichtmikroskopische Kontrolle der Oberfläche — wie in Abbildung 3.5d zu erkennen — und damit die weitere Präparation.

¹² Rasterelektronenmikroskop mit Sekundärelektronen-Detektor

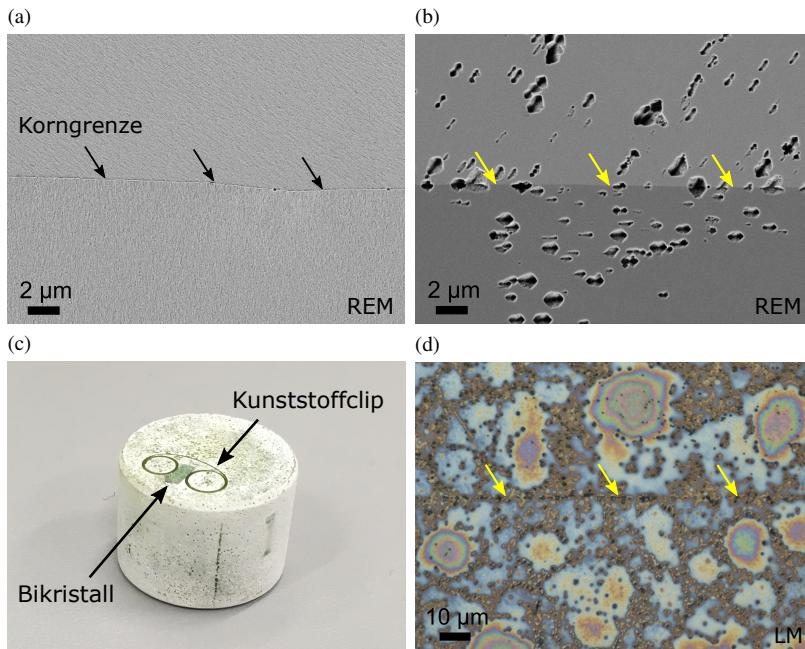


Abbildung 3.5: Resultat nach den beiden Vorgehensweisen der chemischen Politur. (a) RE-REM-Aufnahme der Bikristall-Oberfläche nach Rezept (I). Die Oberfläche und Korngrenze wurden durch die Polierlösung angegriffen. (b) RE-REM-Aufnahme der Bikristall-Oberfläche nach Rezept (II). Die Oberfläche zeigt zwar keine Verformungsschicht mehr, aber es sind viele Ätzgrübchen entstanden. (c) Aufnahme der eingebetteten Probe nach Eintauchen in die Polierlösung. Das sonst grüne Einbettmaterial hat mit der Polierlösung reagiert und sich weiß verfärbt. (d) LM-Aufnahme der Bikristall-Oberfläche nach Eintauchen in die Polierlösung und Abspülen der Lösung. Das angegriffene Einbettmaterial schmiert auf die Oberfläche und erschwert die weitere Präparation.

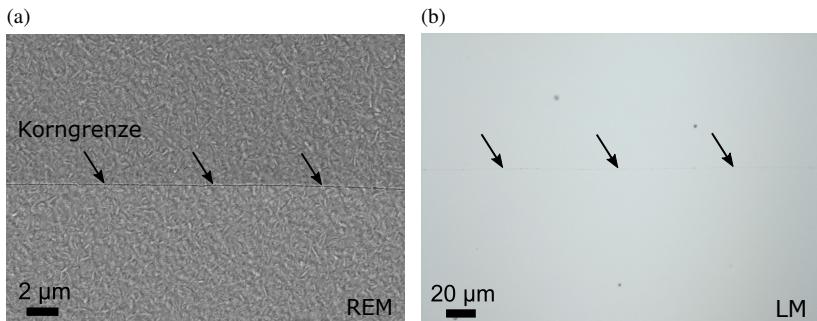


Abbildung 3.6: Aufnahmen der Bikristall-Oberfläche nach elektrolytischer Politur im (a) REM und (b) LM. Im LM scheint die Oberfläche verformungsfrei zu sein, jedoch ist im REM erkennbar, dass die Oberfläche und die Korngrenze durch den Elektrolyten angegriffen wurden.

Das Ergebnis der elektrolytischen Präparation ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Abbildung 3.6a zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche, während Abbildung 3.6b eine lichtmikroskopische Aufnahme zeigt. Obwohl die Oberfläche im Lichtmikroskop plan und glatt aussieht, wird erst im REM ersichtlich, dass auch hier — ähnlich wie beim chemischen Polieren (vgl. Abbildung 3.5a) — die Oberfläche und die Korngrenze durch den Elektrolyten angegriffen wurden und somit die Anforderungen an die präparierte Oberfläche nicht erfüllt sind.

Zum Schluss wird das Resultat der Ionenstrahlpräparation in Abbildung 3.7a-d betrachtet. Der breite Argon-Ionenstrahl erzeugt einen parabelförmig-polierten Querschnitt wie in Abbildung 3.7a zu sehen ist. Wird die Oberfläche im Bereich der Korngrenze etwas genauer inspiziert (s. Abbildung 3.7b), dann ist eine saubere und verformungsfreie Oberfläche zu erkennen. Das im LSM gemessene Linienprofil in Abbildung 3.7c zeigt zudem, dass — im Gegensatz zur mechanischen Politur (vgl. Abbildung 3.4b) — eine plane Fläche ohne Höhenrelief vorliegt. Die AFM-Messung in Abbildung 3.7d ergibt, dass die Rauheit bei $R_a < 1 \text{ nm}$ liegt, was einer sehr glatten Oberfläche entspricht, die sogar die

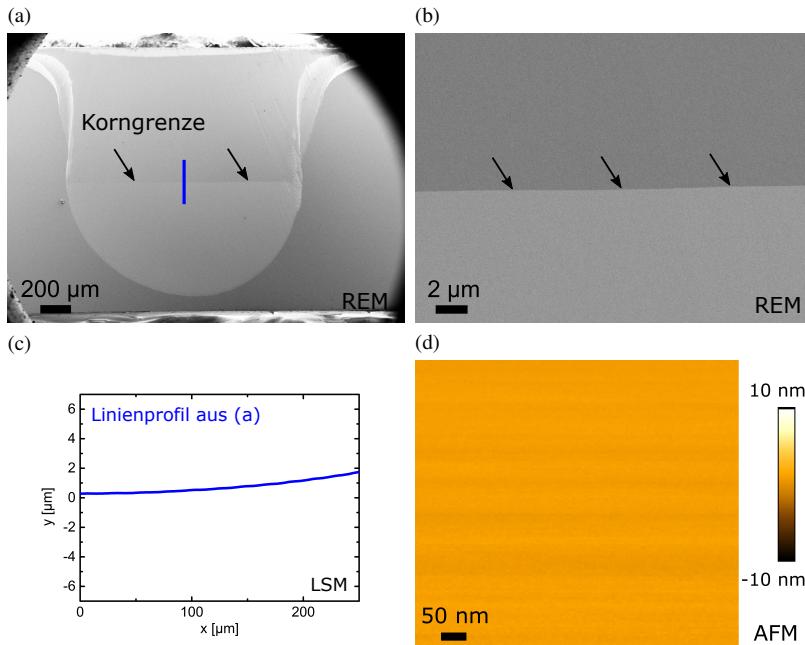


Abbildung 3.7: Resultat nach der Ionenstrahlpräparation. (a) + (b) RE-REM-Aufnahmen der Bikristall-Oberfläche nach der Ionenstrahlpräparation. Der breite Argon-Ionenstrahl hat einen parabelförmigen Querschnitt erzeugt wie in (a) zu sehen ist. In (b) ist zu erkennen, dass die Oberfläche verformungsfrei ist. (c) Höhenprofil senkrecht zur Korngrenze aus der LSM-Messung. Es liegt eine plane Oberfläche ohne Höhenrelief vor. (d) AFM-Aufnahme der Bikristall-Oberfläche. Die Rauheit liegt bei $R_a < 1 \text{ nm}$, was einer sehr glatten Oberfläche entspricht.

der vibrationspolierten Fläche übertrifft. Die Ionenstrahl-Querschnittspolitur hat somit als einzige Methode alle drei Kriterien — glatt, plan und verformungsfrei — an die Probenpräparation erfüllt.

3.4.3 Fazit

Das Ziel in diesem Kapitel war es, die Oberfläche eines Ni-Bikristalls so zu präparieren, dass er für Thermal Grooving Experimente geeignet ist. Dafür mussten drei Anforderungen erfüllt werden: Die Oberfläche sollte nach der materialographischen Präparation im Bereich der Korngrenze plan, glatt und verformungsfrei sein. Lichtmikroskopische Aufnahmen alleine reichten nicht aus, um die Qualität der präparierten Oberfläche zu beurteilen. Erst die Kombination aus REM, LSM und AFM erlaubte eine genaue Beurteilung.

Bei mechanischen Abtragsverfahren gilt prinzipiell, dass zwar mit einer harten Unterlage reliefarme Schleifflächen erreicht werden, diese aber eine ausgeprägte Verformungszone aufweisen, während mit einem weichen Poliertuch ein Gefügerelief mit einer geringen Deformationstiefe erreicht wird. Die zwei Anforderungen arbeiten somit gegeneinander, was es schwierig macht, ein Optimum zu finden. Selbst in Kombination mit dem sanften Abtrag des Oxidpolierens bei der Endpolitur konnte für den Ni-Bikristall keine verformungsfreie Oberfläche ohne Höhenrelief erreicht werden.

Chemisches und elektrolytisches Polieren basieren auf einem Abtrag durch Ionenbildung ohne zusätzliche Deformation und liefern in der Regel gute, reproduzierbare Ergebnisse, jedoch nur, wenn ein geeignetes Polierrezept vorliegt. Die Polierlösungen sind empirisch gefundene Gemische aus mindestens drei Komponenten. Da die Vorgänge beim chemischen und elektrolytischen Polieren bisher nur im Prinzip bekannt sind, ist eine Anpassung an die vorliegende Präparationsaufgabe theoretisch möglich, aber praktisch nicht einfach realisierbar. Es werden bevorzugt Kanten, Korngrenzen und Oberflächen mit mechanischen Spannungen angegriffen und es kann zu unerwünschter Grübchenbildung oder unzureichender Glättung der Oberfläche kommen. Ein weiterer Nachteil sind der chemische Angriff auf das acetonlösliche Einbettmaterial und im Allgemeinen der Umgang mit stark ätzenden und zum Teil giftigen Polierlösungen.

Die Ionenstrahl-Querschnittspolitur erfordert im Vergleich zu den anderen Präparationsmethoden eine längere Bearbeitungszeit. Diese wird aber in Kauf genommen, da nur die Ionenstrahlpräparation in der Lage war, auch bei duktilen Materialien wie Nickel alle drei Kriterien an die Probenpräparation zufriedenstellend zu erfüllen. Diese Präparation ermöglichte es, nach der Auslagerung Furchenprofile zu messen, die dem erwarteten Profil aus der Mullins Theorie des Thermal Grooving entsprachen. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4.2 vorgestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Arbeit ist in zwei experimentelle Teile gegliedert, da mithilfe des Thermal Grooving einerseits die relativen Korngrenzenergien und andererseits die Diffusion von Nickel untersucht werden können. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu beiden experimentellen Teilen vorgestellt und diskutiert. Das erste Kapitel 4.1 beinhaltet die Ergebnisse aus den Dihedralwinkel-Messungen und die Bestimmung der relativen Korngrenzenergien von Nickel. Im zweiten Kapitel 4.2 werden die Ergebnisse aus den Furchenprofil-Messungen vorgestellt und der dominante Diffusionsmechanismus sowie der Diffusionskoeffizient von Nickel diskutiert.

4.1 Relative Korngrenzenergien

Im ersten experimentellen Teil der Arbeit wurden Anodenmikrostrukturen und Ni-Polykristalle genutzt und nach dem Thermal Grooving die Dihedralwinkel der Ni-Korngrenzfurchen vermessen, wie in Kapitel 3.1.1 vorgestellt wurde. Das Ziel ist es, die relativen Korngrenzenergien von Nickel unter Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode so genau wie möglich zu bestimmen. Im Folgenden wird zunächst die Vorgehensweise zur Bestimmung des Dihedralwinkels aus den AFM-Messungen erläutert und dessen Genauigkeit abgeschätzt, da die geometrische Form der Furchenprofile entscheidend für die weitere Auswertung und somit für die Bestimmung der relativen Korngrenzenergie ist, wie in Kapitel 3.2 beschrieben wurde. Im Anschluss werden der Einfluss der Auslagerungszeit, der Mikrostruktur und der Feuchte auf den Dihedralwinkel und

somit auf die relative Korngrenzenergie untersucht. Zum Schluss wird die relative Korngrenzenergie von Nickel für alle vermessenen Dihedralwinkel berechnet und mit Bezug zu vorhandener Literatur diskutiert.

4.1.1 Bestimmung des Dihedralwinkels aus den AFM-Aufnahmen

In Abbildung 4.1 sind AFM-Übersichtsaufnahmen der beiden Probentypen — Anodenmikrostruktur und Ni-Polykristall — nach der Auslagerung zu sehen. Die Proben zeigen nicht nur Unterschiede in der Mikrostruktur, sondern auch in den zu vermessenden Korngrenzfurchen auf. In Abbildung 4.1a ist ein größeres Nickel-Agglomerat in der Anodenmikrostruktur zu erkennen. Die Anode ist porös und weist relativ kleine Nickel-Körner mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ auf. Dies führt dazu, dass die Nickel-Körner an der Oberfläche während der Auslagerung stark verrunden und die Nickel-Agglomerate im Vergleich zur umgebenden polierten Oberfläche insgesamt 50 nm bis 200 nm herausragen. Schwarze Pfeile zeigen zur besseren Übersicht die Position einiger Korngrenzfurchen an. Durch die kleinen Körner und deren Verrundung sind die Furchen nur schwach ausgeprägt. Im Gegensatz zur Anodenmikrostruktur weist der Ni-Polykristall keine Porosität auf und ist gekennzeichnet durch große Körner sowie ausgeprägte, breite Korngrenzfurchen (s. Abbildung 4.1b). Während der Auslagerung bilden sich die Furchen entlang der kompletten Korngrenzen aus, während die restliche Oberfläche der Körner nicht verrundet. Durch diese Übersichtsaufnahmen wird deutlich, dass sich bei der Anode im Vergleich zum Polykristall die Bestimmung des Dihedralwinkels als schwieriger gestalten und die Messunsicherheit größer sein wird.

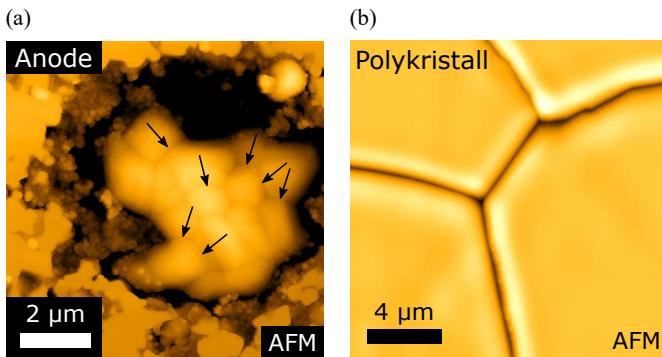


Abbildung 4.1: AFM-Aufnahmen der Anodenmikrostruktur und des Ni-Polykristalls jeweils nach der Auslagerung. (a) In der Bildmitte ist ein größeres Ni-Agglomerat in der Anodenmikrostruktur zu sehen. Während der Auslagerung verrunden die Ni-Körner und lösen sich zum Teil von der YSZ-Struktur. Schwarze Pfeile zeigen zur besseren Veranschaulichung die Position einiger Korngrenzfurchen an. (b) Im Vergleich dazu weist der Ni-Polykristall deutlich größere Körner und ausgeprägte Korngrenzfurchen auf.

Die zu vermessenden Korngrenzen auf den Proben werden zufällig ausgewählt und entlang einer Korngrenze wird die Stelle für die AFM-Messung stets mittig zwischen den Tripelpunkten gewählt. Die Vorgehensweise, um den Dihedralwinkel Ψ zu bestimmen, ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es werden hochauflöste AFM-Messungen in der Furchenmitte durchgeführt, wie beispielhaft in Abbildung 4.2a für eine Großwinkelkorngrenze im Polykristall zu sehen ist. Neben der hohen lateralen und vertikalen Auflösung des AFM ist ein weiterer Vorteil, dass nicht nur einzelne Linienprofile ausgewertet werden, sondern über die komplette AFM-Aufnahme gemittelt wird, so dass ein zuverlässiger Mittelwert für den Dihedralwinkel der Korngrenzfurche bestimmt werden kann. Innerhalb des eingezeichneten Rechtecks in Abbildung 4.2a werden die Linienprofile senkrecht zur Korngrenze — in x-Richtung — extrahiert, wie in Abbildung 4.2b dargestellt ist, und dann in y-Richtung gemittelt. Bei den polykristallinen Proben werden stets 128 Linienprofile gemittelt, während bei der

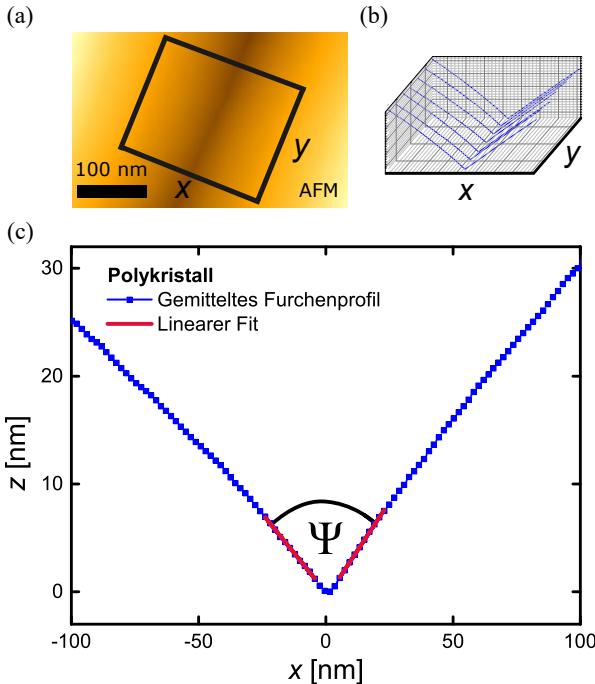


Abbildung 4.2: Vorgehensweise zur Bestimmung des Dihedralwinkels Ψ : (a) Hochauflöste AFM-Aufnahme in der Furchenmitte, beispielhaft für eine Großwinkelkorngrenze im Ni-Polykristall dargestellt. Innerhalb des eingezeichneten Rechtecks werden Linienprofile senkrecht zur Korngrenze (in x -Richtung) extrahiert, wie einige beispielhaft in (b) zu sehen sind. Alle Linienprofile werden in y -Richtung gemittelt und ergeben das gemittelte Profil in (c). Um den Dihedralwinkel Ψ zu bestimmen, wird auf beiden Seiten der Furchenmitte ein linearer Fit durchgeführt und der Dihedralwinkel zwischen diesen beiden Geraden berechnet.

Anodenmikrostruktur durch die Verrundung der Nickel-Körner nur 8 – 32 Linienprofile gemittelt werden können. In Abbildung 4.2c ist das gemittelte Profil dargestellt. Mit zunehmendem Abstand zur Furchenmitte nimmt der Betrag der Steigung des Linienprofils kontinuierlich ab. Es wird ein linearer Fit auf beiden Seiten der Furchenmitte durchgeführt und der Dihedralwinkel zwischen diesen

beiden Geraden berechnet. Dabei wird der Fit stets in der Nähe der Furchenmitte und im linearen Neigungsbereich durchgeführt. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression war stets $R^2 > 99,5\%$, was einer hohen Anpassungsgüte entspricht.

Abschätzung der Genauigkeit

Die Vorgehensweise während einer AFM-Messung, um die Einflüsse der experimentellen Faktoren auf die Messgenauigkeit zu minimieren, wurde in Kapitel 3.2 vorgestellt. Unter Berücksichtigung der optimierten Messmethodik wird im Folgenden die tatsächliche Messunsicherheit — zunächst für den Ni-Polykristall — abgeschätzt. Es werden einerseits die Genauigkeit der gemessenen Topographie, welche durch das Rauschen des AFM und den Einfluss der AFM-Spitze verfälscht werden kann, und andererseits die Messunsicherheit durch den Fitvorgang diskutiert.

Das Grundrauschen im Signal des z -Piezoelements wurde über AFM-Messungen auf HOPG¹ bestimmt und betrug beim AFM Dimension Icon 75 pm. Über einen *False Engage* konnte das Elektronikrauschen erfasst werden und dieser Wert lag bei 15 pm. Insgesamt beträgt das Systemrauschen des AFM Dimension Icon < 100 pm, was vernachlässigbar ist. Für die AFM-Messungen wird die nötige Qualität erreicht, um die Geometrie der Furchenprofile hinreichend genau zu erfassen.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, stellt jede AFM-Aufnahme eine Faltung der Spitzenform und der Form der Probenoberfläche dar, was besonders kritisch bei der Messung von Korngrenzfurchen ist. Die in der Literatur diskutierten Modelle, um den Einfluss der Spitze auf die Messunsicherheit des Dihedralwinkels zu bestimmen, werden zur Abschätzung des maximalen Fehlers herangezogen [119, 124, 129, 133, 138, 140]. Dabei wird eine maximal pessimistische Furchengeometrie angenommen, die bei diesen Polykristallen auftauchen

¹ Hochorientierter pyrolytischer Graphit bietet atomar glatte Flächen zur Bestimmung des Grundrauschens des AFM.

könnte. Es handelt sich um ein schmales Furchenprofil mit einer Furchenbreite von $w = 1 \mu\text{m}$ und einem Dihedralwinkel von $\Psi = 130^\circ$. Die in diesen Messungen verwendete SuperSharp-Standard-NCHR Spitze ist mit einem Spitzenradius von $2 - 3 \text{ nm}$ spezifiziert. Damit ergibt sich nach den Modellen eine maximale Messunsicherheit von $\Delta\Psi = 0,07^\circ$, wobei betont werden muss, dass dies der maximalen Abweichung entspricht und in der Regel die Messunsicherheit durch die Spitzenform kleiner ausfallen wird. Somit findet keine systematische Überschätzung des Dihedralwinkels wie in vielen Literaturquellen statt. Werden bei der Handhabung der Spitzen die Punkte aus Kapitel 3.2 berücksichtigt, kann zusammenfassend festgestellt werden, dass HDC/DLC Spitzen nach aktuellem Stand der Technik eine Genauigkeit in den AFM-Messungen von Furchenprofilen ermöglichen, die in früheren Veröffentlichungen noch nicht erreicht werden konnte.

Die Auswahl des linearen Neigungsbereichs beim Fitvorgang hat einen Einfluss auf die Steigung und somit auf den Wert des Dihedralwinkels. Es ist besonders wichtig, dass während der Messung eine hohe laterale Auflösung gewählt wird, so dass genügend Datenpunkte für einen Fit vorhanden sind. Im Fall der Polykristalle betrug die laterale Auflösung 1 nm . Um die Messunsicherheit durch den Fitvorgang abzuschätzen, wurde der lineare Neigungsbereich in einem noch akzeptablen Bereich variiert, um die minimale bzw. maximale Steigung zu bestimmen (s. Anhang A.3). Die maximale Messunsicherheit von Ψ durch den Fitvorgang kann für die Polykristalle mit $\Delta\Psi = 0,2^\circ$ angegeben werden.

Zusammenfassend sind der Einfluss des Rauschens des AFM und der Einfluss der AFM-Spitze auf die Genauigkeit des Dihedralwinkels Ψ beim Polykristall vernachlässigbar. Die geometrische Form der Furchenprofile wird mit der optimierten Messmethodik, die in Kapitel 3.2 ausgearbeitet wurde, mit hoher Genauigkeit erfasst, so dass keine systematische Überschätzung des Dihedralwinkels wie in bisherigen Veröffentlichungen stattfindet. Die Messunsicherheit von Ψ wird durch den Fitvorgang dominiert und kann für den Polykristall

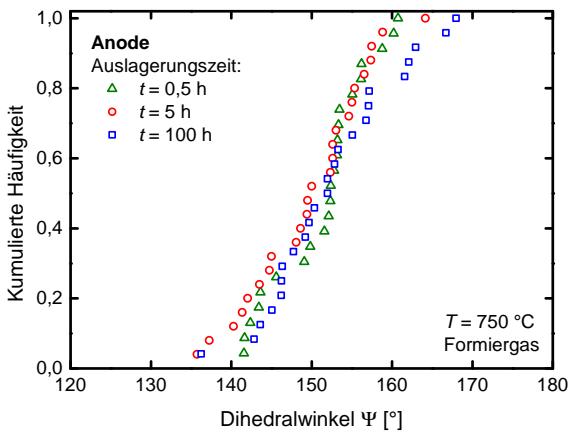


Abbildung 4.3: Kumulierte Häufigkeitsverteilung der Dihedralwinkel Ψ , die auf den Anodenproben für drei unterschiedliche Auslagerungszeiten gemessen wurden. Die Proben wurden bei $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Formiergas ausgelagert.

insgesamt mit $\Delta\Psi = 0,2\text{ }^{\circ}$ angegeben werden. Für die Anodenproben ergibt sich unter Berücksichtigung der oben genannten Faktoren insgesamt eine maximale Messunsicherheit von $\Delta\Psi = 1,8\text{ }^{\circ}$. Die größere Messunsicherheit im Vergleich zum Polykristall entsteht hauptsächlich durch die Verrundung der Nickel-Körner und die schwach ausgeprägten Korngrenzfurchen sowie die geringere laterale Auflösung des AFM Dimension 3100.

Es ist zu beachten, dass in den folgenden Diagrammen der Fehlerbalken von Ψ zugunsten der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet wird.

4.1.2 Einfluss der Auslagerungszeit

Der Einfluss der Auslagerungszeit t auf die Verteilung der Dihedralwinkel und somit auf die Verteilung der relativen Korngrenzenergien wird an den Anodenproben untersucht. Es wurden 23 bis 25 Ni-Furchen pro Probe vermessen;

die deskriptive Statistik zu den Verteilungen der Dihedralwinkel ist in Tabelle A.5 im Anhang A.4 zusammengefasst. In Abbildung 4.3 ist die kumulierte Häufigkeitsverteilung der gemessenen Dihedralwinkel für drei unterschiedliche Auslagerungszeiten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Verteilungen der Dihedralwinkel einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Um zu überprüfen, ob sich die Verteilungen statistisch signifikant voneinander unterscheiden, wird der Mann-Whitney-U-Test² angewendet [155]. Die Details zur Berechnung befinden sich im Anhang A.5. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Dihedralwinkel-Verteilungen festzustellen, daher kann angenommen werden, dass die Verteilungen der drei Anodenproben aus derselben Gesamtverteilung an Dihedralwinkeln — der sogenannten Grundgesamtheit — stammen. Somit hat sich schon nach der kürzesten gewählten Auslagerungszeit von $t = 0,5\text{ h}$ lokal ein Gleichgewicht in der Furchenmitte eingestellt und die Auslagerungszeit t hat keinen Einfluss auf die Verteilung der Dihedralwinkel. Dies konnte auch für andere Materialien bei längeren Auslagerungszeiten in der Literatur gezeigt werden [122, 126, 127]. Die drei Datensätze der Anodenproben können somit zu einem Datensatz zusammengeführt werden, der die Verteilung der Dihedralwinkel in der Anodenmikrostruktur repräsentiert.

4.1.3 Einfluss der Mikrostruktur

Da die Dihedralwinkel-Verteilungen der Anodenmikrostruktur unabhängig von der Auslagerungszeit sind, wurden diese zu einem Datensatz zusammengefasst und können mit dem Datensatz des Ni-Polykristalls ($t = 27\text{ h}$) verglichen werden. In beiden Fällen wurden die Proben in Formiergas bei $T = 750^\circ\text{C}$ ausgelagert. Beim Ni-Polykristall wurden nach der Auslagerung

² Der Mann-Whitney-U-Test ist ein nicht-parametrisches statistisches Verfahren und dient der Überprüfung, ob sich die zentrale Tendenz in zwei unabhängigen Stichproben unterscheidet.

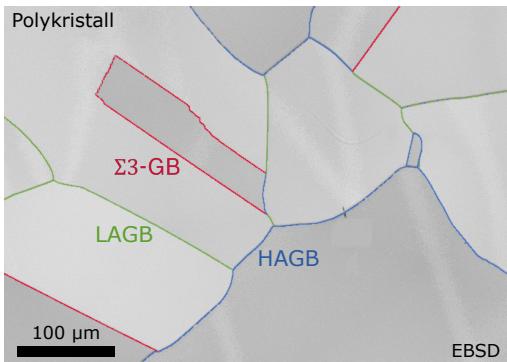


Abbildung 4.4: Ausschnitt einer EBSD-Aufnahme des Ni-Polykristalls nach der Auslagerung, um zwischen Großwinkelkorngrenzen (HAGB), Kleinwinkelkorngrenzen (LAGB) und Σ 3-Korngrenzen (Σ 3-GB) zu unterscheiden.

EBSD-Messungen durchgeführt, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, um zwischen Σ 3-Korngrenzen (Σ 3-GB), Großwinkelkorngrenzen (HAGB³) und Kleinwinkelkorngrenzen (LAGB³) zu unterscheiden. Der Anteil an der Gesamtlänge aller Korngrenzen beträgt bei den Großwinkel- und Σ 3-Korngrenzen jeweils 45 % und bei den Kleinwinkelkorngrenzen 10 %. Zu jedem Korngrenztypen wurden etwa 50 Korngrenzfurchen im AFM vermessen. Die deskriptive Statistik zu den Verteilungen der Dihedralwinkel befindet sich im Anhang A.4.

In Abbildung 4.5 sind die kumulierten Häufigkeitsverteilungen der Dihedralwinkel Ψ für die Anode und den Polykristall zu sehen. Dabei werden der zusammengeführte Datensatz der drei Anodenproben und die einzelnen Datensätze des Ni-Polykristalls (HAGB, LAGB und Σ 3-GB) in Formiergas aufgetragen. Die Verteilungen im Ni-Polykristall weisen deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Korngrenztypen auf. Die Verteilungen der LAGB

³ HAGB und LAGB stehen für *High-Angle Grain Boundary* und *Low-Angle Grain Boundary*.

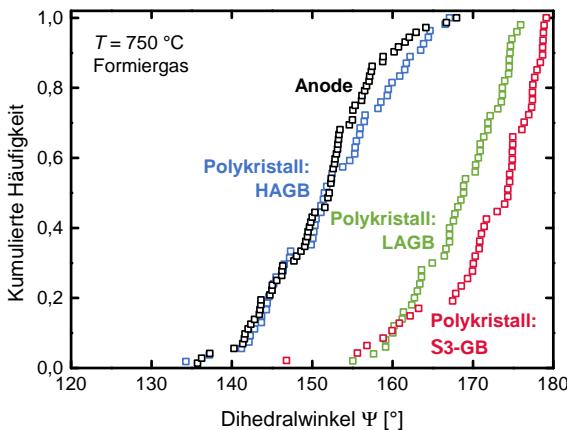


Abbildung 4.5: Kumulierte Häufigkeitsverteilungen der Dihedralwinkel Ψ für die Anode und den Ni-Polykristall in trockener Atmosphäre bei $T = 750^\circ\text{C}$. Beim Ni-Polykristall wird zwischen Großwinkel-, Kleinwinkel- und $\Sigma 3$ -Korngrenzen unterschieden.

und der $\Sigma 3$ -GB sind im Vergleich zur Verteilung der HAGB zu deutlich höheren Dihedralwinkel verschoben. Die Korngrenzfurchen der LAGB und der $\Sigma 3$ -GB sind somit flacher ausgeprägt und im AFM schwieriger zu lokalisieren. Die Verteilung der Anode folgt nahezu der Verteilung der HAGB im Polykristall. Im Bereich für Dihedralwinkel zwischen 130° und 150° ist eine deutliche Übereinstimmung der beiden Verteilungen zu erkennen. Für Dihedralwinkel $\Psi > 150^\circ$ verläuft die Verteilung der Anode etwas oberhalb der Verteilung der HAGB. Aus dem Vergleich von Anode und Polykristall in diesem Diagramm kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Dihedralwinkel-Verteilungen von Nickel in beiden Mikrostrukturen identisch sind und im Vergleich zum Polykristall in der Anodenmikrostruktur nicht die komplette Verteilung an Dihedralwinkel abgebildet wurde. Aufgrund der Verrundung der kleinen Nickel-Körner und der dadurch schwach ausgeprägten Korngrenzfurchen in der Anodenmikrostruktur, wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt wurde, konnten im AFM nur die

Korngrenzfurchen mit einem Dihedralwinkel $\Psi < 170^\circ$ lokalisiert und vermessen werden. Für Dihedralwinkel zwischen 130° und 150° wurden im Polykristall nahezu ausschließlich Großwinkelkorngrenzen gemessen⁴. Aufgrund der Übereinstimmung der Verteilungen in diesem Bereich kann geschlussfolgert werden, dass auch in der Anodenmikrostruktur nur Großwinkelkorngrenzen im AFM vermessen wurden, da diese Korngrenzfurchen am stärksten ausgeprägt sind und häufig auftreten. Der Verlauf für $\Psi > 150^\circ$ in der Anode kann damit erklärt werden, dass neben den Großwinkelkorngrenzen auch $\Sigma 3$ - und Kleinwinkelkorngrenzen vermessen wurden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei der Anode im Gegensatz zum Polykristall nicht die komplette Grundgesamtheit an Dihedralwinkeln abgebildet werden konnte. Es ist jedoch schlüssig, dass die Verteilungen der Dihedralwinkel an Ni-Korngrenzfurchen unabhängig von den beiden Mikrostrukturen sind und somit auch die relativen Korngrenzenergien in beiden Mikrostrukturen identisch sind. Für die weitere Auswertung wird der Ni-Polykristall betrachtet, da die komplette Grundgesamtheit an Dihedralwinkeln für verschiedene Korngrenztypen in Nickel vermessen wurde.

4.1.4 Einfluss der Feuchte

Um den Einfluss der Feuchte auf die relative Korngrenzenergie zu untersuchen, werden die Dihedralwinkel Ψ der Ni-Polykristalle in trockener und feuchter Atmosphäre gegenübergestellt. Dabei werden die Verteilungen für die Großwinkelkorngrenzen (HAGB), die Kleinwinkelkorngrenzen (LAGB) und die $\Sigma 3$ -Korngrenzen ($\Sigma 3$ -GB) separat betrachtet und der Mann-Whitney-U-Test für jeden Korngrenztyp durchgeführt. Die deskriptive Statistik und die Details zur Berechnung des Tests befinden sich im Anhang A.4 bzw. A.5.

⁴ Mit Ausnahme einer $\Sigma 3$ -Furche.

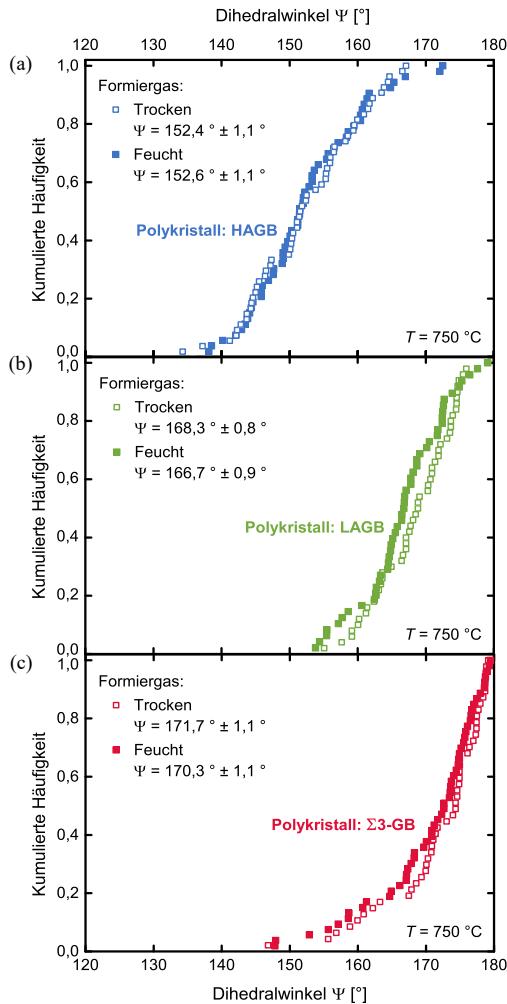


Abbildung 4.6: Kumulierte Häufigkeitsverteilungen der Dihedralwinkel Ψ für die Ni-Polykristalle in trockener und feuchter Atmosphäre bei $T = 750^\circ\text{C}$ (Auslagerungszeit $t = 27\text{h}$). Der Mittelwert für jede Verteilung mit dem zugehörigen Standardfehler des Mittelwerts ist im Diagramm angegeben.

In Abbildung 4.6 sind die kumulierten Häufigkeitsverteilungen der Dihedralwinkel — nach Korngrenztyp aufgeteilt — aufgetragen. Für die Verteilungen der HAGB in Abbildung 4.6a ist eine deutliche Übereinstimmung zu erkennen. Dies wird auch durch den Mann-Whitney-U-Test bestätigt. Die Verteilungen der LAGB in beiden Atmosphären, die in Abbildung 4.6b aufgetragen sind, weisen einen ähnlichen Verlauf auf, wobei die Verteilung in feuchter Atmosphäre im Vergleich zu derjenigen in trockener Atmosphäre etwas zu niedrigeren Dihedralwinkel verschoben ist. Dies ist auch im Mittelwert⁵ der beiden Verteilungen erkennbar (feucht: $\Psi = 166,7^\circ \pm 0,9^\circ$, trocken: $\Psi = 168,3^\circ \pm 0,8^\circ$). Der Mann-Whitney-U-Test zeigt dennoch, dass kein signifikanter Unterschied anzunehmen ist. Der Anteil der Kleinwinkelkorngrenzen an allen Korngrenzen ist vergleichsweise gering und beträgt 10%. Die Kleinwinkelkorngrenzen, die in den beiden ca. $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ großen EBSD-Aufnahmen identifiziert wurden, traten vor allem gehäuft auf und es wurden alle in den Aufnahmen auftretenden Kleinwinkelkorngrenzen im AFM vermessen. Der Unterschied zwischen den Verteilungen in trockener und feuchter Atmosphäre kann damit erklärt werden, dass die Kleinwinkelkorngrenzen nicht genügend repräsentativ auftraten und in beiden Fällen nicht die komplette Grundgesamtheit abgebildet werden konnte. Die kumulierten Häufigkeitsverteilungen der $\Sigma 3$ -Korngrenzen in Abbildung 4.6c weisen einen exponentiellen Verlauf auf und sind in guter Übereinstimmung. Der Mann-Whitney-U-Test bestätigt, dass kein signifikanter Unterschied zwischen trockener und feuchter Atmosphäre besteht.

Insgesamt weisen die Dihedralwinkel-Verteilungen in trockener und feuchter Atmosphäre für die drei Korngrenztypen keinen signifikanten Unterschied auf. Da nach Gleichung 2.2 der gemessene Dihedralwinkel Ψ direkt mit der relativen Korngrenzenergie $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}}$ zusammenhängt, folgt, dass die Feuchte

⁵ Der Mittelwert wird mit dem zugehörigen Standardfehler des Mittelwerts angegeben.

unter diesen Auslagerungsbedingungen⁶ keinen Einfluss auf die relative Korngrenzenergie hat. Der Sauerstoffpartialdruck in trockenem Formiergas betrug im Experiment $p_{\text{O}_2} = 10^{-25}$ atm. Der Anteil an H_2O im Gasgemisch erhöhte den Sauerstoffpartialdruck auf $p_{\text{O}_2} = 10^{-19}$ atm. Dieser Wert ist dennoch noch niedrig genug, dass nach dem Ellingham-Diagramm keine oxidierende Atmosphäre vorherrschte [156, 157], wodurch auch kein Sauerstoff an der Oberfläche adsorbierte, der die Oberflächenenergie γ_S absenken könnte.

Da die Verteilungen der Dihedralwinkel und damit der relativen Korngrenzenergien unabhängig von der Feuchte sind, werden die Datensätze in trockener und feuchter Atmosphäre für die weitere Auswertung zu je einem Datensatz zusammengeführt, der die Verteilung der Dihedralwinkel für HAGB, LAGB und $\Sigma 3$ -GB im Polykristall in reduzierender Atmosphäre repräsentiert.

4.1.5 Verteilung der relativen Korngrenzenergien

Die relative Korngrenzenergie $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_S$ wird mit Gleichung 2.2 für alle gemessenen Dihedralwinkel Ψ berechnet. Mithilfe der Fehlerfortpflanzung lässt sich der Fehler für einen einzelnen Datenpunkt zu $\Delta(\gamma_{\text{GB}}/\gamma_S) = 0,003$ berechnen. In Abbildung 4.7 sind die kumulierten Häufigkeitsverteilungen der relativen Korngrenzenergien für Nickel bei einer Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ in reduzierender Atmosphäre aufgetragen und die deskriptive Statistik in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Eine andere Darstellung der Daten ist in Abbildung 4.8a als Box-Plots zu sehen. Dabei werden die zusammengeführten Datensätze der drei Korngrenztypen in trockener und feuchter Atmosphäre aus Kapitel 4.1.4 dargestellt.

⁶ 29 vol.% H_2O / 71 vol.% Formiergas bei $T = 750^\circ\text{C}$ und $t = 27\text{h}$

Die Verteilungen der relativen Korngrenzenergien sind mit einer Standardabweichung von etwa 0,1 im Allgemeinen breit und erstrecken sich über einen Bereich von 0 bis 0,8. Diese große Variation kann hauptsächlich auf die Anisotropie der Korngrenzenergien zurückgeführt werden. Die $\Sigma 3$ -GB und die LAGB weisen im Vergleich zu den HAGB geringere Energien auf und die Energie der LAGB nähert sich für kleine Misorientierungen dem Wert von Null an. Diese beiden Beobachtungen stimmen mit anderen Studien überein [64–68, 86]. Die $\Sigma 3$ -GB sind in Nickel generell häufig vertreten und bilden etwa 45 % der gesamten Korngrenzlänge aus, was ebenfalls in der Arbeit von Randle *et al.* [64, 66] und von Rohrer *et al.* (40 %) [69] beobachtet wurde. Die kumulierte Häufigkeitsverteilung für $\Sigma 3$ -GB zeigt einen exponentiellen Verlauf, wobei die niederenergetischen Korngrenzen am häufigsten auftreten (s. Abbildung 4.7). Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rohrer *et al.* [69].

Generell lassen sich die $\Sigma 3$ -GB in kohärente Zwillingskorngrenzen und inkohärente $\Sigma 3$ -Korngrenzen unterteilen. Die kohärente Zwillingskorngrenze weist die niedrigste Korngrenzenergie auf, während die Korngrenzenergien von inkohärenten $\Sigma 3$ -Korngrenzen höhere Werte aufweisen und stark variieren [68, 69, 86]. Um die relative Korngrenzenergie der Zwillingskorngrenze aus den Ergebnissen in dieser Arbeit zu bestimmen, wird der Mittelwert

Tabelle 4.1: Deskriptive Statistik zu den Dihedralwinkeln Ψ und den relativen Korngrenzenergien $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}}$ für Großwinkel-, Kleinwinkel- und $\Sigma 3$ -Korngrenzen im Ni-Polykristall. SE gibt den Standardfehler des Mittelwerts und σ die Standardabweichung an.

	$\Psi [^\circ]$		$\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}}$					
	Mittelwert	SE	Mittelwert	SE	σ	Median	Min	Max
HAGB	152,5	0,8	0,475	0,013	0,133	0,492	0,131	0,777
LAGB	167,5	0,6	0,217	0,010	0,102	0,213	0,015	0,453
$\Sigma 3$ -GB	171,0	0,8	0,157	0,013	0,132	0,111	0,009	0,571

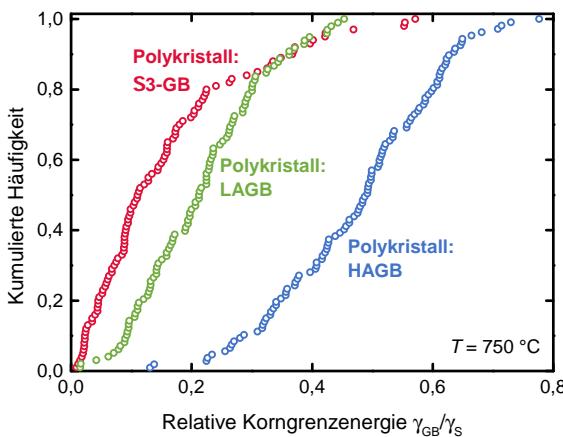


Abbildung 4.7: Kumulierte Häufigkeitsverteilungen der relativen Korngrenzenergien γ_{GB}/γ_s für $\Sigma 3$ -, Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenzen in Nickel bei $T = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$ in reduzierender Atmosphäre.

aus den zehn niedrigsten Datenpunkten der $\Sigma 3$ -GB gebildet, die in der kumulierten Häufigkeitsverteilung nahezu senkrecht übereinander liegen (s. Abbildung 4.7). Die Datenpunkte sind in Tabelle A.11 im Anhang A.6 separat aufgelistet. Die so ermittelte relative Korngrenzenergie der Zwillingskorngrenze beträgt damit $\gamma_{GB}/\gamma_s = 0,019 \pm 0,002$.

Um die Ergebnisse zur relativen Korngrenzenergie mit Literaturwerten zu vergleichen, wird in Abbildung 4.8b die mittlere relative Korngrenzenergie γ_{GB}/γ_s zusammen mit den Literaturwerten aus Tabelle A.1 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Werte aus dieser Arbeit für HAGB, LAGB, $\Sigma 3$ -GB und die Zwillingskorngrenze sind in Abbildung 4.8b bei $T = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$ zu finden. Wie schon in Kapitel 2.2.1 erörtert wurde, wurde in den meisten Literaturquellen nicht zwischen verschiedenen Korngrenztypen unterschieden.

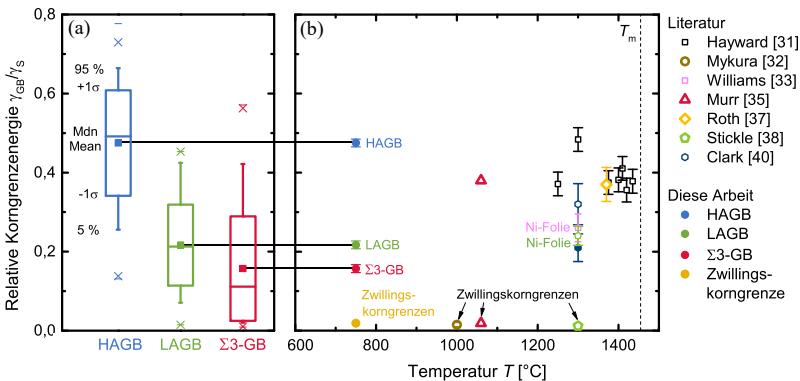


Abbildung 4.8: (a) Verteilungen der relativen Korngrenzenergien γ_{GB}/γ_s im Ni-Polykristall als Boxplot dargestellt. Mdn: Median. Mean: Mittelwert. σ : Standardabweichung. (b) Mittlere relative Korngrenzenergie in Abhängigkeit der Temperatur. Leere Symbole: Inerte Atmosphäre. Volle Symbole: Reduzierende Atmosphäre. Die in dieser Arbeit als zuverlässig bewerteten Literaturdaten werden durch größere Symbole hervorgehoben. Die Schmelztemperatur von Nickel $T_m = 1455^\circ\text{C}$ ist als gestrichelte, vertikale Linie eingezeichnet.

Darüberhinaus sind die Werte zur relativen Korngrenzenergie, die von Hayward *et al.* [31] und Clark *et al.* (in inerter Atmosphäre) [40] bestimmt wurden, weniger zuverlässig, da Sauerstoffadsorption nicht ausgeschlossen und diese die Oberflächenenergie stark absenken kann. Der Wert von Clark *et al.* in reduzierender Atmosphäre ist tendenziell unterschätzt, da in der Arbeit geschlussfolgert wurde, dass in Nickel gelöster Wasserstoff die Korngrenzenergie absenkte. In den Experimenten von Williams *et al.* [33] und Stickle *et al.* [38] wurden Ni-Folien verwendet, die eine Textur aufweisen, wodurch die relative Korngrenzenergie verringert wurde. Die relative Korngrenzenergie, die von Murr *et al.* [35] und Roth *et al.* [37] bestimmt wurde, sowie die Werte für die Zwillingskorngrenze [32, 35, 38] können als zuverlässig angesehen werden und mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten verglichen werden. In der

Arbeit von Murr *et al.* [35] wurde zwischen Zwillings- und Großwinkelkorngrenzen unterschieden. Im Gegensatz zu dieser Arbeit schlossen jedoch die Großwinkelkorngrenzen die inkohärenten $\Sigma 3$ -Korngrenzen mit ein. Dasselbe gilt für die Arbeit von Roth *et al.* [37]. Somit liegen ihre Werte für die relative Korngrenzenergie zwischen dem Wert für HAGB und dem für $\Sigma 3$ -GB aus dieser Arbeit. Einzig die Zwillingskorngrenze kann zuverlässig als Referenz genutzt werden. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert weist eine hohe Übereinstimmung zu den in der Literatur angegebenen Werten auf. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in dieser Arbeit erstmals genaue und zuverlässige Werte sowie die komplette Verteilung der relativen Korngrenzenergien für die verschiedenen Korngrenztypen in Nickel bestimmt werden konnten.

Zum Schluss wird noch eine Abschätzung für die Korngrenzenergie γ_{GB} durchgeführt. Da die Korngrenzenergie in Abhängigkeit der Orientierung stärker variiert als die Oberflächenenergie (s. Kapitel 2.2.1), kann der Mittelwert der Oberflächenenergie γ_{S} genutzt werden, um die Korngrenzenergien γ_{GB} aus den in dieser Arbeit bestimmten Werten für $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}}$ zu ermitteln. Unter der Annahme⁷ von $\gamma_{\text{S}}(T = 750^{\circ}\text{C}) = 2,29 \text{ J/m}^2$ berechnet sich die mittlere Korngrenzenergie γ_{GB} zu $(1,09 \pm 0,08) \text{ J/m}^2$ für HAGB, $(0,50 \pm 0,04) \text{ J/m}^2$ für LAGB, $(0,36 \pm 0,03) \text{ J/m}^2$ für $\Sigma 3$ -GB und $(0,044 \pm 0,006) \text{ J/m}^2$ für die Zwillingskorngrenze. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf den Standardfehler des Mittelwerts. Die Mittelwerte für HAGB und die Zwillingskorngrenze können mit den zuverlässigen Literaturdaten in Abbildung 2.4 verglichen werden. Die mittlere Korngrenzenergie für die Zwillingskorngrenze stimmt mit den von Murr *et al.* bestimmten Werten zwischen $0,036 \text{ J/m}^2$ und $0,043 \text{ J/m}^2$ überein [35, 36]. Die mittlere Korngrenzenergie für HAGB ist geringfügig höher als die Werte von Divinski *et al.* [41], Prokoshkina *et al.* [42] und Murr *et al.* [35, 36]. Aufgrund der Tatsache, dass die Großwinkelkorngrenzen in der Literatur auch

⁷ In Kapitel 2.2.1 wird die mittlere Oberflächenenergie $\gamma_{\text{S}}(T = 750^{\circ}\text{C}) = 2,29 \text{ J/m}^2$ aus der Abschätzung von $\gamma_{\text{S}}(T)$ in Abbildung 2.3 hergeleitet.

inkohärente $\Sigma 3$ -Korngrenzen enthielten und dadurch die mittlere Korngrenzenergie abgesenkt wurde, ist die in dieser Arbeit ermittelte höhere Korngrenzenergie für HAGB plausibel. Wird die breite Anisotropie der Korngrenzenergie in dieser Arbeit berücksichtigt, reicht sie von $0,30 \text{ J/m}^2$ bis $1,78 \text{ J/m}^2$ für HAGB, von $0,03 \text{ J/m}^2$ bis $1,04 \text{ J/m}^2$ für LAGB und von $0,02 \text{ J/m}^2$ bis $1,31 \text{ J/m}^2$ für $\Sigma 3$ -GB. Diese Energiebereiche sind in guter Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen für $T = 0 \text{ K}$ aus der Arbeit von Holm *et al.* [86], in der auch eine große Variation der Korngrenzenergien für verschiedene Korngrenztypen gezeigt werden konnte.

4.1.6 Fazit

Die wichtigsten Ergebnisse aus diesem Kapitel 4.1 werden an dieser Stelle nochmals zusammengefasst. Das Ziel im ersten experimentellen Teil der Arbeit war es, die relativen Korngrenzenergien von Nickel unter realitätsnahen Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode so exakt wie möglich zu bestimmen. Dafür wurden Anodenmikrostrukturen und Ni-Polykristalle mithilfe des Thermal Grooving bei einer Temperatur von $T = 750^\circ \text{C}$ in reduzierender Atmosphäre untersucht. Die optimierte Messmethodik, die in Kapitel 3.2 für das AFM ausgearbeitet wurde, ermöglichte eine hohe Genauigkeit bei der Vermessung der Furchenprofile — ohne systematische Unterschätzung der geometrischen Form der Furche wie in bisherigen Veröffentlichungen — und damit bei der Bestimmung der Dihedralwinkel und der relativen Korngrenzenergien. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Verteilungen der Dihedralwinkel und der relativen Korngrenzenergien für Nickel in Ni-Polykristallen und in der Ni/YSZ-Anode identisch sind und dass diese unabhängig von der Auslagerungszeit und der Feuchte sind. Im Allgemeinen sind die Verteilungen

durch die Anisotropie der Korngrenzenergien breit und der Mittelwert der relativen Korngrenzenergie $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}}$ beträgt $0,475 \pm 0,013$ für Großwinkelkorgrenzen, $0,217 \pm 0,010$ für Kleinwinkelkorngrenzen, $0,157 \pm 0,013$ für $\Sigma 3$ -Korngrenzen und $0,019 \pm 0,002$ für die Zwillingskorngrenze. Diese Ergebnisse ergänzen die experimentelle und simulative Arbeit, die bisher in der Literatur geleistet wurde, und liefern erstmals zuverlässige Werte mit einer hohen Genauigkeit sowie die komplette Verteilung der relativen Korngrenzenergien von Nickel unter Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode.

4.2 Diffusion

Im zweiten experimentellen Teil der Arbeit wurden die Thermal Grooving Experimente an Ni-Bikristallen durchgeführt und das komplette Furchenprofil vermessen, wie in Kapitel 3.1.2 vorgestellt wurde. Das Ziel liegt darin, den dominanten Diffusionsmechanismus und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten von Nickel zu bestimmen. Im Folgenden werden die gemessenen Furchenprofile und die Bestimmung des dominanten Diffusionsmechanismus vorgestellt. Oberflächendiffusion konnte als der dominante Diffusionsmechanismus von Nickel identifiziert werden, wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt wird, und somit konnten die Furchenprofile mithilfe der Mullins Theorie des Thermal Grooving simuliert werden. Die Parameterstudie, die im ersten Schritt durchgeführt wurde, und die Anpassung der Parameter an die gemessenen Furchenprofile im zweiten Schritt werden in Kapitel 4.2.3 behandelt. Zum Schluss werden die simulierten Furchenprofile mit der kleinsten Abweichung zu den gemessenen Profilen vorgestellt und das Ergebnis — der Oberflächendiffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Oberflächenorientierung — diskutiert.

4.2.1 Übersicht der gemessenen Furchenprofile

Die Ausgangslage für die Mullins Theorie des Thermal Grooving bildet eine glatte, plane und verformungsfreie Oberfläche im Bereich der Korngrenze. Die Qualität der materialgraphisch präparierten Oberfläche bestimmt somit wesentlich über die Qualität der Ergebnisse nach dem Thermal Grooving. Wie in Kapitel 3.4 diskutiert wurde, stellt die Präparation von duktilen Materialien wie Nickel im Allgemeinen eine große Herausforderung dar, weswegen unterschiedliche Präparationsmethoden an Ni-Bikristallen getestet wurden. Die Ionenstrahl-Querschnittspolitur erfüllte als einzige Methode alle Kriterien an die Probenpräparation und ermöglichte es, nach dem Thermal Grooving Furchenprofile zu vermessen, die dem zu erwartenden Profil aus der Mullins Theorie entsprechen. In Abbildung 4.9 ist die dreidimensionale Darstellung einer

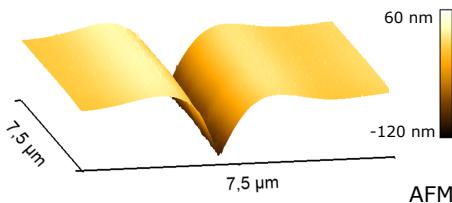


Abbildung 4.9: Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Messung einer typischen Korngrenzfurche im Ni-Bikristall nach der Auslagerung. Die Furche weist entlang der kompletten Korngrenze den charakteristischen Verlauf auf, der aus der Mullins Theorie des Thermal Grooving zu erwarten ist. Die gemessene Rauheit der Oberfläche beträgt $R_a < 10\text{ nm}$.

AFM-Messung einer typischen Korngrenzfurche im Ni-Bikristall zu sehen. Die Furche weist entlang der kompletten Korngrenze den charakteristischen Verlauf auf und die Oberfläche ist mit einer Rauheit von $R_a < 10\text{ nm}$ weiterhin glatt. Für die weitere Auswertung werden, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, stets 128 Linienprofile senkrecht zur Korngrenze gemittelt und das gemittelte Furchenprofil in den nachfolgenden Diagrammen gezeigt. Wie in dem Kapitel diskutiert wurde, ermöglicht die in dieser Arbeit optimierte Vorgehensweise bei AFM-Messungen eine hinreichend hohe Genauigkeit in der Vermessung der Furchenprofile, ohne dass eine systematische Überschätzung des Dihedralwinkels stattfindet. Somit wird die nötige Qualität bei den AFM-Messungen erreicht, um die geometrische Form der Korngrenzfurche genau wiederzugeben und anschließend zu analysieren.

Insgesamt können die gemessenen Furchenprofile in drei verschiedene Kategorien eingeteilt werden, die in Abbildung 4.10 dargestellt sind. Die meisten Furchenprofile sind durch die jeweils unterschiedlich gewählten Kornorientierungen der benachbarten Körner asymmetrisch. Ein dafür typischer Verlauf ist in Abbildung 4.10a gezeigt, der nach der Mullins Theorie des Thermal Grooving zu erwarten ist. Dieser Typ wird Mullins-ähnliches Furchenprofil genannt

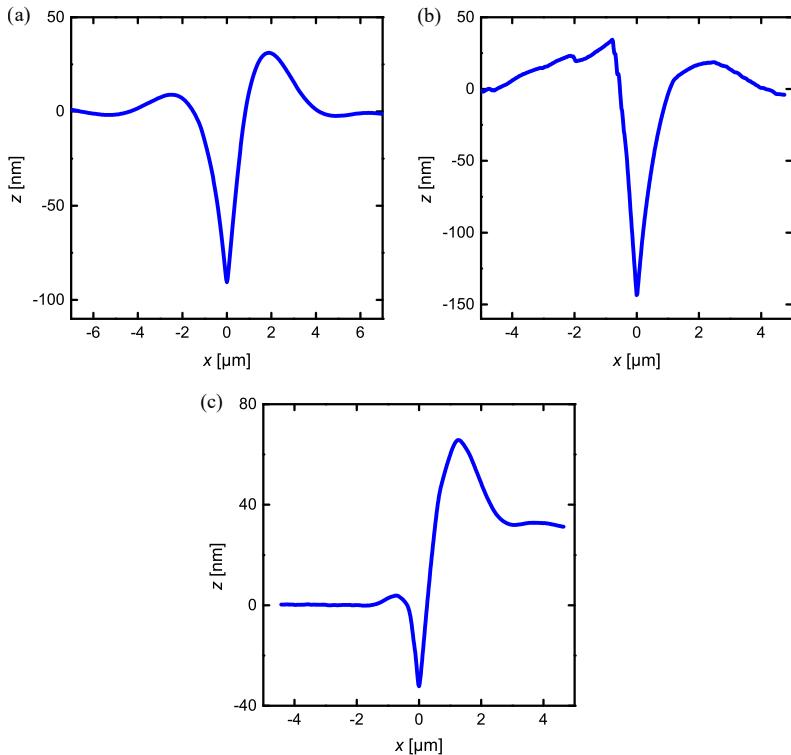


Abbildung 4.10: Die gemessenen Furchenprofile lassen sich in drei Kategorien einteilen:
 (a) Mullins-ähnliche Furchenprofile. (b) Facettierte Furchenprofile. (c) Furchenprofile mit einem Höhenunterschied zwischen den benachbarten Körnern.

und wird zur weiteren Auswertung genutzt. In einigen Ausnahmefällen ist die Oberfläche bei den gemessenen Furchenprofilen nach der Auslagerung stark facettiert, wie in Abbildung 4.10b zu sehen ist. Dies kann auf die Anisotropie der Oberflächenenergie zurückgeführt werden [158]. Da dieser Effekt nicht in der Mullins Theorie des Thermal Grooving berücksichtigt ist, werden diese Profile nicht zur weiteren Auswertung herangezogen. Zudem gibt es noch

einige Furchenprofile, die zusätzlich zur Furche einen deutlichen Höhenunterschied von 20 nm bis 150 nm zwischen den benachbarten Körnern wie in Abbildung 4.10c aufweisen, der vor der Auslagerung nicht vorhanden war. Dies kann auf das Korngrenzengleiten zurückgeführt werden [136, 137, 159], da die Bikristalle durch Sinterung unter Druck hergestellt wurden. Nach erneuter Oberflächenpräparation und Auslagerung der Probe hat sich ein Mullins-ähnliches Profil wie in Abbildung 4.10a entwickelt, ohne dass ein Höhenunterschied festgestellt werden konnte. Diese Furchenprofile werden ebenfalls zur weiteren Auswertung genutzt.

4.2.2 Dominanter Diffusionsmechanismus

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, entstehen die Korngrenzfurchen beim Thermal Grooving entweder durch Verdampfung-Kondensation, durch Volumendiffusion oder durch Oberflächendiffusion. Aus der Furchenprofilform kann der dominante Diffusionsmechanismus bestimmt werden, da die Furchenprofile je nach Mechanismus unterschiedliche geometrische Eigenschaften aufweisen (s. Abbildung 2.11). Die in dieser Arbeit gemessenen Furchenprofile weisen alle jeweils das charakteristische Maximum und Minimum auf beiden Seiten der Furchenmitte auf, wobei die Minima im Vergleich zu den Maxima weniger stark ausgeprägt sind. Zur besseren Veranschaulichung wird beispielhaft in Abbildung 4.11a nicht das komplette Furchenprofil gezeigt, sondern der relevante Ausschnitt der Korngrenzfurche vergrößert dargestellt. Oberflächendiffusion kann somit als dominanter Diffusionsmechanismus identifiziert werden. Da die Minima im Vergleich zu den Maxima weniger stark ausgeprägt sind, ist es im Allgemeinen schwierig, diese zu identifizieren. In der Literatur konnten die Minima bisher nur in der Arbeit von Sachenko *et al.* nachgewiesen werden [135]. Erst die sorgfältige Oberflächenpräparation vor der Auslagerung ermöglichte es, die Minima sichtbar zu machen.

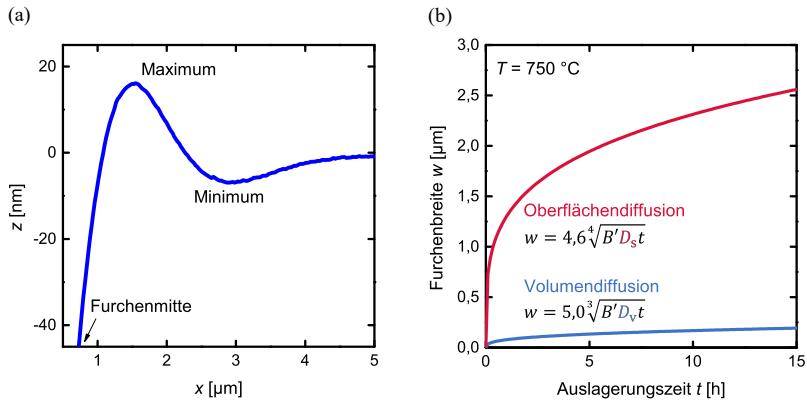


Abbildung 4.11: (a) Relevanter Ausschnitt eines gemessenen Furchenprofils vergrößert dargestellt: Das charakteristische Maximum und Minimum, die bei Furchenprofilen durch Oberflächendiffusion entstehen, sind deutlich zu erkennen. (b) Berechnete Furchenbreite w als Funktion der Auslagerungszeit t nach der Mullins Theorie des Thermal Grooving bei Annahme von einem Volumendiffusionskoeffizienten von $D_V = 6,0 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. Oberflächendiffusionskoeffizienten von $D_S = 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$. B' ist eine Konstante.

Obwohl Oberflächendiffusion als dominanter Diffusionsmechanismus identifiziert wurde, ist es wichtig, abzuschätzen, inwieweit Volumendiffusion einen Beitrag zur Gesamtdiffusion liefert. Aus diesem Grund wird eine Abschätzung der Furchenbreite nach der Mullins Theorie durchgeführt [6, 7], wie in Abbildung 4.11b zu erkennen ist. Die Furchenbreite w als Funktion der Auslagerungszeit t wird bei Volumendiffusion beschrieben durch

$$w = 5,0 \sqrt[3]{B'D_V t} \quad (4.1)$$

und bei Oberflächendiffusion durch

$$w = 4,6 \sqrt[4]{B'D_S t}, \quad (4.2)$$

wobei D_V und D_S den Volumen- bzw. Oberflächendiffusionskoeffizienten angeben und $B' = \gamma_S \Omega / k_B T$ eine Konstante darstellt. Für die Abschätzung werden die mittlere Oberflächenenergie⁸ $\gamma_S(T = 750^\circ\text{C}) = 2,29 \text{ J/m}^2$ und die Temperatur $T = 750^\circ\text{C}$ gewählt. Das atomare Volumen von Nickel beträgt $\Omega = 1,094 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ [21] und k_B stellt die Boltzmann-Konstante dar. Die Volumendiffusion ist in der Literatur im Vergleich zur Oberflächendiffusion häufig untersucht worden und der Volumendiffusionskoeffizient kann damit mit hoher Genauigkeit angegeben werden (s. Kapitel 2.2.2). Aus der Arrhenius-Gleichung 2.1 ergibt sich für den Volumendiffusionskoeffizienten $D_V(T = 750^\circ\text{C}) = 6,0 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Oberflächendiffusionskoeffizient dagegen kann aus Abbildung 2.7 nur grob mit $D_S(T = 750^\circ\text{C}) = 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ abgeschätzt werden. Werden die beiden Diffusionsmechanismen in Abbildung 4.11b verglichen, so ist ersichtlich, dass Korngrenzfurchen, die durch reine Volumendiffusion entstehen würden, lediglich eine Furchenbreite von $w < 200 \text{ nm}$ erreichen würden. Bei der experimentell gewählten Auslagerungszeit von $t = 11 \text{ h}$ lag die gemessene Furchenbreite aller Bikristalle jedoch im Bereich $1 \mu\text{m} < w < 4,5 \mu\text{m}$. Somit ist der Einfluss der Volumendiffusion vernachlässigbar und die Volumendiffusion wird für die weitere Auswertung nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend kann aus den beiden obengenannten Betrachtungsweisen — der Furchenprofilform und der Abschätzung der Furchenbreite — eindeutig Oberflächendiffusion als dominanter Diffusionsmechanismus in Nickel identifiziert werden.

⁸ In Kapitel 2.2.1 wird die mittlere Oberflächenenergie $\gamma_S(T = 750^\circ\text{C}) = 2,29 \text{ J/m}^2$ aus der Abschätzung von $\gamma_S(T)$ in Abbildung 2.3 hergeleitet.

4.2.3 Simulation der Furchenprofile

Da Oberflächendiffusion als der dominante Diffusionsmechanismus von Nickel identifiziert wurde, kann die Mullins Theorie des Thermal Grooving genutzt werden, um die Entstehung der Furchenprofile durch Oberflächendiffusion zu simulieren. Die Simulation der Furchenprofile wurde mithilfe eines 1D-Simulationsprogrammes durchgeführt, das freundlicherweise von L. Klinger und E. Rabkin vom *Technion - Israel Institute for Technology* zur Verfügung gestellt wurde. Die Ausgangslage bildet die allgemeine partielle Differentialgleichung für Oberflächendiffusion, die in der Arbeit von Mullins hergeleitet wurde [6]. Um auch asymmetrische Furchenprofile simulieren zu können, wurden im Unterschied zur ursprünglichen Arbeit von Mullins für die beiden benachbarten Körner jeweils unterschiedliche Oberflächendiffusionskoeffizienten und Oberflächenenergien eingeführt⁹. Folgende Parameter müssen am Anfang der Simulation gewählt werden:

- Oberflächendiffusionskoeffizient D_{S1} (linkes Korn) und D_{S2} (rechtes Korn)
- Oberflächenenergie γ_{S1} (linkes Korn) und γ_{S2} (rechtes Korn)
- Korngrenzenergie γ_{GB}
- Auslagerungszeit t
- Temperatur T
- Atomares Volumen Ω

⁹ Ein weiterer Unterschied zur ursprünglichen Arbeit von Mullins ist die Randbedingung in der Furchenmitte: Während in der Arbeit von Mullins angenommen wird, dass der Diffusionsstrom $J = 0$ ist, ist im 1D-Simulationsprogramm ein Diffusionsstrom von einem Korn zum anderen erlaubt, $J(\text{linkes Korn}) = J(\text{rechtes Korn})$.

Die Differentialgleichung wird nach Auswahl der Parameter numerisch für jeden Zeitschritt gelöst¹⁰. Das Ergebnis der Simulation ist ein eindimensionales Furchenprofil.

Parameterstudie

Es wurde eine Parameterstudie durchgeführt, bei der ein einzelner Parameter innerhalb eines realistischen Intervalls variiert wurde, um dessen Auswirkung auf das Furchenprofil zu untersuchen, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Lediglich die Temperatur $T = 750^\circ\text{C}$, die im Experiment mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5^\circ\text{C}$ gemessen wurde, und das atomare Volumen $\Omega = 1,094 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ [21] wurden nicht variiert. In Abbildung 4.12 sind die wichtigsten Ergebnisse der Parameterstudie zusammengefasst dargestellt. Als Ausgangsparameter wurden der Diffusionskoeffizient $D_S = 1,0 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$, die Oberflächenenergie $\gamma_S = 2,3 \text{ J/m}^2$, die Korngrenzenergie $\gamma_{\text{GB}} = 0,9 \text{ J/m}^2$ und die Auslagerungszeit $t = 11 \text{ h}$ gewählt. Im Folgenden wird der Einfluss der Parameter auf die Furchenprofilform kurz diskutiert.

In Abbildung 4.12a sind die simulierten Furchenprofile bei Variation der Korngrenzenergie γ_{GB} zu sehen. Die Anisotropie der Korngrenzenergie wurde in Kapitel 4.1.5 für $T = 750^\circ\text{C}$ bestimmt und beträgt $0 < \gamma_{\text{GB}} < 1,8 \text{ J/m}^2$. Wie in Abbildung 4.12a zu erkennen ist, hat die Korngrenzenergie vor allem Auswirkungen auf die Furchentiefe und die Höhe der Maxima, ohne die Position der Maxima zu beeinflussen. Je höher die Korngrenzenergie ist, desto tiefer ist die Furche und desto höher sind die Maxima.

Die Oberflächenenergie γ_S variiert in Abhängigkeit der Orientierung weniger stark als die Korngrenzenergie. Das Intervall, in dem die Oberflächenenergie in den 1D-Simulationen variiert wurde, orientierte sich an den Ergebnissen der atomistischen Simulationen für verschiedene Oberflächenorientierungen

¹⁰ Zur Lösung der Differentialgleichung wird keine Kleinwinkelnäherung wie in der Arbeit von Mullins genutzt.

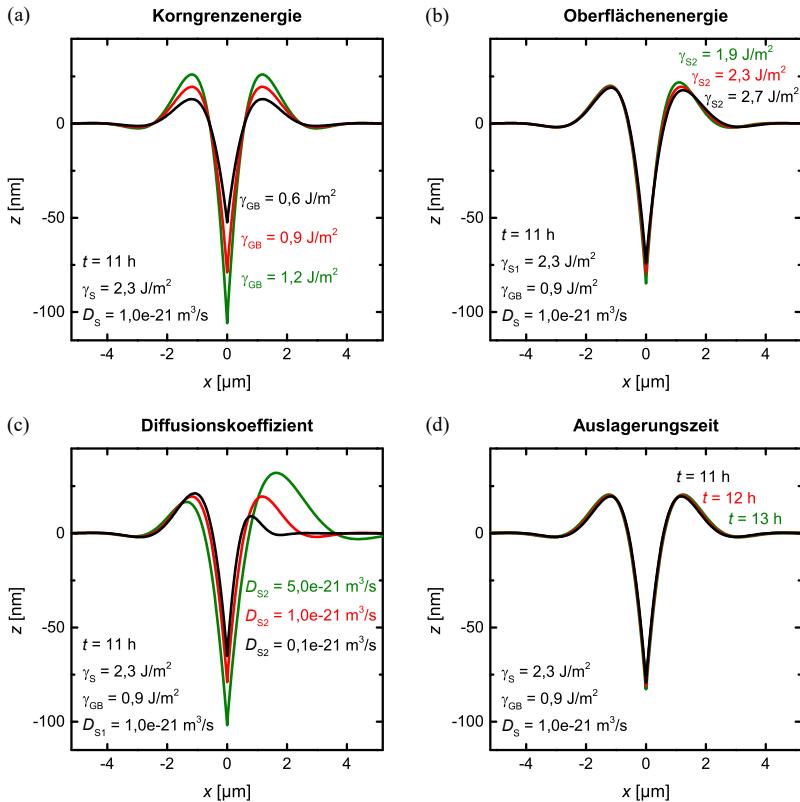


Abbildung 4.12: Parameterstudie der 1D-Simulationen der Furchenprofile: Variation (a) der Korngrenzenergie, (b) der Oberflächenenergie (einseitig), (c) des Diffusionskoeffizienten (einseitig) und (d) der Auslagerungszeit.

(s. Kapitel 2.2.1). In Abbildung 4.12b wurde die Oberflächenenergie einseitig variiert. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenenergie lediglich einen geringen Einfluss auf die Asymmetrie und die Profilform der Furchen hat.

Die Oberflächendiffusion ist in der Literatur insgesamt noch wenig untersucht worden, weshalb es für den Oberflächendiffusionskoeffizienten D_S am wenigsten zuverlässige Werte gibt (s. Kapitel 2.2.2). Der Ausgangsparameter $D_S = 1,0 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ wurde aus Abbildung 2.7 für $T = 750^\circ\text{C}$ abgeschätzt und in den Simulationen im Intervall $10^{-22} \text{ m}^3/\text{s} \leq D_S \leq 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$ variiert, da aus der Literatur bekannt ist, dass Oberflächendiffusion in Abhängigkeit der Oberflächenorientierung anisotrop ist. In Abbildung 4.12c sind die simulierten Furchenprofile bei einseitiger Variation des Oberflächendiffusionskoeffizienten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Oberflächendiffusionskoeffizient den größten Einfluss auf die Profilform hat und im Wesentlichen für die Asymmetrie verantwortlich ist. Der Diffusionskoeffizient beeinflusst die Höhe und Position beider Maxima und hat Auswirkungen auf die Furchentiefe.

Zum Schluss werden noch in Abbildung 4.12d die simulierten Furchenprofile bei Variation der Auslagerungszeit t betrachtet. Die Auslagerungszeit wurde in einem kleinen Bereich variiert, um damit etwaige Abweichungen der wirklichen Auslagerungszeit durch die langsame Abkühlrate zu untersuchen (s. Abbildung A.1). Die Auslagerungszeit im Experiment betrug bei allen Ni-Bikristallen $t = 11 \text{ h}$, danach fing der Ofen an, abzukühlen. Nach einer Stunde war die Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ auf $T = 575^\circ\text{C}$ abgekühlt, nach einer weiteren Stunde auf $T = 444^\circ\text{C}$. Die Temperaturen sind noch hoch genug, um weiterhin Oberflächendiffusion zu erwarten, wobei der Diffusionskoeffizient durch die niedrigeren Temperaturen ebenfalls verringert ist¹¹. Die simulierten Furchenprofile in Abbildung 4.12d weisen nur einen geringfügigen Unterschied auf, da sich die Furchenbreite und -tiefe bei Oberflächendiffusion mit einer Abhängigkeit von $t^{1/4}$ entwickeln. Die Auslagerungszeit von $t = 11 \text{ h}$ im Experiment ist somit ausreichend lang, um den Einfluss der Abkühlrate vernachlässigen zu können.

¹¹ Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

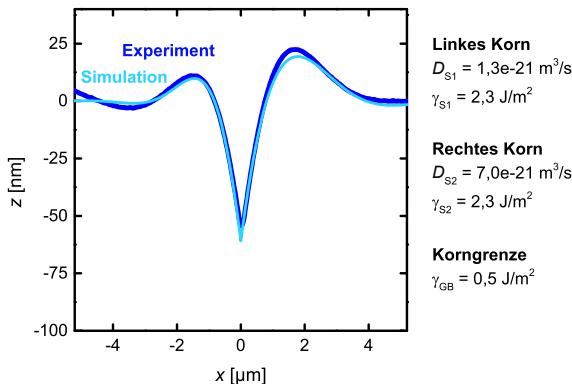


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen simuliertem und experimentell gemessenen Furchenprofil.
Dargestellt ist das simulierte Profil mit der geringsten Abweichung zum Experiment mit den zugehörigen Parametern.

Die Parameterstudie wurde durchgeführt, um ein Gefühl zu bekommen, welche Auswirkungen ein einzelner Parameter auf das Furchenprofil hat. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Asymmetrie der gemessenen Furchenprofile hauptsächlich auf die Anisotropie des Oberflächendiffusionskoeffizienten zurückzuführen ist. Die Oberflächenenergie hat lediglich einen geringen Einfluss auf die Asymmetrie und die Profilform, während die Korngrenzenergie vor allem über die Furchentiefe und Höhe der Maxima entscheidet. Die Auslagerungszeit von $t = 11\text{h}$ im Experiment ist ausreichend lang gewählt worden, so dass der Einfluss der Abkühlrate vernachlässigbar ist.

Auswertung der simulierten Furchenprofile

Aus der Parameterstudie wird ersichtlich, dass sich die 1D-Simulationen eignen, um den Diffusionskoeffizienten mit hoher Genauigkeit bestimmen zu können, da dieser Parameter den größten Einfluss auf die Profilform hat. Die Vorgehensweise war dabei für jedes gemessene Furchenprofil dieselbe. Zunächst wurden sinnvolle Anfangswerte für die Simulationsparameter abgeschätzt und

Tabelle 4.2: Gewählte Parameterbereiche für die 1D-Simulationen der Furchenprofile.

Diffusionskoeffizient $D_s [10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}]$	Oberflächenenergie $\gamma_s [\text{J}/\text{m}^2]$	Korngrenzenergie $\gamma_{GB} [\text{J}/\text{m}^2]$
0,1 – 15,0	1,9 – 3,2	0,1 – 1,8

diese dann nach jeder Simulation iterativ angepasst. Durch einen Vergleich wurde das simulierte Furchenprofil mit der geringsten Abweichung zum experimentell gemessenen Profil ausgewählt, wie beispielhaft in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Die Abweichung zwischen simuliertem und gemessenem Furchenprofil wurde mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet¹².

Insgesamt wurden über 600 Simulationen durchgeführt, in denen die fünf Parameter — die Oberflächendiffusionskoeffizienten D_{S1} und D_{S2} , die Oberflächenenergien γ_{S1} und γ_{S2} sowie die Korngrenzenergie γ_{GB} — angepasst wurden. Die Bereiche, in denen die Parameter variiert wurden, sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Auslagerungszeit $t = 11 \text{ h}$, die Temperatur $T = 750^\circ\text{C}$ und das atomare Volumen $\Omega = 1,094 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ wurden bei allen Simulationen konstant gewählt. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel 4.2.4 vorgestellt und diskutiert.

4.2.4 Anisotropie des Oberflächendiffusionskoeffizienten

Insgesamt wurden elf Bikristalle mithilfe des Thermal Grooving untersucht, wobei unterschiedliche Kombinationen von Korngrenzorientierungen gewählt und unterschiedliche Seiten des Bikristalls präpariert wurden. Aus dem Vergleich mit den Simulationen wurde der Oberflächendiffusionskoeffizient für

¹² Bei der Methode der kleinsten Quadrate wird die Summe der quadrierten Abstände zwischen simulierten und gemessenen Datenpunkten berechnet und minimiert.

beide Nickel-Körner bestimmt. In Tabelle 4.3 sind diese Ergebnisse zusammengetragen. Dabei sind jeweils die Orientierung der Korngrenze sowie die fünf Parameter, die in den Simulationen bestimmt wurden, angegeben. Die Oberflächen- und Korngrenzenergien konnten jeweils mit einer Genauigkeit von $\Delta\gamma = 0,1 \text{ J/m}^2$ bestimmt werden, während die Unsicherheit beim Oberflächendiffusionskoeffizienten — je nach gemessenem Furchenprofil — zwischen $\Delta D_S = 0,1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ und $\Delta D_S = 0,2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ lag. Es ist erkennbar, dass eine große Anisotropie der Oberflächendiffusionskoeffizienten besteht. Dies wurde auch schon in der Literatur beobachtet (s. Kapitel 2.2.2). Aus diesem Grund wurden nach der Auslagerung EBSD-Messungen an den Ni-Bikristallen durchgeführt, um die Oberflächenorientierung der beiden Körner zu bestimmen, wie in Abbildung 4.14 zu sehen ist. Somit lassen sich die unterschiedlichen Oberflächendiffusionskoeffizienten der jeweiligen Oberflächenorientierung zuordnen.

Tabelle 4.3: Ergebnisse aus den 1D-Simulationen für alle in dieser Arbeit verwendeten Bikristalle mit der jeweiligen Korngrenzorientierung. Die Parameter aus der Simulation mit der kleinsten Abweichung zum gemessenen Furchenprofil werden für beide Körner angegeben. Der Fehler für die Oberflächen- und Korngrenzenergie beträgt jeweils $\Delta\gamma = 0,1 \text{ J/m}^2$.

Abb. 4.15	Korngrenze		linkes Korn		rechtes Korn	
	Orientierung	γ_{GB} [J/m ²]	D_S [10 ⁻²¹ m ³ /s]	γ_S [J/m ²]	D_S [10 ⁻²¹ m ³ /s]	γ_S [J/m ²]
(a)	LAGB, {100} {100}	0,1	$0,3 \pm 0,1$	2,3	$0,4 \pm 0,1$	2,3
(b)	45° Twist, {110} {110}	1,8	$1,5 \pm 0,1$	2,0	$1,7 \pm 0,1$	2,0
(c)	45° Twist, {100} {100}	0,6	$0,3 \pm 0,1$	2,3	$6,0 \pm 0,2$	2,7
(d)	45° Twist, {111} {111}	0,5	$1,3 \pm 0,1$	2,3	$7,0 \pm 0,1$	2,3
(e)	{110} {111}	0,6	$0,5 \pm 0,1$	2,3	$7,0 \pm 0,2$	2,3
(f)	{100} {111}	0,6	$7,3 \pm 0,2$	3,2	$6,3 \pm 0,2$	2,0
(g)	{100} {110}	0,7	$4,0 \pm 0,2$	3,2	$12,0 \pm 0,1$	2,0
(h)	{100} {110}	0,7	$6,3 \pm 0,1$	3,2	$7,4 \pm 0,1$	2,0
(i)	{111} {110}	1,2	$5,0 \pm 0,1$	2,7	$7,0 \pm 0,1$	2,7
(j)	{100} {110}	0,6	$5,5 \pm 0,1$	3,2	$7,7 \pm 0,1$	2,3
(k)	{100} {111}	0,6	$3,9 \pm 0,2$	3,2	$6,3 \pm 0,2$	2,0

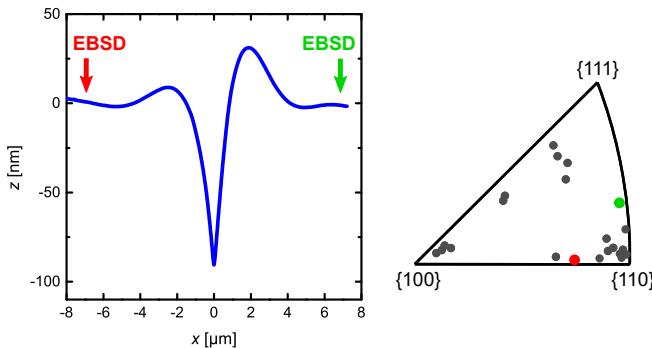


Abbildung 4.14: Ergebnis der EBSD-Messung an den Bikristallen zur Bestimmung der Oberflächenorientierung der Körner, beispielhaft an einem Furchenprofil dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen die Stellen, an denen die EBSD-Messungen durchgeführt wurden. Die so bestimmten Oberflächenorientierungen sind im Standarddreieck aufgetragen: Der rote Punkt gibt die Oberflächenorientierung des linken Korns an, der grüne Punkt die Oberflächenorientierung des rechten Korns. Für einen Gesamtüberblick sind mit grauen Punkten die Oberflächenorientierungen aller in dieser Arbeit gemessener Körner der Bikristalle aufgezeichnet.

Die Pfeile in Abbildung 4.14 kennzeichnen die Stellen, an denen die EBSD-Messungen durchgeführt wurden. Für einen Gesamtüberblick werden im Standarddreieck die Oberflächenorientierungen aller in dieser Arbeit gemessener Körner der Bikristalle mit grauen Punkten gekennzeichnet. In den nachfolgenden Diagrammen wird die Oberflächenorientierung des linken Korns jeweils mit einem roten Punkt und die Oberflächenorientierung des rechten Korns mit einem grünen Punkt im Standarddreieck hervorgehoben.

Die Ergebnisse zur Anisotropie des Oberflächendiffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.15 zusammengefasst dargestellt. Es sind alle gemessenen Furchenprofile mit dem simulierten Furchenprofil, das jeweils die geringste Abweichung aufwies, dargestellt. Weiterhin sind die in der Simulation bestimmten

Oberflächendiffusionskoeffizienten aus Tabelle 4.3 und die zugehörige Oberflächenorientierung im Standarddreieck aufgetragen sowie die Korngrenzorientierung angegeben. In allen Fällen ist eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell gemessenem und simulierten Furchenprofil festzustellen.

Bei näherer Betrachtung der Furchenprofile ergibt sich ein konsistentes Bild, das die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur ergänzt. Der Bikristall mit der Kleinwinkelkorngrenze (LAGB) und somit einer niedrigen Korngrenzenergie entwickelte nach der Auslagerung ein Furchenprofil mit der geringsten Furchentiefe von lediglich 6 nm (s. Abbildung 4.15a). Die Simulation liefert dafür eine Korngrenzenergie von $\gamma_{GB} = 0,1 \text{ J/m}^2$. Dagegen entwickelte der Bikristall mit einer {110}-Drehkorngrenze (Drehwinkel: 45°) das tiefste Furchenprofil mit einer Tiefe von 208 nm (s. Abbildung 4.15b). Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Korngrenze zu den Großwinkelkorngrenzen mit den höchsten Korngrenzenergien in Nickel zählt (s. Kapitel 2.2.1). Der Wert $\gamma_{GB} = 1,8 \text{ J/m}^2$, den das simulierte Furchenprofil liefert, ist somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem ersten experimentellen Teil der Arbeit, in dem die höchste Korngrenzenergie bei gleichen Auslagerungsbedingungen zu $\gamma_{GB} = 1,78 \text{ J/m}^2$ bestimmt werden konnte (s. Kapitel 4.1.5). Der Großteil der restlichen Furchenprofile weist eine Furchentiefe zwischen 50 nm und 100 nm auf, womit die Korngrenzenergien zwischen $\gamma_{GB} = 0,5 \text{ J/m}^2$ und $\gamma_{GB} = 0,7 \text{ J/m}^2$ in einem plausiblen Bereich liegen.

Werden die verschiedenen Oberflächenorientierungen mit den zugehörigen Oberflächendiffusionskoeffizienten genauer betrachtet, so lässt sich ein gewisser Trend feststellen, wie der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Oberflächenorientierung variiert. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.16 im Standarddreieck dargestellt. Der Diffusionskoeffizient variiert insgesamt zwischen $D_S = 0,3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ und $D_S = 12,0 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$, wobei die Oberflächendiffusion in der Nähe von {100}-Oberflächen am langsamsten ist. Der Diffusionskoeffizient ist dabei um eine Größenordnung kleiner als in der Nähe

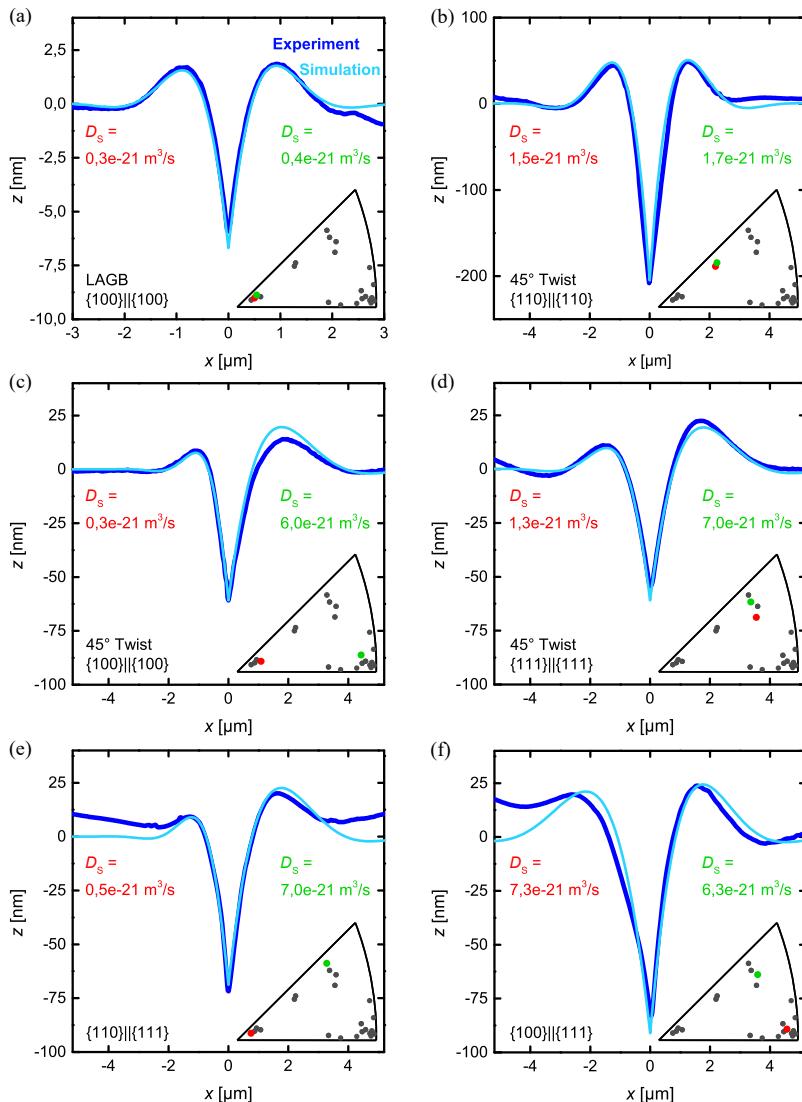


Abbildung 4.15: Experimentell gemessene Furchenprofile der Bikristalle und simulierte Furchenprofile mit der kleinsten Abweichung. Zusätzlich sind die Korngrenzen- und Oberflächenorientierungen und die zugehörigen Oberflächendiffusionskoeffizienten beider Körner angegeben.

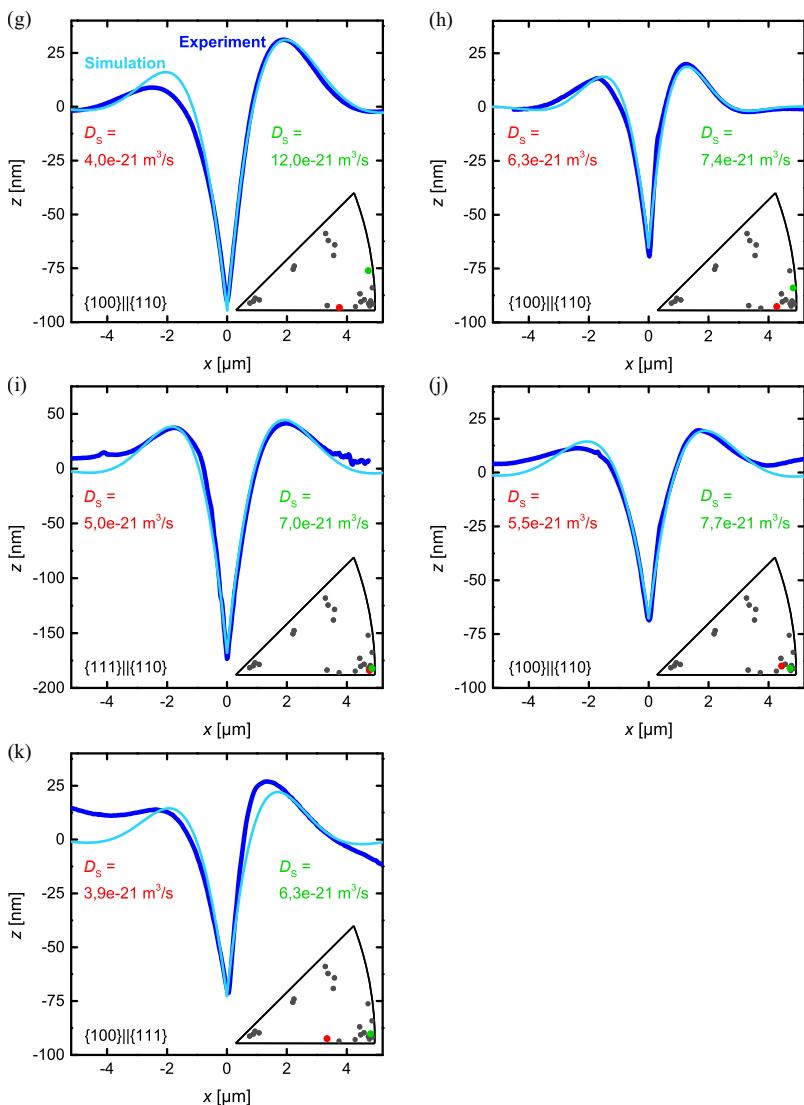


Abbildung 4.15: (Fortsetzung)

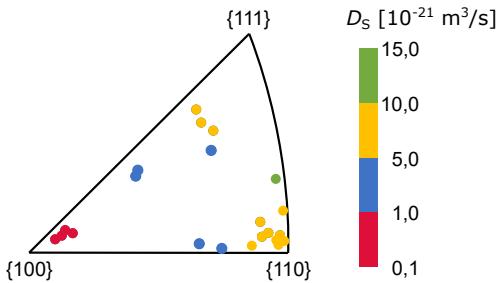


Abbildung 4.16: Anisotropie der Oberflächendiffusion bei $T = 750^\circ\text{C}$ in reduzierender Atmosphäre dargestellt im Standarddreieck. Der Oberflächendiffusionskoeffizient variiert insgesamt zwischen $D_S = 0,3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ und $D_S = 12,0 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$, wobei die Oberflächendiffusion in der Nähe von {100}-Oberflächen am langsamsten ist. Der Diffusionskoeffizient ist dabei um eine Größenordnung kleiner als in der Nähe von {110}- und {111}-Oberflächen.

von {110}- und {111}-Oberflächen. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Blakely *et al.*, in der die Anisotropie der Oberflächendiffusion qualitativ an einem Ni-Blech untersucht wurde (s. Abbildung 2.8a) [109]. Dabei wurde ebenfalls gezeigt, dass die Oberflächendiffusion in der Nähe von {100}-Oberflächen deutlich langsamer ist. In der vorliegenden Arbeit konnte die Anisotropie des Oberflächendiffusionskoeffizienten nun erstmals quantitativ mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

4.2.5 Fazit

Die wichtigsten Ergebnisse aus diesem Kapitel 4.2 werden an dieser Stelle nochmals zusammengefasst. Das Ziel im zweiten experimentellen Teil der Arbeit war es, den dominanten Diffusionsmechanismus und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten von Nickel unter realitätsnahen Betriebsbedingungen

einer SOFC-Anode so exakt wie möglich zu bestimmen. Dazu wurden Thermal Grooving Experimente bei $T = 750^\circ\text{C}$ in Formiergas an Ni-Bikristallen durchgeführt.

Vor der Auslagerung wurden die Ni-Bikristalle mithilfe der Ionenstrahl-Querschnittspolitur senkrecht zur Korngrenze präpariert. Die gründliche Vorarbeit, die bei der materialographischen Präparation der Ni-Bikristalle in Kapitel 3.4 geleistet wurde, ermöglichte es, nach der Auslagerung Furchenprofile zu messen, die den charakteristischen Verlauf aus der Mullins Theorie des Thermal Grooving aufwiesen. Oberflächendiffusion wurde durch die Auswertung der Mullins Theorie eindeutig als dominanter Diffusionsmechanismus von Nickel identifiziert. Aus dem Vergleich von simulierten und gemessenen Furchenprofilen wurde der Oberflächendiffusionskoeffizient mit hoher Genauigkeit bestimmt und somit auch erstmals die Anisotropie der Oberflächendiffusion quantitativ erfasst. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Oberflächendiffusion stark anisotrop ist und der Diffusionskoeffizient bei $T = 750^\circ\text{C}$ zwischen $D_S = 0,3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ und $D_S = 12,0 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ variiert, wobei die Oberflächendiffusion in der Nähe von $\{100\}$ -Oberflächen um eine Größenordnung langsamer als in der Nähe von $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Oberflächen ist.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die relativen Korngrenzenergien als auch den dominanten Diffusionsmechanismus von Nickel mit den dazugehörigen Diffusionskoeffizienten unter realitätsnahen Bedingungen einer SOFC-Anode so exakt wie möglich zu bestimmen.

Um die Nickel-Kornvergrößerung, die zu einem der dominantesten Degradationsmechanismen in der SOFC zählt, in Phasenfeld-Simulationen quantitativ korrekt zu simulieren und Langzeitvorhersagen zur Anodendegradation geben zu können, sind zuverlässige Materialparameter unter Betriebsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Hierbei sind besonders die relativen Korngrenzenergien sowie die Diffusionskoeffizienten von Nickel von Interesse. Ein umfassender Literaturüberblick der Materialparameter konnte aufzeigen, dass die in der Literatur angegebenen Werte nicht die Anforderungen an die Genauigkeit erfüllen und die Versuchsbedingungen sich stark von den Bedingungen in einer realen SOFC-Anode unterschieden.

Zur Bestimmung der relevanten Materialparameter wurden in der vorliegenden Arbeit Thermal Grooving Experimente an Anodenmikrostrukturen, Ni-Polykristallen sowie Ni-Bikristallen durchgeführt und die resultierenden Korngrenzfurchen mittels eines AFM vermessen. Um die erforderliche Genauigkeit der zu bestimmenden Materialparameter zu gewährleisten, wurde in dieser Arbeit die Messmethodik des AFM optimiert. Des Weiteren erwies sich die

Probenpräparation der Bikristalle als Herausforderung, weswegen in Vorversuchen verschiedene Ansätze zur materialographischen Präparation der Bikristalle getestet wurden. Eine glatte, relieffreie und verformungsfreie Oberfläche im Bereich der Korngrenze ist Voraussetzung für die Anwendung der Mullins Theorie des Thermal Grooving. Die konventionellen Präparationsmethoden wie mechanisches, chemisches und elektrolytisches Polieren konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Es wurde gezeigt, dass die Ionenstrahl-Querschnittspolitur als einzige Methode alle Kriterien an die präparierte Oberfläche erfüllen konnte.

Die vorliegende Arbeit wurde in zwei experimentelle Teile gegliedert, da mithilfe des Thermal Grooving einerseits die relativen Korngrenzenergien und andererseits die Diffusion von Nickel untersucht werden konnten. Im ersten experimentellen Teil der Arbeit wurden die Dihedralwinkel der Ni-Korngrenzfurchen in Anodenmikrostrukturen und Ni-Polykristallen vermessen, um die relativen Korngrenzenergien zu bestimmen. Die Thermal Grooving Experimente wurden bei einer Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ in trockener und feuchter Atmosphäre durchgeführt. Durch die optimierte Messmethodik des AFM konnte die geometrische Form der Furchenprofile mit hoher Genauigkeit vermessen werden, so dass keine systematische Überschätzung des Dihedralwinkels wie in bisherigen Veröffentlichungen stattfand. Es wurde gezeigt, dass die Verteilungen der Dihedralwinkel und der relativen Korngrenzenergien für Nickel in Ni-Polykristallen und in der Ni/YSZ-Anode identisch sind und dass diese unabhängig von der Auslagerungszeit und der Feuchte sind. Im Allgemeinen sind die Verteilungen durch die Anisotropie der Korngrenzenergien breit und der Mittelwert der relativen Korngrenzenergie $\gamma_{\text{GB}}/\gamma$ beträgt $0,475 \pm 0,013$ für Großwinkelkorngrenzen, $0,217 \pm 0,010$ für Kleinwinkelkorngrenzen, $0,157 \pm 0,013$ für $\Sigma 3$ -Korngrenzen und $0,019 \pm 0,002$ für die Zwillingskorngrenze.

Im zweiten experimentellen Teil wurde das komplette Furchenprofil von Ni-Bikristallen vermessen, um den dominanten Diffusionsmechanismus und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die Bikristalle wurden in Formiergas bei $T = 750^\circ\text{C}$ ausgelagert. Die in dieser Arbeit entwickelte Vorgehensweise bei der materialgraphischen Präparation der Ni-Bikristalle ermöglichte es, nach der Auslagerung Furchenprofile zu messen, die den charakteristischen Verlauf aus der Mullins Theorie des Thermal Grooving aufwiesen. Oberflächendiffusion wurde durch die Auswertung der Mullins Theorie eindeutig als dominanter Diffusionsmechanismus von Nickel identifiziert. Aus dem Vergleich von simulierten und gemessenen Furchenprofilen wurde der Oberflächendiffusionskoeffizient mit hoher Genauigkeit bestimmt und somit auch erstmals die Anisotropie der Oberflächendiffusion quantitativ erfasst. Es wurde gezeigt, dass die Oberflächendiffusion stark anisotrop ist und der Diffusionskoeffizient bei $T = 750^\circ\text{C}$ zwischen $D_S = 0,3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ und $D_S = 12,0 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ variiert, wobei die Oberflächendiffusion in der Nähe von $\{100\}$ -Oberflächen um eine Größenordnung langsamer als in der Nähe von $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Oberflächen ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit die experimentellen und simulativen Studien, die bisher in der Literatur geleistet wurden, ergänzen und erstmals zuverlässige Werte sowie die komplette Anisotropie der relevanten Materialparameter von Nickel — der relativen Korngrenzenergien und der Oberflächendiffusionskoeffizienten — unter realitätsnahen Betriebsbedingungen einer SOFC-Anode liefern.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen

d	Furchentiefe	nm
D_{GB}	Korngrenzdiffusionskoeffizient	m^3/s
D_S	Oberflächendiffusionskoeffizient	m^3/s
D_V	Volumendiffusionskoeffizient	m^2/s
D_{50}	Mittlere Partikelgröße	μm
J	Diffusionsstrom	$1/m^2s$
N	Anzahl	—
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck	atm
Q_{GB}	Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion	eV
Q_S	Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion	eV
R^2	Bestimmtheitsmaß	%
R_a	Mittlere Rauheit	nm
SE	Standardfehler des Mittelwerts	°, —
SSA	Spezifische Oberfläche	m^2/g
t	Zeit	h
T	Temperatur	°C
T_m	Schmelztemperatur	°C
w	Furchenbreite	μm
α	Signifikanzniveau	—
β	Steigungswinkel	°

δ	Korngrenz- und Oberflächenbreite	nm
γ_{GB}	Korngrenzenergie	J/m ²
γ_{s}	Oberflächenenergie	J/m ²
$\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{s}}$	Relative Korngrenzenergie	–
Ω	Atomares Volumen	m ³
σ	Standardabweichung	°, –
Ψ	Dihedralwinkel	°

Konstanten

k_{B}	Boltzmann-Konstante $1,380649 \cdot 10^{-23}$	J/K
R	Universelle Gaskonstante $8,31446261815324$	J/(mol K)

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
CEM	Controlled Evaporation and Mixing
CGO	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
CSL	Koinzidenzgitter (Coincidence Site Lattice)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (Electron Backscatter Diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ECS	Gleichgewichtsform von Partikeln, Wulff-Form (Equilibrium Crystal Shape)
FIB-REM	Rasterelektronenmikroskop mit fokussiertem Ionenstrahl
GBED	Grain Boundary Energy Distribution
GBPD	Grain Boundary Plane Distribution
HAGB	Großwinkelkorngrenze (High-Angle Grain Boundary)
HDC/DLC	High-density carbon/diamond-like carbon
HOPG	Hochorientierter pyrolytischer Graphit
KerSOLife100	Durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördertes Verbundprojekt: <i>Vollkeramisches SOFC-Konzept</i>

<i>für kosteneffiziente μ-KWKs: Langzeitverhalten, Degradationsmechanismen, Material- und Prozessoptimierung (Förderkennzeichen: 03ET6101A)</i>	
KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LAGB	Kleinwinkelkorngrenze (Low-Angle Grain Boundary)
LM	Lichtmikroskop
LSM	Laser Scanning Mikroskop
MAD	Mean Angular Deviation
MRL	Metal Reference Line
PI	Proportional-integral
REM	Rasterelektronenmikroskop
RE-REM	Rasterelektronenmikroskop mit RückstreuElektronen-Detektor
SE	Standardfehler des Mittelwerts (Standard Error)
SE-REM	Rasterelektronenmikroskop mit Sekundärelektronen-Detektor
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
8YSZ	Mit 8 mol.% Y_2O_3 vollstabilisiertes ZrO_2

Literaturverzeichnis

- [1] J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells - Materials Properties and Performance*. Boca Raton (FL): CRC Press, 2008.
- [2] N. Brandon, E. Ruiz-Trejo, and P. Boldrin, *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability: Critical Challenges in Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier Science, 2017.
- [3] M. S. Khan, S. B. Lee, R. H. Song, J. W. Lee, T. H. Lim, and S. J. Park, “Fundamental Mechanisms Involved in the Degradation of Nickel-Yttria Stabilized Zirconia (Ni-YSZ) Anode during Solid Oxide Fuel Cells Operation: A Review,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 1, pp. 35–48, 2015.
- [4] B. Nestler, H. Garcke, and B. Stinner, “Multicomponent Alloy Solidification: Phase-Field Modeling and Simulations,” *Physical Review E*, vol. 71, no. 4, p. 041609, 2005.
- [5] P. W. Hoffrogge, A. Mukherjee, S. N. Enugala, G. K. Amos, F. Wang, D. Schneider, and B. Nestler, “A Multiphase-Field Model for Surface Diffusion and Attachment Kinetics in the Grand-Chemical Framework,” *submitted*, 2020.
- [6] W. W. Mullins, “Theory of Thermal Grooving,” *Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 3, pp. 333–339, 1957.

- [7] W. Mullins, “Grain Boundary Grooving by Volume Diffusion,” *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 218, pp. 354–361, 1960.
- [8] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, and S. T. Aruna, “Properties and Development of Ni/YSZ as an Anode Material in Solid Oxide Fuel Cell: A Review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 36, pp. 149–179, 2014.
- [9] P. Tanasini, M. Cannarozzo, P. Costamagna, A. Faes, J. V. Herle, and C. Comninellis, “Experimental and Theoretical Investigation of Degradation Mechanisms by Particle Coarsening in SOFC Electrodes,” *Fuel Cells*, vol. 9, no. 5, pp. 740–752, 2009.
- [10] M. Trini, A. Hauch, S. De Angelis, X. Tong, P. V. Hendriksen, and M. Chen, “Comparison of Microstructural Evolution of Fuel Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Electrolysis Cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 450, p. 227599, 2020.
- [11] D. Kennouche, Y.-C. K. Chen-Wiegart, J. S. Cronin, J. Wang, and S. A. Barnett, “Three-Dimensional Microstructural Evolution of Ni-Yttria-Stabilized Zirconia Solid Oxide Fuel Cell Anodes at Elevated Temperatures,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 11, pp. 1293–1304, 2013.
- [12] J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim, and K.-H. Yoon, “Quantitative Analysis of Microstructure and its Related Electrical Property of SOFC Anode, Ni-YSZ Cermet,” *Solid State Ionics*, vol. 148, pp. 15–26, 2002.
- [13] B. Iwanschitz, J. Sfeir, A. Mai, and M. Schuütze, “Degradation of SOFC Anodes upon Redox Cycling: A Comparison Between Ni/YSZ and Ni/CGO,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 2, pp. B269–B278, 2010.

- [14] T. Klemensø and M. Mogensen, “Ni-YSZ Solid Oxide Fuel Cell Anode Behavior upon Redox Cycling Based on Electrical Characterization,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 11, pp. 3582–3588, 2007.
- [15] D. Sarantaris and A. Atkinson, “Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review,” *Fuel Cells*, vol. 7, no. 3, pp. 246–258, 2007.
- [16] P. Boldrin, E. Ruiz-Trejo, J. Mermelstein, J. M. Bermúdez Menéndez, T. Ramírez Reina, and N. P. Brandon, “Strategies for Carbon and Sulfur Tolerant Solid Oxide Fuel Cell Materials, Incorporating Lessons from Heterogeneous Catalysis,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 22, pp. 13 633–13 684, 2016.
- [17] C. H. Bartholomew, “Mechanisms of Catalyst Deactivation,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, no. 1-2, pp. 17–60, 2001.
- [18] T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, and M. Aizawa, “Study on Steam Reforming of CH₄ and C₂ Hydrocarbons and Carbon Deposition on Ni-YSZ Cermets,” *Journal of Power Sources*, vol. 112, pp. 588–595, 2002.
- [19] D. Simwonis, F. Tietz, and D. Stöver, “Nickel Coarsening in Annealed Ni/8YSZ Anode Substrates for Solid Oxide Fuel Cells,” *Solid State Ionics*, vol. 132, pp. 241–251, 2000.
- [20] L. Holzer, B. Iwanschitz, T. Hocker, B. Münch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, and T. Graule, “Microstructure Degradation of Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells: Quantification of Nickel Grain Growth in Dry and in Humid Atmospheres,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 1279–1294, 2011.

- [21] H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente. Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten.* Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 1999.
- [22] R. Vaßen, D. Simwonis, and D. Stöver, “Modelling of the Agglomeration of Ni-Particles in Anodes of Solid Oxide Fuel Cells,” *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 1, pp. 147–151, 2001.
- [23] B. Iwanschitz, L. Holzer, A. Mai, and M. Schütze, “Nickel Agglomeration in Solid Oxide Fuel Cells: The Influence of Temperature,” *Solid State Ionics*, vol. 211, pp. 69–73, 2012.
- [24] A. Hauch, M. Mogensen, and A. Hagen, “Ni/YSZ Electrode Degradation Studied by Impedance Spectroscopy — Effect of $p(\text{H}_2\text{O})$,” *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 547–551, 2011.
- [25] A. Müller, A. Weber, A. Krügel, D. Gerthsen, and E. Ivers-Tiffée, “Degradation Processes in Nickel-YSZ-Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells,” in *Proceedings of the 6th Interregional European Colloquium on Ceramics and Composites*, Stuttgart, 1998, pp. 198–205.
- [26] S. P. Jiang, “Sintering Behavior of Ni/Y₂O₃-ZrO₂ Cermet Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells,” *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 3775–3782, 2003.
- [27] T. Iwata, “Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 5, pp. 1521–1525, 1996.
- [28] A. Hagen, R. Barfod, P. V. Hendriksen, Y.-L. Liu, and S. Ramousse, “Degradation of Anode Supported SOFCs as a Function of Temperature and Current Load,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 6, pp. 1165–1171, 2006.

- [29] J. Sehested, J. A. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard, and J. K. Nørskov, “Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts: Effects of Temperature and Steam and Hydrogen Pressures,” *Journal of Catalysis*, vol. 223, no. 2, pp. 432–443, 2004.
- [30] J. Sehested, J. A. Gelten, and S. Helveg, “Sintering of Nickel Catalysts: Effects of Time, Atmosphere, Temperature, Nickel-Carrier Interactions, and Dopants,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 309, no. 2, pp. 237–246, 2006.
- [31] E. Hayward and A. Greenough, “The Surface Energy of Solid Nickel,” *Journal of the Institute of Metals*, vol. 88, pp. 217–220, 1960.
- [32] H. Mykura, “The Variation of the Surface Tension of Nickel with Crystallographic Orientation,” *Acta Metallurgica*, vol. 9, no. 6, pp. 570–576, 1961.
- [33] T. Williams and P. Barrand, “The Measurement of the Ratio of Grain-Boundary Energy to Surface Energy as a Function of Composition, for the Copper-Nickel System,” *Journal of the Institute of Metals*, vol. 93, pp. 447–449, 1965.
- [34] P. S. Maiya and J. M. Blakely, “Surface Self-Diffusion and Surface Energy of Nickel,” *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 2, pp. 698–704, 1967.
- [35] L. Murr, O. Inal, and G. Wong, “Applications of the SEM, TEM and FIM in the Analysis of Structure and Energy of Metal Interfaces,” in *Electron Microscopy and the Structure of Metals*, G. Thomas, Ed. Berkeley (CA): University of California Press, 1972, pp. 417–426.
- [36] L. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*. Boston (MA): Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program, 1975.

- [37] T. A. Roth, “The Surface and Grain Boundary Energies of Iron, Cobalt and Nickel,” *Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 2, pp. 183–192, 1975.
- [38] D. Stickle, J. Hirth, G. Meyrick, and R. Speiser, “A New Technique for Measuring the Effects of Oxygen Activity on Surface Energies: Application to Nickel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 7A, pp. 71–74, 1976.
- [39] R. Digilov, S. Zadumkin, V. Kumykov, and K. Khokonov, “Measurement of the Surface Tension of Refractory Metals in the Solid State,” *Fizika Metallov i Metallovedenie*, vol. 41, no. 5, pp. 979–982, 1976.
- [40] E. Clark, R. Yeske, and H. Birnbaum, “The Effect of Hydrogen on the Surface Energy of Nickel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 11A, pp. 1903–1908, 1980.
- [41] S. V. Divinski, G. Reglitz, and G. Wilde, “Grain Boundary Self-Diffusion in Polycrystalline Nickel of Different Purity Levels,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 2, pp. 386–395, 2010.
- [42] D. Prokoshkina, V. A. Esin, G. Wilde, and S. V. Divinski, “Grain Boundary Width, Energy and Self-Diffusion in Nickel: Effect of Material Purity,” *Acta Materialia*, vol. 61, no. 14, pp. 5188–5197, 2013.
- [43] H. Udin, A. J. Shaler, and J. Wulff, “Surface Tension of Solid Copper,” *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 185, pp. 186–190, 1949.
- [44] G. Wulff, “XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen,” *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 34, no. 1-6, pp. 449–530, 1901.

- [45] C. Herring, “Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces,” *Physical Review*, vol. 82, no. 1, pp. 87–93, 1951.
- [46] T. Einstein, “Equilibrium Shape of Crystals,” in *Handbook of Crystal Growth*, T. Nishinaga, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2015, vol. 1, pp. 215–264.
- [47] D. Chatain, V. Ghetta, and P. Wynblatt, “Equilibrium Shape of Copper Crystals Grown on Sapphire,” *Interface Science*, vol. 12, no. 1, pp. 7–18, 2004.
- [48] A. Emundts, H. Bonzel, P. Wynblatt, K. Thürmer, J. Reutt-Robey, and E. Williams, “Continuous and Discontinuous Transitions on 3D Equilibrium Crystal Shapes: a New Look at Pb and Au,” *Surface Science*, vol. 481, no. 1-3, pp. 13–24, 2001.
- [49] K. Arenhold, S. Surnev, H. Bonzel, and P. Wynblatt, “Step Energetics of Pb(111) Vicinal Surfaces from Facet Shape,” *Surface Science*, vol. 424, no. 2-3, pp. 271–277, 1999.
- [50] J. Heyraud and J. Métois, “Surface Free Energy Anisotropy Measurement of Indium,” *Surface Science*, vol. 177, no. 1, pp. 213–220, 1986.
- [51] Z. Wang and P. Wynblatt, “The Equilibrium Form of Pure Gold Crystals,” *Surface Science*, vol. 398, no. 1-2, pp. 259–266, 1998.
- [52] B. Sundquist, “A Direct Determination of the Anisotropy of the Surface Free Energy of Solid Gold, Silver, Copper, Nickel, and Alpha and Gamma Iron,” *Acta Metallurgica*, vol. 12, no. 1, pp. 67–86, 1964.
- [53] T. Barsotti, J. Bermond, and M. Drechsler, “A Measurement of the Surface Energy Anisotropy of Nickel by Transmission Electron Microscopy of Field Emitter Crystals,” *Surface Science*, vol. 146, no. 2-3, pp. 467–479, 1984.

- [54] J. S. Hong, W. Jo, K. J. Ko, N. M. Hwang, and D. Y. Kim, “Equilibrium Shape of Nickel Crystal,” *Philosophical Magazine*, vol. 89, no. 32, pp. 2989–2999, 2009.
- [55] H. Meltzman, D. Chatain, D. Avizemer, T. M. Besmann, and W. D. Kaplan, “The Equilibrium Crystal Shape of Nickel,” *Acta Materialia*, vol. 59, no. 9, pp. 3473–3483, 2011.
- [56] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kolla, “The Surface Energy of Metals,” *Surface Science*, vol. 411, pp. 186–202, 1998.
- [57] R. Tran, Z. Xu, B. Radhakrishnan, D. Winston, and W. Sun, “Surface Energies of Elemental Crystals,” *Scientific Data*, vol. 3, pp. 1–13, 2016.
- [58] M. Kappeler, A. Marusczyk, and B. Ziebarth, “Simulation of Nickel Surfaces using Ab-Initio and Empirical Methods,” *Materialia*, vol. 12, p. 100675, 2020.
- [59] W. Tyson and W. Miller, “Surface Free Energies of Solid Metals: Estimation from Liquid Surface Tension Measurements,” *Surface Science*, vol. 62, pp. 267–276, 1977.
- [60] J. Brillo and I. Egry, “Surface Tension of Nickel, Copper, Iron and their Binary Alloys,” *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 9-10, pp. 2213–2216, 2005.
- [61] K. C. Mills and Y. C. Su, “Review of Surface Tension Data for Metallic Elements and Alloys: Part 1 - Pure Metals,” *International Materials Reviews*, vol. 51, no. 6, pp. 329–351, 2006.
- [62] J. M. Howe, “Bonding, Structure, and Properties of Metal/Ceramic Interfaces: Part 1 - Chemical Bonding, Chemical Reaction, and Interfacial Structure,” *International Materials Reviews*, vol. 38, no. 5, pp. 233–256, 1993.

- [63] W. T. Read and W. Shockley, “Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries,” *Physical Review*, vol. 78, no. 3, pp. 275–289, 1950.
- [64] V. Randle, “Grain Boundary Planes and their Energies as Estimated by Dihedral Angle Measurements in Nickel,” *Microscopy Microanalysis Microstructures*, vol. 4, no. 4, pp. 349–358, 1993.
- [65] C. B. Thomson and V. Randle, “A Study of Twinning in Nickel,” *Scripta Materialia*, vol. 35, no. 3, pp. 385–390, 1996.
- [66] V. Randle, “Relationship between Coincidence Site Lattice, Boundary Plane Indices, and Boundary Energy in Nickel,” *Materials Science and Technology*, vol. 15, no. 3, pp. 246–252, 1999.
- [67] V. Randle, P. R. Rios, and Y. Hu, “Grain Growth and Twinning in Nickel,” *Scripta Materialia*, vol. 58, no. 2, pp. 130–133, 2008.
- [68] J. Li, S. J. Dillon, and G. S. Rohrer, “Relative Grain Boundary Area and Energy Distributions in Nickel,” *Acta Materialia*, vol. 57, no. 14, pp. 4304–4311, 2009.
- [69] G. S. Rohrer, E. A. Holm, A. D. Rollett, S. M. Foiles, J. Li, and D. L. Olmsted, “Comparing Calculated and Measured Grain Boundary Energies in Nickel,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 15, pp. 5063–5069, 2010.
- [70] G. S. Rohrer, J. Li, S. Lee, A. D. Rollett, M. Groeber, and M. D. Uchic, “Deriving Grain Boundary Character Distributions and Relative Grain Boundary Energies from Three-Dimensional EBSD Data,” *Materials Science and Technology*, vol. 26, no. 6, pp. 661–669, 2010.
- [71] D. M. Saylor, A. Morawiec, and G. S. Rohrer, “The Relative Free Energies of Grain Boundaries in Magnesia as a Function of Five Macroscopic Parameters,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 13, pp. 3675–3686, 2003.

- [72] E. A. Holm, G. N. Hassold, and M. A. Miodownik, “On Misorientation Distribution Evolution during Anisotropic Grain Growth,” *Acta Materialia*, vol. 49, no. 15, pp. 2981–2991, 2001.
- [73] M. Upmanyu, G. N. Hassold, A. Kazaryan, E. A. Holm, Y. Wang, B. Patton, and D. J. Srolovitz, “Boundary Mobility and Energy Anisotropy Effects on Microstructural Evolution During Grain Growth,” *Interface Science*, vol. 10, no. 2-3, pp. 201–216, 2002.
- [74] H. M. Miller and G. S. Rohrer, “Evolution of the Grain Boundary Character Distribution in Strontium Titanate during Grain Growth,” in *Applications of Texture Analysis*, A. D. Rollett, Ed. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, 2008, pp. 335–342.
- [75] M. L. Kronberg and F. H. Wilson, “Secondary Recrystallization in Copper,” *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, vol. 1, no. 8, pp. 501–514, 1949.
- [76] K. Aust and J. Rutter, “Grain Boundary Migration in High-Purity Lead and Dilute Lead-Tin Alloys,” *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 215, no. 1, pp. 119–127, 1959.
- [77] H. Grimmer, W. Bollmann, and D. H. Warrington, “Coincidence-Site Lattices and Complete Pattern-Shift in Cubic Crystals,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 30, no. 2, pp. 197–207, 1974.
- [78] D. M. Saylor, B. S. El Dasher, T. Sano, and G. S. Rohrer, “Distribution of Grain Boundaries in SrTiO_3 as a Function of Five Macroscopic Parameters,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 4, pp. 670–676, 2004.
- [79] D. M. Saylor, B. S. El Dasher, A. D. Rollett, and G. S. Rohrer, “Distribution of Grain Boundaries in Aluminum as a Function of Five

- Macroscopic Parameters,” *Acta Materialia*, vol. 52, no. 12, pp. 3649–3655, 2004.
- [80] G. S. Rohrer, B. S. El Dasher, H. M. Miller, A. D. Rollett, and D. M. Saylor, “Distribution of Grain Boundary Planes at Coincident Site Lattice Misorientations,” *MRS Proceedings*, vol. 819, p. N7.2, 2004.
- [81] G. S. Rohrer, “Grain Boundary Energy Anisotropy: A Review,” *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 18, pp. 5881–5895, 2011.
- [82] T. Sano, D. M. Saylor, and G. S. Rohrer, “Surface Energy Anisotropy of SrTiO_3 at 1400°C in Air,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 11, pp. 1933–1939, 2003.
- [83] D. M. Saylor, B. S. El Dasher, Y. Pang, H. M. Miller, P. Wynblatt, A. D. Rollett, and G. S. Rohrer, “Habits of Grains in Dense Polycrystalline Solids,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 4, pp. 724–726, 2004.
- [84] M. Kitayama and A. M. Glaeser, “The Wulff Shape of Alumina: III, Undoped Alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 3, pp. 611–622, 2004.
- [85] Y. Pang and P. Wynblatt, “Effects of Nb Doping and Segregation on the Grain Boundary Plane Distribution in TiO_2 ,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 2, pp. 666–671, 2006.
- [86] D. L. Olmsted, S. M. Foiles, and E. A. Holm, “Survey of Computed Grain Boundary Properties in Face-Centered Cubic Metals: I. Grain Boundary Energy,” *Acta Materialia*, vol. 57, no. 13, pp. 3694–3703, 2009.
- [87] A. Messner, R. Benson, and J. Dorn, “Self-Diffusion in Nickel Single Crystals,” *Transactions of American Society for Metals*, vol. 53, pp. 227–232, 1961.

- [88] A. R. Wazzan, “Lattice and Grain Boundary Self-Diffusion in Nickel,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 11, pp. 3596–3599, 1965.
- [89] I. Ivantsov, “Self-Diffusion in Monocrystalline Nickel,” *Soviet Phys. - Phys. Metals and Metallography*, vol. 22, no. 5, pp. 725–729, 1966.
- [90] H. Bakker, “A Curvature in the $\ln D$ versus $1/T$ Plot for Self-Diffusion in Nickel at Temperatures from 980 to 1400°C,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 28, no. 2, pp. 569–576, 1968.
- [91] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann, and W. Schüle, “Self-Diffusion in Nickel at Low Temperatures,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 78, no. 2, pp. 689–698, 1976.
- [92] M. Feller-Kniepmeier, M. Gründler, and H. Helfmeier, “Selfdiffusion in High Purity Ni-Single Crystals and in Ni 0,002 At.% Au-Single Crystals,” *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 67, no. 8, pp. 533–537, 1976.
- [93] A. B. Vladimirov, V. N. Kaygorodov, S. M. Klotsman, and I. S. Trakhtenberg, “Bulk Diffusion of Cobalt and Tungsten in Nickel,” *Fizika Metallov i Metallovedenie*, vol. 46, no. 6, pp. 94–101, 1978.
- [94] R. E. Hoffman, F. W. Pikus, and R. A. Ward, “Self-Diffusion in Solid Nickel,” *Journal of Metals*, vol. 8, pp. 483–486, 1956.
- [95] J. Reynolds, B. Averbach, and M. Cohen, “Self-Diffusion and Interdiffusion in Gold-Nickel Alloys,” *Acta Metallurgica*, vol. 5, no. 1, pp. 29–40, 1957.
- [96] J. R. MacEwan, J. U. MacEwan, and L. Yaffe, “Self-Diffusion in Polycrystalline Nickel,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 37, no. 10, pp. 1623–1628, 1959.

- [97] J. R. MacEwan, J. U. MacEwan, and L. Yaffe, “Diffusion of Ni⁶³ in Iron, Cobalt, Nickel, and Two Iron-Nickel Alloys,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 37, pp. 1629–1636, 1959.
- [98] G. Fedorov, E. Smirnov, and F. Zhomov, “Diffusion and Thermodynamic Properties of Nickel-Chromium Alloys,” *Metall Metalloved Chistykh Metall*, vol. 4, pp. 110–121, 1963.
- [99] A. Shinyayev, “Nickel Self-Diffusion,” *Fizika Metallov i Metallovedenie*, vol. 15, no. 1, pp. 100–104, 1963.
- [100] K. Monma, H. Suto, and H. Oikawa, “Diffusion of Ni and Cu in Nickel-Copper Alloys,” *Japan Institute of Metals*, vol. 28, pp. 192–196, 1964.
- [101] A. Hässner and W. Lange, “Volumenselbstdiffusion in Kobalt - Nickel - Legierungen,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 8, no. 1, pp. 77–91, 1965.
- [102] V. Amonenko, I. Ivanov, and A. Blinkin, “Self-Diffusion in Highly Dilute Binary Solutions-IV. Influence of Sn, Sb, Pb, Bi, Impurities on the Self-Diffusion of Nickel,” *Fizika Metallov i Metallovedenie*, vol. 27, no. 3, pp. 466–472, 1969.
- [103] B. Million and J. Kučera, “Concentration Dependence of Nickel Diffusion in Nickel-Cobalt Alloys,” *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 21, no. 2, pp. 161–171, 1971.
- [104] M. Bronfin, G. Bulatov, and I. Drugova, “Investigation of Nickel Self-Diffusion in the Intermetalloid Ni₃Al and in Pure Nickel,” *Fizika Metallov i Metallovedenie*, vol. 40, no. 2, pp. 363–366, 1975.
- [105] N. de Reca and C. Pampillo, “Grain Boundary Diffusivity via Bulk Diffusion Measurements during Grain Growth,” *Scripta Metallurgica*, vol. 9, pp. 1355–1361, 1975.

- [106] J. Růžičková and B. Million, “Self-diffusion of the Components in the F.C.C. Phase of Binary Solid Solutions of the Fe-Ni-Cr System,” *Materials Science and Engineering*, vol. 50, no. 1, pp. 59–64, 1981.
- [107] G. Neumann and C. Tuijn, *Self-diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data*, ser. Pergamon Materials Series. Amsterdam: Elsevier Science, 2011.
- [108] C. E. Campbell and A. L. Rukhin, “Evaluation of Self-Diffusion Data using Weighted Means Statistics,” *Acta Materialia*, vol. 59, no. 13, pp. 5194–5201, 2011.
- [109] J. M. Blakely and H. Mykura, “Self Diffusion Measurements on Nickel By the Mass Transfer Method,” *Acta Metallurgica*, vol. 9, no. 2, pp. 23–31, 1961.
- [110] J. R. Wolfe, “Surface Self-Diffusion on Nickel (111) by Radioactive Tracers,” Dissertation, University of Missouri-Rolla, 1968.
- [111] E. E. Latta and H. P. Bonzel, “Anisotropy of Surface Self-Diffusion on Ni(110),” *Physical Review Letters*, vol. 38, no. 15, pp. 839–841, 1977.
- [112] W. Lange, A. Hässner, and G. Mischer, “Messung der Korngrenzdiffusion von Nickel-63 in Nickel und γ -Eisen,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 5, pp. 63–71, 1964.
- [113] S. Bokstein, S. Kishkin, Y. Mishin, and I. Razumovskii, “Theory and Experimental Verification of a Method for the Separate Determination of the Boundary-Diffusion Coefficient and the Diffusion Width of Grain Boundaries,” *Akad Nauk SSSR*, vol. 280, pp. 1125–1128, 1985.
- [114] P. Neuhaus and C. Herzig, “The Temperature Dependence of Grain Boundary Self Diffusion in Nickel,” *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 79, no. 9, pp. 595–599, 1988.

- [115] S. Frank, Diplomarbeit, Universität Münster, 1995.
- [116] V. Rothová, J. Buršík, M. Svoboda, and J. Čermák, “Grain Boundary Self-Diffusion in Nickel,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 263, pp. 207–212, 2007.
- [117] V. Rothová, J. Buršík, M. Svoboda, and J. Čermák, “Effect of Nickel Purity on Self-Diffusion along High-Diffusivity Paths,” *Materials Science Forum*, vol. 567-568, pp. 245–248, 2008.
- [118] W. M. Robertson, “Grain-Boundary Grooving by Surface Diffusion for Finite Surface Slopes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 1, pp. 463–467, 1971.
- [119] D. M. Saylor and G. S. Rohrer, “Measuring the Influence of Grain-Boundary Misorientation on Thermal Groove Geometry in Ceramic Polycrystals,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 6, pp. 1529–1536, 1999.
- [120] E. Hodkin and M. Nicholas, “Surface and Interfacial Properties of Stoichiometric Uranium Dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 47, no. 1, pp. 23–30, 1973.
- [121] P. Nikolopoulos, S. Nazaré, and F. Thümmler, “Surface, Grain Boundary and Interfacial Energies in UO_2 and $\text{UO}_2\text{-Ni}$,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 71, no. 1, pp. 89–94, 1977.
- [122] P. Nikolopoulos, “Surface, Grain-Boundary and Interfacial Energies in Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ Systems,” *Journal of Materials Science*, vol. 20, no. 11, pp. 3993–4000, 1985.
- [123] A. R. Gaddipati and W. D. Scott, “Surface Mass Transport of Alumina,” *Journal of Materials Science*, vol. 21, pp. 419–423, 1986.

- [124] C. A. Handwerker, J. M. Dyns, R. M. Cannon, and R. L. Coble, “Metal Reference Line Technique for Obtaining Dihedral Angles from Surface Thermal Grooves,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 5, pp. 1365–1370, 1990.
- [125] A. Tsoga and P. Nikolopoulos, “Groove Angles and Surface Mass Transport in Polycrystalline Alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 4, pp. 954–960, 1994.
- [126] N. Zouvelou, X. Mantzouris, and P. Nikolopoulos, “Surface and Grain-Boundary Energies as well as Surface Mass Transport in Polycrystalline CeO₂,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 495, no. 1-2, pp. 54–59, 2008.
- [127] G. Triantafyllou, G. N. Angelopoulos, and P. Nikolopoulos, “Surface and Grain-Boundary Energies as well as Surface Mass Transport in Polycrystalline Yttrium Oxide,” *Journal of Materials Science*, vol. 45, no. 8, pp. 2015–2022, 2010.
- [128] W. Shin, W.-S. Seo, and K. Koumoto, “Grain-Boundary Grooves and Surface Diffusion in Polycrystalline Alumina Measured by Atomic Force Microscope,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, no. 6, pp. 595–600, 1998.
- [129] E. Saiz, R. M. Cannon, and A. P. Tomsia, “Enhanced Atomic Transport at Liquid Metal/Al₂O₃ Interfaces,” *Acta Metallurgica*, vol. 47, no. 15, pp. 4209–4220, 1999.
- [130] M. Jin, E. Shimada, and Y. Ikuma, “Atomic Force Microscopy Study of Surface Diffusion in Polycrystalline CeO₂ via Grain Boundary Grooving,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 108, no. 5, pp. 456–461, 2000.
- [131] S. Bhowmick, J. L. Riesterer, Y. Xue, and C. B. Carter, “Phase-Boundary Grooving at Surfaces of Solid Oxide Fuel Cell

- Materials,” in *Advances in Solid Oxide Fuel Cells V*, N. P. Bansal and P. Singh, Eds. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, 2009, pp. 105–112.
- [132] M. N. Kelly, “The Temperature Dependence of Grain Boundary Complexion Transitions and their Effect on the Grain Boundary Character and Energy Distributions,” Dissertation, Carnegie Mellon University, 2017.
- [133] N. Ni, Y. Kaufmann, W. D. Kaplan, and E. Saiz, “Interfacial Energies and Mass Transport in the Ni(Al)-Al₂O₃ System: The Implication of very Low Oxygen Activities,” *Acta Materialia*, vol. 64, pp. 282–296, 2014.
- [134] G. E. Rhead, “Surface Self-Diffusion and Faceting on Silver,” *Acta Metallurgica*, vol. 11, pp. 1035–1042, 1963.
- [135] P. Sachenko, “Experimental and Simulated Grain Boundary Groove Profiles in Tungsten,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 80, no. 9, pp. 627–631, 2000.
- [136] E. Rabkin, L. Klinger, T. Izyumova, A. Berner, and V. Semenov, “Grain Boundary Grooving with Simultaneous Grain Boundary Sliding in Ni-rich NiAl,” *Acta Materialia*, vol. 49, no. 8, pp. 1429–1438, 2001.
- [137] E. Rabkin and L. Klinger, “The Fascination of Grain Boundary Grooves,” *Materials Science and Technology*, vol. 17, pp. 772–776, 2001.
- [138] Y. Amouyal, E. Rabkin, and Y. Mishin, “Correlation Between Grain Boundary Energy and Geometry in Ni-rich NiAl,” *Acta Materialia*, vol. 53, no. 14, pp. 3795–3805, 2005.
- [139] Y. Amouyal and E. Rabkin, “A Scanning Force Microscopy Study of Grain Boundary Energy in Copper Subjected to Equal Channel Angular Pressing,” *Acta Materialia*, vol. 55, no. 20, pp. 6681–6689, 2007.

- [140] J. Schöllhammer, L. Chang, E. Rabkin, B. Baretzky, W. Gust, and E. Mittemeijer, “Measurement of the Profile and the Dihedral Angle of Grain Boundary Grooves by Atomic Force Microscopy,” *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 90, no. 9, pp. 687–690, 1999.
- [141] M. Jin, E. Shimada, and Y. Ikuma, “Grain Boundary Grooving by Surface Diffusion in SrTiO_3 Bicrystal,” *Journal of Materials Research*, vol. 14, no. 6, pp. 2548–2553, 1999.
- [142] M. I. Peters and I. E. Reimanis, “Grain Boundary Grooving Studies of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Bicrystals,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 186713, pp. 870–872, 2003.
- [143] H. Nishimura, K. Matsunaga, T. Saito, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, “Atomic Structures and Energies of $\Sigma 7$ Symmetrical Tilt Grain Boundaries in Alumina Bicrystals,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 4, pp. 574–580, 2003.
- [144] E. Rabkin, A. Gabelev, L. Klinger, V. N. Semenov, and S. I. Bozhko, “Grain Boundary Grooving in Molybdenum Bicrystals,” *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 16, pp. 5151–5160, 2006.
- [145] C. A. Handwerker, J. M. Dyns, R. M. Cannon, and R. L. Coble, “Dihedral Angles in Magnesia and Alumina: Distributions from Surface Thermal Grooves,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 5, pp. 1371–1377, 1990.
- [146] Y. Palizdar, D. San Martin, M. Ward, R. C. Cochrane, R. Brydson, and A. J. Scott, “Observation of Thermally Etched Grain Boundaries with the FIB/TEM Technique,” *Materials Characterization*, vol. 84, pp. 28–33, 2013.
- [147] “Durability - High density diamond-like carbon. 05.12.2019.” [Online]. Available: <https://www.nanotools.com/static/durability.html>

- [148] J. Villarrubia, “Morphological Estimation of Tip Geometry for Scanned Probe Microscopy,” *Surface Science*, vol. 321, no. 3, pp. 287–300, 1994.
- [149] J. Villarrubia, “Scanned Probe Microscope Tip Characterization without Calibrated Tip Characterizers,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 14, no. 2, pp. 1518–1521, 1996.
- [150] “Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. 01.04.2020.” [Online]. Available: <http://gwyddion.net/>
- [151] “AFM Dimension Icon - Technical Details. 01.04.2020.” [Online]. Available: <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/dimension-icon/technical-details.html>
- [152] P. Haremski, U. Täffner, I. Wöhrl, M. Streeb, J. Libuda, A. Brettschneider, and M. J. Hoffmann, “Comparison of Materialographic Preparation Methods for Nickel Bicrystals to be used in Thermal Grooving Experiments,” *Practical Metallography*, vol. 57, no. 1, pp. 31–47, 2020.
- [153] G. Petzow, *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*, 6th ed. Stuttgart, Germany: Gebrüder Borntraeger, 1994.
- [154] H. Oettel and H. Schumann, *Metallografie*, 15th ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2011.
- [155] H. B. Mann and D. R. Whitney, “On a Test of Whether One of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other,” *The Annals of Mathematical Statistics*, vol. 18, no. 1, pp. 50–60, 1947.

- [156] H. Ellingham, “Reducibility of Oxides and Sulfides in Metallurgical Processes,” *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 63, pp. 125–133, 1944.
- [157] M. Hasegawa, “Ellingham Diagram,” in *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2014, pp. 507–516.
- [158] W. Zhang, P. Sachenko, and I. Gladwell, “Thermal Grain Boundary Grooving with Anisotropic Surface Free Energies,” *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 107–116, 2004.
- [159] E. Rabkin, V. Semenov, and E. Bischoff, “Evidence for Near-Grain Boundary Lattice Rotations in an Fe(Si) Alloy,” *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 91, no. 2, pp. 165–170, 2000.
- [160] “Origin and Origin Pro - Data analysis and graphing software. 16.06.2020.” [Online]. Available: <https://www.originlab.com/origin>

Eigene Veröffentlichungen

Zeitschriften

P. Haremski, U. Täffner, I. Wührl, M. Streeb, J. Libuda, A. Brettschneider, M. J. Hoffmann, "Comparison of Materialographic Preparation Methods for Nickel Bicrystals to be used in Thermal Grooving Experiments", *Practical Metallography*, vol. 57, no. 1, pp. 31 – 47, 2020

P. Haremski, L. Epple, M. Wieler, P. Lupetin, R. Thelen, M. J. Hoffmann, "A Thermal Grooving Study of Relative Grain Boundary Energies of Nickel in Polycrystalline Ni and in a Ni/YSZ Anode Measured by Atomic Force Microscopy", *eingereicht*

P. Haremski, L. Epple, M. Wieler, P. Lupetin, L. Klinger, E. Rabkin, M. J. Hoffmann, "Grain Boundary Grooving by Surface Diffusion in Nickel Bicrystals", *in Bearbeitung*

Vorträge

P. Haremski, M. Wieler, A. Maruszyk, M. J. Hoffmann, P. Hoffrogge, D. Schneider, B. Nestler, P. Lupetin, "Thermal Grooving Study of Grain-Boundary Energies and Diffusion Mechanisms during Ni Coarsening in an SOFC-Anode", *Materials Science & Technology 2018*, 14.-18.10.2018, Columbus (USA)

P. Haremski, M. Wieler, A. Marusczyk, M. J. Hoffmann, P. Hoffrogge, D. Schneider, B. Nestler, P. Lupetin, "A Thermal Grooving Approach to Examine Grain-Boundary Energies and Diffusion Mechanisms during Ni Coarsening in an SOFC-Anode", *7th International Conference on Recrystallization and Grain Growth*, 04.-09.08.2019, Gent (Belgien)

P. Haremski, M. Wieler, A. Marusczyk, M. J. Hoffmann, P. Hoffrogge, D. Schneider, B. Nestler, P. Lupetin, "A Thermal Grooving Study of Ni-Diffusion and Grain-Boundary Energies in SOFC-Anodes", *Materials Science & Technology 2019*, 29.09.-03.10.2019, Portland (USA)

Poster

P. Haremski, M. Wieler, A. Marusczyk, M. J. Hoffmann, P. Hoffrogge, D. Schneider, B. Nestler, P. Lupetin, "Investigation of Ni-Diffusion Properties in Ni/YSZ SOFC-Anodes via Thermal Grooving Experiments", *Materials Science and Engineering Congress 2018*, 25.-27.09.2018, Darmstadt (Deutschland)

A Anhang

A.1 Literaturdaten

In diesem Kapitel sind die Literaturdaten zu den Materialparametern von Nickel aus Kapitel 2.2 in Tabellen zusammengefasst. In Tabelle A.1 sind die in der Literatur angegebenen Werte für die mittlere Oberflächenenergie γ_S und Korngrenzenergie γ_{GB} zusammengetragen.

Die Werte für die Oberflächenenergien, die mithilfe von atomistischen Simulationen berechnet wurden, finden sich in Tabelle A.2 wieder. Dabei wird die Oberflächenenergie γ_S der Ni-Oberflächen bis zum Miller'schen Index 3 und deren Anteil an der Wulff-Form angegeben.

Die experimentell bestimmten Werte für den Oberflächendiffusionskoeffizienten D_S von Nickel sind in Tabelle A.3 und diejenigen für den Korngrenzdiffusionskoeffizienten D_{GB} in Tabelle A.4 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Experimentell bestimmte Oberflächenenergie γ_S und Korngrenzenergie γ_{GB} // von Ni.

Quelle	Methode	Temperatur [°C]	Atmosphäre	Reinheit	Zusatzinfo	γ_{GB} [J/m²]	Fehler	γ_{GB} / %	Fehler	Ψ [°]
[31]	Zero Creep Technique	1250 - 1453	Ar	4N8		1,61 - 2,03	10 % - 0,93	0,61 - 0,48	8 % - 0,37	152,0 - 158,6
[32]	Thermal Grooving	1000	Vakuum	4N	twins			0,015	33 %	
[33]	Thermal Grooving	1300	Vakuum	KA	foil			0,26	13 %	
[34]	Surface Relaxation Measurment	1219	Vakuum	3N8	{100}	1,82	10 %			165,0
[34]	Surface Relaxation Measurment	1219	Vakuum	3N8	{110}	1,90	10 %			
[35]	Zero Creep Technique	1060	He	3N7		2,28	kA	0,866	kA	0,38
[36]	Zero Creep Technique	1060	He	3N7	twins			0,043	kA	0,019
[36]	Zero Creep Technique	1200 - 1420	He	3N7		2,09 - 2,14	kA	0,74 - 0,79	kA	158
[37]	Zero Creep Technique	1200 - 1420	He	3N7	twins			0,037	kA	
[37]	Zero Creep Technique	1370	He	4N7		2,49	5 %	0,930	5 %	12 %
[38]	Zero Creep Technique	1300	10^{-6} Pa O ₂	3N7		2,01	15 %			158,7
[38]	Zero Creep Technique	1300	10^{-7} Pa O ₂	3N7		1,29	15 %			
[38]	Zero Creep Technique	1300	10^{-13} Pa O ₂	3N7		2,12	15 %			
[39]	Compensated Zero Creep Technique	1300	10^{-13} Pa O ₂	3N7	foil			0,24	10 %	166,2
[40]	Compensated Zero Creep Technique	1300	10^{-13} Pa O ₂	3N7	twins			0,012	10 %	
[41]	Compensated Zero Creep Technique	1400	Vakuum	5N		1,940	2,5 %			
[41]	Compensated Zero Creep Technique	1300	Ar	4N		1,78	14 %	0,57	30 %	17 %
[41]	Compensated Zero Creep Technique	1300	Ar/H ₂	4N		< 2,34 ^a				
[41]	Compensated Zero Creep Technique	320 - 980	Ar	5N		2,21	25 %	0,47	42 %	17 %
[42]	Compensated Zero Creep Technique	420 - 1100	Ar	2N6				0,86 - 0,98	8 %	167
[42]	Compensated Zero Creep Technique	310 - 1000	Ar	4N				0,80 - 0,83	8 %	
[42]	Compensated Zero Creep Technique	310 - 1000	Ar	4N				0,79 - 0,88	7 %	

a korrigierter Wert

Tabelle A.2: Oberflächenenergie γ der Ni-Oberflächen bis zum Miller'schen Index 3 und deren Anteil an der Wulff-Form, berechnet mithilfe von atomistischen Simulationen.

Ebene	Vitos98 [56]		Tran16 [57]		KerSO Life100 [58]	
	γ [J/m ²]	γ [J/m ²]	γ [J/m ²]	Anteil [%]	γ [J/m ²]	Anteil [%]
{100}	2,426	2,21	19	2,670	16,5	
{110}	2,368	2,29	1	2,737	6,4	
{111}	2,011	1,92	60	2,383	48,4	
{210}		2,40	1	2,892	0,1	
{211}		2,24	0	2,694	5,0	
{221}		2,17	0	2,626	11,4	
{310}		2,40	0	2,869	0,8	
{311}		2,30	4	2,759	11,1	
{320}		2,39	0	2,881	0,3	
{321}		2,32	0	2,785	0	
{322}		2,12	6	2,614	0	
{331}		2,23	5	2,701	0	
{332}		2,09	4	2,592	0	
Gew. Mittelwert ^a		2,04		2,544		

^a Der gewichtete Mittelwert berechnet sich aus der Wulff-Form.

Tabelle A.3: Experimentell bestimmter Oberflächendiffusionskoeffizient D_S von Ni mit $D_S = \delta D_{0,S} \exp(Q_S/k_B T)$. Dabei ist $\delta = 0,5 \text{ nm}$ die Oberflächenbreite, $D_{S,0}$ der Vorfaktor, Q_S die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. $\{hkl\}$ bezeichnet die Ebene, auf der die Oberflächendiffusions gemessen wurde, $[uvw]$ gibt die Richtung an, in der die Diffusion gemessen wurde.

Quelle	Methode	Temperatur [°C]	Atmosphäre	Reinheit	Ebene	Messpunkte	$D_{0,S} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$Q_S [\text{eV}]$	$D_S [10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}]$
[109]	Surface Relaxation	800 - 1200	Vakuum	4N7		5	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	0,78	$\pm 0,1$
	Measurement	800 - 1200	Vakuum	2N3		4	$(18 \pm 6) \cdot 10^{-4}$	0,92	$\pm 0,1$
[34]	Surface Relaxation	800 - 1200	Vakuum	4N7	$\{111\}$	5	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	0,62	$\pm 0,08$
	Measurement	923 - 1300	Vakuum	3N8	$\{100\}$	5	2,6	$\pm 1,6$	$1,54 \pm 0,07$
[110]	Surface Relaxation	923 - 1300	Vakuum	3N8	$\{110\}[001]$	5	12,8	$\pm 4,0$	$1,74 \pm 0,04$
	Measurement	923 - 1300	Vakuum	3N8	$\{110\}[110]$	5	23,9	$\pm 6,4$	$1,85 \pm 0,04$
[111]	Radioactive Tracer	614 - 840	Vakuum	5N	$\{111\}$	6	285	1,64	$\pm 0,16$
	Surface Relaxation	800	Vakuum	5N	$\{110\}[001]$				$0,22 \pm 0,09$
	Measurement	800	Vakuum	5N	$\{110\}[1\bar{1}0]$			3,0	$\pm 1,2$

Tabelle A.4: Experimentell bestimmter Korngrenzdiffusionskoeffizient D_{GB} von Ni mit $D_{\text{GB}} = \delta D_{0,\text{GB}} \exp(Q_{\text{GB}}/k_{\text{B}}T)$. Dabei ist $\delta = 0,5 \text{ nm}$ die Korngrenzbreite, $D_{0,\text{GB}}$ der Vorfaktor, Q_{GB} die Aktivierungsenergie, k_{B} die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Quelle	Methode	Temperatur [°C]	Reinheit	Messpunkte	$\delta D_{0,\text{GB}}$ [m³/s]	Q_{GB} [eV]
[112]	Radioactive Tracer	850 - 1100	2N8	6	$(8,8^{+10,1}_{-5,0}) \cdot 10^{-16}$	1,22 ± 0,09
[88]	Radioactive Tracer	475 - 650	kA	5	$(3,5^{+500\%}_{-500\%}) \cdot 10^{-15}$	1,19
[105]	Radioactive Tracer	900 - 1100	4N	10	$(4,1^{+3,1}_{-3,1}) \cdot 10^{-12}$	1,34 ± 0,13
		800 - 1100	2N3	10	$(3,1^{+2,8}_{-2,8}) \cdot 10^{-12}$	1,36 ± 0,13
[113]	Radioactive Tracer	650 - 1100	4N8	11	$(4,0^{+1,8}_{-1,2}) \cdot 10^{-15}$	1,19 ± 0,03
[114]	Radioactive Tracer	368 - 1051	4N8	6	$4,4 \cdot 10^{-11}$	1,94
[115]	Radioactive Tracer	567 - 1098	5N	-	1,7 · 10⁻¹⁵	1,17
[116]	Radioactive Tracer	600 - 900	4N4	4	2,83 · 10⁻¹⁵	1,17 ± 0,02
[117]	Radioactive Tracer	600 - 1000	2N5	5	9,23 · 10⁻¹²	2,09 ± 0,02
[41]	Radioactive Tracer	322 - 977	5N	8	$(8,8^{+23}_{-6,6}) \cdot 10^{-15}$	1,33 ± 0,06
		421 - 1100	2N6	4	$(7,7^{+11}_{-4,6}) \cdot 10^{-14}$	1,68 ± 0,06
[42]	Radioactive Tracer	311 - 1002	4N	8	$(2,3^{+0,7}_{-0,5}) \cdot 10^{-13}$	1,71 ± 0,02

A.2 Temperaturprofil

Die Auslagerung der Proben fand in einem Rohrofen (Fa. HTM Reetz GmbH) innerhalb eines Aluminiumoxid-Rohres mit konstantem Gasdurchfluss bei einer Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ statt. Ein typisches Temperaturprofil ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die Temperatur konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Die Aufheizrate im Ofen betrug 10K/min , während die Abkühlkurve einem exponentiellen Verlauf folgte. Der Ofen ließ sich nur langsam abkühlen, weshalb ein Abschrecken der Proben nicht möglich war.

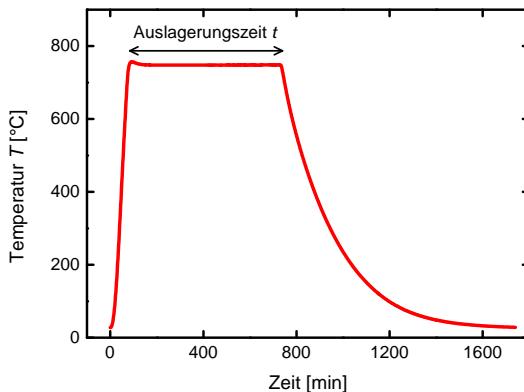


Abbildung A.1: Typisches Temperaturprofil während der Auslagerung der Proben.

A.3 Einfluss des Fitvorgangs

Um den Dihedralwinkel Ψ einer Korngrenzfurche zu bestimmen, wird ein linearer Fit auf beiden Seiten der Furchenmitte durchgeführt und der Dihedralwinkel zwischen diesen beiden Geraden berechnet (vgl. Abbildung 4.2c). Die Auswahl des linearen Neigungsbereichs beim Fitvorgang hat einen Einfluss

auf die Steigung und somit auf den Wert des Dihedralwinkels. Um die Messunsicherheit durch den Fitvorgang abzuschätzen, wurde der lineare Neigungsbereich — und somit die Anzahl an Datenpunkten, die für den Fit verwendet wurde — in einem noch akzeptablen Bereich variiert, um die minimale bzw. maximale Steigung zu bestimmen. In Abbildung A.2 ist dies beispielhaft für die rechte Seite einer Korngrenzfurche dargestellt, wobei die grüne Linie den Fit mit minimaler Steigung und die rote Linie den Fit mit maximaler Steigung darstellt. Die Differenz in der Steigung entspricht $0,5 \cdot \Delta\Psi$, da nur eine Seite der Korngrenzfurche dargestellt ist. Werden alle gemessenen Furchenprofile betrachtet, kann die maximale Messunsicherheit von Ψ durch den Fitvorgang für die Ni-Polykristalle mit $\Delta\Psi = 0,2^\circ$ und für die Anodenproben mit $\Delta\Psi = 1,8^\circ$ angegeben werden.

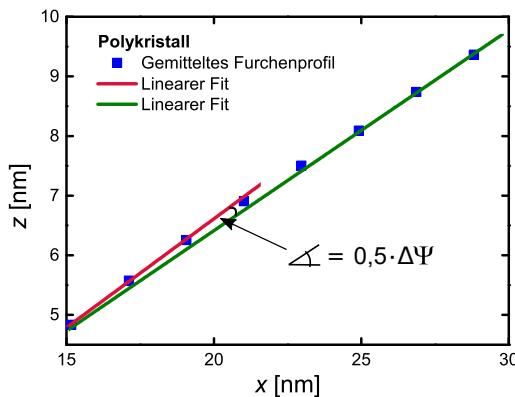


Abbildung A.2: Vergrößerter Ausschnitt der Datenpunkte aus Abbildung 4.2c für die rechte Seite der Korngrenzfurche. Um die Messunsicherheit vom Dihedralwinkel Ψ durch den Fitvorgang abzuschätzen, wurde der lineare Neigungsbereich — und somit die Anzahl an Datenpunkten, die für den Fit verwendet wurde — in einem noch akzeptablen Bereich variiert, um die minimale Steigung (grüne Linie) und maximale Steigung (rote Linie) zu bestimmen. Die Differenz in der Steigung entspricht $0,5 \cdot \Delta\Psi$, da nur eine Seite der Korngrenzfurche betrachtet wird.

A.4 Deskriptive Statistik

In diesem Kapitel ist die deskriptive Statistik zu allen gemessenen Dihedralwinkeln Ψ zusammengefasst dargestellt. Dabei ist jeweils die Anzahl N , der Mittelwert, der Standardfehler des Mittelwerts (SE), die Standardabweichung σ , der Median, der kleinste Wert (Min) und der größte Wert (Max) der gemessenen Dihedralwinkel angegeben. Die deskriptive Statistik zu den Anodenproben findet sich in Tabelle A.5, zu den Großwinkelkorngrenzen (HAGB) im Ni-Polykristall in Tabelle A.6, zu den Kleinwinkelkorngrenzen (LAGB) im Ni-Polykristall in Tabelle A.7 und zu den $\Sigma 3$ -Korngrenzen ($\Sigma 3$ -GB) im Ni-Polykristall in Tabelle A.8.

Tabelle A.5: Deskriptive Statistik zu den gemessenen Dihedralwinkeln auf den Anodenproben. SE gibt den Standardfehler des Mittelwerts und σ die Standardabweichung an.

t [h]	Anzahl N	Ψ [°]					
		Mittelwert	SE	σ	Median	Min	Max
Anode I	0,5	151,3	1,2	5,8	152,4	141,6	160,8
Anode II	5	149,8	1,4	7,2	150,0	135,8	164,1
Anode III	100	152,5	1,6	7,9	152,0	136,3	168,0
	72	151,2	0,8	7,0	152,2	135,8	168,0

Tabelle A.6: Deskriptive Statistik zu den gemessenen Dihedralwinkeln bei den Ni-Polykristallen in trockenem und feuchtem Formiergas. SE gibt den Standardfehler des Mittelwerts und σ die Standardabweichung an.

Formiergas	Anzahl N	Ψ [°]					
		Mittelwert	SE	σ	Median	Min	Max
HAGB	trocken	152,4	1,1	7,8	151,7	134,3	167,1
	feucht	152,6	1,1	8,0	151,5	138,1	172,5
	107	152,5	0,8	7,9	151,5	134,3	172,5

Tabelle A.7: Deskriptive Statistik zu den gemessenen Dihedralwinkeln bei den Ni-Polykristallen in trockenem und feuchtem Formiergas. SE gibt den Standardfehler des Mittelwerts und σ die Standardabweichung an.

Formiergas	Anzahl N	$\Psi [^\circ]$					
		Mittelwert	SE	σ	Median	Min	Max
LAGB	trocken	50	168,3	0,8	5,6	168,9	155,1
	feucht	48	166,7	0,9	6,1	166,8	153,8
		98	167,5	0,6	5,9	167,8	179,1

Tabelle A.8: Deskriptive Statistik zu den gemessenen Dihedralwinkeln bei den Ni-Polykristallen in trockenem und feuchtem Formiergas. SE gibt den Standardfehler des Mittelwerts und σ die Standardabweichung an.

Formiergas	Anzahl N	$\Psi [^\circ]$					
		Mittelwert	SE	σ	Median	Min	Max
Σ3-GB	trocken	47	171,7	1,1	7,3	174,3	146,8
	feucht	53	170,3	1,1	8,0	172,6	147,8
		100	171,0	0,8	7,6	173,6	179,5

A.5 Mann-Whitney-U-Test

Der Mann-Whitney-U-Test¹ ist ein nicht-parametrisches statistisches Verfahren und dient der Überprüfung, ob sich die zentrale Tendenz in zwei unabhängigen Stichproben unterscheidet [155]. Es wurden die Dihedralwinkel-Datensätze der jeweiligen Proben aus Tabelle A.5, A.6, A.7 und A.8 genutzt. Die Voraussetzungen für den Test sind für alle Datensätze erfüllt. Die Berechnungen des Mann-Whitney-U-Tests wurden mit Origin Pro durchgeführt [160] und sind in Tabelle A.9 für die Anodenproben und in Tabelle A.10 für die Ni-Polykristalle zusammengefasst. Dabei sind neben den beiden Stichproben auch jeweils der Mann-Whitney-U-Wert, der Z-Wert und die exakte sowie

¹ Der Mann-Whitney-U-Test ist auch unter dem Namen *Wilcoxon-Rangsummentest* bekannt.

Tabelle A.9: Mann-Whitney-U-Test zu den Dihedralwinkel-Datensätzen der Anodenproben.

Stich-probe I	Stich-probe II	Mann-Whitney-U	Z-Wert	Exakte Signifikanz (2-seitig)	Asymptotische Signifikanz (2-seitig)
Anode I	Anode II	321,5	0,691	0,490	0,490
Anode I	Anode III	255,5	-0,426	0,669	0,670
Anode II	Anode III	250,0	-0,990	0,323	0,322

Tabelle A.10: Mann-Whitney-U-Test zu den Dihedralwinkel-Datensätzen der Polykristalle.

	Stich-probe I	Stich-probe II	Mann-Whitney-U	Z-Wert	Exakte Signifikanz (2-seitig)	Asymptotische Signifikanz (2-seitig)
HAGB	trocken	feucht	1442,5	0,069	0,944	0,945
LAGB	trocken	feucht	1397,0	1,397	0,163	0,163
Σ3-GB	trocken	feucht	1392,5	1,012	0,323	0,322

asymptotische Signifikanz (2-seitig) angegeben. Das Signifikanzniveau wird auf $\alpha = 0,05$ festgelegt. Ist die exakte bzw. asymptotische Signifikanz kleiner als α , kann angenommen werden, dass ein signifikanter Unterschied zwischen zwei Stichproben besteht. In keinem der berechneten Tests trifft dies zu. Somit kann angenommen werden, dass zwischen den Datensätzen, die verglichen werden, kein signifikanter Unterschied besteht und die Verteilungen aus der gleichen Grundgesamtheit stammen.

A.6 Kohärente Zwillingskorngrenze

Um die relative Korngrenzenergie der kohärenten Zwillingskorngrenze aus den Ergebnissen in dieser Arbeit zu bestimmen, wird der Mittelwert aus den zehn niedrigsten Datenpunkten der $\Sigma 3$ -Korngrenzen gebildet, die in der kumulierten Häufigkeitsverteilung nahezu senkrecht übereinander liegen (s. Abbildung 4.7). Die Datenpunkte sind in Tabelle A.11 separat aufgelistet. Die so ermittelte relative Korngrenzenergie der Zwillingskorngrenze beträgt damit $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}} = 0,019 \pm 0,002$.

Tabelle A.11: Die zehn niedrigsten Datenpunkte zur relativen Korngrenzenergie $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}}$ der $\Sigma 3$ -Korngrenzen, um die mittlere relative Korngrenzenergie der kohärenten Zwillingskorngrenze zu bestimmen.

$\Psi [^\circ]$	$\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{S}}$
179,5	0,009
179,3	0,012
179,1	0,015
179,0	0,018
178,9	0,020
178,8	0,021
178,7	0,022
178,7	0,022
178,7	0,022
178,6	0,023
Mittelwert	0,019
	$\pm 0,002$

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei einigen Personen für ihre Unterstützung bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank geht hierbei an

- Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit und der damit verbundenen Möglichkeit zur Promotion. Ich möchte mich für die konstruktiven und hilfreichen Diskussionen sowie den Freiraum und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.
- Prof. Dr. Christoph Kirchlechner für die Übernahme des Korreferats.
- Matthias Wieler für die fachliche Betreuung meiner Arbeit und die hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen.
- Prof. Dr. Eugen Rabkin für die konstruktiven Vorschläge und die gegenseitige Begeisterung beim Thema *Thermal Grooving*. Außerdem danke ich ihm und Prof. Dr. Leonid Klinger für die Bereitstellung des 1D-Simulationsprogrammes.
- Prof. Dr. Gregory Rohrer und Prof. Dr. Wolfgang Rheinheimer für das konstruktive Feedback zu meiner Arbeit.
- Jürgen Rapp und Frank Felten für die Möglichkeit, diese Arbeit in der Abteilung CR/ARM durchführen zu können.
- Piero Lupetin für das Engagement als Projektleiter und für die Hilfe bei der Vorbereitung auf Konferenzen.

- Ulrike Täffner für die Einführung in die Welt der Materialographie und die unersetzliche Hilfe bei der Präparation meiner Ni-Bikristalle.
- Ingrid Wöhrl, Martin Streeb, Annika Brettschneider und Jörg Libuda für die weitere Hilfe bei der materialographischen Präparation meiner Proben.
- Lars Epple für die vielen EBSD-Messungen und die wissenschaftlichen sowie nicht-wissenschaftlichen Diskussionen und Tipps. Danke für das Gegenlesen der Veröffentlichung und der Dissertation.
- Nils Salingue für die Einführung in die tolle Welt des AFM und das Verständnis, wenn das AFM mal wieder renitent war.
- Richard Thelen für die Unterstützung am AFM.
- Anne Fuchs für die XPS-Messungen, um die Verunreinigungen in meinem Ofen zu bestimmen, und die vielen tollen Ratschläge, wie man die Promotionszeit meistert.
- Thomas Eckl für den entscheidenden Hinweis bei der Verunreinigung des Ofens (Lötzinn!) und die vielen hilfreichen Tipps und Gespräche.
- Stefan Hinderberger für die hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die ständige Bereitschaft, Fragen zu beantworten.
- Stephan Wagner für die Hilfe beim Ausbetten der Proben.
- Beate Wiesner für das Organisieren aller Formalitäten.
- die gesamte ARM- und ANA-Abteilung sowie das Projektteam von Ker-SOLife100 für das angenehme Arbeitsklima und die tolle Zeit.
- die ARM-Doks, ganz besonders Ruth Schlenker, und auch an die anderen Doktoranden für die gegenseitige Unterstützung und Motivation während der Promotionszeit und beim Schreiben der Dissertation.

- Michael Geiger für die hilfreichen und nicht-obsOLETEN Diskussionen während der Promotionszeit und das Korrekturlesen der Dissertation.
- meine Familie und Freunde, die mich ständig unterstützt haben, vor allem aber an das Physiker-Kollektiv und die Terme höherer Ordnung, die mich durchs ganze Studium über begleitet haben.