

Melissa Will

Korrelation der Wolframoxidation mit der Kristallorientierung

**IPP 2019-19
Dezember 2019**



Korrelation der Wolframoxidation mit der Kristallorientierung

Oxidation of tungsten in correlation with the crystal orientation

Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des Grades
B.Sc. Maschinenwesen
an der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München

Themensteller	Prof. Dr. Rudolf Neu Professur Plasma – Material – Wechselwirkung, TUM und Max Planck Institut für Plasma Physik, Garching
Betreut von	Karsten Schlueter, M. Sc. Professur Plasma – Material – Wechselwirkung, TUM und Max Planck Institut für Plasma Physik, Garching
Eingereicht von	Melissa Will Stieglitzweg 21 85356 Freising
Eingereicht am	18.11.2019 Garching

Zusammenfassung

Diese Arbeit betrachtet die Abhängigkeit der Wolframoxidation von der Kristallorientierung. Untersuchungsgegenstand ist ein lineares Verhältnis von Oxidationstiefe zu Oxidationshöhe bezüglich der ursprünglichen Oberfläche. Für WO_3 beträgt dieses Verhältnis theoretisch 0,42. Zunächst wurde die Wolframprobe rekristallisiert, mechanisch geschliffen und elektropoliert. Im Anschluss daran wurde die Oberfläche mit EBSD analysiert. Es wurde 60 Minuten bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ Sauerstoffatmosphäre oxidiert, weshalb von der Bildung von WO_3 auszugehen ist. Die Höhenunterschiede der Probenoberfläche wurden mit dem konfokalen Laser Rastermikroskop (CLSM) ausgemessen. Die absolute Schichtdicke des Wolframoxides der $\langle 100 \rangle$ Orientierung beträgt im Mittel $7,1\text{ }\mu\text{m}$. Die Oxidschicht liegt nicht perfekt an, sondern weist Poren und Risse auf. Daraufhin wurde die Oxidschicht abgedampft und die Probenoberfläche mit dem CLSM erneut vermessen. Zudem wurde mittels EDX bestätigt, dass kein Oxid mehr auf der Probe vorhanden ist. Im Abdampfprozess entstanden stabförmige Strukturen auf der Probe, welche ebenfalls aus Wolfram bestehen. Diese treten vermehrt bei der $\langle 100 \rangle$ Orientierung auf. Der oben genannte lineare Zusammenhang von Erosionstiefe zu Oxidationshöhe wurde mit den CLSM Daten untersucht. Es wurde eine orthogonale Abstandsregression durchgeführt und ein Verhältnis von 0,31 erhalten. Dieses Ergebnis entspricht nicht dem theoretischen Wert und ist inkonsistent mit anderen Wolframoxiden (z.B. $\text{WO}_{2.9}$ oder $\text{WO}_{2.72}$). Beeinflusst wird das Ergebnis von den Poren und Rissen der Oxidschicht sowie den stabförmigen Strukturen. Eine Untersuchung des Einflusses der stabförmigen Strukturen ergab, dass dieser signifikant ist. Außerdem wurde eine Analyse eines reduzierten Datensatzes durchgeführt. Dieser beinhaltet lediglich Daten ohne stabförmige Strukturen und ergibt ein Verhältnis von 0,34. Nichts desto trotz ist das erhaltene Ergebnis auf Grund der Poren und Risse in der Oxidschicht stark fehlerbehaftet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	2
2.1	Wolfram	2
2.2	Wolframoxidation	2
2.3	Kristalliner Aufbau	3
2.4	Miller'sche Indizes	4
2.5	Erosion	5
2.6	Probenpräparationsmethoden	7
2.6.1	Rekristallisation und Kornwachstum	7
2.6.2	Elektrochemisches Abtragen	7
2.7	Physikalische Analysemethoden	8
2.7.1	Konfokales Laser Rastermikroskop	8
2.7.2	Raster-Elektronenmikroskop	8
2.7.3	Elektronenrückstreubeugung	9
2.7.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	9
2.8	Lineare Regression	10
2.8.1	Orthogonale Abstandsregression	10
3	Versuchsablauf	12
3.1	Rekristallisation	12
3.2	Probenpräparation	12
3.3	Oxidation	14
3.4	Schnitte in die Oxidschicht	14
3.5	Abdampfen der Oxidschicht	14
3.6	Datenauf- und verarbeitung	16
4	Ergebnisse	19
4.1	Ergebnis der Schnitte	19
4.2	Ergebnisse der Oxidation	21
4.3	Ergebnisse der Erosion	23
4.4	Ergebnis der Linearen Regression	28
4.4.1	Ergebnis der ODR	29
4.4.2	Ergebnis der Auswertung eines reduzierten Datensatzes	31
4.4.3	Ergebnis der Untersuchung des Einflusses der stabförmigen Strukturen	32

5	Diskussion der Ergebnisse	34
5.1	Linearer Zusammenhang	34
5.2	Verhältnis r	34
6	Fazit	36
A	Allgemeine Ergänzungen	37
A.1	Methode der kleinsten Quadrate - LS	37
A.2	Ergebnis des LS-Verfahren	38
A.3	Vergleich LS mit ODR	40
A.4	Chemisches Lösen	41

Abkürzungsverzeichnis

- CLSM** Konfokales Laser Rastermikroskop
- EBSD** Elektronenrückstreubeugung
- EDX** Energiedispersive Röntgenspektroskopie
- FIB** Fokussierter Ionenstrahl
- IPFz** Inverse Polfigur, z-Richtung
- krz** kubisch-raumzentriert
- LS** Methode der kleinsten Quadrate
- ODR** Orthogonale Abstandsregression
- SEM** Raster-Elektronenmikroskop
- SE** Sekundärelektronen
- WO₃** Wolframtrioxid

Kapitel 1

Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der kornorientierten Oxidation von Wolfram. Interessant ist dies unter anderem für die Fusionsforschung. Wolfram gilt als Kandidat für das Material der ersten Wand zukünftiger Fusionsreaktoren. Ein mögliches Unfallszenario stellt der Ausfall der Kühlung und das gleichzeitige Eindringen von Sauerstoff dar [1, 2]. In diesem Fall [3] kann es zur Bildung von Wolframoxid aus aktiviertem Wolfram kommen, welches bei den dann zu erwartenden Temperaturen sublimiert. Eine potentielle Gefahr ist der Austritt des aktivierten Wolframoxides. Eine Möglichkeit diese Gefahr zu reduzieren stellen selbst-passivierende Legierungen dar [2, 4, 5]. Nichts desto trotz ist eine genauere Kenntnis der Mechanismen der Wolframoxidation wichtig. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine polykristalline Wolframprobe oxidiert und die Abhängigkeit der Dicke der Oxidschicht von der Kristallorientierung untersucht. Die Verwendung einer polykristallinen Probe hat im Gegensatz zu Einkristallen den Vorteil, dass alle Kristallorientierungen den gleichen Bearbeitungsvorgang durchlaufen. Zudem kann aus Versuchen mit Einkristallen nur schwer das zu erwartende Verhalten einer polykristallinen Probe extrapoliert werden.

Vorangegangene Versuche [6] zeigten, dass bei Oxidation einer Wolframprobe unterschiedliche Kristallorientierungen eine unterschiedlich dicke Oxidschicht bilden. In diesem Zusammenhang wurde ein kornorientierungs-unabhängiger Parameter für WO_3 analysiert. Dieser setzt die Oxidationstiefe in das Verhältnis mit der Oxidationshöhe bezüglich der ursprünglichen Oberfläche. Die Bestimmung dieses Parameters beruhte jedoch in [6] auf wenigen Messwerten, was in dieser Arbeit durch eine erweiterte Datenaufnahme genauer untersucht werden soll.

Diese Arbeit gliedert sich in insgesamt sechs Teile. In Abschnitt 2 wird auf die physikalischen Zusammenhänge eingegangen. Daran schließt sich in Abschnitt 3 eine Beschreibung des Versuchsablaufes an. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4 ausführlich aufgezeigt. Eine Diskussion erfolgt in Abschnitt 5. Abschnitt 6 beinhaltet das Fazit. Im Anhang A findet sich eine zusätzlich durchgeführte Datenanalyse sowie die Aufführung von weiteren durchgeführten Versuchen bezüglich des chemischen Lösens der Oxidschicht.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Wolfram

Mit 74 Protonen sowie 84 bis 116 Neutronen zählt Wolfram zu den Übergangsmetallen und befindet sich in der 6. Nebengruppe. Es existieren 35 Isotope, wovon fünf natürlich vorkommen. Wolfram kommt in amorpher, α -, β - und γ - Phase vor. Hiervon ist lediglich α -Wolfram stabil und liegt in kubisch-raumzentrierter-Form (krz) vor. Mit einem Schmelzpunkt von 3422 °C ist Wolfram das Element mit der höchsten Schmelztemperatur und besitzt eine Dichte von 19,3 g/cm³ [7].

2.2 Wolframoxidation

Wolfram reagiert mit Sauerstoff zu Wolframoxid. Die Oxidationsrate ist stark von der Temperatur abhängig. Da Wolfram schon bei Raumtemperatur und Umgebungsluft oxidiert, kommt Wolfram in der Natur nicht in reiner Form vor. Vier Wolframoxide sind von technischer Bedeutung. Diese sind WO₃, W₂₀O₅₈ (WO_{2.9}), W₁₈O₄₉ (WO_{2.72}), WO₂ [7].

Wird eine blanke Wolframprobe in einem Ofen unter Sauerstoffatmosphäre startend bei Raumtemperatur erhitzt, kann der Oxidationsvorgang in drei Phasen unterteilt werden. Dies sind die Phase der Absorption von Sauerstoff, die Diffusion von Sauerstoff durch die Oxidschicht sowie anschließend die Bildung von Rissen in der Oxidschicht.

Wird eine blanke Wolframprobe in einem Ofen unter Sauerstoffatmosphäre erhitzt, bildet sich ab 200°C eine dünne dunkelblaue Oxidschicht, welche die Probe vor weiterer Oxidation schützt. Diese, der Oxidation entgegenwirkende Schicht, ist WO_{2.72}. Bei Temperaturen über 500°C bilden sich Risse in der Schicht. In dieser zweiten Phase kommt es zum einen zum Wachstum der WO_{2.72}-Schicht als auch vermehrt zur Entstehung von WO₃. Diese Phase ist von Diffusion geprägt. Ab Temperaturen von 750°C beginnt WO₃ zu sublimieren. In dieser dritten Phase übersteigt ab einer Temperatur von 1300°C die Sublimationsrate die Oxidationsrate [7].

2.3 Kristalliner Aufbau

Wolfram zählt zu den Metallen und ist in festem Zustand in kristalliner Form vorzufinden. Charakteristisch für einen Kristall ist die regelmäßige Anordnung von Atomen in einem Gitter. Allgemein gibt es unterschiedliche Kristallarten. In Abbildung 2.1 ist die einfachste Gitterform dargestellt. Es ist eine Elementarzelle des kubischen Grundsystems gezeigt. Hierbei befinden sich lediglich an den Eckpunkten Atome, alle Seitenlängen sind gleich lang und die Innenwinkel betragen 90° . Folglich entspricht die Elementarzelle des kubischen Systems einem Würfel.

Andere Gitterformen sind tetragonal oder hexagonal. Zudem können sich Atome auf den Diagonalen der Flächen befinden, dann ist das Gitter flächenzentriert. Ist im Zentrum des Volumens ein Atom vorhanden, wird dies mit raumzentriert bezeichnet.

Wolfram liegt im Grundzustand in kubisch-raumzentrierter (krz) Form vor. In Abbildung 2.2 ist eine Elementarzelle des krz-Gitters gezeigt. Es befinden sich an allen 8 Ecken jeweils ein Atom sowie im Zentrum des Würfels ein Weiteres [8].

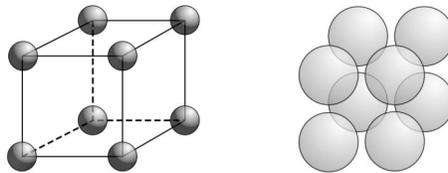


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des kubischen Grundsystems [8]. An den acht Ecken des Würfels befinden sich die Atomrümpfe.

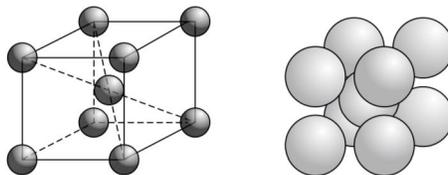


Abbildung 2.2: Wolfram liegt in krz-Form vor. Gezeigt ist eine Elementarzelle des krz-Gitters [8].

Reale Gitter weisen Abweichungen vom idealen Aufbau auf. Diese Gitterfehler sind nach [9] in folgende Kategorien zu unterteilen:

- Nulldimensionale (punktförmige) Gitterfehler (z.B. Leerstellen, Zwischengitteratome, Substitutionsatome)
- Eindimensionale (linienförmige) Gitterfehler (z.B. Versetzungen)
- Zweidimensionale Gitterfehler (z.B. Stapelfehler, Grenzflächen)
- Dreidimensionale Gitterfehler (z.B. Hohlräume, Poren)

2.4 Miller'sche Indizes

In der Elementarzelle können Ebenen definiert werden. Die Bezeichnung dieser erfolgt mit den sogenannten Miller'schen Indizes. Das verwendete räumliche Koordinatensystem wird durch die Geometrie der Elementarzelle vorgegeben. Achsen verlaufen parallel der Hauptachsen des Gitters. Hierdurch müssen nicht alle Koordinatenachsen senkrecht aufeinander stehen. Vorteilhaft ist, dass so Atomabstände direkt an den Achsen abzulesen sind.

Die Bestimmung der Miller'schen Indizes wird im Folgenden anhand des krz-Gitters gezeigt. Hierbei sollen die Indizes für die in Abbildung 2.3 dargestellte $(2\ 0\ 1)$ Ebene bestimmt werden.

1. Achsenabschnitt in Gitterparametern bestimmen

$$(x\ y\ z) = (1\ \infty\ 2)$$

2. Reziprokwert berechnen

$$\left(\frac{1}{1}\ \frac{1}{\infty}\ \frac{1}{2}\right) = \left(1\ 0\ \frac{1}{2}\right)$$

3. Auf Gemeinsamen Nenner bringen, Zähler entspricht den Miller'schen Indizes.

$$\left(\frac{2}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right) \rightarrow (2\ 0\ 1)$$

Die Kennzeichnung der Angabe einer Ebene erfolgt mit runden Klammern $()$. Sollen alle Ebenen mit symmetrisch, äquivalenten Eigenschaften, bezeichnet werden, werden die Miller'schen Indizes in $\{\}$ - Klammern gesetzt. Dies bezeichnet man als Gitterfamilie. So entspricht die $\{100\}$ - Familie im kubischen Grundsystem allen Seitenflächen des Würfels und folglich folgenden Ebenen [9]:

$$\{100\} = (1\ 0\ 0), (0\ 0\ 1), (0\ 1\ 0), (\bar{1}\ 0\ 0), (0\ 0\ \bar{1}), (0\ \bar{1}\ 0)$$

Richtungsvektoren werden durch $[\]$ gekennzeichnet. Eine Familie an Richtungsvektoren ist durch $\langle \rangle$ gekennzeichnet. Für das kubische Grundsystem entsprechen die Miller'schen Indizes von Gitterebenen den Koordinaten des Normalenvektors [9] der zu bezeichnenden Ebene. Da Wolfram im krz-Gitter vorliegt, können Ebenen durch ihren Normalenvektor beschrieben werden.

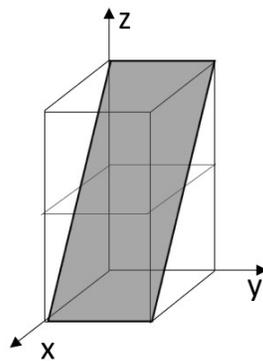


Abbildung 2.3: Darstellung der $(2\ 0\ 1)$ Ebene im krz Gitter.

Eine Möglichkeit die Abhängigkeit eines Parameters von der Kristallorientierung darzustellen

bieten Inverse Polfiguren (IPFz). Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch eine IPFz. Allgemein entspricht die Position im IPFz der Kristallorientierung und der farbliche Verlauf der Variation eines Parameters. In Abbildung 2.4 ist farblich ebenfalls die Kristallorientierung kodiert.

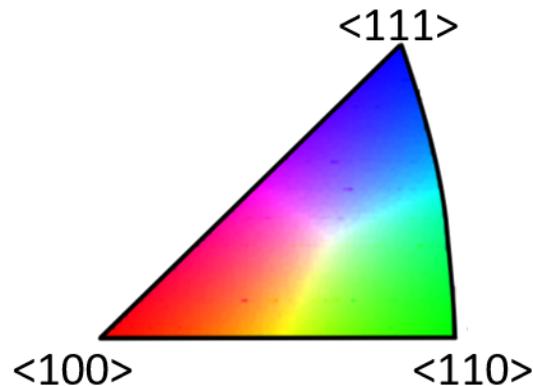


Abbildung 2.4: Beispiel einer IPFz. Farblich kodiert ist die Kornorientierung. Allgemein kann so die Veränderung eines Parameters in Abhängigkeit von der Kristallorientierung angegeben werden.

2.5 Erosion

Im Fokus dieser Arbeit steht das Verhältnis von Oxidationstiefe zu Oxidationshöhe bezüglich der ursprünglichen Oberfläche bei Bildung von Wolframtrioxid (WO_3). Die Bildung von WO_3 verläuft nach folgender Reaktion [7]:



Folglich bindet ein Wolframatom drei Sauerstoffatome. Abbildung 2.5 A) zeigt die ursprüngliche Oberfläche der Wolframprobe. Hierbei stellt ein grauer Kasten symbolisch ein Wolframatom dar und ein hellblauer ein Sauerstoffatom. In der Umgebung befindet sich Sauerstoff, welcher noch nicht mit Wolfram reagiert hat. Abbildung 2.5 B) verdeutlicht die Bildung von WO_3 . Je drei Sauerstoffatome verbinden sich mit einem Wolframatom. Da die molare Dichte der Oxidschicht geringer ist als die der ursprünglichen Wolframschicht, wächst die Oxidschicht über die ursprüngliche Oberfläche hinaus. Diese Oxidationshöhe wird im Folgenden mit o bezeichnet und ist in Abbildung B) gekennzeichnet. Durch die Bindung von reinem Wolfram an Sauerstoff wächst das Oxid zudem in die Tiefe. Da im Laufe des Versuches das Oxid abgedampft wird, wird das Tiefenwachstum des Oxides im Folgenden mit Erosion bezeichnet. Die Erosionstiefe u entspricht dem Tiefenwachstum des Oxides und ist in Abbildung 2.5 B) gekennzeichnet. Die Oxidschichtdicke h ist als Summe von Oxidationshöhe o und u definiert.

Ziel dieser Arbeit ist es folgende Fragestellung zu untersuchen:

Besteht ein festes Verhältnis r von Erosionstiefe u zu Oxidationshöhe o bezüglich der ursprünglichen Oberfläche unabhängig von der Kornorientierung?

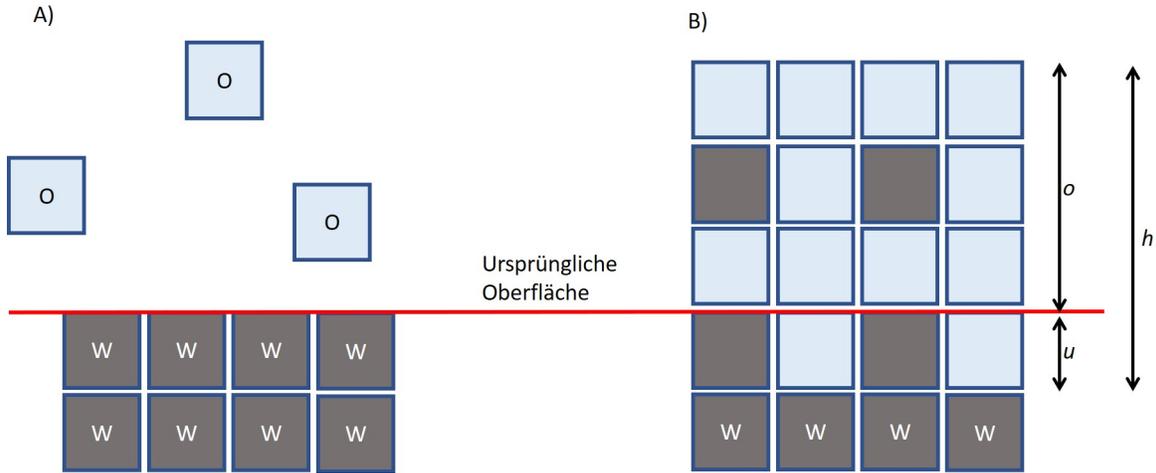


Abbildung 2.5: *Abbildung A) zeigt die Oberfläche der Wolframprobe vor Oxidation. Abbildung B) veranschaulicht die Bildung von WO_3 . Mit o wird die Oxidationshöhe bezeichnet, mit u die Erosionstiefe. Die Oxidschichtdicke wird im Folgenden mit h bezeichnet.*

Die Wolframprobe wurde bei 600°C oxidiert, weshalb nach [7] von der Bildung von WO_3 auszugehen ist. Deshalb wird im Folgenden das Verhältnis r theoretisch für WO_3 berechnet. Das Verhältnis r bezeichnet das Verhältnis von u zu o :

$$r = \frac{u}{o} \quad (2.1)$$

Da je ein Wolframatom zu einer Wolframoxidverbindung wird, bestimmt die molare Dichte von Wolfram die Tiefe u der Erosion und die molare Dichte des Wolframoxides die Dicke h der Oxidschicht. Die Erosionstiefe u entspricht der Tiefe, welche die nach der Oxidation gebundenen Wolframatomene vor der Oxidation einnahmen. Folglich gilt:

$$\frac{h}{u} = \frac{\rho'_W}{\rho'_{WO_3}} \quad (2.2)$$

Die molare Dichte von WO_3 beträgt $\rho'_{WO_3} = 0,0308 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ und von Wolfram $\rho'_W = 0,105 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$. Das Verhältnis r lässt sich aus Gleichung (2.2) direkt berechnen:

$$\frac{\rho'_W}{\rho'_{WO_3}} = \frac{h}{u} = \frac{o+u}{u} = \frac{1}{r_{WO_3}} + 1 \quad (2.3)$$

Folglich gilt für WO_3 :

$$\rightarrow r_{WO_3} = 0,417$$

Für weitere Wolframoxide sind die theoretischen Ergebnisse des Verhältnisses r in Tabelle 2.1 aufgelistet. Diese Werte werden für Vergleiche in Abschnitt 5.2 herangezogen.

Tabelle 2.1: Nach Gleichung (2.3) theoretisch berechnete Werte des Verhältnisses r für unterschiedliche Wolframoxide. Die verwendeten molaren Dichten betragen: $\rho'_{WO_{2.9}} = 0.0311 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$, $\rho'_{W_{2.72}} = 0,0343 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$, $\rho'_{W_2} = 0,0505 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$

Oxid	Verhältnis r
WO _{2.9}	0,421
WO _{2.72}	0,485
WO ₂	0,927

2.6 Probenpräparationsmethoden

Die für die Versuche verwendeten Bearbeitungsmethoden der Wolframprobe werden im Folgenden kurz erläutert.

2.6.1 Rekristallisation und Kornwachstum

Die Rekristallisationsgeschwindigkeit ist exponentiell von der Temperatur abhängig. Ab einer Temperatur von circa 40% der Schmelztemperatur tritt Rekristallation auf. Dies bedeutet, dass Gitterdefekte ausheilen und Körner mit geringer Versetzungsdichte wachsen. Dies geschieht durch die temperaturinduzierte Beweglichkeit der Atome. Es wachsen Körner mit geringer Versetzungsdichte auf Kosten von Körnern mit hoher Versetzungsdichte. Dies ist für die durchgeführten Versuche vorteilhaft, da die gemessenen Daten kristallorientierungsabhängig verglichen werden sollen. Hierfür sollten Körner mit möglichst idealer Kristallstruktur vorliegen. Dies wird durch die Rekristallisation ermöglicht. Im Zuge der Rekristallisation verändern sich auch die mechanischen Kennwerte. Diese sind jedoch kein Betrachtungsbestandteil dieser Arbeit [8].

2.6.2 Elektrochemisches Abtragen

Zur Oberflächenbearbeitung werden zwei Verfahren angewendet. Zum einen das mechanische Schleifen und zum Entfernen des mechanisch geschädigten Materials das elektrochemische Abtragen. Hierbei erfolgt der Abtrag durch eine anodische Metallaufösung. In Abbildung 2.6 ist der Aufbau des Elektropolierens schematisch dargestellt. Zwischen Kathode K und Anode A liegt eine Gleichspannung an. Die Anode stellt das abzutragende Material dar. Der Stromkreis ist über eine Elektrolytflüssigkeit (hellblau dargestellt) geschlossen. Durch die angelegte Spannung gehen Wolframatomte in ionisierter Form in Lösung über. Zudem werden Spitzen bevorzugt abgetragen, was die Oberflächenrauigkeit verringert. In Abbildung 2.6 ist dies auf der rechten Seite gezeigt [10].

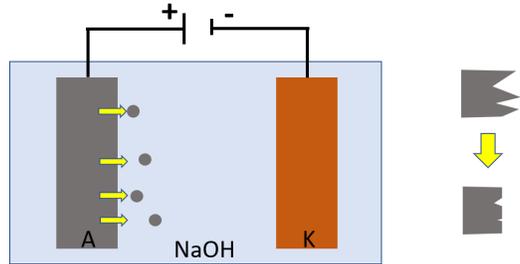


Abbildung 2.6: Dargestellt ist das Prinzip des elektrochemischen Abtragens sowie eine Skizze der unbearbeiteten sowie elektropolierten Oberfläche. Die Anode A stellt das abzutragende Material dar und K die Kathode. Zwischen Anode und Kathode ist eine Gleichspannung angelegt. Spitzen werden bevorzugt abgetragen, was die Oberflächenrauigkeit verringert.

2.7 Physikalische Analysemethoden

Eine Dokumentation sowie die Datenaufnahme der einzelnen Zwischenstadien der Probe erfolgte mit Hilfe unterschiedlicher Analyseverfahren. Die verwendeten Methoden werden in ihrer Funktionsweise im Folgenden kurz erläutert.

2.7.1 Konfokales Laser Rastermikroskop

Die konfokale Laser Rastermikroskopie (CLSM, aus dem englischen: Convocal Laser Scanning Microscope) ermöglicht es neben einer Auflösung in μm senkrecht zur optischen Achse (d.h. in der x-y-Ebene) ebenfalls eine Auflösung in nm in der z-Richtung zu erhalten. In Abbildung 2.7 ist der schematische Aufbau eines CLSM-Mikroskops zu sehen. Im Strahlengang zwischen Linse und Detektor ist eine Blende B_2 verbaut, welche lediglich die Strahlen der sich gerade im Fokus befindlichen Ebene $z = z_0$, durchlässt. Durch ein Ändern des Fokuses in z-Richtung ist ein Erstellen eines tiefscharfen Bildes der Probe möglich. Für jede Höhe z wird ein separates Bild aufgenommen. Zum Schluss setzt eine Software alle Bilder der einzelnen Ebenen zu einem Einigen zusammen. So kann eine hohe Schärfentiefe erreicht werden sowie Höhenunterschiede der Probe anschließend vermessen werden. Zudem ist ein Abrastern der gesamten Probe möglich [11].

2.7.2 Raster-Elektronenmikroskop

Das Raster-Elektronenmikroskop (SEM, Scanning Electron Microscope) wurde genutzt um mit Hilfe der Elektronenrückstreubeugung (EBSD) die Kornorientierungen der Probe zu bestimmen, siehe Abschnitt 2.7.3. Des Weiteren wurde die Zusammensetzung der Probe nach dem Versuch mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert, siehe Abschnitt 2.7.4. Beide Analysemethoden beruhen auf dem Beschuss der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Die Strahlelektronen werden mit elektromagnetischen Linsen fokussiert. Dies ermöglicht ein Ablenken des Elektronenstrahles und somit eine Punkt für Punkt Analyse der

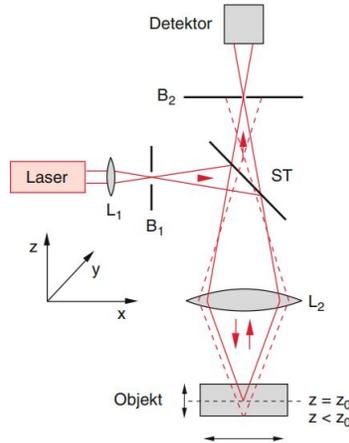


Abbildung 2.7: Schematische Skizze eines CLSM-Mikroskops. Die Blende B_2 ermöglicht die Selektion der für die Höhe $z=z_0$ scharfen Ebene. Dies ermöglicht das Aufnehmen eines tiefscharfen Bildes [11].

Probenoberfläche [12].

Zudem ist es möglich durch Beschuss der Probe mit einem fokussierten Ionenstrahl (Gallium) (FIB, aus dem englischen: Focused Ion Beam) Querschnitte anzufertigen. Ein solcher Schnitt kann daraufhin mittels EDX analysiert werden.

2.7.3 Elektronenrückstreubeugung

Die Elektronenrückstreubeugung (Elektronenrückstreubeugung (EBSD), aus dem englischen: Electron Back Scatter Diffraction) ermöglicht eine Bestimmung der orts aufgelösten Kristallorientierung. Hierfür wird die Probe mit fokussierten Elektronen beschossen. Diese werden durch Coulomb-Wechselwirkung an den Hüllelektronen sowie den Kernen der Gitteratome gestreut [13]. Der Detektor misst charakteristische Beugungsmuster, sogenannte Kikuchi-Muster. Jedes Muster ist einer Kristallorientierung explizit zuzordnen. Anhand dieser kann auf die lokale Kristallstruktur der Oberfläche und ihre Orientierung rückgeschlossen werden [12]. Durch Ablenken des Elektronenstrahls kann die gesamte Probe ab gerastert werden.

2.7.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, aus dem englischen: Energy dispersive X-Ray) ist die Analyse der Zusammensetzung einer Probenoberfläche möglich. In Abbildung 2.8 ist die Entstehung von Röntgenstrahlung schematisch gezeigt. Unter Beschuss mit Elektronen werden Atome angeregt. Dabei wird ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen (hier aus der K-Schale). Da dies kein stabiler Zustand ist, geht ein Elektron aus einem energetisch höheren Zustand in den unbesetzten energetisch günstigeren Zustand über (hier aus der L-Schale in die K-Schale). Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquantens abgestrahlt. Die bei diesen Übergängen frei werdenden Röntgenquanten sind spezifisch für jedes

Element (charakteristische Röntgenstrahlung). Die Rasterfunktion des Mikroskops ermöglicht eine orts aufgelöste Analyse der gesamten Probenoberfläche [12] .

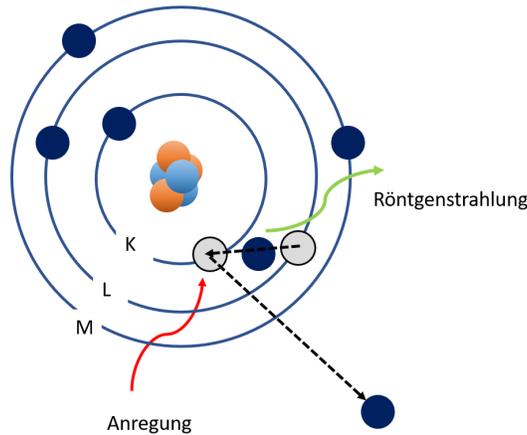


Abbildung 2.8: Dargestellt ist die Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung. Hierbei wird durch eine externe Anregung ein Elektron einer inneren Schale ionisiert. Ein Elektron einer äußeren Schale geht unter Emission eines Röntgenquantens in den energetisch günstigeren Zustand über. Dies kann in einer Kaskade von Übergängen stattfinden [13].

2.8 Lineare Regression

Das in Abschnitt 2.5 eingeführte Verhältnis r beschreibt einen linearen Zusammenhang von Erosionstiefe u zu Oxidationshöhe o . Mit Hilfe einer Linearen Regression ist es möglich aus gegebenen Daten u und o das Verhältnis r zu interpolieren. Hierfür wird im Rahmen dieser Arbeit die Methode der orthogonalen Abstands Regression (ODR, aus dem Englischen: Orthogonal Distance Regression) verwendet. Im Anhang A.1 findet sich eine Analyse der Daten unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate (LS, aus dem Englischen: Least Squares). Hierbei ist anzumerken, dass die Analyse der Daten mit ODR den Vorteil bietet, dass der Fehler der Erosionstiefe u und Oxidationshöhen o berücksichtigt werden können. Im Gegensatz hierzu fließt in die LS lediglich der Fehler der Oxidationshöhe o mit ein. Aus diesem Grund wurde eine Interpolation des Verhältnisses r mittels der ODR gewählt.

2.8.1 Orthogonale Abstandsregression

Allgemein stellt die orthogonale Abstandsregression (ODR, aus dem Englischen: Orthogonal Distance Regression) ein Verfahren dar, eine Regressionsgerade für linear zusammenhängende Datensätze x und y zu interpolieren. Dies ermöglicht eine Interpolation der Steigung a und der Verschiebung t in y -Richtung der Geraden. In Abbildung 2.9 sind fiktive Datenpaare (x_i, y_i) dargestellt. In blau ist die Regressionsgerade eingezeichnet. Der von den Datenpunkten senkrechte Abstand zur Regressionsgeraden stellt den zu minimierenden Wert der ODR dar.

Die ODR minimiert folgende Gleichung zur Ermittlung der Parameter der Regressionsgeraden:

$$\min \sum \sqrt{(y_i - y_i^*)^2 + (x_i - x_i^*)^2} = \min \sum \sqrt{(y_i - a \cdot x_i - t)^2 + (x_i - x_i^*)^2} \quad (2.4)$$

Die Parameter a und t für die Gleichung 2.6 minimal ist, ergeben die Regressionsgerade [14]. Den Datenpaaren (x_i, y_i) wird durch die Minimierung ein Datenpaar (x_i^*, y_i^*) zugeordnet, welches sich wie folgt berechnet:

$$x_i^* = x_i + \frac{a}{a^2 + 1}(y_i - t - a \cdot x_i) \quad (2.5)$$

$$y_i^* = a \cdot x_i^* + t \quad (2.6)$$

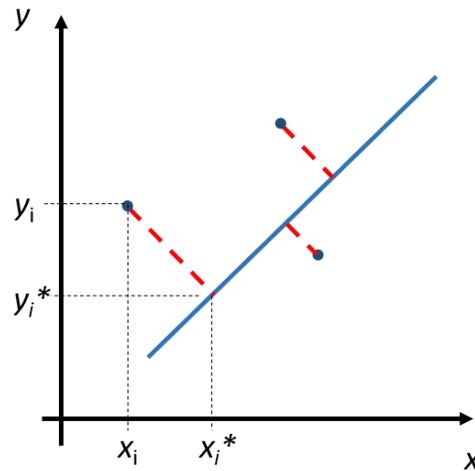


Abbildung 2.9: Veranschaulichung des Prinzips der ODR. Gezeigt sind fiktive Datenpaare (x_i, y_i) und die Regressionsgerade. Der senkrecht der Datenpaare zur Regressionsgerade, ist rot gestrichelt und stellt den zu minimierende Parameter des Verfahrens dar.

Kapitel 3

Versuchsablauf

Alle Versuche wurden am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching durchgeführt. Im Folgenden wird auf die einzelnen Teilschritte eingegangen.

Zunächst wurde die Wolframprobe rekristallisiert. Im Anschluss daran wurde die Oberfläche nachbearbeitet um Unebenheiten zu entfernen. Hierfür wurde mechanisch geschliffen und elektroliert. Zudem wurden Bereiche der Probe mit dem FIB markiert und es erfolgte eine Bestimmung der Kornorientierung mit EBSD. Daraufhin wurde die Probe bei 600 °C für 60 min oxidiert, anschließend mit dem CLSM vermessen und zum Schluss das Oxid abgedampft. Hieran schloss sich eine Vermessung der Probe mit dem CLSM sowie eine Analyse mit EDX und EBSD an. Die Datenanalyse umfasst eine allgemeine Verarbeitung der Daten sowie die Bestimmung des Verhältnisses r mit einer Linearen Regression.

3.1 Rekristallisation

Die heiß-gewaltzte Wolframprobe (Plansee SE, Österreich) weist eine Reinheit von 99,97 wt% auf. Im ersten Schritt wurde die Probe bei 1830 °C für 3 min rekristallisiert. Ziel des Kornwachstums ist das Erreichen einer Korngröße von ungefähr 20 μm . Die Rekristallisation wurde in einem Elektronenstrahlofen durchgeführt. Mit Hilfe eines Glühfadenpyrometers wurde die Temperatur überwacht. Der Rekristallisation wurde ein 20 minütiges Ausgasen der Kammer bei einem Druck von $2,8 \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Filamentstromstärke von 10 mA vorangestellt. Das Filament des Elektronenstrahlofens dient der Emission von Elektronen. Für die tatsächliche Rekristallation wurde eine Spannung von 9,1 V bei einer Stromstärke von 120 mA am Filament angelegt. Die vom Filament emittierten Elektronen wurden durch eine Spannung von 3 kV in Richtung der Probe beschleunigt. Die hierbei erzeugte Stromstärke durch die Probe betrug 3,85 A. Das Auftreffen der Elektronen auf der Probenoberfläche erhitzt diese.

3.2 Probenpräparation

Nachdem die Probe, bedingt durch ihre Herstellung, eine hohe Oberflächenrauigkeit aufwies und die Unebenheiten für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung kleiner als 200 nm sein müssen, war eine Nachbearbeitung notwendig. Hierfür wird die Probe zunächst mechanisch geschliffen und im Anschluss daran elektroliert.

Für den Schleifvorgang wurde die Maschine Phoenix 4000 von Buehler sowie SiC Schleifscheiben verwendet. Mit doppelseitigem Klebeband wurde die Probe auf einen Probenhalter geklebt und während des Schleifvorganges mit Wasser gekühlt. Eine Auflistung der einzelnen Schleifschritte ist in Tabelle 3.1 zu finden.

Im Anschluss daran wurde die Wolframprobe zweimal für jeweils zwei Minuten bei einer angelegten Spannung von 19 V und 1, 5% NaOH elektroliert. Es wurde die Maschine LEctroPol-5 von Streuers verwendet.

Um die Betrachtung gleicher Flächen während des gesamten Ablaufes gewährleisten zu können, wurden insgesamt neun Flächen markiert. Mit dem FIB wurden Eckmarkierungen sowie Bezeichnungen gesetzt. Das SEM Bild im Sekundärelektronen (SE) Kontrast 3.1 zeigt einen markierten Bereich der Probe. Die weißen Pfeile markieren die Eckmarkierungen. In weiß ist die Benennung der Stelle umkreist. Zudem wurde die Kristallorientierung der Körner der Probe mittels EBSD im SEM bestimmt.

Tabelle 3.1: *Schritte des mechanischen Schleifens.*

Schritt	Körnungsangabe CAMI	Druck [lbs]	Dauer [min]	Umdrehungen [\backslash min]
1	320	22	1	150
2	600	22	1	150
3	1200	22	1	150
4	2500	22	1	150
5	4000	22	1	150

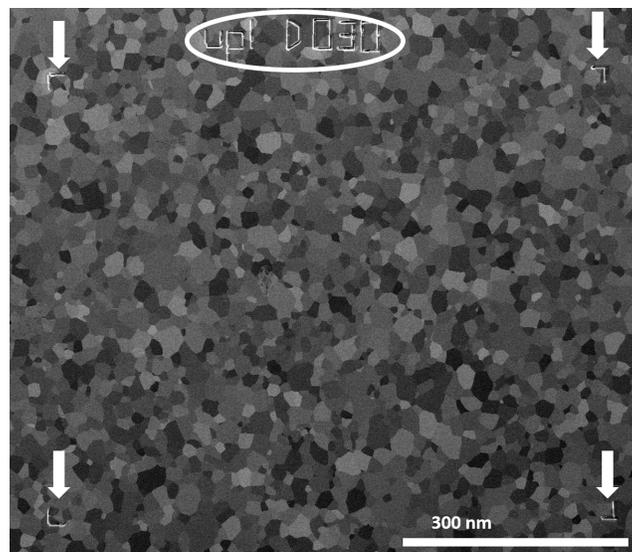


Abbildung 3.1: *Gezeigt ist ein SEM-Bild im SE-Kontrast eines Auschnittes der Wolframprobe. Die weißen Pfeile markieren die mit dem FIB gesetzte Eckmarkierungen. In weiß umkreist ist die Benennung des Bereiches.*

3.3 Oxidation

Die Probe wurde in einer Thermowaage der Firma Netzsch, Modell STA449F1 Jupiter oxidiert. Die Thermowaage ermöglicht eine simultane Aufzeichnung der Temperatur, des Gasflusses und der Gewichtsveränderung der Probe. Die Parameter der Oxidation sind in Tabelle 3.2 festgehalten. Insgesamt wurde die Probe eine Stunde bei 600°C unter Sauerstoffatmosphäre gehalten, da nach [7] bei dieser Temperatur WO_3 entsteht. Eine Auflistung des Ablaufes findet sich in Tabelle 3.2. Um eine frühzeitige Oxidation der Probe während des Heizvorganges zu verhindern, wurde unter reiner Argonatmosphäre (Hersteller: Alphagaz, 99.9999%) geheizt und die Ofenkammer vor Programmstart abgepumpt. Der erreichte Druck von $3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar bei Raumtemperatur ermöglicht es, in der Kammer befindlichen Sauerstoff zu entfernen. Vor Oxidationsstart wurde die Kammer mit Argon geflutet und auf Normaldruck gebracht. Eine Dokumentation der Höhenunterschiede der Körner erfolgte nach der Oxidation mit dem CLSM.

Tabelle 3.2: *Verlauf der 60 minütigen Oxidation der Wolframprobe bei 600°C.*

Vorgang	Endtemperatur [°C]	$\left[\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}\right]$	Zeit	O ₂ $\left[\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right]$	Argon $\left[\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right]$
Heizen	600	20.0	0:28:39	0	160
Halten	600	0	0:10:00	0	160
Oxidation	600	0	0:60:00	32	128
Durchspülen	600	0	0:01:00	0	488
Abkühlen	25	10.0	0:57:12	0	160

3.4 Schnitte in die Oxidschicht

Um Referenzwerte für die maximale Oxidschichtdicke zu erhalten wurden 13 Querschnitte mit dem FIB präpariert. Die Auswahl der Körner wurde anhand der Kristallorientierung getroffen. Wie vorangegangene Untersuchungen [6] zeigten, sind Körner mit $\langle 100 \rangle$ Orientierung am stärksten und somit dicksten oxidiert. Deshalb wurden Körner mit einer maximalen Missorientierung von 5% von der Kristallorientierung

$\langle 100 \rangle$ ausgewählt. Um Einflüsse angrenzender Körner auszuschließen zu können, wurden große Körner angeschnitten.

Da die oberste Kante, bedingt durch den FIB abgerundet wird, wurde zuvor eine 1 μm dicke Platin-Kohlenstoffschicht lokal deponiert.

3.5 Abdampfen der Oxidschicht

Zum Abdampfen der Oxidschicht, wurde eine Aufdampfanlage verwendet. Grund für die Wahl dieser Anlage war, dass eine Verunreinigung des Ofens mit abgedampftem Wolframoxid für Versuche in der Zukunft nicht von Nachteil ist. Das Funktionsprinzip der Anlage ist eine Elektronenstrahlheizung. Emittierte Elektronen werden mittels einer angelegten Spannung beschleunigt und mit Umlenkspulen auf die Probe fokussiert. Die hohe Auftreffgeschwindigkeit

führt zur Erwärmung der Probe. Eine visuelle Kontrolle der Temperatur erfolgte mittels eines außerhalb angebrachten Glühfadenpyrometers. Ungenauigkeiten können hier nicht ausgeschlossen werden, da es zur Verfälschung der visuellen Farbe durch Umlenkspiegel in der Apparatur gekommen sein kann.

Der Ablauf des Abdampfvorganges ist in Tabelle 3.3 aufgelistet. Dort sind alle gemessenen und eingestellten Parameter eingetragen. Alle angegebenen Drücke sind zu Ende der jeweiligen Phase gemessen worden.

Während des Prozesses befand sich die Probe in einem Wolframtiegel. Kontakt bestand lediglich an den Ecken, wodurch ein Aufliegen auf einer Seite umgangen werden konnte. In Folge dessen konnte das Oxid auf beiden Seiten verdampfen und die Wärmeleitung zwischen Tiegel und Probe minimiert werden. Zudem ist der Tiegel wassergekühlt. Dies war von Vorteil, da verdampfendes Oxid sich am Tiegel und nicht wieder an der Probe anlagerte.

Die Aufdampfanlage verfügt über drei angeschlossene Turbopumpen mit jeweiligem Drucksensor (PT) direkt vor den Turbopumpen. Ein weiterer Drucksensor befindet sich direkt im Kessel (PK). Ein Abpumpen mit Hilfe der Turbopumpen erzielte einen Druck von $PT = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Um den Druck weiter zu senken, wurde im nächsten Schritt eine Stickstofffalle im unteren Bereich des Kessels mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Es wurde ein Startdruck von $PK = 8,6 \cdot 10^{-8}$ mbar im Kessel erzielt. Für das Vorheizen der Probe wurde das Filament und die Wasserkühlung des Tiegels eingeschaltet sowie eine Spannung von 4 V am Filament angelegt. Die Endtemperatur des Vorwärmvorgangs lag bei ca. 850 °C. Das Erreichen der Zieltemperatur von 1400 °C wurde in zwei Schritte aufgeteilt. Bei einer Zwischentemperatur von 1000 °C wurde nochmals gehalten. Darauf folgte bei Endtemperatur von 1400 °C eine 30 minütige Haltedauer. Der Ausbau der Probe erfolgte nach dem Auftauen der Stickstofffalle und Belüftung auf Normaldruck.

Die Dokumentation des Probenzustandes erfolgte durch wiegen und vermessen mit dem CLSM. Zudem wurden EDX-Aufnahmen zur Sicherstellung der Oxidfreiheit der Probe gemacht. Außerdem wurden nochmals EBSD sowie SEM Aufnahmen der Probe gemacht um eine Veränderung der Korngröße und Kornorientierung zu überprüfen.

Da die Probenoberfläche nach dem Abdampfen strukturelle Veränderungen aufwies, wurde mit dem FIB ein Schnitt durch die Strukturen gesetzt und dieser mit EDX und EBSD analysiert. Zusätzlich zum Abdampfen wurden weitere Versuche zum Entfernen der Oxidschicht

Tabelle 3.3: *Parameter des Abdampfprozesses der Oxidschicht der Probe.*

Abschnitt	Dauer [min]	Filament [V]	Temp. [°C]	Messpunkt	Druck [mbar]
Versuchsstart	15	-	-	PT	$1,80 \cdot 10^{-3}$
Einfüllen des Flüssigstickstoffs				PK	$8,63 \cdot 10^{-8}$
Vorwärmen	13	1,14	850	PK	$4,00 \cdot 10^{-8}$
Zwischenschritt	7	1,25	1000	PK	$1,46 \cdot 10^{-7}$
Endtemperatur	insg. 30	1,41	1400		
	nach 0			PK	$3,23 \cdot 10^{-7}$
	nach 12			PK	$3,75 \cdot 10^{-7}$
	nach 30			PK	$3,65 \cdot 10^{-7}$

mittels chemischem Lösen durchgeführt. Diese waren jedoch nicht erfolgreich. Die Versuche und Ergebnisse des chemischen Lösens findet sich im Anhang, im Abschnitt A.4

3.6 Datenauf- und verarbeitung

Ziel der zuvor beschriebenen Teilschritte ist die Untersuchung der in Abschnitt 2.5 genannten Fragestellung. Hierfür wurde zum Einen der Gesamtzustand der Probe dokumentiert und zum Anderen die explizit für die Untersuchung eines linearen Zusammenhanges, von Erosionstiefe zu Oxidationshöhe, notwendigen Daten erhoben. Alle gemessenen Daten sind in Tabelle 3.4 festgehalten. In diesem Abschnitt wird auf die Analyse der Daten hinsichtlich des linearen Zusammenhanges eingegangen. Die Diskussion aller weiteren Werte findet sich in Abschnitt 4.

Tabelle 3.4: Übersicht aller erhobenen Daten sowie deren Zweck.

Zweck	Versuchsschritt	Parameter	Methode
Linearer Zusammenhang und Verhältnis r	nach der Präparation	Kornorientierung	EBSD
	nach der Oxidation	Oxidationshöhe o	CLSM
	nach dem Abdampfen	Erosionstiefe u	CLSM
Querschnitte	nach der Oxidation	Oxidschicht Dicke	
Gewichtsveränderung	nach der Oxidation	Gewicht	Waage
	nach dem Abdampfen	Gewicht	Waage
Oxidfreiheit der Probe und strukturelle Veränderungen	nach dem Abdampfen	Zus. der O.-fläche	EDX
		Zus. eines Schnittes	EDX
		Kornorientierung	EBSD

Notwendig für die Untersuchung eines Linearen Zusammenhanges von Erosionstiefe zu Oxidationshöhe in Abhängigkeit der Kornorientierung sind die CLSM Daten, gemessen nach der Oxidation und dem Abdampfen, sowie die nach der Präparation gemessene Kornorientierung der Probe.

In Abbildung 3.2 ist ein Flussdiagramm der gesamten Datenaufbereitung sowie Verarbeitung gezeigt. Die Verarbeitung gliedert sich in die zwei Teile „Datenaufbereitung“ und „Bestimmung des Verhältnisses r “. Für die Datenaufbereitung wurde ein Python Code [15] verwendet. Der Python Code für die Bestimmung des Verhältnisses r war Teil dieser Arbeit.

Zunächst erfolgte eine für Oxidations- und Erosionsdaten getrennte Aufbereitung der Daten. Hierbei wurde jedem Punkt der Probe die jeweils gemessene Höhe bzw. Tiefe sowie die jeweilige Kornorientierung zugeordnet. Wie in Abschnitt 3.2 erläutert wurden Bereiche der Probe markiert. Diese Bereiche wurden nach der Oxidation und dem Abdampfen vermes-

sen und mit EBSD analysiert. Deshalb ist eine Zuordnung von Kornorientierung bezüglich der gemessenen Höhen bzw. Tiefen möglich. Die Datenaufbereitung gliedert sich in einen Überlagerungsprozess und einen Evaluationsprozess. Dies ist im Flussdiagramm 3.3 veranschaulicht. Im Überlagerungsprozess werden die CLSM Daten und EBSD Daten miteinander in Verbindung gebracht. Jedem Punkt der Probe wird seine mit CLSM bestimmte Höhe und die Kornorientierung zugeordnet. Dies erfolgt halb automatisiert. Es werden Referenzpunkte im CLSM Bild und dem EBSD Bild gewählt. Anhand dieser werden die zwei Datensätze überlagert und zum Schluss in einem gemeinsamen Datensatz gespeichert. Hieran schließt sich der Evaluationsprozess an. Dieser gruppiert die gemessenen Höhen bzw. Tiefen nach Kornorientierung und weist jeder Kristallorientierung den Median der jeweiligen Messwerte zu. Zudem wird die Standardabweichung jedes Clusters bestimmt. Der so erhaltene Datensatz enthält einen Höhen- bzw. Tiefenwert pro Kristallorientierung sowie die jeweilige Standardabweichung. Da die Standardabweichung jedes Clusters bekannt ist gehen keine Informationen durch das Clustern verloren. Die Abhängigkeit der Höhe bzw. Tiefe der Oxidschicht kann danach in einem IPFz veranschaulicht werden.

Nach der Aufbereitung der Daten liegen zwei getrennte Datensätze für die Oxidationshöhe und Erosionstiefe vor mit denen das Verhältnis r bestimmt wird. Beide Datensätze enthalten eine Zuordnung von gemessener Höhe bzw. Tiefe pro Kristallorientierung. Anhand der Kristallorientierung können nun die zwei Datensätze mit einander in Verbindung gebracht werden. Der so erhaltene Datensatz enthält pro Kristallorientierung die jeweilige Oxidationshöhe sowie Erosionstiefe mit entsprechenden Standardabweichungen. Die so gewonnenen Datenpaare von Oxidationshöhe o und Erosionstiefe u ermöglichen eine Untersuchung des Linearen Zusammenhanges in Abhängigkeit von der Kornorientierung. Es erfolgte eine Datenverarbeitung mit einer ODR wobei mit der jeweiligen Standardabweichung der Cluster gewichtet wurde. Die zwei Datensätze u und o beziehen sich nicht auf die ursprüngliche Probenoberfläche sondern sind bezüglich dieser um eine Konstante t verschoben. Aus diesem Grund gilt folgende Gleichung:

$$u = r \cdot o + t \tag{3.1}$$

Hierbei ist t eine feste Konstante, die die Verschiebung der zwei Datensätze u und o zueinander beschreibt. Zusätzlich zur ODR wurde eine Analyse der Daten mit der LS durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Auswertung finden sich im Anhang A.1.

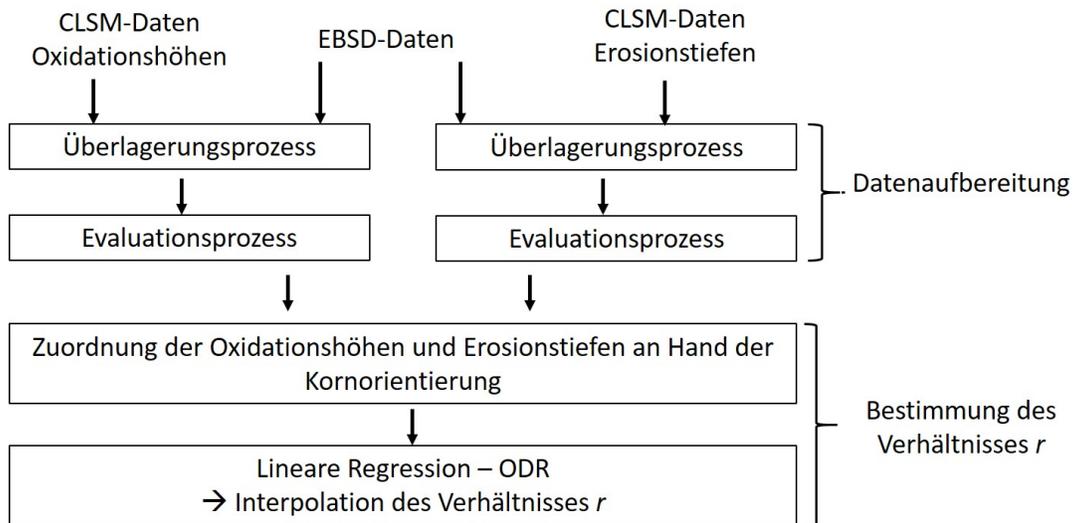


Abbildung 3.2: Flussdiagramm der Verarbeitung der gemessenen Oxidationshöhen und Erosionstiefen.

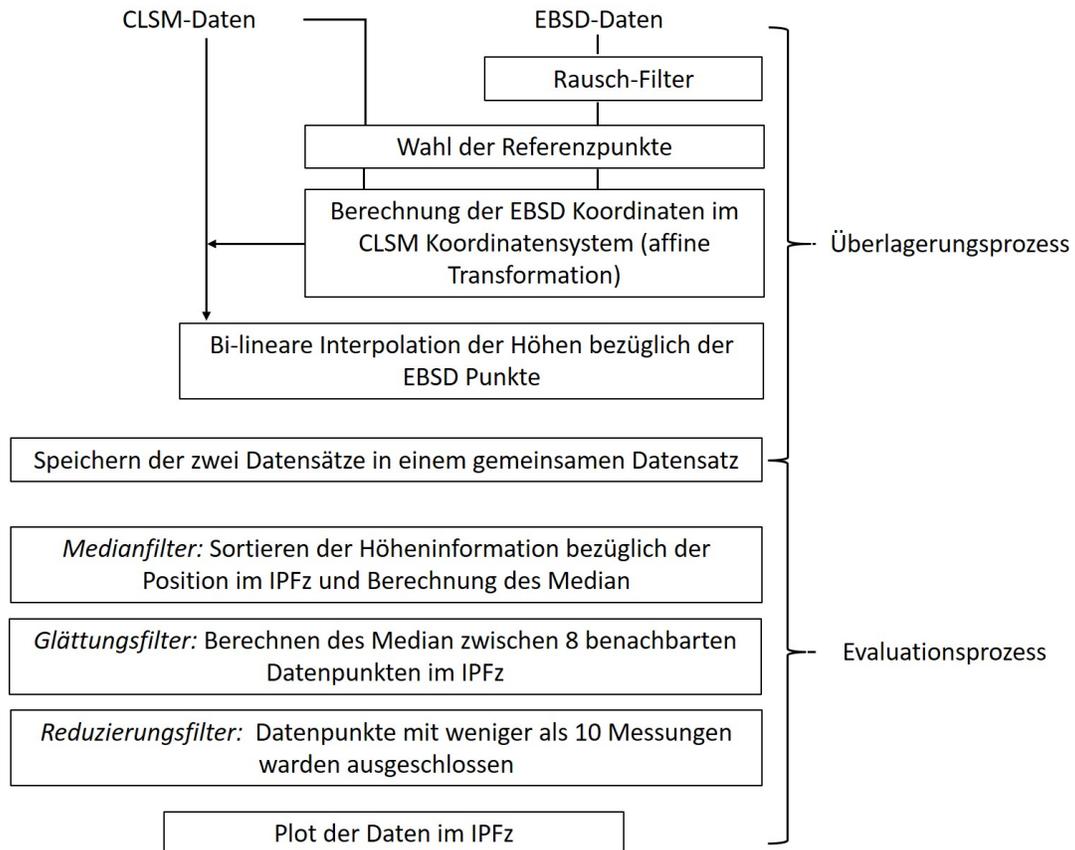


Abbildung 3.3: Flussdiagramm des verwendeten Python-Codes [15] zur allgemeinen Datenverarbeitung der CLSM- und EBSD- Daten.

Kapitel 4

Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Resultate der einzelnen Versuchsschritte dargelegt. Zunächst wird auf die Ergebnisse der Schnitte durch die Oxidschicht eingegangen. Anhand dieser kann ein Vergleich der Größenordnung der maximalen Oxidschichtdicke und der kornorientierungsabhängigen Dickenunterschiede vorgenommen werden. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der Oxidation und der Erosion aufgeführt. Es wird auf Gewichtsunterschiede und gemessene Höhenunterschiede eingegangen. Zudem werden die Resultate der kornorientierten Datenauswertung gezeigt.

4.1 Ergebnis der Schnitte

Die Präparation der Schnitte mit dem FIB ermöglicht eine Messung der Dicke der Oxidschicht und damit einen Vergleich der Größenordnung von maximaler Oxidschichtdicke und dem Auftreten von Dickenunterschieden zwischen Körnern. Zudem können Fehler, z.B.: Löcher und Risse in der Oxidschicht gefunden werden.

Abbildung 4.1 zeigt eine SEM-Aufnahme eines Schnittes. Der Schnitt ist in drei Bereiche aufgeteilt. Zuunterst befindet sich Wolfram, welches nicht oxidiert ist. Daran schließt sich die Wolframoxidschicht an. Diese wird von einer Platin-Kohlenstoff-Schicht bedeckt, deren oberste Kante bedingt durch die Präparation des Schnittes mit dem FIB abgerundet ist. Der weiße Pfeil markiert diese Abrundung. Durch den Schutz der Oxidschicht durch die Platin-Kohlenstoffschicht ist die Oberfläche des Oxides bei der Präparation erhalten geblieben. Dies ermöglicht ein Ausmessen der Oxidschichtdicke. Der Mittelwert der 13 präparierten Schnitte beträgt $7,1 \mu\text{m}$ bei einer Standardabweichung von $0,5 \mu\text{m}$. Die maximalen Unterschiede der Oxidschichtdicke betragen ca. $2,5 \mu\text{m}$ und sind somit signifikant. Des Weiteren ergab die Analyse der Schnitte, dass die Oxidschicht nicht durchgängig am Wolfram anliegt und Risse und Poren vorhanden sind. Beispiele dafür sind in Abbildung 4.1 rot umkreist. Der linke rot umkreiste Bereich ist in Abbildung 4.2 in Nahaufnahme gezeigt. Der weiße Pfeil markiert die Abmessung eines Kornes. Dieses weißt auf der linken Seite eine anliegende Oxidschicht auf und auf der rechten Seite eine Pore. Der rote Pfeil markiert den Höhenunterschied zwischen diesen zwei Bereichen. Folglich ist der Bereich mit Poren nicht so tief oxidiert, wie der Bereich ohne. Nichts desto trotz ist die Oxidoberfläche glatt.

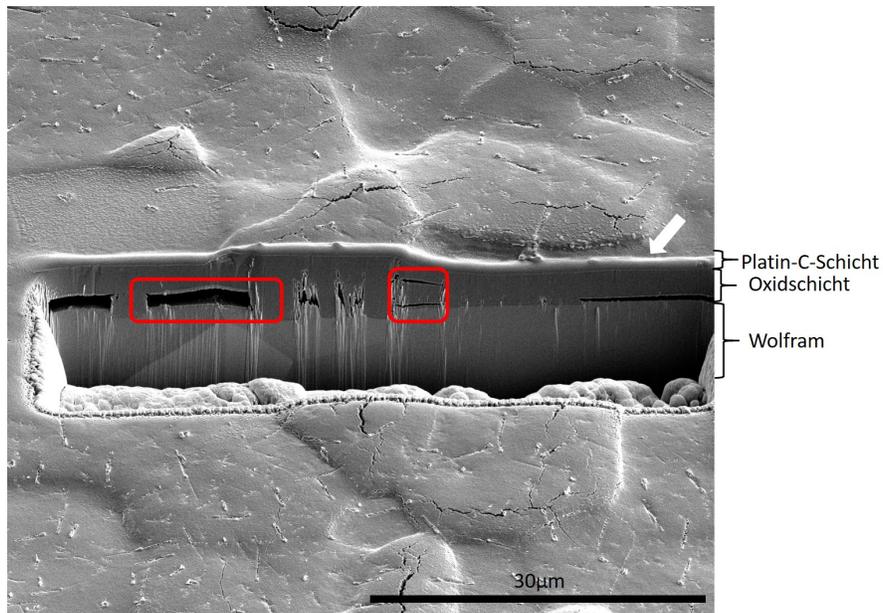


Abbildung 4.1: Das SEM-Bild im SE Kontrast zeigt einen Schnitt der Wolframoxidschicht präpariert mit dem FIB. Der weiße Pfeil markiert die durch die Präparation mit dem FIB entstandene abgerundete oberste Schnittkante. Zum Schutz der Oxidschicht und dem Erhalt der Oxidoberfläche wurde deshalb eine Platin-Kohlenstoffschicht deponiert. Die Oxidschicht weist Poren und Risse auf. Beispiele dafür sind rot umkreist.

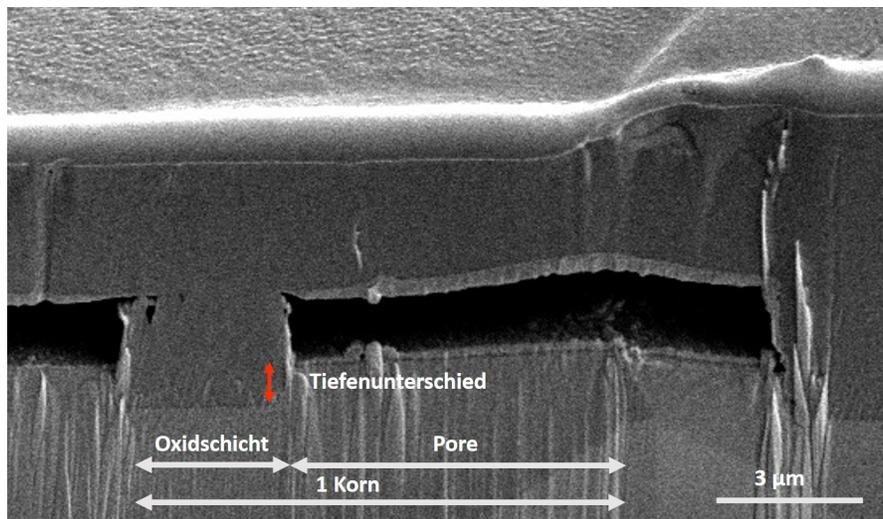


Abbildung 4.2: Das SEM-Bild im SE Kontrast zeigt eine Nahaufnahme eines Kornes mit Pore. Der gezeigte Bereich entspricht dem in Abbildung 4.1 rot umkreisten linken Bereich. Der weiße Pfeil markiert die Abmessung des Kornes, der rote den Höhenunterschied zwischen dem Bereich mit anliegender Oxidschicht und dem mit Pore.

4.2 Ergebnisse der Oxidation

Die Probe wurde bei 600°C oxidiert, weshalb nach [7] WO_3 entsteht. Zudem liegt die gewählte Temperatur der Oxidation unter der Sublimationstemperatur von WO_3 , weshalb das Oxid nicht verdampft ist. Folglich ist der in der Oxidschicht gebundene Sauerstoff als Massenzuwachs m_{O} messbar. In Tabelle 4.1 ist das Gewicht der Wolframprobe vor und nach der Oxidation festgehalten. Unter der Annahme, dass die gesamte Oxidschicht das selbe stöchiometrische Verhältnis aufweist, kann die Masse der Oxidschicht berechnet werden. Da im Abdampfprozess das Oxid verdampft, entspricht der dann zu messende Gewichtsverlust der berechneten Oxidmasse. Deshalb dient dieser als Kontrollwert. Da die Masse m_{O} des gebundenen Sauerstoffes gemessen wird und von einem stöchiometrischen Verhältnis von Wolfram zu Sauerstoff von 1 : 3 ausgegangen werden kann, berechnet sich die Masse des Oxides zu [7]:

$$m_{\text{WO}_3} = m_{\text{O}} + \frac{1}{3}m_{\text{O}} \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{W}}} = 13,46 \text{ mg} \quad (4.1)$$

Hierbei wird mit $M_{\text{O}} = 15,999$ u die Atommasse von Sauerstoff und mit $M_{\text{W}} = 183,84$ u die Atommasse von Wolfram bezeichnet [16]. Unter der Annahme der Bildung anderer stöchiometrischer Verhältnisse findet sich die jeweils berechnete Oxidschichtmasse in Tabelle 4.2.

Tabelle 4.1: *Gewicht der Probe vor und nach der Oxidation sowie nach dem Abdampfen. Die Differenz bezieht sich auf das vorherige Gewicht.*

	Gewicht [mg]	Differenz [mg]
vor Oxidation	2669,00	
nach Oxidation	2671,795	2,787
Abdampfen	2658,177	13,618

Tabelle 4.2: *Nach (4.1) berechnete Masse der Oxidschicht für unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse.*

	WO_3	$\text{WO}_{2.72}$	$\text{WO}_{2.9}$	WO_2
Masse der Oxidschicht [mg]	13,46	16,89	13,89	18,8

Körner mit unterschiedlicher Kornorientierung sind verschieden stark oxidiert. Dadurch unterscheiden sie sich nach der Oxidation in ihrer Höhe. Mit dem CLSM wurden die Höhenunterschiede der Körner ausgemessen. Bild 4.3 zeigt eine Aufnahme eines Bereiches der Probe mit dem CLSM.

In Abbildung 4.4 A) ist eine schematische Skizze der gemessenen CLSM Höhen dargestellt. Da lediglich die Höhenunterschiede der Körner gemessen werden können, ist die Erosion der Probe in den Messdaten nicht enthalten. Deshalb ist der gezeigte Boden der Oxidschicht flach. In rot ist die Bezeichnung der Höhe o dargestellt. Zudem ist veranschaulicht, dass die $\langle 100 \rangle$ Orientierung willkürlich auf eine mittlere Höhe von $7,4 \mu\text{m}$ gesetzt wurde. Die IPFz in Abbildung 4.4 B) zeigt farblich kodiert die gemessene Höheninformation o eines Bereiches der Probe. Die Position eines Datenpunktes in der Figur entspricht der Kristallorientierung. Da

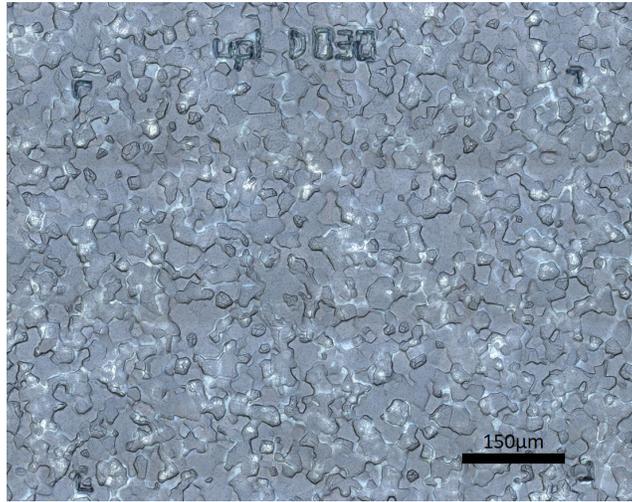


Abbildung 4.3: Aufnahme der Oberfläche nach der Oxidation mit dem CLSM.

wie zuvor erläutert, die gemessenen Daten nicht die Erosion berücksichtigen, sind lediglich Höhendifferenzen aussagekräftig. Diese entsprechen den Höhendifferenzen zwischen Körnern mit unterschiedlicher Kristallorientierung. Da unterschiedliche Kristallorientierungen in der IPFz unterschiedliche Höhen aufweisen, besteht ein Zusammenhang zwischen Kornorientierung und Oxidation. Zudem sind, wie in Abschnitt 4.1 dargelegt, die Höhenunterschiede nach der Oxidation in der gleichen Größenordnung wie die maximale Oxidschichtdicke (7,1 µm). Folglich ist die Variation der Dicken signifikant.

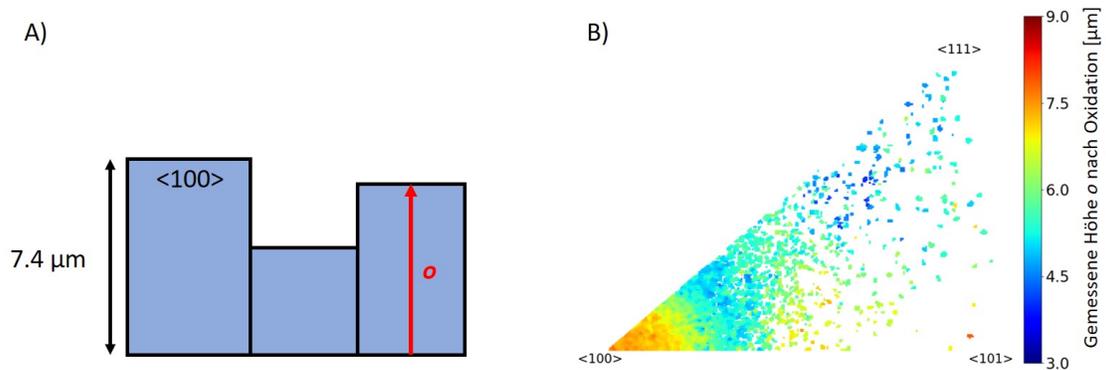


Abbildung 4.4: Die schematische Darstellung A) veranschaulicht die mit dem CLSM gemessenen Oxidationshöhen o . Die Erosion der Probe kann nicht gemessen werden weshalb die Skizze unten flach ist. In rot ist die Höhe o der Messung eingezeichnet. Die inverse Polfigur B) zeigt eine Zuordnung der so gemessenen Daten und der Kristallorientierung.

4.3 Ergebnisse der Erosion

Die Temperatur des Abdampfprozesses konnte auf Grund der Eintrübung eines Spiegels nicht fehlerfrei gemessen werden. Abschätzend lag die Temperatur zwischen 1400°C und 2000°C. Nach [7] sublimiert bei dieser Temperatur Wolframoxid, reines Wolfram jedoch nicht. Eine Analyse mit EDX bestätigt, dass kein Oxid mehr auf der Probe vorhanden ist. In Abbildung 4.5 ist das Spektrum der Messung eines Bereiches der Probenoberfläche gezeigt. Insgesamt sind 6,6 At% Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden, welcher gleichmäßig über die Oberfläche verteilt ist. Da die Probe nach dem Abdampfen mit Luft in Berührung kam, handelt es sich bei dem gemessenen Sauerstoffanteil vermutlich um aus der Umgebungsluft angelagerten Sauerstoff und H₂O.

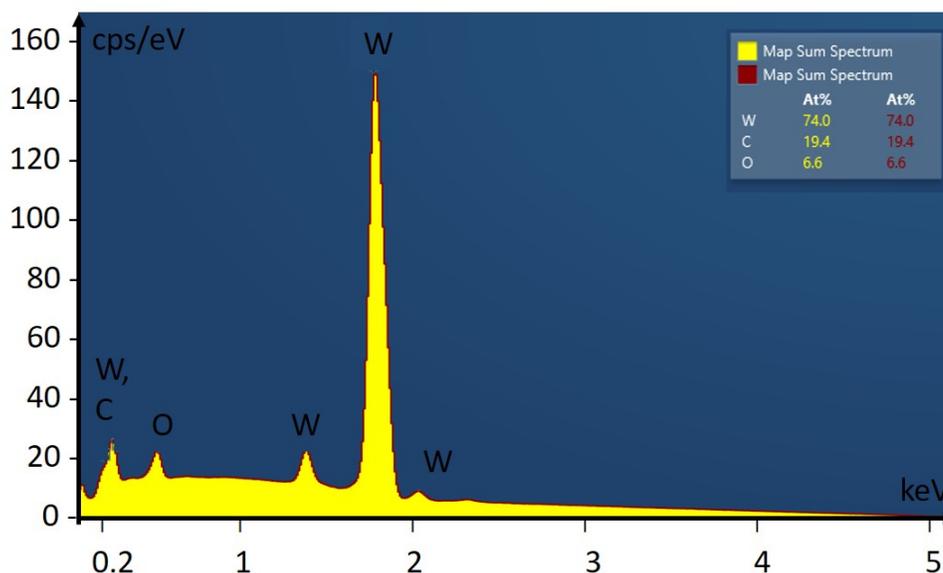


Abbildung 4.5: Gezeigt ist die elementspezifische Analyse der Oberfläche mit EDX. Insgesamt befinden sich 6,6 At% Sauerstoff auf der Probenoberfläche. Dieser Anteil resultiert vermutlich aus dem Kontakt mit Luft.

In Tabelle 4.1 ist das Gewicht der Probe nach der Oxidation und dem Abdampfen festgehalten. Der Gewichtsverlust und somit die Masse des gebildeten Oxides liegt zwischen den in Abschnitt 4.2 berechneten Werten von WO₃ ($m_{WO_3} = 13,46$ mg) und WO_{2.9} ($m_{WO_{2.9}} = 13,89$ mg). Durch die Wahl der Oxidationstemperatur auf 600°C war die Bildung von WO₃ zu erwarten. Die gemessene Oxidmasse liegt um 0,158 mg oberhalb des erwarteten Wertes von WO₃.

Um zu überprüfen, ob es zu Kornwachstum gekommen ist, wurde nach dem Abdampfen nochmals die Kristallorientierung der Probe mit EBSD bestimmt. Abbildung 4.6 A) zeigt das EBSD-Bild vor der Oxidation und 4.6 B) nach dem Abdampfen. Beide Bilder zeigen farblich kodiert die Kornorientierung der gleichen Stelle der Probe. Es ist festzustellen, dass die Korngröße der Probe nach dem Abdampfen im Vergleich mit der EBSD-Messung vor der Oxidation größer ist. Folglich hat Kornwachstum während des Abdampfprozesses stattgefunden.

Um den Einfluss des Kornwachstums auf die vorliegenden Höhenunterschiede der Körner zu untersuchen, wurde das SEM-Bild nach dem Abdampfen mit dem EBSD-Bild vor der Oxida-

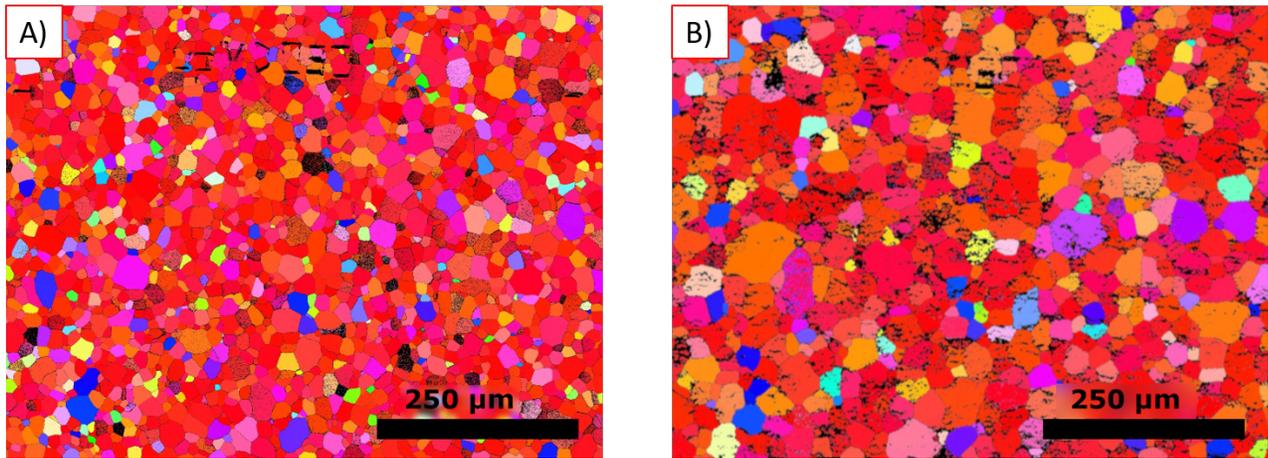


Abbildung 4.6: Gezeigt sind EBSD-Aufnahmen der gleichen Stelle vor der Oxidation A) und nach dem Abdampfen B). Die Körner des Bildes B) und des Bildes A) stimmen nicht mehr überein, da die Körner Bild B) größer sind. Folglich hat während des Abdampfprozesses Kornwachstum statt gefunden.

tion überlagert. Abbildung 4.7 zeigt, dass die zwei Bilder übereinstimmen. Folglich entspricht die Höhenstruktur nach dem Abdampfen trotz des Kornwachstums der Kornorientierung vor der Oxidation. Somit ist ein Vergleich der Höhenstruktur nach der Oxidation mit den Tiefen nach dem Abdampfen möglich.

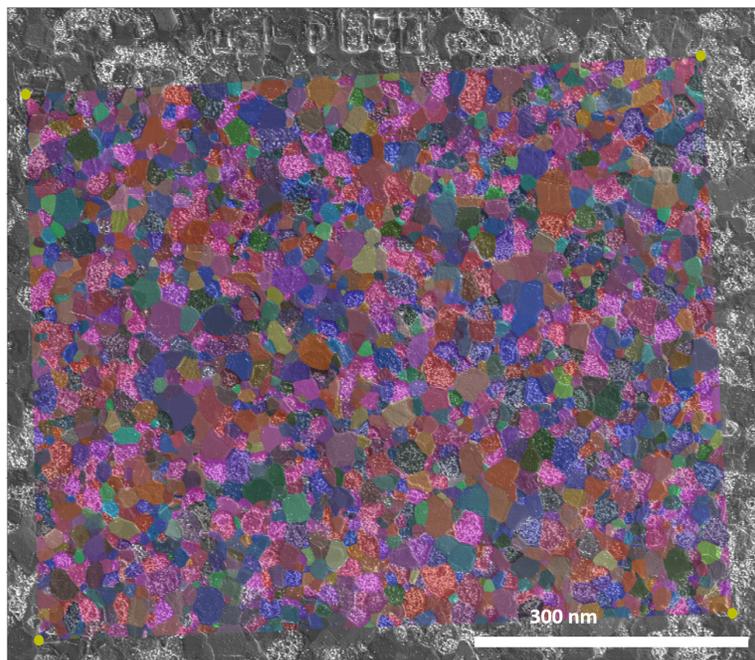


Abbildung 4.7: Überlagerung des SEM-Bildes im SE Kontrast nach dem Abdampfen und des EBSD-Bildes vor der Oxidation zeigt, dass die Höhenunterschiede trotz des Kornwachstums mit der ursprünglichen Kornorientierung übereinstimmen.

Körner mit unterschiedlicher Kristallorientierung sind unterschiedlich stark erodiert. Die so entstandenen Höhenunterschiede der Probenoberfläche wurden mit dem CLSM vermessen. Abbildung 4.8 zeigt die Detailaufnahme des gleichen Bereiches wie in Abbildung 4.3 gezeigt.

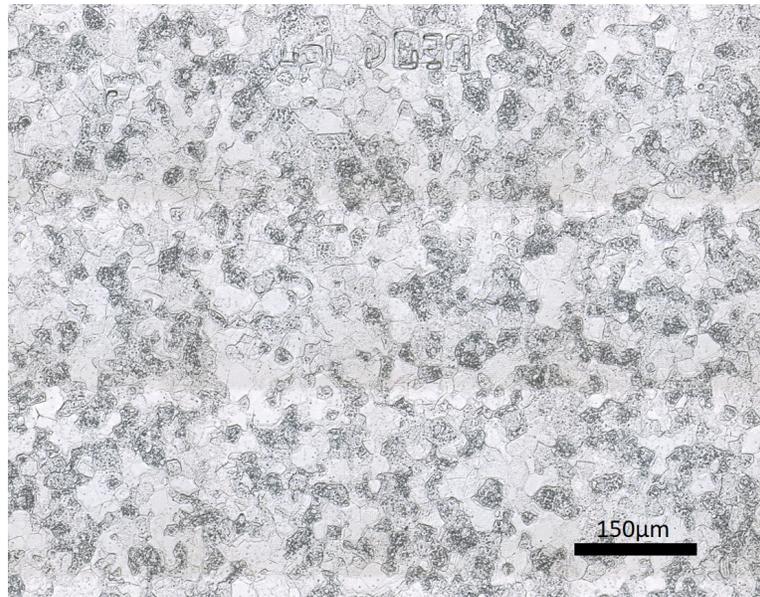


Abbildung 4.8: Aufnahme der Oberfläche nach dem Abdampfen mit dem CLSM.

Abbildung 4.9 A) zeigt eine schematische Skizze der gemessenen CLSM Daten der Erosion. Nach dem Abdampfen sind lediglich Höhenunterschiede der nun blanken Wolframoberfläche messbar. Die in Abschnitt 4.2 beschriebenen messbaren Höhenunterschiede nach der Oxidation sind nun nicht mehr vorhanden. Folglich beziehen sich die CLSM Daten auf eine fiktive ebene Bezugshöhe. Die Skizze zeigt in rot diese Erosionstiefen u bezogen auf eine willkürlich gewählte maximale Erosionstiefe von $3 \mu\text{m}$. In dunkelgrau ist die nach dem Abdampfen blanke Wolframoberfläche veranschaulicht. In Abbildung 4.9 B) ist die zugehörige IPFz der Erosionstiefe gezeigt. Farblich ist die Erosionstiefe u kodiert. Da lediglich das Erosionsprofil messbar ist und folglich keine Berücksichtigung der Oxidationshöhe möglich ist, sind ausschließlich Höhenunterschiede aussagekräftig. Diese Höhenunterschiede entsprechen Unterschieden der Erosionstiefe von Körnern mit unterschiedlicher Kornorientierung. Die Erosionstiefe weist eine Abhängigkeit von der Kornorientierung auf. Es ist festzustellen, dass ein Vergleich von Abbildung 4.9 B) mit 4.4 B) Ähnlichkeiten aufweist. Zum Beispiel sind Körner mit $\langle 100 \rangle$ -Orientierung am stärksten oxidiert und ebenfalls am stärksten erodiert. Die farblichen Unterschiede resultieren aus der Wahl der Farbskala.

Auffällig sind stabförmige Strukturen, welche bei stark erodierten Körnern auftreten. Ein SEM-Bild einer betroffenen Fläche zeigt Abbildung 4.10. Die Zusammensetzung der Strukturen wurde mit EDX genauer untersucht. Mit dem FIB wurde ein Schnitt durch die Gebilde präpariert. Eine SEM-Aufnahme sowie eine elementspezifische-Analyse mit EDX zeigt Abbildung 4.11. Wie in Abbildung 4.11 markiert, stellt die dunkelgraue Schicht die Platin-Kohlenstoffschicht und die hellgraue die Wolframschicht dar. Der mit dem weißen Pfeil markierte Übergangsbereich ist die Probenoberfläche. Wäre noch Oxid auf der Probenoberfläche

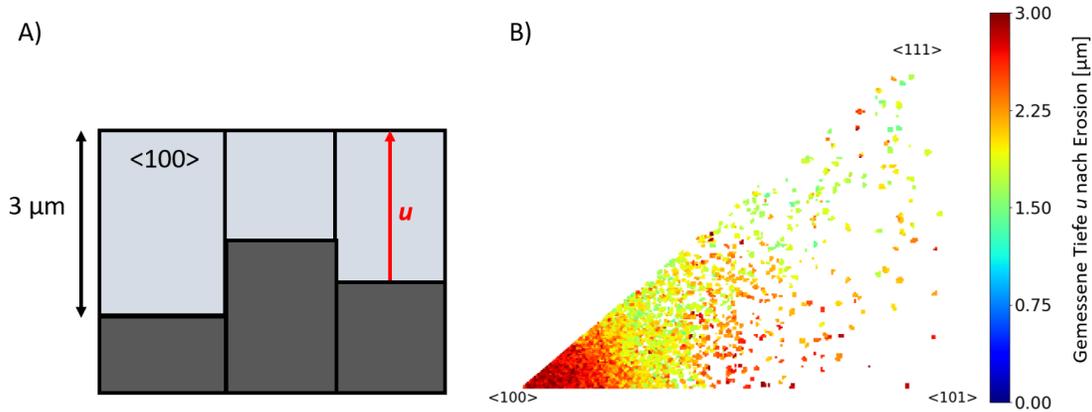


Abbildung 4.9: In Skizze A) ist das mit dem CLSM gemessene Erosionsprofil der Probenoberfläche schematisch dargestellt. Da Höhenunterschiede der Oberfläche der Oxidschicht nicht berücksichtigt sind, ist die Bezugshöhe der Tiefe u flach. Die IPFz B) zeigt eine Zuordnung der so gemessenen Erosionstiefen bezüglich der Kristallorientierung.

erhalten, wäre dieses an dieser Stelle angesiedelt. Das Diagramm zeigt den Anteil der Elemente Wolfram, Platin, Gallium und Sauerstoff aufgelöst über den in den im Schnitt weiß markierten Bereich in Atomprozent. Der Wolfram und Platin-Anteil stimmen mit den vorhandenen Schichten überein. Der Gallium-Anteil resultiert aus dem Beschichtungsprozess der Oberfläche. Der Sauerstoffanteil ist konstant über den gesamten Schnitt und zeigt keinen Peak im Übergangsbereich der Platin-Kohlenstoffschicht hin zur Wolframprobe. Folglich ist kein Oxid mehr vorhanden und die stabförmigen Strukturen bestehen aus reinem Wolfram. Des Weiteren zeigen EBSD-Aufnahmen, dass die stabförmigen Strukturen und die betroffenen Körner die gleiche Kristallorientierung besitzen.

SEM-Aufnahmen im SE Kontrast der Probenoberfläche zeigen starke Helligkeitsunterschiede zwischen Körnern mit und ohne stabförmigen Strukturen. Betroffene Flächen sind heller als ebene Körner. Dies ermöglicht es in einer Analyse zwischen betroffenen und ebenen Körnern zu unterscheiden. Um eine Abhängigkeit des Auftretens des stabförmigen Strukturen und der Kornorientierung zu untersuchen, wurde für einen Teilbereich der Probe eine Überlagerung des SEM-Bildes und der EBSD-Daten durchgeführt. Die Überlagerung ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Eine Auswertung der Helligkeit bezüglich der Kristallorientierung ist in der IPFz 4.12 dargestellt. Die Helligkeit ist in 8 bit kodiert und umfasst somit einen Wertebereich von 0 bis 255. Ein hohe Helligkeit entspricht dem Vorkommen von stabförmigen Strukturen. Auffällig ist, dass die Helligkeit und somit das Vorkommen der Strukturen für die $\langle 100 \rangle$ Orientierung am höchsten ist. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die stabförmigen Strukturen lediglich in stark erodierten Körnern vorkommen.

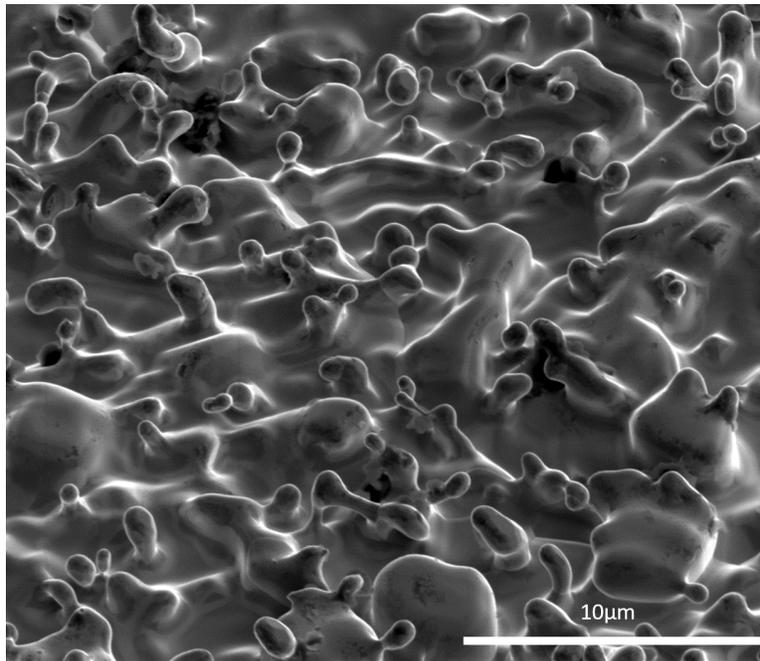


Abbildung 4.10: Aufnahme der stabförmigen Strukturen mit dem SEM im SE Kontrast.

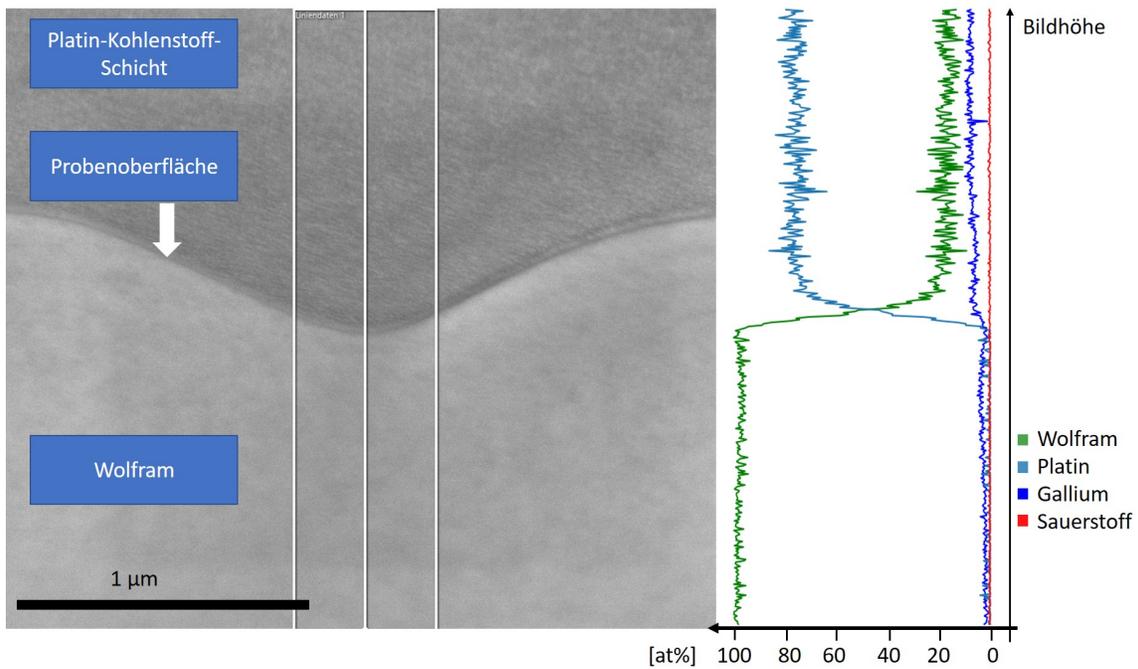


Abbildung 4.11: Gezeigt ist der Schnitt durch ein Gebiet mit stabförmigen Strukturen. Das Diagramm zeigt die Konzentration von Wolfram, Platin, Gallium und Sauerstoff über den Verlauf des Schnittes im weiß markierten Bereich.

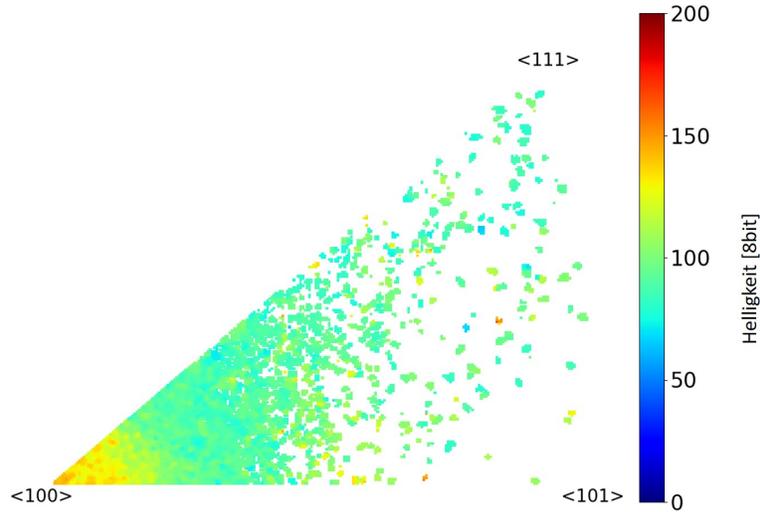


Abbildung 4.12: In der IPFz ist die Auswertung der Helligkeit bezüglich der Kornorientierung dargestellt. Körner mit stabförmigen Strukturen sind im SE Kontrast heller als ebene Körner.

4.4 Ergebnis der Linearen Regression

Mittels Linearer Regression wurde das in Abschnitt 2.5 erläuterte Verhältnis r ermittelt. Da mit dem CLSM lediglich Teilbereiche der Probe vermessen werden können, wurden fünf einzelne Bereiche der Probe ausgewertet. Zum Anderen wurde das Verhältnis r für einen zusammengeführten Datensatz bestimmt. Die allgemeine Datenverarbeitung, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, reduziert den CLSM-Datensatz mit Hilfe von Filtern. In Tabelle 4.3 sind die Größe des Datensatzes der gemessenen Daten sowie die Größe des gefilterten Datensatzes angegeben.

Tabelle 4.3: Aufgelistet ist die Anzahl gemessener Daten sowie die Größe des nach der allgemeinen Datenverarbeitung, Abschnitt 3.6, gefilterten Datensatzes.

Bereich	1	2	3	4	5	alle
Oxidation						
Anzahl Messwerte [10^5]	1,31	1,34	1,25	1,33	1,18	6,41
Anzahl gefilterter Daten [10^3]	6,80	7,21	6,90	6,42	6,34	6,07
Erosion						
Anzahl Messwerte [10^5]	1,02	0,74	1,18	1,21	1,17	5,32
Anzahl gefilterter Daten [10^3]	5,95	4,94	6,74	6,11	6,29	7,13

Im Folgenden werden die Ergebnisse der ODR in Abschnitt 4.4.1 dargelegt. Hieran schließt sich in Abschnitt 4.4.2 eine Auswertung der Daten eines bereinigten Datensatzes an. Dieser Datensatz ist auf Kornorientierungen reduziert, welche nicht von stabförmigen Strukturen betroffen sind. Des Weiteren werden in Abschnitt 4.4.3 die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der stabförmigen Strukturen auf das Verhältnis r angeführt.

4.4.1 Ergebnis der ODR

Eine Bestimmung des Verhältnisses r erfolgte mit einer ODR. Die getrennte Auswertung der fünf Bereiche lieferte die in Tabelle 4.4 aufgeführten Ergebnisse. Der Mittelwert der Ergebnisse ergibt ein Verhältnis von $r = 0,33$.

Tabelle 4.4: Werte des Verhältnisses r bestimmt mit der ODR.

Bereich	1	2	3	4	5
Verhältnis r	0,35	0,32	0,37	0,29	0,34

Eine Auswertung des Gesamtdatensatzes ergibt ein Verhältnis und Konfidenzintervall von $r = 0,312 \pm 0,004$ bezogen auf ein Konfidenzniveau von 95%. Insgesamt entsprechen $R^2 = 77,9\%$ der Daten einem perfektem linearen Zusammenhang.

Die Verteilung des Gesamtdatensatzes sowie die Regressiongerade ist in Abbildung 4.13 gezeigt. In blau sind die anhand der Kornorientierung zugeordneten Daten der Oxidation und Erosion eingetragen. In rot ist die Regressionsgerade dargestellt. Ein Histogramm des Residuums ist in

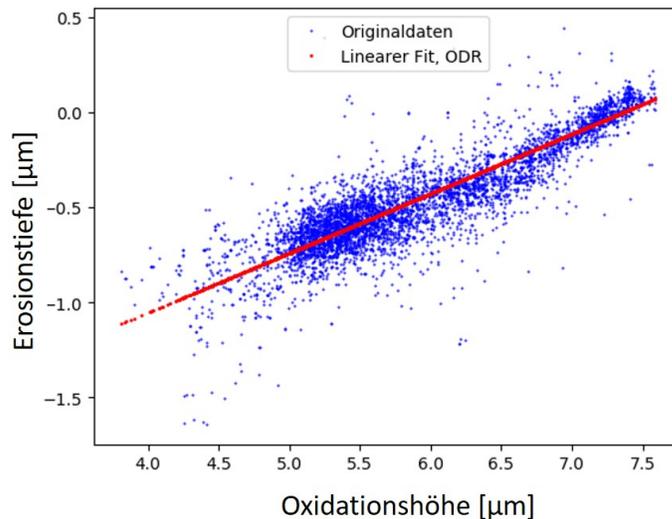


Abbildung 4.13: Gezeigt sind in blau die den Erosionsdaten anhand der Kornorientierung zugeordneten Oxidationsdaten des Gesamtdatensatzes. In rot ist die Regressionsgerade der ODR dargestellt.

Abbildung 4.14 gezeigt. Zudem ist ein Fit mit einer Gausskurve in rot eingezeichnet. Dies zeigt, dass der Fehler der Daten normalverteilt ist. Dies hat zur Folge, dass das erhaltene Verhältnis r bezüglich der Teilbereiche abermals normalverteilt ist [17]. Der Mittelwert der Ergebnisse der Teilbereiche stimmt mit dem Verhältnis r des Gesamtdatensatzes gut überein. Abbildung 4.15 zeigt das Residuum aufgetragen über die Oxidationshöhen. Da die Werte des Residuums näherungsweise symmetrisch zur null verteilt sind, ist eine lineare Regression angemessen. Zudem zeigt dies, dass es keine Kornorientierung gibt, welche besonders stark vom linearen Zusammenhang abweicht.

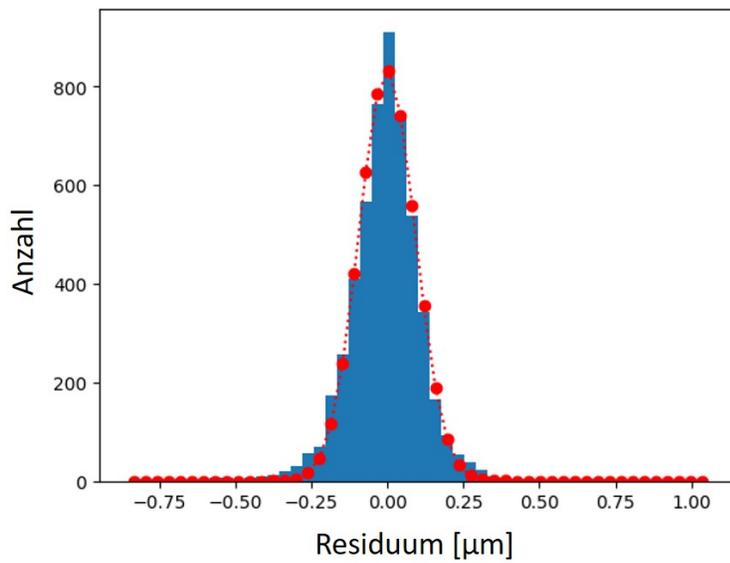


Abbildung 4.14: Gezeigt ist das Histogramm des Residuums (blau) nach Auswertung des Gesamtdatensatzes mit der ODR. Die gute Übereinstimmung von Gaußkurve (rot) und Verteilung des Residuums zeigt, dass die Annahme der Normalverteilung des Fehlers erfüllt ist.

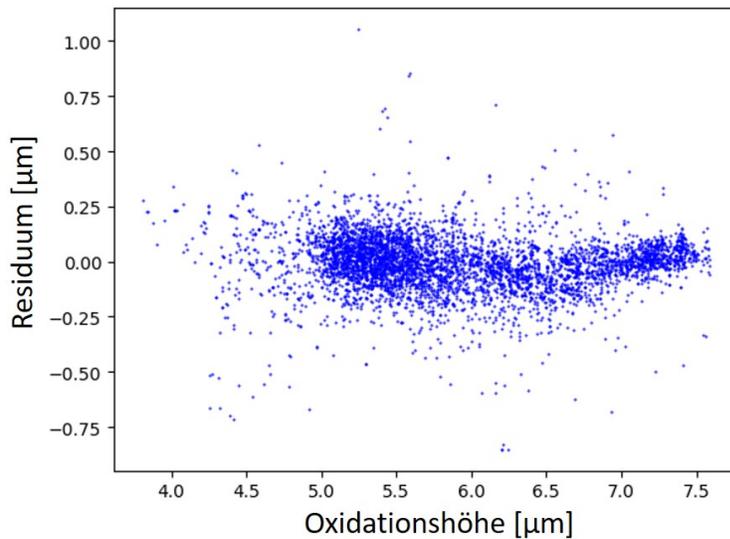


Abbildung 4.15: Aufgetragen ist das Residuum gegen die gemessenen Oxidationsdaten. Die Daten sind um die null verteilt. Folglich ist eine lineare Regression eine angemessene Approximation der Daten.

4.4.2 Ergebnis der Auswertung eines reduzierten Datensatzes

Die Bestimmung des Verhältnisses r ohne einen Teil der Daten ist möglich, wenn anhand der in Abschnitt 4.3 gezeigten Kontrastabhängigkeit betroffene Daten ausgenommen werden. Körner mit stabförmigen Strukturen haben im SEM-Bild mit SE Kontrast eine höhere Helligkeit als ebene Flächen. Als Entscheidungskriterium wurde eine Helligkeit von 100 verwendet. Ist die Helligkeit > 100 ist davon auszugehen, dass der Datenpunkt von stabförmigen Strukturen betroffen ist. Folglich werden lediglich Körner mit einer Helligkeit < 100 in dieser Auswertung analysiert. In Abbildung 4.16 ist eine IPFz der reduzierten Daten nach der Oxidation eines Bereiches der Probe dargestellt. Der Datensatz entspricht dem Gleichen welcher für die IPFz des unveränderten Datensatzes in Abbildung 4.4 verwendet wurde. Im Vergleich mit Abbildung 4.4 fehlen im reduzierten Datensatz vorwiegend Daten mit $< 100 >$ Orientierung. Dies stimmt mit der Abhängigkeit der Kornorientierung des Auftretens der Strukturen, wie in Abschnitt 4.3 erläutert, überein.

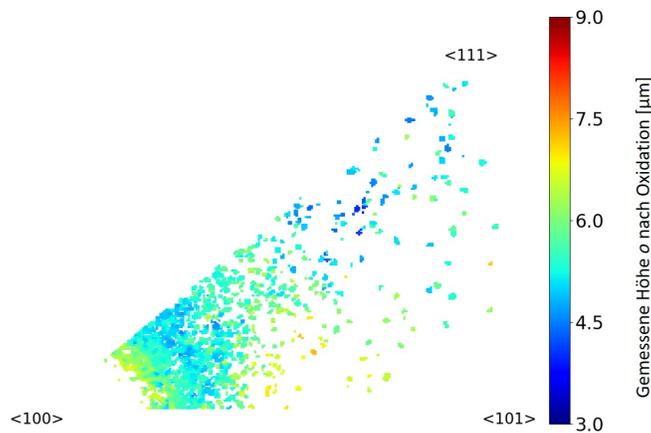


Abbildung 4.16: Die IPFz zeigt den reduzierten Datensatz eines einzelnen Bereiches. Alle Datenwerte, welche nach Abbildung 4.12 eine Helligkeit > 100 besitzen sind auf Grund der stabförmigen Strukturen ausgenommen. Dieser Datensatz ist Grundlage der hier durchgeführten ODR.

Eine ODR einer einzelnen Position liefert folgendes Ergebnis:

$$r = 0,343$$
$$R^2 = 0,37$$

Folglich liegt das Ergebnis des Verhältnisses r im Vergleich zum unveränderten Datensatz um 0,03 höher. Jedoch ist der Anteil an Daten mit einem perfekten linearen Zusammenhang von $R^2 = 55,7\%$ auf $R^2 = 37,4\%$ gesunken. Grund hierfür ist, dass die Textur der Probe überdurchschnittlich viele Körner mit $< 100 >$ Orientierung aufweist. Folglich ist die Anzahl der Messwerte mit $< 100 >$ Orientierung größer als die anderer Orientierungen. Dies hat zur Folge, dass die Genauigkeit der Daten im reduzierten Datensatz geringer ist als die von Körnern mit $< 100 >$ Orientierung. Dies beeinflusst das erhaltene Ergebnis der ODR negativ.

4.4.3 Ergebnis der Untersuchung des Einflusses der stabförmigen Strukturen

Im Folgenden wird der Einfluss der stabförmigen Strukturen auf das Verhältnis r genauer untersucht. Hierfür wird die Erosionstiefe betroffener Kristallorientierungen verschoben. Hiermit kann der Einfluss auf das Verhältnis r abgeschätzt werden. Die Erosionstiefe ebener Körner bleibt unverändert. Es wird ein Datensatz eines Bereiches der Probe analysiert.

Das Histogramm 4.17 A) zeigt die Erosionstiefe eines Kornes mit stabförmigen Strukturen und das Histogramm 4.17 B) die Erosionstiefe eines Kornes, welches nicht von stabförmigen Strukturen betroffen ist. Die zwei Histogramme unterscheiden sich in ihrer Form. Das Histogramm B) veranschaulicht, dass Körner ohne stabförmige Strukturen eine ebene Oberfläche mit geringen Höhenunterschieden von ca. $0.2 \mu\text{m}$ aufweisen. Im Gegensatz hierzu weist das Histogramm A) eine starke Streuung der Werte auf. Der rot markierte Bereich umfasst einen Wertebereich von $0.5 \mu\text{m}$ und stellt den Untersuchungsbereich dar.

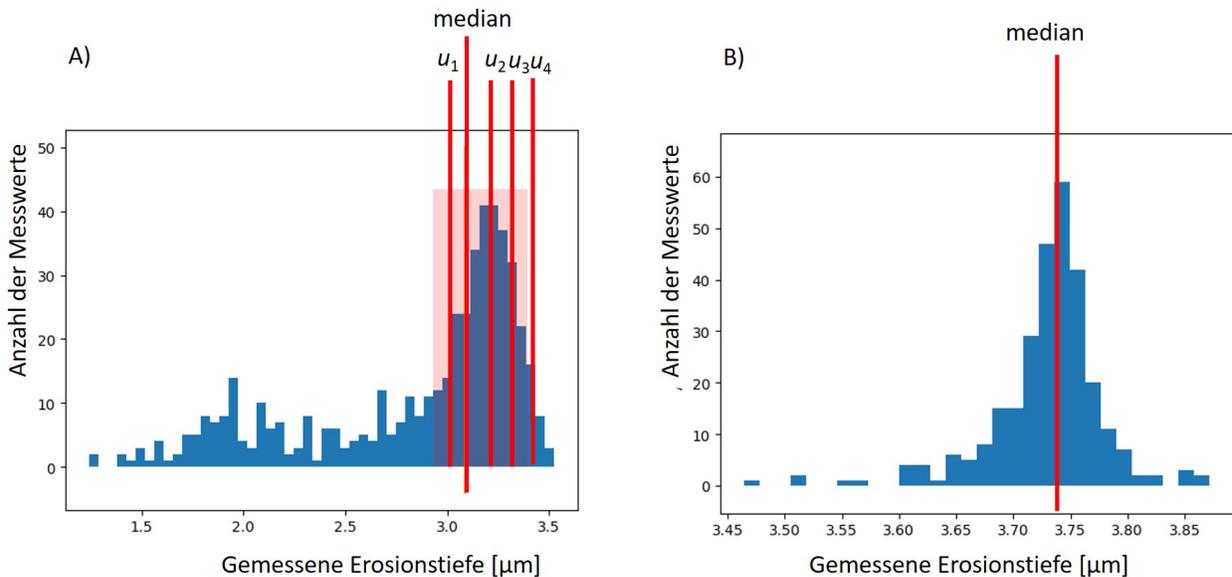


Abbildung 4.17: Das Histogramm A) zeigt die Häufigkeit der Höhen eines Kornes mit stabförmigen Strukturen. Das Histogramm B) zeigt die Verteilung der Erosionstiefen eines glatten Kornes, welches nicht von stabförmigen Strukturen betroffen ist.

Im Folgenden wird die Erosionstiefe betroffener Körner auf die in Abbildung 4.17 u_i eingezeichneten Werte gesetzt. Für unbetroffene Körner wird weiterhin der Median der gemessenen Erosionstiefen verwendet. Es wird folglich nicht mehr wie in Abschnitt 4.4 der Median für alle Körner verwendet. Für den so veränderten Datensatz wird das Verhältnis r mit der ODR bestimmt. In Tabelle 4.5 finden sich die so erhaltenen Werte des Verhältnisses r . Es ist festzustellen, dass für die Tiefe u_3 der Anteil der Daten mit perfektem linearem Zusammenhang am größten ist.

Tabelle 4.5: *Mit dem ODR-Verfahren bestimmte Werte des Verhältnisses r . Die Erosionstiefe von Körnern mit stabförmigen Strukturen ist auf die Werte u_i gesetzt. Für flache Körner wird weiterhin der Median der Erosionstiefe verwendet.*

Verwendete Tiefe	u_1	median	u_2	u_3	u_4
Verhältnis r	0,287	0,312	0,34	0,41	0,435
% Daten mit linearem Zusammenhang	55,7	61,4	65,1	67,1	65,8

Kapitel 5

Diskussion der Ergebnisse

Die zu untersuchende These dieser Arbeit lautet:

Besteht ein festes Verhältnis r von Erosionstiefe zu Oxidationshöhe bezüglich der ursprünglichen Oberfläche unabhängig von der Kornorientierung.

Dies entspricht einem linearen Zusammenhang der Erosionstiefe und der Oxidationshöhe. Zudem wurde untersucht, ob dieses Verhältnis wie theoretisch zu erwarten $r = 0,417$ beträgt. Im Folgenden wird zunächst die These des linearen Zusammenhanges diskutiert. Hieran schließt sich eine Diskussion des erhaltenen Ergebnisses des Verhältnisses r an.

5.1 Linearer Zusammenhang

Die orts aufgelöste Auswertung des Residuums, dargestellt in Abbildung 4.15, zeigt, dass kein Bereich besonders stark abweicht. Jedoch kann es durch das Auftreten von stabförmigen Strukturen sowie Rissen und Löchern in der Oxidschicht zu einem Fehler gekommen sein. Folglich ist tendenziell von einem linearen Zusammenhang auszugehen.

5.2 Verhältnis r

Unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges von Erosionstiefe zu Oxidationshöhe werden im Folgenden die in Abschnitt 4 genannten Ergebnisse bezüglich des Verhältnisses r diskutiert. Wie in Abschnitt 2.5 gezeigt, gilt:

$$r \propto \rho \tag{5.1}$$

Folglich ist r abhängig von der Dichte ρ des gebildeten Wolframoxides. Hierbei ist die Dichte des Oxides vom vorliegenden stöchiometrischen Verhältnis abhängig. Wie in Abschnitt 4.3 erläutert kann aus dem Vergleich der nach 4.2 theoretisch berechneten Oxidmasse und der Massendifferenz nach dem Abdampfen auf das gebildete Oxid rückgeschlossen werden. In Abschnitt 4.2, wurde anhand der gemessenen Gewichtszunahme, in Folge der Oxidation, die Masse der Oxidschicht für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse theoretisch berechnet. Unter

der Annahme, dass das Oxid beim Abdampfen komplett verdampft, entspricht die gemessene Gewichts­differenz nach dem Abdampfen der tatsächlich vorhandenen Oxid­masse. Die berechnete Masse ist in Tabelle 4.2 für WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{WO}_{2.72}$ festgehalten. Die tatsächliche Masse $m = 13,618$ mg liegt zwischen den zu erwartenden Werten für WO_3 ($m_{\text{WO}_3} = 13,46$ mg) und $\text{WO}_{2.9}$ ($m_{\text{WO}_{2.9}} = 13,89$ mg). Da die Genauigkeit der verwendeten Waage drei Nachkommastellen im mg-Bereich umfasst ist diese Differenz nicht auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung mehrerer unterschiedlicher stöchiometrischer Oxide. Neben WO_3 kommen auf Grund der gewählten Temperatur lediglich $\text{WO}_{2.72}$ und $\text{WO}_{2.9}$ in Frage [7].

Sofern die vorkommenden stöchiometrischen Verhältnisse gleichmäßig verteilt sind und keine Kornorientierungsabhängigkeit besteht, kann weiterhin ein Verhältnis r bestimmt werden. Obwohl diese Voraussetzung nicht überprüft wurde, wird im Folgenden von einem linearen Zusammenhang ausgegangen. Das experimentell bestimmte Verhältnis r sollte deshalb zwischen dem theoretischen Wert von $r_{\text{WO}_3} = 0,417$ und $r_{\text{WO}_{2.72}} = 0,485$ liegen.

Das Ergebnis der linearen Regression, Abschnitt 4.4.1, ergab ein Verhältnis von $r = 0,33$. Dieses liegt unter dem erwarteten Bereich. Nach [7] existiert kein stabiles Wolframoxid, welches ein Verhältnis kleiner als $r = 0,417$ ergäbe. Eine mögliche Erklärung stellen die in Abschnitt 4.1 genannten Poren und Risse der Oxidschicht dar. Auf Grund des linearen Zusammenhanges (5.1) des Verhältnisses r und der Dichte des Wolframoxides beeinflussen Poren und Risse direkt das Verhältnis. Durch das Vorkommen von Rissen und Poren, stimmt die Dichte des Oxides nicht mit dem in der Literatur gegebenen Wert überein. Im Vergleich mit den Literaturwerten führen Hohlräume zu einer geringeren Dichte. Dies führt wiederum zu einem geringeren Wert des Verhältnisses r . Des Weiteren ist die Erosionstiefe wie in Abschnitt 4.1 beschrieben auf Grund der Poren stellenweise zu gering. An Stellen mit Poren ist das Korn nicht gleich tief oxidiert, wie in entsprechend porenfreien Bereichen. Deshalb ist die Erosionstiefe geringer, was in einem geringeren Wert der Verhältnisses r resultiert. Einen weiteren Einflussfaktor auf das Ergebnis stellt das Auftreten der stabförmigen Strukturen dar. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt liegt eine Korrelation der Kornorientierung und dem Auftreten der Strukturen vor. In Abschnitt 4.4.2 wurde eine Analyse von nicht betroffenen Kornorientierungen durchgeführt, wobei stark erodierte und oxidierte Bereiche auf Grund des Vorkommens von stabförmigen Strukturen ausgeschlossen wurden. Auf Grund dessen liegen die Höhenunterschiede der Oxidationshöhen bei $1\ \mu\text{m}$, anstatt bei $4\ \mu\text{m}$ und für die Erosionstiefen bei $0,5\ \mu\text{m}$ anstatt $2\ \mu\text{m}$. Dies ist problematisch, da die vorliegenden Höhendifferenzen der Oxidationshöhen ($1\ \mu\text{m}$) und Erosionstiefen ($0,5\ \mu\text{m}$) nahe der Auflösungsgrenze von $200\ \text{nm}$ liegen. Folglich ist das Ergebnis stark fehlerbehaftet. Dies stellt einen möglichen Grund für den geringen Anteil an Daten mit perfektem linearem Zusammenhang von $R^2 = 37\%$ dar. Die in Abschnitt 4.4.3 selektive Veränderung der Erosionstiefe betroffener Daten, führte zu dem Ergebnis, dass für ein Verhältnis von $r = 0,41$ der Anteil an Daten mit perfektem linearem Zusammenhang mit $67,1\%$ am größten ist. Gezeigt werden konnte, dass der Anteil an Körnern mit stabförmigen Struktur einen signifikanten Einfluss auf das Verhältnis hat. Ein Verändern der Tiefe um $0,5\ \mu\text{m}$ führt zu einer Variation des Verhältnisses r zwischen $0,287$ und $0,435$.

In [6] wurde ein Verhältnis r von $0,45 \pm 0,13$ anhand von 22 Messungen bestimmt. Das in dieser Arbeit erhaltene Verhältnis liegt im Bereich der angegebenen Standardabweichung.

Kapitel 6

Fazit

Die in Abschnitt 2.5 genannte Ausgangsfrage:

Besteht ein festes Verhältnis r von Erosionstiefe u zu Oxidationshöhe o bezüglich der ursprünglichen Oberfläche unabhängig von der Kornorientierung?

wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die theoretische Herleitung des linearen Verhältnisses bezieht sich auf eine perfekte Oxidschicht ohne Hohlräume sowie das Entstehen von flachen Körnern nach der Oxidation sowie nach dem Abdampfen. Das Auftreten von Rissen und Poren in der Oxidschicht sowie das Entstehen der stabförmigen Strukturen führen folglich dazu, dass das Verhältnis r nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Vorgehen an sich, zielführend ist.

Eine weitere Untersuchung des Auftretens der stabförmigen Strukturen im Abdampfprozess ist empfehlenswert. Hierfür müsste eine genaue Kontrolle der Temperatur im Abdampfprozess ermöglicht werden. Dies würde eine Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Halte-dauer auf die Verdampfung des Wolframoxides ermöglichen. Zudem könnte dann eine Analyse der Entstehung der stabförmigen Strukturen erfolgen. Das Phänomen des Auftretens von Rissen und Hohlräume in der Oxidschicht stellt außerdem ein Feld für weitere Forschungsthemen dar.

Anhang A

Allgemeine Ergänzungen

A.1 Methode der kleinsten Quadrate - LS

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Regressionsgeraden, stellt die Methode der kleinsten-Quadrate (LS) dar. Zur Bestimmung der Steigung a und der vertikalen Verschiebung t der Gerade wird die Summe des quadrierten Residuums minimiert:

$$\min \sum (y_i - y_{fit,i})^2 = \min \sum (y_i - a \cdot x_i + t)^2 \quad (\text{A.1})$$

In Abbildung A.1 sind beispielhaft eine Regressionsgerade und fiktive Datenpaare (x_i, y_i) eingetragen. In rot ist das Residuum gekennzeichnet. Anhand diesem wird im LS-Verfahren minimiert. Die Parameter a und t für die Gleichung A.1 minimal ist, ergeben die Regressionsgerade. Da die Summe über die Quadrate des Residuums minimiert wird, gehen Ausreißer quadratisch mit ein [17].

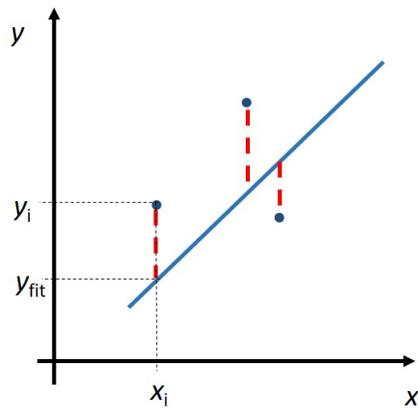


Abbildung A.1: Dargestellt sind fiktive Datenpaare (x_i, y_i) sowie die mit dem LS-Verfahren erhaltene Regressionsgerade. Das Residuum stellt den zu minimierenden Faktor des LS-Verfahrens dar. Die Parameter der Regressionsgeraden für die Gleichung A.1 minimal sind entsprechen den interpolierten Werten.

A.2 Ergebnis des LS-Verfahren

Eine Regression der Erosionsdaten aus den Oxidationsdaten mit dem LS führt zur Bestimmung des Verhältnisses r . Die getrennte Auswertung der fünf Bereiche der Probe lieferte die in Tabelle A.1 eingetragenen Werte. Der Mittelwert der Ergebnisse ergibt ein Verhältnis von $r = 0.30$.

Tabelle A.1: Mit Hilfe des LS-Verfahrens bestimmte Werte des Verhältnisses r .

Bereich	1	2	3	4	5
Verhältnis r	0.31	0.28	0.32	0.28	0.31

Eine Auswertung des Gesamtdatensatzes ergibt ein Verhältnis von $r = 0.298$. Insgesamt entsprechen $R^2 = 77.6\%$ Daten einem perfektem linearen Zusammenhang. Das Konfidenzintervall bei einem Konfidenzniveau von 95% bei gleichzeitiger Betrachtung aller Positionen ist:

$$r = 0.298 \pm 0.004$$

Abbildung A.2 zeigt die Verteilung der Daten und die Regressionsgerade des Gesamtdatensatzes. In blau sind die anhand der Kornorientierung zugeordneten Daten der Oxidation und Erosion eingezeichnet. In rot ist die Regressionsgerade dargestellt.

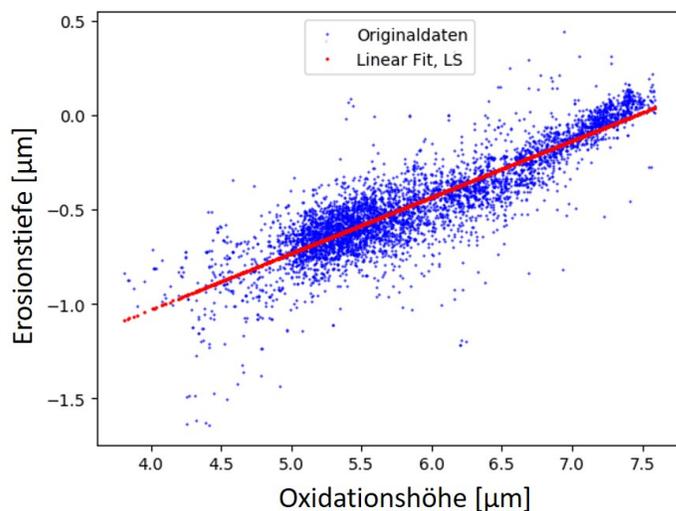


Abbildung A.2: Dargestellt ist das Ergebnis des LS-Verfahrens auf Basis des Gesamtdatensatzes. Es sind die gemessenen Oxidations- und Erosionsdaten sowie die Regressionsgerade dargestellt.

Das LS-Verfahren beruht auf der Annahme, dass der Fehler der Daten normalverteilt ist. Diese Annahme ist in diesem Fall gerechtfertigt. Allgemein gilt, ist der Fehler der Daten normalverteilt, muss auch das Residuum des durch das LS-Verfahren erhaltenen gefitteten Datensatzes

normalverteilt sein [17]. Abbildung A.3 zeigt das Histogramm des Residuums sowie eine gefittete Gausskurve. Aus der Übereinstimmung von Histogramm und Gausskurve folgt, dass die getroffene Annahme als erfüllt angesehen werden kann. Zudem folgt nach [17], dass die einzelnen Datensätze der Teilbereiche ebenfalls normalverteilt sein müssen. Dies erklärt die Schwankung des Verhältnisses r bezüglich der Bereiche. Abbildung A.4 zeigt eine orts aufgelöste Darstellung des Residuums. Da dieses um die null verteilt ist und für keine Oxidationshöhe besonders stark abweicht, ist die Annahme eines linearen Zusammenhangs als erfüllt anzusehen.

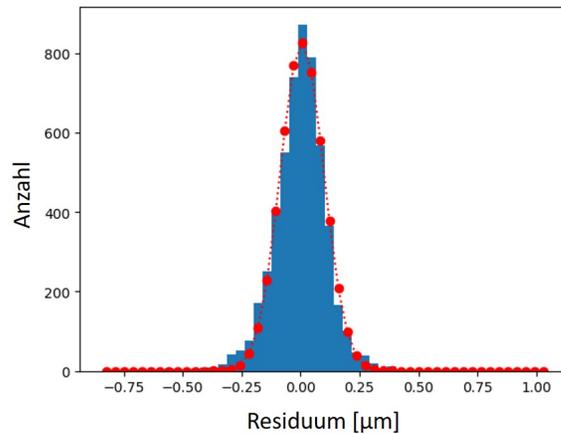


Abbildung A.3: Gezeigt ist die Überlagerung des Histogrammes des Residuums sowie einer Gausskurve. Das LS-Verfahren wurde auf Basis des Gesamtdatensatzes durchgeführt. Der Datensatz kann als normalverteilt angesehen werden.

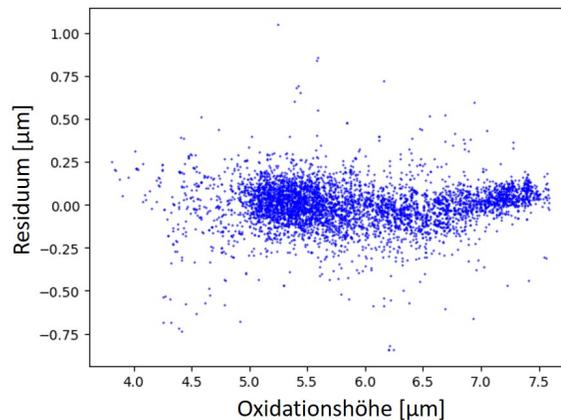


Abbildung A.4: Aufgetragen ist das Residuum gegen die gemessenen Oxidationsdaten. Die Daten sind um die null verteilt. Folglich ist eine lineare Regression eine angemessene Approximation der Daten.

A.3 Vergleich LS mit ODR

Das LS-Verfahren, Abschnitt A.2 und die ODR, Abschnitt 4.4.1 ergeben bei Auswertung des Gesamtdatensatzes folgende Ergebnisse:

$$\begin{aligned}r_{LS} &= 0.298 \pm 0.004 \\r_{ODR} &= 0.312 \pm 0.004\end{aligned}$$

Das hierbei angegebene Konfidenzintervall bezieht sich auf ein Konfidenzniveau von 95%. Die Differenz der zwei Ergebnisse resultiert aus den unterschiedlichen Minimierungsfunktionen. Da die ODR den Abstand zur Regressionsgeraden minimiert, wird der Fehler der Oxidations- und Erosionsdaten mit berücksichtigt. Das LS-Verfahren minimiert das quadratische Residuum. Die Regressionsgerade ergibt sich folglich aus der Differenz der gefitteten und gemessenen Erosionsdaten. Folglich kann nur der Fehler des Erosionsdatensatzes mit einbezogen werden. Der Fehler des Oxidationsdatensatzes kann nicht berücksichtigt werden.

Des Weiteren werden unterschiedliche Potenzen der Differenz minimiert. Die ODR minimiert den Betrag des Abstandes, wohingegen das LS-Verfahren das Residuum quadriert. Hierdurch fallen Ausreißer beim LS-Verfahren stärker ins Gewicht.

Ein Vergleich der Güte der gefitteten Daten der ODR und des LS-Verfahrens zeigt, dass der Prozentsatz der Daten mit perfektem Linearen Zusammenhang ähnlich groß ist. Auf Grund des gleichen Datensatzes und des ähnlichen Ergebnissen des Verhältnisses r ist dies zu erwarten.

$$\begin{aligned}R_{ODR}^2 &= 77.9\% \\R_{LS}^2 &= 77.6\%\end{aligned}$$

Aus den genannten Gründen sind die erhaltenen Werte des Verhältnisses r der ODR denen des LS-Verfahrens vorzuziehen.

A.4 Chemisches Lösen

Das Entfernen von Wolframoxid bei gleichzeitigem unbeschädigtem Erhalt der Wolframoberfläche war zudem Inhalt dieser Arbeit. Neben dem Abdampfen des Oxides, wurden Versuche mit chemischem Lösen der Oxidschicht durchgeführt. Es wurde keine Methode gefunden mit der es möglich ist, die für die $< 100 >$ Orientierungen $7,1 \mu\text{m}$ Dicke Oxidschicht zu entfernen. Zwar wurde die Oxidschicht dünner, jedoch wurde blankes Wolfram (Vergleichsprobe) kornorientiert geätzt. Alle verwendeten Proben erfuhren den gleichen Oxidationsverlauf, siehe Abschnitt 3.3 und die gleichen Präparationsschritte. Sie wurden Rekrystallisiert, siehe Abschnitt 2.6.1, daraufhin mechanisch geschliffen und elektroliert, siehe Abschnitt 3.2. Es wurden folgende Versuche durchgeführt:

- Einlegen der Probe in 2,5% KOH und 2,5% NaOH für 23h
- Einlegen der Probe in 5% NaOH für 23h
- Einlegen einer Probe in 5% KOH für 23h
- Einlegen der Probe in 2,5% NaOH und 5% NH_3 für 60h, danach 15 minütiges polieren mit 2,5% NaOH und Ätzscheibe
- Ultraschallbad, Heizvorgang auf 60°C für 1h30 in 25% NH_3 und 5% NaOH
- Ultraschallbad, Heizvorgang auf 60°C für 1h30 in 2,5% NH_3
- Polieren in mehreren Schritten mit NH_3 :
 - 25% NH_3 , 5 min poliert von Hand
 - 25% NH_3 , 25 min eingelegt
 - 25% NH_3 , 10 min poliert von Hand
 - 5% NH_3 , 10 min eingelegt
 - 5% NH_3 , 10 min poliert von Hand
 - 5% NH_3 , Polieren mit Schleifmaschine, Ätzscheibe für 1 min, 5 lbs, 150 U/min
 - H_2O , Polieren mit Schleifmaschine, Ätzscheibe für 1 min, 5 lbs, 150 U/min
 - 5% NH_3 , Polieren mit Schleifmaschine, Ätzscheibe für 1 min, 5 lbs, 150 U/min
 - H_2O , Polieren mit Schleifmaschine, Ätzscheibe für 1 min, 5 lbs, 150 U/min
 - 5% NH_3 , Polieren mit Schleifmaschine, Ätzscheibe für 1 min, 5 lbs, 150 U/min
 - H_2O , Polieren mit Schleifmaschine, Ätzscheibe für 1 min, 5 lbs, 150 U/min

Das Beste Resultat erzielte das Polieren in mehreren Schritten mit NH_3 . Problematisch hierbei war jedoch, dass zum einen auf Grund des Höhenprofils der Probe, tiefer gelegene Körner nicht frei von Oxid wurden. Zum Anderen wurden bereits blanke Stellen geätzt. Aus diesem Grund wurde der Gesamtversuch dieser Arbeit mit dem Abdampfen der Oxidschicht durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Smolik, S. Piet, and R. Neilson Jr, “Predictions of Radioactive Tungsten Release for Hypothetical ITER Accidents,” *Fusion Technology* **19** no. 3P2B, (1991) 1398–1402.
- [2] F. Koch and H. Bolt, “Self passivating W-based alloys as plasma facing material for nuclear fusion,” *Physica Scripta* **2007** no. T128, (2007) 100.
- [3] D. Maisonnier, I. Cook, S. Pierre, B. Lorenzo, B. Edgar, B. Karin, F. Robin, G. Luciano, H. Stephan, N. Claudio, *et al.*, “The European power plant conceptual study,” *Fusion Engineering and Design* **75** (2005) 1173–1179.
- [4] A. Calvo, C. García-Rosales, N. Ordás, I. Iturriza, K. Schlueter, F. Koch, G. Pintsuk, E. Tejado, and J. Y. Pastor, “Self-passivating W-Cr-Y alloys: characterization and testing,” *Fusion Engineering and Design* **124** (2017) 1118–1121.
- [5] F. Klein, T. Wegener, A. Litnovsky, M. Rasinski, X. Tan, J. Gonzalez-Julian, J. Schmitz, M. Bram, J. Coenen, and C. Linsmeier, “Oxidation resistance of bulk plasma-facing tungsten alloys,” *Nuclear Materials and Energy* **15** (2018) 226–231.
- [6] K. Schlueter and M. Balden, “Dependence of oxidation on the surface orientation of tungsten grains,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **79** (2019) 102–107.
- [7] E. Lassner and W.-D. Schubert, “The element tungsten,” in *Tungsten*, pp. 1–59. Springer, 1999.
- [8] H.-J. Bargel and G. Schulze, *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag, 2008.
- [9] E. Roos, K. Maile, and M. Seidenfuß, *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Springer-Verlag, 2017.
- [10] F. Klocke and W. König, “Fertigungsverfahren 3 - Abtragen, Generieren Lasermaterialbearbeitung,”.
- [11] Demtröder, “Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik,” 2006.
- [12] J. Bauch and R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. Springer-Verlag, 2017.
- [13] R. Gross and A. Marx, *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012.

- [14] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007.
- [15] K. Schlueter, M. Balden, and T. da Silva, “Evaluating crystal-orientation-dependent properties on polycrystalline tungsten: Example oxidation,” *submitted to IJRMHM* .
- [16] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2016.
- [17] J. Devore and R. Peck, *Introduction to Statistics and Data Analysis*. Brooks Cole Cengage Learning, 2012.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des kubischen Grundsystems [8]. An den acht Ecken des Würfels befinden sich die Atomrümpfe.	3
2.2	Wolfram liegt in krz-Form vor. Gezeigt ist eine Elementarzelle des krz-Gitters [8].	3
2.3	Darstellung der (2 0 1) Ebene im krz Gitter.	4
2.4	Beispiel einer IPFz. Farblich kodiert ist die Kornorientierung. Allgemein kann so die Veränderung eines Parameters in Abhängigkeit von der Kristallorientierung angegeben werden.	5
2.5	Abbildung A) zeigt die Oberfläche der Wolframprobe vor Oxidation. Abbildung B) veranschaulicht die Bildung von WO_3 . Mit o wird die Oxidationshöhe bezeichnet, mit u die Erosionstiefe. Die Oxidschichtdicke wird im Folgenden mit h bezeichnet.	6
2.6	Dargestellt ist das Prinzip des elektrochemischen Abtragens sowie eine Skizze der unbearbeiteten sowie elektropolierten Oberfläche. Die Anode A stellt das abzutragende Material dar und K die Kathode. Zwischen Anode und Kathode ist eine Gleichspannung angelegt. Spitzen werden bevorzugt abgetragen, was die Oberflächenrauigkeit verringert.	8
2.7	Schematische Skizze eines CLSM-Mikroskops. Die Blende B_2 ermöglicht die Selektion der für die Höhe $z=z_0$ scharfen Ebene. Dies ermöglicht das Aufnehmen eines tiefscharfen Bildes [11].	9
2.8	Dargestellt ist die Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung. Hierbei wird durch eine externe Anregung ein Elektron einer inneren Schale ionisiert. Ein Elektron einer äußeren Schale geht unter Emission eines Röntgenquantens in den energetisch günstigeren Zustand über. Dies kann in einer Kaskade von Übergängen stattfinden [13].	10
2.9	Veranschaulichung des Prinzips der ODR. Gezeigt sind fiktive Datenpaare (x_i, y_i) und die Regressionsgerade. Der senkrecht der Datenpaare zur Regressionsgerade, ist rot gestrichelt und stellt den zu minimierende Parameter des Verfahrens dar.	11
3.1	Gezeigt ist ein SEM-Bild im SE-Kontrast eines Ausschnittes der Wolframprobe. Die weißen Pfeile markieren die mit dem FIB gesetzte Eckmarkierungen. In weiß umkreist ist die Benennung des Bereiches.	13
3.2	Flussdiagramm der Verarbeitung der gemessenen Oxidationshöhen und Erosionstiefen.	18
3.3	Flussdiagramm des verwendeten Python-Codes [15] zur allgemeinen Datenverarbeitung der CLSM- und EBSD- Daten.	18

4.1	Das SEM-Bild im SE Kontrast zeigt einen Schnitt der Wolframoxidschicht präpariert mit dem FIB. Der weiße Pfeil markiert die durch die Präparation mit dem FIB entstandene abgerundete oberste Schnittkante. Zum Schutz der Oxidschicht und dem Erhalt der Oxidoberfläche wurde deshalb eine Platin-Kohlenstoffschicht deponiert. Die Oxidschicht weist Poren und Risse auf. Beispiele dafür sind rot umkreist.	20
4.2	Das SEM-Bild im SE Kontrast zeigt eine Nahaufnahme eines Kornes mit Pore. Der gezeigte Bereich entspricht dem in Abbildung 4.1 rot umkreisten linken Bereich. Der weiße Pfeil markiert die Abmessung des Kornes, der rote den Höhenunterschied zwischen dem Bereich mit anliegender Oxidschicht und dem mit Pore.	20
4.3	Aufnahme der Oberfläche nach der Oxidation mit dem CLSM.	22
4.4	Die schematische Darstellung A) veranschaulicht die mit dem CLSM gemessenen Oxidationshöhen o . Die Erosion der Probe kann nicht gemessen werden weshalb die Skizze unten flach ist. In rot ist die Höhe o der Messung eingezeichnet. Die inverse Polfigur B) zeigt eine Zuordnung der so gemessenen Daten und der Kristallorientierung.	22
4.5	Gezeigt ist die elementspezifische Analyse der Oberfläche mit EDX. Insgesamt befinden sich 6,6 At% Sauerstoff auf der Probenoberfläche. Dieser Anteil resultiert vermutlich aus dem Kontakt mit Luft.	23
4.6	Gezeigt sind EBSD-Aufnahmen der gleichen Stelle vor der Oxidation A) und nach dem Abdampfen B). Die Körner des Bildes B) und des Bildes A) stimmen nicht mehr überein, da die Körner Bild B) größer sind. Folglich hat während des Abdampfprozesses Kornwachstum statt gefunden.	24
4.7	Überlagerung des SEM-Bildes im SE Kontrast nach dem Abdampfen und des EBSD-Bildes vor der Oxidation zeigt, dass die Höhenunterschiede trotz des Kornwachstums mit der ursprünglichen Kornorientierung übereinstimmen.	24
4.8	Aufnahme der Oberfläche nach dem Abdampfen mit dem CLSM.	25
4.9	In Skizze A) ist das mit dem CLSM gemessene Erosionsprofil der Probenoberfläche schematisch dargestellt. Da Höhenunterschiede der Oberfläche der Oxidschicht nicht berücksichtigt sind, ist die Bezugshöhe der Tiefe u flach. Die IPFz B) zeigt eine Zuordnung der so gemessenen Erosionstiefen bezüglich der Kristallorientierung.	26
4.10	Aufnahme der stabförmigen Strukturen mit dem SEM im SE Kontrast.	27
4.11	Gezeigt ist der Schnitt durch ein Gebiet mit stabförmigen Strukturen. Das Diagramm zeigt die Konzentration von Wolfram, Platin, Gallium und Sauerstoff über den Verlauf des Schnittes im weiß markierten Bereich.	27
4.12	In der IPFz ist die Auswertung der Helligkeit bezüglich der Kornorientierung dargestellt. Körner mit stabförmigen Strukturen sind im SE Kontrast heller als ebene Körner.	28
4.13	Gezeigt sind in blau die den Erosionsdaten anhand der Kornorientierung zugeordneten Oxidationsdaten des Gesamtdatensatzes. In rot ist die Regressionsgerade der ODR dargestellt.	29

4.14	Gezeigt ist das Histogramm des Residuums (blau) nach Auswertung des Gesamtdatensatzes mit der ODR. Die gute Übereinstimmung von Gausskurve (rot) und Verteilung des Residuums zeigt, dass die Annahme der Normalverteilung des Fehlers erfüllt ist.	30
4.15	Aufgetragen ist das Residuum gegen die gemessenen Oxidationsdaten. Die Daten sind um die null verteilt. Folglich ist eine lineare Regression eine angemessene Approximation der Daten.	30
4.16	Die IPFz zeigt den reduzierten Datensatz eines einzelnen Bereiches. Alle Datenwerte, welche nach Abbildung 4.12 eine Helligkeit > 100 besitzen sind auf Grund der stabförmigen Strukturen ausgenommen. Dieser Datensatz ist Grundlage der hier durchgeführten ODR.	31
4.17	Das Histogramm A) zeigt die Häufigkeit der Höhen eines Kornes mit stabförmigen Strukturen. Das Histogramm B) zeigt die Verteilung der Erosionstiefen eines glatten Kornes, welches nicht von stabförmigen Strukturen betroffen ist.	32
A.1	Dargestellt sind fiktive Datenpaare (x_i, y_i) sowie die mit dem LS-Verfahren erhaltene Regressionsgerade. Das Residuum stellt den zu minimierenden Faktor des LS-Verfahrens dar. Die Parameter der Regressionsgeraden für die Gleichung A.1 minimal sind entsprechen den interpolierten Werten.	37
A.2	Dargestellt ist das Ergebnis des LS-Verfahrens auf Basis des Gesamtdatensatzes. Es sind die gemessenen Oxidations- und Erosionsdaten sowie die Regressionsgerade dargestellt.	38
A.3	Gezeigt ist die Überlagerung des Histogrammes des Residuums sowie einer Gausskurve. Das LS-Verfahren wurde auf Basis des Gesamtdatensatzes durchgeführt. Der Datensatz kann als normalverteilt angesehen werden.	39
A.4	Aufgetragen ist das Residuum gegen die gemessenen Oxidationsdaten. Die Daten sind um die null verteilt. Folglich ist eine lineare Regression eine angemessene Approximation der Daten.	39

Tabellenverzeichnis

2.1	Nach Gleichung (2.3) theoretisch berechnete Werte des Verhältnisses r für unterschiedliche Wolframoxide. Die verwendeten molaren Dichten betragen: $\rho'_{\text{WO}_{2.9}} = 0,0311 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$, $\rho'_{\text{W}_{2.72}} = 0,0343 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$, $\rho'_{\text{W}_2} = 0,0505 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	7
3.1	Schritte des mechanischen Schleifens.	13
3.2	Verlauf der 60 minütigen Oxidation der Wolframprobe bei 600°C.	14
3.3	Parameter des Abdampfprozesses der Oxidschicht der Probe.	15
3.4	Übersicht aller erhobenen Daten sowie deren Zweck.	16
4.1	Gewicht der Probe vor und nach der Oxidation sowie nach dem Abdampfen. Die Differenz bezieht sich auf das vorherige Gewicht.	21
4.2	Nach (4.1) berechnete Masse der Oxidschicht für unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse.	21
4.3	Aufgelistet ist die Anzahl gemessener Daten sowie die Größe des nach der allgemeinen Datenverarbeitung, Abschnitt 3.6, gefilterten Datensatzes.	28
4.4	Werte des Verhältnisses r bestimmt mit der ODR.	29
4.5	Mit dem ODR-Verfahren bestimmte Werte des Verhältnisses r . Die Erosionstiefe von Körnern mit stabförmigen Strukturen ist auf die Werte u_i gesetzt. Für flache Körner wird weiterhin der Median der Erosionstiefe verwendet.	33
A.1	Mit Hilfe des LS-Verfahrens bestimmte Werte des Verhältnisses r	38

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir eingereichte Abschlussarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.