

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/
Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Tech-
nischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.

<http://www.ub.tuwien.ac.at>



The approved original version of this diploma or
master thesis is available at the main library of the
Vienna University of Technology.

<http://www.ub.tuwien.ac.at/eng>

CLEMENS ANZBÖCK
DIPLOMARBEIT

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/
Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Tech-
nischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.

<http://www.ub.tuwien.ac.at>



The approved original version of this diploma or
master thesis is available at the main library of the
Vienna University of Technology.

<http://www.ub.tuwien.ac.at/eng>

DIPLOMARBEIT

CLEMENS ANZBÖCK

RÖNTGENOGRAPHISCHE SPANNUNGSANALYSE AN ZrO_2 BASIERTEN ELEKTROLYTEN FÜR METALLGESTÜTZTE FESTOXIDBRENNSTOFFZELLEN

durchgeführt am

Institut für chemische Technologien und Analytik (E164)
und
Röntgenzentrum der Technische Universität Wien (E057D)

im Rahmen des

Christian Doppler Labors für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen
Energiewandlern



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology



Christian Doppler
Forschungsgesellschaft

unter der Leitung von

SeniorScientist.Dr.rer.nat.Dipl.-Min Klaudia Hradil

und

Univ.Ass.Dr.techn.Dipl.Ing. Alexander Opitz

am Forschungsbereich technische Elektrochemie

(Leitung: Univ.Prof.Dr.rer.nat. Jürgen Fleig)

Wien, 10. Juli 2018

Clemens Anzböck

Clemens Anzböck: *Diplomarbeit*, Röntgenographische Spannungsanalyse an ZrO_2 basierten Elektrolyten für metallgestützte Festoxidbrennstoffzellen, © 10. Juli 2018

Gewidmet dem Andenken an *Wolfgang Anzböck*
1958–2017

ZUSAMMENFASSUNG

Kraftfahrzeuge als Hauptverursacher von CO₂-Emissionen aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen und gleichzeitig als meistgenutztes Transportmittel liegen im Hauptfokus der Energieforschung.

Der vielversprechendste Ansatz für einen langfristigen Betrieb von Kraftfahrzeugen in Hinblick auf die Emissionsreduktion ist die Verwendung von Festoxidbrennstoffzellen als Antriebsaggregate. Festoxidbrennstoffzellen bestehen ausschließlich aus keramischen Komponenten und sind während ihrer Betriebszeit hohen Ermüdungsbelastungen ausgesetzt. Für die Anwendung im mobilen Bereich sind daher Zellen mit guter Dauerfestigkeit und Robustheit gegenüber Redox- bzw. Thermozyklen gefragt. Im Rahmen des Christian Doppler Labors für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern wird ein neuartiges Konzept solcher Brennstoffzellen entwickelt, deren keramische Komponenten auf ein metallisches Substrat aufgebracht werden, welches der Zelle die notwendige mechanische Stabilität verleihen soll.

Der Herstellungsprozess solcher metallgestützter Festoxidbrennstoffzellen befindet sich allerdings noch in der Entwicklung und ist gewissen Schwierigkeiten unterworfen. So treten z.B. in der Anode und im Elektrolyten Eigenspannungen auf, die sich negativ, aber auch positiv auf die mechanischen Eigenschaften, sowie die Ionenleitfähigkeit der Zelle auswirken können.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der röntgenographischen Spannungsanalyse dieser Eigenspannungen am Elektrolytmaterial (Y₂O₃ dotiertes ZrO₂ mit kubischer Kristallstruktur). Als Probensystem dient eine metallgestützte Festoxidbrennstoffzelle. Durch eine Messung dieser Eigenspannungen lassen sich Datensätze generieren, mit deren Hilfe es möglich ist Eigenspannungszustände innerhalb der gesamten Zelle zu simulieren.

Die konventionelle röntgenographische Spannungsanalyse wird mit parafoкусierenden Diffraktometergeometrien durchgeführt, die äußerst empfindlich auf unebene oder raue Probenoberflächen reagieren. Die Eigenspannungen in den keramischen Schichten einer metallgestützten Festoxidbrennstoffzelle verursachen allerdings eine konvexe Krümmung des gesamten Systems, sodass diese konventionellen Geometrien während der Messung versagen.

Seit 1970 sind in der Röntgenbeugung parabolische Göbel-Spiegel als Diffraktometeroptiken in Verwendung, die zusammen mit einem vertikalen Sollerkollimator in der Lage sind, den Höhenfehler bei einer röntgenographischen Eigenspannungsmessung infolge komplizierter Probengeometrien weitgehend zu eliminieren.

Anhand dreier metallgestützter Festoxidbrennstoffzellen als Probensysteme wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass diese Unempfindlichkeit einer solchen Optik gegenüber Höhenfehlern während der Messung bis in den mm-Bereich, sowie bei einer Verkippung der Probe erhalten bleibt. Die Verwendung eines Göbel-Spiegels zusammen mit einem vertikalen Sollerkollimator ist daher einer geeigneten Messanordnung, um Spannungsmessungen an komplex geformten Proben durchzuführen.

Herstellungsbedingt ergibt sich für eine röntgenographische Spannungsanalyse am System Festoxidbrennstoffzelle neben einer konvexen Krümmung der Probensysteme allerdings ein viel weitreichenderes Problem, nämlich das Auftreten einer tetragonalen ZrO_2 -Phase im Elektrolyten. Diese Phase verursacht breite und aufgespaltene Reflexe in den Diffraktogrammen, die vollständig mit jenen der kubischen ZrO_2 -Phase überlagern, sodass keine phasenselektive Bestimmung der Eigenspannungen möglich ist.

Die Eliminierung des Höhenfehlers durch einen Göbel-Spiegel geht mit einer verringerten Auflösung der erhaltenen Diffraktogramme einher. Um diese Auflösung und damit die Präzision der Messung zu optimieren wurden verschiedene optische Komponenten getestet. Die Breite der ZrO_2 -Reflexe ist allerdings durch dessen Kristallinität und Kristallitgröße limitiert. Zusätzlich findet man eine Texturierung der ZrO_2 -Kristallite, wodurch eine Auswertung nach dem $\sin^2 \Psi$ -Verfahren nicht mehr möglich ist.

Die Eigenspannungen in der Elektrolytschicht der Probensysteme sind trotz des relativ geringen quasiisotropen Elastizitätsmoduls von ZrO_2 zusätzlich so gering, dass keine ausreichend präzise Bestimmung der Reflexpositionen in den Diffraktogrammen durchgeführt werden kann, um daraus statistisch aussagekräftige Spannungskomponenten zu berechnen.

Um röntgenographische Eigenspannungsanalysen an ZrO_2 -basierten Systemen dieser Art durchführen zu können, müssen neben der Anwendung der Kristallitgruppenmethode aufgrund der Texturierung der Kristallite, andere instrumentelle Vorkehrungen für die Auswertung getroffen werden.

Neben der Verwendung von Synchrotronstrahlung, die den experimentellen Aufwand um ein Vielfaches erhöht, wäre es denkbar einen Göbel-Spiegel als optische Komponente zu verbauen, der für einen Punktfokus der Röntgenröhre ausgelegt ist. Zusätzlich könnten Monochromatoren verwendet werden, welche die $K_{\alpha 2}$ Komponente der Röntgenstrahlung vollständig eliminieren.

Zudem könnte eine empirische Testreihe unterschiedlicher Berechnungsmethoden von Reflexpositionen erstellt werden. Auf diese Art und Weise könnte algebraisch jenes Verfahren mit der geringsten Standardabweichung der Reflexpositionen ermittelt werden.

DANKSAGUNG

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Hauptbetreuer Prof. Dr. Jürgen Fleig, sowie meinen Zweitbetreuern Dr. Alexander Opitz und Dr. Klaudia Hradil, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit am Institut für chemische Technologien und Analytik und dem Röntgenzentrum der TU-Wien durchzuführen.

Weiters möchte ich mich bei allen Firmenpartnern Plansee SE, der AVL-GmbH, und dem Forschungszentrum Jülich, die in Zusammenarbeit innerhalb des Christian Doppler Labors den Grundstein für die Thematik meiner Arbeit gelegt haben.

Prof. Jürgen Fleig möchte ich dafür danken, dass ich so gut in seine Arbeitsgruppe integriert wurde und während des wöchentlichen Gruppenseminars die Möglichkeit hatte, interessante Vorträge zu hören, sowie selbst auch meine Ergebnisse präsentieren durfte.

Alex Opitz möchte ich dafür danken, dass er den gedanklichen Anstoß für diese Diplomarbeit gegeben hat und für die Organisation der CD-Labortreffen. Diese waren für mich eine große fachliche Bereicherung und haben mir ermöglicht, erste Erfahrungen mit Firmenpräsentationen zu sammeln.

Bei Klaudia und Werner möchte ich mich dafür bedanken, dass ich ihnen jeden Tag den Bauch mit fachlichen Fragen Löchern durfte und sie mir so viel gezeigt und beigebracht haben. Sie haben mir ein kleines Zuhause auf der Uni geschenkt und ich hoffe, dass wir noch über viele Jahre befreundet bleiben.

Auch bei allen anderen Mitarbeitern möchte ich mich für die schöne Zeit am Röntgenzentrum bedanken.

Meinen Kommilitonen Christopher, Stefan, Lukas und Alex V. gilt ein Dankeschön für die lustigen Mittagessen und die politisch korrekten Unterhaltungen. Das viele Lachen mit euch hat anstrengende Tage aufgelockert.

Bei Alex S. und Harald möchte ich mich für die Unterstützung bei Schwierigkeiten mit \LaTeX bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner langjährigen Partnerin Gerda, die ich im Studium kennengelernt habe. Ohne ihre Unterstützung in jeder Lebenslage wäre ich niemals so weit gekommen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mir mein Studium ermöglicht haben. Bei meinen Eltern Wolfgang und Claudia, sowie meinen Großeltern Josef und Maria. Danke, dass ihr mir stets Rückhalt gegeben habt. Nicht nur in finanzieller, sondern auch in jeglicher anderen Art und Weise.

INHALTSVERZEICHNIS

I EINLEITUNG

- 1 MOTIVATION 3
- 2 ZIELSETZUNG DER ARBEIT 11

II THEORIE

- 3 LINEARE ELASTIZITÄTSTHEORIE 17
 - 3.1 Mechanische Spannung und elastische Dehnung 17
 - 3.2 Elastische Materialeigenschaften 26
 - 3.3 Mechanische Eigenspannungen 27
 - 3.3.1 Arten von mechanischen Eigenspannungen 27
 - 3.3.2 Ursachen von mechanischen Eigenspannungen 31
- 4 RÖNTGENOGRAPHISCHE EIGENSPANNUNGSANALYSE 33
 - 4.1 Koordinatensysteme 33
 - 4.2 Diffraktometer Geometrie 35
 - 4.2.1 Bragg-Brentano-Geometrie 35
 - 4.2.2 Ψ -Messmodus 37
 - 4.2.3 Höhenfehler 37
 - 4.2.4 Parallelstrahl-Geometrie 38
 - 4.3 Röntgenographische Grundgleichung 38
 - 4.4 $\sin^2(\Psi)$ -Verfahren 45

III PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG

- 5 OPTIMIERUNG DER DIFFRAKTOMETEROPTIKEN 53
 - 5.1 Optimierung der Auflösung der Parallelstrahl-optik 53
 - 5.1.1 Quantifizierung des Höhenfehlers 55
- 6 RÖNTGENOGRAPHISCHE EIGENSPANNUNGSANALYSE 61
 - 6.1 Texturmessungen 61
 - 6.2 Phasenanalyse 62
 - 6.3 Röntgenographische Spannungsbestimmung am Probensystem 64

IV ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

- 7 OPTIMIERUNG DER DIFFRAKTOMETEROPTIKEN 69
 - 7.1 Optimierung der Auflösung der Parallelstrahl-optik 69
 - 7.1.1 Quantifizierung des Höhenfehlers 71
- 8 RÖNTGENOGRAPHISCHE EIGENSPANNUNGSANALYSE 79
 - 8.1 Texturmessungen 79
 - 8.2 Phasenanalyse 82
 - 8.3 Röntgenographische Spannungsanalyse am Probensystem 84

V APPENDIX

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abbildung 1.1 Schematische Darstellung einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC). 4
- Abbildung 1.2 Schematischer Schichtaufbau einer MSC. 6
- Abbildung 1.3 Konvexe Aufbiegung der MSC aufgrund von Zugeigenspannungen im Anodengradient (Seitenansicht). 9
- Abbildung 2.1 Probensystem der Firma Plansee SE. 12
- Abbildung 3.1 Definition des Spannungsvektors $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ anhand des gedanklichen Schnittes durch einen Körper. 18
- Abbildung 3.2 Bildliche Darstellung des Spannungsvektors $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ und des Spannungstensors σ . 20
- Abbildung 3.3 Kräftegleichgewicht am infinitesimalen Volumen dV . Jedes Drehmoment verschwindet für $\sigma^{ij} = \sigma^{ji}$. 22
- Abbildung 3.4 Gleichmäßige elastische Deformation eines Körpers. 22
- Abbildung 3.5 Überlagerung von mechanischen Eigenspannungen 1., 2. und 3. Art im Gefüge eines polykristallinen Materials. 29
- Abbildung 4.1 Orientierung von Diffraktometersystem und Probensystem während einer RSA. 34
- Abbildung 4.2 Bragg-Brentano-Geometrie. 35
- Abbildung 4.3 Verschiebung der Reflexposition 2Θ gemäß der Bragg'schen Gleichung aufgrund einer elastischen Dehnung des Netzebenenabstands $d_{\vec{m}s}^{hkl}$ in Richtung der Netzebenennormalen \vec{n} . 40
- Abbildung 4.4 Dehnungsverteilung bei Vorliegen eines biaxialen Spannungszustandes in einem Werkstoff, der Zugeigenspannungen aufweist. 46
- Abbildung 5.1 Foto der Messanordnung zur Optimierung der Auflösung für die PB-Optik. 55
- Abbildung 5.2 Foto der Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers mittels BBHD-Optik. 57
- Abbildung 5.3 Foto der Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers mittels PB-Optik. 59
- Abbildung 6.1 Foto der Messanordnung zur Bestimmung der Texturierung der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 61

- Abbildung 6.2 Foto der Messanordnung zur Identifikation der vorhandenen Phasen in den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 64
- Abbildung 6.3 Foto der Messanordnung zur RSA der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 66
- Abbildung 7.1 Aufgenommene Diffraktogramme des LaB₆-Standards bei Verwendung unterschiedlicher Divergenzspalte. 70
- Abbildung 7.2 Aufgenommene Diffraktogramme des Probensystems MSC-107b bei Verwendung unterschiedlicher Divergenzspalte. 71
- Abbildung 7.3 Quantifizierung des Höhenfehlers für die BBHD- und PB-Optik. 74
- Abbildung 8.4 Indizierte Diffraktogramme der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a mit allen identifizierten Phasen. 82
- Abbildung 8.5 Gewähltes Probensystem $\{\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3\} \in \vec{V}^3$ für die RSA. 85
- Abbildung 8.4 Spannungsmessungen der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a für die ausgewählten Winkelbereiche 55 - 65, 71 - 78 und 99 - 105 °2θ. 89
- Abbildung 8.5 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-106b im Winkelbereich 55 - 65 °2θ. 93
- Abbildung 8.6 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-106b im Winkelbereich 71 - 78 °2θ. 94
- Abbildung 8.7 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-106b im Winkelbereich 99 - 105 °2θ. 94
- Abbildung 8.8 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-107b im Winkelbereich 55 - 65 °2θ. 95
- Abbildung 8.9 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relativen integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-107b im Winkelbereich 71 - 78 °2θ. 96
- Abbildung 8.10 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-107b im Winkelbereich 99 - 105 °2θ. 96

- Abbildung 8.11 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \psi}^{hkl}$ und relative integrale Intensitäten I_{rel}^{hkl} für das Probensystem MSC-108a im Winkelbereich $55 - 65^\circ 2\theta$. 97
- Abbildung 8.12 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \psi}^{hkl}$ und relative integrale Intensitäten I_{rel}^{hkl} für das Probensystem MSC-108a im Winkelbereich $71 - 78^\circ 2\theta$. 98
- Abbildung 8.13 Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \psi}^{hkl}$ und relative integrale Intensitäten I_{rel}^{hkl} für das Probensystem MSC-108a im Winkelbereich $99 - 105^\circ 2\theta$. 98

TABELLENVERZEICHNIS

| | |
|-------------|---|
| Tabelle 1.1 | Prozessparameter der PVD mittels GFS zur Herstellung der 8YSZ Elektrolytschicht. 8 |
| Tabelle 5.1 | Messanordnung zur Optimierung der Auflösung der PB-Optik. 53 |
| Tabelle 5.2 | Messparameter zur Optimierung der Auflösung der PB-Optik. 55 |
| Tabelle 5.3 | Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers in Abhängigkeit der Probenhöhe bei Verwendung einer BBHD-Optik. 55 |
| Tabelle 5.4 | Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers in Abhängigkeit der Probenhöhe bei Verwendung einer PB-Optik. 57 |
| Tabelle 5.5 | Messparameter zur Quantifizierung des Höhenfehlers mittels BBHD- und PB-Optik. 59 |
| Tabelle 6.1 | Messparameter zur Bestimmung der Texturierung der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 62 |
| Tabelle 6.2 | Messanordnung zur Identifikation der vorhandenen Phasen in den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 62 |
| Tabelle 6.3 | Messparameter zur Identifikation der vorhandenen Phasen in den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 64 |
| Tabelle 6.4 | Messanordnung zur RSA der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 64 |
| Tabelle 6.5 | Messparameter zur RSA an den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 66 |

| | |
|-------------|---|
| Tabelle 7.1 | Höhenverschiebungsbereich zur Quantifizierung des Höhenfehlers. 72 |
| Tabelle 7.2 | Anpassungsparameter zur Quantifizierung des Höhenfehlers. 72 |
| Tabelle 7.3 | Größenordnungen der gemessenen Änderung von Netzebenenabständen und zugehörige Vertrauensbereiche der absoluten Netzebenenabstände für die BBHD- und PB-Optik gemessen an LaB ₆ . 74 |
| Tabelle 8.1 | Untersuchte Reflexe der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a zur Bestimmung einer Texturierung der Kristallite. 81 |
| Tabelle 8.2 | Ausgewählte Winkelbereiche für die RSA. 84 |
| Tabelle 8.3 | Gewählte $\sin^2(\Psi)$ Intervalle und resultierende Polarwinkel Ψ für die RSA. 86 |
| Tabelle 8.4 | Anpassungsparameter zur Bestimmung der Reflexpositionen 2Θ aus den Diffraktogrammen der RSA. 91 |
| Tabelle 8.5 | Verhältnisse von maximaler und minimaler relativer integraler Intensität über die Messbereiche 55 - 65, 71 - 78 und 99 - 105 ° 2Θ der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 99 |
| Tabelle 8.6 | Größenordnungen der gemessenen Änderung von Netzebenenabständen und zugehörige Vertrauensbereiche dieser Netzebenenabstände in den Messbereichen 55 - 65, 71 - 78 und 99 - 105 ° 2Θ für die Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a. 101 |

ACRONYMS

| | |
|------|--|
| SOFC | Solid Oxide Fuel Cell |
| SOLS | Sum of Least Squares |
| MSC | Metal Supported Solid Oxid Fuel Cell |
| ITM | Dispersionsgehärtete Fe-Cr-Legierung Fe ₂₆ Cr(Mo,Ti,Y ₂ O ₃) |
| PVD | Physical Vapor Deposition |
| GFS | Gas Flow Sputtering |
| GDC | Gadolinium Doped Cerium Oxide |

8YSZ 8 %mol Y_2O_3 doped ZrO_2 (Fluorite Crystal Structure)

LSCF $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

RSA Residual Stress Analysis

BBHD Bragg Brentano High Definition

PB Parallel Beam

XEC X-ray Elastic Constants

GRSA General Residual Stress Analysis Relation

S/N Signal to Noise

GADDS General Area Detector Diffraction System

FWHM Full Width at Half Maximum

ALLGEMEINE ANMERKUNGEN

VERWEISE AUF LITERATURZITATE: Literaturzitate werden innerhalb des Textes durch arabische Ziffern in eckigen Klammern hervorgehoben. Fußnoten werden lediglich durch hochgestellte arabische Ziffern gekennzeichnet und sind am Ende der jeweiligen Seite angeführt.

DATENSPEICHERUNG: Alle zur Auswertung herangezogenen Daten liegen gespeichert auf den Fileservern des Röntgenzentrums der Technischen Universität Wien (E057D).

DIFFRAKTOGRAMME: Die gemessenen Intensitäten I aller angeführten Diffraktogramme sind mit \sqrt{I} dargestellt, um eine bessere Übersichtlichkeit -speziell für intensitätsschwache Reflexe- zu gewährleisten. Alle Phasenidentifikationen wurden mit der ICDD PDF4+ [1–3] Datenbank durchgeführt.

TENSOREN: Tensoren unterschiedlicher Stufe erhalten unterschiedliche Bezeichnungen.

- Tensoren 0. Stufe (Skalare) werden mit schmalen lateinischen Klein- oder Großbuchstaben gekennzeichnet, z.B. die Fläche A .
- Tensoren 1. Stufe (Vektoren) werden mit einem Pfeil über einem lateinischen Klein- oder Großbuchstaben gekennzeichnet, z.B. der Ortsvektor \vec{r} .
- Tensoren der Stufe $n \geq 2$ werden mit fett gedruckten lateinischen Klein- oder Großbuchstaben gekennzeichnet, z.B. der Spannungstensor σ .

Die Stufe eines Tensors wird durch die Anzahl der Indizes seiner Komponenten angegeben. Alle Tensoren werden bezüglich ko- oder kontravarianter Vektorbasen des dreidimensionalen euklidischen Vektorraums \vec{V}^3 angegeben. Die zugehörigen kontra- und kovarianten Komponenten der Tensoren sind durch hochgestellte und niedergestellte Indizes gekennzeichnet. Die Matrixnotation von Tensoren erfolgt über das jeweilige Komponentensymbol des Tensors in runden Klammern.

TENSORGLEICHUNGEN: Indizes, die auf der linken und rechten Seite einer Tensorgleichung vorhanden sind, heißen *freie Indizes* und können beliebig gewählt werden. Indizes, die nur auf der rechten Seite einer Tensorgleichung vorhanden sind, heißen *stumme Indizes*.

Über diese Indizes wird gemäß der Einstein'schen Summenkonvention summiert. Dabei erfolgt die Summation über die natürlichen Zahlen $\mathbb{N} = 1, 2, 3$ gemäß der Dimension des \vec{V}^3 .

FEHLERBETRACHTUNG: Alle angegebenen Fehler ermittelter Größen wurden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung berechnet.

$$\Delta \bar{f}(\bar{x}_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta f(\bar{x}_i)}{\delta \bar{x}_i} \Delta \bar{x}_i \right)^2}$$

- $\Delta \bar{f}(\bar{x}_i)$ Vertrauensbereich einer multivariaten Messgröße
- $f(\bar{x}_i)$ Multivariate Messgröße
- \bar{x}_i Mittelwert einer Messgröße
- $\Delta \bar{x}_i$ Vertrauensbereich des Mittelwerts einer Messgröße

Darin ist der Mittelwert \bar{x} eine Näherung für den Erwartungswert μ einer normalverteilten Messgröße und berechnet sich nach

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- \bar{x}_i Mittelwert einer Messgröße
- n Anzahl der Messungen
- x_i Werte der Einzelmessungen einer Messgröße

während $\Delta \bar{x}$ der Vertrauensbereich dieses Mittelwerts ist und sich nach

$$\Delta \bar{x}_i = 2t \frac{\Delta x_i}{\sqrt{n}} = 2t \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}$$

wobei

- $\Delta \bar{x}$ Vertrauensbereich des Mittelwerts einer Messgröße
- t Student-Faktor
- n Anzahl der Messungen
- Δx_i Standardabweichung der einzelnen Messgrößen
- x_i Werte der Einzelmessungen einer Messgröße
- \bar{x}_i Mittelwert der Einzelmessungen

berechnet. Die empirische Standardabweichung Δx_i der Einzelwerte x_i ergibt sich zu

$$\Delta x_i = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}$$

- Δx_i Standardabweichung der einzelnen Messgrößen
- n Anzahl der Messungen
- x_i Werte der Einzelmessungen einer Messgröße
- \bar{x}_i Mittelwert der Einzelmessungen

Sie stellt eine Schätzung der Standardabweichung aus einer Stichprobe dar und wird bei allen Berechnungen doppelt angegeben, sodass 95,45 % der Messwerte innerhalb eines Intervalls $\pm 2\Delta x_i$ liegen. Durch eine solche Schätzung der Standardabweichung aus einem Mittelwert unterliegen die einzelnen Messgrößen x_i keiner Normalverteilung mehr, sondern der Student-Verteilung. Durch die Einführung eines Student-Faktors t in Abhängigkeit vom Stichprobenumfang n und einer gewählten Wahrscheinlichkeit P , die angibt, wie wahrscheinlich der Erwartungswert μ einer Messgröße i innerhalb des Vertrauensbereiches liegt, kann die Schätzung dieses Erwartungswertes über den Mittelwert \bar{x}_i quantifiziert werden. Der Student-Faktor t richtet sich nach dem Intervall der Standardabweichung Δx und wird für Messreihen mit geringer Anzahl an Einzelmessungen n angewandt. Dessen Werte für $n = 1, \dots, 10$ sind der nachfolgenden p-Quantil Tabelle für $p = 0,975$ zu entnehmen [4].

| ANZAHL DER FREIHEITSGRADE n | P-QUANTIL $P = 0,975$ |
|----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 12,7062 |
| 2 | 4,3027 |
| 3 | 3,1824 |
| 4 | 2,7765 |
| 5 | 2,5706 |
| 6 | 2,4469 |
| 7 | 2,3646 |
| 8 | 2,3060 |
| 9 | 2,2621 |
| 10 | 2,2281 |

Durch die Wahl eines solchen Student-Faktors t wird gewährleistet, dass der Erwartungswert μ der Grundgesamtheit mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit im geschlossenen Intervall $[\mu - \Delta\bar{x}_i; \mu + \Delta\bar{x}_i]$ liegt. Die Standardabweichungen angepasster Parameter Δx_i bei einer Anpassung von Profilkfunktionen an die Intensitäten gemessener Diffraktogramme über die Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate („sum of least squares“, *SOLS*) werden durch die HighscorePlus Software [5] von PANalytical bestimmt und errechnen sich aus der Determinante der Kovarianzmatrix $\det|\text{Cov}(\vec{X})|$.

Für Parameter deren Anzahl von Einzelmessungen n unbekannt ist, wird eine Größtfehlerabschätzung durchgeführt.

$$\Delta f(x_i) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\delta f(x_i)}{\delta x_i} \right| \Delta x_i$$

| | |
|-----------------|---|
| $\Delta f(x_i)$ | Größtfehler einer multivariaten Messgröße |
| $f(x_i)$ | Multivariate Messgröße |
| x_i | Messgröße |
| Δx_i | Standardabweichung einer Messgröße |

Auch in diesem Fall wird die doppelte Standardabweichung verwendet.

Damit die Art der gewählten Fehlerrechnung gerechtfertigt ist, müssen folgende Voraussetzungen angenommen werden:

1. Nur zufällige Fehler dürfen behandelt werden.
2. Die einzelnen Messgrößen x_i müssen normalverteilt sein.
3. Die einzelnen Messgrößen x_i müssen statistisch unabhängig voneinander sein.

Teil I

EINLEITUNG

MOTIVATION

Etwa 50 Jahre nach der Entdeckung der Brennstoffzelle 1838 durch *F. Schönbein* [6] erkannte *W. Ostwald* das große Potential dieser Erfindung, als ihm klar wurde, dass damit die in H_2 und O_2 chemisch gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann [7, 8].

Eine Umwandlung in Wärme und Kraft, wie bei einer herkömmlichen Wärmekraftmaschine, die mit einem erheblichen Energieverlust verbunden ist, ist dadurch nicht mehr notwendig [7, 8].

Als *F. Bacon* 1959 eine alkalische Brennstoffzelle vorstellte, die den damals existierenden Batterien überlegen war, wenn über einen längeren Zeitraum elektrische Leistung bereitgestellt werden musste, stand der Entwicklung der Brennstoffzelle als Erzeuger elektrischer Energie nichts mehr im Wege.

Vor allem die hohe Energiedichte im Vergleich zu anderen Energiespeichern ist ihr wesentlicher Vorteil. Neben militärischen Anwendungen und Anwendungen in der Raumfahrt¹, trieb vor allem die Fahrzeugindustrie die Forschung auf dem Brennstoffzellensektor stark voran. Mittlerweile gibt es viele verschiedene Varianten von Brennstoffzellen, die sich nach der Art ihres Elektrolyten einteilen lassen. Bereits elektrische Wirkungsgrade von ~50 % konnten für verschiedene Brennstoffzellentypen nachgewiesen werden [7].

Der Gesamtwirkungsgrad eines Systems, in dem eine Brennstoffzelle als Erzeuger elektrischer Energie verbaut ist, hängt allerdings stark von dessen Wirkungskette ab. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache werden vor allem für Kraftfahrzeuge sehr hohe Gesamtwirkungsgrade erzielt. Besonders Festoxidbrennstoffzellen („solid oxide fuel cell“, **SOFC**) sind für eine mobile Anwendung gut geeignet.

Die Entwicklung dieser Art von Brennstoffzellen begann bereits 1897, als *W. Nernst* ein Patent auf seine Nernstlampe erhielt [9]. Bei einer SOFC handelt es sich um ein Schichtsystem aus zwei porösen, gasdurchlässigen keramischen Elektroden, die um einen gasdichten elektrisch isolierenden und ebenfalls keramischen Elektrolyten angebracht werden [7]. Eine der beiden Elektroden bildet die Anode, an der Wasserstoff oxidiert wird, die andere die Kathode, an der Sauerstoff reduziert wird.

¹ «Brennstoffzellen als Antriebsaggregat bieten große Vorteile in der U-Boot-Technologie. Im Gegensatz zum Dieselgenerator und Atomreaktor sind der Geräuschpegel und Wärmeabstrahlung erheblich verringert. In der Raumfahrt können sie zur Erzeugung von Strom und Wasser für die lebenserhaltenden Systeme dienen.»

- Anodenreaktion: $2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
 - Kathodenreaktion: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
-
- Gesamtreaktion: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Der dazwischenliegende Elektrolyt ist nur für O^{2-} -Ionen durchlässig. Die bei der Anodenreaktion entstehenden Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis zur Kathode transportiert und reduzieren dort den vorhandenen O_2 zu O^{2-} -Ionen. Diese wandern infolge des O_2 -Konzentrationsgefälles von der Kathode zur Anode, wo sich zusammen mit den H^+ aus der Oxidationsreaktion H_2O bildet [7, 8]. Eine schematische Darstellung einer SOFC ist in [Abbildung 1.1](#) zu sehen.

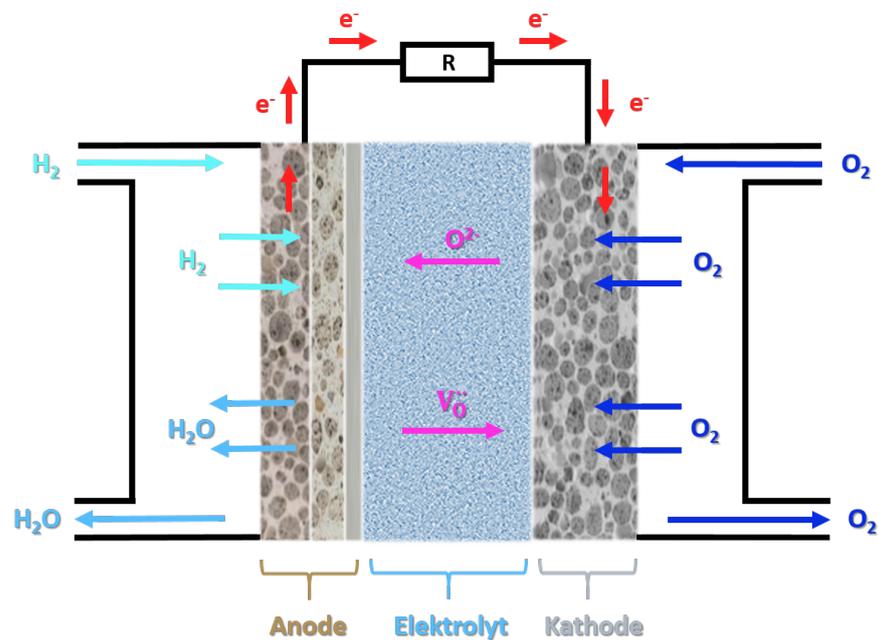


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC).

Abgesehen von den hohen erzielbaren Gesamtwirkungsgraden, welche SOFCs speziell als Antriebsanlage im Kraftfahrzeugbereich erreichen, wurde das Interesse an mobiler Stromerzeugung durch solche Systeme immer größer. Zumal mittlerweile strenge gesetzliche Vorgaben² in Europa und Amerika für Grenzwerte von Fahrzeugemissionen und strikte Anti-Leerlauf-Gesetze für Fernlaster gelten. Eine ausreichende Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten einer SOFC ist al-

² «Auslöser für die erheblichen Anstrengungen in der Forschung war insbesondere das Zero-Emission-Vehicle-Mandate (ZEV) in den USA. Für das Jahr 2003 war vorgesehen, dass 10 % aller neu zugelassenen Fahrzeuge in Kalifornien emissionsfrei betrieben werden sollen.»

lerdings nur bei Temperaturen von $\sim 700-1000$ °C gewährleistet, sodass der gesamte Schichtaufbau beheizt werden muss.

Hier bietet die SOFC als Hochtemperaturbrennstoffzelle für die mobile Stromerzeugung zugleich mehrere Vorteile. Zum einen kann die für eine ausreichende Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten benötigte Wärme gleichzeitig zur Beheizung der Fahrerkabine von Lastkraftfahrzeugen verwendet werden. Zum anderen können auch niedere Kohlenwasserstoffe wie etwa CH_4 direkt umgesetzt werden, ohne dass es zu einer Verkokung an der Anode kommt. Solch niedermolekulare Verbindungen werden in der Anode dampfreformiert. Es besteht somit keine Notwendigkeit für die Verwendung von Platinkatalysatoren im Anodenmaterial. Daher ist die Anode unempfindlich gegenüber jeglicher Form von Schwefelvergiftung [7].

Aber auch Alkohole wie CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ oder höhere Kohlenwasserstoffe, wie Benzin und Diesel³ können durch eine vorgeschaltete externe Dampfreformation als Brennstoffe verwendet werden.

Solche mobilen SOFCs sind während ihrer Betriebszeit wesentlich höheren Ermüdungsbelastungen ausgesetzt als stationäre Systeme. Eine Hochtemperaturbrennstoffzelle muss daher zugleich leicht, kompakt und ausgesprochen robust sein. Sie ist Erschütterungen und Vibrationen ausgesetzt und ihre Bauteile müssen aufgrund schneller Aufheizzyklen und hoher Betriebstemperaturen großen mechanischen und thermomechanischen Belastungen standhalten [10]. Anode, Kathode und Elektrolyt bestehen allerdings aus keramischen Materialien und sind daher spröde. Eine SOFC ist also prinzipiell anfällig für Materialermüdung. Geforderte Hauptattribute von SOFCs für eine Anwendung im Kraftfahrzeugsektor sind daher eine sehr gute Dauerfestigkeit und Robustheit gegenüber Redox- bzw. Thermo-Zyklen.

Diese beiden Punkte werden in einem neuen Konzept verwirklicht, der sog. metallgestützten SOFC („metal supported solid oxide fuel cell“ MSC). Diese wurde im Rahmen des Christian Doppler Labors für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern, ein von Plansee SE⁴ koordiniertes Projekt in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich GmbH⁵ und der AVL List GmbH⁶ entwickelt.

Das Herz einer solchen MSC ist ein robustes metallisches Substrat mit ~ 40 Vol% Porosität und einer Dicke von 0,3 - 1 mm, welches der Zelle die notwendige mechanische Stabilität verleihen soll. Konkret handelt es sich um eine dispersionsgehärtete pulvermetallurgisch her-

³ «Benzin und Diesel sind Gemische von langkettigen Kohlenwasserstoffen.»

⁴ «Plansee SE, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte, Österreich. (Verarbeitung und Vermarktung der Refraktärmetalle Molybdän und Wolfram)»

⁵ «Forschungszentrum Jülich GmbH, Wilhelm-Johnen-Straße, 52428 Jülich, Deutschland. (Entwicklung von Schlüsseltechnologien in den Bereichen Energie und Umwelt sowie Informations- und Hirnforschung)»

⁶ «AVL List GmbH, Hans-List-Platz 1, 8020 Graz, Österreich. (Entwicklung von Antriebssträngen von PKWs, Lastwägen und Großmotoren)»

gestellte Fe-Cr-Legierung $\text{Fe}_{26}\text{Cr}(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Y}_2\text{O}_3)$ mit der Werkstoffbezeichnung *ITM*. Diese weist eine sehr gute Hochtemperaturbeständigkeit für mehrere tausend Stunden, sowie eine gute Kriechbeständigkeit auf [8]. Ein solcher Brennstoffzellentyp erfüllt alle Anforderungen für eine Anwendung als mobiles Aggregat zur Stromerzeugung. Der grundsätzliche schematische Aufbau ist in [Abbildung 1.2](#) zu sehen.

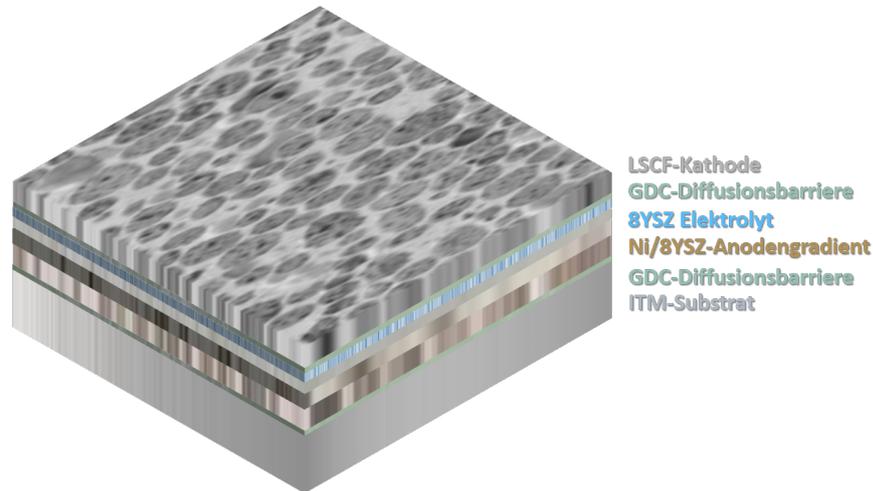


Abbildung 1.2: Schematischer Schichtaufbau einer *MSC*.

Aufgrund des metallischen *ITM*-Substrats einer *MSC* kann die Produktion solcher Zellen allerdings nicht mehr über die in der Industrie etablierten Herstellungsverfahren⁷ mit anschließender Sinterbehandlung in oxidierender Atmosphäre erfolgen [11]. Das *ITM*-Substrat würde während einer solchen Wärmebehandlung Oxide bilden und infolgedessen seine mechanische Stabilität verlieren. Daher wurde im Zuge des Projektes vom Fraunhofer Institut für Oberflächentechnologie⁸ ein neues Herstellungsverfahren entwickelt, mit dem dieser unerwünschte Effekt umgangen werden kann. Es handelt sich dabei um eine physikalische Gasphasenabscheidung („physical vapor deposition“, *PVD*) mittels Gasflusssputtern⁹ („gas flow sputtering“, *GFS*) [12, 13].

Dabei wird ein Plasma mittels des Hohlkathodeneffektes¹⁰ erzeugt und die Atome eines metallischen Targets werden über einen Ar-

- ⁷ «In der Industrie werden hauptsächlich Siebdruck oder Folienguss zur Herstellung der Bestandteile von Brennstoffzellen verwendet.»
- ⁸ «Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Bienroder Weg 54E, 38108 Braunschweig, Deutschland.»
- ⁹ «Sputtern ist ein physikalischer Vorgang, bei dem Atome aus einem Festkörper (Target) durch Beschuss mit energiereichen Edelgasionen herausgelöst werden, in die Gasphase übergehen und auf einem Substrat abgescheiden werden.»
- ¹⁰ «Hohlkathoden-Glimmentladung ist eine Sonderform der Niederdruck-Glimmentladung, d.h. ein elektrischer Strom fließt durch ein Gas zwischen zwei kalten Elektroden und erzeugt dadurch ein Plasma. Sie entsteht, wenn die Kathode die Gestalt eines Hohlkörpers annimmt und führt zu deutlich höherer Elektronenauslösung aus der Kathodenoberfläche.»

Gasstrom zum Substrat transportiert. GFS zeichnet sich sowohl durch höhere Abscheideraten ($\sim 10 \mu\text{m h}^{-1}$) als auch höhere Prozessdrücke ($\sim 0,5 \text{ hPa}$) gegenüber herkömmlichen PVD-Verfahren aus und eignet sich daher für eine schnelle und ökonomische Herstellung von Elektrolytschichten [10].

Anode und Kathode werden nach wie vor über Siebdruck hergestellt, während der gasdichte Elektrolyt mittels GFS aufgesputtert wird. Die einzelnen Prozessschritte werden nachfolgend kurz beschrieben [8, 10, 11].

- A. Aufbringung einer Diffusionsbarriere mit einer Dicke von $\sim 1 - 2 \mu\text{m}$ aus $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) durch Magnetronspütern auf das ITM-Substrat. Eine solche Diffusionsbarriere soll eine Wanderung der atomaren Bestandteile von Substrat und Anodengradient untereinander, bedingt durch die hohen Betriebstemperaturen der Zelle, verhindern.
- B. Aufbringung der Anode, ein Verbundwerkstoff aus Ni und 8 mol% Y_2O_3 dotiertem ZrO_2 („8 mol% Y_2O_3 doped yttria stabilized zirconia“ 8YSZ), einer Dicke von $\sim 40 - 70 \mu\text{m}$, durch Siebdruck und anschließender Sinterung unter reduzierender Atmosphäre. Dabei werden drei verschiedene Schichten aufeinanderfolgend gedruckt, deren Ni-Gehalt vom ITM-Substrat aus in Richtung Elektrolyt zunimmt und dadurch ein Anodengradient entsteht. Dieser bringt eine Abnahme der Porengröße und der Oberflächenrauigkeit mit sich und ist daher absolut essentiell für die nachfolgende Aufbringung eines gasdichten und defektfreien Elektrolyten [11].
- C. Die Aufbringung der Elektrolytschicht aus 8YSZ mit einer Dicke von $\sim 4 - 7 \mu\text{m}$ erfolgt durch PVD mittels GFS auf den ausreichend glatten Anodengradient. Die Elektrolytabcheidung ist der wichtigste Schritt im gesamten Herstellungsprozess der MSC, da dieser sowohl komplett gasdicht, als auch sehr dünn sein muss, um einerseits einen O_2 -Konzentrationsunterschied zwischen Anode und Kathode aufrecht zu erhalten und andererseits einen möglichst geringen elektrischen Innenwiderstand zu erzeugen. Um eine Texturierung der Kristallite in der Elektrolytschicht zu vermeiden, wird diese in mehreren dünnen Schichten einer Dicke von $\sim 0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ aufgesputtert. Dabei wird der Ar-Gasstrom bei unveränderten restlichen Prozessparametern abwechselnd an- und abgeschaltet. Nacheinander wird dabei metallisches Zr und Y in dünnen Schichten aufgebracht. Die Umwandlung dieser metallischen Zr/Y-Schichten zu 8YSZ erfolgt durch eine Sinterbehandlung in oxidierender Atmosphäre. Diese Sinterbehandlung wird allerdings nicht separat durchgeführt, sondern erfolgt beim ersten Aufheizvorgang der MSC an Luft.

- D. Herstellung einer weiteren Diffusionsbarriere aus [GDC](#) auf die Elektrolytschicht zur Unterdrückung der Bildung von SrZrO_3 aus dem atomaren Bestandteilen von Elektrolyt und Kathode bei erhöhter Temperatur.
- E. Aufbringen der Kathode aus $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ([LSCF](#)) einer Dicke von $\sim 20 - 60 \mu\text{m}$ mittels Siebdruck. Die Kathode muss ebenfalls einer Sinterbehandlung unterzogen werden. Sie ist allerdings empfindlich gegenüber reduzierender Atmosphäre, so dass Anode und Kathode nicht gleichzeitig gesintert werden können. Die Sinterbehandlung der Kathode erfolgt daher ebenfalls während des ersten Aufheizvorgangs der [MSC](#) an Luft.

Die Prozessparameter der [PVD](#) mittels [GFS](#) zur Herstellung der Elektrolytschicht sind in [Tabelle 1.1](#) angeführt [10].

Tabelle 1.1: Prozessparameter der [PVD](#) mittels [GFS](#) zur Herstellung der [8YSZ](#) Elektrolytschicht.

| PROZESSPARAMETER | VORBEHANDLUNG | BESCHICHTUNG |
|---------------------------------|---------------|----------------|
| Ar-Gasstrom [sscm] | 300 - 500 | 4000 - 6000 |
| O ₂ -Gasstrom [sscm] | 0 | 50 - 100 |
| Prozessdruck [hPa] | $\sim 0,1$ | $\sim 0,5$ |
| Leistung [W] | 0 | 4000 - 6000 |
| Vorspannung [V] | ≥ 100 | 50 - 150 |
| Zeit [min] | 10 | $\sim 15 - 30$ |
| Substrattemperatur [°C] | ~ 500 | ~ 500 |

Der beschriebene Herstellungsprozess einer [MSC](#) befindet sich allerdings noch in der Entwicklung und ist daher gewissen Schwierigkeiten unterworfen. Ein Resultat dieser Schwierigkeiten ist das Auftreten von Zugeigenspannungen im Anodengradienten nach dessen Aufbringung, welche eine konvexe Aufwölbung der gesamten Zelle zur Folge haben, wie sie in [Abbildung 1.3](#) zu sehen ist.

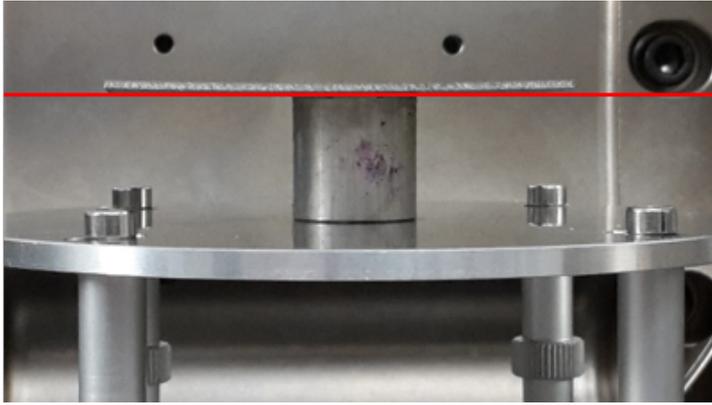


Abbildung 1.3: Konvexe Aufbiegung der MSC aufgrund von Zugeigenspannungen im Anodengradient (Seitenansicht).

Solche Zugeigenspannungen wirken sich negativ auf die Dauerfestigkeit der gesamten Zelle aus. D.h. sie führen im äußersten Fall zu einem Bruch des Elektrolyten, gefolgt vom Versagen der gesamten Brennstoffzelle. H_2 und O_2 reagieren sodann in der stark exothermen Knallgasreaktion¹¹ direkt miteinander, wodurch lokal sehr hohe Temperaturen erzeugt werden. Diese hohen Temperaturen führen bereits nach kurzer Zeit zur Degradation der MSC. Die O^{2-} -Ionenleitfähigkeit in Anoden- und Elektrolytmaterial verbessert sich hingegen durch das Vorhandensein von Zugeigenspannungen. Allerdings nur bis zu einem kritischen Schwellwert, ab dem der gegenteilige Effekt, nämlich eine Herabsetzung der O^{2-} -Ionenleitfähigkeit eintritt [14].

Durch das Aufbringen des Elektrolyten auf den Anodengradient werden relativ zur Anode Druckeigenspannungen erzeugt, die den Zugspannungen entgegenwirken und somit deren Auswirkung teilweise kompensieren. Sie entstehen während des ersten Aufheizvorgangs der Zelle in oxidierender Atmosphäre durch die Umwandlung der metallischen Zr und Y Dünnschichten zu 8YSZ. Während dieser Umwandlung durchläuft die Elektrolytschicht eine Volumenexpansion [8]. Diese Volumenexpansion wird durch den verspannten Anodengradient behindert, sodass lokal verringerte Gitterparameter der entstehenden 8YSZ-Phase resultieren, als es im losgelösten Materialvolumen der Fall wäre. Sie äußern sich durch verringerte Netzebenenabstände¹² $d_{m,s}^{\text{hkl}}$ der kubischen Fluorit-Struktur von 8YSZ und somit als Druckeigenspannung in der Elektrolytschicht.

Solche Druckeigenspannungen wirken sich allerdings negativ auf die O^{2-} -Ionenleitfähigkeit in 8YSZ aus [14, 15]. Um durch gezielte Anpassung der Prozessparameter bei der Herstellung der MSC den Eigenspannungszustand des Elektrolyten in solcher Weise beeinflussen zu können, sodass eine optimales Verhältnis zwischen Zugeigenspan-

¹¹ « $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \Delta H^\circ = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ »

¹² «Netzebenen sind mathematische Konstrukte im Punktgitter einer Kristallstruktur, mit denen die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen als Reflexion beschrieben werden kann.»

nungen im Anodengradient und Druckeigenstressungen in der Elektrolytschicht herrscht, ist eine fundamentale Kenntnis dieser Eigenstresszustände von großer Bedeutung.

Durch eine Messung der Druckeigenstressungen im Elektrolyten in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter können Datensätze erzeugt werden, mit deren Hilfe es möglich ist, die Eigenstresszustände innerhalb der gesamten Zelle zu simulieren. Diese Zustände können in weiterer Folge bei der Herstellung der Zelle hinsichtlich der hohen mechanischen und thermomechanischen Beanspruchungen während eines mobilen Einsatzes optimiert werden.

ZIELSETZUNG DER ARBEIT

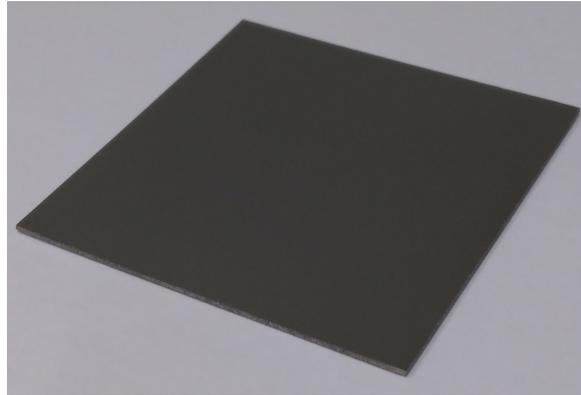
Bereits 1920 erkannte man, dass die Position der Reflexe in einem Diffraktogramm Informationen über den Dehnungszustand eines Materials liefern kann. Es entwickelten sich infolgedessen eine Reihe von Methoden, um daraus Spannungszustände in Festkörpern abzuleiten. Die Gesamtheit dieser Methoden wird i.A. unter dem Begriff röntgenographische Spannungsanalyse („residual stress analysis“, *RSA*) zusammengefasst. Seit dieser Zeit wurde die Entwicklung der *RSA* neben vielen Fortschritten in der apparativen Messtechnik vor allem durch die Arbeiten von *E. Macherauch*, *P. Müller* und *V. Hauk* vorangetrieben [16, 17].

Allgemein betrachtet existieren zur Bestimmung von Eigenspannungen in Festkörpern viele unterschiedliche Methoden. Dazu zählen mechanische, optische, Ultraschall-, magnetische und Beugungsmessverfahren. Letztere nehmen unter all diesen Verfahren eine besondere Stellung ein, da sie praktisch die einzige Möglichkeit liefern Oberflächeneigenspannungszustände in kristallinen Materialien vollständig zerstörungsfrei und vor allem phasenselektiv¹ zu quantifizieren. Zusätzlich besteht die Möglichkeit bei zu Hilfenahme geeigneter Abfrageverfahren Aussagen über die Tiefenverteilung von mechanischen Eigenspannungen zu treffen [16, 18, 19]. Als Sonde können dabei Neutronen, Elektronen oder Röntgenstrahlung eingesetzt werden. Während Neutronen eine Wechselwirkung mit dem Kern der Atome haben, interagieren Elektronen und Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle von Atomen. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich im Experiment auf die Verwendung von Röntgenstrahlung.

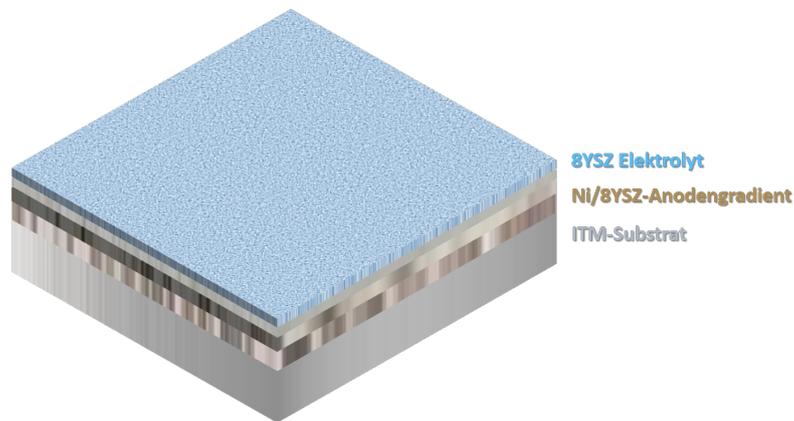
Aufgrund dieser speziellen Eigenschaften der *RSA* wurde dieses Verfahren gewählt, um im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Methodenentwicklung durchzuführen, die eine zeitökonomische Eigenspannungsermittlung an gekrümmten Systemen aus *8YSZ* ermöglicht. Die mit einer solchen Methode ermittelten Absolutwerte der Eigenspannungen dienen in weiterer Folge zur Simulation der Spannungszustände von *MSCs* in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter bei der Herstellung. Darüber hinaus ist eine solche Methodik nicht nur für das System *MSC* wertvoll, sondern kann allgemein auf Bauteile, die *8YSZ* als Elektrolytmaterialien verwenden, angewendet werden.

¹ «Eine Phase ist ein räumlicher Bereich, in dem bestimmte physikalische Parameter homogen sind. Im Falle polykristalliner Materie ist dieser Bereich durch die Kristallite einer Kristallstruktur gegeben. Falls sich in einem polykristallinen Material Kristallite unterschiedlicher Kristallstrukturen befinden, kann einem Netzebenenabstand $d_{\vec{m}}^{\text{hkl}}$ ein bestimmter Reflex *hkl* im Diffraktogramm selektiv zugeordnet werden.

Als Probensystem für die Entwicklung diente neben einem LaB_6 -NIST²-Standard (SRM³ 660b) eine spezielle MSC der Firma Plansee SE, die in [Abbildung 2.1](#) zu sehen ist.



(a) Foto MSC-107b



(b) Schichtförmiger Aufbau des Probensystems

Abbildung 2.1: Probensystem der Firma Plansee SE.

Um die Auswahl der Reflexe für die Eigenspannungsermittlung in der 8YSZ Elektrolytschicht möglichst einfach zu gestalten, wurde bei der Herstellung von Probensystemen auf die GDC- Diffusionsbarrieren, sowie die LSCF-Kathodenschicht verzichtet. Dadurch wird sichergestellt, dass bei der RSA gemäß der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ausschließliche Kristallite der 8YSZ Elektrolytschicht und des Ni/8YSZ Anodengradienten zur Beugung beitragen.

An drei MSCs dieser Art, die alle unter den selben Prozessbedingungen der PVD mittels GFS hergestellt wurden und daher eine konvexe Krümmung aufweisen, sollen RSA durchgeführt werden. Gemäß der firmeninternen Nomenklatur von Plansee besitzen sie die Bezeichnungen 07B 1309-106b, 07B 1309-107b und 07B 1309-108a. Der Einfachheit halber werden im Folgenden nur mehr die Bezeichnungen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a verwendet.

² «National Institute of Standards & Technology», Gaithersburg M.D., 20899-1070.

³ «Standard reference material»

Aufgrund der konvexen Krümmung dieser MSCs entsteht ein kontinuierlicher Höhenfehler im Bereich des vom Röntgenstrahl analytisch erfassten Probenvolumens während jeder Messung. Je nachdem wie groß die bestrahlte Probenoberfläche im Verhältnis zur Krümmung der MSC ist, resultieren infolgedessen bei klassischen Diffraktometergeometrien Scheineigenspannungen durch absolute Reflexverschiebungen bei der Auswertung, die im untersuchten Volumen real nicht vorliegen.

Die klassisch am meisten verwendete Diffraktometergeometrie für die RSA in Reflexionsstellung ist die *Bragg-Brentano* $\Theta - \Theta$ -Geometrie. Es handelt sich um eine parafokussierende Messmethode, deren Optik einen flachen Göbel-Spiegel beinhaltet („Bragg Brentano high definition“, BBHD-Optik). Solche BBHD-Optiken reagieren sehr stark auf einen Höhenfehler, sodass im Zuge der Methodenentwicklung häufig auf andere, unkonventionellere Diffraktometeroptiken zurückgegriffen wird, um eine statistisch korrekte Auswertung zu gewährleisten. Konkret erweist sich eine Parallelstrahl-Optik („parallel beam“, PB), d.h. ein parabolischer Göbel-Spiegel zusammen mit einem vertikalen Soller kollimator bezüglich des vorliegenden Probensystems als vielversprechende Alternative.

Ein solcher parabolischer Spiegel ist ein sog. Strahlformer, der einen parallelisierten Röntgenstrahl erzeugt. Dieser ist unempfindlich gegenüber einer Höhenverschiebung der Probenoberfläche bis in den mm-Bereich. Im Vergleich zur BBHD-Optik sinkt allerdings die Auflösung der Reflexe in den gemessenen Diffraktogrammen. Dadurch lässt sich deren Position 2Θ weniger präzise bestimmen, was gerade bei keramischen Materialien, in denen meist sehr geringe Eigenspannungen vorliegen, kritisch sein kann.

Die gleichförmige konvexe Krümmung der MSCs deutet auf einen isotropen biaxialen Eigenspannungszustand hin, sodass für die Auswertung das $\sin^2\Psi$ -Verfahren (siehe Kapitel 4.4) als geeignet betrachtet wird, um Absolutwerte von mechanischen Eigenspannungen in der Oberfläche der 8YSZ-Elektrolytschicht zu berechnen. Um die Anwendung dieses Verfahrens zu rechtfertigen, werden Texturmessungen durchgeführt, um eine Vorzugsorientierung der 8YSZ-Kristallite auszuschließen.

Nachdem eine exakte Fehlerbetrachtung für die RSA unerlässlich ist, wird zusätzlich eine Quantifizierung der Auswirkungen des Höhenfehlers auf die Absolutwerte der Netzebenenabstände $d_{m^s}^{hkl}$ durchgeführt.

Teil II

THEORIE

Die lineare Elastizitätstheorie, zuweilen auch als *Kontinuumsmechanik elastischer Körper* bezeichnet, befasst sich mit der elastischen Deformation von Körpern unter Krafteinwirkung. Solche elastischen Verformungen sind reversibel, d.h. nach Wegnahme der äußeren Kräfte nimmt der Körper wieder seine ursprüngliche Gestalt an. Bei der Betrachtung der elastischen Eigenschaften verschiedener fester Materialien wird deren atomare Struktur und der Gefügebau völlig außer Acht gelassen und nur das mittlere Werkstoffverhalten betrachtet. Festkörper, denen man ein solch hypothetisch kontinuierliches Materialverhalten zugrunde legt, werden auch als *Kontinuum* bezeichnet. Um den Begriff Kontinuum mathematisch zu veranschaulichen, denkt man sich einen Körper in beliebig viele Teilvolumina ΔV zerlegt, die unabhängig von der Art der Zerlegung lückenlos aneinandergrenzen. Im Inneren jedes dieser Teilvolumina lässt sich sodann ein Materialpunkt auswählen, der durch seinen Ortsvektor \vec{r} bezüglich einer Vektorbasis charakterisiert ist. Diesem Materialpunkt \vec{r} lassen sich sodann Zustandsgrößen wie mechanische Spannungen, elastische Dehnungen, Dichte, Temperatur, etc. zuordnen, sodass er zusammen mit seiner Umgebung ein vollständiges Modell des Werkstoffverhaltens an dieser Stelle darstellt. Der Übergang zu einer Zerlegung in unendlich viele Teilvolumina $\Delta V \rightarrow dV$ entspricht sodann dem Übergang in das Kontinuum, wobei alle Zustandsgrößen an den Materialpunkten \vec{r} unverändert bleiben.

Im Kontinuum zeigt also jedes Teilvolumen ΔV das gleiche Werkstoffverhalten, wie es an einer makroskopischen Probe gemessen würde und alle physikalischen Größen sind Ortsfunktionen mit Ableitungen jeder erforderlichen Ordnung. Die Eigenschaft der Kontinuität bedingt zudem stetige Funktionsverläufe dieser Zustandsgrößen, sowie stetige und ausreichende Differenzierbarkeit [20].

3.1 MECHANISCHE SPANNUNG UND ELASTISCHE DEHNUNG

Die Kräfte, die im Kräftegleichgewicht bei der Deformation eines Körpers wirken, lassen sich grob in zwei Arten gliedern.

- Äußere Kräfte, denen ein Körper widersteht.
- Innere Kräfte, die auf der Nahwirkung zwischen benachbarten Teilvolumina ΔV an Materialpunkten \vec{r} beruhen.

Nach dem Schnittprinzip von *L. Euler* und *A.L. Cauchy* lässt sich jeder Körper gedanklich in einer beliebigen Richtung durchschneiden,

sodass alle inneren Kräfte, welche auf die dadurch freigelegte Schnittfläche wirken, zu scheinbar äußeren Kräften werden [19].

Zur Definition des Begriffes mechanischer Spannung betrachtet man eine solche gedankliche Schnittfläche, an der ein Oberflächenelement ΔA herausgegriffen wird, dem ein Teilvolumen ΔV und ein Materialpunkt \vec{r} zugeordnet wird. Auf dieses Oberflächenelement ΔA wirken Kräfte \vec{F}_i aus der Umgebung und zwar ausgehend von den umgebenden Teilvolumina, die durch die äußere Krafteinwirkung auf den Körper verformt werden. Diese Flächenkräfte \vec{F}_i lassen sich zu einem resultierenden Kraftvektor $\Delta\vec{F}$ am Materialpunkt \vec{r} zusammenfassen. Die so beschriebene Flächenkraft $\Delta\vec{F}$ lässt sich durch einen Spannungsvektor $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ charakterisieren, der, wie in [Abbildung 3.1](#) ersichtlich, dem Flächenelement ΔA am Punkt \vec{r} zugeordnet ist.

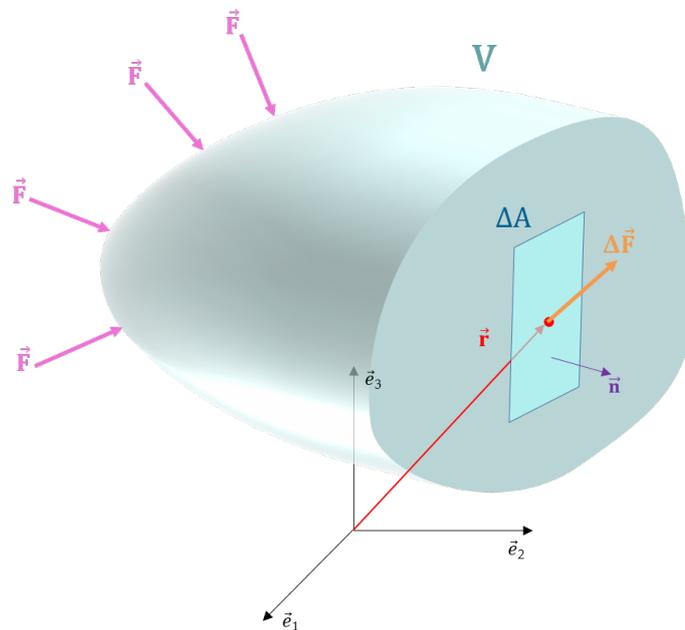


Abbildung 3.1: Definition des Spannungsvektors $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ anhand des gedanklichen Schnittes durch einen Körper.

Nach *A.L. Cauchy*, wird der Spannungsvektor für den Grenzwert eines infinitesimal kleinen Volumenelements ΔV und somit infinitesimal kleines Flächenelement ΔA gemäß [Gleichung 3.1](#) definiert.

$$\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n}) = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta\vec{F}}{\Delta A} = \frac{d\vec{F}}{dA} \quad (3.1)$$

- $\Delta \vec{F}$ Flächenkraftvektor [-]
 ΔA Flächenelement [m^2]
 $d\vec{F}$ Infinitesimaler Flächenkraftvektor [-]
 dA Infinitesimales Flächenelement [m^2]

Das Flächenelement dA kann nach [Gleichung 3.2](#) durch einen Flächenvektor $d\vec{f}$ beschrieben werden, der senkrecht auf dem Flächenelement dA steht und dessen Betrag $|\vec{f}|$ dem Flächeninhalt dA entspricht.

$$d\vec{f} = \vec{n} \cdot dA \quad (3.2)$$

- $d\vec{f}$ Flächenvektor [-]
 \vec{n} Normaleneinheitsvektor [-]
 dA Infinitesimales Flächenelement [m^2]

Der Flächenvektor wird mit dem Normaleneinheitsvektor \vec{n} geschrieben, der normal auf dem infinitesimalen Flächenelement dA steht und die Länge $|\vec{n}| = 1$ besitzt. Der Normaleneinheitsvektor \vec{n} beschreibt daher die Orientierung des Flächenelements dA .

Die Flächenkraft $d\vec{F}$ steht nun i.A. nicht senkrecht auf dieses Flächenelement, sodass die Vektoren $d\vec{F}$ und $d\vec{f}$ bezüglich einer orthonormierten Vektorbasis $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\} \in \vec{V}^3$ in eine zueinander eindeutige Beziehung gesetzt werden müssen, die sich zudem korrekt gegenüber einer linearen Selbstabbildung $f: \vec{V}^3 \rightarrow \vec{V}^3$ der Basisvektoren verhält. Dies gelingt über das verjüngende Produkt des Spannungstensors σ mit dem Flächenvektor $d\vec{f}$ nach [Gleichung 3.3](#).

$$dF^i = \sigma^{ij} \cdot df_j \quad (3.3)$$

- dF^i Komponenten des Flächenkraftvektors [N]
 σ^{ij} Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-1}]
 df_j Komponenten des Flächenvektors [m^2]

Damit der vollständige Spannungszustand eines Körpers am Materialpunkt \vec{r} angegeben werden kann, müssen nach *A.L. Cauchy* drei voneinander unabhängige Schnittrichtungen, d.h. infinitesimale Flächenelemente dA durch den Punkt \vec{r} betrachtet werden. Nachdem die Orientierung der orthonormierten Vektorbasis $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\} \in \vec{V}^3$ beliebig gewählt werden kann, lässt sich unabhängig von der Gestalt des infinitesimalen Teilvolumens dV stets ein Flächenelement dA finden, welches senkrecht zu einem der drei Basisvektoren liegt. Dessen

zugehöriger Flächenvektor $d\vec{f}$ ist sodann stets parallel zum entsprechenden Basisvektor. Er besitzt daher nur eine Komponente f_j in Richtung dieses Basisvektors. Einsetzen dieser drei Flächenvektoren $d\vec{f}$ in [Gleichung 3.3](#) liefert für die Komponenten σ^{ij} des Spannungstensors [Gleichung 3.4](#).

$$\sigma^{ij} = \frac{dF^i}{df_j} = \frac{dF^i}{dA} \quad (3.4)$$

- σ^{ij} Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}]
- df_j Komponenten des Flächenvektors [m^{-2}]
- dF^i Komponenten des Flächenkraftvektors [N]
- dA Infinitesimale Fläche [m^2]

Die Komponenten des Spannungstensors entsprechen also den Komponenten des Kraftvektors dF^i in Richtung eines Basisvektors \vec{e}_i , pro Flächeneinheit jenes infinitesimalen Flächenelements dA dessen Flächenvektor $d\vec{f}$ parallel zu einem Basisvektor \vec{e}_j liegt. Es handelt sich daher um mechanische Spannungen mit der SI-Einheit [$\text{Nm}^{-1} = \text{Pa}$]. Die Komponenten des Spannungstensors sind gemäß [Gleichung 3.5](#) definiert.

$$\sigma^{ij} = \frac{\text{Flächenkraftkomponente } dF^i \text{ in Richtung } \vec{e}_i}{\text{Flächenelement } dA \text{ senkrecht auf } \vec{e}_j} \quad (3.5)$$

- σ^{ij} Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}]
- $\vec{e}_{i,j}$ Orthonormierte Basisvektoren [-]

Dieser Sachverhalt ist in [Abbildung 3.2](#) anschaulich dargestellt.

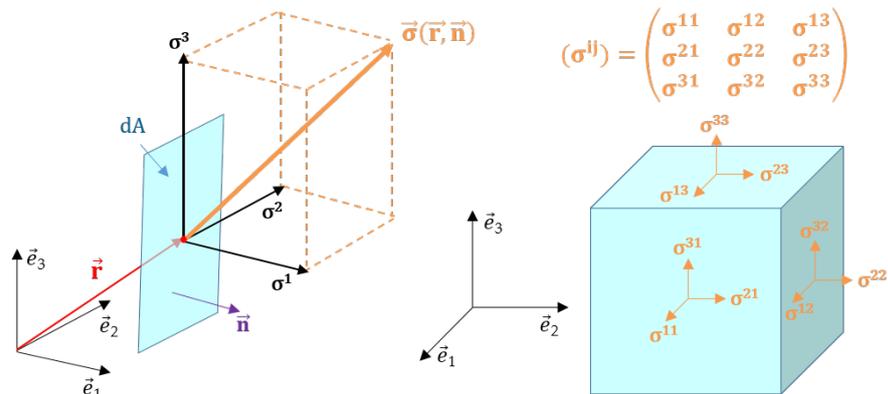


Abbildung 3.2: Bildliche Darstellung des Spannungsvektors $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ und des Spannungstensors σ .

Die Komponenten des Spannungstensors σ^{ij} für die $i = j$ gilt, beinhalten Kraftkomponenten F^i , die normal auf jenen Flächenelementen dA wirken, welche senkrecht zu den Basisvektoren \vec{e}_j liegen. Sie werden Normalspannungen genannt und entsprechen bei positivem Vorzeichen Zugspannungen, bei negativem Vorzeichen Druckspannungen. Die Komponenten des Spannungstensors σ^{ij} hingegen, für die $i \neq j$ gilt, beinhalten Kraftkomponenten F^i , die parallel auf jene Flächenelementen dA wirken, die senkrecht zu den Basisvektoren \vec{e}_j liegen. Sie werden Schubspannungen oder Scherspannungen genannt.

In Matrixdarstellung entspricht der Spannungstensor als Tensor 2.Stufe gemäß [Gleichung 3.6](#) einer 3×3 -Matrix mit $3^2 = 9$ Komponenten.

$$(\sigma^{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma^{11} & \sigma^{12} & \sigma^{13} \\ \sigma^{21} & \sigma^{22} & \sigma^{23} \\ \sigma^{31} & \sigma^{32} & \sigma^{33} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

σ^{ij} Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}]

Die Zeilenvektoren der Matrix (σ^{ij}) bilden sodann zusammen mit den Komponenten des Normaleneinheitsvektors \vec{n} die Komponenten des Spannungsvektors $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$. Dieser Zusammenhang wird durch Division von [Gleichung 3.3](#) durch dA erhalten und liefert [Gleichung 3.7](#), die *Cauchy'sche Formel*.

$$\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n}) = \sigma^i = \sigma^{ij} \cdot n_j \quad (3.7)$$

$\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ Spannungsvektor [-]

σ^i Komponenten des Spannungsvektors [Nm^{-2}]

σ^{ij} Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}]

n_j Komponenten des Normaleneinheitsvektors [-]

Mittels [Gleichung 3.7](#) lässt sich bei Kenntnis der Komponenten des Spannungstensors σ^{ij} der Spannungsvektor $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ am Materialpunkt \vec{r} für jede beliebige Schnittfläche dA , deren Orientierung durch den Normaleneinheitsvektor \vec{n} charakterisiert ist, berechnen. Um also den Spannungszustand am Punkt \vec{r} angeben zu können, benötigt man streng genommen alle $3^2 = 9$ Komponenten des Spannungstensors. Nachdem ein Körper im Kräftegleichgewicht allerdings ruhen muss, dürfen weder Drehbewegungen noch Translationsbewegungen auftreten. Daraus ergibt sich die Bedingung, dass die Kräfte auf entgegengesetzten Flächen eines Teilvolumens dV gleich groß, aber entgegengesetzt sein müssen womit kein Drehmoment \vec{M} auftritt. Dieser Sachverhalt ist in [Abbildung 3.3](#) veranschaulicht.

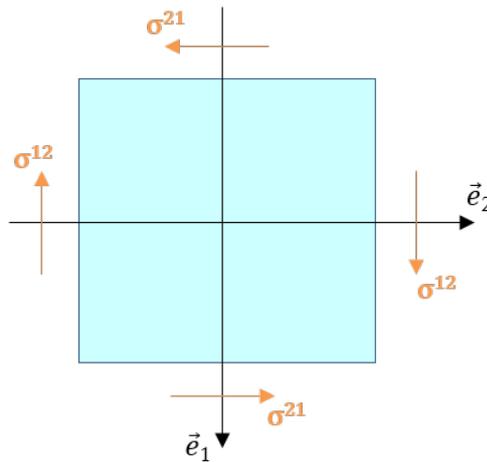


Abbildung 3.3: Kräftegleichgewicht am infinitesimalen Volumen dV . Jedes Drehmoment verschwindet für $\sigma^{ij} = \sigma^{ji}$.

Diese Forderung macht den Spannungstensor zu einem symmetrischen Tensor 2. Stufe, für den $\sigma^{ij} = \sigma^{ji}$ gilt. Zur vollständigen Beschreibung des Spannungstensors σ genügen also 6 voneinander unabhängige Komponenten.

Um die elastische Dehnung einzuführen, betrachten wir eine orthonormierte Vektorbasis $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\} \in \vec{V}^3$ mit Hilfe derer alle Materialpunkte \vec{r} eines Körpers beschrieben werden können. Eine solche Vektorbasis zusammen mit einem Körper ist in [Abbildung 3.4](#) dargestellt.

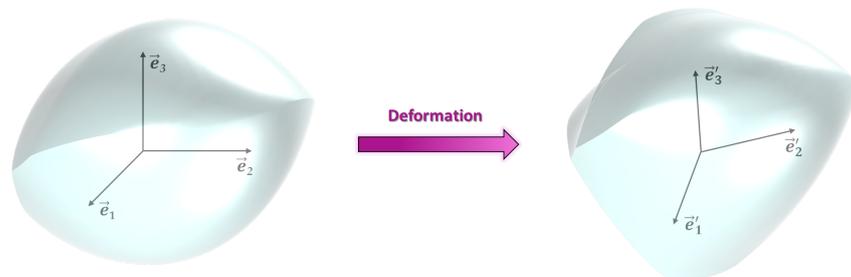


Abbildung 3.4: Gleichmäßige elastische Deformation eines Körpers.

Eine gleichmäßigen Deformation¹ des Körpers bedingt eine Änderung der Länge und Orientierung der Basisvektoren $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3 \in \vec{V}^3$, sodass sich die resultierenden Basisvektoren $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3 \in \vec{V}^3$ bezüg-

¹ «Bei einer gleichmäßigen elastischen Deformation eines Körpers wird jedes Teilvolumen δV in gleicher Weise deformiert.»

lich der ursprünglichen Basis nach [Gleichung 3.8](#) bis [Gleichung 3.10](#) schreiben lassen.

$$\vec{e}'_1 = (1 + t_{11}) \cdot \vec{e}_1 + t_{12} \cdot \vec{e}_2 + t_{13} \cdot \vec{e}_3 \quad (3.8)$$

$$\vec{e}'_2 = t_{21} \cdot \vec{e}_1 + (1 + t_{22}) \cdot \vec{e}_2 + t_{23} \cdot \vec{e}_3 \quad (3.9)$$

$$\vec{e}'_3 = t_{31} \cdot \vec{e}_1 + t_{32} \cdot \vec{e}_2 + (1 + t_{33}) \cdot \vec{e}_3 \quad (3.10)$$

$\{\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3\}$ Deformierte Vektorbasis
 $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ Ursprüngliche Vektorbasis
 t_{kl} Komponenten der Deformation [-]

Darin sind t_{kl} die Komponenten der Vektorbasis $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3 \in \vec{V}^3$, die die Deformation beschreiben und Werte $\ll 1$ besitzen, da wir uns auf sehr kleine Deformationen beschränken wollen.

Wir betrachten nun einen Materialpunkt \vec{r} vor der Deformation, welcher durch [Gleichung 3.11](#) gegeben ist.

$$\vec{r} = r^1 \cdot \vec{e}_1 + r^2 \cdot \vec{e}_2 + r^3 \cdot \vec{e}_3 \quad (3.11)$$

\vec{r} Ortsvektor des Materialpunkts [-]
 r^l Komponenten des Materialpunkts [m]
 $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ Ursprüngliche Vektorbasis

Nach der gleichmäßigen elastischen Deformation ändern sich die Komponenten des Materialpunkts \vec{r} gemäß [Gleichung 3.12](#)

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= r^1 \cdot \vec{e}'_1 + r^2 \cdot \vec{e}'_2 + r^3 \cdot \vec{e}'_3 \\ &= (r^1 + r^1 \cdot t_{11} + r^2 \cdot t_{21} + r^3 \cdot t_{31}) \cdot \vec{e}_1 \\ &\quad + (r^2 + r^1 \cdot t_{12} + r^2 \cdot t_{22} + r^3 \cdot t_{32}) \cdot \vec{e}_2 \\ &\quad + (r^3 + r^1 \cdot t_{13} + r^2 \cdot t_{23} + r^3 \cdot t_{33}) \cdot \vec{e}_3 \end{aligned} \quad (3.12)$$

\vec{r} Ortsvektor des Materialpunkts [-]
 r^l Komponenten des Materialpunkts [m]
 t_{kl} Komponenten der Deformation [-]
 $\{\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3\}$ Deformierte Vektorbasis

Mit Hilfe von [Gleichung 3.11](#) und [Gleichung 3.12](#) lässt sich ein Verschiebungsvektor $\Delta\vec{r}$ nach [Gleichung 3.13](#) definieren.

$$\begin{aligned}\Delta\vec{r} &= \vec{r}' - \vec{r} \\ &= (r^1 \cdot t_{11} + r^2 \cdot t_{21} + r^3 \cdot t_{31}) \cdot \vec{e}_1 \\ &\quad + (r^1 \cdot t_{12} + r^2 \cdot t_{22} + r^3 \cdot t_{32}) \cdot \vec{e}_2 \\ &\quad + (r^1 \cdot t_{13} + r^2 \cdot t_{23} + r^3 \cdot t_{33}) \cdot \vec{e}_3\end{aligned}\tag{3.13}$$

| | |
|---------------------------------------|--|
| \vec{r} | Ortsvektor des Materialpunkts vor der Deformation [-] |
| \vec{r}' | Ortsvektor des Materialpunkts nach der Deformation [-] |
| r^l | Komponenten des Materialpunkts [m] |
| $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ | Ürsprüngliche Vektorbasis |

[Gleichung 3.13](#) lässt sich ganz allgemein umformulieren zu [Gleichung 3.14](#).

$$\Delta\vec{r} = u^1(r^l) \cdot \vec{e}_1 + u^2(r^l) \cdot \vec{e}_2 + u^3(r^l) \cdot \vec{e}_3\tag{3.14}$$

| | |
|---------------------------------------|--|
| $\Delta\vec{r}$ | Verschiebungsvektor [-] |
| \vec{r} | Ortsvektor des Materialpunkts vor der Deformation [-] |
| \vec{r}' | Ortsvektor des Materialpunkts nach der Deformation [-] |
| u^k | Komponenten des Verschiebungsvektors [m] |
| r^l | Komponenten des Materialpunkts [m] |
| $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ | Ursprüngliche Vektorbasis |

Um einen Bezug zu den lokalen Dehnungen t_{kl} zu erhalten, entwickelt man $\Delta\vec{r}$ am Materialpunkt $\vec{r} = \vec{0}$ unter Benutzung von $\Delta\vec{r}(0) = \vec{0}$ in eine Taylor-Reihe und erhält [Gleichung 3.15](#). Diese Taylor-Reihe darf man nach der 1. Ordnung abbrechen, weil man sich auf sehr kleine Verschiebungen $\Delta\vec{r}$ beschränkt, sodass die höheren Glieder der Potenzreihe sehr schnell gegen Null streben.

$$\begin{aligned}\Delta\vec{r} &= \vec{r}' - \vec{r} \\ &\approx \left(r^1 \cdot \frac{\delta u^1}{\delta r^1} + r^2 \cdot \frac{\delta u^1}{\delta r^2} + r^3 \cdot \frac{\delta u^1}{\delta r^3} \right) \cdot \vec{e}_1 \\ &\quad + \left(r^1 \cdot \frac{\delta u^2}{\delta r^1} + r^2 \cdot \frac{\delta u^2}{\delta r^2} + r^3 \cdot \frac{\delta u^2}{\delta r^3} \right) \cdot \vec{e}_2 \\ &\quad + \left(r^1 \cdot \frac{\delta u^3}{\delta r^1} + r^2 \cdot \frac{\delta u^3}{\delta r^2} + r^3 \cdot \frac{\delta u^3}{\delta r^3} \right) \cdot \vec{e}_3\end{aligned}\tag{3.15}$$

| | |
|---------------------------------------|--|
| $\Delta \vec{r}$ | Verschiebungsvektor [-] |
| \vec{r} | Ortsvektor des Materialpunkts vor der Deformation [-] |
| \vec{r}' | Ortsvektor des Materialpunkts nach der Deformation [-] |
| u^k | Komponenten des Verschiebungsvektors [m] |
| r^l | Komponenten des Materialpunkts [m] |
| $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ | Ursprüngliche Vektorbasis |

Die partiellen Ableitungen der Komponenten des Verschiebungsvektors $u_{kl} = \frac{\delta u^k}{\delta r^l}$ bilden sodann einen Verzerrungstensor \mathbf{u} 2.Stufe mit Komponenten u_{kl} . Der symmetrische Anteil dieses Tensors \mathbf{u} wird gemäß [Gleichung 3.16](#) auch als Dehnungstensor ϵ bezeichnet und bildet ebenfalls einen Tensor 2.Stufe mit Komponenten ϵ_{kl} .

$$\epsilon_{kl} = \frac{1}{2} (u_{kl} + u_{lk}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta u^k}{\delta r^l} + \frac{\delta u^l}{\delta r^k} \right) \quad (3.16)$$

| | |
|-----------------|--|
| ϵ_{kl} | Komponenten des Dehnungstensors [-] |
| u_{kl} | Komponenten des Verzerrungstensors [-] |
| u^k | Komponenten des Verschiebungsvektors [m] |
| r^l | Komponenten des Materialpunkts [m] |

Genau wie der Spannungstensor σ lässt sich auch der Dehnungstensor ϵ als 3×3 -Matrix mit mit $3^2 = 9$ Komponenten gemäß [Gleichung 3.17](#) darstellen.

$$(\epsilon_{kl}) = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

| | |
|-----------------|--------------------------------------|
| ϵ_{kl} | Komponenten des Spannungstensors [-] |
|-----------------|--------------------------------------|

Die Komponenten des Dehnungstensors ϵ_{kl} für die $k = 1$ gilt, entsprechen der Skalierung der Basisvektoren $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3 \in \vec{V}^3$ um die Faktoren $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}$ und ϵ_{33} . Sie ändern also das Volumen eines Körpers im dreidimensionalen euklidischen Vektorraum \vec{V}^3 . Die Komponenten mit $k \neq 1$ beschreiben eine Änderung des Winkels zwischen den entsprechenden orthonormalen Basisvektoren \vec{e}_k und \vec{e}_1 .

Analog zum Spannungsvektor $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ lässt sich nach [Gleichung 3.18](#) auch ein Dehnungsvektor $\vec{\epsilon}(\vec{r}, \vec{n})$ am Materialpunkt \vec{r} definieren, der die Dehnung einer Schnittfläche, deren Orientierung durch den Normaleneinheitsvektor \vec{n} charakterisiert wird, beschreibt.

$$\vec{\epsilon}(\vec{r}, \vec{n}) = \epsilon_k = \epsilon_{kl} \cdot n^l \quad (3.18)$$

| | |
|------------------------------------|---|
| $\vec{\epsilon}(\vec{r}, \vec{n})$ | Dehnungssvektor [-] |
| ϵ_k | Komponenten des Dehnungssvektors [-] |
| ϵ_{kl} | Komponenten des Dehnungstensors [-] |
| n^l | Komponenten des Normaleneinheitsvektors [-] |

3.2 ELASTISCHE MATERIALEIGENSCHAFTEN

Wird ein Körper elastisch verformt, so sind die auftretenden Dehnungen $\epsilon_{kl} \ll 1$ und es kann angenommen werden, dass ein linearer Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung und elastischer Dehnung besteht, der nach [Gleichung 3.19](#) gegeben ist.

$$\sigma^{ij} = E^{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (3.19)$$

| | |
|-----------------|---|
| σ^{ij} | Komponenten des Spannungstensors [Nm^2] |
| E^{ijkl} | Komponenten des Elastizitätstensors [Nm^2] |
| ϵ_{kl} | Komponenten des Dehnungstensors [-] |

Dieser Zusammenhang ist allgemein als das Hooke'sche Gesetz bekannt und entspricht der doppelten Verjüngung eines Tensors 4.Stufe des Elastizitätstensors \mathbf{E} . Die $3^4 = 81$ Komponenten E^{ijkl} des Elastizitätstensors werden als elastische Moduln bezeichnet, die je für ein betrachtetes Material charakteristisch sind. Mechanische Spannung und elastische Dehnung hängen also von den elastischen Eigenschaften des betrachteten Materials ab.

Nachdem sowohl der Spannungs-, als auch der Dehnungstensor symmetrisch sind, ist auch der Elastizitätstensor symmetrisch bezüglich des Austausches der zugehörigen Indexpaare $E^{ijkl} = E^{jikl} = E^{ijlk}$ und lässt sich mit 36 unabhängigen Komponenten beschreiben. Unter Berücksichtigung der quadratischen Abhängigkeit der Energiedichte bei Verformung folgt ferner $E^{ijkl} = E^{kl ij}$ und es verbleiben nur mehr 21 unabhängige Komponenten. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit der Anzahl unabhängiger Komponenten des Elastizitätstensors von der kristallographischen Punktgruppe des betrachteten Materials. Je höher die Symmetrie dieser Punktgruppe ist, desto kleiner wird die Anzahl der unabhängigen Komponenten. Kubische Materialien besitzen somit beispielsweise nur mehr 3 unabhängige Komponenten E^{ijkl} . Im Falle isotroper Materialien² gibt es sogar nur mehr 2 unabhängige Komponenten des Elastizitätstensors. Anstelle des Elastizitätstensors ϵ wird zuweilen auch dessen inverser Tensor $\mathbf{E}^{-1} = \mathbf{S}$, der

² «Isotrope Materialien sind beispielsweise alle polykristallinen Werkstoffe, in denen die einzelnen Kristallite zufällig orientiert im Gefüge vorliegen. Nahezu alle Metalle und unverstärkte Kunststoffe sind isotrop elastisch.»

Nachgiebigkeitstensor mit den Komponenten S^{ijkl} verwendet und das Hooke'sche Gesetz verallgemeinert sich zu [Gleichung 3.20](#).

$$\epsilon_{kl} = S_{ijkl} \cdot \sigma^{ij} \quad (3.20)$$

| | |
|-----------------|--|
| ϵ_{kl} | Komponenten des Dehnungstensors [-] |
| S_{ijkl} | Komponenten des Nachgiebigkeitstensors [m^2N^{-1}] |
| σ^{ij} | Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}] |

3.3 MECHANISCHE EIGENSPANNUNGEN

Die Definition mechanischer Eigenspannungen geht auf *E.Macherauch* zurück, der 1973 eine auf die Verteilung von Eigenspannungen in einem bestimmten Werkstoffvolumen zurückgehende Einteilung vorschlug, die bis heute erhalten blieb [21].

„Eigenspannungen im allgemeinsten Sinn sind Spannungen in einem abgeschlossenen System, auf das keine äußeren Kräfte und Momente einwirken. Die mit den Eigenspannungen verbundenen inneren Kräfte und Momente befinden sich im mechanischen Gleichgewicht. Das bedeutet, dass die Summe der inneren Kräfte bezüglich jeder Schnittfläche durch das abgeschlossene System null ist und ebenso die Summe der inneren Momente bezüglich jeder Achse verschwindet. Auch nicht mechanische Zustandsgrößen, die innere Kräfte durch äußere Einwirkung erzeugen können (z.B. Temperaturunterschiede), werden somit als äußere Kräfte gewertet.“

Die Haupteigenschaft von Eigenspannungen ist also, dass sich alle zu einer Querschnittsfläche oder Achse zugehörigen Spannungsvektoren $\sigma(\vec{r}, \vec{n})$, die durch den gesamten Körper geht, zu Null summieren.

Eigenspannungen sind unvermeidbare Begleiterscheinungen von Fertigungs- und Nachbearbeitungsverfahren, wie z.B. Ur- und Umformen, Trennen, Fügen oder Beschichten, bis zum Schweißen, Härten und Schleifen [19].

Eigenspannungsfreie Werkstoffe und Bauteile existieren daher nicht [22]. Die Entstehung von Eigenspannungen folgt immer der gleichen Gesetzmäßigkeit, nämlich der örtlichen Verformung von Werkstoffbereichen, die fast immer unverträglich mit derjenigen benachbarter Teilvolumina ΔV ist. Diese örtliche Inhomogenität der Verformung ist die Ursache aller Eigenspannungen [19].

3.3.1 Arten von mechanischen Eigenspannungen

Mechanische Eigenspannungen unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Größenordnung der Eigenspannungsquellen [22]. Man teilt sie in drei Arten von Eigenspannungen ein.

1. *Eigenspannungen 1.Art*

Eigenspannungen 1.Art sind über ein Volumen, das genügend viele Kristallite aller vorhandenen Werkstoffphasen enthält, homogen. D.h. die Spannungsvektoren $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ sind konstant in Betrag und Orientierung innerhalb dieses Bereichs. Genügend viele heißt, dass dieses Volumen als repräsentativ für den betrachteten Werkstoff gelten muss. Seine notwendige Größe hängt daher von der mittleren Kristallitgröße des Werkstoffs ab [18]. Die mit den Eigenspannungen 1.Art verbundenen inneren Kräfte sind bezüglich jeder Schnittfläche durch den ganzen Körper im Gleichgewicht. Ebenso verschwinden die mit ihnen verbundenen Momente bezüglich jeder Achse. Bei Eingriffen in dieses Kräfte- und Momentgleichgewicht von Bereichen in denen Eigenspannungen 1.Art vorliegen, treten immer makroskopische Maßänderungen des Körpers auf [21].

2. *Eigenspannungen 2.Art*

Eigenspannungen 2.Art sind über kleine Werkstoffbereiche, ein oder mehrere Kristallite, nahezu homogen. Die mit Eigenspannungen 2.Art verbundenen inneren Kräfte und Momente sind über hinreichend viele Kristallite im Gleichgewicht. Bei Eingriffen in dieses Gleichgewicht können makroskopische Maßänderungen auftreten [21]. Eigenspannungen 2.Art sind im Gegensatz zu Eigenspannungen 1.Art immer phasenabhängig, da Kristallite unterschiedlichen Phasen im Werkstoff zugehörig sein können [19].

3. *Eigenspannungen 3.Art*

Eigenspannungen 3.Art sind über kleinste Werkstoffbereiche, mehrere Atomabstände, inhomogen. Die mit Eigenspannungen 3.Art verbundenen inneren Kräfte und Momente sind in Teilbereichen von Kristalliten im Gleichgewicht. Bei Eingriffen in dieses Gleichgewicht treten keine makroskopischen Maßänderungen auf [21].

Diese drei Arten von mechanischen Eigenspannungen liegen in technischen Werkstoffen immer überlagert vor. Eine solche Überlagerung von Eigenspannungen ist in [Abbildung 3.5](#) zu sehen.

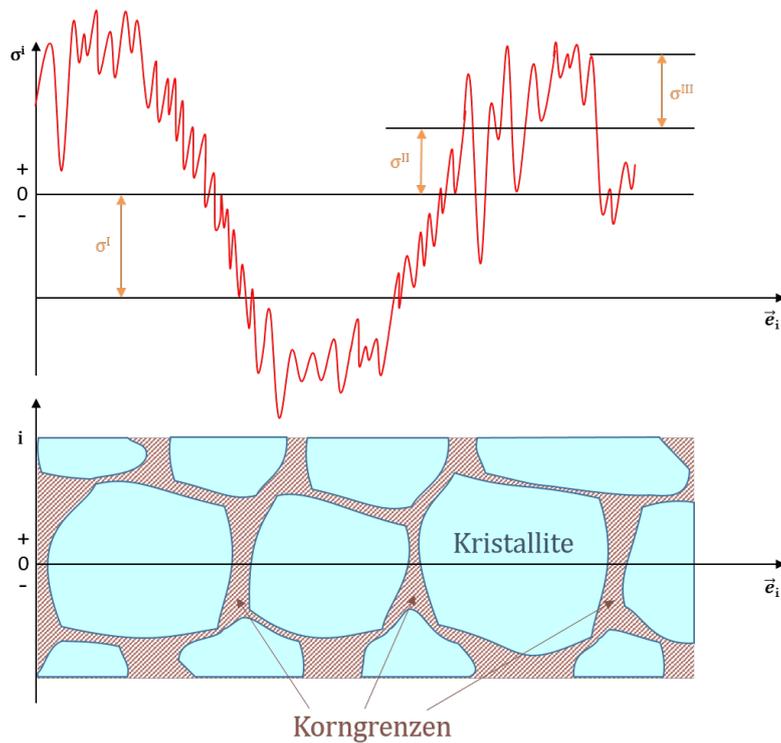


Abbildung 3.5: Überlagerung von mechanischen Eigenspannungen 1., 2. und 3. Art im Gefüge eines polykristallinen Materials.

Für die am Materialpunkt \vec{r} tatsächlich vorliegende Eigenspannung gilt daher [Gleichung 3.21](#)

$$\begin{aligned}
 \vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n}) & \\
 &= \vec{\sigma}^I(\vec{r}, \vec{n}) + \vec{\sigma}^{II}(\vec{r}, \vec{n}) + \vec{\sigma}^{III}(\vec{r}, \vec{n}) \\
 &= \sigma^{i(I)} + \sigma^{i(II)} + \sigma^{i(III)}
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

| | |
|----------------------------------|--|
| $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ | Spannungsvektor [-] |
| $\sigma^I(\vec{r}, \vec{n})$ | Eigenspannungen 1. Art [-] |
| $\sigma^{II}(\vec{r}, \vec{n})$ | Eigenspannungen 2. Art [-] |
| $\sigma^{III}(\vec{r}, \vec{n})$ | Eigenspannungen 3. Art [-] |
| $\sigma^{i(I)}$ | Komponenten des Spannungsvektors 1. Art [Nm^{-2}] |
| $\sigma^{i(II)}$ | Komponenten des Spannungsvektors 2. Art [Nm^{-2}] |
| $\sigma^{i(III)}$ | Komponenten des Spannungsvektors 3. Art [Nm^{-2}] |

Eigenspannungen 1. Art sind gewichtet gemittelte Spannungswerte der Spannungsvektoren $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ bezüglich einer Schnittfläche ΔA im betrachteten Volumen gemäß [Gleichung 3.22](#).

$$\sigma^{i(I)} = \left(\frac{\oint_{\Delta A} \sigma^i dA}{\oint_{\Delta A} dA} \right)_{\text{mehrere Kristallite}} \quad (3.22)$$

$\sigma^{i(I)}$ Komponenten des Spannungsvektors 1. Art [Nm^{-2}]

σ^i Komponenten des Spannungsvektors [Nm^{-2}]

Eigenspannungen 2. Art sind ebenfalls gewichtete Spannungswerte der Spannungsvektoren $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$, allerdings erstreckt sich die Mittelung nur über einen einzelnen Kristallit. Eigenspannungen 2. Art können allerdings auch als Schwankungen der mittleren Eigenspannungen eines Kristallits um die Eigenspannungen 1. Art gedeutet werden, wodurch sich [Gleichung 3.23](#) ergibt. Dies folgt aus den Gleichgewichtsforderungen der Definitionen [21].

$$\sigma^{i(II)} = \left(\frac{\oint_{\Delta A} \sigma^i dA}{\oint_{\Delta A} dA} \right)_{\text{ein Kristallit}} - \sigma^{i(I)} \quad (3.23)$$

$\sigma^{i(II)}$ Komponenten des Spannungsvektors 2. Art [Nm^{-2}]

$\sigma^{i(I)}$ Komponenten des Spannungsvektors 1. Art [Nm^{-2}]

σ^i Komponenten des Spannungsvektors [Nm^{-2}]

Dementsprechend stellen Eigenspannungen 3. Art Abweichungen der wahren örtlichen Eigenspannung am Materialpunkt \vec{r} von der Summe der Eigenspannungen 1. und 2. Art gemäß [Gleichung 3.24](#) dar.

$$\sigma^{i(III)} = \left(\sigma^i - (\sigma^{i(I)} + \sigma^{i(II)}) \right)_{\text{am Materialpunkt } \vec{r}} \quad (3.24)$$

$\sigma^{i(III)}$ Komponenten des Spannungsvektors 3. Art [Nm^{-2}]

σ^i Komponenten des Spannungsvektors [Nm^{-2}]

$\sigma^{i(I)}$ Komponenten des Spannungsvektors 1. Art [Nm^{-2}]

$\sigma^{i(II)}$ Komponenten des Spannungsvektors 2. Art [Nm^{-2}]

Örtlich tatsächlich wirksame Eigenspannungen $\vec{\sigma}(\vec{r}, \vec{n})$ setzen sich also aus Mittelwerten von Eigenspannungen 1., 2. und 3. Art zusammen [19]. Ihre Kompensation, d.h. Summation zu Null über eine

Schnittfläche, erfolgt immer bezüglich gleicher Größenordnung ihrer Dimension. Eigenspannungen 1. Art kompensieren sich über Schnittflächen bzw. Drehachsen durch den gesamten Körper, während Eigenspannungen 2. und 3. Art sich bezüglich Schnittflächen durch Kristallite und Bereiche innerhalb dieser Kristallite kompensieren [18].

3.3.2 Ursachen von mechanischen Eigenspannungen

Die Größenordnung der Quellen von Eigenspannungen in einem Werkstoff bedingen gleichzeitig auch deren Art. Eigenspannungen 1. Art entstehen beispielsweise durch räumliche Temperaturunterschiede in verschiedenen Bereichen eines Körpers, plastische Verformung oder Phasenumwandlungen [21]. Eigenspannungen 2. Art haben dieselben Ursachen wie Eigenspannungen 1. Art, allerdings auf einer anderen Größenskala. Temperaturänderungen, die den gesamten Körper betreffen, führen beispielsweise zu Eigenspannungen 2. Art innerhalb der Kristallite aller statistisch verteilten Phasen in einem Werkstoff aufgrund ihrer unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [22]. Eigenspannungen 2. Art entstehen auch durch inhomogene plastische Verformung, d.h. aufgrund der unterschiedlichen Dehn- und Streckgrenzenanisotropie der Kristallite unterschiedlicher Werkstoffphasen [21]. Eigenspannungen 3. Art entstehen durch Störungen des idealen Aufbaus der Kristallstruktur kristalliner Werkstoffe und sind aufgrund der mit ihnen einhergehenden Erhöhung der freien Enthalpie in jedem Festkörper vorhanden. Sie entstehen durch gelöste Fremdatome, Versetzungen, Korngrenzen, Ausscheidungen, Stapelfehler oder Zwillingsbildung und führen zu einer Verzerrung des Kristallgitters in ihrer unmittelbaren Umgebung [18, 21].

RÖNTGENOGRAPHISCHE EIGENSPANNUNGSANALYSE

4.1 KOORDINATENSYSTEME

Die Darstellung von Tensorkomponenten ist immer an ein Koordinatensystem gekoppelt. Ein Tensor hat andere Komponenten, wenn man ihn auf unterschiedliche Koordinatensysteme bezieht. In der [RSA](#) gibt es drei wichtige Koordinatensysteme, bezüglich derer Tensorkomponenten dargestellt werden [[18](#), [23](#)].

1. KRISTALLSYSTEM:

Die kovarianten Basisvektoren $\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3$ sind an die Symmetrieachsen des Kristallsystems der Probe gekoppelt. Die Längen von \vec{c}_1, \vec{c}_2 und \vec{c}_3 sowie die jeweiligen Winkel zwischen ihnen sind so gewählt, dass sie die Symmetrie der kristallographischen Punktgruppe des Probenmaterials wiedergeben und bilden daher eine allgemeine Vektorbasis $\{\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3\} \in \vec{V}^3$. Die Komponenten des Elastizitätstensors \mathbf{E} , sowie des Nachgiebigkeitstensors \mathbf{S} von Einkristallen werden bezüglich dieses Koordinatensystems angegeben.

2. PROBENSYSTEM:

Das Probensystem wird durch die normierten kovarianten Basisvektoren \vec{s}_1, \vec{s}_2 und \vec{s}_3 beschrieben. \vec{s}_3 wird dabei senkrecht zur Probenoberfläche gewählt und entspricht somit dem Normaleinheitsvektor \vec{n} dieser Fläche. \vec{s}_1 und \vec{s}_2 liegen sodann in der Ebene der Probenoberfläche, sodass sich eine orthonormierte Vektorbasis $\{\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3\} \in \vec{V}^3$ ergibt. Sofern es in der Probe eine Vorzugsrichtung gibt z.B. die Walz- oder Schleifrichtung nachbehandelter Proben, wird der Basisvektor \vec{s}_1 so orientiert, dass er parallel zu dieser Richtung liegt. Messdaten werden stets bezüglich des Probensystems angegeben.

3. DIFFRAKTOMETERSYSTEM:

Die normierten kovarianten Basisvektoren \vec{g}_1, \vec{g}_2 und \vec{g}_3 werden so gewählt, dass \vec{g}_3 stets mit der Messrichtung \vec{m}^s zusammenfällt. \vec{m}^s ist ein normierter Vektor, der stets normal auf die betrachtete Netzebenenschar (hkl) steht und den Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Röntgenstrahl ($180^\circ - 2\Theta$) halbiert. \vec{g}_1 fällt bei ($2\Theta = 0$) mit dem Röntgenprimärstrahl zusammen, während \vec{g}_2 so gewählt wird, dass sich eine orthonormierte Vektorbasis $\{\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3\} \in \vec{V}^3$ ergibt.

Abbildung 4.1 gibt Orientierungen von Laborsystem $\{\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3\} \in \vec{V}^3$ und Diffraktometersystem $\{\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3\} \in \vec{V}^3$ zueinander anschaulich wieder.

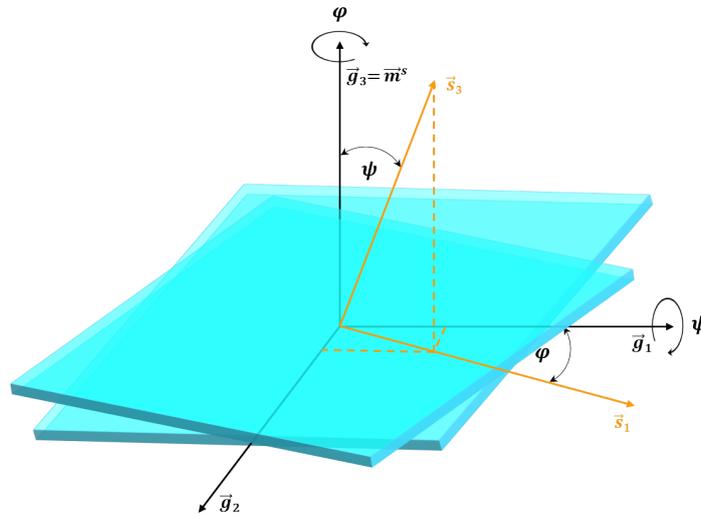


Abbildung 4.1: Orientierung von Diffraktometersystem und Probensystem während einer RSA.

Zu Beginn jeder Messung wird die Probe in solcher Art und Weise orientiert, dass Laborsystem und Diffraktometersystem zusammenfallen. Im Probensystem wird die Messrichtung $\vec{m}^s = \vec{g}_3$ durch den Azimutwinkel φ und den Polarwinkel Ψ beschrieben. Es handelt sich also um Kugelkoordinaten, wobei $0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ und $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$ gilt. Die Richtung $(\varphi + 180^\circ, \Psi)$ wird geläufig als $(\varphi, -\Psi)$ bezeichnet. Die Transformationsmatrix zwischen diesen beiden Koordinatensystemen ist durch Gleichung 4.1 gegeben, wobei die Drehung um \vec{g}_1 und \vec{g}_3 im negativen mathematischen Drehsinn erfolgt.

$$(\underline{A}_i^j) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \cos(\Psi) & \sin(\varphi) \cos(\Psi) & -\sin(\Psi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ \cos(\varphi) \sin(\Psi) & \sin(\varphi) \sin(\Psi) & \cos(\Psi) \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

\underline{A}_i^j Komponenten der Transformationsmatrix [-]

4.2 DIFFRAKTOMETER GEOMETRIE

4.2.1 Bragg-Brentano-Geometrie

Die für eine RSA am häufigsten eingesetzte Diffraktometergeometrie ist die *Bragg-Brentano-Geometrie*. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass die zu untersuchende Probe im Zentrum eines Messkreises M, der durch den Goniometerradius R festgelegt ist, platziert wird und Röntgenröhre und Detektor während einer Messung in konstantem Abstand R entlang dessen Kreisbogens symmetrisch um den Winkel (Θ) und $(-\Theta)$ bewegt werden. Der Mittelpunkt des Messkreises wird durch den Schnittpunkt der Goniometerachsen \vec{g}_1, \vec{g}_2 und \vec{g}_3 definiert. Eine solche Messanordnung ist schematisch in [Abbildung 4.2](#) abgebildet.

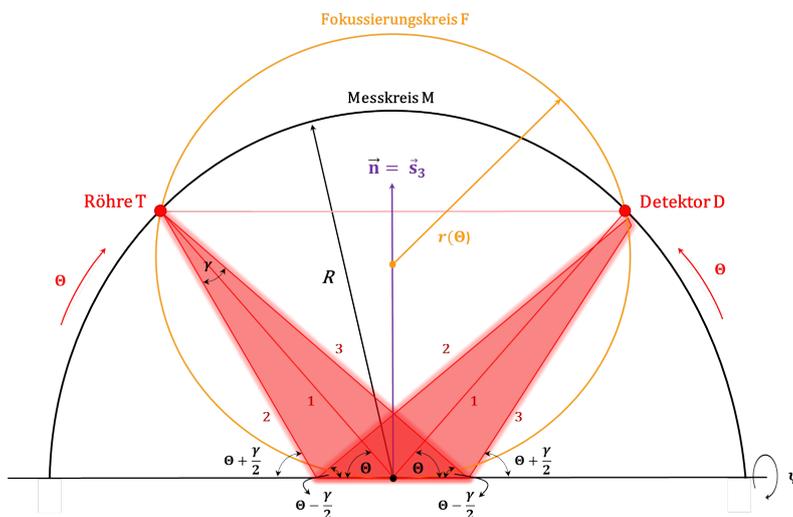


Abbildung 4.2: Bragg-Brentano-Geometrie.

Die detektierte Intensität der von der Probe gebeugten Röntgenstrahlung ist abhängig vom Abstand R zwischen Probe und Detektor. Eine solche Anordnung gewährleistet, dass dieser Anteil der gemessenen Intensität für jeden Winkel Θ konstant bleibt [24]. Die Probennormale \vec{n} halbiert den Winkel $(\pi - 2\Theta)$ zwischen einfallendem und gebeugtem Röntgenstrahl für jede Position Θ von Röntgenröhre und Detektor. Da mit einer solchen Anordnung nur gebeugte Intensität $I(2\Theta)$ von Netzebenen (hkl) detektiert werden kann, die parallel zur Probenoberfläche liegen, legt \vec{n} gleichzeitig die Messrichtung $\vec{m}^s = \vec{g}_3$ im Koordinatensystem des Diffraktometers fest. Der aus dem Fokus der Röntgenröhre T austretende Röntgenstrahl ist, wie in [Abbildung 4.2](#) zu sehen divergent, d.h. es gibt divergente Teilstrahlen 2 und 3, die nach den Gesetzmäßigkeiten der geometrischen Optik um einen Divergenzwinkel $\frac{\gamma}{2}$ vom Mittelpunktstrahl 1 abweichen.

Gemäß des Umfangswinkelsatzes¹ fokussieren die divergenten Teilstrahlen 2 und 3 nur dann auf den Detektorfokus D, wenn sie an einem Kreisbogen reflektiert werden, der T und D als Punkte beinhaltet. Dieser Kreisbogen bildet den Fokussierungskreis F [18].

Ein solcher Fokussierungskreis lässt sich für jede Position Θ von Röntgenröhre und Detektor finden, wobei sich sein Radius $r(\Theta)$ gemäß [Gleichung 4.2](#) stets verändert.

$$r(\Theta) = \frac{R}{2 \sin \Theta} \quad (4.2)$$

| | |
|-------------|--------------------------------------|
| $r(\Theta)$ | Radius des Fokussierungskreises [cm] |
| R | Goniometerradius [cm] |
| Θ | Beugungswinkel [°] |

Eine perfekte Fokussierung aller gebeugten divergenten Teilstrahlen in den Detektorfokus ist also nur möglich, wenn sie am Fokussierungskreis F reflektiert würden. Dieser Sachverhalt wird auch als *Fokussierungsbedingung* bezeichnet. Sie kann nur erfüllt werden, indem die bestrahlte Probenoberfläche während der Messung kontinuierlich ihre Krümmung ändert. Da dies in der Praxis unmöglich ist und daher ebene Proben verwendet werden, ist die Fokussierungsbedingung streng genommen bei jeder Messung verletzt. Der einzige Strahl, der sie während der gesamten Messung erfüllt, ist der Mittelpunktstrahl 1. Die Bragg-Brentano-Geometrie wird daher auch als parafokussierende Methode bezeichnet. Die Verletzung der Fokussierungsbedingung führt zu einer Verschiebung, sowie Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm, die nach [Gleichung 4.3](#) mit zunehmendem Beugungswinkel Θ abnimmt [25].

$$\Delta 2\Theta = (\Theta - \Theta_0) = -\frac{\gamma^2}{6} \cot \Theta_0 \quad (4.3)$$

| | |
|------------------|---|
| $\Delta 2\Theta$ | Verschiebung des Reflexschwerpunktes [°] |
| γ | Äquatorialer Divergenzwinkel des Röntgenstrahls [°] |
| Θ_0 | Beugungswinkel ohne Höhenverschiebung [°] |
| Θ | Beugungswinkel mit Höhenverschiebung [°] |

Gemäß [Abbildung 4.2](#) trifft der divergente Teilstrahl 2 unter einem Winkel $(\Theta + \frac{\gamma}{2})$ auf die Probenoberfläche und wird unter einem Winkel von $(\Theta - \frac{\gamma}{2})$ gebeugt, während bei Teilstrahl 3 genau umgekehrt

¹ «Nach dem Umfangswinkelsatz sind alle Umfangswinkel von Dreiecken mit einer Sekante als Seite über einem Kreisbogen gleich groß.»

Verhältnisse vorliegen. Insgesamt resultiert allerdings ein Beugungswinkel von 2Θ , genau wie beim Mittelpunktstrahl, sodass gegenüber der Probenoberfläche leicht fehlorientierte Netzebenen (hkl) ebenfalls zur Beugung beitragen. Somit beugt die gesamte bestrahlte Probenoberfläche. Die gebeugten divergenten Teilstrahlen fokussieren, wie in [Abbildung 4.2](#) zu sehen, allerdings nicht genau in den Detektorfokus, sondern werden bei niedrigeren Winkeln 2Θ beobachtet. Dies ist der Grund für die Verbreiterung, sowie Verschiebung der Reflexe im Diffraktogramm [18]. Im Falle ebener Proben mit geringer Oberflächenrauigkeit ist sie allerdings sehr gering und kann praktisch vernachlässigt werden.

4.2.2 Ψ -Messmodus

Eine Möglichkeit röntgenographische Spannungsanalysen durchzuführen, ist die Verwendung der Bragg-Brentano-Geometrie zusammen mit einer Kippung der Proben um den Polarwinkel Ψ bezüglich der Goniometerachse \vec{g}_1 und einer Drehung um den Azimutwinkel φ bezüglich der Goniometerachse \vec{g}_3 des Diffraktometersystems. Eine solche Kippung ist in [Abbildung 4.2](#) angedeutet. Um eine Messrichtung \vec{m}^s in Polarkoordinaten (φ, Ψ) bezüglich des Probensystems auszuwählen, muss die zu messende Netzebenenschar (hkl) senkrecht zur Richtung von \vec{g}_3 orientiert werden, sodass \vec{m}^s und \vec{g}_3 zusammenfallen. [18]. Die Kippung um den Polarwinkel Ψ verursacht bei Verwendung einer BBHD-Optik eine starke Verletzung der Fokussierungsbedingung, wodurch stark verbreiterte Reflexe im Diffraktogramm entstehen. Deren Positionsbestimmung über die Anpassung mittels Profilkfunktionen wird dadurch unpräziser [26].

4.2.3 Höhenfehler

Eine Höhenverschiebung der Probe entlang des Basisvektors \vec{g}_3 des Diffraktometersystems wirkt sich sowohl auf den Mittelpunktstrahl 1, als auch auf die divergenten Teilstrahlen 2 und 3 aus. Es resultiert eine vom Polarwinkel Ψ und der äquatorialen Divergenz γ abhängige Verschiebung der Reflexe, die sich für sehr kleine Höhenverschiebungen gemäß [Gleichung 4.4](#) quantifizieren lässt [27].

$$\Delta 2\Theta = 2(\Theta - \Theta_0) = \frac{1}{R} \cdot \frac{z \sin(2\Theta_0)}{\sin(\Theta_0 + \Psi + \frac{\gamma}{2})} \quad (4.4)$$

| | |
|------------------|---|
| $\Delta 2\Theta$ | Verschiebung des Reflexschwerpunktes [°] |
| R | Goniometerradius [cm] |
| z | Höhenverschiebung der Probe [cm] |
| Θ_0 | Beugungswinkel ohne Höhenverschiebung [°] |
| Θ | Beugungswinkel mit Höhenverschiebung [°] |
| Ψ | Polarwinkel [°] |
| γ | Äquatorialer Divergenzwinkel des Röntgenstrahls [°] |

Sobald die Höhenverschiebung z größere Ausmaße annimmt, tritt zusätzlich zur Änderung der Reflexpositionen eine starke Verbreiterung der Reflexe auf [28]. Der Höhenfehler ist stets der größte Fehler, der bei einer RSA auftritt und sollte daher unbedingt so klein wie möglich gehalten werden. Vor allem da sich durch die Ψ -Abhängigkeit weder Reflexpositionen, noch relative Verschiebungen dieser Positionen zuverlässig ermitteln lassen [23].

Im Falle gekrümmter, sowie kompliziert geformter Proben ist ein solcher Höhenfehler während einer RSA unvermeidbar. Hier ist es unbedingt notwendig, instrumentelle Vorkehrungen zu treffen, um dessen Auswirkungen zu minimieren.

4.2.4 Parallelstrahl-Geometrie

Durch die Verwendung eines parabolischen Göbel-Spiegels, d.h. eines gewölbten Schichtsystems aus zwei Materialien mit sehr hohem und sehr niedrigen Brechungsindex für Röntgenstrahlung z.B. W/Si, lässt sich der aus einer Röntgenröhre austretende divergente Strahl parallelisieren. Bei zusätzlicher Verwendung eines sekundärseitigen vertikalen Sollerkollimators ändert sich die geometrische Beugungsbedingung in [Abbildung 4.2](#). Es gibt keine divergente Teilstrahlen 2 und 3 mehr. Gleichartig wie der Mittelpunktstrahl treffen somit Teilstrahlen unter dem Winkel Θ auf die Probenoberfläche. Die Forderung der Fokussierungsbedingung entfällt somit bei Verwendung einer [PB-Optik](#), wodurch die Messung unempfindlich gegenüber unebenen oder gekrümmten Proben, sowie einer Höhenverschiebung der Probe wird. Als Nachteil werden Diffraktogramme mit geringerer Auflösung der Reflexe erhalten, als im Falle der [BBHD-Optik](#).

4.3 RÖNTGENOGRAPHISCHE GRUNDGLEICHUNG

Die Röntgenbeugung ermöglicht prinzipiell die Bestimmung von Eigenspannungen 1. und 2. Art. Welche Art von Eigenspannung bestimmt wird, hängt vom analytisch erfassten Volumen während einer [RSA](#) ab. Wie groß dieses Volumen tatsächlich ist, wird durch die Art der Röntgenstrahlung, den Beugungswinkel und die Kristallitgröße

des Probenmaterials bestimmt. Bei der Auswertung von Reflexverbreiterungen sind zudem auch Aussagen über Eigenspannungen 3. Art möglich [21, 22]. Die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle von Atomen in einem kristallinen Festkörper lässt sich mathematisch innerhalb der Gesetzmäßigkeiten der geometrischen Optik als Reflexion an Netzebenenscharen (hkl) des kristallographischen Punktgitters² beschreiben. Eine solche Reflexion tritt nach [Gleichung 4.5](#) nur dann auf, wenn der Gangunterschied zwischen einfallendem und gebeugtem Röntgenstrahl ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

$$2d_{\text{m}^s}^{\text{hkl}} \sin(\Theta_0) = n\lambda \quad (4.5)$$

| | |
|-------------------------------|---|
| $d_{\text{m}^s}^{\text{hkl}}$ | Netzebenenabstand der Netzebenenschar (hkl) [Å] |
| Θ_0 | Beugungswinkel des unverspannten Netzebenenabstands [°] |
| n | Beugungsordnung [-] |
| λ | Wellenlänge [Å] |

[Gleichung 4.5](#) ist als die *Bragg'sche Gleichung* bekannt und formuliert eine Bedingung für die Beugung von Röntgenstrahlung an kristalliner Materie. Mechanische Eigenspannungen entstehen durch eine Veränderung der Abstände und relativen Positionen von Atomen innerhalb eines Festkörpers. Dadurch erfährt eine Reihe physikalischer Messgrößen eine messbare Änderung, wozu unter anderem auch die mittleren Netzebenenabstände $d_{\text{m}^s}^{\text{hkl}}$ gehören. Im Falle polykristalliner Materialien handelt es sich um die mittleren Netzebenenabstände $d_{\text{m}^s}^{\text{hkl}}$ in den einzelnen Kristalliten. Über [Gleichung 4.5](#) erhält man aus den Reflexpositionen 2Θ in einem Diffraktogramm einen Zugang zu diesen mittleren Netzebenenabständen $d_{\text{m}^s}^{\text{hkl}}$ und in weiterer Folge auch zu deren elastischer Dehnung. Mittels Röntgenbeugung können Netzebenenabstände äußerst exakt, zerstörungsfrei und vor allem phasenselektiv bestimmt werden. D.h. falls sich in einem polykristallinen Material Kristallite unterschiedlicher Kristallstrukturen befinden, dann kann einem Netzebenenabstand $d_{\text{m}^s}^{\text{hkl}}$ ein bestimmter Reflex hkl im Diffraktogramm selektiv zugeordnet werden. Wenn sich ein solcher Netzebenenabstand infolge einer mechanischen Spannung vergrößert oder verkleinert, so führt dies zu einer entsprechenden Verschiebung der Reflexpositionen 2Θ gemäß [Gleichung 4.5](#). Eine solche Verschiebung kann durch Ableiten von [Gleichung 4.5](#) nach Θ direkt mit der elastischen Dehnung des zugehörigen Netzebenenab-

² «Die Kristallstruktur kristalliner Materie setzt sich aus einem mathematischen Konstrukt, dem Punktgitter und dem darin enthaltenen Motiv, den Atomen, Ionen oder Molekülen des Kristalls zusammen.»

stands $d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ in Richtung des Normaleneinheitsvektors \vec{n} der Netzebenen­schar (hkl) verknüpft werden und es resultiert [Gleichung 4.6](#).

$$\begin{aligned}\Delta\Theta &= \Theta - \Theta_0 = -\frac{\Delta d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}}{d_{0,\vec{m}^s}^{\text{hkl}}} \tan(\Theta_0) \\ &= -\frac{d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}} - d_{0,\vec{m}^s}^{\text{hkl}}}{d_{0,\vec{m}^s}^{\text{hkl}}} \tan(\Theta_0) \\ &= -\epsilon(\vec{m}^s) \tan(\Theta_0)\end{aligned}\quad (4.6)$$

| | |
|-------------------------------------|--|
| $\Delta\Theta$ | Verschiebung des Beugungswinkels [°] |
| Θ | Verspannte Reflexposition [°] |
| Θ_0 | Unverspannte Reflexposition [°] |
| $\Delta d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ | Verschiebung des Netzebenenabstands [Å] |
| $d_{0,\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ | Unverspannter Netzebenenabstand [Å] |
| $d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ | Verspannter Netzebenenabstand [Å] |
| $\epsilon(\vec{m}^s)$ | Dehnung in Richtung \vec{m}^s [-] |
| \vec{n} | Normaleneinheitsvektor der Netzebene (hkl) [-] |

Eine schematische Darstellung dieses Sachverhalts ist in [Abbildung 4.3](#) angeführt.

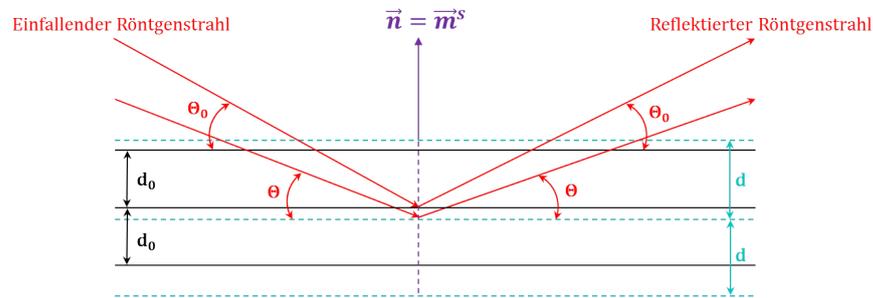


Abbildung 4.3: Verschiebung der Reflexposition 2Θ gemäß der Bragg'schen Gleichung aufgrund einer elastischen Dehnung des Netzebenenabstands $d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ in Richtung der Netzebenennormalen \vec{n} .

[Gleichung 4.6](#) liefert also die grundsätzliche Möglichkeit elastische Dehnungen und somit in weiterer Folge mechanische Spannungen innerhalb kristalliner Werkstoffe experimentell zu bestimmen. Röntgenographisch werden Dehnungen $\epsilon(\vec{m}^s)$ also nach [Gleichung 4.7](#) stets senkrecht zu den reflektierenden Netzebenen (hkl) gemessen.

$$\epsilon(\vec{m}^s) = -\frac{1}{\tan(\Theta_0)} \Delta\Theta = -\cot(\Theta_0) \Delta\Theta \quad (4.7)$$

| | |
|------------------------------|---|
| $\epsilon(\vec{m}^s)$ | Elastische Dehnung eines Netzebenenabstands [-] |
| $d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ | Netzebenenabstand [Å] |
| Θ | Beugungswinkel [°] |
| λ | Wellenlänge [Å] |

Wichtig dabei ist, dass die elastische Dehnung der Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ umso größer ist, je höher der zugehörige Beugungswinkel Θ_0 eines Reflexes hkl ist. Röntgenographische Spannungsermittlungen werden daher bei möglichst hohen Winkeln 2Θ durchgeführt [19]. Bezüglich des Koordinatensystems der Probe $\{\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3\} \in \vec{V}^3$ entspricht die Messrichtung \vec{m}^s dem Normaleneinheitsvektor \vec{n} , der die Orientierung einer Netzebene (hkl) angibt. Unter der Annahme, dass alle Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ gleich orientierter Netzebenscharen (hkl) in unterschiedlichen Kristalliten dieselbe Dehnung erfahren, wird der zugehörige Dehnungsvektor $\vec{\epsilon}(\vec{m}^s)$ ortsunabhängig. Man spricht auch von einem homogenen Dehnungszustand. Die Normalkomponente $\epsilon_{\vec{m}^s}^g$ des Dehnungsvektors $\vec{\epsilon}(\vec{m}^s)$ einer Netzebenschar (hkl) auf die Messrichtung $\vec{m}^g = \vec{g}_3$ des Diffraktometers wird nach Gleichung 4.8 erhalten. Sie entspricht mathematisch gesehen der Bildung des Skalarprodukts zwischen dem Dehnungsvektor $\vec{\epsilon}(\vec{m}^s)$ und der Messrichtung \vec{m}^g [18].

$$\epsilon_{\vec{m}^s}^g = \vec{\epsilon}(\vec{m}^s) \cdot \vec{m}^g = (\epsilon_{kl}^s \cdot m^k) \cdot m^l \quad (4.8)$$

| | |
|-----------------------------|--|
| $\epsilon_{\vec{m}^s}^g$ | Normalkomponente des Dehnungsvektors [-] |
| $\vec{\epsilon}(\vec{m}^s)$ | Dehnungsvektor [-] |
| \vec{m}^g | Messrichtung des Diffraktometers [-] |
| ϵ_{kl}^s | Komponenten des Dehnungstensors [-] |
| $m^{l,k}$ | Komponenten der Messrichtung [-] |

Werden \vec{m}^s und \vec{m}^g in Kugelkoordinaten mit dem Azimuthwinkel φ und dem Polarwinkel Ψ geschrieben, so resultiert für die Normalkomponente $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ in Messrichtung $\vec{m}^g(\varphi, \Psi)$ des Diffraktometers Gleichung 4.9 [19].

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g &= \frac{d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}} - d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}}{d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}} \\ &= (\epsilon_{11}^s \cos^2(\varphi) + \epsilon_{22}^s \sin^2(\varphi) + \epsilon_{12}^s \sin(2\varphi)) \sin^2(\Psi) \quad (4.9) \\ &\quad + (\epsilon_{13}^s \cos(\varphi) + \epsilon_{23}^s \sin(\varphi)) \sin(2\Psi) \\ &\quad + \epsilon_{33}^s \cos^2(\Psi) \end{aligned}$$

| | |
|---|---|
| $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ | Normalkomponente des Dehnungsvektors auf \vec{m}^g [-] |
| $d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | Verspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| $d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ | Unverspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| φ | Azimuthwinkel [°] |
| Ψ | Polarwinkel [°] |
| ϵ_{kl}^s | Komponenten des Dehnungstensors [-] |

Unter der Annahme, dass eine isotrope Orientierungsverteilung der Kristallite vorliegt, d.h. dass die makroskopischen physikalischen Eigenschaften des Körpers in alle Raumrichtungen gleich sind, kann das Hooke'sche Gesetz für isotrope Körper $\epsilon_{kl} = \sigma_{kl} \cdot \frac{1+\nu}{E} - \delta_k^l \cdot \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ angewendet werden und es resultiert [Gleichung 4.10](#).

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g &= \frac{d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}} - d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}}{d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}} \\
 &= \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{11}^s \cos^2(\varphi) + \sigma_{22}^s \sin^2(\varphi) + \sigma_{12}^s \sin(2\varphi)) \sin^2(\Psi) \\
 &\quad + \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{13}^s \cos(\varphi) + \sigma_{23}^s \sin(\varphi)) \sin(2\Psi) \\
 &\quad + \frac{1+\nu}{E} \sigma_{33}^s \cos^2(\Psi) - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s + \sigma_{33}^s)
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

| | |
|---|---|
| $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ | Normalkomponente des Dehnungsvektors auf \vec{m}^g [-] |
| $d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | Verspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| $d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ | Unverspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| φ | Azimuthwinkel [°] |
| Ψ | Polarwinkel [°] |
| ν | Querkontraktionszahl [-] |
| E | Elastizitätsmodul [Nm ⁻²] |
| σ_{ij}^s | Komponenten des Spannungstensors [Nm ⁻²] |

Gleichung 4.10 gilt streng genommen nur für die Annahme eines homogenen Spannungszustandes und isotrope Orientierungsverteilung der Kristallite. Um die Anisotropie der Kristallite eines polykristallinen Werkstoffs bei makroskopisch isotropem Verhalten des Körpers³ zu berücksichtigen, werden die *Röntgenographischen Elastizitätskonstanten* („X-Ray elastic constants“, XEC) s_1^{hkl} und s_2^{hkl} gemäß **Gleichung 4.11** eingeführt.

$$-\frac{\nu}{E} \rightarrow \langle s_1^{\text{hkl}} \rangle \quad ; \quad \frac{1+\nu}{E} \rightarrow \left\langle \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \right\rangle \quad (4.11)$$

| | |
|--------------------------------------|---|
| $s_1^{\text{hkl}}, s_2^{\text{hkl}}$ | Röntgenographische Elastizitätskonstanten [m^2N^{-1}] |
| ν | Querkontraktionszahl [-] |
| E | Elastizitätsmodul [Nm^{-2}] |

Durch Einsetzen der Beziehungen aus **Gleichung 4.11** in **Gleichung 4.10** wird die *Grundgleichung der röntgenographischen Spannungsermittlung* („general equation of residual stress analysis“, GRSA) nach **Gleichung 4.12** erhalten. Sie gilt streng genommen nur für homogene Spannungszustände und bildet den Ausgangspunkt aller Ermittlungen mittlerer Eigenspannungen in makroskopisch isotropen Werkstoffen [18].

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g &= \frac{d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}} - d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}}{d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}} \\ &= \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s \cos^2(\varphi) + \sigma_{22}^s \sin^2(\varphi) + \sigma_{12}^s \sin(2\varphi)) \sin^2(\Psi) \\ &\quad + \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} (\sigma_{13}^s \cos(\varphi) + \sigma_{23}^s \sin(\varphi)) \sin(2\Psi) \\ &\quad + \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \sigma_{33}^s \cos^2(\Psi) + s_1^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s + \sigma_{33}^s) \end{aligned} \quad (4.12)$$

| | |
|---|---|
| $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ | Normalkomponente des Dehnungsvektors auf \vec{m}^g [-] |
| $d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | Verspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| $d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ | Unverspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| φ | Azimuthwinkel [°] |
| Ψ | Polarwinkel [°] |
| $s_1(\text{hkl}), s_2(\text{hkl})$ | Röntgenographische Elastizitätskonstanten [m^2N^{-1}] |
| σ_{ij}^s | Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}] |

3 «Man spricht auch von quasiisotropem Verhalten eines polykristallinen Körpers.»

Gleichung 4.12 lässt sich in der Praxis auch auf schwach texturierte Werkstoffe, schwach inhomogene Spannungszustände und schwache Spannungsgradienten anwenden. Werden also die Normalkomponenten $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ des Dehnungsvektors gegen $\sin^2(\Psi)$ aufgetragen, so ergibt sich eine Verteilung, die sich durch Überlagerung einer Geraden mit einer Ellipse beschreiben lässt [18].

Der elliptische Anteil der Verteilung resultiert aus dem Term $\frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} (\sigma_{13}^s \cos(\varphi) + \sigma_{23}^s \sin(\varphi)) \sin(2\Psi)$ in **Gleichung 4.12** und entsteht durch das Vorliegen von Schubspannungskomponenten σ_{i3} in der Probe, sodass sich die Werte von $\epsilon_{\varphi, \Psi}^g$ für die Messrichtung $\Psi > 0^\circ$ und $\Psi \leq 0^\circ$ unterscheiden. Je nach Vorzeichen der σ_{i3} Komponenten bilden sie den unteren oder oberen Teil der Ellipse. Dieser Effekt wird als Ψ -Aufspaltung bezeichnet. Man misst daher bei einer **RSA** stets sowohl in Richtung $(\varphi, +\Psi)$ als auch in Richtung $(\varphi, -\Psi)$. Aufgrund der Messanordnung bei der Ψ -Konfiguration entspricht die Richtung $(\varphi, -\Psi)$ einer Messung in $(\varphi + 180^\circ, \Psi)$.

4.4 $\sin^2(\Psi)$ -VERFAHREN

Aufgrund der geringen Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in kristalline Materie werden in der Regel nur sehr dünne Oberflächenschichten bei einer RSA erfasst, sodass nicht mit Spannungskomponenten σ_{ij} zu rechnen ist, die eine Komponente in Richtung des Normaleneinheitsvektors $\vec{n} = \vec{s}_3$ der Probenoberfläche besitzen. Man spricht auch von einem biaxialen Spannungszustand [18, 19]. In diesem verschwinden alle Spannungskomponenten $\sigma_{i3} = \sigma_{3j}$ aus Gleichung 4.12 und es resultiert Gleichung 4.13.

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g &= \frac{d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}} - d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}}{d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}} \\ &= \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s \cos^2(\varphi) + \sigma_{22}^s \sin^2(\varphi) + \sigma_{12}^s \sin(2\varphi)) \sin^2(\Psi) \\ &\quad + s_1^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s) \\ &= \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \sigma_{\varphi}^s \sin^2(\varphi) + s_1^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s) \end{aligned} \quad (4.13)$$

| | |
|---|--|
| $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ | Normalkomponente des Dehnungsvektors auf \vec{m}^g [-] |
| $d_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | Verspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [\AA] |
| $d_{\vec{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ | Unverspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$ [\AA] |
| φ | Azimuthwinkel [$^\circ$] |
| Ψ | Polarwinkel [$^\circ$] |
| $s_1^{\text{hkl}}, s_2^{\text{hkl}}$ | Röntgenographische Elastizitätskonstanten [m^2N^{-1}] |
| σ_{ij}^s | Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}] |
| σ_{φ}^s | Komponenten der Oberflächenspannung [Nm^{-2}] |

Gemäß Gleichung 4.13 ergibt sich für die Normalkomponente des Dehnungsvektors auf die Messrichtung des Diffraktometers $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ eine lineare Abhängigkeit von $\sin^2(\Psi)$.

Die Auftragung von $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ gegen $\sin^2(\Psi)$ liefert bei tatsächlichem Vorliegen eines biaxialen Spannungszustands in der untersuchten Probe also stets einen linearen Zusammenhang, wie er in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Dieser kann mittels einer Regressionsgerade über die SOLS-Methode beschrieben werden. Die Bestimmung der Komponenten des Spannungstensors σ_{ij} aus einer solchen linearen Dehnungsverteilung wird $\sin^2(\Psi)$ -Verfahren genannt.

$\sigma_{\varphi}^s = (\sigma_{11}^s \cos^2(\varphi) + \sigma_{22}^s \sin^2(\varphi) + \sigma_{12}^s \sin(2\varphi))$ entspricht der Normalspannungskomponente auf die Richtung $(\varphi, \Psi = 180^\circ)$ im Koordi-

natensystem der untersuchten Probe $\{\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3\} \in \vec{V}^3$ und kann direkt aus der Steigung $\frac{\delta \epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^g}{\delta \sin^2(\psi)}$ der Dehnungsverteilung für einen beliebigen Azimutwinkel φ erhalten werden.

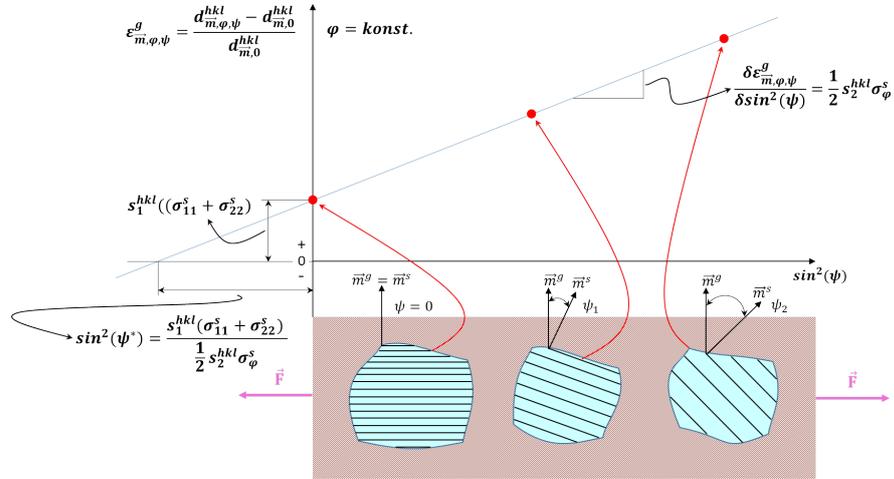


Abbildung 4.4: Dehnungsverteilung bei Vorliegen eines biaxialen Spannungszustandes in einem Werkstoff, der Zugeigenstress aufweist.

Wie in [Abbildung 4.4](#) verdeutlicht, unterscheidet sich die Orientierung der Kristallite innerhalb eines polykristallinen Werkstoffs, sodass ein und dieselbe Netzebenenschar (hkl) bei Vorliegen mechanischer Eigenstress eine unterschiedliche Dehnung $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^g$ erfährt. Selbst die Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{hkl}$ in Kristalliten, deren Orientierung sich lediglich um eine Drehung bezüglich φ um die Messrichtung \vec{m}^s der Probe unterscheiden, sind leicht voneinander verschieden. Alle Netzebenen, deren Messrichtung \vec{m}^s parallel zur Messrichtung des Diffraktometers \vec{m}^g liegen, tragen bei einer RSA zu einem Reflex bei, dessen Lage im Diffraktogramm über [Gleichung 4.5](#) mit dem Mittelwert des Netzebenenabstands $\langle d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{hkl} \rangle$ aller dieser Netzebenen verknüpft ist. Die mittels des $\sin^2(\Psi)$ -Verfahren bestimmten Eigenstress sind demnach ebenfalls Mittelwerte, die aus den Dehnungen $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^g$ aller solcher Kristallite resultieren, die obige Bedingung erfüllen und im analytisch erfassten Volumen des Röntgenstrahls vorhanden sind [19]. Messtechnisch zugänglich sind der RSA allerdings nur die Mittelwerte $\langle d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{hkl} \rangle$ der Netzebenenabstände in einer Messrichtung $\vec{m}^s(\varphi, \Psi)$. Sie müssen erst nach [Gleichung 4.14](#) in Normalkomponenten des Dehnungsvektors $\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^g$ umgerechnet werden. Dazu ist allerdings die Kenntnis des Netzebenenabstands $d_{\vec{m}^s, 0}^{hkl}$ einer Netzebenenschar (hkl) in unverspannten Kristalliten erforderlich [23].

$$\epsilon_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^g = \frac{d_{\vec{m}^s, \varphi, \psi}^{hkl} - d_{\vec{m}^s, 0}^{hkl}}{d_{\vec{m}^s, 0}^{hkl}} \tag{4.14}$$

| | |
|---|---|
| $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ | Normalkomponente des Dehnungsvektors auf \bar{m}^g [-] |
| $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | Verspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\bar{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| $d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ | Unverspannter Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit Orientierung $\bar{m}^s(\varphi, \Psi)$ [Å] |
| φ | Azimuthwinkel [°] |
| Ψ | Polarwinkel [°] |

Durch die Annahme eines biaxialen Spannungszustandes lässt sich $d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ allerdings direkt aus den gemessenen $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ Netzebenenabständen für die Messrichtungen ($\varphi = 0^\circ, \Psi$) und ($\varphi = 90^\circ, \Psi$) ableiten [18]. Die Bestimmung dieses unverspannten Netzebenenabstandes $d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ ist besonders heikel, da bereits kleine Fehler bezüglich dessen Absolutwerts sehr große Fehler bei den berechneten Spannungskomponenten σ^{ij} nach sich ziehen können. Daher betrachtet man, um eine bessere Statistik zu erhalten, die Dehnungskomponenten $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{g+}$ aus dem Mittelwert der verspannten Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ für die beiden Messrichtungen ($\varphi, \Psi > 0$) und ($\varphi, \Psi \leq 0$) nach [Gleichung 4.15](#).

$$\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{g+} = \frac{\frac{(d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}} + d_{\bar{m}^s, \varphi, -\Psi}^{\text{hkl}})}{2} - d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}}{d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}} = \frac{d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}+} - d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}}{d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}} \quad (4.15)$$

| | |
|--|---|
| $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{g+}$ | Mittlere Dehnungskomponente [-] |
| $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}+}$ | Mittlerer verspannter Netzebenenabstand [Å] |
| $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | Verspannter Netzebenenabstand [Å] |
| $d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ | Unverspannter Netzebenenabstand [Å] |
| φ | Azimuthwinkel [°] |
| Ψ | Polarwinkel [°] |

Mit [Gleichung 4.15](#) wird sodann die Summe der mittleren Dehnungskomponenten $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{g+}$ für die beiden Messrichtungen ($\varphi = 0^\circ, \Psi$) und ($\varphi = 90^\circ, \Psi$) gebildet und man erhält [Gleichung 4.16](#).

$$\begin{aligned} & \epsilon_{\bar{m}^s, \varphi=0^\circ, \Psi}^{g+} + \epsilon_{\bar{m}^s, \varphi=90^\circ, \Psi}^{g+} \\ &= \frac{\left(d_{\bar{m}^s, \varphi=0^\circ, \Psi}^{\text{hkl}+} + d_{\bar{m}^s, \varphi=90^\circ, \Psi}^{\text{hkl}+} \right) - 2d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}}{d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}} \\ &= \left(\frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \sin^2(\Psi) + 2s_1^{\text{hkl}} \right) (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s) \end{aligned} \quad (4.16)$$

| | |
|--|--|
| $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{g+}$ | Mittlere Dehnungskomponente [-] |
| $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{hkl+}$ | Mittlerer verspannter Netzebenenabstand [Å] |
| $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{hkl}$ | Verspannter Netzebenenabstand [Å] |
| $d_{\bar{m}^s, 0}^{hkl}$ | Unverspannter Netzebenenabstand [Å] |
| φ | Azimuthwinkel [°] |
| Ψ | Polarwinkel [°] |
| σ_{ij} | Komponenten des Spannungstensors [Nm ⁻²] |

Für den unverspannten Netzebenenabstand $d_{\bar{m}^s, 0}^{hkl}$ müssen die mittleren Dehnungskomponenten $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{g+}$ gleich Null sein. Unter der Annahme, dass σ_{11}^s und σ_{22}^s von Null verschieden sind, wird die rechte Seite von [Gleichung 4.12](#) dann Null, wenn gilt:

$$\sin^2(\Psi) = \sin^2(\Psi^*) = \frac{-2s_1^{hkl}}{\frac{1}{2}s_2^{hkl}}$$

D.h. der Winkel Ψ^* gibt jene Messrichtung an bei der keine Dehnung der Netzebenenschar (hkl) vorhanden ist. Er wird daher auch als dehnungsfreie Richtung bezeichnet. Somit muss für diesen Winkel gemäß [Gleichung 4.16](#) gelten:

$$\left(d_{\bar{m}^s, \varphi=0^\circ, \Psi^*}^{hkl+} + d_{\bar{m}^s, \varphi=90^\circ, \Psi^*}^{hkl+} \right) = 2d_{\bar{m}^s, 0}^{hkl}$$

und daher

$$\frac{\left(\left(d_{\bar{m}^s, \varphi=0^\circ, \Psi^*}^{hkl+} + d_{\bar{m}^s, \varphi=90^\circ, \Psi^*}^{hkl+} \right) \right)}{2} = d_{\bar{m}^s, 0}^{hkl}$$

Durch Auftragen der gemittelten Verteilung $\frac{\left(\left(d_{\bar{m}^s, \varphi=0^\circ, \Psi^*}^{hkl+} + d_{\bar{m}^s, \varphi=90^\circ, \Psi^*}^{hkl+} \right) \right)}{2}$ gegen $\sin^2(\Psi)$ und deren Anpassung mittels einer Regressionsgeraden, kann somit der unverspannte Netzebenenabstand $d_{\bar{m}^s, 0}^{hkl}$ aus dem Abszissenwert $\sin^2(\Psi^*) = -2s_1^{hkl} / \frac{1}{2}s_2^{hkl}$ berechnet werden. Durch Umrechnung der gemessenen $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{hkl}$ -Werte mittels dieses unverspannten Netzebenenabstands in Dehnungskomponenten $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ nach [Gleichung 4.14](#) wird bei Vorliegen eines biaxialen Spannungszustandes ein linearer Zusammenhang gemäß [Gleichung 4.13](#) erhalten. Aus dessen Steigung kann direkt die Oberflächenspannungskomponente σ_φ^s berechnet werden. Es treten die Komponenten σ_{11}^s , σ_{22}^s und σ_{12}^s des Spannungstensors auf. Sie lassen sich durch Messung der $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{hkl}$ nach [Gleichung 4.13](#) in drei verschiedenen Richtungen des Azimuthwinkels φ bestimmen. Es resultieren [Gleichung 4.17](#), [Gleichung 4.18](#) und [Gleichung 4.19](#), aus deren Steigung diese Spannungskomponenten auf einfache Art und Weise berechnet werden können [23].

1. Für $\varphi = 0^\circ$ ergibt sich aus [Gleichung 4.13](#):

$$\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi=0^\circ, \Psi}^g = \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \sigma_{11}^s \sin^2(\Psi) + s_1^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s) \quad (4.17)$$

2. Für $\varphi = 90^\circ$:

$$\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi=90^\circ, \Psi}^g = \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \sigma_{22}^s \sin^2(\Psi) + s_1^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s) \quad (4.18)$$

3. Für $\varphi = 45^\circ$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\bar{m}^s, \varphi=45^\circ, \Psi}^g = & \frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \left(\frac{(\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s)}{2} + \sigma_{12}^s \right) \sin^2(\Psi) \\ & + s_1^{\text{hkl}} (\sigma_{11}^s + \sigma_{22}^s) \end{aligned} \quad (4.19)$$

Als Endergebnis der Auswertung resultiert der Spannungstensor σ für den biaxialen Spannungszustand nach [Gleichung 4.20](#)

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

σ_{ij} Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}]

Im Falle eines isotropen biaxialen Spannungszustandes wird σ_φ^s unabhängig von der Richtung φ , sodass die Schubspannungskomponenten $\sigma_{12}^s = \sigma_{21}^s$ verschwinden und σ_φ^s bezüglich jeder beliebigen Richtung ($\varphi, \Psi = 90^\circ$) denselben Wert annimmt. σ_{11}^s und σ_{22}^s sind sodann betragsmäßig gleich und werden als parallele Oberflächenspannungskomponente $\sigma_{||}^s$ bezeichnet.

Somit resultiert [Gleichung 4.21](#).

$$\epsilon_{\bar{m}^s, \Psi}^g = \left(\frac{1}{2} s_2^{\text{hkl}} \sin^2(\Psi) + 2s_1^{\text{hkl}} \right) \sigma_{||}^s \quad (4.21)$$

Der Spannungstensor σ für den isotropen biaxialen Spannungszustand ist entsprechend [Gleichung 4.22](#) gegeben.

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_{||} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{||} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \sigma_{||} = \sigma_{11} = \sigma_{22} \quad (4.22)$$

σ_{ij} Komponenten des Spannungstensors [Nm^{-2}]

Solche isotropen biaxialen Spannungszustände treten vor allem bei Schichtstrukturen und fasertexturierten Werkstoffen auf.

Teil III

PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG

OPTIMIERUNG DER DIFFRAKTOMETEROPTIKEN

Für eine korrekte Auswertung der [RSA](#) an den vorliegenden Proben systemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a ist es notwendig die verwendeten Diffraktometeroptiken, sowie die einzelnen Messparameter zu optimieren. Damit einerseits Diffraktogramme mit einer möglichst hohen Auflösung und andererseits möglichst hohem Signal/Untergrund-Verhältnis („signal to noise ratio“, S/N) erhalten werden. Nur solche Diffraktogramme können optimal über die [SOLS](#)-Methode angepasst werden und liefern entsprechende kleine Standardabweichungen der verfeinerten Parameter, sodass präzise Absolutwerte mechanischer Eigenspannungen berechnet werden können. Generell wird bei einer [RSA](#) ein Maximum an Intensität bei höchstmöglicher Auflösung im Rahmen einer sinnvollen Messzeit gefordert. Alle Messungen zur Optimierung der Diffraktometeroptiken wurden mit einem EMPYREAN Diffraktometer der Firma PANalytical durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden als .xrdml Dateiformat gespeichert, welches mit der HighscorePlus Software von PANalytical geöffnet und bearbeitet werden kann.

5.1 OPTIMIERUNG DER AUFLÖSUNG DER PARALLELSTRAHLOPTIK

Um die Auflösung der Diffraktogramme für die [RSA](#) bei Verwendung einer Parallelstrahl optik zu optimieren, wurden drei verschiedene Messanordnungen getestet. Sie unterscheiden sich durch die spezielle Wahl des Öffnungswinkels des Divergenzspalts und sind in [Tabelle 5.1](#) aufgelistet.

Tabelle 5.1: Messanordnung zur Optimierung der Auflösung der [PB](#)-Optik.

| | |
|-------------------------|--|
| PRIMÄRSTRAHLENGANG | |
| KERAMISCHE RÖNTGENRÖHRE | |
| TARGETMATERIAL | Cu |
| WELLENLÄNGE | $\alpha_1 = 1,540\,598 \text{ \AA}$ $\alpha_2 = 1,544\,426 \text{ \AA}$ |
| RÖHRENFOKUS | Linienfokus |
| GONIOMETER | |
| RADIUS | 240 mm |

| | |
|--------------------------------|---|
| MINIMALE SCHRITTWEITE | 0,0001 ° |
| PB-OPTIK | |
| MATERIAL | W/Si |
| TYP | Parabolischer Göbel-Spiegel |
| DIVERGENZSPALT | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | $\frac{1}{2}/\frac{1}{4}/\frac{1}{8}$ ° |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 87 mm |
| MASKE | |
| BREITE | 10 mm |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 96 mm |
| SOLLER-BLENDE | |
| AXIALE DIVERGENZ | 0,04 rad |
| X-,Y-,Z-PROBENTISCH | |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH X,Y | 54 mm |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH Z | 1 µm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE X,Y | 10 µm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE Z | 1 µm |
| WIEDERHOLPRÄZISION X,Y | - |
| WIEDERHOLPRÄZISION Z | ±1 µm |
| SEKUNDÄRSTRAHLENGANG | |
| VERTIKALER SOLLERKOLLIMAOR | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | 0,18 ° |
| BREITE | 23 mm |
| HÖHE | 20 mm |
| SZINTILLATIONSDETEKTOR | |
| MATERIAL | Tl:NaI |
| EFFIZIENZ | 93 % |
| FENSTERGRÖSSE | 30 mm |

Ein Foto der Messanordnung ist in [Abbildung 5.1](#) zu sehen.

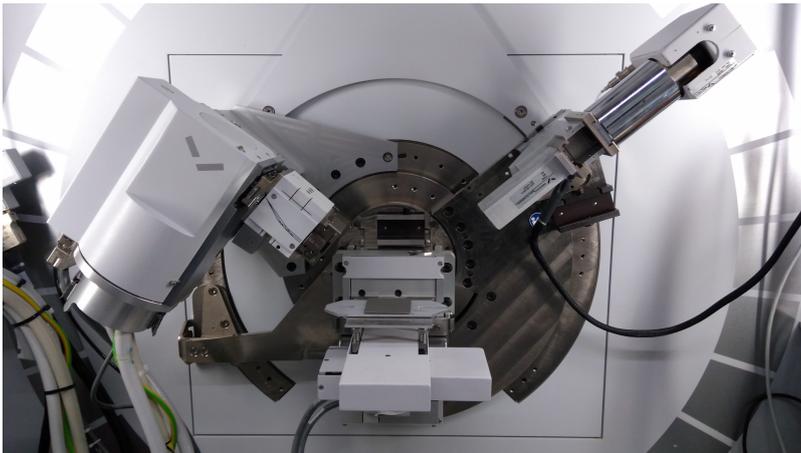


Abbildung 5.1: Foto der Messanordnung zur Optimierung der Auflösung für die PB-Optik.

Für die Messungen wurden die in [Tabelle 5.2](#) angeführten Parameter verwendet.

Tabelle 5.2: Messparameter zur Optimierung der Auflösung der PB-Optik.

| MESSPARAMETER | |
|----------------|----------------------|
| SPANNUNG/STROM | 45/40 kV/mA |
| WINKELBEREICH | 20 - 120 °2 Θ |
| SCHRITTWEITE | 0,02 °2 Θ |
| ZÄHLZEIT | 1,5 s |

5.1.1 Quantifizierung des Höhenfehlers

Um die Auswirkungen eines Höhenfehlers aufgrund der konvexen Krümmung der untersuchten Probensysteme quantifizieren zu können, wurden zwei verschiedene Optiken miteinander verglichen. Konkret handelt es sich um eine BBHD-Optik und eine PB-Optik. Die jeweils verwendeten Messanordnungen sind in [Tabelle 5.3](#) und [Tabelle 5.4](#) aufgelistet.

Tabelle 5.3: Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers in Abhängigkeit der Probenhöhe bei Verwendung einer BBHD-Optik.

| PRIMÄRSTRAHLENGANG | |
|-------------------------|----|
| KERAMISCHE RÖNTGENRÖHRE | |
| TARGETMATERIAL | Cu |

| | |
|--------------------------------|--|
| WELLENLÄNGE | $\alpha_1 = 1,540\,598 \text{ \AA}$ $\alpha_2 = 1,544\,426 \text{ \AA}$ |
| RÖHRENFOKUS | Linienfokus |
| GONIOMETER | |
| RADIUS | 240 mm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE | 0,0001 ° |
| BBHD-OPTIK | |
| TYP | Flacher Göbel-Spiegel |
| ENERGIEAUFLÖSUNG | ~450 eV |
| DIVERGENZSPALT | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | $\frac{1}{2}^\circ$ |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 87 mm |
| MASKE | |
| BREITE | 4 mm |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 96 mm |
| SOLLER-BLENDE | |
| AXIALE DIVERGENZ | 0,04 rad |
| X-,Y-,Z-PROBENTISCH | |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH X,Y | 54 mm |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH Z | 1 μm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE X,Y | 10 μm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE Z | 1 μm |
| WIEDERHOLPRÄZISION X,Y | - |
| WIEDERHOLPRÄZISION Z | $\pm 1 \mu\text{m}$ |
| SEKUNDÄRSTRAHLENGANG | |
| STREUBLENDE | |
| BREITE | 7,5 mm |
| SOLLER-BLENDE | |
| AXIALE DIVERGENZ | 0,04 rad |

PIXCEL 1D-DETEKTOR

| | |
|--------------------------|-----------------------|
| AKTIVE LÄNGE | $3,347 \cdot 2\theta$ |
| PIXEL PITCH | 0,055 mm |
| ANZAHL AKTIVER KANÄLE | 255 |

Ein Foto der Messanordnung ist in [Abbildung 5.2](#) zu sehen.

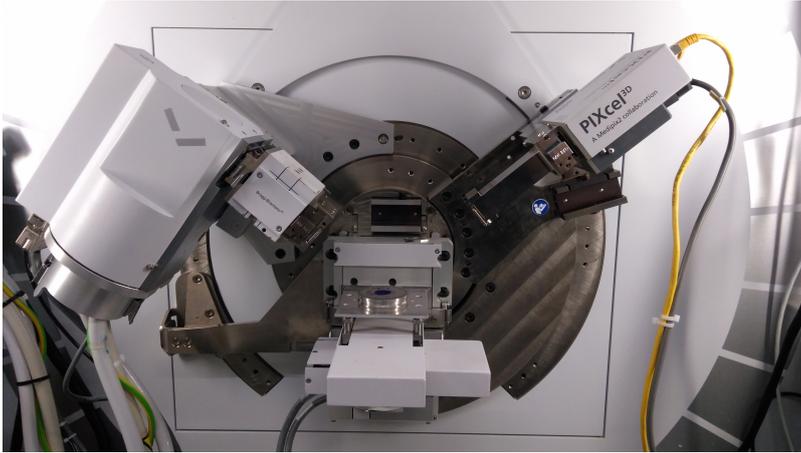


Abbildung 5.2: Foto der Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers mittels BBHD-Optik.

Tabelle 5.4: Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers in Abhängigkeit der Probenhöhe bei Verwendung einer PB-Optik.

| | |
|--------------------------|--|
| PRIMÄRSTRAHLENGANG | |
| KERAMISCHE RÖNTGENRÖHRE | |
| TARGETMATERIAL | Cu |
| WELLENLÄNGE | $\alpha_1 = 1,540\,598 \text{ \AA}$ $\alpha_2 = 1,544\,426 \text{ \AA}$ |
| RÖHRENFOKUS | Linienfokus |
| GONIOMETER | |
| RADIUS | 240 mm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE | $0,0001^\circ$ |
| PB-OPTIK | |
| MATERIAL | W/Si |

| TYP | Parabolischer Göbel-Spiegel |
|--------------------------------|-----------------------------|
| DIVERGENZSPALT | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | $\frac{1}{2}^\circ$ |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 87 mm |
| MASKE | |
| BREITE | 4 mm |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 96 mm |
| SOLLER-BLENDE | |
| AXIALE DIVERGENZ | 0,04 rad |
| X-,Y-,Z-PROBENTISCH | |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH X,Y | 54 mm |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH Z | 1 μm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE X,Y | 10 μm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE Z | 1 μm |
| WIEDERHOLPRÄZISION X,Y | - |
| WIEDERHOLPRÄZISION Z | $\pm 1 \mu\text{m}$ |
| SEKUNDÄRSTRAHLENGANG | |
| VERTIKALER SOLLERKOLLIMATOR | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | 0,18 $^\circ$ |
| BREITE | 23 mm |
| HÖHE | 20 mm |
| SZINTILLATIONSDETEKTOR | |
| MATERIAL | Tl:NaI |
| EFFIZIENZ | 93 % |
| FENSTERGRÖSSE | 30 mm |

Ein Foto der Messanordnung ist in [Abbildung 5.3](#) zu sehen.



Abbildung 5.3: Foto der Messanordnung zur Quantifizierung des Höhenfehlers mittels PB-Optik.

Sowohl für die Messungen mittels BBHD-, als auch mittels PB-Optik wurden die in Tabelle 5.5 aufgelisteten Messparameter verwendet.

Tabelle 5.5: Messparameter zur Quantifizierung des Höhenfehlers mittels BBHD- und PB-Optik.

| MESSPARAMETER | |
|----------------|----------------------|
| SPANNUNG/STROM | 45/40 kV/mA |
| WINKELBEREICH | 20 - 120 °2 Θ |
| SCHRITTWEITE | 0,04 °2 Θ |
| ZÄHLZEIT | 2 s |

RÖNTGENOGRAPHISCHE EIGENSPANNUNGSANALYSE

Alle Messungen der [RSA](#) wurden mit einem EMPYREAN Diffraktometer der Firma PANalytical bzw. mit einem D8 Discover Diffraktometer der Firma Bruker durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden als .xrdml bzw. .Diffract-Plus Dateiformat gespeichert, welches mit der HighscorePlus Software von PANalytical bzw. der General Area Detector Diffraction System Software ([GADDS](#)) von Bruker geöffnet und bearbeitet werden kann.

6.1 TEXTURMESSUNGEN

Um Informationen über die Texturierung der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a zu erhalten, wurden 2D-Aufnahmen deren Beugungsringe mittels des [GADDS](#) von Bruker angefertigt. Damit diese Informationen auch aussagekräftig für die [RSA](#) sind, wurden die Messungen bei drei unterschiedlichen Polarwinkeln $\Psi = 0^\circ$, 30° und 50° durchgeführt. Ein Foto der Messanordnung ist in [Abbildung 6.1](#) zu sehen.



Abbildung 6.1: Foto der Messanordnung zur Bestimmung der Texturierung der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

Die verwendeten Messparameter sind [Tabelle 6.1](#) zu entnehmen.

Tabelle 6.1: Messparameter zur Bestimmung der Texturierung der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

| MESSPARAMETER | |
|----------------|---------------------|
| SPANNUNG/STROM | 50/0,6 kV/mA |
| WINKELBEREICH | 30 - 70 °2 θ |
| POLARWINKEL | 0/30/50 ° |
| ZÄHLZEIT | 50 s |
| PIXELBEREICH | 2048 x 2048 |

6.2 PHASENANALYSE

Um geeignete Reflexe für die RSA auswählen zu können, wurde eine Phasenanalyse der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a durchgeführt. Die Identifikation der einzelnen Reflexe erfolgte mittels PDF4+ Datenbank und den ICDD¹ Karten 00-004-0850 (Ni, Fm $\bar{3}$ m), 00-027-0997 (ZrO₂, Fm $\bar{3}$ m) und 04-011-8816 (ZrO₂, P42/nmc). Bedingt durch die Geometrie des Diffraktometers konnte maximal bis 150 °2 θ gemessen werden. Die verwendete Messanordnung ist [Tabelle 6.2](#) zu entnehmen.

Tabelle 6.2: Messanordnung zur Identifikation der vorhandenen Phasen in den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

| PRIMÄRSTRAHLENGANG | |
|-------------------------|--|
| KERAMISCHE RÖNTGENRÖHRE | |
| TARGETMATERIAL | Cu |
| WELLENLÄNGE | $\alpha_1 = 1,540\,598 \text{ \AA}$ $\alpha_2 = 1,544\,426 \text{ \AA}$ |
| RÖHRENFOKUS | Linienfokus |
| GONIOMETER | |
| RADIUS | 240 mm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE | 0,0001 ° |
| PB-OPTIK | |
| MATERIAL | W/Si |

¹ «International Center for Diffraction Data»

| TYP | Parabolischer Göbel-Spiegel |
|--------------------------------|-----------------------------|
| DIVERGENZSPALT | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | $\frac{1}{2}^\circ$ |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 87 mm |
| MASKE | |
| BREITE | 10 mm |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 96 mm |
| SOLLER-BLENDE | |
| AXIALE DIVERGENZ | 0,04 rad |
| X-,Y-,Z-PROBENTISCH | |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH X,Y | 54 mm |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH Z | 1 μm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE X,y | 10 μm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE Z | 1 μm |
| WIEDERHOLPRÄZISION X,y | - |
| WIEDERHOLPRÄZISION Z | $\pm 1 \mu\text{m}$ |
| SEKUNDÄRSTRAHLENGANG | |
| VERTIKALER SOLLERKOLLIMATOR | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | $0,18^\circ$ |
| BREITE | 23 mm |
| HÖHE | 20 mm |
| SZINTILLATIONSDETEKTOR | |
| MATERIAL | Tl:NaI |
| EFFIZIENZ | 93 % |
| FENSTERGRÖSSE | 30 mm |

Ein Foto der Messanordnung ist in [Abbildung 6.2](#) zu sehen.

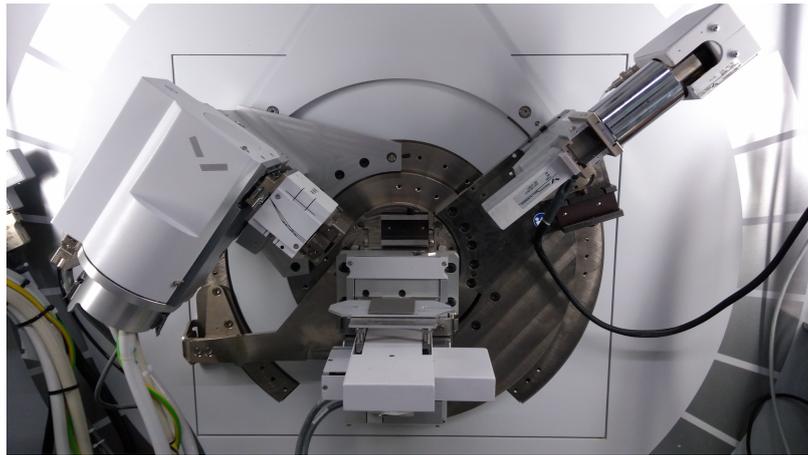


Abbildung 6.2: Foto der Messanordnung zur Identifikation der vorhandenen Phasen in den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

Die verwendeten Messparameter sind in [Tabelle 6.3](#) angeführt.

Tabelle 6.3: Messparameter zur Identifikation der vorhandenen Phasen in den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

| MESSPARAMETER | |
|----------------|----------------------|
| SPANNUNG/STROM | 45/40 kV/mA |
| WINKELBEREICH | 20 - 150 °2 θ |
| SCHRITTWEITE | 0,013 °2 θ |
| ZÄHLZEIT | 1,5 s |

6.3 RÖNTGENOGRAPHISCHE SPANNUNGSBESTIMMUNG AM PROBENSYSTEM

Zur Eliminierung des kontinuierlichen Höhenfehlers, welcher während einer [RSA](#) aufgrund der Krümmung der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a entsteht, wurde eine [PB](#)-Optik für die Messungen herangezogen. Die genaue Messanordnung ist [Tabelle 6.4](#) zu entnehmen.

Tabelle 6.4: Messanordnung zur [RSA](#) der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

| PRIMÄRSTRAHLENGANG | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| KERAMISCHE RÖNTGENRÖHRE | |
| TARGETMATERIAL | Cu |
| WELLENLÄNGE | $\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ |

$$\alpha_2 = 1,544\,426 \text{ \AA}$$

| | |
|--|-----------------------------|
| RÖHRENFOKUS | Linienfokus |
| GONIOMETER | |
| RADIUS | 240 mm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE | 0,0001 ° |
| PB-OPTIK | |
| MATERIAL | W/Si |
| TYP | Parabolischer Göbel-Spiegel |
| DIVERGENZSPALT | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | $\frac{1}{2}$ ° |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 87 mm |
| MASKE | |
| BREITE | 10 mm |
| ABSTAND ZUM FOKUS DER RÖHRE | 96 mm |
| SOLLER-BLENDE | |
| AXIALE DIVERGENZ | 0,04 rad |
| φ -, Ψ -, Z-PROBENTISCH | |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH φ | 0 - 360 ° |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH φ | 0 - 90 ° |
| VERSCHIEBUNGSBEREICH Z | 73 mm |
| MINIMALE SCHRITTWEITE φ, Ψ | 0,01 ° |
| MINIMALE SCHRITTWEITE Z | 1 μm |
| WIEDERHOLDPRÄZISION φ, Ψ | - |
| WIEDERHOLDPRÄZISION Z | $\pm 1 \mu\text{m}$ |
| SEKUNDÄRSTRAHLENGANG | |
| PLATTENKOLLIMATOR | |
| ÄQUATORIALE DIVERGENZ | 0,18 ° |
| BREITE | 23 mm |

| | |
|------------------------|--------|
| HÖHE | 20 mm |
| SZINTILLATIONSDETEKTOR | |
| MATERIAL | Tl:NaI |
| EFFIZIENZ | 93 % |
| FENSTERGRÖSSE | 30 mm |

Ein Foto der Messanordnung ist in [Abbildung 6.3](#) zu sehen.

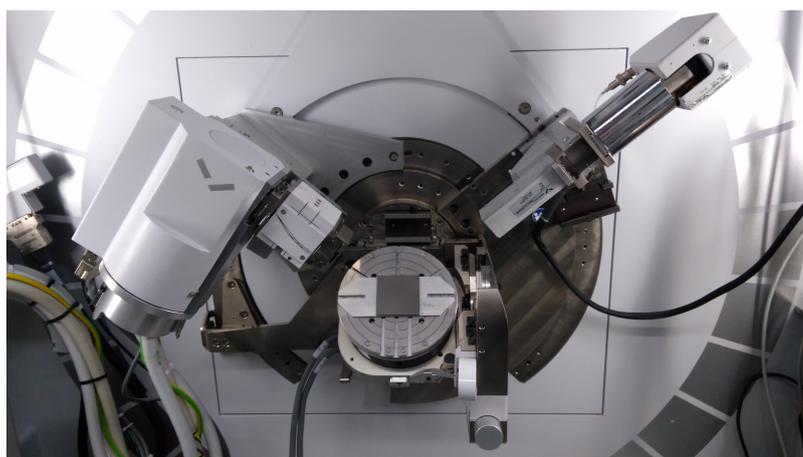


Abbildung 6.3: Foto der Messanordnung zur [RSA](#) der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

Die für die [RSA](#) verwendeten Messparameter wurden empirisch in solcher Art und Weise angepasst, dass für alle zur Auswertung herangezogenen Reflexe das Intensitätsmaximum $\max(I_{\varphi, \psi})$ für alle gemessenen Azimut und Polarwinkel mindestens 1000 absolute Zählimpulse über dem Untergrund der erhaltenen Diffraktogramme liegt. Diese Messparameter sind in [Tabelle 6.5](#) angeführt.

Tabelle 6.5: Messparameter zur [RSA](#) an den Probensystemen MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

| | |
|----------------|--------------------------------------|
| MESSPARAMETER | |
| SPANNUNG/STROM | 45/40 kV/mA |
| WINKELBEREICH | 55 - 65/71 - 78/99 - 105 °2 Θ |
| SCHRITTWEITE | 0,05 °2 Θ |
| ZÄHLZEIT | 8 s |

Teil IV

ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

OPTIMIERUNG DER DIFFRAKTOMETEROPTIKEN

7.1 OPTIMIERUNG DER AUFLÖSUNG DER PARALLELSTRAHLOPTIK

Die Absolutwerte der Spannungskomponenten einer RSA hängen hauptsächlich von der präzisen Bestimmung der Reflexposition Θ ab. Die Güte dieser Bestimmung wird im Wesentlichen von zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen von der Halbwertsbreite („full width at half maximum“ FWHM) der Reflexe im Diffraktogramm - man spricht auch von der Auflösung eines Diffraktogramms - und zum anderen von der Anpassung der gemessenen Intensitäten mittels einer Profilkurve über die SOLS-Methode. Die Güte dieser Anpassung wird maßgeblich durch das S/N-Verhältnis bestimmt, welches durch die Diffraktometeroptiken und die Messzeit beeinflusst werden kann. Als Faustregel gilt, dass eine bessere Auflösung stets auf Kosten der Intensität erreicht wird und umgekehrt. Ein erhöhtes S/N-Verhältnis beeinflusst die Zählstatistik der registrierten Intensitäten am Detektor in solcher Weise, dass sich die Messzeit zum Quadrat jenes Faktors ändert, mit dem sich das S/N-Verhältnis erhöht. Die FWHM der Reflexe in einem Diffraktogramm setzt sich nach Gleichung 7.1 aus der Faltung von zwei Anteilen zusammen. Nämlich jenem der untersuchten Probe selbst, der Probenanteil $\text{FWHM}_{\text{Probe}}$ und jenem der optischen Komponenten, die im Diffraktometer verbaut sind, der Instrumentenanteil $\text{FWHM}_{\text{Instrument}}$.

$$\text{FWHM} = \text{FWHM}_{\text{Probe}} * \text{FWHM}_{\text{Instrument}} \quad (7.1)$$

$\text{FWHM}_{\text{Probe}}$ Anteil der FWHM der Probe [°]

$\text{FWHM}_{\text{Instrument}}$ Anteil der FWHM der Diffraktometeroptik [°]

Der Instrumentenanteil $\text{FWHM}_{\text{Instrument}}$ lässt sich allerdings durch die Messung eines LaB_6 -NIST¹-Standards (SRM² 660b) bestimmen, der praktisch keinen Probenanteil $\text{FWHM}_{\text{Probe}}$ ³ aufweist. Die FWHM der erhaltenen Reflexe im Diffraktogramm entspricht also rein dem Instrumentenanteil $\text{FWHM}_{\text{Instrument}}$. Daher wurden drei Diffraktogramme eines solchen LaB_6 -Standards mit der in Abschnitt 5.1 angeführten

¹ «National Institute of Standards & Technology», Gaithersburg M.D., 20899-1070.

² «Standard reference material»

³ «Der Probenanteil der FWHM wird hauptsächlich durch die Kristallinität und die Kristallitgröße einer Probe bestimmt. LaB_6 ist nahezu perfekt kristallin und bildet große Kristallite aus, wodurch sehr schmale Reflexe im Diffraktogramm resultieren.

Messanordnung durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind [Abbildung 7.1](#) zu entnehmen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf eine Indizierung der Reflexe verzichtet und eine Nullpunktverschiebung der Intensitäten vorgenommen.

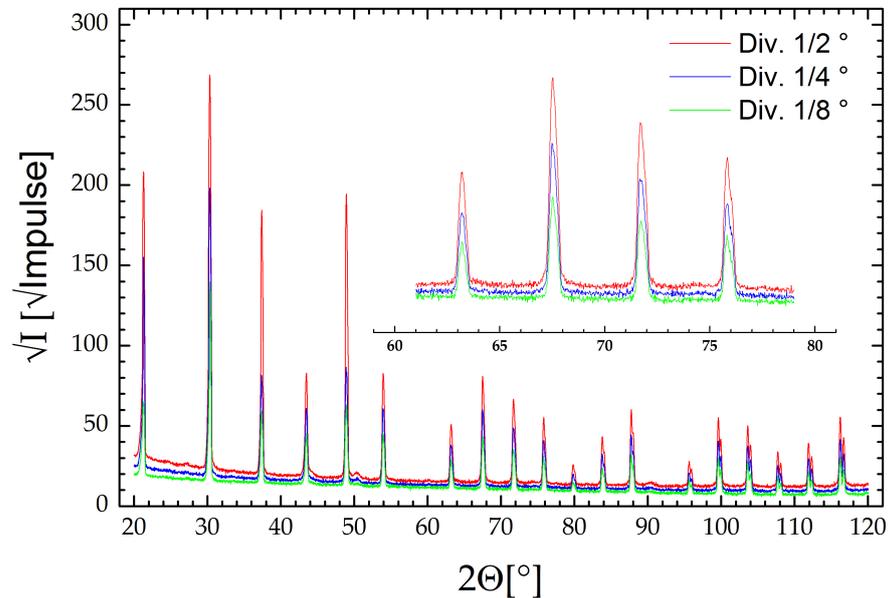


Abbildung 7.1: Aufgenommene Diffraktogramme des LaB_6 -Standards bei Verwendung unterschiedlicher Divergenzspalte.

Erwartungsgemäß tritt eine Abnahme der Intensität mit sinkendem Öffnungswinkel in den Diffraktogrammen auf. Bei Betrachtung der einzelnen Reflexe wird ersichtlich, dass keine Verbesserung der Auflösung in Abhängigkeit unterschiedlicher Öffnungswinkel γ der Divergenzspalte erzielt werden kann. Dies ist besonders gut an dem vergrößerten Reflexbereich von $60 - 80^\circ 2\Theta$ erkennbar. Die Abnahme der Intensität beträgt $\sim 45\%$ von $\frac{1}{2}^\circ$ auf $\frac{1}{4}^\circ$ und $\sim 25\%$ von $\frac{1}{4}^\circ$ auf $\frac{1}{8}^\circ$ Öffnungswinkel. Um ein möglichst gutes S/N -Verhältnis für die Anpassung der Reflexe mittels der [SOLS](#)-Methode zu erhalten, eignet sich für die [RSA](#) demnach der Divergenzspalt mit $\frac{1}{2}^\circ$ Öffnungswinkel γ am besten, da er die höchsten Intensitäten liefert. Trotzdem wurden zusätzliche Diffraktogramme der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a aufgenommen, um sicherzustellen, dass auch hier keine Verbesserung der Auflösung erreicht werden kann. Die erhaltenen Diffraktogramme für das System MSC-107b sind in [Abbildung 7.2](#) angeführt. Wie im Falle des LaB_6 -Standards wurde zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf eine Indizierung der Reflexe verzichtet und eine Nullpunktverschiebung der Intensitäten vorgenommen.

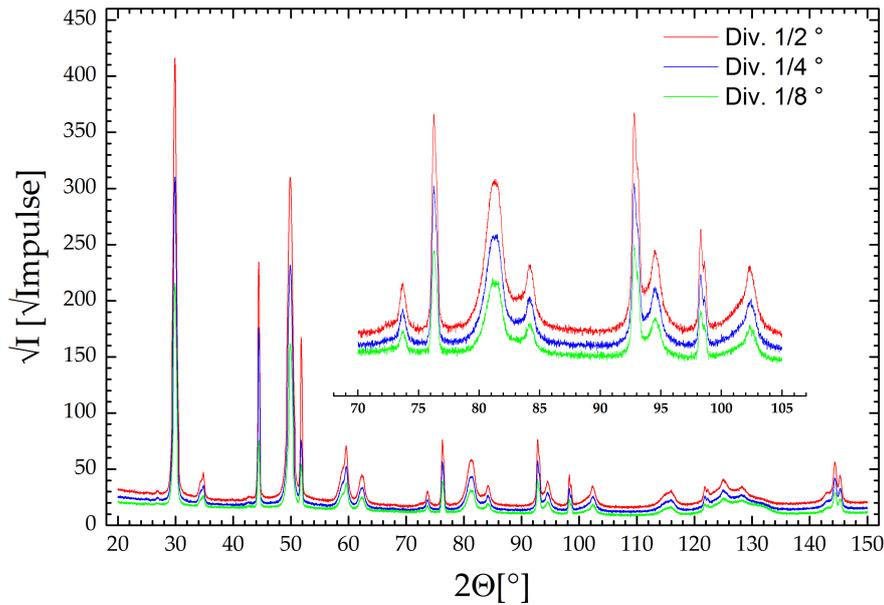


Abbildung 7.2: Aufgenommene Diffraktogramme des Probensystems MSC-107b bei Verwendung unterschiedlicher Divergenzspalte.

Auch im Falle der *MSC* kann keine Verbesserung der Auflösung in Abhängigkeit des Öffnungswinkels γ festgestellt werden. Dies geht besonders aus dem vergrößerten Winkelbereich von 70 - 105 $^{\circ}2\Theta$ hervor. Auch die Abnahme der Intensität der Reflexe verhält sich gleichartig wie bei LaB_6 . Dies gilt ebenso für die Probensysteme MSC-106b und MSC-108a. Nachdem die Auflösung durch die Wahl der optischen Komponenten einer *PB*-Optik nicht verbessert werden kann, wird für die *RSA* ein Divergenzspalt mit einem Öffnungswinkel γ von $\frac{1}{2}^{\circ}$ ausgewählt. Dadurch können höhere Intensitäten und somit ein besseres *S/N*-Verhältnis erzielt werden. Bei gleichbleibender Messzeit können somit die Positionen der Reflexe wesentlich präziser bestimmt werden.

7.1.1 Quantifizierung des Höhenfehlers

Um die Auswirkung eines kontinuierlichen Höhenfehlers aufgrund einer konvexen Krümmung der *MSCs* für die *RSA* abschätzen zu können, wurde die Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d_{m^s}^{\text{hkl}}$ eines LaB_6 -NIST⁴-Standards (SRM⁵ 660b) in Abhängigkeit zweier unterschiedlicher Diffraktometeroptiken quantifiziert. Verglichen wurden die *BBHD*-Optik und die *PB*-Optik aus [Unterabschnitt 5.1.1](#). Insgesamt wurden mit jeder der beiden Optiken fünfzehn Diffraktogramme des LaB_6 -Standards innerhalb eines Winkelbereichs von 20 - 120 $^{\circ}2\Theta$ bei einem Höhenverschiebungsbereich von $z = \pm 2$ mm aufgenommen.

4 «National Institute of Standards & Technology», Gaithersburg M.D., 20899-1070.

5 «Standard reference material»

Die exakten Schrittweiten dieser Höhenverschiebung und verwendeten Messparameter sind [Tabelle 7.1](#) zu entnehmen.

Tabelle 7.1: Höhenverschiebungsbereich zur Quantifizierung des Höhenfehlers.

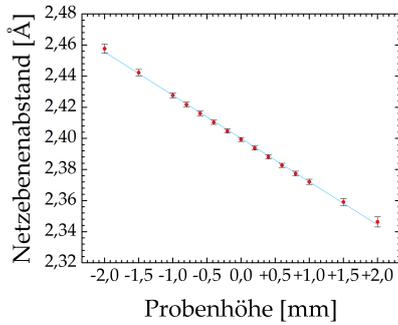
| HÖHENVERSCHIEBUNGSBEREICH | |
|---------------------------|--|
| MESSBEREICH | $-2 \leq z \leq +2$ mm |
| SCHRITTWEITE | VERSCHIEBUNGSBEREICH |
| $\pm 0,2$ mm | $-1 \leq z \leq +1$ mm |
| $\pm 0,5$ mm | $-2 \leq z \leq -1$ & $+1 \leq z \leq +2$ mm |

Von jedem dieser Diffraktogramme wurden jeweils vier Reflexe aus unterschiedlichen Winkelbereichen ausgewählt und deren gemessene Intensitäten über die [SOLS](#)-Methode angepasst. Die verwendeten Datensätze, Profildfunktionen sowie die genauen Anpassungsparameter sind in [Tabelle 7.2](#) aufgelistet.

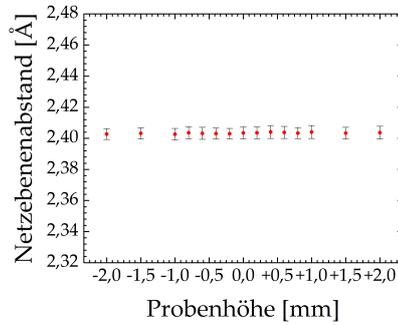
Tabelle 7.2: Anpassungsparameter zur Quantifizierung des Höhenfehlers.

| DATENSATZ | | |
|----------------------|-------------|-------------------|
| WINKELBEREICH | (HKL) | $[\circ 2\Theta]$ |
| 35 - 40 | (111) | 37,442 |
| 69 - 74 | (310) | 71,746 |
| 97 - 102 | (410) | 99,643 |
| 114 - 119 | (421) | 116,245 |
| PROFILFUNKTION | Pearson VII | |
| ASYMMETRIETYP | Beidseitig | |
| UNTERGRUNDBESTIMMUNG | Iterativ | |
| BIEGEFAKTOR | 1-2 | |
| GRANULARITÄT | 20-30 | |
| ANPASSUNGSPARAMETER | | |
| Flacher Untergrund | | |
| Reflexposition | | |
| Integrale Intensität | | |

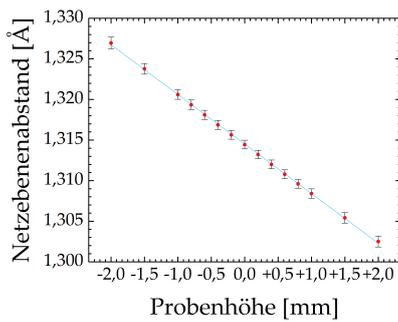
Aus dieser Anpassung wurden die Reflexpositionen in den Diffraktogrammen errechnet und über [Gleichung 4.5](#) die zugehörigen Netzebenenabstände $d_{\text{m}}^{\text{hkl}}$ ermittelt. Diese Netzebenenabstände der vier betrachteten Reflexe wurden in Abhängigkeit der Probenhöhe z aufgetragen, um ihre Änderung zu quantifizieren. Die erhaltenen Diagramme sind in [Abbildung 7.3](#) angeführt.



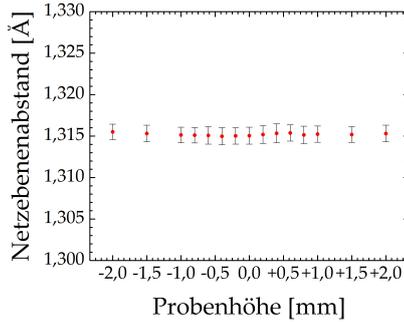
(a) BBHD: Reflex (111); $37,442^\circ 2\Theta$
 $y = -0,02780x + 2,39994$
 $R^2 = 0,99903$



(b) PB: Reflex (111); $37,442^\circ 2\Theta$
 zufällige Streuung



(c) BBHD: Reflex (310); $71,746^\circ 2\Theta$
 $y = -0,00611x + 1,31452$
 $R^2 = 0,99976$



(d) PB: Reflex (310); $71,746^\circ 2\Theta$
 zufällige Streuung

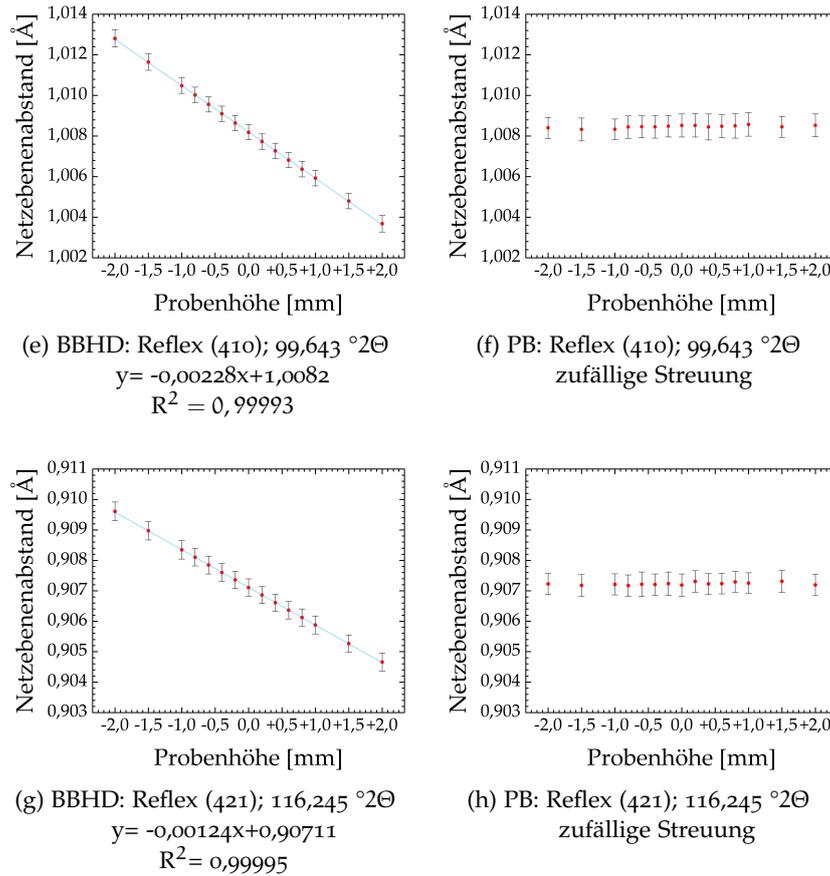


Abbildung 7.3: Quantifizierung des Höhenfehlers für die BBHD- und PB-Optik.

Die Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d_{m^s}^{hkl}$ in Abhängigkeit der Probenhöhe z unterscheidet sich je nach verwendeter Diffraktometeroptik um mehrere Größenordnungen. Tabelle 7.3 gibt eine Übersicht der Größenordnungen dieser Änderungen $\Delta d_{m^s}^{hkl}$ sowie der Vertrauensbereiche der entsprechenden absoluten Netzebenenabstände $\Delta \bar{d}_{m^s}^{hkl}$ wieder.

Tabelle 7.3: Größenordnungen der gemessenen Änderung von Netzebenenabständen und zugehörige Vertrauensbereiche der absoluten Netzebenenabstände für die BBHD- und PB-Optik gemessen an LaB_6 .

| BBHD-OPTIK | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|---|
| WINKELBEREICH $35 - 40^\circ 2\Theta$ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{m^s}^{hkl} [\text{Å}]$ | $\Delta \bar{d}_{m^s}^{hkl} [\text{Å}]$ |
| $\text{LaB}_6 (111)$ | $x \cdot 10^{-3} - x \cdot 10^{-2}$ | $x \cdot 10^{-3}$ |
| WINKELBEREICH $69 - 74^\circ 2\Theta$ | | |

| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ |
|----------------------------|---|---|
| LaB ₆ (310) | $x \cdot 10^{-3}$ | $x \cdot 10^{-4}$ |
| WINKELBEREICH 97 - 102 °2Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ |
| LaB ₆ (410) | $x \cdot 10^{-4} - x \cdot 10^{-3}$ | $x \cdot 10^{-4}$ |
| WINKELBEREICH 14 - 119 °2Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ |
| LaB ₆ (421) | $x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-4}$ |
| PB-OPTIK | | |
| WINKELBEREICH 35 - 40 °2Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ |
| LaB ₆ (111) | $x \cdot 10^{-6} - x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-3}$ |
| WINKELBEREICH 69 - 74 °2Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ |
| LaB ₆ (310) | $x \cdot 10^{-6} - x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-4}$ |
| WINKELBEREICH 97 - 102 °2Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ |
| LaB ₆ (410) | $x \cdot 10^{-6} - x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-4}$ |
| WINKELBEREICH 14 - 119 °2Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}} [\text{\AA}]$ |
| LaB ₆ (421) | $x \cdot 10^{-6} - x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-4}$ |

Aus [Tabelle 7.3](#) und [Abbildung 7.3](#) lassen sich mehrere Sachverhalte ableiten. Im Falle der BBHD-Optik liegt die Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}}$ in Abhängigkeit der Probenhöhe z in einem Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} Å, wobei eine direkte Proportionalität zur Probehöhe z und eine indirekte Proportionalität zum Beugungswinkel Θ gemäß [Gleichung 4.4](#) besteht. Diese Proportionalitäten resultieren aus der Verletzung der Fokussierungsbedingung für die Bragg-Brentano-Diffraktometer Geometrie. Ebenso gibt es eine direkte Proportionalität zur Probenhöhe z und eine indirekte Proportionalität zum Beugungswinkel Θ für den Vertrauensbereich $\Delta \bar{d}_{\bar{m}s}^{\text{hkl}}$ der Netzebenenabstände, welche hingegen aus der Fehlerrechnung resultiert und stark durch den Beugungswinkel beeinflusst wird. Zudem zeigt die BBHD-Optik eine lineare Abhängigkeit der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}}$ von der Probenhöhe z nach [Gleichung 4.4](#). Im Falle

der Parallelstrahl-Optik bewegt sich die Änderung der Netzebenenabstände $d_{m^s}^{hkl}$ in Abhängigkeit der Probenhöhe z in einem Bereich von 10^{-6} bis 10^{-4} , wobei keine Proportionalität zur Probenhöhe z mehr besteht, wohl aber eine indirekte Proportionalität zum Beugungswinkel Θ . Bei Verwendung einer PB-Optik liegt kein linearer Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand $d_{m^s}^{hkl}$ und Probenhöhe z mehr vor, sondern ausschließlich eine statistische Streuung, die sich aus dem zufälligen Fehler während der Messung ergibt. Diese Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d_{m^s}^{hkl}$ wird nach [Abbildung 7.4](#) mit zunehmendem Beugungswinkel Θ geringer, sodass ebenso wie bei der BBHD-Optik bevorzugt Reflexe bei hohem 2Θ für die RSA zu wählen sind. Der Vertrauensbereich $\Delta d_{m^s}^{hkl}$ liegt für alle Beugungswinkel und Höhenverschiebungen der Probe in derselben Größenordnung wie im Falle der BBHD-Optik. Er zeigt allerdings keine Abhängigkeit von der Probenhöhe z mehr, wohl aber eine indirekte Proportionalität zum Beugungswinkel Θ . Für den Fall sehr geringer Höhenverschiebungen $z = \pm 0,2 \mu\text{m}$ und niedriger Beugungswinkel Θ resultieren Fehler, die ungefähr um einen Faktor 2 größer sind als bei der BBHD-Optik. Mit zunehmendem Beugungswinkel nähert sich der Vertrauensbereich $\Delta d_{m^s}^{hkl}$ der Netzebenenabstände jenem der BBHD-Optik an, ist allerdings immer noch um ca. Faktor 1,5 größer. Bei größeren Höhenverschiebungen sind Vertrauensbereiche von BBHD- und PB-Optik nahezu gleich.

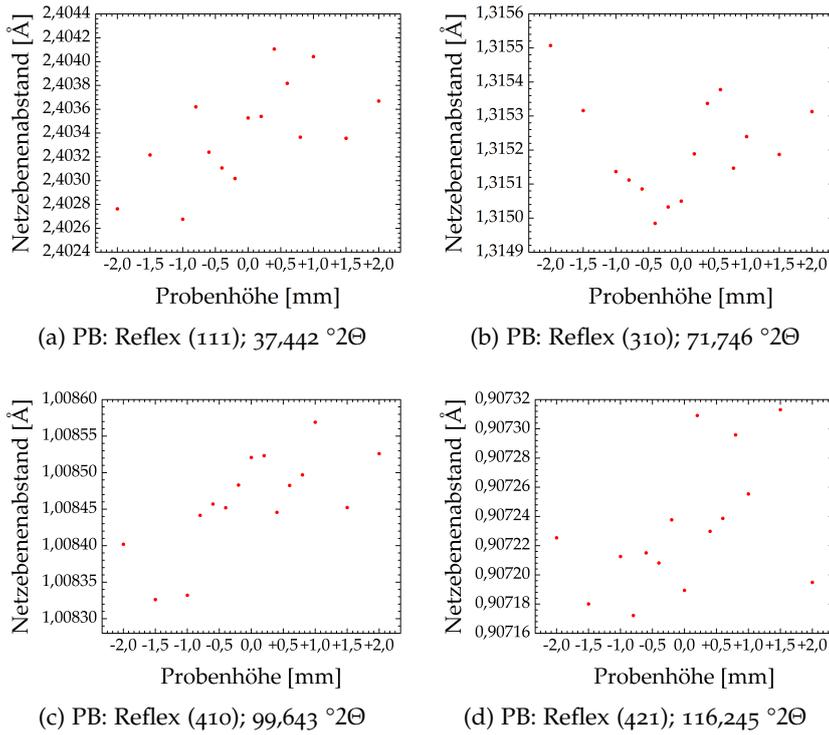


Abbildung 7.4: Statistisch zufällige Streuung der Absolutwerte von Netzebenenabständen $d_{m^s}^{\text{hkl}}$ in Abhängigkeit der Probenhöhe z bei Verwendung einer PB-Optik

Stehen also Probensysteme mit sehr geringer Krümmung und nur Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln für die RSA zur Verfügung, so könnte man meinen, dass eine BBHD-Optik die geeignetere Wahl wäre. Dabei darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass eine zunehmende Ψ -Kippung der Probe den Höhenfehler gemäß Gleichung 4.4 maßgeblich beeinflusst. Die Fokussierungsbedingung ist in diesem Fall so stark verletzt, dass im Vergleich zur PB-Optik sehr stark verbreiterte Reflexe entstehen, deren Positionsbestimmung mittels der SOLS-Methode extrem unpräzise wird.

Es konnte somit empirisch gezeigt werden, dass eine PB-Optik wesentlich weniger anfälliger auf einen kontinuierlichen Höhenfehler ist, der durch eine konvexe Krümmung der Probensysteme entsteht, als eine BBHD-Optik. Hinsichtlich der Reflexpositionsbestimmung ergeben sich allerdings Nachteile gegenüber Letzterer, wenn der Höhenfehler nur klein ist und Reflexe bei niedrigen Winkeln 2Θ gemessen werden. In diesem Fall lassen sich die Netzebenenabstände $d_{m^s}^{\text{hkl}}$ mittels einer BBHD-Optik wesentlich präziser bestimmen, solange die Ψ -Kippung der Probe gering ist. Für die RSA ist es allerdings meist notwendig über einen weiten Bereich $\sin^2 \Psi$ zu messen um Zusammenhänge zwischen der Dehnungskomponente $\epsilon_{m^s, \varphi=0^\circ, \Psi}^g$ und $\sin^2 \Psi$ ausreichend interpretieren zu können. Die PB-Optik stellt somit im Falle gekrümmter oder sehr rauer Proben die geeignetere Messme-

thode dar, um mechanische Eigenspannungen mittels einer [RSA](#) zu bestimmen.

RÖNTGENOGRAPHISCHE EIGENSPANNUNGSANALYSE

8.1 TEXTURMESSUNGEN

Als Ergebnis der Texturmessung wird eine in [Abbildung 8.1](#), [Abbildung 8.2](#) und [Abbildung 8.3](#) angeführte Intensitätsverteilung der gebeugten Röntgenstrahlung in Form von Beugungsringen erhalten.

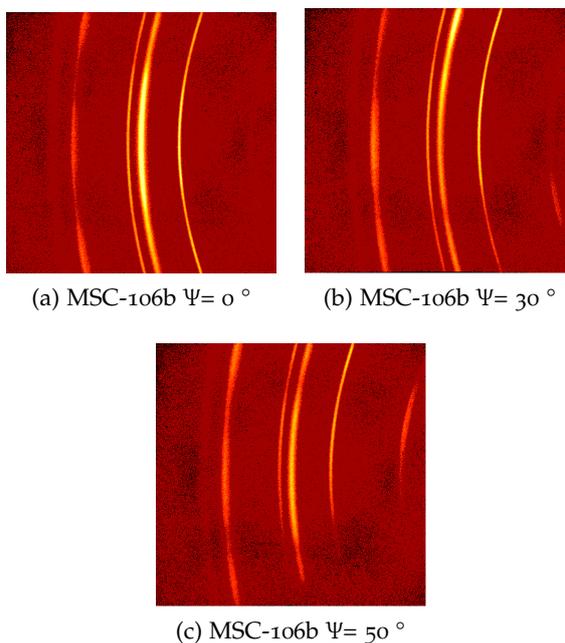


Abbildung 8.1: Intensitätsverteilung der Beugungsringe des Probensystems MSC-106b im Winkelbereich $30\text{-}70^\circ 2\theta$ für die Polarwinkel $\Psi = 0^\circ, 30^\circ$ und 50°

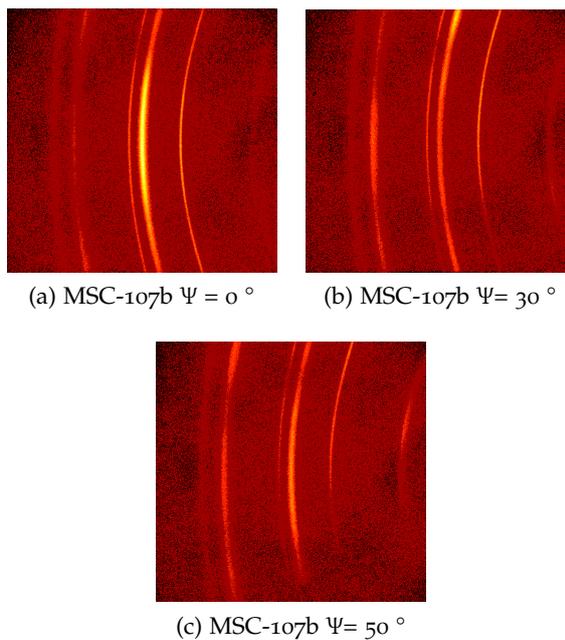


Abbildung 8.2: Intensitätsverteilung der Beugungsringe des Probensystems MSC-107b im Winkelbereich $30\text{-}70^\circ 2\theta$ für die Polarwinkel $\Psi = 0^\circ, 30^\circ$ und 50°

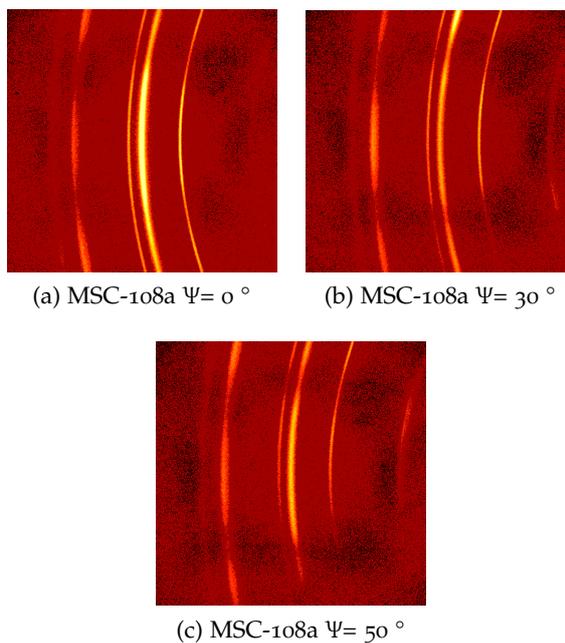


Abbildung 8.3: Intensitätsverteilung der Beugungsringe des Probensystems MSC-108a im Winkelbereich $30\text{-}70^\circ 2\theta$ für die Polarwinkel $\Psi = 0^\circ, 30^\circ$ und 50°

Diese Intensitätsverteilung entspricht den in [Tabelle 8.1](#) von oben nach unten angeführten Reflexen in der Reihenfolge von rechts nach

links. Überlappende Reflexe sind mit derselben Position 2Θ angeführt.

Tabelle 8.1: Untersuchte Reflexe der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a zur Bestimmung einer Texturierung der Kristallite.

| PHASE | REFLEX (HKL) | [$^{\circ}2\Theta$] |
|---|--------------|-----------------------|
| Ni (Fm $\bar{3}m$) | (111) | 44,357 |
| ZrO ₂ (Fm $\bar{3}m$) | (220) | 49,828 |
| ZrO ₂ (P ₄₂ /nmc) | (112) | 49,828 |
| ZrO ₂ (P ₄₂ /nmc) | (200) | 49,828 |
| Ni (Fm $\bar{3}m$) | (200) | 51,729 |
| ZrO ₂ (P ₄₂ /nmc) | (103) | 59,922 |
| ZrO ₂ (P ₄₂ /nmc) | (211) | 58,922 |
| ZrO ₂ (Fm $\bar{3}m$) | (311) | 59,922 |

Abbildung 8.1, Abbildung 8.2 und Abbildung 8.3 lassen für alle drei Probensysteme eine leichte Texturierung der Ni-Kristallite in der Anodenschicht sowie der ZrO₂-Kristallite in der Elektrolytschicht erkennen. Bei $\Psi = 50^{\circ}$ entsteht eine Abschattung der Beugungsringe aufgrund der Probengeometrie. Eine solch schwache Texturierung rechtfertigt normalerweise die Anwendung von Gleichung 4.13 für die RSA.

8.2 PHASENANALYSE

Die erhaltenen Diffraktogramme der Phasenanalyse sind [Abbildung 8.4](#) zu entnehmen.

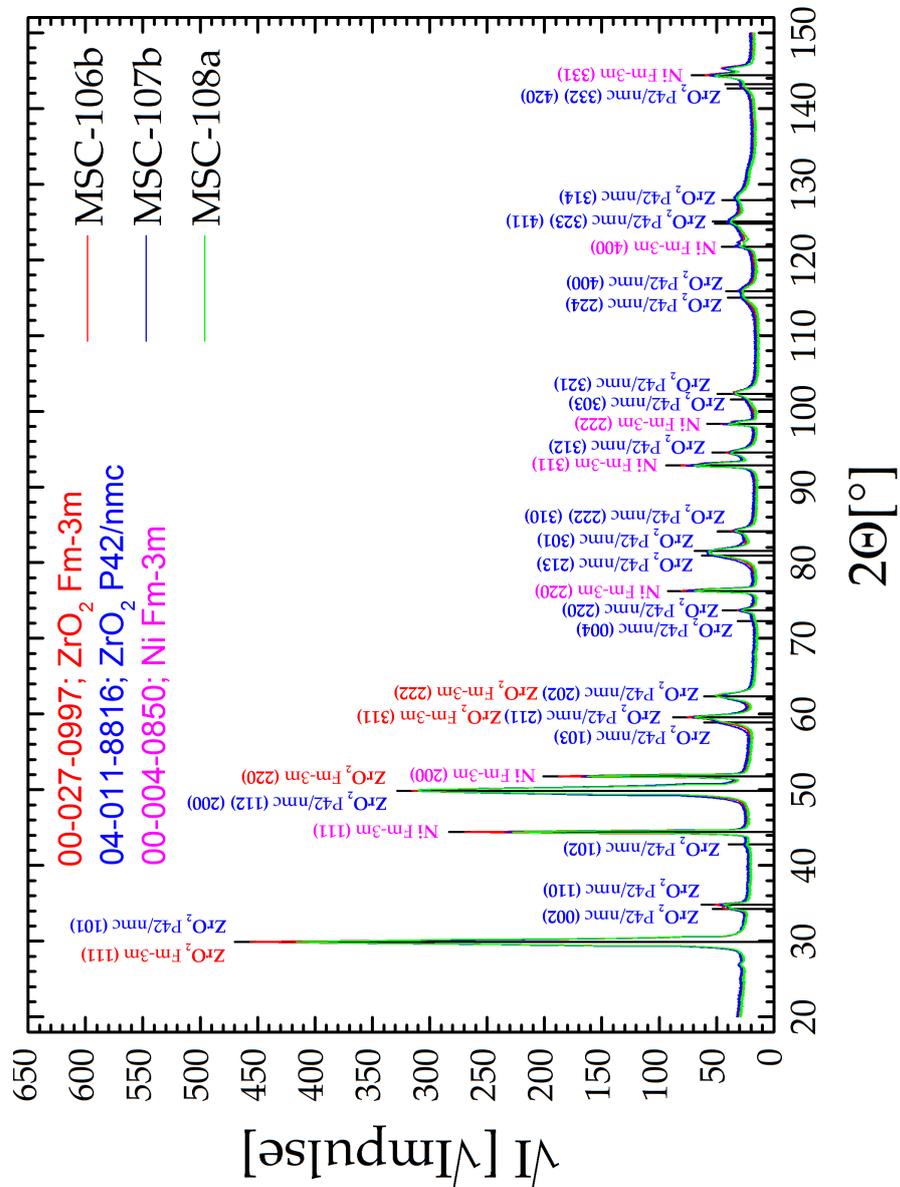


Abbildung 8.4: Indizierte Diffraktogramme der Proben MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a mit allen identifizierten Phasen.

Sie zeigen alle dieselben Reflexe, welche drei verschiedenen Phasen zugeordnet werden können. Es fällt vor allem die tetragonale ZrO_2 -Phase (P42/nmc, 04-011-8816) auf, die gemäß der Dotierung mit 8 Mol% Y_2O_3 eigentlich nicht vorhanden sein dürfte. Diese Phase kann eindeutig anhand des Reflexes (102) bei $\sim 42,77^\circ 2\theta$ identifiziert werden. Bei Standardbedingungen müsste gemäß der Dotierung ei-

gentlich ausschließlich kubisches ZrO_2 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 00-027-0997) in der Elektrolytschicht vorliegen. Dessen Reflexe sind zusätzlich eingetragen und überlappen alle vollständig mit jenen der tetragonalen Phase oder verschwinden aufgrund ihrer schwachen Intensität im Untergrund. Gegenüber dieser kubischen Phase kommt es im Falle der tetragonalen ZrO_2 -Phase zu einer Aufspaltung aller Reflexe ($h,k,l \neq 0$). Zusätzlich sind Reflexe von kubischem Ni (00-004-0850) aus der Anodenschicht vorhanden. D.h. der Röntgenstrahl durchdringt in Abhängigkeit des Beugungswinkels Θ während der Messung die Elektrolytschicht, sodass auch die Ni-Kristallite in der Anodenschicht zur Beugung beitragen.

Die tetragonale ZrO_2 -Phase kann gemäß des Schichtaufbaus der Probensysteme in [Abbildung 2.1](#) weder der Elektrolyt-, noch der Anodenschicht eindeutig zugeordnet werden.

Für die [RSA](#) eignen sich vor allem Reflexe bei hohen Winkeln 2Θ , da deren Verschiebung der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}s}^{\text{hkl}}$ nach [Gleichung 4.6](#) besonders groß ist. Zusätzlich sollte es sich um nicht überlappende, gut isolierte Reflexe mit möglichst hoher Intensität handeln, sodass ihre Position 2Θ über die Anpassung mittels Profilkfunktionen erfolgen kann.

Aufgrund der Verringerung der konvexen Krümmung der [MSCs](#) nach Aufbringung der Elektrolytschicht ist bereits bekannt, dass Druckeigenstressungen innerhalb dieser Schicht vorliegen. Daraus kann geschlossen werden, dass die für die [RSA](#) ausgewählten Reflexe in Abhängigkeit des Kippwinkels Ψ im Diffraktogramm zu höheren Winkeln 2Θ wandern werden. Somit eignen sich vor allem Reflexe, die bei leicht höheren Beugungswinkeln neben sich keinen unmittelbaren Nachbarn haben, am besten.

Aufgrund des Vorhandenseins einer tetragonalen ZrO_2 -Phase und den daraus resultierenden aufgespaltenen und überlappenden Reflexen gestaltet sich die Auswahl solcher Reflexe allerdings schwierig. Unter Berücksichtigung der geschilderten Sachverhalte wurden die in [Tabelle 8.2](#) angegebenen Winkelbereiche und die darin enthaltenen Reflexe hkl als geeignet angesehen und entsprechend eine [RSA](#) durchgeführt.

Tabelle 8.2: Ausgewählte Winkelbereiche für die RSA.

| WINKELBEREICH [°2 Θ] | REFLEX [HKL] |
|---------------------------------|---|
| 55 - 65 | ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311), (222) ZrO ₂ P4 ₂ /nmc (211), (202) |
| 71 - 78 | ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) ZrO ₂ P4 ₂ /nmc (220) Ni Fm $\bar{3}$ m (220) |
| 99 - 105 | ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) ZrO ₂ P4 ₂ /nmc (321) |

Die Auswahl der in [Tabelle 8.2](#) angeführten Reflexe bei niedrigen Winkeln $2\Theta \leq 100^\circ$ bedingt zwar nach [Gleichung 4.6](#) eine kleinere Reflexverschiebung, aber gleichzeitig auch höhere Intensitäten aufgrund der Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren¹. Eine solche geringe Verschiebung der Reflexposition 2Θ könnte somit durch eine bessere Anpassung der gemessenen Intensitäten mittels Profilkfunktionen über die SOLS-Methode kompensiert werden.

Der Ni-Reflex (220) in [Tabelle 8.2](#) wurde deswegen zusätzlich ausgewählt, um auch Informationen über den Eigenspannungszustand in der Anodenschicht zu erhalten.

Bei der RSA mit den angeführten Winkelbereichen in [Tabelle 8.2](#) ist in Anbetracht der vorliegenden Phasen und dem Aufbau der Probensysteme gemäß [Abbildung 2.1](#) prinzipiell zu beachten, dass in allen Winkelbereichen die Reflexe von kubischer und tetragonaler ZrO₂-Phase überlappen. Daraus berechnete mechanischen Eigenspannungen stellen somit einen Mittelwert über die Kristallite dieser beiden Phasen dar, wobei sowohl ZrO₂-Kristallite aus der Elektrolytschicht, als auch der Anodenschicht bei der Messung erfasst werden. Die Mittelung erfolgt also sowohl über die Kristallite zweier verschiedener Phasen, als auch über zwei verschiedene Bauteilbereiche.

8.3 RÖNTGENOGRAPHISCHE SPANNUNGSANALYSE AM PROBENSYSTEM

Vor jeder RSA muss ein Probensystem $\{\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3\} \in \vec{V}^3$ als Koordinatensystem definiert werden, demgegenüber alle berechneten Spannungskomponenten angegeben werden. Unter der Annahme eines isotropen biaxialen Spannungszustands existiert keine Vorzugsrich-

¹ «Atomformfaktoren sind die Fourier-Transformierte der zeitunabhängigen kugelsymmetrischen Elektronendichte freier diskreter Atome und beschreiben das Streuvermögen für Röntgenstrahlung dieser Atome.»

tung bezüglich der Probengeometrie, sodass \vec{s}_1 beliebig in der Ebene der Probenoberfläche orientiert werden kann. Die getroffene Wahl für alle durchgeführten Messungen ist in [Abbildung 8.5](#) vermerkt.

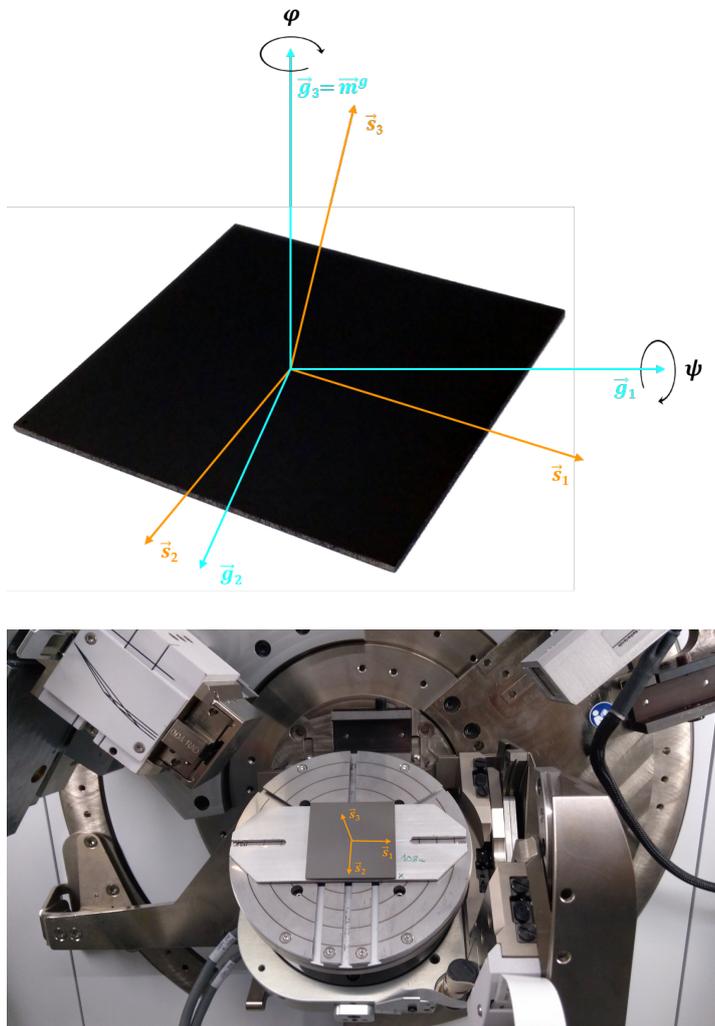


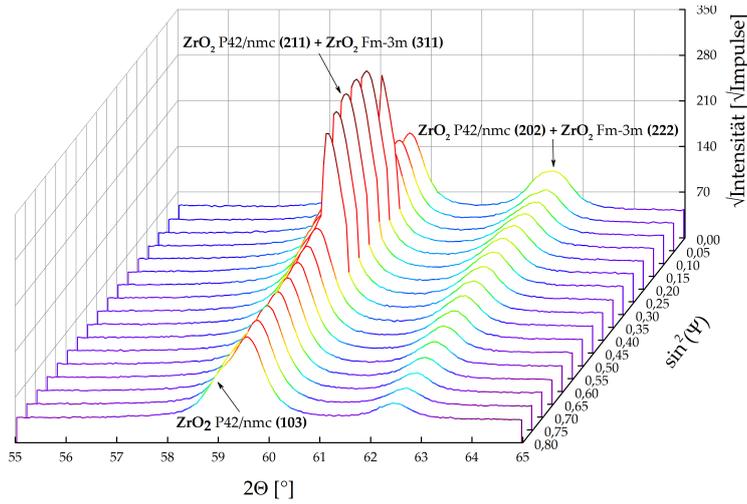
Abbildung 8.5: Gewähltes Probensystem $\{\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3\} \in \vec{V}^3$ für die RSA.

Gemessen wurden für jeden der drei in [Tabelle 8.2](#) angeführten Winkelbereiche jeweils 17 Diffraktogramme bei den beiden konstanten Azimutwinkeln $\varphi = 0^\circ$ bzw. 180° mit äquidistanten Intervallen von $\Delta \sin^2(\Psi) = 0,05$. Die resultierenden Polarwinkel Ψ sind in [Tabelle 8.3](#) vermerkt.

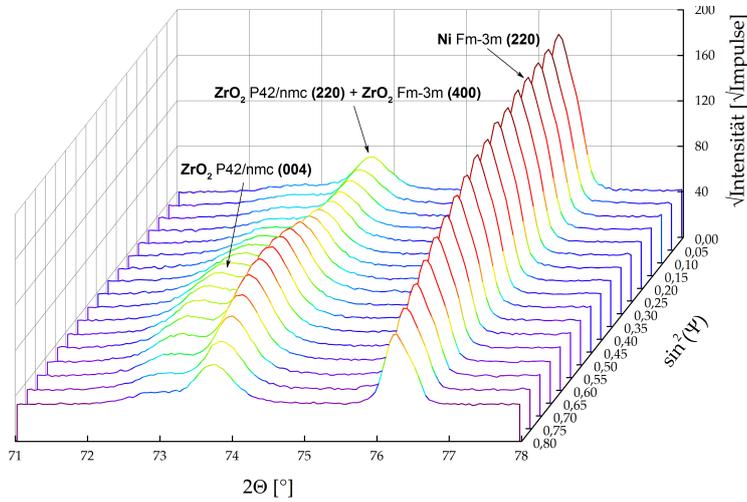
Tabelle 8.3: Gewählte $\sin^2(\Psi)$ Intervalle und resultierende Polarwinkel Ψ für die RSA.

| AZIMUTHWINKEL | |
|--------------------------------|------------|
| $\varphi = 0^\circ, 180^\circ$ | |
| $\sin^2(\Psi)$ [-] | Ψ [°] |
| 0 | 0 |
| 0,05 | 12,92 |
| 0,1 | 18,43 |
| 0,15 | 22,79 |
| 0,2 | 26,57 |
| 0,25 | 30,00 |
| 0,3 | 33,21 |
| 0,35 | 36,27 |
| 0,4 | 39,23 |
| 0,45 | 42,13 |
| 0,5 | 45,00 |
| 0,55 | 47,87 |
| 0,6 | 50,77 |
| 0,65 | 53,73 |
| 0,7 | 56,79 |
| 0,75 | 60,00 |
| 0,8 | 63,43 |

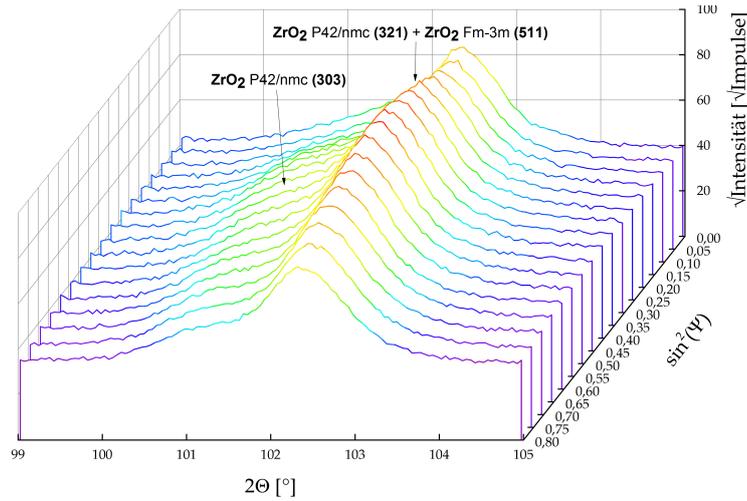
Die gemessenen Diffraktogramme aus der RSA für die Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a sind in [Abbildung 8.4](#) dargestellt.



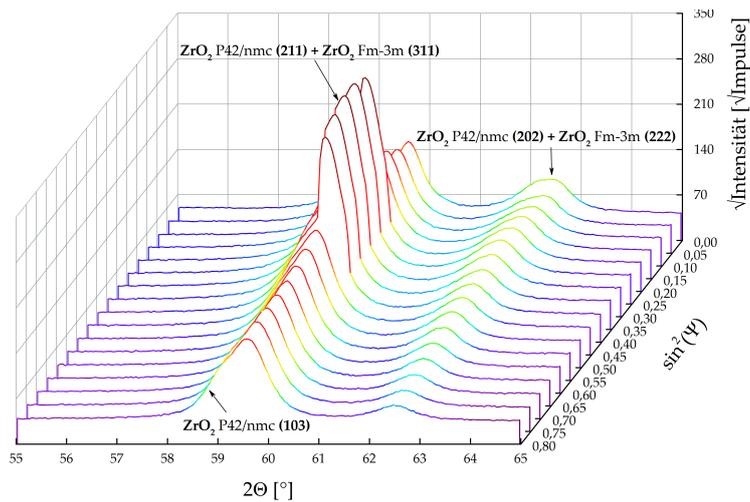
(a) Spannungsmessung MSC-106b im Winkelbereich 55 - 65 °2θ



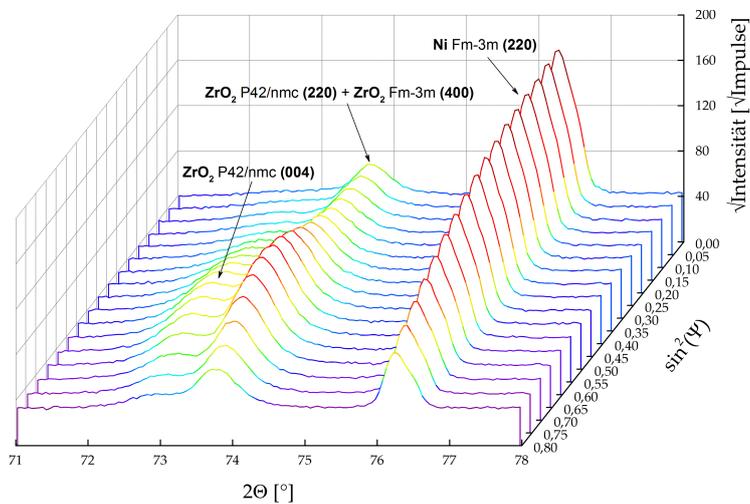
(b) Spannungsmessung MSC-106b im Winkelbereich 71 - 78 °2θ



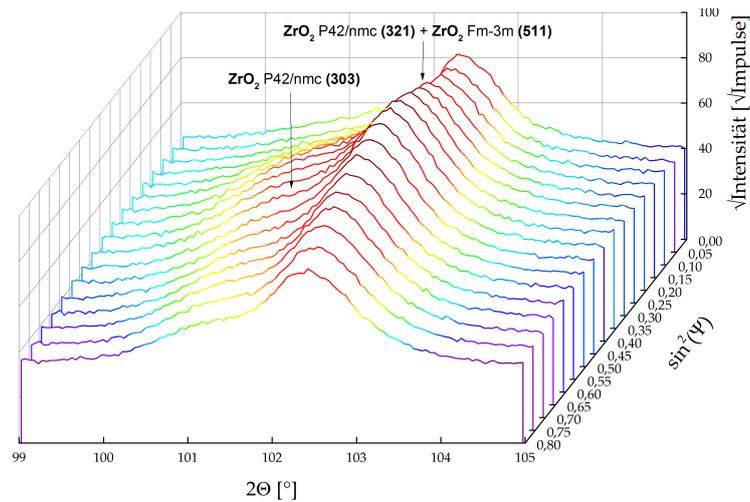
(c) Spannungsmessung MSC-106b im Winkelbereich 99 - 105 °2θ



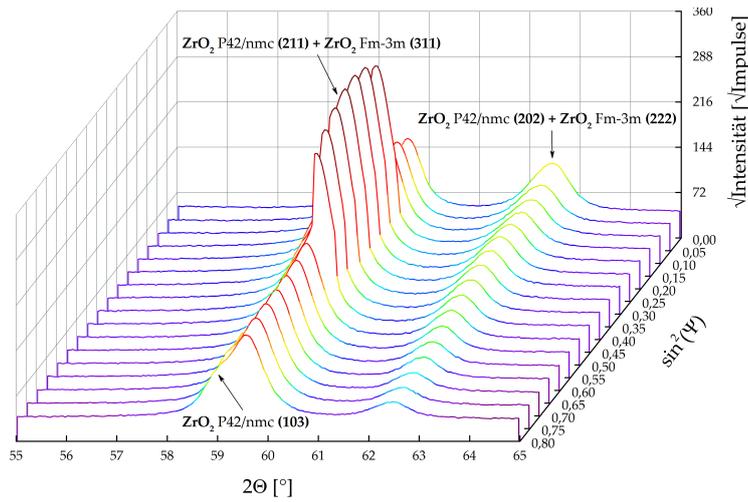
(d) Spannungsmessung MSC-107b im Winkelbereich 55 - 65 °2θ



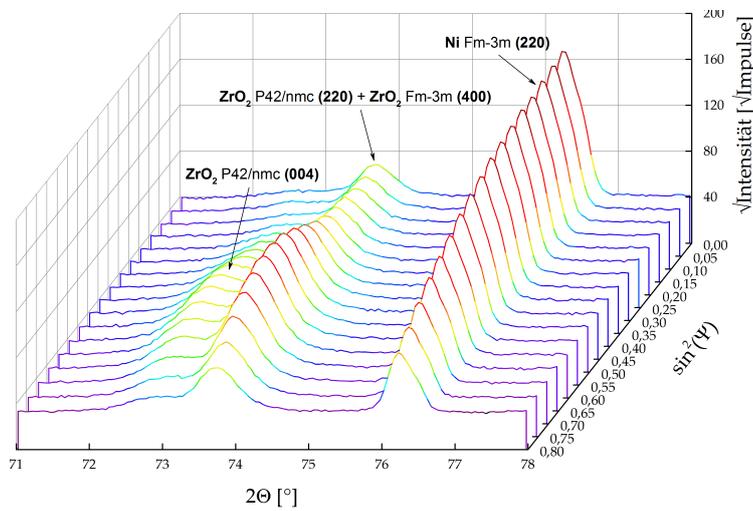
(e) Spannungsmessung MSC-106b im Winkelbereich 71 - 78 °2θ



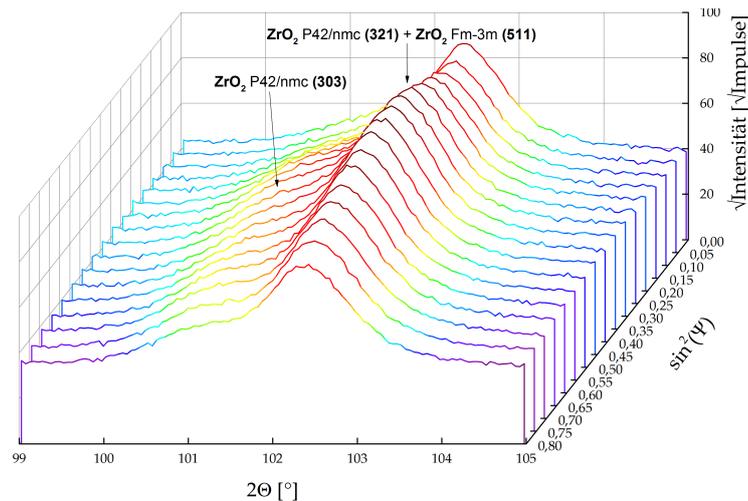
(f) Spannungsmessung MSC-107b im Winkelbereich 99 - 105 °2θ



(g) Spannungsmessung MSC-108 im Winkelbereich 55 - 65 °2θ



(h) Spannungsmessung MSC-108a im Winkelbereich 71 - 78 °2θ



(i) Spannungsmessung MSC-108 im Winkelbereich 99 - 105 °2θ

Abbildung 8.4: Spannungsmessungen der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a für die ausgewählten Winkelbereiche 55 - 65, 71 - 78 und 99 - 105 °2θ.

Abbildung 8.4 lässt bereits anhand der schwankenden Intensitätsmaxima über den Messbereich $\sin^2 \Psi$ eine stärkere Texturierung der ZrO_2 -Kristallite in den Probensystemen erkennen, als sie in Abschnitt 8.1 festgestellt wurde. Besonders ausgeprägt ist die Vorzugsorientierung im Falle der überlappenden Reflexe ZrO_2 P42/nmc (211) und ZrO_2 Fm $\bar{3}$ m (311) im Winkelbereich von 55 - 65 $^\circ 2\Theta$ erkennbar. Hier hängt die gemessene Intensität sehr stark von der Messrichtung \vec{m}^s ab. Scheinbar existieren in den Probensystemen im Bereich der Kippung von $\Psi = 22,79$ bis $42,13$ $^\circ$ besonders viele Kristallite einer der ZrO_2 -Phasen, die in dieselbe Richtung orientiert sind. Ein ähnlicher Sachverhalt ist im Winkelbereich 71 - 78 $^\circ 2\Theta$ zu beobachten, wobei hier der (004) Reflex der tetragonalen ZrO_2 -Phase erhöhte Intensitäten im Bereich einer Kippung von $\Psi = 26,57$ bis $56,79$ $^\circ$ aufweist. Dieser Trend ist im angrenzenden Reflex, in dem der ZrO_2 P42/nmc (220) und der ZrO_2 Fm $\bar{3}$ m (400) Reflex überlappen ebenfalls anhand Ersterem erkennbar. Eine Texturierung für diesen Verkippungsbereich kann also ausschließlich den Kristalliten der tetragonalen ZrO_2 -Phase zugeordnet werden. Nachdem innerhalb dieses Winkelbereichs allerdings keine stark erhöhten Intensitäten bei niedrigen Kippwinkeln Ψ vorliegen kann rückgeschlossen werden, dass die erhöhten Intensitäten im Winkelbereich 55 - 65 $^\circ 2\Theta$ allein durch eine Vorzugsorientierung der kubischen ZrO_2 -Kristallite bedingt ist. Im Winkelbereich 71 - 78 $^\circ 2\Theta$ ist sie nicht vorhanden, da die Intensität des ZrO_2 Fm $\bar{3}$ m (400) Reflexes zu schwach ist und im Untergrund verschwindet.

Diese beiden Effekte überlagern im Winkelbereich von 99 - 105 $^\circ 2\Theta$, sind aber aufgrund der mit Θ abnehmenden Atomformfaktoren der Elemente für Röntgenstrahlung wesentlich schwächer ausgeprägt. Ob die Kristallite dieser beiden Phasen nun der Elektrolyt- oder der Anodenschicht der Probensysteme zuzuordnen ist, kann über die vorliegenden Messungen nicht bestimmt werden. Eine solch starke Texturierung macht die Anwendung von Gleichung 4.13 für den Spezialfall eines biaxialen Spannungszustands unmöglich. Die Intensität von Reflexen ist direkt proportional zu dem Volumenanteil an Kristalliten, die eine Netzebenenschar (hkl) besitzen und deren Messrichtung \vec{m}^s parallel zu einer Vorzugsrichtung im Koordinatensystem der Probe ist.

Ist der überwiegende Anteil an Kristalliten in Richtung einer solchen Vorzugsrichtung orientiert, so resultieren für diese Kristallite sehr hohe Intensitäten in den Spannungsmessungen. Die Anpassung der übrigen Reflexe mit geringerer Intensität über die SOLS-Methode ist nur unpräzise möglich. Die Position solcher Reflexe hkl und somit die Absolutwerte der zugehörigen Netzebenenabstände $d_{\vec{m}^s}^{\text{hkl}}$ sind somit stark fehlerbehaftet. Zudem tritt eine leichte Abnahme der Intensität mit zunehmender Ψ -Kippung auf, wodurch die Positionsbestimmung ebenfalls unpräziser wird.

Dies ist in [Abbildung 8.4](#) gut erkennbar für den Ni Fm $\bar{3}$ m (220) Reflex und die überlappenden Reflexe ZrO₂ P4₂/nmc (202) bzw. ZrO₂ Fm $\bar{3}$ m (222) von tetragonaler und kubischer ZrO₂-Phase. Die in [Gleichung 4.13](#) enthaltenen XECs gelten nur für polykristalline Materialien mit einer isotropen Orientierungsverteilung der Kristallite. Eine solche isotrope Verteilung ist bei einer Texturierung nicht mehr vorhanden, sodass die Absolutwerte XECs nicht mehr korrekt die Anisotropie einer Netzebenenschar (hkl) wiedergibt.

Daher wurden vor den abschließenden Spannungsmessungen für die Azimutwinkel $\varphi = 45^\circ$ bzw. 90° die Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \psi}^{hkl}$ für die Messrichtungen ($\varphi = 0^\circ, \psi$) und ($\varphi = 0^\circ, -\psi$) aus den Reflexpositionen 2Θ berechnet. Aus deren Werten lässt sich in Abhängigkeit von $\sin^2 \psi$ ein Eindruck über die Dehnungsverteilung der Kristalliten in den Probensystemen gewinnen. Vor der Umrechnung gemäß [Gleichung 4.5](#) erfolgt üblicherweise eine Korrektur der gemessenen Intensitäten um den Absorptionsfaktor A^2 , den Polarisationsfaktor P^3 und den Lorentzfaktor L^4 . Zusätzlich wird der Untergrund subtrahiert und die Intensität der $K\alpha_2$ -Reflexe im Diffraktogramm rechnerisch abgezogen. Auf all diese Korrekturen der detektierten Intensitäten wurde verzichtet, da bei der Anpassung mittels Profilkfunktionen über die [SOLS](#)-Methode keine quantitative Verbesserung der Anpassung erzielt werden konnte. Im Gegenteil, der Untergrundabzug beispielsweise verschlechtert die Anpassung massiv. Der Untergrund aller Diffraktogramme wurde daher iterativ nach der Methode von Sonneveld & Visser [29] bestimmt und in die Anpassung mit einbezogen. Die verwendeten Datensätze, Profilkfunktionen sowie die genauen Anpassungsparameter zur Bestimmung der Reflexpositionen 2Θ aus [Abbildung 8.4](#) sind in [Tabelle 8.4](#) aufgelistet.

Tabelle 8.4: Anpassungsparameter zur Bestimmung der Reflexpositionen 2Θ aus den Diffraktogrammen der [RSA](#).

| DATENSÄTZE | |
|---------------|---|
| [2Θ] | (HKL) |
| 55 - 65 | ZrO ₂ P4 ₂ /nmc (211),(202) ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311),(222) |
| 71 - 78 | ZrO ₂ P4 ₂ /nmc (220) ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) Ni Fm $\bar{3}$ m (220) |

2 «Der Absorptionsfaktor A berücksichtigt die Absorption von einfallendem und gebeugtem Röntgenstrahl durch das Probenmaterial.»

3 «Der Polarisationsfaktor P berücksichtigt die Polarisation des gebeugten Röntgenstrahls nach der elastischen Beugung an Elektronen.»

4 «Der Lorentzfaktor L berücksichtigt, wie lange ein reziproker Gitterpunkt in Kontakt mit der Oberfläche der Ewaldkugel steht.»

| 99 - 105 | ZrO ₂ P4 ₂ /nmc (321) ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) |
|----------------------|--|
| Profilfunktion | Pearson VII |
| HWB-Funktion | Caglioti |
| Asymmetriotyp | Beidseitig |
| Untergrundbestimmung | Iterativ |
| Biegefaktor | 0 - 2 |
| Granularität | 20 - 30 |
| ANPASSUNGSPARAMETER | |
| Flacher Untergrund | |
| Reflexposition | |
| Integrale Intensität | |

Auf eine Umrechnung der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ in Dehnungskomponenten $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ gemäß [Gleichung 4.14](#) wurde vorerst verzichtet. Subtraktion des unverspannten Netzebenenabstands $d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ wirkt sich weder qualitativ noch quantitativ auf die Dehnungsverteilung $\epsilon_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^g$ aus, während die Division der $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ -Werte durch $d_{\bar{m}^s, 0}^{\text{hkl}}$ nur einen quantitativen Einfluss ausübt.

Aus der Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ in Abhängigkeit von $\sin^2(\Psi)$ kann also auf das Vorhandensein linearer Zusammenhänge und folglich Gültigkeit von [Gleichung 4.13](#) geschlossen werden.

Diese sind für die drei Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a in [Abbildung 8.5](#) bis [Abbildung 8.13](#) zu sehen. Zusätzlich zur $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ -Verteilung ist die relative integrale Intensität $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ der einzelnen Reflexe gemäß [Gleichung 8.1](#) aufgetragen, da sie Aufschluss über das Ausmaß der Texturierung der Kristallite in den vorliegenden Phasen geben kann.

$$I_{\text{rel}}^{\text{hkl}} = \frac{I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}}}{\max(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}})} \quad (8.1)$$

| | |
|--|---|
| $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ | Relative integrale Intensität [-] |
| $I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | Integrale Intensität [Impulse] |
| $\max(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}})$ | Maximale relative integrale Intensität für die Messrichtungen (φ, Ψ) [Impulse] |

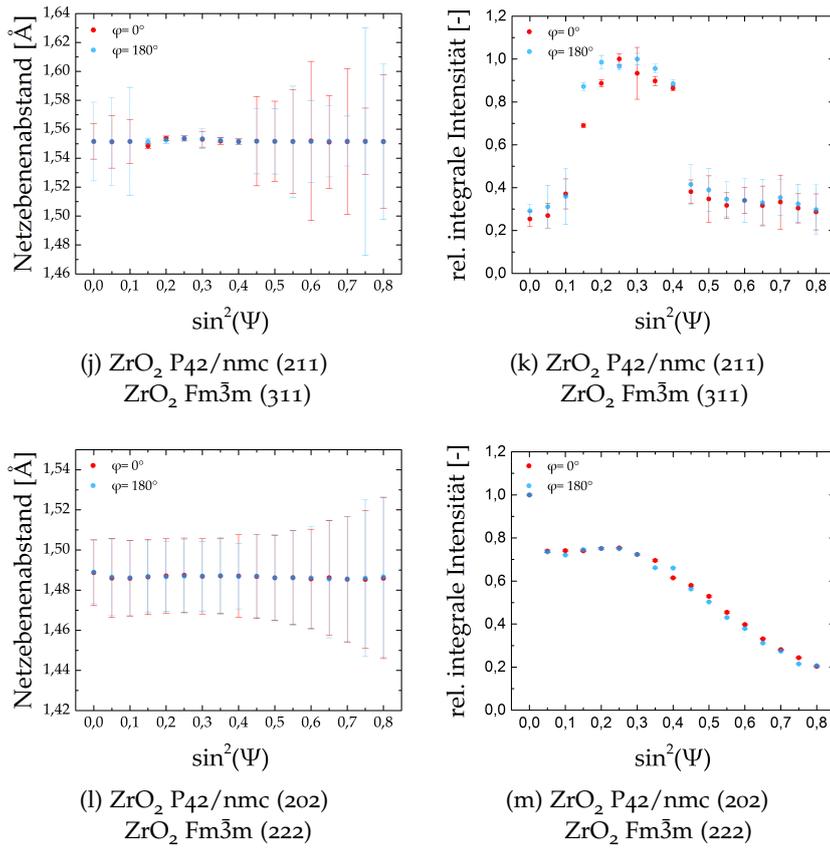


Abbildung 8.5: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{hkl}^{\varphi, \Psi}$ und relative integrale Intensitäten I_{rel}^{hkl} für das Probensystem MSC-106b im Winkelbereich 55 - 65 °2 θ .

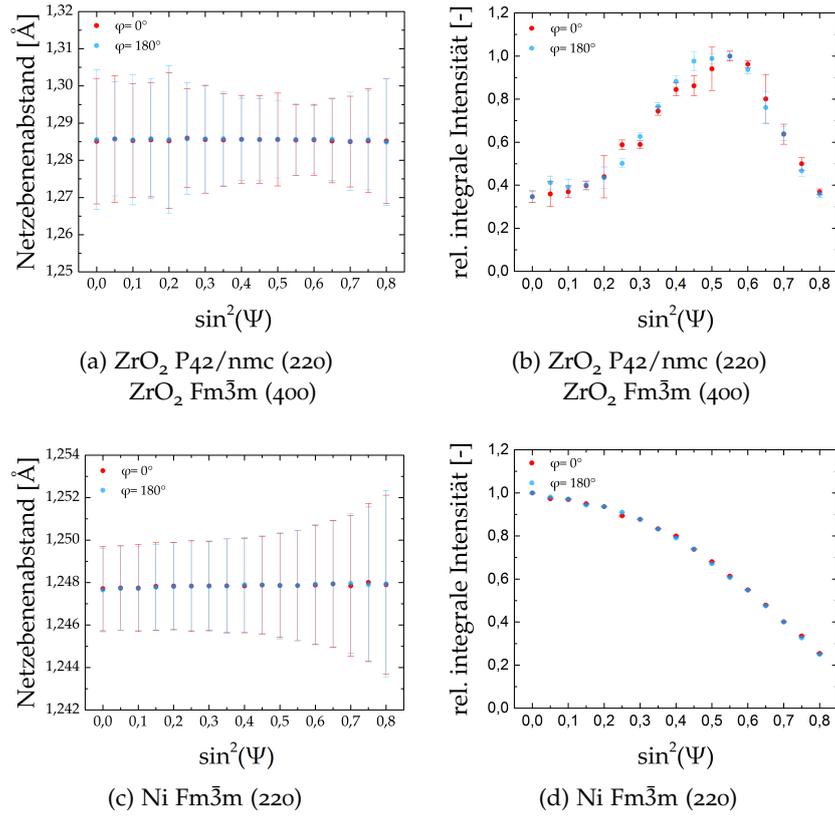


Abbildung 8.6: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-106b im Winkelbereich $71 - 78^\circ 2\Theta$.

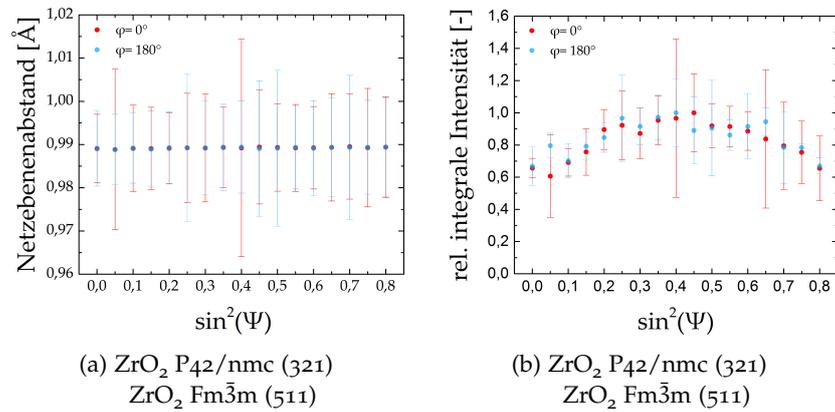


Abbildung 8.7: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-106b im Winkelbereich $99 - 105^\circ 2\Theta$.

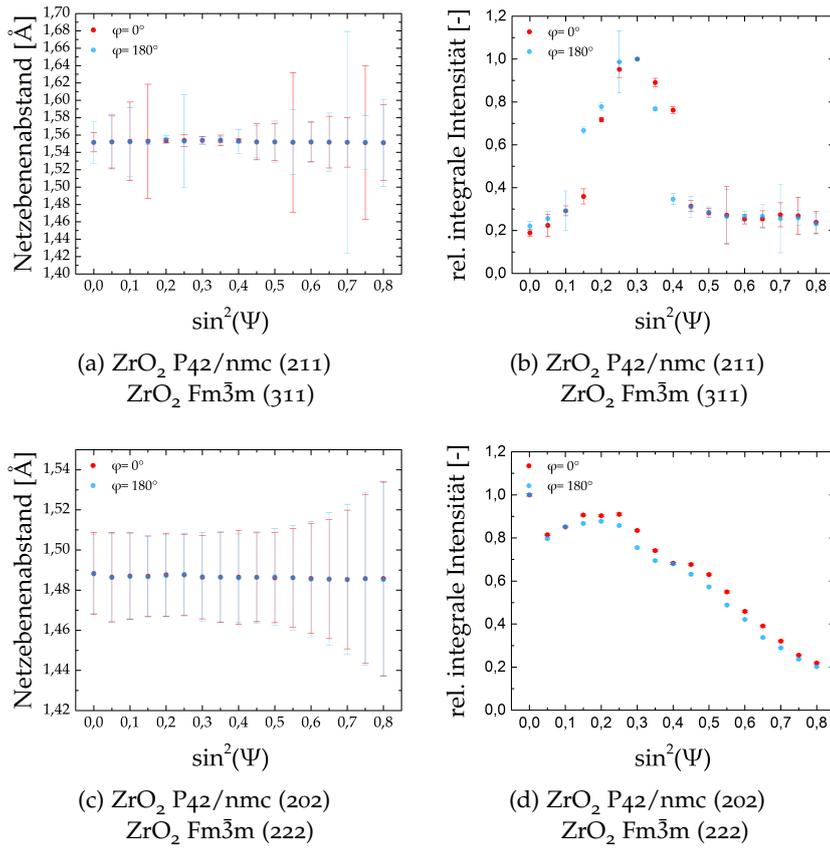


Abbildung 8.8: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-107b im Winkelbereich $55 - 65^\circ 2\theta$.

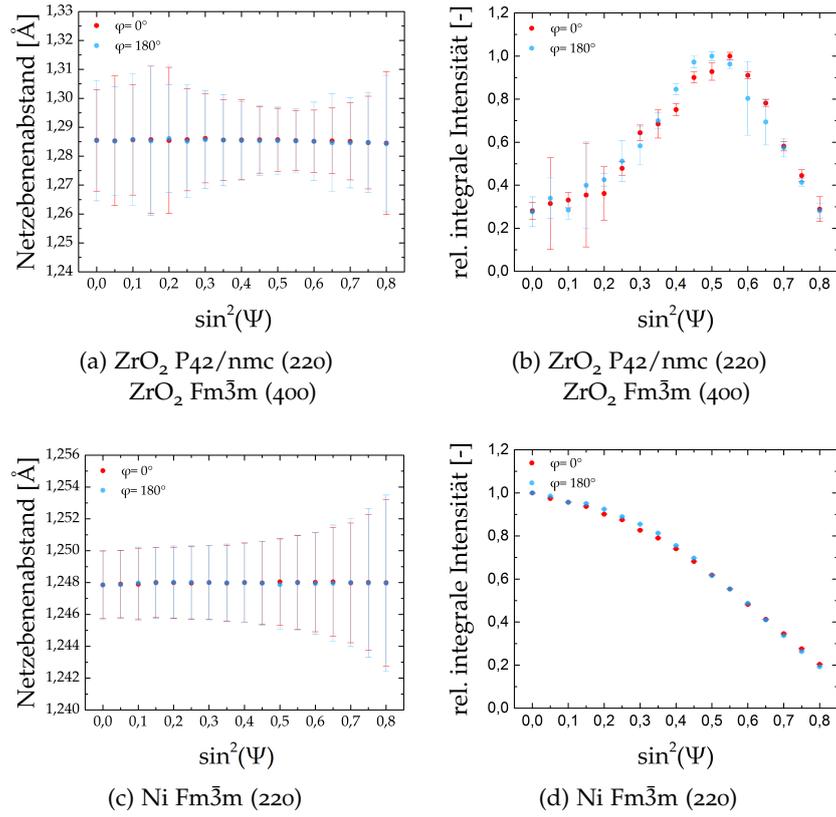


Abbildung 8.9: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ und relativen integrale Intensitäten $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-107b im Winkelbereich $71 - 78^\circ 2\Theta$.

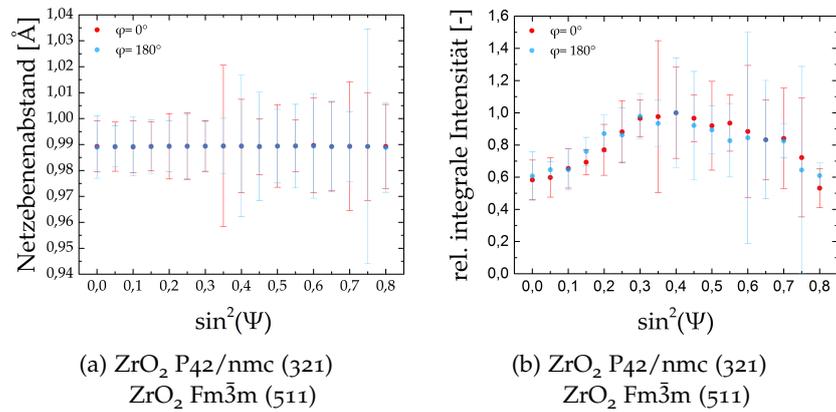


Abbildung 8.10: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-107b im Winkelbereich $99 - 105^\circ 2\Theta$.

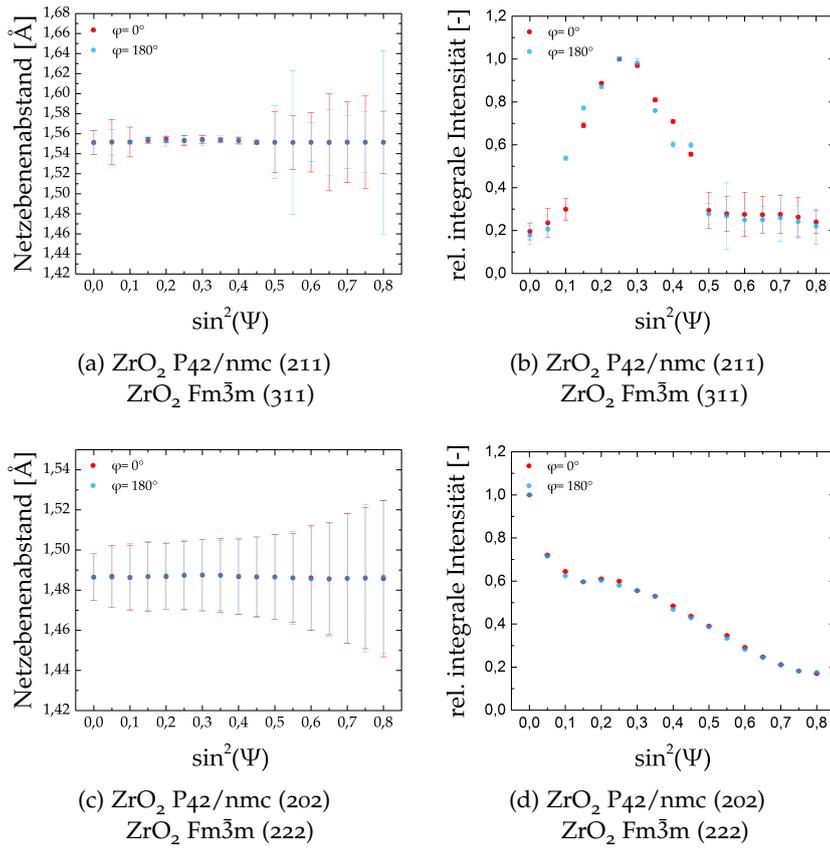


Abbildung 8.11: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \Psi}^{hkl}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel.}}^{hkl}$ für das Probensystem MSC-108a im Winkelbereich $55 - 65^\circ 2\Theta$.

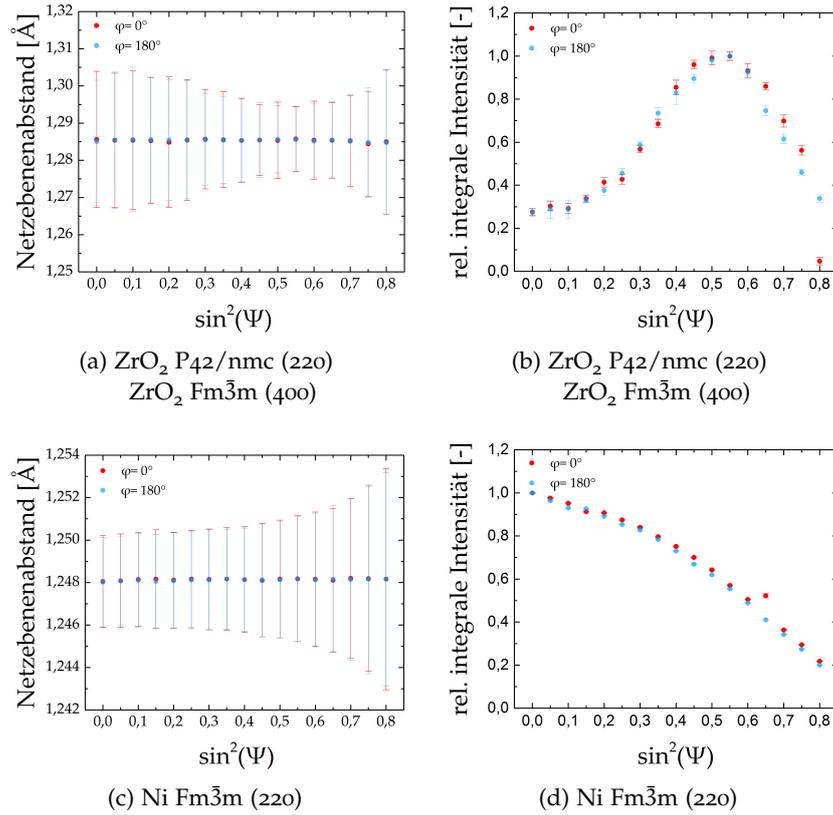


Abbildung 8.12: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-108a im Winkelbereich $71 - 78^\circ 2\Theta$.

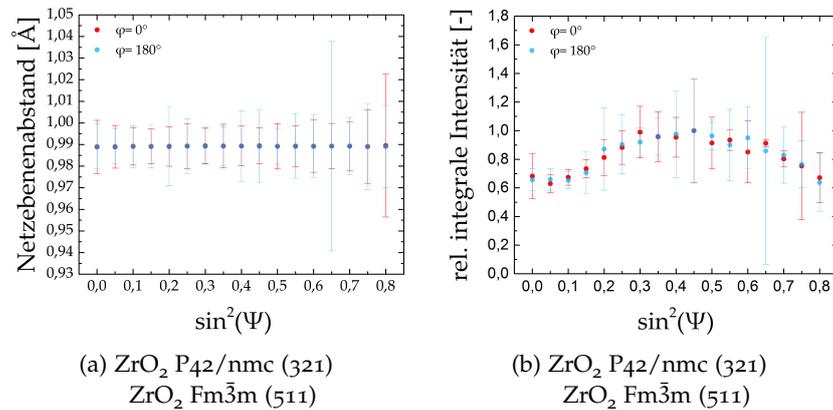


Abbildung 8.13: Verteilung der Netzebenenabstände $d_{m^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ und relative integrale Intensitäten $I_{\text{rel}}^{\text{hkl}}$ für das Probensystem MSC-108a im Winkelbereich $99 - 105^\circ 2\Theta$.

Die relativen integralen Intensitäten in [Abbildung 8.5](#) bis [Abbildung 8.13](#) für die drei Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a bestätigen das Vorliegen einer starken Texturierung der ZrO_2 -

Kristallite aller vorhandenen Phasen in Elektrolyt und Anodenschicht. Zusätzlich scheint ebenfalls eine leichte Texturierung der Ni-Kristallite in der Anode vorhanden zu sein. Wäre keine oder eine nur sehr schwache Texturierung vorhanden, so müsste $I_{\text{rel.}}^{\text{hkl}}$ über den gesamten Messbereich $\sin^2 \Psi$ annähernd konstant bleiben. Gemäß DIN EN 15305:2009-1 [30] liegen mäßige Textureinflüsse in einem kristallinen System vor, wenn Gleichung 8.2 über den gesamten Datensatz erfüllt ist.

$$\frac{\max \left(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}} \right)}{\min \left(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}} \right)} < 3 \quad (8.2)$$

$\max \left(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}} \right)$ Maximale relative integrale Intensität für die Messrichtungen (φ, Ψ) [Impulse]
 $\min \left(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}} \right)$ Minimale relative integrale Intensität für die Messrichtungen (φ, Ψ) [Impulse]

Die Werte für die Verhältnisse von maximaler und minimaler relativer integraler Intensität der gemessenen Reflexe in den entsprechenden Messbereichen $\sin^2 \Psi$ und 2Θ sind Tabelle 8.5 zu entnehmen.

Tabelle 8.5: Verhältnisse von maximaler und minimaler relativer integraler Intensität über die Messbereiche 55 - 65, 71 - 78 und 99 - 105 $^{\circ}2\Theta$ der Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

| MSC-106B | |
|--|---|
| REFLEX (HKL) | $\frac{\max(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}})}{\min(I_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}})}$ [-] |
| WINKELBEREICH 55 - 65 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (211) | 3,94 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311) | |
| ZrO ₂ P42/nmc (202) | 4,91 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (222) | |
| WINKELBEREICH 71 - 78 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (220) | 2,88 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) | |
| Ni Fm $\bar{3}$ m (220) | 4,00 |
| WINKELBEREICH 99 - 105 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (321) | 1,65 |

| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) | |
|--|---|
| MSC-107B | |
| REFLEX (HKL) | $\frac{\max(I_{\phi,\psi}^{hkl})}{\min(I_{\phi,\psi}^{hkl})}$ [-] |
| WINKELBEREICH 55 - 65 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (211) | 5,27 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311) | |
| ZrO ₂ P42/nmc (202) | 4,95 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (222) | |
| WINKELBEREICH 71 - 78 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (220) | 3,62 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) | |
| Ni Fm $\bar{3}$ m (220) | 5,19 |
| WINKELBEREICH 99 - 105 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (321) | 1,88 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) | |
| MSC-108A | |
| REFLEX (HKL) | $\frac{\max(I_{\phi,\psi}^{hkl})}{\min(I_{\phi,\psi}^{hkl})}$ [-] |
| WINKELBEREICH 55 - 65 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (211) | 5,60 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311) | |
| ZrO ₂ P42/nmc (202) | 5,87 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (222) | |
| WINKELBEREICH 71 - 78 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (220) | 3,61 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) | |
| Ni Fm $\bar{3}$ m (220) | 5,00 |
| WINKELBEREICH 99 - 105 [$^{\circ}2\Theta$] | |
| ZrO ₂ P42/nmc (321) | 1,59 |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) | |

Die Forderung von [Gleichung 8.2](#) ist im Falle aller drei Probensysteme lediglich für den Winkelbereich 99 - 105 $^{\circ} 2\Theta$ erfüllt. Das laut

dieses Verhältnisses nur eine schwache Texturierung tetragonaler und kubischer Kristallite vorliegt, täuscht allerdings. Bei Betrachtung von [Abbildung 8.4](#) wird ersichtlich, dass in diesem Winkelbereich sowohl eine Texturierung der kubischen Kristallite im Bereich $\Psi = 22,79$ bis $42,13^\circ$, als auch der tetragonalen Kristallite im Bereich von $\Psi = 26,57$ bis $56,79^\circ$ auftritt. Diese Texturierungen rufen erhöhte Intensitäten in allen Diffraktogrammen hervor, die sich nahezu über den gesamten Messbereich $\sin^2 \Psi$ erstrecken und eine konstante relative integrale Intensität vortäuschen.

Für die [RSA](#) ergibt sich gemäß der Verteilung der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ im Falle der vorliegenden Probensysteme allerdings ein weit größeres Problem, als eine Texturierung der Kristallite.

Keramiken weisen als äußerst spröde Materialien im Allgemeinen sehr geringe mechanische Eigenspannungen auf, d.h. ihre Elastizitätsmoduln sind sehr hoch [26]. Die Verwendung einer [PB-Optik](#) ist zwar in der Lage den auftretenden kontinuierlichen Höhenfehler aufgrund einer konvexen Krümmung der Probensysteme weitgehend zu eliminieren, allerdings liegen trotz des relativ niedrigen quasiisotropen Elastizitätsmoduls von ZrO_2^5 nur so geringe Eigenspannungen vor, dass die einzelnen Netzebenenabstände nicht ausreichend präzise bestimmt werden können, um eine quantitative Auswertung zu erlauben.

Dies ist der größte Nachteil der [PB-Optik](#) im Vergleich zu einer konventionellen [BBHD-Optik](#). Die Änderung der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ in Abhängigkeit des Kippwinkels Ψ spielt sich für alle betrachteten Reflexe in einer Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-3} Å ab.

[Tabelle 8.6](#) gibt einen Überblick über die Größenordnung der gemessenen Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ in Abhängigkeit von $\sin^2 \Psi$ für alle betrachteten Reflexe (hkl) in den gemessenen Winkelbereichen 2Θ , sowie über die Größenordnung der entsprechenden Vertrauensbereiche der zugehörigen Netzebenenabstände $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$.

Tabelle 8.6: Größenordnungen der gemessenen Änderung von Netzebenenabständen und zugehörige Vertrauensbereiche dieser Netzebenenabstände in den Messbereichen 55 - 65, 71 - 78 und 99 - 105 $^\circ 2\Theta$ für die Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a.

| MSC-106B | | |
|--|--|--|
| WINKELBEREICH 55 - 65 $^\circ 2\Theta$ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO_2 P42/nmc (211) | $x \cdot 10^{-4} - x \cdot 10^{-3}$ | $x \cdot 10^{-3} - x \cdot 10^{-2}$ |

5 «Der Elastizitätsmodul von polykristallinem ZrO_2 beträgt etwa 200 GPa, was in etwa dem Elastizitätsmodul von Baustahl entspricht.

| | | |
|---------------------------------------|--|--|
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311) | | |
| ZrO ₂ P42/nmc (202) | $x \cdot 10^{-4}$ - $x \cdot 10^{-3}$ | $x \cdot 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (222) | | |
| WINKELBEREICH 71 - 78 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (220) | $x \cdot 10^{-6}$ - $x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) | | |
| Ni Fm $\bar{3}$ m (220) | $x \cdot 10^{-7}$ - $x \cdot 10^{-5}$ | $x \cdot 10^{-3}$ |
| WINKELBEREICH 99 - 105 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (321) | $x \cdot 10^{-5}$ - $x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) | | |
| MSC-107B | | |
| WINKELBEREICH 55 - 65 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (211) | $x \cdot 10^{-4}$ - $x \cdot 10^{-3}$ | $x \cdot 10^{-3}$ - $x \cdot 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311) | | |
| ZrO ₂ P42/nmc (202) | $x \cdot 10^{-5}$ - $x \cdot 10^{-3}$ | $x \cdot 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (222) | | |
| WINKELBEREICH 71 - 78 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (220) | $x \cdot 10^{-6}$ - $x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) | | |
| Ni Fm $\bar{3}$ m (220) | $x \cdot 10^{-6}$ - $x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-3}$ |
| WINKELBEREICH 99 - 105 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (321) | $x \cdot 10^{-5}$ - $x \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) | | |
| MSC-108A | | |
| WINKELBEREICH 55 - 65 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (211) | $x \cdot 10^{-5}$ - $x \cdot 10^{-3}$ | $x \cdot 10^{-3}$ - $x \cdot 10^{-2}$ |

| | | |
|---------------------------------------|--|--|
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (311) | | |
| ZrO ₂ P42/nmc (202) | $\times 10^{-5}$ - $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (222) | | |
| WINKELBEREICH 71 - 78 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (220) | $\times 10^{-5}$ - $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (400) | | |
| Ni Fm $\bar{3}$ m (220) | $\times 10^{-6}$ - $\times 10^{-6}$ | $\times 10^{-3}$ |
| WINKELBEREICH 99 - 105 °2 Θ | | |
| REFLEX (HKL) | $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ | $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ |
| ZrO ₂ P42/nmc (321) | $\times 10^{-6}$ - $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-2}$ |
| ZrO ₂ Fm $\bar{3}$ m (511) | | |

Tabelle 8.6 enthält in Verbindung mit den Abbildungen [Abbildung 8.5](#) bis [Abbildung 8.13](#) Informationen bezüglich der Präzision, mit der die Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ unter Verwendung der in [Tabelle 6.4](#) angeführten Messanordnung bestimmt werden können. Prinzipiell wird $\Delta \bar{d}_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ durch zwei Hauptfaktoren bestimmt. Zum einen durch den Beugungswinkel Θ und zum anderen durch das S/N-Verhältnis der einzelnen Reflexe (hkl). Gemäß [Gleichung 4.5](#) nimmt der Vertrauensbereich von Netzebenenabständen $d_{\bar{m}^s, \varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ mit steigendem Beugungswinkel ab⁶. Gleichzeitig sinkt er ebenfalls mit zunehmendem S/N-Verhältnis. Durch diese zwei Beobachtungen lassen sich alle Trends der berechneten Vertrauensbereiche für die drei Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a nachvollziehen. Der Netzebenenabstand des stark texturierten Reflexes (311) der kubischen ZrO₂-Phase im Winkelbereich von 55 - 65 °2 Θ beispielsweise lässt sich auf 10^{-3} Å präzise berechnen, während der überlagerte (211) Reflex nur auf 10^{-2} Å bestimmbar ist. Dieser Sachverhalt ist vor allem der hohen Intensität des (311) Reflexes -aufgrund von Texturierung im Kippungsbereich von $\Psi = 22,79$ bis $42,13$ °- zuzuschreiben, durch die das S/N-Verhältnis und somit die Anpassung mittels Profildfunktionen maßgeblich verbessert wird. Am präzisesten lässt sich der Netzebenenabstand des Ni (220) Reflexes im Winkelbereich 71 - 78 °2 Θ bestimmen, wobei aufgrund der Intensitätsabnahme mit zunehmendem Kippwinkel Ψ dessen Vertrauensbereich $\Delta \bar{d}_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ um einen Faktor von ~ 2 ansteigt. Bei allen Reflexen der drei Probensysteme MSC-106b, MSC-107b und MSC-108a liegt der Vertrauensbereich der Netzebenenabstände $\Delta \bar{d}_{\varphi, \Psi}^{\text{hkl}}$ jedoch mindestens in der Größenord-

6 «Kann aus der Ableitung der Bragg'schen Gleichung nach Θ eingesehen werden.»

nung der Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ in Abhängigkeit von $\sin^2 \Psi$, in den meisten Fällen deutlich darüber.

Die $d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ -Werte sind daher nicht signifikant voneinander zu unterscheiden. Um eine statistisch auswertbare Verteilungen der Netzebenenabstände $d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ zu erhalten, darf der Vertrauensbereich auf keinen Fall in derselben Größenordnung liegen, wie die Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d_{\bar{m}^s, \varphi, \psi}^{\text{hkl}}$ in Abhängigkeit von $\sin^2 \Psi$. Hauptgrund für diese unpräzise Bestimmung der Reflexpositionen ist die tetragonale ZrO_2 -Phase, welche die RSA für das vorliegende System MSC drastisch verkompliziert. Abgesehen von der geringeren Auflösung der PB-Optik im Vergleich zu einer BBHD-Optik trägt vor allem die Überlappung der kubischen und der tetragonalen ZrO_2 -Reflexe, sowie deren Aufspaltung maßgeblichen zur Verbreiterung der Reflexe in den Diffraktogrammen bei. Während die RSA für stark texturierte Proben mittels der Kristallitgruppenmethode [16] ohne weiteres möglich ist, stellt die präzise Positionsbestimmung solcher breiten und überlappenden Reflexe ein kompliziertes und rechnerisch aufwändiges Problem dar, welches ohne Einblick in die Algorithmen der HighscorePlus Software von PANalytical nicht im Rahmen dieser Arbeit gelöst werden kann. Um eine solch aufwändige Analyse des Algorithmus zu umgehen, wären alternative Messmethoden für die RSA denkbar, die hochaufgelöste Diffraktogramme mit hohem S/N-Verhältnis produzieren können. Abgesehen von der Verwendung von Synchrotronstrahlung, die den experimentellen Aufwand um ein Vielfaches erhöht, wäre es denkbar eine PB-Optik zu verwenden, die für eine Punkt-Fokussierung der Röntgenröhre ausgelegt ist. Die Verwendung eines solchen Punktfokus erhöht die Brillanz⁷ der Röntgenstrahlung und ermöglicht es somit, Diffraktogramme mit wesentlich höherer Intensität aufzunehmen. Eine solche Kombination von Röhre und PB-Optik ermöglicht Intensitäten und Auflösungen, die mit der zweiten Generation von Synchrotron-Strahlungen vergleichbar sind bereits im Labormaßstab [26]. Nachdem, wie in Unterkapitel 7.1 gezeigt, die Auflösung der Reflexe allerdings durch die Kristallinität und Kristallitgröße der Probe limitiert wird, kann es sein, dass selbst mit solchen Methoden keine ausreichend präzise Bestimmung der Reflexpositionen möglich ist. Eine Möglichkeit die Auflösung trotz der Probenlimitierung etwas zu verbessern, besteht in der Verwendung von primär und/oder sekundärseitigen Monochromatoren, die den $K_{\alpha 2}$ Anteil der Röntgenstrahlung komplett eliminieren. Allerdings wird dadurch wieder die am Detektor registrierte Intensität maßgeblich abgeschwächt, sodass die Messzeit entsprechend stark erhöht werden muss, um diesen Vorteil zu nutzen. Als alternative Herangehensweise zur präziseren Positionsbestimmung der Reflexe, wäre es denkbar, unterschiedliche Arten der Berechnung von Reflexpositionen zu tes-

⁷ «Brillanz ist die Anzahl der Photonen, die pro Zeit, pro Fläche, pro Raumwinkel innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereichs vorhanden ist.»

ten, um zu sehen ob auf diese Weise die Standardabweichung, welche aus der Kovarianzmatrix der [SOLS](#)-Methode erhalten wird, verringert werden kann.

Teil V

APPENDIX

LITERATUR

- [1] International Centre of Diffraction Data. URL: <http://www.icdd.com>.
- [2] T. Fawcett J. Faber. "The Powder Diffraction File: present and future". English. In: *Acta Crystallographica* 58.3 (2002), S. 325–332.
- [3] T. Fawcett S. Kabekkodu J. Faber. "New Powder Diffraction File (PDF-4) relational database format: advantages and data-mining capabilities". English. In: *Acta Crystallographica* 58.3 (2002), S. 333–337.
- [4] H. Rinne. *Taschenbuch der Statistik*. Deutsch. 3. Aufl. Harri Deutsch, 2003. ISBN: 9783817116959.
- [5] E. Bron U. König G. Nénert T. Degen M. Sadki. "The HighScore suite". English. In: *Powder Diffraction* 29.2 (2014), S. 13–18.
- [6] C.F. Schönbein. "Beobachtungen über die Volta'sche Polarisati-on fester und flüssiger Leiter". Deutsch. In: *Annalen der Physik und Chemie* 123 (1839), S. 101.
- [7] Wolf Vielstich Carl H. Haman. *Elektrochemie*. Deutsch. 4. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. ISBN: 9783527310685.
- [8] T. Franco N.H. Menzler A. Veskutonis L.S. Sigl M. Haydn K. Ortner. "Development of metal supported solid oxide fuel cells based on powder metallurgical manufacturing route". Deutsch. In: *Powder Metallurgy* 56.5 (2013), S. 382–387.
- [9] W.Nernst. *Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht*. Patent. 1897.
- [10] T. Franco N.H. Menzler S. Uhlenbruck D. Stöver G. Bräuer A. Veskutonis L.S. Sigl H.P. Buchkremer R. Vaßen M. Haydn K. Ortner. "Multi-layer thin-film electrolytes for metal supported solid oxide fuel cells". Deutsch. In: *Powder Metallurgy* 56.5 (2013), S. 382–387.
- [11] M. Brandner J. Mathé M. Bram V.A. Rojek-Wöckner A.K. Opitz. "A novel Ni/ceria-based anode for metal-supported solid oxide fuel cells". English. In: *Journal of Power Sources* 328 (2016), S. 65–74.
- [12] T. Jung K. Ortner M. Birkholz. "New developments in hollow cathode gas flow sputtering". Deutsch. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 15.5 (2003), S. 236–239.
- [13] U. Schulz S. Tang. "Gas flow sputtering – approach to coat complex geometries and non line of sight areas". English. In: *Surface and Coatings Technology* 204.6-7 (2009), S. 1087–1091.

- [14] B. Yildiz A. Kushima. "Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain?" English. In: *Journal of Materials Chemistry* 20.23 (2010), S. 4809–4819.
- [15] D. Hesse; J. Janek N. Schichtel C. Korte. "Elastic strain at interfaces and its influence on ionic conductivity in nanoscaled solid electrolyte thin films—theoretical considerations and experimental studies". English. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.17 (2009), S. 3043–3048.
- [16] V. Hauk. *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*. English. 1. Aufl. Elsevier Science, 1997. ISBN: 9780444824769.
- [17] E. Macherauch P. Müller. "Das $\sin^2\Psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung". Deutsch. In: *Zeitschrift für angewandte Physik* 13.7 (1961), S. 305–312.
- [18] R. Schwarzer H. Behnken C. Genzel L. Spieß G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. Deutsch. 2. Aufl. Springer Vieweg und B.G.Teubner, 2009. ISBN: 9783835101661.
- [19] C. Rohrbach. *Handbuch für experimentelle Spannungsanalyse*. Deutsch. 1. Aufl. VDI-Verlag GmbH, 1989. ISBN: 9783642486609.
- [20] H. Parisch. *Festkörper-Kontinuums-mechanik*. Deutsch. 1. Aufl. B.G. Teubner, 2003. ISBN: 3519004348.
- [21] U. Wolfstieg E. Macherauch H. Wohlfahrt. "Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen". Deutsch. In: *Härtereitechnische Mitteilung* 28.3 (1973), S. 201–211.
- [22] K.H. Kloos. "Eigenspannungen, Definition und Entstehungsursachen". Deutsch. In: *Zeitschrift für Werkstofftechnik* 10.9 (1979), S. 293–332.
- [23] P. Lamparter A.C. Vermeulen E. Mittemeijer U. Welzel J. Ligot. "Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction". English. In: *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (2004), S. 1–29.
- [24] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. English. 1. Aufl. Wiley-VCH, 2006. ISBN: 3527310525.
- [25] L. Alexander H. Klug. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. English. 2. Aufl. Wiley-VCH, 1974. ISBN: 9780471493693.
- [26] E. Mittemeijer U. Welzel. English. 1. Aufl. Wiley-VCH, 2012. ISBN: 3527322795.
- [27] J. Jo R. Hendricks. "The Effects of Displacement of the Sample Surface from the Focusing Circle on Errors in Residual Stress Determination by X-Ray Diffraction". English. In: *International Conference on Residual Stresses* 1.1 (1989), S. 141–147.

- [28] R. Kuzel V. Holy D. Kriegner Z. Matej. "Powder diffraction in Bragg-Brentano geometry with straight linear detectors". English. In: *Journal of Applied Crystallography* 48.2 (2015), S. 613–618.
- [29] J. Visser E. Sonneveld. "Automatic collection of power data from photographs". English. In: *Journal of Applied Crystallography* 8.1 (1975), S. 1–7.
- [30] Europäisches Komitee für Normung. "Zerstörungsfreie Prüfung - Röntgendiffraktometrisches Prüfverfahren zur Ermittlung der Eigenspannungen". Deutsch. In: *Europäische Norm* (2008).

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Wien, 10. Juli 2018

Clemens Anzböck