

**Kombination lokal aufgelöster
Wasserstoff-Detektion und mikromechanischer
Prüfmethoden zur Untersuchung lokaler
Wasserstoffversprödung**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von
Patrick Alexander Staudt

Saarbrücken
2023

Tag des Kolloquiums:

7. Juni 2023

Dekan:

Prof. Dr. Ludger Santen

Berichterstatter:

Prof. Dr. mont. Christian Motz

Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich

Vorsitz:

Prof. Dr. Guido Kickelbick

Akad. Beisitzer:

Dr.-Ing. Frank Aubertin

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Zusammenfassung	III
Abstract	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Symbolverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Elektrochemie	5
2.1.1 Grundlagen der Elektrochemie	5
2.1.2 Elektrolyse des Wassers	11
2.1.3 Permeationsversuche	14
2.2 Wasserstoff in Kristallen	16
2.2.1 Adsorption und Absorption	16
2.2.2 Trapping	20
2.2.3 Diffusion	22
2.3 Wechselwirkung des Wasserstoffs mit Gitterdefekten	25
2.3.1 Leerstellen	25
2.3.2 Versetzungen	25
2.3.3 Korngrenzen	27
2.4 Rasterkraftmikroskopie	33
2.4.1 Grundlagen	33
2.4.2 Scanning kelvin probe force microscopy	36
2.5 Nanoindentation	43
2.5.1 Grundlagen	44
2.5.2 Fehlereinflüsse	47
2.5.3 Dehnratenabhängigkeit	49

3	Stand der Forschung	51
3.1	Detektion von Wasserstoff	51
3.1.1	Makroskopische Detektion	52
3.1.2	Lokal aufgelöste Detektion	54
3.1.3	Lokal aufgelöste Detektion mittels SKPFM	57
3.2	Untersuchung der Wasserstoffversprödung	62
3.2.1	Makroskopische Methoden	63
3.2.2	Mikromechanische Methoden	66
4	Methodik	71
4.1	Probenpräparation	71
4.1.1	Materialauswahl	71
4.1.2	Geometrie	72
4.1.3	Wärmebehandlung	73
4.1.4	Präparation der Probenoberfläche	76
4.1.5	Korngrenzenbestimmung	79
4.2	Beschichtungen	80
4.3	Beladung mit Wasserstoff	87
4.3.1	Elektrochemisch	88
4.3.2	Plasma	93
4.4	Mikrodruckversuche	95
4.4.1	Probenherstellung	95
4.4.2	Prüfung	96
4.5	Atmosphärenkontrolle im AFM	98
4.5.1	Atmosphärenkammer	99
4.5.2	Kontrollierte Parameter	100
4.5.3	Steuerung zur automatischen Kontrolle	102
4.6	Scanning Kelvin Probe Force Microscopy	103
4.6.1	Messmodi	103
4.6.2	Messparameter	104
4.6.3	Simulation	107
4.6.4	Messungen nach ex situ Beladung	109
4.6.5	Messungen mit in situ Beladung	111
4.7	Nanoindentation	114
4.7.1	Messung der Dehnratenabhängigkeit	114
4.7.2	In situ Beladung	117
4.7.3	Dehnratenabhängigkeit an beladenen Korngrenzen	119
4.7.4	Kalibration	120

5	Ergebnisse	123
5.1	Plasmabeladung	123
5.1.1	Zugversuche	123
5.1.2	Mikrodruckversuche	125
5.1.3	Quantifikation der Wasserstoffpermeation durch plasmabeladene Membranen	130
5.2	Wasserstoffdetektion mittels SKPFM	131
5.2.1	Ausgasender Wasserstoff	134
5.2.2	Permeation entlang von Korngrenzen	137
5.2.3	Einfluss der Atmosphäre	149
5.3	Nanoindentation	160
5.3.1	Wasserstoff in der Umgebung von Korngrenzen	162
5.3.2	Vergleich Zwilling und Großwinkelkorngrenze	168
5.3.3	Vergleich mit SKPFM	172
6	Diskussion	175
6.1	Beladung mit Wasserstoff	175
6.1.1	Elektrochemische Beladung	176
6.1.2	Plasmabeladung	177
6.1.3	Einschätzung der Beladungsmethoden	177
6.2	Detektion von Wasserstoff mittels SKPFM	178
6.2.1	Elektrodenpotential und Nernst-Gleichung	179
6.2.2	Relevanz der beiden Messmodi	180
6.2.3	Ausgaskurven	181
6.2.4	Mulden der Kontaktpotentialdifferenz an Korngrenzen	183
6.2.5	Reproduzierbarkeit	185
6.2.6	Einfluss der Atmosphäre	186
6.2.7	Möglichkeit einer Quantifizierung	189
6.3	Nanoindentation	192
6.3.1	Dehnratenwechselversuche	192
6.3.2	Einfluss von Wasserstoff auf die Dehnratenabhängigkeit	193
6.4	Verteilung des Wasserstoffs	195
6.4.1	Vergleich zwischen Nanoindentation und SKPFM	197
6.4.2	Einfluss der Korngrenzenkristallographie	198
7	Zusammenfassung	203
	Literaturverzeichnis	XIX

Danksagung

Der Lehrstuhl für Experimentelle Methodik der Werkstoffwissenschaften (MWW) hat mich sehr lange in einer wichtigen und formenden Phase meines Lebens begleitet, auch wenn ich mein 10-jähriges Jubiläum leider um ein paar Monate verpasst habe. Dankbar bin ich dem gesamten Team des Lehrstuhls für meine fachliche, aber auch persönliche, Ausbildung. Insbesondere dankbar bin ich für die frühe Einbindung in die wissenschaftliche Arbeit und die ebenso frühe Übertragung von eigenen Themen und der damit einhergehenden Verantwortung. Die Arbeit an diesem Lehrstuhl hat einen großen Teil dazu beigetragen, dass ich heute die Person bin die ich bin.

Allen voran möchte ich hier meinen Doktorvater Prof. Christian Motz nennen, welcher mich von meinem ersten Tag am Lehrstuhl bis zum Abschluss meiner Doktorarbeit begleitet hat. Er hat dabei stets eine gute Balance zwischen fachlicher Weisung und der Gewährung von Freiraum gefunden, wodurch ich mich in meinen Projekten verwirklichen konnte. Natürlich gehören zu dieser Verwirklichung auch viele Fehler, bei deren Bewältigung er mir aber immer Unterstützung und ein offenes Ohr gegeben hatte und aus denen ich letzten Endes vieles lernen konnte. Außerdem möchte ich an dieser Stelle Prof. Frank Mücklich danken, welcher meine Doktorarbeit als wissenschaftlicher Begleiter unterstützte. Seine Impulse haben mir sehr dabei geholfen, mich in das neue Themenfeld einzufinden und fachlich über den Tellerrand hinauszuschauen.

Danken möchte ich auch Dr. Mohammad Zamanzade, ohne den dieses Projekt nicht möglich gewesen wäre. Neben seiner Betreuung bei der Umsetzung des Projektes hat mir seine fachliche Leitung ermöglicht, das experimentelle Handwerk dieser Arbeit zu erlernen. Gleiches gilt für Dr. Michael Marx, welcher mir während meiner Zeit als HiWi und meinen beiden Abschlussarbeiten am MWW mit fachlichem Rat aushalf und auch immer ein gern gesehener Begleiter auf Konferenzen war.

Nicht zuletzt möchte ich an dieser Stelle Dr. Florian Schäfer hervorheben. Er hat mich nicht nur von meinen ersten Schritten in der wissenschaftlichen Welt an begleitet, direkt betreut und gefördert, sondern hat auch ein unerschöpfliches Maß an Geduld gezeigt. Für unsere gemeinsame Zeit bin ich ihm auf ewig dankbar und betrachte ihn bis heute in vielem als Vorbild.

Aber auch weitere Kollegen haben die Arbeit am MWW zu einem lehrreichen, aber auch spaßigen Arbeitsumfeld gemacht. Danken möchte ich hier meine ehemaligen Kollegen Matthias Thielen, Dr. Lena Eisenhut, Dr. Dominic Rathmann, Jorge Velayarce und Dr. Killang Pratama. Gleiches gilt auch für die Kollegen, die bis zum Ende meiner

Arbeit am Lehrstuhl waren und mit denen ich zusammen arbeiten und lachen, das ein oder andere mal aber auch gemeinsam leiden konnte: Jonas Rauber, Marc Laub, Jutta Luksch, Marc Thiel, Valeria Lemkova, Lukas Hasenfratz und Maike Ulbricht.

Besonderer Dank gilt auch den Kollegen, deren Abschlussarbeiten ich ganz oder unterstützend betreuen durfte. Ich habe die Arbeit mit ihnen sehr genossen, und alles in allem am Ende mehr von ihnen gelernt als sie von mir: Niclas Hautz, Rouven Schneider und nicht zuletzt Dominik Perius, mit dem mich bis heute eine tiefe Freundschaft verbindet.

Über das reine Arbeitsverhältnis hinaus möchte ich Dominik Perius, Jonas Rauber und Marc Thiel auch für unsere gemeinsame Freizeitgestaltung danken. Vom gemeinsamen Feierabendbier am Saarbrücker Staden bis zu unseren (oft hitzigen) Debatten zu den verschiedensten Themen wart ihr in den letzten Jahren immer für mich da, in fachlich und vor allem persönlich schwierigen Zeiten.

Essentieller Teil des erfolgreichen Abschlusses dieser Arbeit sind die weiteren Kollegen des Lehrstuhls Alice Goldschmidt, Stefan Schmitz, Peter Limbach, Rita Maron und Andreas Kirsch. Danken möchte ich euch für die gute und flexible Unterstützung bei dem Tagesgeschäft, den Arbeiten im Labor sowie der Herstellung von Proben und Versuchsaufbauten.

Zusätzlich muss ich an dieser Stelle Christoph Pauly danken. Neben der Unterstützung bei allen Themen rund um die Präparation von Mikroproben hat er mir oft wertvolle Impulse gegeben, die ich in meine Arbeit einbauen konnte. Auch Dr. Peter William De Oliveira vom Leibniz Institut für neue Materialien und seinem Team danke ich für die Bereitstellung ihrer Beschichtungsanlage und die Einweisung in deren Benutzung.

Meinen Eltern Jutta und Thomas, sowie meinem Bruder Fabian, danke ich für die Unterstützung und Führung auf meinem bisherigen Weg. Dank euch wurde mein Wissensdurst schon früh geweckt, was letzten Endes dazu geführt hat, dass ich diesen Weg eingeschlagen habe.

Zutiefst dankbar bin ich meiner Partnerin Jana Staudt. Sie ist maßgeblich dafür mitverantwortlich, dass ich all die Hemmnisse auf dem Weg bis zum Abschluss dieser Arbeit durchstehen konnte. Sei es durch fachliche Diskussionen, Unterstützung im Labor, die Korrektur meiner Arbeit oder als mentale Stütze hat sie mich auf jedem Meter dieser Arbeit begleitet.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Methoden zur Bestimmung der lokalen Verteilung von Wasserstoff in metallischen Materialien untersucht und durch mikromechanische Messmethoden ergänzt. Fokus lag auf der Weiterentwicklung der Wasserstoff-Detektionsmethode basierend auf der Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. Deren Messsignal korreliert mit dem Elektrodenpotential einer Metall-Wasserstoff-Elektrode (und damit der Konzentration des Wasserstoffs) welche sich in dem System aus Probe, gelöstem Wasserstoff und der Umgebungsfeuchte bildet. Die Methode wurde in einem eigenen *in situ* Versuchsaufbau zur Bestimmung lokaler Wasserstoffverteilungen an Korngrenzen genutzt und weiterentwickelt. Insbesondere der Einfluss der Atmosphäre (Sauerstoffgehalt und Luftfeuchtigkeit) auf den detektierten Wasserstoff wurden systematisch untersucht. Die Nanoindentation wurde zusätzlich verwendet, um durch die Messung von mechanischen Eigenschaften auf kleiner Skala eine Aussage über die lokale Verteilung des Wasserstoffs treffen zu können. Beide Messmethoden wurden an den selben Probenstellen nacheinander durchgeführt und die Aussagen über die lokale Wasserstoffverteilung miteinander verglichen. Ergänzt wurden die beiden Messmethoden durch Permeationsversuche sowie makroskopische und mikroskopische mechanische Versuchsreihen.

Abstract

In this work, methods for determining the local distribution of hydrogen in metallic materials were investigated and supplemented by micromechanical measurement methods. The focus was on the further development of the hydrogen detection method based on Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. Its measurement signal correlates with the electrode potential of a metal-hydrogen-electrode (and thus the concentration of hydrogen) which is formed in the system of sample, dissolved hydrogen and ambient humidity. The method was used and further developed in a special *in situ* experimental setup to determine local hydrogen distributions at grain boundaries. In particular, the influence of the atmosphere (oxygen content and humidity) on the detected hydrogen was systematically investigated. Nanoindentation was additionally used to provide information on the local distribution of hydrogen by measuring mechanical properties on a small scale. Both measurement methods were performed successively on the same sample locations and the resulting local hydrogen distributions were compared with each other. The two measurement methods were supplemented by permeation tests as well as macroscopic and microscopic mechanical tests.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Schematische Darstellung der Verteilung von Wasserstoff in einem metallischen Material.	2
2.1 Grotthuß-Mechanismus	7
2.2 Doppelschicht und Helmholtzebenen	11
2.3 Bindungsstärke adsorbierten Wasserstoffs	13
2.4 Permeationsexperiment nach Devanathan-Stachursky	15
2.5 Schemazeichnung Adsorption von Wasserstoff	17
2.6 Adsorption über oberflächennahe Bereiche	19
2.7 Density of site energies für fünf verschiedene Zustände	22
2.8 Diffusionskoeffizient in Vanadium	23
2.9 Diffusionskoeffizient für verschiedene DOSE Konfigurationen	24
2.10 TEM-Aufnahmen von Versetzungen mit und ohne Wasserstoff.	26
2.11 Segregationsenergie einiger CSI Korngrenzen	28
2.12 Konzentrationsprofil abhängig von der Korngrenzenstruktur	29
2.13 Intergranularer Bruch durch Wasserstoff	30
2.14 Separationsarbeit abhängig vom Wasserstoffgehalt	31
2.15 Permeationsstrom und effektiver Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Korngröße.	32
2.16 Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Wasserstoffkonzentration.	32
2.17 Änderung der Amplitude mit der Frequenz und dem Abstand zur Probe.	34
2.18 Schematische Darstellung von AM und FM	35
2.19 Verlauf der Kraft während des <i>PeakForce tapping</i> und Kraft-Abstands-Kurve.	36
2.20 Schematische Darstellung des Kelvin-Effektes.	37
2.21 Änderung der Amplitude mit V_{DC}	39
2.22 Anregungs- und Messfrequenzen für AM und FM.	40
2.23 <i>Cross-talk</i> mit dem Topographiesignal und FM-Signal in Abhängigkeit der Frequenz.	41
2.24 AM und FM Messungen an Goldinseln auf einem stark geordnetem pyrolytischen Graphit Substrat.	42
2.25 Potentialprofil an der Grenzfläche zwischen KCl und Goldsubstrat.	42

2.26	Einfluss einer Topographiestufe auf gemessene Potentialprofile einer Potentialstufe.	43
2.27	Hertz'sches Kontaktmodell.	45
2.28	Schematische Darstellung des Eindringgrößeneffekts.	48
2.29	Durchführung und Ergebnisse eines SRJT.	50
3.1	Thermische Desorptionsspektrometrie sowohl schematisch als auch am Beispiel eines Stahls.	53
3.2	Messung von Wasserstoff und Deuterium mittels Atomsonde.	55
3.3	Einordnung verschiedener Methoden zur Detektion von Wasserstoff. . .	57
3.4	Elektrodenpotentiale für ungeladene und geladene Elektroden.	58
3.5	Kontaktpotentialdifferenz gemessen mittels KPM und die Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und der Konzentration.	60
3.6	Logarithmische Abhängigkeit des Potentials von der Zeit.	61
3.7	Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Atmosphäre, gemessen mittels KPM.	62
3.8	Zusammenfassung der Wechselwirkung des Wasserstoffs in Metallen. . .	64
3.9	Wechsel des Bruchverhaltens durch Wasserstoff und Anteil interkristallinen Bruchs mit dem Wasserstoffgehalt.	65
3.10	Rissfortschrittskurven in Abhängigkeit der Prüffrequenz und des Wasserstoffs.	65
3.11	Härte und reduzierter Modul vor und nach der Beladung.	67
3.12	Kumulative Verteilung der <i>pop-in</i> Kraft mit und ohne Wasserstoff. . . .	67
3.13	Dehnratenabhängigkeit und Aktivierungsvolumen einer Nickelbasis-Superlegierung mit und ohne Wasserstoff.	68
3.14	Tendenz verschiedener Korngrenzen zur Dekohäsion in Wasserdampf in einem TEM.	68
3.15	Mechanismus des Risswachstums von Wasserstoff und Wasserstoff-Schwefel Co-Segregation.	69
4.1	Probengeometrie	73
4.2	Nickeloxid	74
4.3	EBSD Karten einer Membranprobe.	75
4.4	EBSD Karte des Querschnitts einer Membranprobe.	75
4.5	Korngrenzenstufe	77
4.6	Parameterbestimmung Elektropolitur	78
4.7	Filter bei Korngrenzensuche	81
4.8	Magnetron Sputtering	82
4.9	Delamination	83
4.10	EDX nach Delaminierung	83
4.11	Rauigkeit der Beschichtung	84

4.12	Schichtdicke und Potential in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer . .	86
4.13	REM Aufnahme der Palladiumbeschichtung	88
4.14	Elektrolytzellen zur <i>in situ</i> Beladung.	90
4.15	Elektrolytzelle mit Membranprobe.	90
4.16	Pourbaix-Diagramm von Nickel.	91
4.17	Tiefenverlauf der Wasserstoffkonzentration nach einer Plasmabeladung. .	94
4.18	Aufbau des Plasma-Permeations-Versuches.	96
4.19	Nanoindentationsmodul und Positionierung des <i>flat punch</i>	97
4.20	Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Mikrodruckversuchs mit Verschie- bungssprüngen.	98
4.21	Fotografien der Atmosphärenkammer inner- und außerhalb des AFMs. .	99
4.22	Änderung des Sauerstoffgehalts der Kammeratmosphäre über die Zeit nach Beginn des Argon-Gasflusses.	101
4.23	Änderung des Sauerstoffgehalts der Kammeratmosphäre über die Zeit nach Beginn des Argon-Gasflusses.	103
4.24	Topographie und Kontaktpotentialdifferenz in AM und FM.	104
4.25	Einfluss der <i>scanrate</i> auf die Messungen in AM und FM.	105
4.26	Einfluss der <i>lift height</i> auf die Messungen in AM und FM.	106
4.27	Abfolge der Einzelschritte der Simulationen.	108
4.28	Simulation der Kontaktpotentialdifferenz an Potential- und Topographie- stufen.	109
4.29	Schematische Darstellung des <i>in situ</i> Aufbaus mit Atmosphärenkammer und Elektrolytzellen.	112
4.30	Kraft über Zeit für die SRJTs.	115
4.31	Dehnratenabhängigkeit in Abhängigkeit der Frequenz für zwei verschie- dene Kraftamplituden.	116
4.32	Dehnratenabhängigkeiten grobkristallinen und nanokristallinen Nickels mit und ohne Wasserstoff.	116
4.33	Einfluss der Pumpen auf Kraft-Eindring-Kurven und Härte.	118
4.34	FotografieSchwerkraftspumpe.	119
4.35	Verteilung der Indents um die Korngrenzen herum.	120
4.36	Kalibrierung der Maschinensteifigkeit.	121
4.37	Verlauf von Härte und reduziertem Modul über Eindringtiefe, sowie Dehn- ratenabhängigkeit, für verschiedene Probenkonfigurationen.	122
5.1	<i>Slow strain rate tests</i> für verschieden Beladungsarten.	124
5.2	Bruchflächen einer elektrochemisch beladenen Zugprobe.	125
5.3	Vergleich zwischen Argon und Argon-Wasserstoff.	125
5.4	Zähigkeit der Zugproben für verschiedene Beladungszustände.	126

5.5	Spannungs-Dehnungs-Kurven und REM Aufnahmen von unbeladenen und beladenen Mikrosäulen.	127
5.6	Spannungs-Dehnungs-Kurven für drei verschiedene Beladungszeiten. . .	128
5.7	Kritische Schubspannung für Referenz und drei verschiedene Beladungsdauern.	128
5.8	Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abhängigkeit der Dehnrate.	129
5.9	Stromdichte über Zeit für die einzelnen Plasmaphasen.	130
5.10	Detektion der Wasserstoffdiffusion in einer feinkörnigen Membranprobe mittels SKPFM.	132
5.11	Topographie und Kontaktpotentialdifferenz einer <i>ex situ</i> beladenen Probe aus CMSX-4.	133
5.12	Verlauf der Kontaktpotentialdifferenz über die Zeit.	134
5.13	Ausgaskurven und Fitkarten für zwei Kornorientierungen.	136
5.14	Ausgaskurven für Korngrenzenregion und Korninneres.	136
5.15	Topographie und Kontaktpotentialdifferenz bei Wasserstoffdiffusion entlang einer Korngrenze.	138
5.16	Verschieden Profile der Kontaktpotentialdifferenz für verschiedene Korngrenzenkonfigurationen.	142
5.17	Aufbau und Ergebnisse der Simulationen zur Kontaktpotentialdifferenz um Korngrenzen.	145
5.18	Aufbau und Ergebnisse der Simulationen zur Kontaktpotentialdifferenz um Korngrenzen.	146
5.19	Vergleich der Korngrenzensegmente zwischen Zwillingen und Großwinkelkorngrenzen.	147
5.20	Vergleich der Profile an einem kristallographisch-perfekten und einem kristallographisch-imperfekten Zwilling.	148
5.21	Ausgaskurve für Stickstoff und fluten der Kammer mit Laborluft. . . .	149
5.22	Einfluss der Atmosphäre auf die Kontaktpotentialdifferenzkarten von CMSX-4.	150
5.23	Einfluss des Stickstoffspülens auf die Detektion von Wasserstoff an Korngrenzen.	152
5.24	Ausgaskurven unter Stickstoff und Sauerstoff.	152
5.25	Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz der Palladiumbeschichtung vom Sauerstoffgehalt.	153
5.26	Einfluss von Sauerstoff und relativer Luftfeuchtigkeit auf die Kontaktpotentialdifferenz einer unbeladenen Probe.	154
5.27	Einfluss der relativen Feuchtigkeit nach der Beladung.	156
5.28	Einfluss der relativen Feuchtigkeit nach der Beladung.	157
5.29	Einfluss von Sauerstoffgehalt und relative Feuchtigkeit auf die Mulde an Korngrenzen.	158

5.30	Reduzierter Messdurchlauf zur Bestätigung des Atmosphäreneinflusses.	159
5.31	Kraft-Eindring-Kurve und Dehnratenwechsel.	161
5.32	Dehnratenabhängigkeit in Abhängigkeit der einzelnen Dehnratenwechsel.	162
5.33	Dehnratenabhängigkeitsverläufe nach reiner <i>ex situ</i> Beladung.	163
5.34	Vergleich der <i>pop-ins</i> vor und nach der Beladung.	164
5.35	Dehnratenabhängigkeitsverläufe einer bis Messbeginn beladenen Probe.	164
5.36	Ergebnisse der ersten Nanoindentation mit <i>in situ</i> Beladung.	165
5.37	Lichtmikroskopieaufnahme der indentierten Korngrenze.	166
5.38	Ergebnisse der Indentierung einer mit Bläschen besetzten Korngrenze. .	167
5.39	Vergleich der <i>pop-ins</i> vor und nach einer <i>in situ</i> Beladung.	168
5.40	Lage der Messraster des Korngrenzenvergleichs.	169
5.41	Messposition der Großwinkelkorngrenze vor und nach der Messreihe. . .	169
5.42	Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit aus allen Sprüngen einer Groß- winkelkorngrenze mit dem Abstand zur Korngrenze.	170
5.43	Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit aus dem signifikanten Sprung einer Großwinkelkorngrenze mit dem Abstand zur Korngrenze.	171
5.44	Messposition des Zwillings vor und nach der Messreihe.	171
5.45	Dehnratenabhängigkeit der Zwillingskorngrenze.	172
5.46	Ergebnisse der SKPFM Vergleichsmessung.	173
6.1	Vergleich von AM und FM für Experiment und Simulation.	180
6.2	Graphische Interpretation des Ausgasmodells.	182
6.3	Logarithmische Abhängigkeit für Erst- und Zweitbeladungen.	183
6.4	Vergleich experimenteller Potentialprofile mit unserm Diffusionsmodell.	184
6.5	Experiment zur Aufzeichnung einer Kalibrierkurve zur Quantifizierung des Wasserstoffgehalts.	192
6.6	Schematische Darstellung der Wasserstoffdiffusion in den Membranproben.	196

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Auflösung von AM und FM.	41
4.1	Elektropolitur Parameter	78
4.2	Ionenpolitur Parameter	79
4.3	Parameter der PVD Beschichtungen	87
5.1	Parameter und Ergebnisse der Zugversuche.	124

Abkürzungsverzeichnis

AM Amplitudenmodulation

AFM *Atomic Force Microscope*

CPD *Contact Potential Difference*

CSL *Coincidence Site Lattice*

DFT *Density Functional Theory*

DOSE *density of site energies*

EBSD *Electron Backscatter Diffraction*

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie

FEM Finite Elemente Methode

FIB *Focused Ion Beam*

FM Frequenzmodulation

GWKG Großwinkelkorngrenze

HEDE *hydrogen enhanced decohesion*

HELP *hydrogen enhanced localized plasticity*

kfz kubisch-flächenzentriert

KPM *Kelvin Probe Microscopy*

krz kubisch-raumzentriert

ppm *parts per million*

PVC Polyvinylchlorid

PVD *Physical Vapor Deposition*

RE Rückstreuelektronen

REM Rasterelektronenmikroskop

SE Sekundärelektronen

SIMS Sekundärionen-Massenspektrometrie

SKPFM *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*

SRJT *Strain Rate Jump Test*

TDS Thermische Desorptionsspektrometrie

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

XRD Röntgen-Diffraktometrie

Symbolverzeichnis

a	Aktivität eines Stoffes
a_c	Kontaktradius
A	(Querschnitts-)fläche
A_c	Kontaktfläche
A_Q	Qualitätsfaktor
b_i	Generische Fitparameter
C	Kapazität
c	Konzentration eines Stoffes
d	Membrandicke
d_o	Oberer Durchmesser der Mikrosäulen
d_u	Unterer Durchmesser der Mikrosäulen
D	Diffusionskoeffizient
e	Euler'sche Zahl
e_0	Elementarladung
E	Elektrodenpotential
E^0	Standard-Elektrodenpotential
E_0	Potentielle Energie des Wasserstoffs im defektfreien Kristallgitter
E_P	E-Modul einer Probe
E_r	Reduzierter E-Modul
E_S	E-Modul einer Messspitze
E_t	Mittlere potentielle Energie einer Wasserstoff-Falle
\mathbf{E}	Elektrisches Feld
f	Aktivitätskoeffizient
F	Faradaykonstante
ΔG	Änderung der freien Enthalpie
H	Härte
h	Eindringtiefe
h_l	<i>lift- height</i>
J	Flussrate
k	Steifigkeit
k_B	Boltzmannkonstante
$k_{ad,des}$	Reaktionskonstanten

K_{eq}	Gleichgewichtskonstante
l	Länge einer Mikrosäule
m	Dehnratenabhängigkeit
m_S	Schmid-Faktor
m^*	Effektive Masse
n	Besetzung von Energiezuständen
n_i	Teilchen einer Komponente i
p	Partialdruck
P	Kraft
\dot{P}	Lastrate
Q	Ladungsmenge
r_I	Ionenradius
R	Universelle Gaskonstante
R_a	Mittenrauwert
R_s	Kugelradius
S	Kontaktsteifigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
U	Innere Energie
\mathbf{v}_{max}	Maximale Geschwindigkeit eines Ions in einem Elektrolyten
V	Volumen
ΔV	Unterschied elektrischer Potentiale
V_{AC}	Wechselspannung
V_{CPD}	Kontaktpotentialdifferenz (engl. <i>Contact Potential Difference</i>)
V_{DC}	Äußere Versatzspannung
W_{el}	Elektrische Arbeit
z	Ladungszahl
z_t	Abstand Messspitze zu Probenoberfläche
β	Geometriefaktor
Γ	Sprungfrequenz
ε	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage
ζ	Zeta-Potential
η	Viskosität des Elektrolyten
Θ	Bedeckungsgrad adsorbierter Atome
θ	Misorientierungswinkel
λ	Sprungweite
μ	Chemisches Potential
ν	Stöchiometriezahl eines Stoffes
ν_O	Schwingungsfrequenz

ν_P	Querkontraktionszahl einer Probe
ν_S	Querkontraktionszahl einer Spitze
$\Delta\nu$	Volumenänderung durch den Einbau von Wasserstoffatomen
$\tilde{\mu}$	Elektrochemisches Potential
σ	Mechanische Spannung
τ	Relaxationszeit
τ_{CRSS}	Kritische Schubspannung
Φ	Austrittsarbeit
φ	Galvani-Potential
$\Delta\varphi$	Galvani-Potentialdifferenz
χ	Oberflächenpotential
ψ	Volta-Potential
Ω	Mittleres Volumen von Metallatomen
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Resonanzfrequenz

1 Einleitung

„Treibstoff der Sterne“, „Champagner der Energiewende“, wichtiger Bestandteil des „Düngers der Welt“. All dies sind Bezeichnungen für das häufigste und leichteste Element unseres Universums: Wasserstoff. Auch wenn diese Bezeichnungen oft überspitzter Natur sind, so beschreiben sie die Rolle des Wasserstoffs dennoch in seinen Grundzügen. Über Kernfusion ist der Wasserstoff die Energiequelle unserer Sterne. In Hinblick auf die Verfügbarkeit erneuerbarer Energien soll der Wasserstoff eine der wichtigsten Lösungen zur Speicherung von Energie sein und auch das Molekül selbst kann zur Dekarbonisierung beitragen, indem beispielsweise in der Stahlindustrie fossile Reduktionsmittel ersetzt werden oder es in wärmeintensiven Industrien als Brennstoff für Öfen dient.

Aber auch vor der neu aufkommenden Aufmerksamkeit, die der Wasserstoff heutzutage erfährt, war der Wasserstoff in der chemischen Industrie ein wichtiges Edukt. Allen voran die Verwendung zur Synthese von Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren, welcher wiederum ein wichtiger Bestandteil von Düngern ist. Das Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelte Syntheseverfahren hat maßgeblich zu den Entwicklungen der Landwirtschaft wie wir sie heute kennen beigetragen. Dort zwar als Nebenprodukt auftretend, ist der Wasserstoff auch bei elektrochemischen Abläufen ein häufiger (oft unerwünschter) Begleiter.

Die Probleme mit Lagerung, Transport und Vermeidung der Bildung von Wasserstoff in der Elektrochemie sind daher nicht erst seit kurzem bekannte Problematiken. Der Transport von Wasserstoff über Gasleitungen ist in der chemischen Industrie schon seit Jahrzehnten gängige Praxis, und auch das als Stadtgas bekannte Gasgemisch bestand aus bis zu 50% Wasserstoff. Bei wässrigen Elektrolyten eine häufig auftretende Nebenreaktion ist die Bildung von Wasserstoff an der Kathode. Die dadurch entstehende Absorption des Wasserstoffs in das Kathodenmaterial wird auch als kathodische Korrosion bezeichnet und spielt beispielsweise bei kathodischem Korrosionsschutz eine wichtige Rolle. Schon 1875 bemerkte Johnson [1] den versprödhenden Effekt des Wasserstoffs. Im Laufe des 20. Jahrhunderts wurde die Thematik der Wasserstoffversprödung systematisch untersucht und immer weitere Wechselwirkungen und Effekte beobachtet. Trotz den Jahrzehnten an Forschung ist das Thema der Wasserstoffversprödung jedoch bis heute nicht vollends erforscht. Ein entscheidender Grund dafür ist die schnelle Diffusion des Wasserstoffs in metallischen Materialien, welche zur Ansammlung von Wasserstoff an kritischen Stellen wie Rissspitzen oder Korngrenzen führt. Die lokale Verteilung des Wasserstoffs innerhalb des Metalls spielt für die Untersuchung der

Wasserversprödung eine wichtige Rolle, wie anhand der Darstellung in Abbildung 1.1 schematisch skizziert ist. Dominant ist hier oft die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Korngrenzen, da dieser dort segregieren und schneller diffundieren kann, sowie die Kohäsionsstärke senkt und damit zu einem Materialversagen an diesen Korngrenzen führen kann.

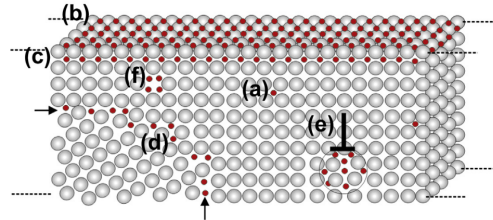


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Verteilung von Wasserstoff in einem metallischen Material.
a) Interstitielle Gitterlücke b) Oberfläche c) Sub-Oberfläche d) Korngrenze e) Versetzung
f) Leerstelle [2]

Die Kenntnis lokaler Wasserstoffverteilungen ist jedoch kein einfaches Unterfangen. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Detektion von Wasserstoff [3]. Doch hat jede dieser Methoden seine Vor- und vor allem auch Nachteile, sei es dass sie zerstörend oder die zeitliche und räumliche Auflösung unzureichend sind. Es gibt deshalb nicht die eine, beste Detektionsmethode für Wasserstoff, sondern je nach Anwendungsfall muss die entsprechende Methode oder gar eine Methodenkombination gewählt werden.

Eine dieser Methoden, deren Verwendung zur Wasserstoffdetektion noch recht neu ist, basiert auf dem Kelvin-Effekt. Die Detektion des Wasserstoffs beruht auf der Bildung einer Metall-Wasserstoff-Elektrode zwischen Probe, absorbiertem Wasserstoff und einem durch die Luftfeuchtigkeit induzierten Wasserfilm auf der Probe. Deren Elektrodenpotential hat einen Einfluss auf das Messsignal von Messmethoden, welche auf dem Kelvin-Effekt beruhen: Auf mikro- bis makroskopischer Ebene ist das die *Kelvin Probe Microscopy* (KPM) und auf nano- bis mikroskopischer Ebene die *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy* (SKPFM). Letztere ist eine Kombination der KPM mit der guten lateralen Auflösung und Genauigkeit der Messung von Kräften des *Atomic Force Microscope* (AFM). Das Probenmaterial wird meist mit Palladium beschichtet, sodass sich eine Palladium-Wasserstoff-Elektrode bildet. Diese Elektrode ist zum einen in der Literatur am ausführlichsten untersucht, zum anderen wird die Messmethode damit unabhängig von der Wahl des Probenmaterials, solange sich dieses mit Palladium beschichten lässt.

Seit ihrer Einführung wird diese Messmethode in der Literatur zunehmend mehr genutzt, jedoch sind noch viele Fragen ungeklärt. Der genaue Zusammenhang zu dem Elektrodenpotential, äußere Einflussfaktoren wie die Zusammensetzung der Atmosphäre, die Reproduzierbarkeit und die Interpretation der Messsignale gestalten die Anwendung dieser Methode in ihrem aktuellen Entwicklungsfortschritt schwierig.

Im Rahmen des hier vorgestellten Forschungsprojektes sollen die äußeren Einflüsse auf die SKPFM untersucht, sowie ein Beitrag zur Optimierung der Messmethode geleistet werden. Dazu wurde die Permeation von Wasserstoff entlang von Korngrenzen in dem Modellmaterial Nickel betrachtet, um einen konkreten und für die Wasserstoffversprödung wichtigen Aspekt zu untersuchen, aber gleichzeitig die Anzahl an mikrostrukturellen Einflüssen gering zu halten.

Neben der Aufnahme des Messbetriebs lag der Fokus insbesondere auf der Umsetzung eines *in situ* Versuchsaufbaus, um einen nahtlosen Übergang zwischen Beladung und Messung, die Aneinanderreihung mehrerer Beladungsintervalle und die Kontrolle der Atmosphäre zu ermöglichen. Nach Umsetzung dieses Versuchsaufbaus wurde schließlich die lokale Wasserstoffverteilung an verschiedenen Korngrenzen untersucht.

Zusätzlich zur SKPFM wurde auch die Nanoindentierung genutzt, um neben der Detektion auch die Messung mechanischer Eigenschaften auf lokaler Skala abzudecken. Über den Einfluss des Wasserstoffs auf die Dehnratenabhängigkeit [4; 5], welche mittels Dehnratenwechselversuchen aus einzelnen Indentierungen bestimmt werden kann [6], können die lokalen mechanischen Eigenschaften mit einer räumlichen Auflösung im unteren Mikrometerbereich bestimmt werden. Aus einem Messfeld an Indentierungen über eine Korngrenze hinweg können die Einflüsse der mittels SKPFM detektierten Wasserstoffverteilungen mit den veränderten mechanischen Eigenschaften abgeglichen werden.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass sich beide Messmethoden als nützliche Werkzeuge zur Untersuchung lokaler Wasserstoffverteilungen eignen. Insbesondere bei der SKPFM gibt es aber noch viel Optimierungsbedarf, um die Messmethode in Richtung einer möglichen Quantifizierung zu bringen. So wird die in dieser Arbeit untersuchte Einwirkung der Atmosphäre auf die Messsignale in der Literatur oft noch vernachlässigt. Unsere Versuche demonstrieren jedoch, wie auch die qualitative Detektion in ihrem jetzigen Entwicklungsfortschritt genutzt werden kann, indem diese mit der Nanoindentation an den selben Probenstellen korreliert werden kann.

Im Folgenden werden zuerst die festkörperphysikalischen und elektrochemischen Hintergründe dargelegt, die für das Verständnis der Messmethoden und der Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem Metall unabdingbar sind. Danach wird der aktuelle Stand der Forschung für die Detektion von Wasserstoff und für die Wasserstoffversprödung aufgearbeitet. Im experimentellen Teil werden dann die Umsetzung der beiden Messmethoden im Detail erklärt, sowie der Versuchsaufbau von Präparation und Beschichtung der Proben bis zur *in situ* Atmosphärenkammer aufgezeigt. Die Versuchsergebnisse von den SKPFM und der Nanoindentierungen werden erst nacheinander vorgestellt, und anschließend in der Diskussion erst einzeln evaluiert und anschließend in einen gemeinsamen Kontext gebracht.

2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Grundlagen erläutert, die notwendig sind, um die darauf folgende Einordnung des Stands der Forschung und die Experimente dieser Arbeit zu verstehen. Dafür werden zuerst die notwendigen Grundlagen der Elektrochemie und Festkörperphysik dargelegt, sowie die Funktionsweisen der beiden wichtigsten Messmethoden erläutert.

2.1 Elektrochemie

Die Elektrochemie ist ein wertvolles Werkzeug, welches genutzt werden kann, um gezielt chemische Reaktionen ablaufen zu lassen, oder auch umgekehrt, ablaufende chemische Prozesse zu beobachten. Beide Aspekte sind in dieser Arbeit vertreten: Eine der Möglichkeiten Wasserstoff in metallische Materialien einzubringen, im Folgenden als Beladung bezeichnet, ist eine leicht modifizierte Elektrolyse des Wassers. Zusätzlich greifen sowohl die Permeationsversuche als auch der SKPFM im Ansatz auf die Elektrochemie zurück, um Wasserstoff zu detektieren.

2.1.1 Grundlagen der Elektrochemie

Bevor die Elektrochemie ausführlich behandelt wird, soll mit der RedOx-Chemie begonnen werden, da diese unter anderem für das Verständnis des Formelapparates zur Wasserstoffdetektion mittels SKPFM notwendig ist.

Unter RedOx-Reaktionen sind in der Chemie alle Reaktionen zusammengefasst, bei denen ein Austausch von Elektronen stattfindet. Dabei ändern sich die Oxidationszustände der beteiligten Substanzen. Eine der Substanzen, als Reduktionsmittel bezeichnet, gibt Elektronen ab und erhöht damit seine Oxidationszahl. Dieser Vorgang nennt man die Oxidation des Reduktionsmittels. Das Oxidationsmittel hingegen nimmt diese Elektronen auf, verringert dabei seinen Oxidationszustand und wird damit reduziert. Die beiden Teilreaktionen laufen gleichzeitig ab, da die Summe der Ladungen konstant bleiben muss.

Bekanntestes Beispiel für Oxidationsmittel ist der Sauerstoff, wie am Namen schon zu erkennen ist. Doch auch andere Substanzen können als Oxidationsmittel fungieren (beispielsweise die Halogene), und sind in einigen Fällen sogar stärkere Oxidationsmittel

als der Sauerstoff und können diesen damit oxidieren (beispielsweise Fluor). Beispiel für Oxidationen sind viele Korrosionsprozesse, Verbrennungen oder auch Explosionen.

Ein häufig genutztes Reduktionsmittel ist der Wasserstoff, beispielsweise in der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak (Haber-Bosch-Verfahren). Aber auch andere Substanzen wie Kohlenstoff und viele seiner Verbindungen können als Reduktionsmittel genutzt werden, beispielsweise zur Reduktion von Metallerzen zu Reinstoffen.

Elektrochemische Reaktionen zählen auch zu den RedOx-Reaktionen, nur dass hier auch die Elektroden unter Anlegen äußerer elektrischer Spannungen als Reduktions- und Oxidationsmittel fungieren können. Kernaspekt der Elektrochemie ist die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie und umgekehrt. Im Fall von elektrochemischen Zellen spricht man von einer galvanischen Zelle, wenn selbstständig ablaufende Reaktionen einen Stromfluss erzeugen (chemische in elektrische Energie), und von Elektrolyse, wenn ein von außen angelegter Strom chemische Reaktionen verursacht (elektrische in chemische Energie). Eine elektrochemische Zelle besteht dabei im einfachsten Fall aus zwei Elektroden, welche extern elektrisch miteinander verschaltet sind, und einem leitfähigen Elektrolyten. Leitfähige Elektrolyte können dabei beispielsweise wässrige Lösungen von Säuren, Basen oder Salzen sein. Das mit dem Stromfluss einhergehende elektrische Potential resultiert in der Bildung eines elektrischen Feldes zwischen den Elektroden.

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten bezieht sich auf die Ionenleitfähigkeit, also der Bewegung einer gelösten Spezies im elektrischen Feld von einer Elektrode zur anderen. Der Bewegung der Ionen im Elektrolyten steht eine Bremswirkung, bedingt durch die Stokes'sche Reibung, entgegen. Es lässt sich analytisch eine maximale Bewegungsgeschwindigkeit der Ionen berechnen:

$$\mathbf{v}_{max} = \frac{ze_0\mathbf{E}}{6\pi\eta r_I} \quad (2.1)$$

Die maximale Geschwindigkeit \mathbf{v}_{max} hängt damit ab von der Ladung des Ions ze_0 , dem elektrischen Feld \mathbf{E} , der Viskosität des Elektrolyten η und dem Radius des Ions r_I . Für viele Ionen-Elektrolyt-Paarungen trifft diese Formel gut zu, es gibt jedoch Ausnahmen hiervon. Beispiel dafür ist die in dieser Arbeit relevante Bewegung von Protonen im Zusammenhang mit Oxonium und Hydroxid-Ionen. Durch den sogenannten Grotthuß-Mechanismus können sich Protonen hier schneller fortbewegen, indem sie wie in Abbildung 2.1 gezeigt, über einen Transfer von einem Oxonium bzw. Hydroxid Ion zum nächsten und einer anschließend Abspaltung eines neuen Protons eine erhöhte, effektive Geschwindigkeit erreichen.

An den Elektroden findet dann ein Übergang von Ionenleitfähigkeit zu Elektronenleitfähigkeit statt, indem durch chemische Reaktionen Elektronen entweder freigegeben oder verbraucht werden. Die Grenzschicht zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten spielt hierbei eine übergeordnete Rolle für die ablaufenden Mechanismen. Zuvor müssen jedoch noch einige Definitionen und Gleichungen erläutert werden.

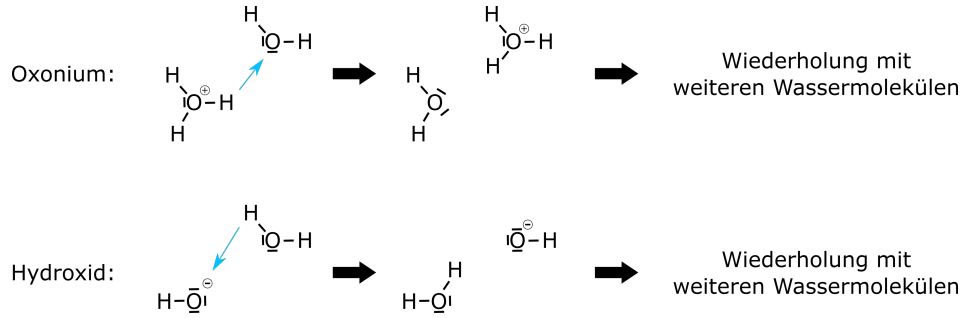


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Grotthuß-Mechanismus zur Beschreibung der erhöhten Ionenleitfähigkeit von Protonen.

Nernst-Gleichung In wässrigen Elektrolyten liegen die Ionen nicht selbstständig vor, sondern besitzen eine Hydrathülle. In einer ersten Hydrathülle binden sich Wassermoleküle über eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Ion und den Dipolen des Wassermoleküls. Die Zahl der Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle wird als primäre Hydratationszahl bezeichnet. Über Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich dann weitere Hydrathüllen um die erste.

Soll das Ion mit etwas anderem direkt reagieren (z.B. der Elektrodenoberfläche), so müssen diese Hydrathüllen erst abgestreift werden. Die dafür notwendige Energie geht dem System verloren und resultiert in einer geringeren Reaktivität des Ions. Weiterhin ist ersichtlich, dass diese Energie mit der Konzentration der gelösten Ionen zunimmt, da auch mehr Hydrathüllen abgestreift werden müssen. Zur Beschreibung dieser veränderten Reaktivität wird die Aktivität eingeführt, welche über den Aktivitätskoeffizienten f_i den Zusammenhang zwischen der Konzentration c_i eines Stoffes und seiner Aktivität a_i beschreibt:

$$a_i = f_i c_i \quad (2.2)$$

Da Kationen und Anionen auch unterschiedlich stark an ihre Hydrathülle gebunden sind (Anionen sind meist größer als Kationen), besitzen sie auch unterschiedliche Aktivitäten. Die einzelnen Aktivitäten in einem System lassen sich nicht bestimmen, weshalb man auf die mittlere Aktivität des Systems zurück greift:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-} = \sqrt{f_+ f_-} c \quad (2.3)$$

Die Änderung der inneren Energie U eines Systems, wenn Teilchen n_i einer Komponente i hinzugefügt oder entfernt werden, ist über das chemische Potential μ_i definiert:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p=const.} \quad (2.4)$$

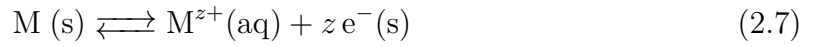
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.5)$$

R bezeichnet hier die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. In einem elektrochemischen System wird dieses chemische Potential noch um die Arbeit erweitert, welche notwendig ist, um ein geladenes Teilchen an einen Ort mit einem inneren elektrischen Potential φ , auch als Galvani-Potential bezeichnet, zu bringen:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_{L,i} F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + z_{L,i} F \varphi \quad (2.6)$$

Diese Arbeit ist abhängig von der Ladungszahl z eines Ions, der Faradaykonstante F und dem Galvani-Potential. Das Galvani-Potential beschreibt dabei z.B. das Potential eines Teilchens innerhalb einer Elektrode oder innerhalb eines Elektrolyten, weit entfernt von Grenzflächen. Wie auch beim chemischen Potential gibt es bei dem elektrochemischen Potential einen Gleichgewichtszustand, welcher in diesem Fall als ein dynamisches Gleichgewicht bezeichnet wird. Reaktionen laufen weiterhin ab, jedoch fließt kein Nettostrom zwischen Elektrode und Elektrolyt. Ein Beispiel dafür wäre, wenn die Abscheidung eines Metallions an einer Elektrode genau so schnell ablaufen würde wie das Lösen des Metallions im Elektrolyten.

Nun schaut man sich die Reaktionen an einer beliebigen Elektrode aus einem Metall M und die Gleichgewichtsbedingung des elektrochemischen Potentials an:



$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (2.8)$$

$$\tilde{\mu}_M(s) = \tilde{\mu}_{M^{z+}}(aq) + z \tilde{\mu}_{e^-}(s) \quad (2.9)$$

Die Stöchiometrie der Reagenten wird mit ν_i angegeben, (s) bezeichnet Teilchen in einem Festkörper und (aq) Teilchen in wässriger Lösung. Geht man davon aus, dass die Ladung der Metallatome innerhalb der Elektrode neutral ist, wodurch der ladungsabhängige Term im elektrochemischen Potential entfällt und womit dann $\tilde{\mu} = \mu$ gilt, so kann man auch schreiben:

$$\begin{aligned} \mu_M^0(s) + RT \ln a_M(s) &= \mu_{M^{z+}}^0(aq) + RT \ln a_{M^{z+}}(aq) + z F \varphi_{Elektrolyt}(aq) \\ &+ z \mu_{e^-}^0(s) + z RT \ln a_{e^-}(s) - z F \varphi_{Elektrode}(s) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration an Metallatomen und Elektronen innerhalb der Elektrode nahezu konstant bleibt, können deren Aktivitätsterme vernachlässigt werden und man erhält nach einer Umstellung:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &\equiv \varphi_{Elektrode} - \varphi_{Elektrolyt} = \frac{\mu_{M^{z+}}^0(aq) + z\mu_{e^-}^0(s) - \mu_M^0(s)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}(aq) \\ &\equiv \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}(aq)\end{aligned}\quad (2.11)$$

$\Delta\varphi$ bezeichnet die Galvani-Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt und $\Delta\varphi^0$ diese Galvani-Potentialdifferenz für den Fall $a_{M^{z+}} = 1$. Weder $\Delta\varphi$ noch $\Delta\varphi^0$ sind experimentell messbar. Verwendet man jedoch eine zweite Elektrode mit konstantem $\Delta\varphi'$ (Referenzelektrode), so lässt sich das Elektrodenpotential $E = \Delta\varphi - \Delta\varphi'$ messen. Mit dem Standardelektrodenpotential $E^0 = \Delta\varphi^0 - \Delta\varphi'$ ergibt sich damit:

$$E - E^0 = \Delta\varphi - \Delta\varphi^0 \quad (2.12)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}(aq) \quad (2.13)$$

Diese Gleichung bezeichnet man als Nernst-Gleichung. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Aktivität gelöster Ionen, und damit auch der Konzentration, zu dem messbaren Elektrodenpotential. In der angegebenen Form gilt sie zunächst nur für die Reaktion einer metallischen Elektrode in einer Lösung mit entsprechenden Metallionen. Die Nernst-Gleichung kann jedoch für allgemeine Redox-Reaktionen erweitert werden, und spielt in dieser Form eine große Rolle für die Detektion von Wasserstoff mittels SKPFM. Für eine generelle Redox-Reaktion ergibt sich für die elektrochemischen Potentiale die Gleichgewichtsbedingung:



$$\tilde{\mu}_{ox} + z\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_{red} \quad (2.15)$$

Anders als bei dem Beispiel zuvor findet nun kein Transfer von Metallionen zwischen Elektrode und Elektrolyt statt, sondern von Elektronen. Dabei wird angenommen, dass diese zwischenzeitlich nicht im Elektrolyten verbleiben, sondern direkt zwischen den Ionen und den Elektroden transferiert werden. Ist die Elektroneutralität gegeben, so ergibt sich:

$$\mu_{ox}^0 + RT \ln a_{ox} + zF\varphi_{Elektrolyt} + z\mu_{e^-}^0 - zF\varphi_{Elektrode} = \mu_{red}^0 + RT \ln a_{red} \quad (2.16)$$

Auch hier lassen sich durch Umstellen nun $\Delta\varphi$, und damit anschließend E , berechnen:

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_{ox}^0 + z\mu_{e^-}^0 - \mu_{red}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.17)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.18)$$

Anhand von Gleichung 2.18 erkennt man die logarithmische Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von den Aktivitäten, und damit näherungsweise den Konzentrationen der beteiligten Reagenten. Wichtig hervorzuheben ist hierbei, dass das Verhältnis der Aktivitäten der entscheidende Faktor ist und nicht die Größenordnung der einzelnen Aktivitäten.

Grenzfläche Betrachtet man nun die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, so stellt man fest, dass sich ein Übergang der jeweiligen Galvani-Potentiale ineinander ergeben muss. Durch ablaufende chemische Reaktionen bildet sich an der Elektrodenoberfläche eine Ladungsschicht aus, sei es bei einem System aus einer Metallelektrode und einer Lösung aus entsprechenden Metallionen, einem Redox-System oder eine Gas-Elektrode. Die hohe elektrische Leitfähigkeit von Metallen erlaubt keine Ausbildung einer Ladungszone innerhalb des Metalls, weshalb sich die Ladungen an der Oberfläche der Elektrode konzentrieren. Das Vorzeichen dieser Oberflächenladung hängt von den ablaufenden Reaktionen ab, und kann im Fall der Elektrolyse durch das von außen angelegte elektrische Potential verändert oder gar im Vorzeichen gedreht werden.

Diese Oberflächenladung übt eine elektrostatische Anziehung auf die gelösten Ionen aus, wodurch sich die Ionen mit entgegen gesetztem Vorzeichen in der Nähe der Elektrodenoberfläche anlagern. Die hierdurch entstandene Konfiguration wird als Doppelschicht bezeichnet und wurde erstmals von Helmholtz postuliert [7]. Unterschieden wird dabei zwischen Ionen, welche sich mitsamt ihrer Hydrathülle anlagern, und Ionen welche einen Teil ihrer Hydrathülle abstreifen und sich direkt an der Metalloberfläche anlagern. Durch beide Arten von Ionen kann jeweils eine Ebene gelegt werden, welche als innere und äußere Helmholtzschicht bekannt sind, wie in Abbildung 2.2 links schematisch zu sehen ist.

Nach Helmholtz verläuft der Übergang des Galvani-Potentials zwischen Elektrode und Elektrolyt linear, beginnend an der Elektrodenoberfläche bis hin zur äußeren Helmholtzschicht. Dieses Modell geht jedoch von einer starren Doppelschicht aus, und vernachlässigt die temperaturbedingte Bewegung von Ionen. Gouy und Chapman stellten ein anderes Modell einer diffusen Doppelschicht auf [8; 9].

Die Kombination beider Modelle führt schließlich zum Stern-Modell [10]. Eine schematische Darstellung der Grenzschicht und des Potentialverlaufs ist in Abbildung 2.2 rechts zu sehen. Enthalten sind die bereits bekannten Galvani-Potentiale von Elektrode und Elektrolyt, sowie das Potential in der äußeren Helmholtzschicht φ_{OHP} (engl. *outer Helmholtz plane*), die Galvani-Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt ($\Delta\varphi$), Elektrode und äußerer Helmholtzschicht, sowie die als Zeta-Potential bekannte Differenz zwischen äußerer Helmholtzschicht und Elektrolyt ($\Delta\varphi_{diff} = \zeta$).

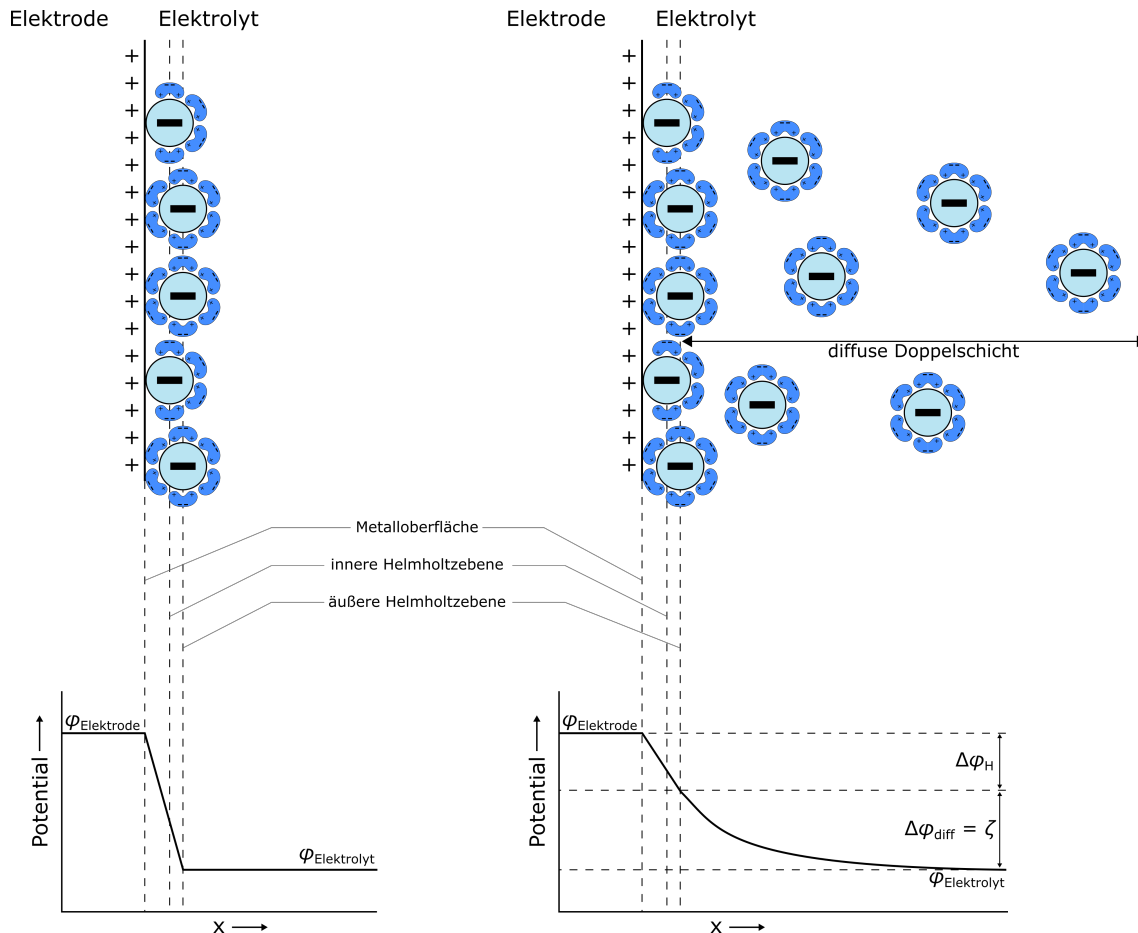


Abb. 2.2: Aufbau einer Doppelschicht durch Anlagerung von Ionen mit gesamt- und abgestriffener Hydrathülle. Die Ionen bilden jeweils eine Helmholtzebene. Verlauf des Galvani-Potentials an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt. Links: Helmholtz-Modell, rechts: Stern-Modell.

Die Dicke dieser Doppelschicht wird normalerweise für den Punkt angegeben, an welchem das Zeta-Potential auf $1/e$ (Kehrwert der Euler'schen Zahl) seiner Größe abgefallen ist. Diese Dicke kann stark variieren, je nach Elektrolyt und der Konzentration der gelösten Ionen. In sehr stark verdünnten Lösungen kann die Dicke in der Größenordnung von 10 nm liegen, während eine Konzentration der gelösten Ionen von ca. 0,1 M schon ausreicht, um die Dicke der Doppelschicht nur knapp über die äußere Helmholtzebene zu begrenzen.

2.1.2 Elektrolyse des Wassers

Eine Möglichkeit metallische Proben mit Wasserstoff zu beladen ist die Elektrolyse des Wassers. Hierbei wird Wasser durch elektrochemische Methoden in seine Bestandteile H_2 und O_2 zerlegt. Die Gasentwicklung des Wasserstoffs findet an der Kathode und die des Sauerstoffs an der Anode statt. Zwischenschritte dieser Gasentwicklung beinhalten die Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff an den jeweiligen Elektroden, wovon der Großteil zu den Gasen rekombiniert, aber ein geringer Anteil auch von den Elektrodenmaterialien absorbiert wird. Verschaltet man die Probe nun als Kathode,

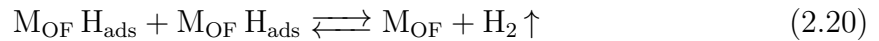
sodass die Wasserstoffentwicklung an der Probe stattfindet, so kann über Adsorption, und nachfolgende Absorption gezielt Wasserstoff in die Probe eingebracht werden.

Die Reaktionen, welche dabei ablaufen, hängen von der Wahl des Elektrolyten ab. Aufgrund der Anforderung an die Leitfähigkeit des Elektrolyten müssen entweder saure, basische oder salzhaltige Elektrolyten verwendet werden. Thermodynamisch ergibt sich eine vom pH-Wert unabhängige Elektrolysespannung von -1,23 V, berechnet aus den Standardpotentialen von Sauerstoff (+1,23 V bei pH = 0) und Wasserstoff (0 V bei pH = 0). Bei dieser Spannungsdifferenz läuft die Spaltung des Wassers nur unter der Zufuhr von Wärme ab, weshalb in der Praxis jedoch Überspannungen von einigen hundert Millivolt angelegt werden müssen. Dadurch wird auch die Wahl der Elektrolyten einschränkt, da sonst unerwünschte Reaktionen die Spaltung des Wassers überlagern könnten (Beispiel: Chlorionen und Chlorgasentwicklung).

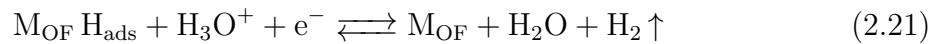
Im Folgenden begrenzen wir uns auf die Reaktionen der Wasserstoffentwicklung an der Kathode, da die Sauerstoffentwicklung für unsere Anwendungen nur ein Nebenprodukt ist. In sauren Elektrolyten beginnt der Prozess mit der Adsorption des Wasserstoffs an der Elektrodenoberfläche M_{OF} mittels der Volmer-Reaktion:



Die Bildung molekularen Wasserstoffes kann nun über zwei verschiedene Mechanismen geschehen. Bei der Tafel-Reaktion können zwei adsorbierte Wasserstoffatome miteinander rekombinieren:



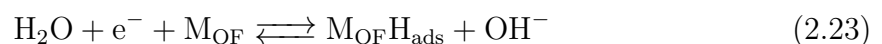
Zudem kann ein adsorbiertes Wasserstoffatom über die Heyrowsky-Reaktion auch direkt mit einem Oxonium-Ion aus dem Elektrolyten reagieren:



Die Absorption des Wasserstoffs in das Elektrodenmaterial erfolgt direkt aus dem adsorbierten Zustand. Neben der Reaktion nach der Volmer-Gleichung kann die Absorption jedoch auch über einen direkten Prozess geschehen, wobei es experimentell schwer zu trennen ist, welcher der Mechanismen überwiegt [11]:



In basischen Elektrolyten laufen die Reaktionen leicht verändert ab. Die Adsorption des Wasserstoffs erfolgt über:



Auch hier können sowohl die Rekombination über die Tafel-Reaktion in Gleichung 2.20 als auch die Absorption des Wasserstoffs erfolgen.

Die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials hängt unter anderem von der Stärke der Bindung des adsorbierten Wasserstoffs mit der Metalloberfläche ab. Die Standard-Austauschstromdichte (als Maß der Effizienz der Gasentwicklung an der Elektrode) über die Stärke der M–H-Bindung ist in Abbildung 2.3 für verschiedene Metalle gezeigt. Ist die Bindung zu schwach, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der H_{ads} -Bildung gering und es kommt zu einem niedrigen Bedeckungsgrad. Ist die Bindungsenergie zu hoch, so wird die Rekombination des adsorbierten Wasserstoffes unterdrückt.

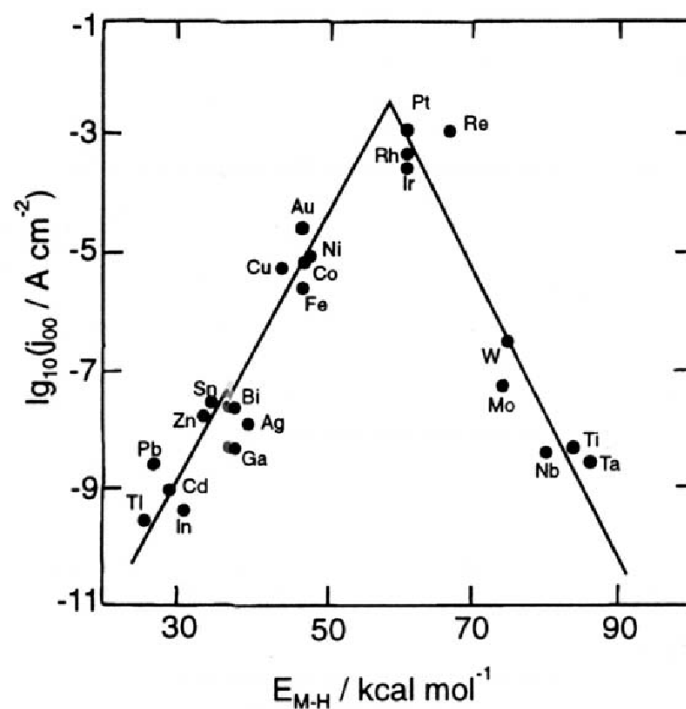


Abb. 2.3: Standard-Austauschstromdichte in Abhängigkeit der Bindungsstärke zwischen Metalloberfläche und adsorbiertem Wasserstoff für verschiedene Metalle. [12]

Ist eine hohe Ausbeute an molekularem Wasserstoff das Ziel, so liegt das Optimum bei mittleren Bindungsstärken, sodass keiner der limitierenden Faktoren dominiert. Geeignete Elektrodenmaterialien sind in diesem Fall Pt, Rh, Ir und Re. Soll hingegen das Elektrodenmaterial mit adsorbiertem Wasserstoff beladen werden, so ist eine möglichst hohe Bindungsstärke optimal, da somit der Bedeckungsgrad maximiert wird, während die Rekombination unterdrückt wird.

Bei den Elektrolyten muss bei der Wahl der Kationen aufgepasst werden, da diese eine niedrigere Standardpotential aufweisen müssen als der Wasserstoff, damit auch dieser reduziert wird und nicht die Kationen des Elektrolyten. Bei der Verwendung von sauren Elektrolyten bildet Wasserstoff selbst dieses Kation, weshalb die Reduktion des Wasserstoffs in keiner Konkurrenz zu einer anderen Spezies steht. Ähnliches gilt für die

Anionen des Elektrolyten, welche ein höheres Standardpotential aufweisen sollten als das Hydroxid-Ion.

Das Gleichgewicht zwischen der Menge an absorbiertem und rekombinierten Wasserstoff kann durch Rekombinationsgifte beeinflusst werden. Diese Stoffe sind eigentlich aus dem Bereich der Katalysatoren bekannt, wo sie die gewünschte Rekombination des Wasserstoffs behindern. Dieser Effekt kann sich bei der Beladung mit Wasserstoff jedoch zu Nutze gemacht werden, um die Mengen an absorbiertem Wasserstoff zu erhöhen.

2.1.3 Permeationsversuche

Ein Sonderfall der elektrochemischen Zellen sind Permeationszellen, in welchen eine der Elektroden als Membran zwischen zwei Halbzellen verschaltet wird. In jeder der Halbzellen befindet sich eine Gegenelektrode und die Membran dient in beiden Halbzellen als Arbeitselektrode.

Durch zwei getrennte Stromkreise kann die Membran an zwei unterschiedlichen Reaktionen (eine je Halbzelle) teilnehmen und hierbei auch gleichzeitig als Kathode und als Anode fungieren. Permeationsversuche finden oft bei der Untersuchung von Diffusionsprozessen Anwendung, da sich in einer der Halbzellen eine Spezies elektrochemisch erzeugen lässt und in der anderen Halbzelle elektrochemisch detektieren lässt, nachdem sie durch die Membran diffundiert ist. Dadurch erhält man Informationen darüber, wie viel und mit welcher zeitlichen Verzögerung die Spezies durch die Membran diffundiert ist, womit sich wiederum ein Diffusionskoeffizient bestimmen lässt.

Der bekannteste Versuchsaufbau zur Permeation ist das Experiment nach Devanathan-Stachurski [13; 14]. Hierbei wird die Permeation elektrolytischen Wasserstoffs durch eine Palladiummembran untersucht. Auch andere, unter diesen Bedingungen normalerweise korrodierende Metalle (kann beispielsweise anhand des Pourbaix-Diagramms des jeweiligen Metalls bestimmt werden) können untersucht werden, sollten dann jedoch auf beiden Seiten mit Palladium beschichtet werden. Eine der Halbzellen wird so verschaltet, dass die Membran als Kathode fungiert und somit eine Wasserstofferzeugung an dieser stattfindet. Ein Teil des Wasserstoffs wird dann adsorbiert, anschließend absorbiert und diffundiert durch die Membran hindurch. In der anderen Halbzelle wird die Membran als Anode verschaltet und der durch die Membran diffundierte Wasserstoff wird verbraucht. Der in dieser Halbzelle zwischen Membran und Referenzelektrode fließende Strom gibt Aufschluss über die Menge an Wasserstoff, welcher die andere Seite der Membran erreicht. Abbildung 2.4 a) und b) zeigen den Versuchsaufbau und die Verschaltung des Stromkreises.

Als Elektrolyt verwendet man normalerweise NaOH, welcher zuvor außerhalb der Zellen für 24 h und nach Umfüllen in die Halbzellen für weitere 1,5 h vorelektrolysiert wird. Zusätzlich wird der Elektrolyt in beiden Halbzellen mit Stickstoff gespült. Diese beiden Maßnahmen sollen die Reinheit des Elektrolytes erhöhen, um unerwünschte Re-

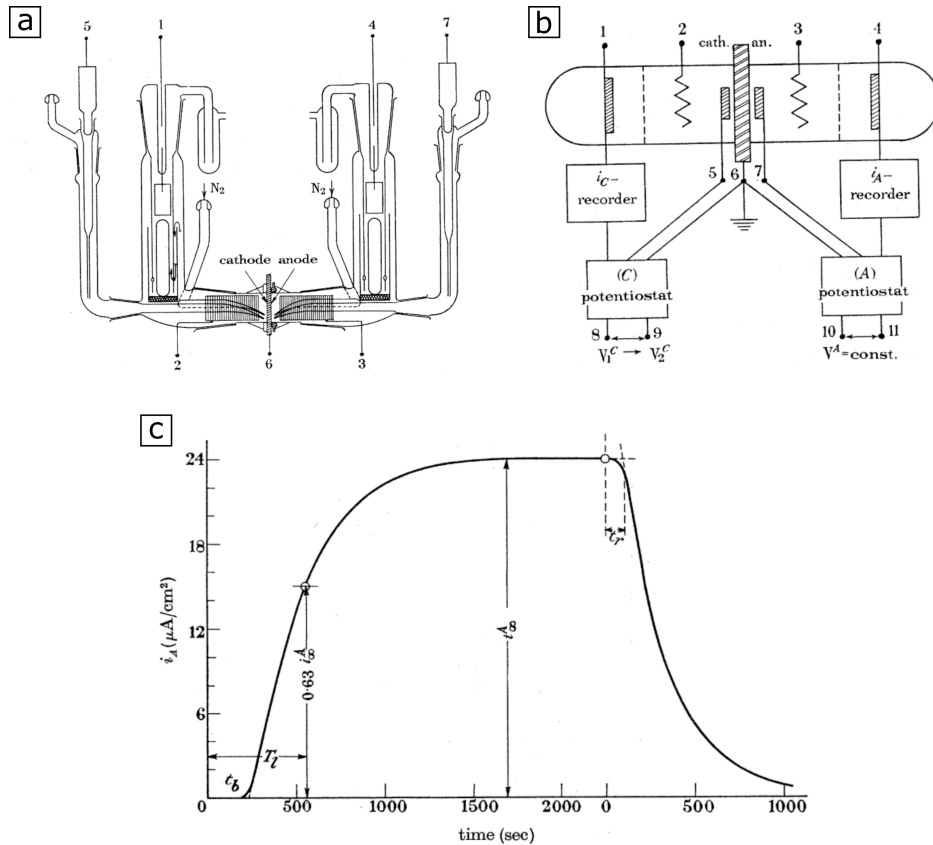


Abb. 2.4: a) Versuchsaufbau eines Devanathan-Stachursky Permeationsexperimentes. Die Probe (Membran) ist sowohl als Kathode als auch als Anode verschaltet. b) Elektrische Verschaltung des Versuchsaufbaus. Zwei Potentiostaten werden benötigt, von denen mindestens eines im *floating* Modus betrieben werden muss, um eine Ringerde zu vermeiden. c) Verlauf der Stromdichte in der rechten Halbzelle (Detektionsseite) nach Start der Beladung in der linken Halbzelle. Nach Erreichen des Plateaus wird die Reaktion auf der Beladungsseite abgeschaltet und die Stromdichte beginnt abzuklingen.[13]

aktionen zu unterdrücken, sodass der gemessene Strom ausschließlich auf Reaktionen des permeierten Wasserstoffs zurück zu führen ist.

Ein typischer Kurvenverlauf während des Permeationsversuches ist in Abbildung 2.4 c) zu sehen. Nach einer anfänglichen Durchbruchzeit, hier als *break trough time* t_b bezeichnet, beginnt die Stromdichte zu steigen. An diesem Punkt beginnt der Wasserstoff in messbarem Maße die Anodenseite der Membran zu erreichen. Die Stromdichte steigt weiter an bis sie ein Plateau erreicht. Dieses Plateau steht für eine konstante Flussrate des Wasserstoffes durch die Membran. Werden die Reaktionen auf der Beladungsseite gestoppt und die Stromdichte weiter aufgezeichnet, so beginnt die Kurve nach einer kurzen Zeit abzuklingen.

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten kann auf mehreren Wegen erfolgen:

- Verzögerungszeit-Methode [15; 16]: Integration der Stromdichte liefert die Menge an Wasserstoff, welche zu einem gegebenen Zeitpunkt durch die Membran der Dicke d permeiert ist. Die Extrapolation dieser Menge gegen die Zeit liefert die Verzögerungszeit t_l . Sie kann ebenfalls bestimmt werden, indem man den Zeit-

punkt bestimmt, an welchem die Stromdichte das 0,63-fache des Plateau-Wertes erreicht. Sie steht im Zusammenhang zum Diffusionskoeffizienten D über:

$$t_l = \frac{d^2}{6D} \quad (2.24)$$

- b) Über eine geeignete Funktion [13] kann der Anstieg der Stromdichte angefitet werden, wobei der Fit den Parameter t_0 enthält, welcher wiederum, ähnlich zu a), mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängt.
- c) Durchbruchzeit-Methode: Es kann gezeigt werden, dass $t_l = t_0 + t_b$. Damit steht auch die Durchbruchzeit im Zusammenhang zum Diffusionskoeffizienten:

$$t_b = \frac{d^2}{D} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{\pi^2} \right) \quad (2.25)$$

- d) Ähnlich zum Anstieg der Stromdichte kann auch das Abklingen mit einer Funktion angefitet werden, welche t_0 enthält.

Mit Hilfe dieser Methode kann man also einen Diffusionskoeffizienten für die Membran bestimmen. Somit können auch verschiedene Materialien, oder auch Materialzustände (beispielsweise grobkörniges und nanokristallines Gefüge), miteinander verglichen werden. Die Beladung der Membran mit Wasserstoff erfolgt meist elektrochemisch, kann aber auch über die Gasphase (beispielsweise wird eine Halbzelle an einer Gaspipeline befestigt) oder ein wasserstoffhaltiges Plasma erfolgen.

2.2 Wasserstoff in Kristallen

Im nächsten Schritt wird nun die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen betrachtet, indem die wichtigsten Mechanismen des Wasserstoffs in einem Kristallgitter erläutert werden. Dazu wird zuerst die Aufnahme des Wasserstoffs über Adsorption und Absorption behandelt, gefolgt von der allgemeinen Wechselwirkung von Wasserstoff mit Defekten im Kristallgitter im Rahmen des sogenannten *trappings*, welches im nächsten Kapitel dann auf einige bestimmte Gitterdefekte ausgeweitet wird. Zuletzt wird die Bewegung des Wasserstoffs in einem Kristallgitter (Diffusion) behandelt, welche wiederum mit dem *trapping* zusammenhängt.

2.2.1 Adsorption und Absorption

Adsorption Erster Schritt der Wechselwirkung von Wasserstoff mit einem Metall ist die Adsorption des Wasserstoffs an der Metalloberfläche. Dabei werden grundsätzlich zwei Mechanismen unterschieden[2]: Physisorption (Bindung des Wasserstoffatoms über Van der Waals-Kräfte) und Chemisorption (Chemische Bindung zwischen Wasserstoff

und Metallatomen). Die Chemisorption kann weiter unterteilt werden in dissoziative und nicht-dissoziative Chemisorption, wobei nur letztere relevant für eine nachfolgende Absorption ist [17]. Der generelle Vorgang ist in Abbildung 2.5 schematisch gezeigt.

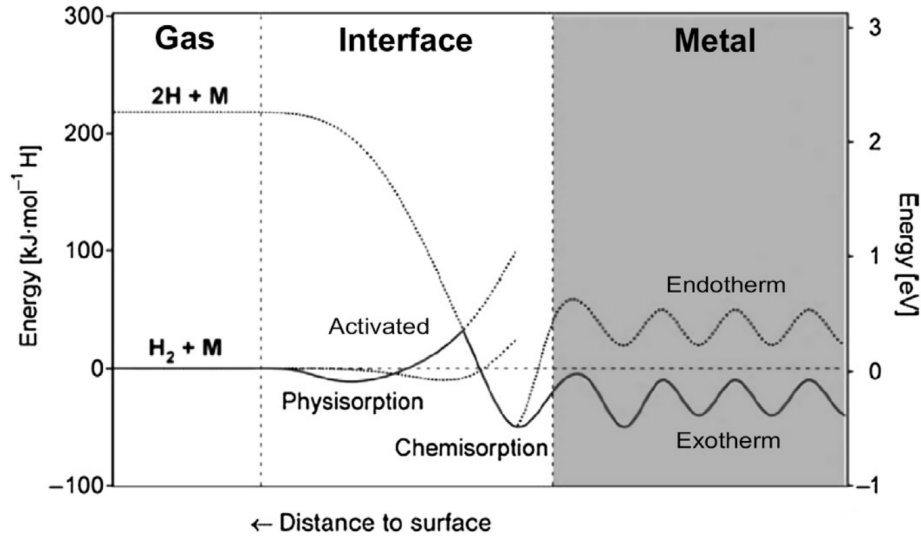


Abb. 2.5: Energiezustände von H_2 an einer Metalloberfläche, aufgeteilt in Physisorption und Chemisorption. Ebenso die Energiezustände innerhalb des Metalls für den endothermen und den exothermen Grenzfall. Kurvenverläufe basierend auf dem Lennard-Jones-Potential. [18]

Sowohl bei der Physisorption als auch der Chemisorption liegt im adsorbierten Zustand ein lokales Energieminimum vor. Zur Absorption in das Metall muss eine weitere Energiebarriere überwunden werden. Liegen die Zustände innerhalb des Metalls unterhalb des Energieniveaus vor der Adsorption, so ist der Prozess exotherm und eine Absorption des Wasserstoffs ist begünstigt. Liegen die Zustände jedoch über dem Energieniveau vor der Adsorption, so wäre die Absorption endotherm und die Adsorption des Wasserstoffs überwiegt.

Die Anordnung der adsorbierten Wasserstoffatome an der Probenoberfläche, und damit der Bedeckungsgrad Θ , hängen von der Temperatur und der Struktur der Metalloberfläche ab [17; 19]. Beschrieben werden kann dies beispielsweise unter der Näherung idealer Gase unter isothermen Randbedingungen durch das Adsorptionsmodell nach Langmuir. In diesem Modell werden Adsorption und Desorption als die beiden grundlegenden Prozesse betrachtet. Mit der Gleichgewichtskonstanten K_{eq} als Quotient der beiden Reaktionskonstanten k_{ad} und k_{des} lässt sich der Bedeckungsgrad Θ in Abhängigkeit des Partialdrucks der adsorbierenden Spezies p berechnen zu:

$$\Theta = \frac{K_{eq} p}{1 + K_{eq} p} \quad (2.26)$$

Die beiden Reaktionskonstanten enthalten in diesem Modell die entsprechenden Informationen zu Temperatur und Struktur der Oberfläche. Für Palladium ergeben sich experimentell Bedeckungsgrade zwischen $\Theta \approx 1,5 \text{ H/Pd}$ (tiefe Temperaturen) [20] und

$\Theta \approx 1 \text{ H/Pd}$ (hohe Temperaturen), wobei letztere auch bei Raumtemperatur noch stabil ist [21; 22; 23].

Absorption Generell erfolgt ein Übergang von adsorbiertem zu absorbiertem Wasserstoff über eine Anlagerung in oberflächennahen Bereichen, wie mittels Thermischer Desorptionsspektrometrie (TDS) gezeigt werden konnte [22; 20]. Dabei gibt es mehrere mögliche Anlagerungsstellen der Wasserstoffatome und damit auch verschiedene Pfade des Wasserstoffs in tieferliegende oberflächennahe Bereiche [24; 25; 26; 27]. Die meisten der Arbeiten in diesem Bereich sind in Form von Simulationen auf analytischer Grundlage, da eine experimentelle Bestimmung nicht, oder nur schwer, möglich ist. Abbildung 2.6 a) zeigt mögliche Anlagerungsplätze in kubisch-flächenzentrierten (kfz) Metallen für verschiedene Kristallorientierungen. In b) sind für Nickel die jeweils günstigsten Pfade mitsamt dem Verlauf der potentiellen Energie für drei unterschiedliche mechanische Spannungszustände gezeigt. Eine Zusammenfassung der Energiebarriere der Diffusion von einem Oberflächenplatz zum ersten Platz in dem oberflächennahen Bereich für verschiedene Metalle und Kristallorientierungen ist in c) gezeigt. Allen Arbeiten gemeinsam ist, dass die potentielle Energie in der ersten Suboberfläche höher ist als an der Oberfläche. Es muss also immer eine Energiebarriere überwunden werden, um von der Oberfläche tiefer in das Material zu diffundieren.

In einer wasserstoffhaltigen Gasumgebung ist die direkte Adsorption des Wasserstoffs nicht zwangsläufig gegeben, weswegen die dissoziative Chemisorption hier auch erst in tieferen oberflächennahen Bereichen erfolgen kann, nachdem Wasserstoffmoleküle im Ganzen an der Metalloberfläche adsorbiert wurden [24].

Für immer tiefere oberflächennahe Bereiche geht die potentielle Energie schließlich in die des Vollmaterials über. Diese hängt hauptsächlich davon ab, auf welchem interstitiellen Gitterplatz sich das Wasserstoffatom befindet. Ein Faktor hierbei ist das freie Volumen der interstitiellen Gitterplätze. Für kfz, kubisch-raumzentrierte (krz) und hexagonal dichtest gepackte Gitterstrukturen geht es hierbei um Tetraeder- und Oktaederlücken. Im Falle von kfz und hexagonal dichtest gepackter Struktur besitzen die Oktaederlücken ein größeres freies Volumen, während es bei der krz-Struktur die Tetraederlücken sind. Entscheidender als das freie Volumen ist am Ende jedoch die eingebrachte Gitterverzerrung durch den Einbau des interstitiellen Atoms. Oft ist diese in der Lücke mit dem größten freien Volumen am kleinsten, es existieren jedoch auch Ausnahmen (beispielsweise bei Kohlenstoff). Im Fall von Wasserstoff lagern sich die interstitiellen Atome in den größten Gitterlücken an [2].

Wasserstoffatome sind jedoch oft größer als die größte ihnen zur Verfügung stehende interstitielle Gitterlücke, weshalb der Einbau von Wasserstoff in diese Gitterlücken in einer Volumendehnung des Kristallgitters resultiert. Definiert wird diese über das Verhältnis aus der Volumenänderung pro Wasserstoffatom $\Delta\nu$, und dem mittleren Volumen der Metallatome Ω , in der Form $\Delta\nu/\Omega$. Diese lässt sich auch in die Änderung

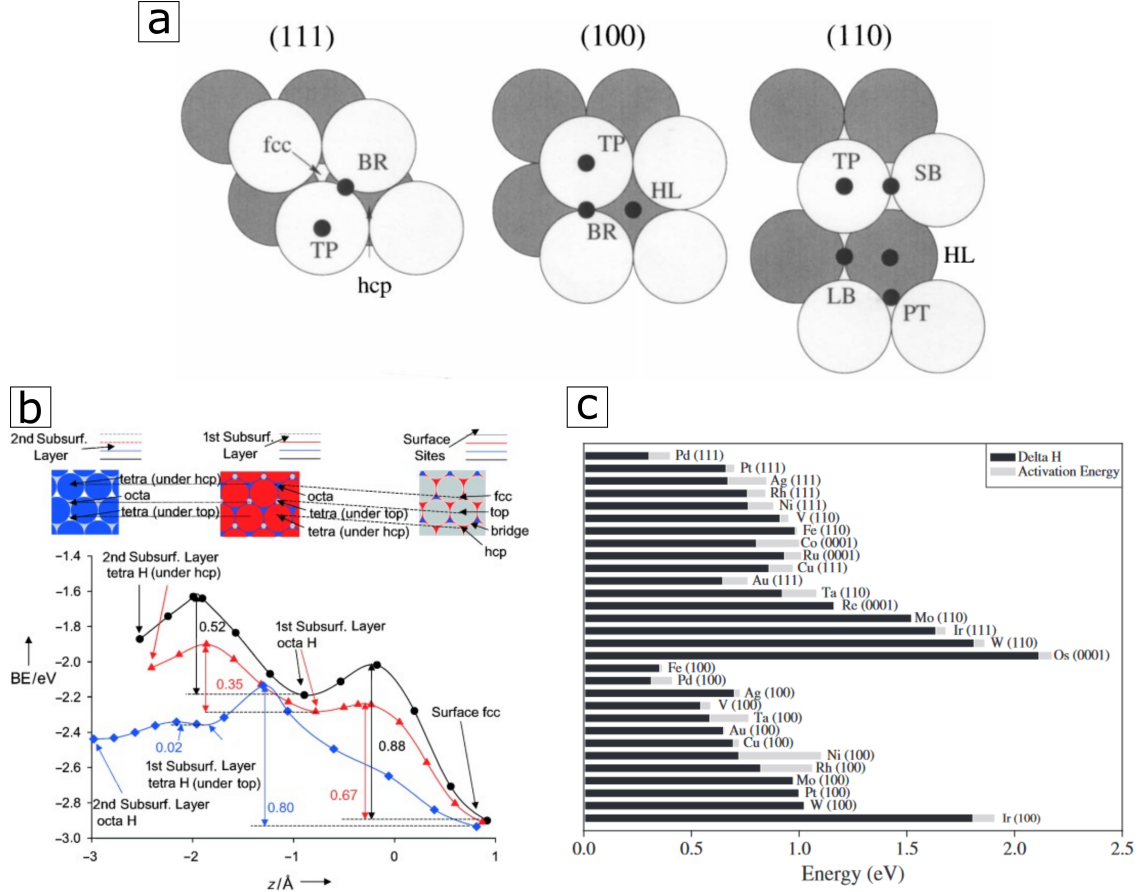


Abb. 2.6: a) Mögliche Anlagerungsplätze für verschiedene Kristallorientierungen. TP: *top*, BR: *bridge*, HL: *hollow*, SB: *short bridge*, LB: *long bridge*, PT: *pseudo-threefold*. [28] b) Verlauf der potentiellen Energie eines Wasserstoffatoms von der Oberfläche ($z = 0$) in tiefere oberflächennahe Bereiche, für 0% (schwarz), 3% (rot) und 10% (blau) Gitterdehnung (Zug, positive Gitterdehnung). Gezeigt ist jeweils der energetisch günstigste Pfad. [26] c) Summe aus thermodynamischer Energiedifferenz und Aktivierungsenergie für den Wechsel von der Oberflächenlage zur ersten Suboberfläche für verschiedene Metalle und Kristallorientierungen. [27]

des Gitterparameters umrechnen, welcher wiederum experimentell über Röntgen- oder Neutronenbeugung gut zu bestimmen ist. Experimentell ermittelte Werte für verschiedene Metalle zeigen teilweise starke Schwankungen, so beträgt die Volumenänderung in Nickel beispielsweise das 1,5-fache der Volumenänderung in Palladium [29; 30].

Abschätzungen über die Mengen an absorbiertem Wasserstoff lassen sich sowohl für elektrochemische Beladungen, als auch für die Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase, bestimmen [2]. Für geringe Konzentrationen an Wasserstoff lässt sich aus dem Wasserstoff-Partialdruck der Umgebung das Gesetz nach Sieverts formulieren [31]:

$$c_H = \sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_0}} \left(-\frac{\Delta G_H^{M-gas}}{k_B T} \right) \quad (2.27)$$

Die Wasserstoffkonzentration c_H ist damit abhängig vom Wasserstoff-Partialdruck p_{H_2} , dem Standarddruck p_0 , der Temperatur T , der Aktivierungsenergie ΔG_H^{M-gas} und der Boltzmannkonstanten k_B . Kernaussage dieser Gleichung ist, dass die Wasserstoffkon-

zentration proportional zur Wurzel des Partialdrucks ist. Bei der Beladung größerer Proben in einer Kammer mit einem definierten initialen Druck kann die Menge an absorbiertem Wasserstoff auch direkt aus der Druckänderung Δp in der Kammer berechnet werden.

Im Falle einer elektrochemischen Beladung gibt der während des Vorgangs geflossene Strom Aufschluss über die transferierten Ladungen. Aus der geflossenen Ladungsmenge Q , dem Probenvolumen V_S und dem molaren Volumen der Probe V_M lässt sich mit der Faradaykonstante die Konzentration berechnen:

$$c_H = \frac{QV_M}{FV_S} \quad (2.28)$$

Es wird jedoch nicht die gesamte Menge des erzeugten Wasserstoffs auch in das Material absorbiert, da ein Teil adsorbiert bleibt und ein weiterer Teil zu H_2 rekombiniert. Mit Gleichung 2.28 können deshalb nur obere Abschätzungen für die absorbierte Wasserstoffmenge berechnet werden.

2.2.2 Trapping

In einem perfekten, defektfreien Kristall wären alle Oktaeder- (kfz, hexagonal dichtest gepackt) bzw. Tetraederlücken (krz) gleich wahrscheinliche Aufenthaltsplätze für die Wasserstoffatome. Die Energiebarriere zum Einbau eines Wasserstoffatoms in jeder dieser Gitterlücken wäre identisch und niedriger als im Rest des Kristalls. Existieren jedoch Gitterdefekte innerhalb des Kristalls, so wird das Kristallgitter in der Umgebung dieser verzerrt und auch die potentielle Energie des Kristallgitters ändert sich. Die notwendige Energie zum Einbau eines Wasserstoffatoms kann sich dadurch im Vergleich zum ungestörten Kristallgitter reduzieren, wodurch ein Einbau in der Umgebung dieser Gitterdefekte begünstigt wird. Wenn dies der Fall ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer Ansiedlung höher als die Wahrscheinlichkeit, diesen Aufenthaltsort wieder zu verlassen. Diese Aufenthaltsorte werden als Wasserstofffallen (engl. *traps*) und das Festhalten der Wasserstoffatome an diesen als *trapping* bezeichnet. Zu den Defekten, welche diese Fallen erzeugen können, zählen Punktdefekte (Fremdatome, Leerstellen), Liniendefekte (Versetzungen), Flächendefekte (Korngrenzen, Phasengrenzen) und Volumendefekte (Ausscheidungen, Dispersoide).

Die Verteilung der potentiellen Energien des Kristallgitters im Zusammenhang mit Gitterdefekten kann über die *density of site energies* (DOSE) veranschaulicht werden. Dazu werden Landkarten der Verteilung potentieller Energien aufgestellt und anschließend über die Fermi-Dirac-Verteilung gefüllt [2]. Anwendung findet die Fermi-Dirac-Verteilung hier über eine Analogie der nur einzeln zu besetzenden Gitterlücken zu Elektronen und ihrer Zustandsdichte.

Die DOSE ist in Abbildung 2.7 für fünf Zustände veranschaulicht: defektfreier Einkristall, Einkristall mit Fremdatom/Leerstelle, Einkristall mit Versetzung, Bikristall mit

Korngrenze und ein rein amorpher Zustand. Gezeigt sind verschiedene graphische und mathematische Interpretationen der Besetzung der Energiezustände $n(E)$ in Abhängigkeit von E_0 und der (mittleren) Energie einer Falle E_t .

Zu sehen ist, dass Fremdatome und Leerstellen in einfacher Näherung in einem einzelnen Wert für E_t resultieren, welcher unterhalb von E_0 liegt. Damit ist es für jede dieser Fallen wahrscheinlicher besetzt zu werden als Gitterlücken im defektfreien Kristall. Für eine Versetzung sieht die Energieverteilung schon etwas komplexer aus: die langreichweitige Wechselwirkung der Versetzungen resultiert in einer kontinuierlichen Verzerrung der potentiellen Energie, sodass sich statt eines definierten Energieniveaus eine Verteilung ergibt. Der Erwartungswert dieser Verteilung liegt bei E_0 , sodass es im gesamten Kristallvolumen gleich viele Aufenthaltsplätze gibt, deren Besetzung wahrscheinlicher ist als im defektfreien Kristall wie die Anzahl an Aufenthaltsplätzen, deren Besetzung unwahrscheinlicher ist. Die Wirkung von Aufenthaltsplätzen als Wasserstofffallen geschieht nicht nur an den Orten niedrigerer potentieller Energie.

Der rein amorphe Zustand ist ebenfalls eine Verteilung, in diesem Fall mit Erwartungswert E_0 wie bei einer Versetzung. Eine Korngrenze ist eine Kombination des defektfreien Gitters mit der Verteilung eines amorphen Zustandes, jedoch liegt der Erwartungswert E_t nicht zwangsläufig bei E_0 . Wenn er wie im gezeigten Beispiel unterhalb von E_0 liegt, ist die Mehrheit der Aufenthaltsplätze an der Korngrenze wahrscheinlicher als der defektfreie Kristall und nur ein kleiner Teil ist unwahrscheinlicher. Die Mechanismen der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und den hier genannten Gitterdefekten wird in Kapitel 2.3 ausführlicher behandelt.

Die niedrigere potentielle Energie bedeutet, dass sich die Wasserstoffatome bevorzugt in den Wasserstofffallen anhäufen, jedoch nicht, dass sie diese nicht wieder verlassen können. Aus der statistischen Mechanik ist bekannt, dass in diesem Fall lediglich die Wahrscheinlichkeit die Falle zu verlassen kleiner ist als die Wahrscheinlichkeit sie zu betreten. Die Wahrscheinlichkeit hängt insbesondere von der Energiebarriere ΔG_{trap} für den Ein- und Ausbau eines Wasserstoffatoms in der Wasserstofffalle und der thermisch zur Verfügung stehenden Energie $k_b T$ über $e^{-\frac{\Delta G_{trap}}{k_b T}}$ ab. Dieser Unterschied wird umso größer, je größer der Unterschied in den potentiellen Energien ist. Wasserstoff kann demnach auch wieder aus den Wasserstofffallen ausgasen, wie im Rahmen der SKPFM-Versuche zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert wird.

Relevanz besitzen die Wasserstofffallen in dreierlei Hinsicht: Die durch sie effektiv erhöhte Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen kann zu Speicherzwecken genutzt werden (beispielsweise in nanokristallinem Palladium [32]), sie beeinflussen die Diffusion von Wasserstoff und sind für viele der Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffen und Gitterdefekten verantwortlich. Die Wechselwirkung mit Gitterdefekten beeinflusst die mechanischen Eigenschaften eines Kristalls und ist damit relevant für die Wasserstoffversprödung. Diese Wechselwirkungen werden in Kapitel 2.3 grundlegend und in Kapitel 3.2 in ihrer Rolle in der Wasserstoffversprödung einsortiert.



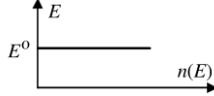


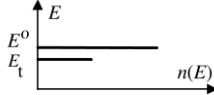

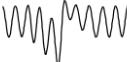

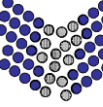
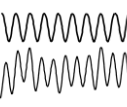
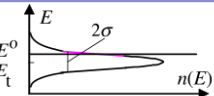
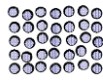
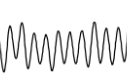
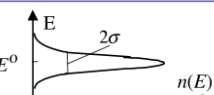
Material	Structure	Potential trace	Energy distribution	Energy distribution
Single crystal				$\delta(E - E^0)$
Single crystal + point defect				$(1 - c_t)\delta(E - E^0) + c_t\delta(E - E_t)$
Single crystal + dislocation				$\frac{K^2}{(E - E^0)^3}$
Single crystals + grain boundary				$(1 - c_t)\delta(E - E^0) + \frac{c_t}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_t)^2}{\sigma^2}\right]$
Amorphous state				$\frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E^0)^2}{\sigma^2}\right]$

Abb. 2.7: DOSE für fünf verschiedene Zustände. Enthalten sind eine graphische Darstellung des Zustandes mit Gitteratomen (blau) und Atomen des jeweiligen Defekts (grau), der Verlauf des Potentials über eine Ortskoordinate (eindimensional), eine graphische Darstellung der Besetzung der Energiezustände $n(E)$ sowie die mathematische Beschreibung von $n(E)$. [2]

2.2.3 Diffusion

Der generelle Mechanismus der Diffusion von Atomen in Kristallen nach der statistischen Mechanik beruht auf der Schwingung von Atomen in Potentialtöpfen. Es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, die Energiebarriere zum nächsten Potentialtopf zu überwinden, abhängig von der dafür notwendigen Aktivierungsenergie ΔG und der zur Verfügung stehenden thermischen Energie $k_B T$. Die Atome besitzen eine Schwingungsfrequenz ν_O und je größer diese ist, desto häufiger kann der Sprung stattfinden. Die Kombination dieser beiden Aspekte ergibt die Sprungfrequenz Γ :

$$\Gamma = \nu_O e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \quad (2.29)$$

Die Diffusionskonstante D ergibt sich dann mit der Sprungweite λ zu:

$$D = \frac{\lambda^2}{6} \Gamma = \frac{\lambda^2}{6} \nu_O e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} = D_0 e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \quad (2.30)$$

Der Diffusionskoeffizient wird also durch D_0 und ΔG charakterisiert. Die Aktivierungsenergie hängt von dem genauen Diffusionsmechanismus ab und entscheidet über die Temperaturabhängigkeit der Diffusion. Im Fall von Wasserstoff liegt die Aktivierungsenergie aufgrund der kleinen Größe der Wasserstoffatome deutlich unterhalb der Aktivierungsenergie anderer Atome im selben Kristallgitter. Wie in Abbildung 2.8 für den Fall von H, C und der Selbstdiffusion in V zu sehen ist, ist die Diffusion von Wasserstoff

deutlich schneller (in der Größenordnung der Moleküldiffusion in Wasser) und besitzt eine geringere Temperaturabhängigkeit [33].

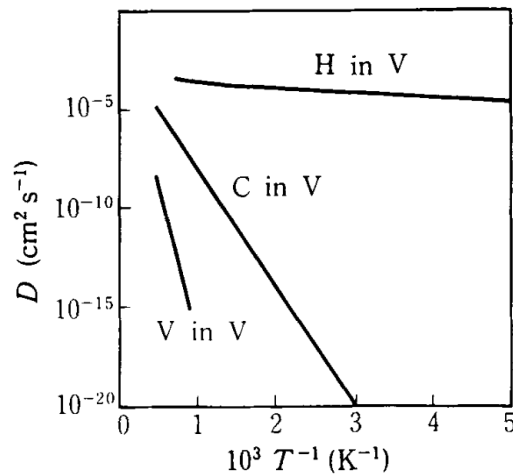


Abb. 2.8: Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Temperatur für die Diffusion von Wasserstoff und Kohlenstoff in Vanadium sowie der Selbstdiffusion von Vanadium. [33]

Generell ist die Aktivierungsenergie in krz Metallen kleiner als in kfz Metallen, so liegt sie in Eisen um einen Faktor 10 niedriger als in Nickel [33]. Jedoch gibt es auch für verschiedene Metalle gleicher Gitterstruktur starke Schwankungen, so ist sie beispielsweise in Palladium um einen Faktor 4 niedriger als in Nickel und im Bereich von krz Metallen mit hohen Aktivierungsenergien wie Niob.

Experimentell wurden für Wasserstoff starke Abweichungen von üblichen Temperaturabhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten beobachtet, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Grund dafür ist die geringe Größe der Wasserstoffatome, welche dazu führt, dass das Tunneln der Wasserstoffatome von einem Potentialtopf in den nächsten wahrscheinlich genug wird, um sich im Diffusionsstrom zu äußern [34]. Dies spielt insbesondere bei kleinen Temperaturen eine Rolle, wo die thermisch verfügbare Energie zu gering ist, damit der klassische Diffusionsmechanismus überwiegen würde.

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Gitterdefekten beeinflusst ebenfalls die Aktivierungsenergie und in Teilen auch die Sprungweite der Diffusion. Genaue Mechanismen werden in Kapitel 2.3 genauer besprochen, an dieser Stelle soll jedoch eine allgemeine Betrachtung des Einflusses von Wasserstofffallen auf die Diffusion vorgenommen werden.

Wasserstoff kann die Fallen zwar wieder verlassen, jedoch ist die Sprungfrequenz hier aufgrund der höheren Energiebarriere deutlich geringer als bei Wasserstoff im defektfreien Kristallgitter, welcher als mobiler oder diffuser Wasserstoff bezeichnet wird. Laut Oriani [35] diffundiert deshalb nur der mobile Wasserstoff maßgeblich. Der Wasserstoff in den Fallen trägt jedoch zur Gesamtkonzentration bei und beeinflusst so die Diffusionsgeschwindigkeit des mobilen Wasserstoffs. Nach dem Oriani-Modell, bei welchem von einer Sorte Fallen mit einer fixen potentiellen Energie ausgegangen wird, lässt sich

der Einfluss über die Definition eines effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} berücksichtigen. Dieser enthält vor allem das Verhältnis der Konzentration an mobilen Wasserstoff und Wasserstoff in den Fallen [35].

Für den realistischeren Fall einer DOSE sind die Gleichungen analytisch nicht mehr einfach zu lösen, weshalb auf experimentelle Daten und Monte Carlo Simulationen zurück gegriffen wird [36]. Abbildung 2.9 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur für verschiedene Konfigurationen der DOSE. Variiert werden dabei vor allem die Sattelpunktenergie und Energieunterschiede der Potentialtöpfe.

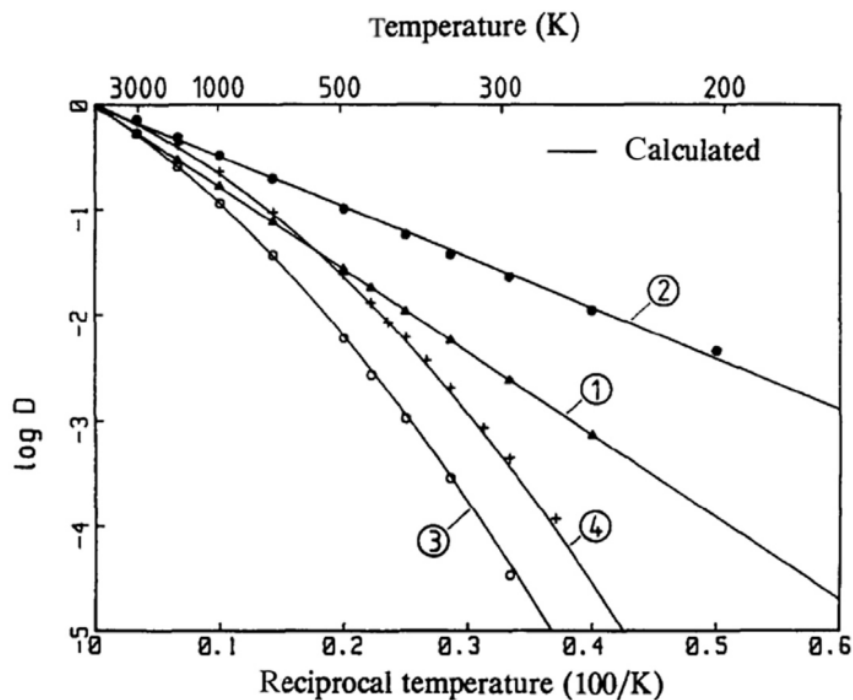


Abb. 2.9: Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Konfigurationen der DOSE. 1) Gleiche Sattelpunktenergie und gleicher Potentialtopf 2) Unterschiedliche Sattelpunktenergien 3) Unterschiedliche Potentialtöpfe 4) Unterschiedliche Sattelpunktenergien und Potentialtöpfe. [36]

Für hohe Temperaturen nähern sich die Diffusionskoeffizienten immer weiter an, wohingegen bei tiefen Temperaturen große Unterschiede existieren. Je größer der Unterschied zwischen Wasserstofffallen und defektfreiem Kristall, umso größer die Differenz im Diffusionskoeffizienten und umso stärker weicht der Verlauf von einer Geraden, und damit Gleichung 2.30, ab. Berücksichtigt wird an dieser Stelle jedoch nur der Einfluss der Wasserstofffallen auf den effektiven Diffusionskoeffizienten des mobilen Wasserstoffes im defektfreien Kristall, und nicht die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit entlang von Gitterdefekten.

2.3 Wechselwirkung des Wasserstoffs mit Gitterdefekten

Gitterdefekte beeinflussen die Stärke der Bindung des Wasserstoffs (Wasserstofffallen), die Diffusion, und können auch Materialeigenschaften (insbesondere mechanische Eigenschaften) verändern. Die Art der Wechselwirkung und die Auswirkung auf andere Eigenschaften variieren stark mit der Art des Gitterdefektes, weshalb die drei relevantesten an dieser Stelle gesondert betrachtet werden sollen.

2.3.1 Leerstellen

Im defektfreien Kristallgitter ist Wasserstoff vergleichsweise schwach gebunden [37], während die Bindungsenergie an Leerstellen das 3- bis 10-fache betragen kann [38]. Das Bindungsverhältnis zwischen Wasserstoffatom in einer Leerstelle und dem Kristallgitter ähnelt den Bindungsverhältnissen an einer freien Oberfläche (Chemisorption) [2].

Aufgrund des großen Unterschieds der Atomradien zwischen Wasserstoff und den Gitteratomen, ist die Zahl der Wasserstoffatome pro Leerstelle nicht auf eins begrenzt. Messung der Wasserstoffkonzentration innerhalb einer Leerstelle mittels Positronen-Annihilation zeigten, dass sich beispielsweise für Niob bis zu vier Wasserstoffatome in einer Leerstelle befinden können [39].

Wasserstoff wechselwirkt nicht nur mit Leerstellen, sondern beeinflusst auch deren Bildung. Bei Vorhandensein von Wasserstoff wurden höhere Leerstellendichten gemessen als erwartet [38; 40; 41; 39; 42]. Dieser Effekt wird mit dem Herabsetzen der Bildungsenergie der Leerstellen begründet. Die Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen verschiebt sich damit zu höheren Konzentrationen. In extremen Fällen kann diese Bildungsenergie negativ werden und es käme zur Bildung von *super abundant vacancies* [43]. Unter einem hohem Wasserstoffpartialdruck von 3 GPa wurde in Proben eine Leerstellendichte von bis zu 30 at-% gemessen [41] und *super abundant vacancies* konnten durch Diffusionsversuche an mit Wasserstoff beladenen Nickel-Kupfer-Legierungen indirekt nachgewiesen werden [44].

2.3.2 Versetzungen

Wasserstoffatome können sich an Versetzungen anlagern. Im Fall von Stufenversetzungen ist das eine Wechselwirkung erster Art, da die Wasserstoffatome das Spannungsfeld relaxieren und damit die Linienenergie der Versetzung reduzieren. Der Wasserstoff liegt sowohl im Zugspannungsfeld der Versetzung vor [45], wo durch das erhöhte freie Volumen des Kristallgitters der Energiebedarf für den Einbau des Wasserstoffs geringer ist, als auch direkt am Versetzungskern [46; 47; 48], wie in Simulationen gezeigt wurde. Die Wechselwirkung mit Schraubenversetzungen ist lediglich zweiter Art, da hier

nur die Änderung der mechanischen Moduli durch den Wasserstoff zur Wechselwirkung beiträgt [49].

Beachem [50] äußerte erstmals das Konzept einer Lokalisierung der Plastizität durch Wasserstoff, welche als der *hydrogen enhanced localized plasticity* (HELP)-Mechanismus bekannt ist. Dieser Mechanismus wurde in Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen bestätigt [51; 52; 53; 54]. Der HELP-Mechanismus äußert sich in einer starken Lokalisierung der Plastizität, einer Entfestigung von Versetzungsprozessen und eines Abschirm-Effektes. In der Anwesenheit von Wasserstoff konnten so Verformungszustände eingestellt werden, welche eigentlich erst bei höheren Umformgraden erreicht werden sollten [55].

Essentieller Bestandteil des HELP-Mechanismus ist der Abschirm-Effekt [45], welcher die Spannungsfelder der Versetzungen abschwächt. Damit reduziert sich die Stärke der Wechselwirkung von Versetzungen untereinander, aber auch die Stärke der Wechselwirkung mit anderen Hindernissen [45; 56; 57; 49]. Analytische Berechnungen fanden heraus, dass eine sehr hohe Konzentration an Wasserstoff notwendig wäre, um den Abschirm-Effekt zu ermöglichen, weshalb er unwahrscheinlich wäre. *Density Functional Theory* (DFT) Simulationen haben jedoch gezeigt, dass nahe am Versetzungskern durch anziehende H–H-Wechselwirkungen eine starke Anlagerung der Wasserstoffatome stattfindet, und sich auf diesem Weg ausreichend hohe Konzentrationen erreichen lassen, ohne dass eine Hydridbildung einsetzt [58]. Der Abschirm-Effekt bewirkt, dass sich Versetzungen in Anwesenheit von Wasserstoff enger annähern können, wie in Abbildung 2.10 für TEM-Aufnahmen gezeigt ist.

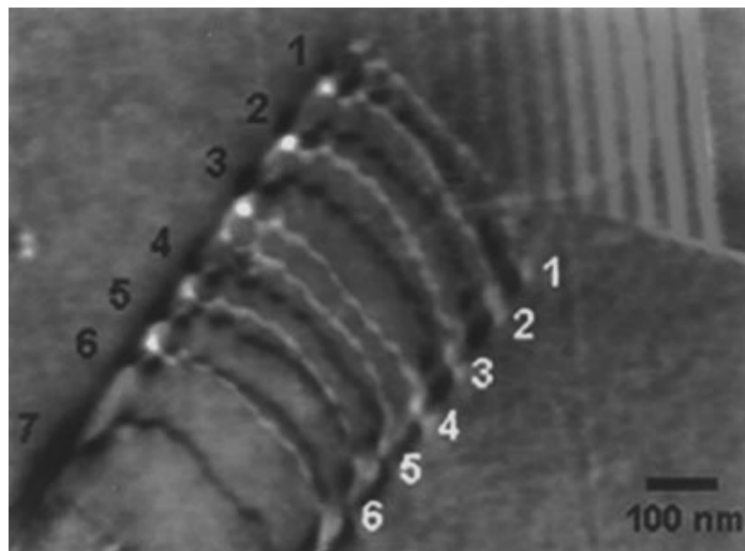


Abb. 2.10: TEM-Aufnahmen von Versetzungen in einem Aufstau. Gleiche Versetzungskonfiguration, einmal im Vakuum (schwarze Ziffern und Linien) und unter 95 Torr Wasserstoffdruck (weiße Ziffern und Linien). Durch den Wasserstoff rücken die Versetzungen im Aufstau näher aneinander. [53]

Versetzungen zeichnen sich, im Vergleich zu anderen Gitterdefekten, durch eine hohe Mobilität aus. Bewegen sich Versetzungen im Kristallgitter, und der Wasserstoff kann

den Versetzungen hinterher diffundieren, so findet eine Art Transport des Wasserstoffs durch die Versetzungen statt [59; 60; 61]. Durch diesen Transport werden Wasserstoffatome an andere Orte, wie beispielsweise Korngrenzen, gebracht und erhöhen dort die lokale Konzentration. Im Fall von Korngrenzen wird dieser Wasserstofftransport durch die Versetzungen als einer der Versagensgründe im Rahmen des *hydrogen enhanced decohesion* (HEDE)-Modells genannt [62; 63]. Zusätzlich ändert der Wasserstoff an den Versetzungen auch deren Interaktion mit Hindernissen, wie Korngrenzen [64].

In kfz Metallen spielt der Wechsel von Gleitsystemen im Rahmen des Quergleitens eine wichtige Rolle für die Verformungsmechanismen. Durch die bevorzugte Anlagerung von Wasserstoff an Stufenversetzungen, werden die Stufenanteile von Versetzungsringen auf Kosten der Schraubenanteile stabilisiert [65]. Zusätzlich kann Wasserstoff im Fall von Partialversetzungen die Stapelfehlerenergie reduzieren [66]. Dadurch wird Quergleiten unterdrückt und die Deformationsmechanismen zeichnen sich durch eine hohe Planarität aus. Dieser Effekt kann sowohl experimentell [56; 67; 68; 69] als auch in Simulationen [70; 71; 72; 66; 73] beobachtet werden.

Die hohe Mobilität von Versetzungen bedeutet auch, dass die Wasserstoffatome den Versetzungen hinterher diffundieren müssen [74; 75; 76; 77; 65]. Die Mechanismen hängen damit von der Verformungsgeschwindigkeit ab und sind, neben der ausgeprägten Wechselwirkung von Wasserstoff mit dem Versetzungskern in kfz Metallen, auch maßgeblich für die Unterschiede der Wechselwirkung in kfz und krz Metallen verantwortlich.

Neben der Wechselwirkung von Wasserstoff mit existierenden Versetzungen beeinflusst er auch die Nukleation neuer Versetzungen. Die erleichterte Quellaktivierung konnte in TEM-Untersuchungen beobachtet werden [78], anhand makromechanischer Versuche abgeleitet werden [79; 80; 81], mittels *pop-ins* in Nanoindentationsmessungen gemessen werden [82; 83; 84; 85; 86] und auch in Simulationen gezeigt werden [48].

Entlang von Versetzungslinien besitzt Wasserstoff eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit, bekannt als *pipe-diffusion* [87; 88; 89; 90]. Auch hier spielt der Versetzungscharakter wieder eine Rolle [91; 92].

2.3.3 Korngrenzen

Die Struktur von Korngrenzen kann je nach Orientierung der beteiligten Kristallite stark variieren. Im Fall von Kleinwinkelkorngrenzen mit einem Misorientierungswinkel θ von weniger als 15° besteht die Struktur aus einer Versetzungsanordnung [93]. Im Fall von Großwinkelkorngrenzen bildet sich eine regellose Struktur aus [94; 95; 96], welche vergleichbar mit einem amorphen Materialzustand ist. Eine Besonderheit sind die *Coincidence Site Lattice* (CSL) Korngrenzen [97], welche sich durch eine regelmäßige Struktur auszeichnen und deren Atomanordnung beispielsweise durch Aneinanderreihung verschiedener Polyeder abbildbar ist [98].

Im Fall von Kleinwinkelkorngrenzen besteht die Wechselwirkung mit Wasserstoff in einer Superposition der Wechselwirkungen mit den einzelnen Versetzungen. Für Großwinkelkorngrenzen existiert ein hohes freies Volumen, in welchem die potentielle Energie eines Wasserstoffatoms geringer ist als im Gitter [99; 100; 101; 102]. Eine Segregation des Wasserstoffs ist daher die Folge [103; 104; 105; 106; 107; 108]. Bei den CSL Korngrenzen verhält es sich ähnlich zu den Großwinkelkorngrenzen, es hängt jedoch von der speziellen Struktur ab, wie stark eine Wasserstoffsegregation begünstigt wird [109; 110].

Segregationsenergie Experimentell sind die Bindungsenergien von Wasserstoff an Korngrenzen (Segregationsenergie) nur schwer zugänglich, weshalb oft auf Simulationen zurück gegriffen wird [99; 100; 101; 111; 109; 112]. Die regellose Struktur einer beliebigen Großwinkelkorngrenze ist jedoch auch in Simulationen schwer darzustellen, weshalb vor allem CSL Korngrenzen simuliert werden. Beispiele der simulierten Segregationsenergien in Abhängigkeit vom Abstand zur Korngrenze sind in Abbildung 2.11 für verschiedene CSL Korngrenzen gezeigt.

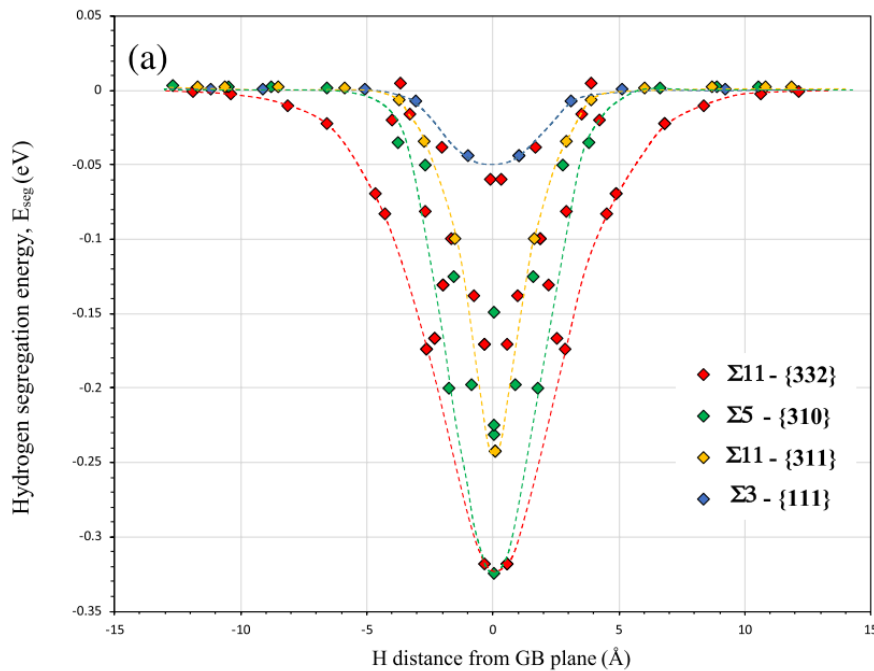


Abb. 2.11: Bindungsenergie von Wasserstoff abhängig vom Abstand zur Korngrenze. Gezeigt sind verschiedene CSL Korngrenzen. Eine Einhüllende über die jeweiligen Datenpunkte ist mit den gestrichelten Linien dargestellt. [110]

Die Segregation beschränkt sich nicht nur auf eine atomare Lage an der Korngrenze, sondern bildet ein Konzentrationsprofil an der Korngrenze aus. Messungen der Wasserstoffkonzentration mittels *time of flight secondary ion mass spectroscopy* in Nickel [113; 110] zeigten eine Abhängigkeit der Form des Profils vom Typ der Korngrenze. Abbildung 2.12 zeigt die Wahrscheinlichkeit, dass verschiedene Korngrenzentypen das jeweilige Konzentrationsprofil ausbilden.

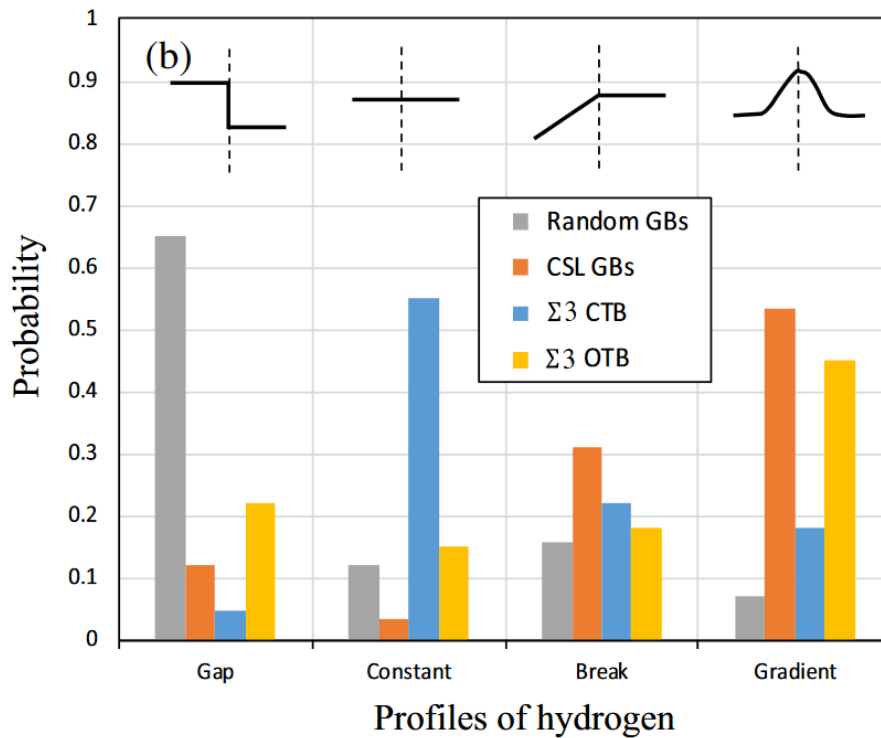


Abb. 2.12: Wahrscheinlichkeit der Bildung von bestimmten Konzentrationsprofilen. Unterschieden wird zwischen generellen Großwinkelkorngrenzen (*random*), kohärenten (CTB) und anderen (OTB) Zwillingskorngrenzen ($\Sigma 3$) und den anderen CSL Korngrenzen. [110]

Eine ausführliche Evaluierung der Segregationsenergien und Konzentrationsprofile für verschiedenste Korngrenzen ist aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes und den Limitierungen in der Simulation von diffusen Korngrenzenstrukturen noch immer Bestandteil aktueller Forschung. Auch finden sich teilweise widersprüchliche Ergebnisse in der Literatur. Beispielsweise in Nickel wurde experimentell ein maßgeblicher Anteil der Zwillinge an dem *trapping* des Wasserstoffs festgestellt [114] und von der gleichen Arbeitsgruppe anhand von Simulationen bestätigt [109]. Andere Simulationen in Nickel zeigen jedoch eine niedrigere potentielle Energie in den Oktaederlücken des defektfreien Kristallgitters als an den Zwillingskorngrenzen [115].

Dekohäsion Der HEDE-Mechanismus beschreibt eine durch Wasserstoff begünstigte Tendenz zur Dekohäsion [116; 117; 118]. Diese Dekohäsion tritt insbesondere an Risspitzen oder Korngrenzen auf. Experimentell wurde der dadurch entstehende versprödhende Effekt schon früh von Pfeil [119] festgestellt und seitdem weitergehend untersucht. Untersuchungen zur Dekohäsion von Korngrenzen erfolgen meist experimentell durch statische [103; 106; 120; 121] oder zyklische Belastung [122] auf der Makroskala. Untersuchungen der Bruchflächen zeigen einen steigenden Anteil intergranularen Bruchs mit steigendem Wasserstoffgehalt, wie in Abbildung 2.13 für verschiedene Temperaturen gezeigt. Aber auch mikromechanische Prüfmethoden werden genutzt um die Dekohäsion einzelner Korngrenzen zu untersuchen [123]. In TEM Untersuchungen wurde der Ein-

fluss des HELP-Mechanismus auf die Wasserstoffkonzentration an, und darauf folgende Dekohäsion von, Korngrenzen untersucht [62].

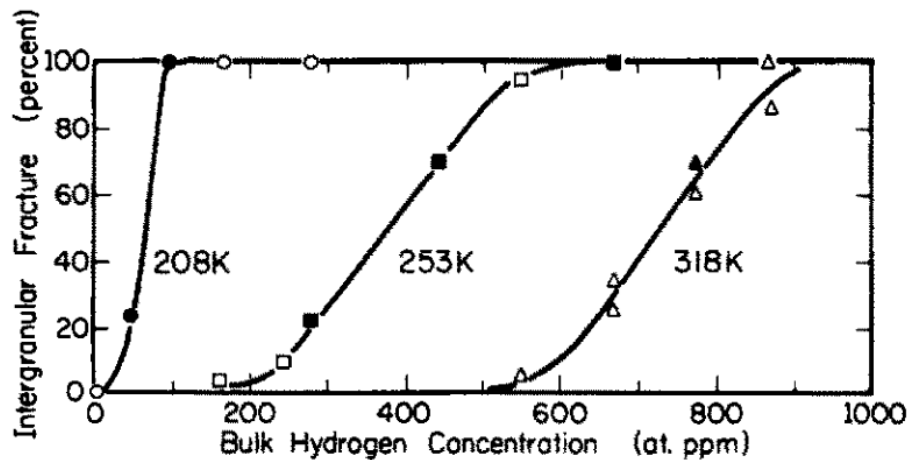


Abb. 2.13: Anstieg des Anteils an intergranularem Bruch mit steigendem Wasserstoffgehalt, untersucht für drei verschiedene Temperaturen. [120]

Auch hier wird oft auf Simulationen zurückgegriffen, um mehr Informationen über die Ursachen der Dekohäsion und atomare Vorgänge zu erhalten [124; 115; 112]. Als möglicher Mechanismus wird der Zusammenschluss von Wasserstoffatomen zu Clustern genannt, wobei die Rissbildung an den Korngrenzen mit den größten Clustern einsetzt [125]. Aber auch hier finden sich widersprüchliche Ergebnisse, so wurde für Nickel beispielsweise kein signifikanter Einfluss des Wasserstoffs auf die Dekohäsion festgestellt [126]. Simulationen zeigten auch, dass viele Korngrenzen zur Dekohäsion neigen, insofern eine kritische Wasserstoffkonzentration überschritten wird. Abbildung 2.14 zeigt die Separationsarbeit verschiedener CSL-Korngrenzen in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration.

Getrennt werden muss zwischen der Tendenz zur Segregation einer Korngrenze und der Senkung der Kohäsionsstärke. Mittels DFT Simulationen in polykristallinem Nickel wurde gezeigt, dass kohärente Zwillingskorngrenzen zwar sehr anfällig für einen versprödenden Effekt sind (Absenkung der Kohäsionsstärke), aufgrund der Bindungsenergie eine Segregation von Wasserstoff an diesen jedoch unwahrscheinlicher ist, als die Oktaederlücken im defektfreien Kristall [115].

Diffusion Versetzungen an Kleinwinkelkorngrenzen und das freie Volumen an Großwinkelkorngrenzen führen zu einer erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit entlang von Korngrenzen [127; 128; 129; 130]. Die genauen Mechanismen sind allerdings etwas komplizierter, da ein Wechselspiel zwischen *trapping* und Diffusion stattfindet [2; 110]. Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, beeinflussen die Korngrenzen als Wasserstofffallen die Diffusion, da nur der mobile Wasserstoff zum allgemeinen Diffusionsfluss beiträgt. Sobald alle Wasserstofffallen an einer Korngrenze besetzt sind, kann der mobile Wasserstoff an

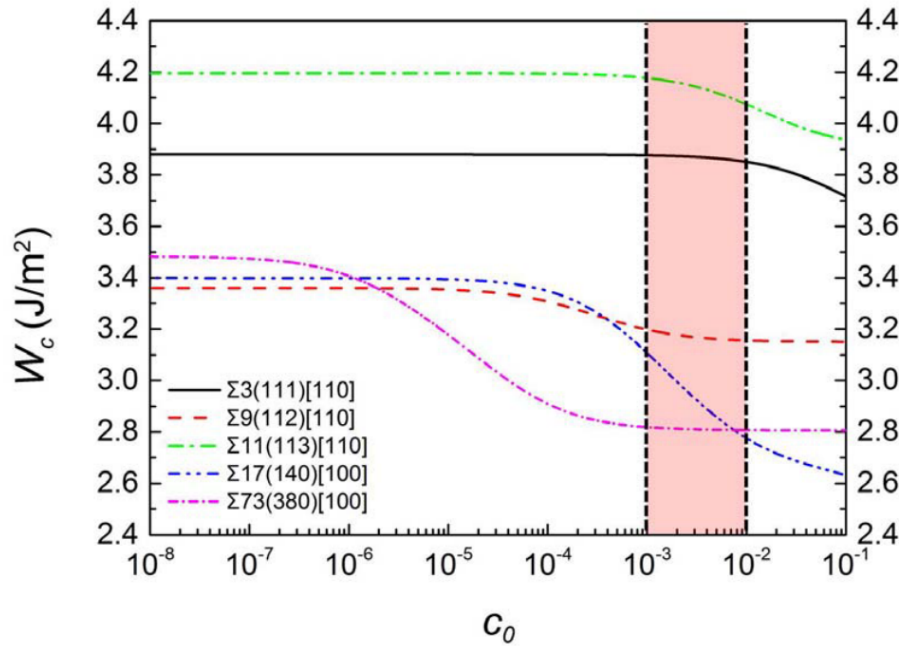


Abb. 2.14: Verschiedene symmetrische Kippkorngrenzen in Nickel. Die Separationsarbeit beginnt bei Überschreiten einer kritischen Konzentration zu sinken und erleichtert so die Dekohäsion. [102] (Begleitmaterial)

Korngrenzen schneller diffundieren [114; 2]. Auch hier spielt die genaue Struktur der jeweiligen Korngrenze eine entscheidende Rolle.

Experimentell kann die Diffusion mittels Permeationsversuchen bestimmt werden. Eine Variation des Materials, zum Beispiel der Korngröße [131; 114], kann genutzt werden um den Einfluss der Mikrostruktur auf die Diffusion zu untersuchen. Permeationskurven für verschiedene Korngrößen sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Ein hoher Anteil an Korngrenzen bei kleineren Korngrößen äußert sich in einem höheren Plateau des Permeationsstromes bei der Beladung [114]. Die entstehende Hysterese des Diffusionskoeffizienten ist auf das Füllen der Wasserstofffallen bei der Erstbeladung zurück zu führen. Nach Füllen dieser Fallen resultieren die Korngrenzen in einer höheren Diffusionsrate.

Im Vergleich zu einkristallinem Palladium wurde in nanokristallinem Palladium eine stärkere Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Wasserstoffkonzentration festgestellt. Der Vergleich ist in Abbildung 2.16 gezeigt. Für kleine Konzentrationen ist die Diffusion in nanokristallinem Palladium aufgrund der vielen Wasserstofffallen verlangsamt. Mit steigendem Wasserstoffgehalt steigt auch der effektive Diffusionskoeffizient, bis er aufgrund der schnelleren Diffusion entlang von Korngrenzen höher liegt als in einkristallinem Palladium. Anders als substitutionelle Fremdatome, welche von der erhöhten Anzahl an Leerstellen in Korngrenzen Gebrauch machen können, stehen interstitiellen Fremdatomen genügend Tetra- und Oktaederlücken im Material bereit. Die Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Wasserstoffkonzentration ist dadurch höher als bei substitutionellen Fremdatomen. Die Kurve durchläuft

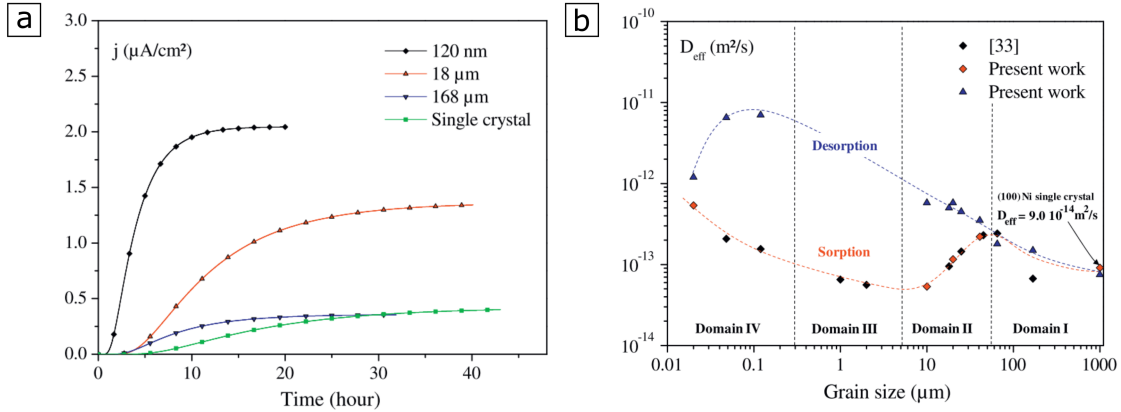


Abb. 2.15: a) Permeationsstrom für drei verschiedene Korngrößen und einen Einkristall. Mit sinkender Korngröße erreicht der Wasserstoff die Detektionsseite der Membran schneller und weist einen höheren Diffusionsstrom auf. b) Effektiver Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Korngröße. Die Daten zeigen eine Hysterese zwischen Erstbeladung (Sorption) und Entladung (Desorption) in einem großen Bereich der Korngröße. [114]

ein Maximum, welches auf die erhöhte Wechselwirkung des Wasserstoffs mit sich selbst zurück geführt wird [2].

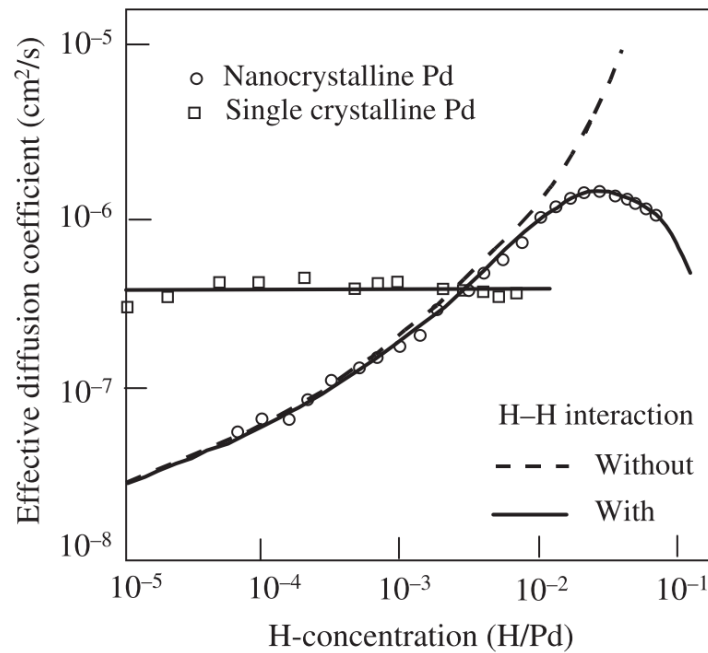


Abb. 2.16: Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten für einkristallines und nanokristallines Palladium von der Wasserstoffkonzentration. Die Kurvenverläufe der theoretischen Modelle ist einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der H-H Wechselwirkung dargestellt. [2]

Experimentell beobachtet werden kann die Diffusion entlang von Korngrenzen auch durch Wechselwirkung des Wasserstoffs an der Materialoberfläche. Mittels Silberbedeckungsversuchen [132] oder der Bildung von Bläschen an der Oberfläche [133] ist deutlich zu erkennen, dass Wasserstoff an den Korngrenzen zuerst die andere Seite der Membran erreicht.

Insbesondere in nanokristallinen Materialien soll an Tripelpunkten die Diffusion noch schneller verlaufen als an den Korngrenzen selbst [134; 135], steht jedoch in Kontrast zu experimentellen Beobachtungen [114]. Als Grund dieser Diskrepanz wird genannt, dass in Materialien mit vielen Tripelpunkten durch die hohe Korngrenzendichte auch mehr Wasserstofffallen existieren, was wiederum auf die antagonistische Wirkung von Diffusion und *trapping* hindeutet.

Simulationen sollen auch hier dabei helfen, die Diffusion einzelner Korngrenzen und die atomistischen Abläufe zu verstehen [136; 137; 101; 138]. Zuvor angesprochene Einschränkungen der Simulation beliebiger Korngrenzen sowie experimentelle Schwierigkeiten bei der Messung der Diffusion entlang einzelner Korngrenzen bedeutet auch hier, dass die Diffusionsmechanismen noch immer Bestandteil aktueller Forschung sind.

2.4 Rasterkraftmikroskopie

2.4.1 Grundlagen

Das Rasterkraftmikroskop, auch AFM genannt, ist eine Erweiterung der Idee des Rastertunnelmikroskops, um auch nicht leitfähige Proben messen zu können [139]. Eine an einem Federbalken (engl. *cantilever*) befestigte Diamantspitze wird in Kontakt mit der Oberfläche gebracht und über die Probe gerastert. Zu Beginn wurde die Durchbiegung über ein dahinter geschaltetes Rastertunnelmikroskop gemessen, wurde jedoch durch einen auf der Rückseite des Federbalkens reflektierten Laserstrahl ersetzt, dessen Position auf einem 4-Quadranten-Photodetektor aufgezeichnet wird [140]. Durch einen großen Abstand zwischen Federbalken und Photodetektor ergeben schon kleine Auslenkungen des Federbalkens große Auslenkungen auf der Photodiode, womit die notwendigen Auflösungen erreicht werden können.

Zum Rastern (X-Y-Ebene) werden entweder die Probe oder die Messspitze mittels Piezos bewegt, wodurch sich Schrittweiten im atomaren Bereich einstellen lassen. Ein weiterer Piezo positioniert die Messspitze in Z-Richtung entsprechend des Feedback-Signals, welches je nach Betriebsmodus variiert.

Der einfachste Betriebsmodus ist der Kontaktmodus, bei welchem die Messspitze während des Rastervorgangs in stetigem Kontakt zur Probenoberfläche ist. Es kann entweder die Durchbiegung des Federbalkens direkt als Höhensignal gewertet werden (*constant height*-Modus) oder der Z-Piezo passt die Höhe so an, dass die Durchbiegung konstant auf einem vorher definierten Wert liegt (*constant deflection*-Modus). Ein permanenter Kontakt der Messspitze zur Probenoberfläche resultiert in Reibung zwischen dieser und der Oberfläche, welche sich in lateralen Kräften äußert. Je nach Messung kann diese als Messsignal genutzt werden, kann aber auch in Messartefakten resultieren.

Um die Reibung (und damit auch Schäden der Oberfläche durch die Messspitze) zu reduzieren, wurden dynamische Messmodi entwickelt [141; 142]. Bei diesen Messmodi wird der Federbalken durch einen Piezo zur Schwingung angeregt und wechselwirkt in diesem Zustand mit der Oberfläche. Charakterisiert ist das Schwingverhalten unter anderem durch die Resonanzfrequenz ω_0 :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (2.31)$$

Sie hängt direkt von der Steifigkeit k und der effektiven Masse m^* des Federbalkens ab. Für die meisten verwendeten Federbalken liegt sie im mittleren kHz-Bereich. Der Verlauf der Amplitude über die Anregungsfrequenz ist in Abbildung 2.17 a) schematisch gezeigt. Wirkt eine Kraft P_{tip} auf den Federbalken, so verschiebt der Kraftgradient (in Richtung der Z-Koordinate) die Steifigkeit zu einer effektiven Steifigkeit k_{eff} und ändert somit auch die Resonanzfrequenz:

$$k_{eff} = k - \frac{\partial P_{tip}}{\partial z_t} \quad (2.32)$$

Je nach Vorzeichen der Wechselwirkung verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu kleineren Werten (anziehend) oder größeren Werten (abstoßend). Der Federbalken wird normalerweise nahe der Resonanzfrequenz angeregt, um von einer möglichst großen Verstärkung der Anregungsamplitude zu profitieren. Ein Maß für die Verstärkung der Anregung bei der Resonanzfrequenz ist der Qualitätsfaktor A_Q . Die Anregung erfolgt jedoch nicht exakt auf der Resonanzfrequenz, sondern leicht versetzt, da bei der Symmetrie um die Resonanzfrequenz nicht zwischen anziehender und abstoßender Wechselwirkung unterschieden werden kann, wenn die Amplitude als Regelgröße verwendet wird.

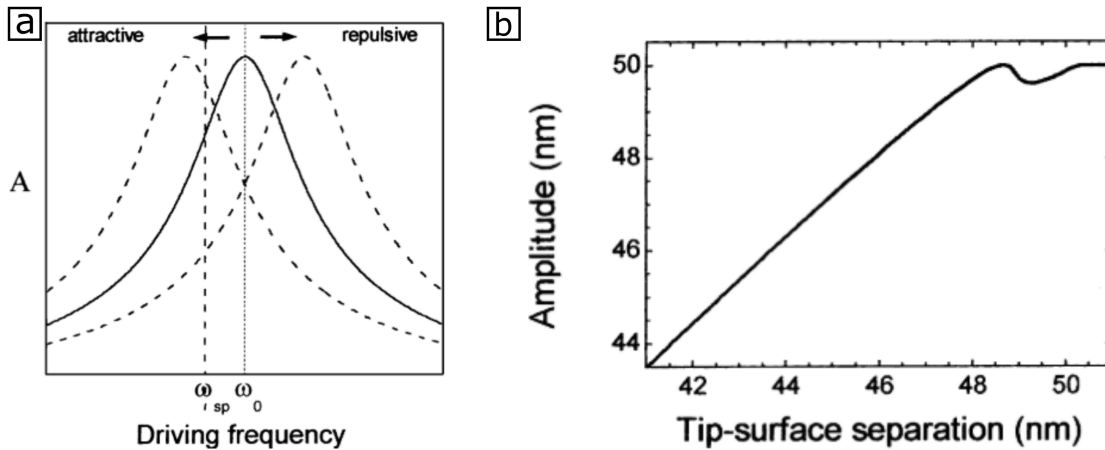


Abb. 2.17: a) Änderung der Amplitude mit der Frequenz. Das Maximum liegt bei der Resonanzfrequenz, welche sich durch Kräfte auf den Federbalken verschiebt. Das Vorzeichen der Verschiebung hängt davon ab, ob die Kräfte anziehend oder abstoßend sind. b) Änderung der Amplitude mit dem Abstand zur Probenoberfläche. [142]

Im *tapping*-Modus berührt die Messspitze während des Schwingens für kurze Zeit die Probenoberfläche. Die Amplitude der Schwingung hängt stark von dem Abstand z_t zur Probenoberfläche ab (Abbildung 2.17 b) und kann als Feedback-Signal genutzt werden. Es kann auch ganz ohne Kontakt gemessen werden, dem sogenannten *non contact*-Modus, da die anziehenden Van der Waals-Kräfte auch ohne Kontakt schon die Amplitude und die Frequenz beeinflussen. Je nachdem, welche der beiden Wechselwirkungen man als Feedback-Signal nutzt, spricht man von der Amplitudenmodulation (AM) oder der Frequenzmodulation (FM). Bei der AM wird die in Abbildung 2.17 b) gezeigte Verschiebung der Amplitude genutzt. Sie funktioniert gut bei Messungen an Luft und besitzt einen fließenden Übergang zum *tapping*-Modus. Bei der FM wird die in 2.17 a) gezeigte Verschiebung der Resonanzfrequenz genutzt. Sie benötigt ein hohes A_Q , um zuverlässig zu funktionieren, weshalb sie meist im Vakuum betrieben wird [140]. Funktionsweisen der AM und der FM sind in Abbildung 2.18 für einfache Stufen in der Topographie dargestellt.

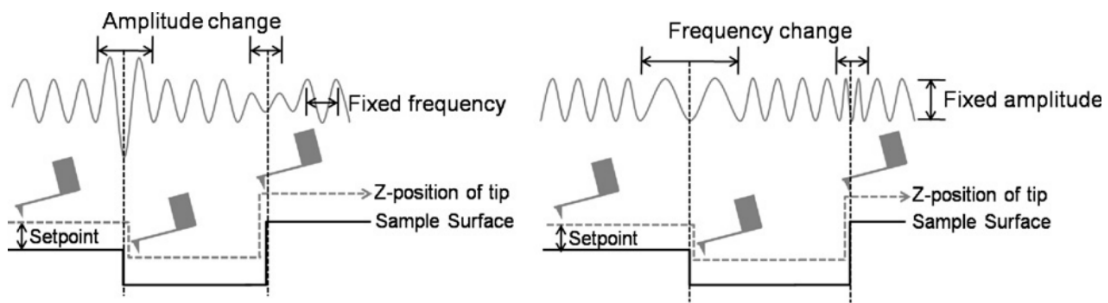


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der Funktionsweisen der AM und der FM anhand einer einfachen Topographiestufe. [143]

Ein weiterer dynamischer Betriebsmodus ist das *PeakForce tapping*, bei welchem der Federbalken bei deutlich niedrigeren Frequenzen im unteren kHz-Bereich angeregt wird. Statt nur der Amplitude und der Frequenz wird das Kraftsignal über die Zeit aufgezeichnet, wie in Abbildung 2.19 beispielhaft zu sehen ist [144]. Mit der Verschiebung des Z-Piezos lassen sich damit Kraft-Verschiebungs-Kurven aufzeichnen. Anders als beim *tapping*-Modus kann die Messspitze während der Schwingung nach Erreichen einer definierten Maximalkraft von der Oberfläche zurück gezogen werden, um die Oberfläche vor Schäden zu schützen. Weiterhin ermöglicht das Aufzeichnen der Kraft-Abstands-Kurven die Bestimmung weiterer Messsignale, wie der Adhäsionskraft, der Deformation, der dissipierten Energie oder den elastischen Moduli [144]. Vorteil des *PeakForce tapping* ist zudem eine deutlich geringere Abhängigkeit von A_Q und k [144].

Neben der Topographie wird das AFM für die Messung anderer Wechselwirkungen genutzt, insofern sie sich durch eine Kraft auf die Messspitze und den Federbalken äußern, sodass sie auch messbar sind. Beispiele dafür sind magnetische und elektrostatische Kräfte zwischen Probe und Messspitze. Diese Wechselwirkungen werden entweder im *single pass*- oder *two pass*-Modus gemessen. Bei dem *two pass*-Modus wird zuerst die To-

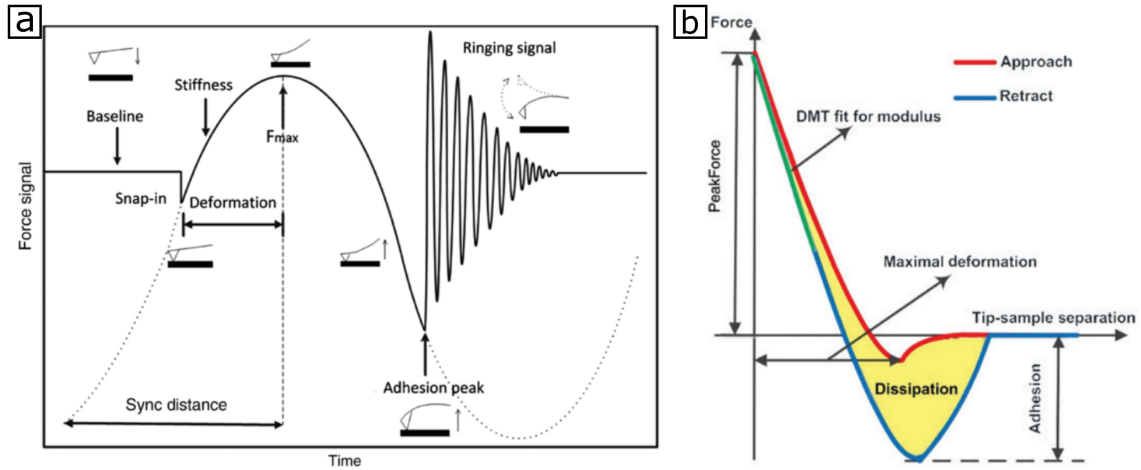


Abb. 2.19: a) Verlauf der Kraft über die Zeit während des *PeakForce tapping*. Die Kurve ist unterteilt in den unbeeinflussten Bereich zu Beginn, gefolgt von dem *snap-in* und dem Kontaktbereich, dem Adhäsionsbereich und schließlich dem Brechen des Kontaktes und dem Ausklingen des Federbalkens. b) Entsprechende Kraft-Abstands-Kurve. Zusätzliche Informationen die hieraus abgeleitet werden können sind beschriftet. [144]

pographie gemessen und anschließend in einem konstanten Abstand h_l , der *lift height*, nachgefahren. Die gesuchten Wechselwirkungen werden während des Nachfahrens im *non contact*-Modus gemessen. Die Messung der Topographie kann auf verschiedene Arten erfolgen, etwa dem *tapping*-Modus oder dem *non contact*-Modus. Alternativ können bei dem *single pass*-Modus auch Topographie und gesuchte Wechselwirkung gleichzeitig bei verschiedenen Frequenzen im *non contact*-Modus gemessen werden.

2.4.2 Scanning kelvin probe force microscopy

Eine Messmethode, welche auf der Messung elektrostatischer Wechselwirkungen beruht, ist die SKPFM. Grundlage bietet die von Kelvin [145] entdeckte Kontaktelektrizität. Bringt man unterschiedliche Metalle in Kontakt, so findet ein Austausch von Ladungsträgern statt, bis sich die Fermi-Energien beider Metalle ausgeglichen haben. Statt der Fermi-Energie benutzt man zur Beschreibung normalerweise die Austrittsarbeit Φ , welche den Unterschied zwischen der Fermi-Energie und der Energie eines Elektrons im Vakuum beschreibt. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2.20 schematisch dargestellt. Zur Erklärung verwenden wir für die beiden Metalle im Folgenden die Begriffe Probe (*sample*) und Messspitze (*tip*). Die Austrittsarbeiten sind entsprechend Φ_s und Φ_t . Probe und Messspitze werden in Kontakt gebracht, daraufhin setzt eine Ladungsverchiebung ein und ein elektrisches Feld bildet sich aus. Das Potential des elektrischen Feldes wird als Kontaktpotentialdifferenz (engl. *Contact Potential Difference* (CPD)) V_{CPD} bezeichnet und lässt sich aus den Austrittsarbeiten und der Elementarladung e berechnen:

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_s - \Phi_t}{e} \quad (2.33)$$

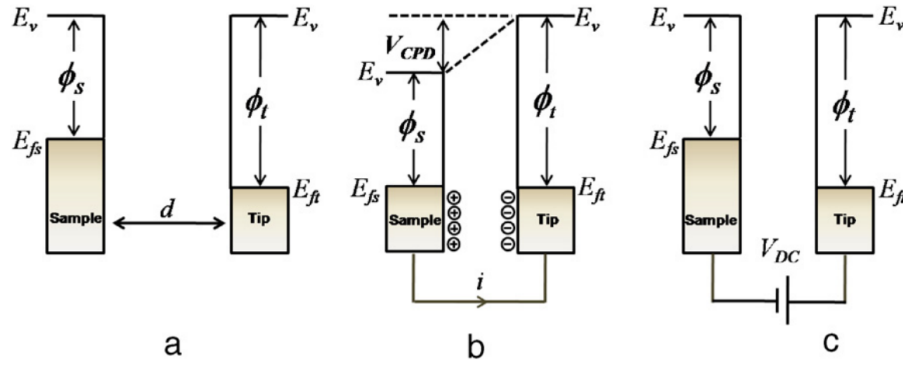


Abb. 2.20: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Kelvin-Effektes. a) Ausgangssituation: Zwei verschiedene Metalle, hier als Probe (*sample*) und Messspitze (*tip*) bezeichnet, besitzen unterschiedliche Fermi-Energien (und damit auch Austrittsarbeiten). b) Die beiden Metalle werden in Kontakt gebracht, es bilden sich Oberflächenladungen und ein elektrisches Feld zwischen den beiden Metallen aus c) Durch Anlegen eines äußeren, elektrischen Potentials kann die Ladungsverschiebung, und damit das elektrische Feld und die elektrostatische Anziehung, kompensiert werden. [143]

Die Oberflächenladungen resultieren in einer elektrostatischen Anziehung zwischen Probe und Messspitze, welche durch Anlegen einer äußeren, elektrischen Spannungen V_{DC} (Versatzspannung) kompensiert werden kann. Die zur Kompensation notwendige elektrische Spannung V_{DC} entspricht dann genau dem Potential des elektrischen Feldes V_{CPD} . Das Vorzeichen von V_{CPD} ist eine Konvention und hängt davon ab, wie die beiden Metalle miteinander kontaktiert sind und mit welchem Vorzeichen V_{DC} angelegt wird. Bei der Konvention in Gleichung 2.33 entspricht eine positive Änderung von V_{CPD} einer positiven Änderung der Austrittsarbeit der Probe, und entspricht dem Anlegen von V_{DC} an die Probe, während die Messspitze geerdet ist.

In einer Messung kann aus dem von außen angelegten V_{DC} schließlich V_{CPD} und damit der Unterschied der Austrittsarbeiten zueinander bestimmt werden. Ist die Austrittsarbeit der Messspitze als Referenz bekannt, so kann die Austrittsarbeit einer Probe gemessen werden. Die Nutzung des Kelvin-Effektes zu diesem Zweck wurde erstmals von Zisman [146] umgesetzt und ist heute als KPM bekannt. Eine Anwendung von KPM auf das AFM wurde erstmals von Nonnenmacher et al. [147] vorgenommen und als SKPFM etabliert. Auch bei KPM kann über eine Probe gerastert werden, jedoch mit einer deutlich schlechteren lateralen Auflösung. Dafür ist KPM leichter umzusetzen und besitzt durch die größere Messspitze ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Die Messmethode lässt sich auch auf Halbleiter erweitern, durch die Raumladungszonen werden die Vorgänge und Gleichungen komplexer, wodurch eine Auswertung der Messwerte ungleich schwieriger wird [148]. Tatsächliche Messungen der Austrittsarbeit machen nur bei Messungen im Ultrahoch-Vakuum Sinn, da die Austrittsarbeit stark von der Sauberkeit der Oberfläche und der Atmosphäre abhängt.

Messprinzip Den Punkt, an welchem V_{DC} gerade V_{CPD} kompensiert, kann generell auf verschiedenen Wegen bestimmt werden. Grundsätzlich könnte der induzierte Strom gemessen werden, dies wäre jedoch nicht kontinuierlich möglich, da sich ein Gleichgewicht der Ladungsverteilung einstellt. Werden Probe oder Messspitze jedoch zyklisch bewegt, ändert sich die Kapazität des Systems und damit bei gleichbleibender Ladung auch die elektrische Spannung. Statt des Stroms kann deshalb die zyklische elektrische Spannung als Regelgröße verwendet werden, wie es im Fall von KPM meist angewandt wird. Der Vorteil von SKPFM hingegen ist, dass über die Kombination mit einem AFM die auf die Messspitze wirkende Kraft mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. In der Theorie könnte die statische Durchbiegung des Federbalkens gemessen werden, allerdings ist diese stark von der Kalibrierung abhängig, weshalb auf dynamische Messmodi zurückgegriffen wird [143; 149].

Dazu wird zusätzlich zu V_{DC} eine Wechselspannung V_{AC} mit der Frequenz ω aufgebracht. Die durch die Wechselspannung im elektrischen Feld entstehende Schwingung kann dann genutzt werden um, analog zu den dynamischen Messmodi im AFM, die Kraft durch Anlegen von V_{DC} zu kompensieren. Die elektrostatische Kraft in Abhängigkeit des Abstandes z_t zwischen Messspitze und Probe hängt generell ab von:

$$P_{el}(z_t) = -\frac{1}{2}\Delta V^2 \frac{dC(z_t)}{dz_t} \quad (2.34)$$

Die Kapazität C spielt dabei ebenso eine Rolle wie der Unterschied ΔV zwischen V_{CPD} und den äußeren, elektrischen Potentialen:

$$\Delta V = V_{extern} \pm V_{CPD} = (V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (2.35)$$

Das Vorzeichen hängt auch hier wieder von der Konvention ab, also ob V_{DC} an die Probe (+) oder Messspitze (−) angelegt wird. Für die elektrostatische Kraft ergibt sich mit diesem ΔV dann:

$$P_{el}(z_t) = -\frac{1}{2} \frac{dC(z_t)}{dz_t} [(V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{AC} \sin(\omega t)]^2 \quad (2.36)$$

Nach dem Ausmultiplizieren der Klammern lässt sich Gleichung 2.36 in drei Terme aufteilen: Den konstanten Kraftterm (statische Durchbiegung des Federbalkens) P_{DC} , den Kraftterm P_ω mit einer Schwingung bei ω und den Kraftterm $P_{2\omega}$ mit einer Schwingung bei 2ω .

$$P_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{dC(z_t)}{dz_t} (V_{DC} \pm V_{CPD})^2 \quad (2.37)$$

$$P_\omega = -\frac{dC(z_t)}{dz_t} (V_{DC} \pm V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) \quad (2.38)$$

$$P_{2\omega} = \frac{dC(z_t)}{dz_t} \frac{1}{4} V_{AC}^2 [\cos(2\omega t) - 1] \quad (2.39)$$

P_{DC} könnte genutzt werden um V_{CPD} über V_{DC} zu bestimmen, ist aufgrund geringerer Genauigkeiten bei der Messung statischer Kräfte jedoch nicht empfohlen. P_ω hingegen lässt sich sehr genau bestimmen und wird zu Null wenn $V_{DC} = V_{CPD}$ bzw. $V_{DC} = -V_{CPD}$ (je nach Konvention). $P_{2\omega}$ ist für die Bestimmung von V_{CPD} uninteressant, kann aber zum Beispiel für Kapazitätsmikroskopie genutzt werden [150]. Die Änderung der Schwingungsamplitude bei ω in Abhängigkeit von V_{DC} ist in Abbildung 2.21 gezeigt.

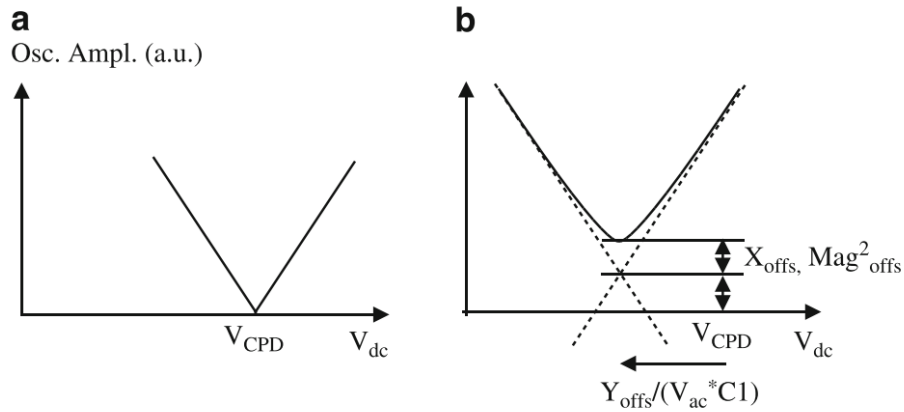


Abb. 2.21: Änderung der Amplitude mit V_{DC} , einmal theoretisch (a) und einmal in der Praxis (b) mit Verschiebungen in der x- und y-Achse aufgrund von *cross-talk* mit dem Z-Signal während der Messung. [149]

Analog zu den dynamische Messmodi im AFM kann die Wechselwirkung auch hier mittels der AM oder der FM detektiert werden. Bei der AM wird die in Abbildung 2.21 gezeigte Amplitude minimiert. Diese Amplitude hängt mit der Stärke der elektrostatischen Kraft zusammen, weshalb man diese bei der AM indirekt als Feedback-Signal verwendet. Die elektrostatische Kraft gilt als langreichweitig, weshalb nicht nur die Messspitze selbst, sondern meist auch der Federbalken zum Messsignal beitragen. Bei der AM ist die Relaxationszeit τ , also die Zeit die das System braucht, um sich auf eine Änderung im Signal einzustellen, abhängig vom Qualitätsfaktor A_Q :

$$\tau = \frac{2A_Q}{\omega} \quad (2.40)$$

Die Relaxationszeit τ kann je nach Versuchsaufbau, ob beispielsweise an Laborluft oder im Ultra-Hochvakuum gemessen wird, stark variieren. Für üblicherweise genutzte Federbalken liegt τ in der Größenordnung von 0,2 bis 10 ms [151; 149], letztere ergäbe beispielsweise eine maximale Rastergeschwindigkeiten in der Größenordnung von 1 Hz [149]. Die Frequenz der Wechselspannung wird hier üblicherweise auf eine der ersten beiden Resonanzfrequenzen gesetzt, um von der Verstärkung der Amplitude Gebrauch zu machen. Wenn im *single pass*-Modus gemessen wird, dann wird die mechanische Anregung auf die erste und die Wechselspannung auf die zweite Resonanzfrequenz gesetzt,

oder umgekehrt. Im *two pass*-Modus wird die Wechselspannung auf die erste Resonanzfrequenz gesetzt. Abbildung 2.22 zeigt schematisch die Amplitude über die Frequenz mit Markierungen der Anregungs- und Messfrequenzen.

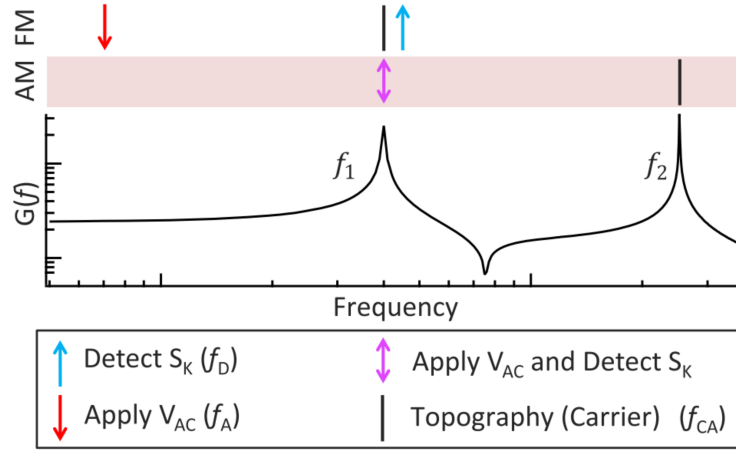


Abb. 2.22: Die schwarze Kurve zeigt die Amplitude über die Anregungsfrequenz, inklusive der ersten beiden Resonanzfrequenzen. Sowohl für die AM als auch die FM sind für den *single pass*-Modus die Anregungsfrequenzen für die Topographie (schwarz), die Anregungsfrequenz der Wechselspannung (rot) und die Messfrequenz (blau) angegeben. Fallen Anregungs- und Messfrequenz aufeinander wird dies durch einen violetten Doppelpfeil dargestellt. [151]

Bei der FM wird stattdessen die Frequenzverschiebung minimiert. Diese hängt jedoch nicht von der elektrostatischen Kraft, sondern ihrem Gradienten, ab. Bei der FM wird deshalb der Gradient indirekt als Feedback-Signal verwendet. Der Gradient ist im Vergleich zur Kraft selbst kurzreichweitig, weshalb hier meist nur der unterste Teil der Messspitze zum Messsignal beiträgt. Die Relaxationszeit τ ist hier nicht vom Qualitätsfaktor abhängig, liegt praktisch jedoch aufgrund der Bandbreite des Frequenz-Demodulators höher als theoretisch möglich [143; 149]. Dieser ist ebenfalls dafür verantwortlich, dass sich bei der FM keine beliebige Anregungsfrequenzen ω für die Wechselspannung ergeben, wie in Abbildung 2.23 dargestellt ist. Der optimale Bereich liegt bei 1-3 kHz. Im *single pass*-Modus erfolgt gleichzeitig eine mechanische Anregung auf der ersten Resonanzfrequenz ω_0 . Wie in Abbildung 2.22 dargestellt, erfolgt die Detektion des SKPFM-Messsignals jedoch nicht bei ω , sondern einer heterodyn Frequenz $\omega_0 + \omega$.

Auflösung Die Auflösung von SKPFM unterscheidet sich stark zwischen den beiden Messmodi. Dies betrifft die räumliche Auflösung, Auflösung und Genauigkeit im gemessenen Potential, sowie die zeitliche Auflösung. Garrett & Munday [151] haben unter gleichen Bedingungen die AM und die FM Messungen durchgeführt und die Auflösung anhand von gleichen Kriterien bestimmt. Die so ermittelten Werte finden sich in Tabelle 2.1. Die angegebene Auflösung des Potentials ist bei der AM besser als bei der FM, besitzt also ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis. Die Genauigkeit hingegen lässt sich nicht so einfach bestimmen, da sie stark von den Rahmenbedingungen abhängt (Größe der Messspitze, Abstand der Messspitze zur Oberfläche, Längenskala der Änderungen

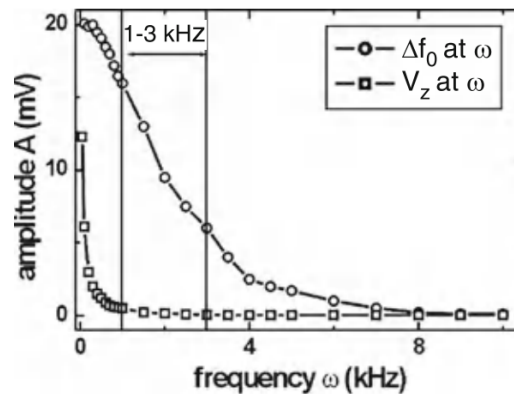


Abb. 2.23: FM-Signal in Abhängigkeit der Frequenz. Das untere Limit ergibt sich durch den *cross-talk* mit dem Topographiesignal V_z , das obere Limit durch die Bandbreite des Frequenz-Demodulators. Das Optimum liegt bei 1-3 kHz. [152]

im Potential in der Probe,...). Durch die kurzreichweitigere Wechselwirkung des Kraftgradienten bei der FM im Vergleich zu den langreichweitigen Kräften bei der AM ist die Genauigkeit bei der FM grundsätzlich höher als bei der AM.

Tab. 2.1: Vergleich der räumlichen, Potential- und zeitlichen Auflösung. Werte aus Garrett & Munday [151].

Auflösung	AM	FM
Räumlich [nm]	68	49
Potential [mV]	2.0	96
Zeitlich [ms]	0.2	1.2

Eine Möglichkeit, die räumliche Auflösung zu bestimmen, liegt im Messen eines zweiphasigen Materials und der Betrachtung des Grenzbereiches. Inseln aus Gold auf einem Substrat aus stark geordnetem pyrolytischen Graphit zeigten drastische Unterschiede zwischen der AM und der FM [152], dargestellt in Abbildung 2.24. Im Fall der FM entspricht das Potentialprofil eher der Form der Goldinsel als im Fall der AM, der Übergang von einem Niveau auf das nächste erfolgt schärfer. Zusätzlich wurde bei der FM ein Potentialunterschied zwischen Gold und dem stark geordneten pyrolytischen Graphit gemessen, welcher drei mal so hoch ist wie der Potentialunterschied bei der AM. Zurück geführt wird dies auf die langreichweitigen elektrostatischen Kräfte bei der AM im Vergleich zu den kurzreichweitigen Kraftgradienten bei der FM. Bei der AM findet dadurch eine Mittelung der Wechselwirkung mit einem größeren Bereich auf der Probe statt, während bei der FM nur eine kleiner Bereich unterhalb der Messspitze gemittelt wird.

Eine zweite Versuchsreihe an KCl Inseln auf einem Goldsubstrat, sowohl experimentell als auch in Simulationen, zeigen ein ähnliches Verhalten. Gemessene sowie simulierte Potentialprofile an der Grenzfläche sind in Abbildung 2.25 gezeigt. Der Übergang an der Grenzfläche ist bei der FM schärfer als bei der AM, und nur die FM erreicht die erwarteten Potentialunterschiede [153]. Weiterhin wurde in der gleichen Arbeit beob-

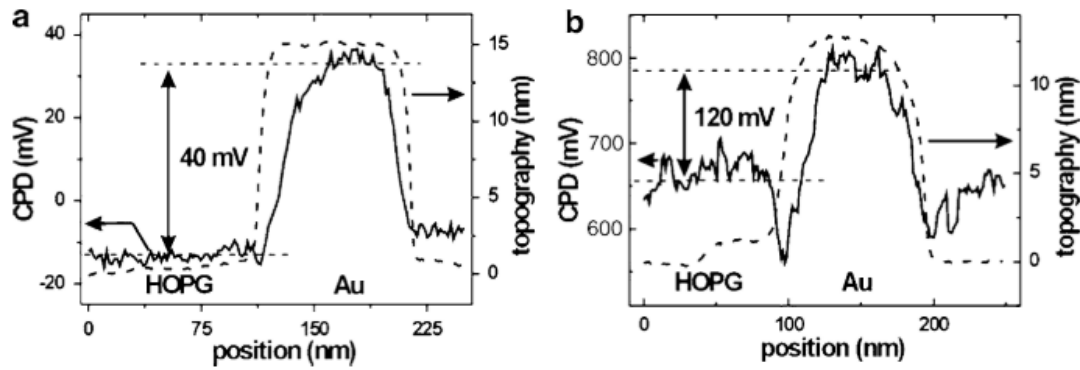


Abb. 2.24: Messungen an Goldinseln auf einem stark geordnetem pyrolytischen Graphit Substrat in AM (a) und FM (b). Die Topographie ist mit der gestrichelten Linie markiert. [152]

achtet, dass die FM eine starke Abhängigkeit von dem Abstand der Messspitze zur Probe zeigt, da oberhalb von 30 nm der Kraftgradient zu klein und das Messsignal zu instabil werden. Für die AM zeigte sich so gut wie keine Abhängigkeit des Abstandes der Messspitze zur Probenoberfläche während des *lift modes*.

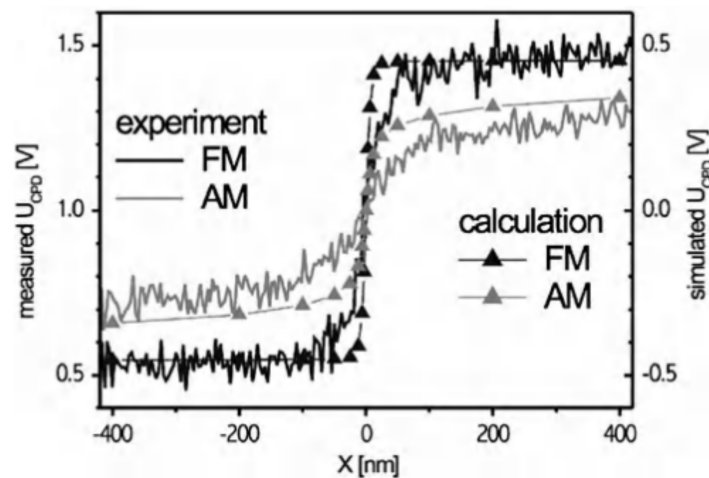


Abb. 2.25: Experimentell gemessene und co-simulierte Potentialprofile an der Grenzfläche zwischen KCl und Goldsubstrat für die AM (grau) und die FM (schwarz). Die verrauschten Linien stehen für experimentelle Daten, die Dreiecke mit der glatten Linie für Simulationsergebnisse. Die Unterschiede in den Profilen ergeben sich aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen bei der AM und bei der FM, wobei die FM Messwerte sowohl für das Experiment als auch die Simulationen näher an den tatsächlichen Niveaus von KCl und Gold liegen. [153]

Neben der Verteilung der Austrittsarbeiten in der Probe beeinflusst auch die Topographie die gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen, da Änderungen in der Topographie Form und Stärke des elektrischen Feldes verändern. Sadewasser et al. [154] untersuchten diesen Effekt in Simulationen, indem sie das Potential an Potentialstufen untersuchten, welche mit verschiedenen hohen Topographiestufen überlagert wurden. Eine Zusammenfassung einer solchen Simulationsreihe ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Sie stellten

weiterhin fest, dass die Stärke dieser Topographieartefakte auch mit dem Abstand der Messspitze zur Probe variiert.

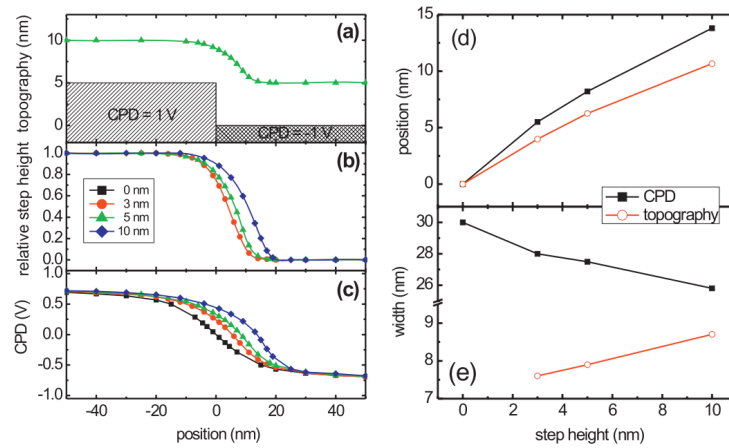


Abb. 2.26: a) Graphische Darstellung der Topographiestufe und der Potentialstufe, sowie des simulierten Topographiesignals, für eine Stufenhöhe von 5 nm. b) Profile des simulierten Topographiesignals für verschiedene Stufenhöhen. Mit zunehmender Stufenhöhe wird der Übergang immer breiter. c) Profile des simulierten Potentials für verschiedene Stufenhöhen. Mit zunehmender Stufenhöhe verschiebt sich der Potentialprofil nach rechts, wird aber schmaler. d) Position und e) Breite des Übergangs aus den Daten von b) und c) über die Stufenhöhe. [154]

PeakForce SKPFM Wird der *two pass*-Modus verwendet, so ist die Messung der Topographie im ersten Durchlauf über verschiedene Modi machbar. Ein möglicher Modus wäre das *PeakForce tapping*, welches gegenüber dem *tapping*-Modus oder dem *non contact*-Modus einen entscheidenden Vorteil besitzt. Die Sensitivität von SKPFM hängt stark von dem Qualitätsfaktor A_Q und der Steifigkeit k des Federbalkens ab [155]. Die Sensitivität ist am größten, je höher A_Q und je kleiner k . Im Vergleich zu anderen Messmodi, kann man bei dem *PeakForce tapping* eben diese Auswahl treffen, ohne dass die Qualität des Topographiesignals darunter leidet, wodurch schließlich die Sensitivität der SKPFM-Messung erhöht wird [144]. Bei den anderen Messmodi muss jeweils ein Kompromiss zwischen Qualität der Topographiemessung und der SKPFM-Messung getroffen werden. Insbesondere, wenn nicht im Ultrahoch-Vakuum gemessen wird, und der *non contact*-Modus mit der FM zur Messung der Topographie somit ausscheidet, bietet das *PeakForce tapping* eine Möglichkeit zur Optimierung der Messsignale.

2.5 Nanoindentation

Die Nanoindentation ist eine Härteprüfmethode, bei welcher die Kraft P und die Eindringtiefe h aufgezeichnet werden und nur kleine Probenvolumina untersucht werden. Sie wird hauptsächlich zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls genutzt, kann aber auch abgeleitete Messgrößen wie beispielsweise die Dehnratenabhängigkeit bestimmen. Nach Erklärung der Grundlagen soll hier insbesondere auf die Messung der

Dehnratenabhängigkeit eingegangen werden, welche die Hauptanwendung der Nanoindentation in dieser Arbeit darstellt.

2.5.1 Grundlagen

Die Härte H ist definiert als der Widerstand eines Materials gegen das Eindringen eines Prüfkörpers. Mathematisch bedeutet das den Quotient aus der aufgebrachten Kraft P und der Kontaktfläche A_c des Prüfkörpers mit dem Material [156]:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (2.41)$$

Um die Härte zu bestimmen, müssen diese beiden Messgrößen bekannt sein. Die aufgebrachte Kraft lässt sich sowohl bei der Nanoindentierung als auch bei makroskopischen Härteprüfverfahren leicht messen. Die Kontaktfläche hingegen ist etwas schwieriger zu bestimmen. Bei makroskopischen Härteprüfverfahren wird meist die Größe des verbliebenen Indents mittels Lichtmikroskopie vermessen. Bei der Nanoindentierung ist diese Information aufgrund der kleinen Eindrücke nicht so einfach zugänglich. Stattdessen kann hier auf die Messung der Eindringtiefe h zurück gegriffen werden, welche über die sogenannte *tip-area-function* mit der Kontaktfläche A_c zusammenhängt. Diese Funktion ist abhängig von der gewählten Prüfkörpergeometrie und lautet beispielsweise $A_c = 24.5h^2$ für eine perfekte Berkovich-Spitze (selbstähnliche, dreiseitige Pyramide). In der Praxis sind die Prüfkörpergeometrien niemals perfekt, weshalb über eine regelmäßige Kalibrierung ein Polynom angefitet wird, um die genaue *tip-area-function* einer Indenterspitze zu bestimmen. Zuvor muss noch die Kontakttiefe h_c bestimmt werden. Diese steht für die tatsächliche Eindringtiefe und lässt sich aus der maximalen Eindringtiefe h_{max} und der elastischen Rückfederung h_{el} berechnen:

$$h_c = h_{max} - h_{el} \quad (2.42)$$

Die elastische Rückfederung kann mithilfe der Kontaktsteifigkeit S bestimmt werden, welche etwas später im Rahmen der Kontaktmodelle hergeleitet wird. Aus der Kontakttiefe h_c kann nun die Kontaktfläche A_c durch die *tip-area-function* berechnet werden. Für eine Berkovich-Spitze kann beispielsweise folgendes Polynom angefitet werden:

$$A_c = b_0 h_c^2 + b_1 h_c + b_2 h_c^{1/2} + b_3 h_c^{1/4} + b_4 h_c^{1/8} + b_5 h_c^{1/16} \quad (2.43)$$

Die auftretenden Verformung bei der Nanoindentierung wird in drei Stadien unterteilt: Elastische Verformung, elastisch-plastische Verformung und voll-plastische Verformung [157]. Bei der elastischen Verformung übersteigt die vom Prüfkörper im Material induzierte Spannung nicht die Fließgrenze und die komplette Verformung ist reversibel. Bei der elastisch-plastischen Verformung wird die Fließspannung in einem Materialvolumen unterhalb des Prüfkörpers überschritten, sodass sich eine plastische Zone ausbildet,

deren Größe aber nicht bis zur Materialoberfläche reicht sondern nur einen Teil der verformten Materials abdeckt. Der Rest des verformten Materials ist dann nur elastisch verformt. Wächst die Größe dieser plastischen Zone bis an die Materialoberfläche, so spricht man schließlich von voll-plastischer Verformung.

Für nicht-selbstähnliche Prüfkörper, wie sphärische Indenterspitzen, steigt die eingebrachte Dehnung mit der Eindringtiefe an, sodass alle der zuvor genannten Stadien der Verformung durchlaufen werden. Selbstähnliche Prüfkörper, wie beispielsweise perfekte konische oder Berkovich-Spitzen, bringen während der Indentation eine konstante mittlere Dehnung ins Material ein und befinden sich demnach in nur einem dieser Stadien der Verformung (beispielsweise rein elastisch). Im Falle von Kegeln ist die eingebrachte Dehnung, und damit das Stadium der Verformung, abhängig vom Öffnungswinkel. In der Praxis sind Indenterspitzen jedoch nie perfekt, sondern besitzen eine abgerundete Spitze mit einem Radius in der Größenordnung von meist wenigen hundert Nanometern (gute Indenterspitzen auch bis zu wenigen 10 nm), und durchlaufen damit auch alle Stadien der Verformung [158].

Eine erste Beschreibung der Vorgänge beim rein elastischen Kontakt eines Prüfkörpers mit einer Probenoberfläche lieferte Hertz [159]. Ausgegangen wird von einer perfekten Kugel, welche in eine ideal elastische, glatte Probenoberfläche eindringt, wie in Abbildung 2.27 skizziert ist. In diesem Modell werden einige Annahmen getroffen: Der Kontakt findet reibungsfrei statt, es treten keine Adhäsionskräfte auf und der Kontakt-radius a_c soll klein im Vergleich zum Kugelradius R_s sein. Mit diesen Annahmen lässt sich die Kraft aus der Eindringtiefe wie folgt berechnen:

$$P = \frac{4}{3} E_r R_s^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \quad (2.44)$$

Dabei bezeichnet E_r den reduzierten Elastizitätsmodul, welcher sich aus dem Elastizitätsmodul E_P und der Querkontraktionszahl ν_P der Probe sowie dem Elastizitätsmodul E_S und der Querkontraktionszahl ν_S der Indenterspitze berechnen lässt:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_P^2}{E_P} + \frac{1 - \nu_S^2}{E_S} \quad (2.45)$$

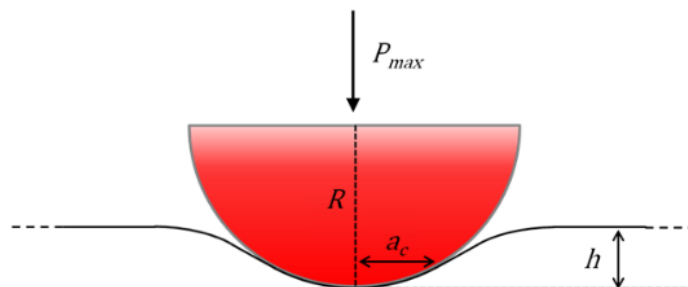


Abb. 2.27: Schematische Darstellung des Hertz'schen Kontaktmodells. [160]

Ein wichtiger Schritt in der Weiterentwicklung dieses Modells kam durch Sneddon [161], welcher das Modell auf rotationssymmetrische Prüfkörper ausweitete. Zusätzlich definierte er die Kontaktsteifigkeit S als Ableitung der Kraft P nach der Eindringkraft h . Für den Fall eines flachen, zylindrischen Prüfkörpers (Kontaktfläche direkt proportional zum Radius des Prüfkörpers) ergibt sich für die Kraft:

$$P = 2E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} h \quad (2.46)$$

Leitet man diese nun nach der Eindringtiefe ab, so erhält man die Kontaktsteifigkeit dieses Prüfkörpers zu:

$$S = 2E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \quad (2.47)$$

Diese Gleichung stellt eine wichtige Grundlage der Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus Nanoindentermessungen dar und gilt in dieser Form für alle radialsymmetrischen Prüfkörper [162].

Zur Bestimmung von Härte und reduziertem Elastizitätsmodul aus Kraft-Eindring-Kurven hat sich die Oliver-Pharr-Methode etabliert [163; 162]. Ein wichtiger Schritt ist die Kalibrierung der *tip-area-function* der Indenterspitze durch die Indentierung in einem Material mit bekanntem Elastizitätsmodul. Üblicherweise wird hierfür Quarzglas verwendet ($E_P = 72 \text{ GPa}$, $\nu_P = 0,18$, elastisch-plastisch isotrop, keine Verfestigung). Nach dieser Kalibrierung wird das Probenmaterial mit konstanter Lastrate \dot{P} oder Dehnrates $\dot{\varepsilon}$ indentiert. Nach Bestimmung der Kontaktsteifigkeit S können Härte und reduzierter Elastizitätsmodul berechnet werden:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (2.48)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2.49)$$

Die Prüfkörpergeometrie ist in dem von der Eindringtiefe unabhängigen Geometriefaktor β enthalten [164]. Für achsensymmetrische Prüfkörper beträgt er 1 und für eine Berkovich-Spitze beispielsweise 1,034.

Neben den quasi-statischen Messmethoden kann bei der Nanoindentation auch eine Schwingung überlagert werden. Der als *nanoDMA* (engl. *nanoscale dynamic mechanical analysis*) bekannte Messmodus erlaubt es, anhand der Entlastungen bei der Schwingung die Härte und den reduzierten Elastizitätsmodul kontinuierlich während der Indentation zu messen. Somit kann der Verlauf dieser Messgrößen über die Eindringtiefe aufgezeichnet werden, um beispielsweise Größeneffekte zu untersuchen.

Aus der quasi-statischen Messmethode lassen sich jeweils ein Wert für Kontaktsteifigkeit, Härte und reduziertem Elastizitätsmodul berechnen. Durch mehrere Entlas-

tungszyklen während der Indentation können aus einer einzelnen Messungen Werte für verschiedene Eindringtiefen bestimmt werden, allerdings nur in stark begrenzter Anzahl und mit signifikanter Verlängerung der Prüfzeit. Eine Alternative hierzu bietet die kontinuierliche Steifigkeitsmessung [165].

Hier wird während der Indentation eine zyklische Verschiebung der Indenterspitze mit der quasi-statischen Verschiebung überlagert. Normalerweise erfolgt das über das Anlegen einer Kraftamplitude P_{osz} , aus welcher sich entsprechend eine zyklische Eindringtiefe ergibt. Die Amplitude ist im Vergleich zu den quasi-statischen Eindringtiefen meist sehr gering (unterer, einstelliger Nanometerbereich) und liegt bei einer Frequenz von normalerweise mindestens 40 Hz. Durch diese Frequenzen haben Fehlereinflüsse, wie beispielsweise thermische Drift, einen deutlich geringeren Einfluss auf die Bestimmung der Kontaktsteifigkeit. Weiterhin ist die Anzahl der erhaltenen Datenpunkte über die Eindringtiefe Größenordnungen höher als bei quasi-statischen Entlastungszyklen, ohne die Versuchszeit signifikant zu beeinflussen. Die Kontaktsteifigkeit kann entweder aus der angelegten Kraftamplitude und der resultierenden Eindringtiefe oder mithilfe der Phasenverschiebung der beiden Signale berechnet werden.

Eine Besonderheit des Übergangs elastischer Verformung zur elastisch-plastischen Verformung bildet der sogenannte *pop-in*, welcher in gut präparierten, metallischen Proben auftritt. Wichtiger Aspekt ist dabei die geringe Dichte an Versetzungen im Probenmaterial. Im Normalfall würde der Übergang von elastischer zu elastisch-plastischer Verformung über die Aktivierung bestehender Versetzungen geschehen. Ist die Versetzungsdichte jedoch zu gering, so müssen neue Versetzungen bzw. Versetzungsquellen nukleiert werden. Diese Nukleation äußert sich in einer sprunghaften Erhöhung der Eindringtiefe, dem *pop-in* [166; 167]. Aus der Kraft und der Tiefe dieses *pop-in* lassen sich Rückschlüsse auf Quellaktivierungsspannungen oder homogene Versetzungsnukleationen treffen.

Bei der Nanoindentierung spielt die Kalibrierung des Messgerätes und der Indenterspitze eine entscheidende Rolle. Aufgrund der hohen Anforderung an Messgenauigkeit und der Anfälligkeit gegen schon kleine Abweichungen (z.B. in der Geometrie der Indenterspitze) können sich die Messergebnisse drastisch verändern. Neben der Kalibrierung der Indenterspitze über die *tip-area-function* betrifft das unter anderem die Maschinensteifigkeit und den Kraftsensor (engl. *transducer*). Für *nanoDMA*-Messung muss zusätzlich die Resonanzfrequenz des Systems kalibriert werden.

2.5.2 Fehlereinflüsse

Neben der Qualität der Kalibrierung hängen Ergebnisse im Nanoindenter von weiteren Faktoren ab. Einige wichtige dieser Einflussfaktoren sind die Änderung der Kontaktfläche durch ein Aufbäumen des Materials an der Oberfläche (engl. *pile-up*) oder auch

ein Absenken des Materials an der Oberfläche (engl. *sink-in*) [168] sowie die thermische Drift der Indenterspitze.

Materialeffekte Eine Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe wurde von Ashby [169] erstmals beschrieben, von Nix & Gao [170] in einem Modell zusammengefasst und konnte auch experimentell für die Nanoindentierung bestätigt werden [171]. Dieser Effekt ist als Eindringgrößeneffekt (engl. *indentation size effect*) bekannt und äußert sich durch einen Anstieg der Härte bei kleinen Eindringtiefen. In ihrem Modell führen Nix & Gao [170] diesen Effekt auf die Wechselwirkung mit geometrisch notwendigen Versetzungen zurück, welche sich unter der Indenterspitze ansammeln, um die Geometrieänderung zu kompensieren. Eine schematische Darstellung dieses Effekts ist in Abbildung 2.28 gegeben.

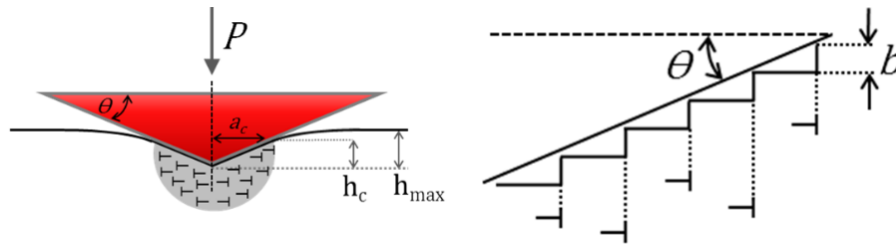


Abb. 2.28: Anordnung der geometrisch notwendigen Versetzungen in der plastischen Zone unterhalb der Indenterspitze. [160]

Ergebnis des Modells ist die Nix-Gao-Formel:

$$\frac{H^2}{H_0^2} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (2.50)$$

Die Härte H bei der jeweiligen Eindringtiefe h hängt damit ab von der makroskopischen Härte H_0 (entspricht der Härte bei unendlicher Eindringtiefe) und der internen Längenskala h^* . Im Rahmen der Nix-Gao-Analyse können diese beiden Kennwerte aus einem linearen Fit des Quadrates der Härte H^2 über den Kehrwert der Eindringtiefe $\frac{1}{h}$ ermittelt werden. Die interne Längenskala, und damit die Stärke des Eindringgrößeneffekts, reduzieren sich mit steigender Vorverformung des Materials und abnehmender Korngröße.

Messeffekte Temperaturschwankungen in der Raumatmosfera oder Temperaturunterschiede zwischen Probe und Indenterspitze können in einer thermischen Drift resultieren. Dieser äußert sich durch eine kontinuierliche Änderung der Eindringtiefe, selbst bei konstanter Last und ohne Kriecheffekte in einem Material. Da diese thermische Drift mit der tatsächlichen Eindringtiefe während der Indentierung überlagert ist, resultiert er in Fehler aller von der Eindringtiefe abgeleiteten Größen (z.B. der Kontaktfläche A_c und damit auch dem Elastizitätsmodul). Deshalb werden oft vor und nach einem Indent

Haltesegmente bei kleinen Kräften eingebaut (Dauer ca. 30-60 s) um die Driftrate zu messen und anschließend von der Kraft-Eindring-Kurve abzuziehen.

2.5.3 Dehnratenabhängigkeit

Metalle weisen eine Abhängigkeit der Dehnrate $\dot{\epsilon}$ auf die Verformung auf. Frühe Versuche hierzu stammen beispielsweise von Davis & Hunter [172] und wurden nachfolgend auch in anderen Themenbereichen wie der Nanoindentation untersucht [173]. Eine Vielzahl von Studien untersuchte diese Abhängigkeit entweder mit konstanten Lastraten \dot{P} [173; 174; 175; 176; 177; 178; 179] oder konstanten Dehnraten $\dot{\epsilon}$ [180; 181; 182; 183; 184]. Zur Validierung verglichen Schwaiger et al. [174] den Einfluss der Dehnrate auf die Verformung zwischen Zugversuchen und Nanoindentation. Der Zusammenhang zwischen Dehnrate und mechanischer Spannung σ wird beschrieben über:

$$\sigma = s \cdot \dot{\epsilon}^m \quad (2.51)$$

mit der Dehnratenempfindlichkeit m [185]:

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (2.52)$$

In der Nanoindentation lässt sich instrumentell eine konstante Last- oder Eindringrate einstellen, jedoch keine konstante Dehnrate. Lucas & Oliver [186] postulieren eine Möglichkeit dennoch mit konstanter Dehnrate zu indentieren, insofern die Änderung der Härte mit der Eindringtiefe vernachlässigt wird, was später durch Simulationen bestätigt wurde [187]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{P}}{P} - \frac{\dot{H}}{H} \right) \approx \frac{1}{2} \frac{\dot{P}}{P} \quad (2.53)$$

Eine kontinuierliche Anpassung der Lastrate während der Indentierung ermöglicht es somit eine konstante Dehnrate aufzubringen. Die Spannung kann im Nanoindenter nicht direkt gemessen werden, jedoch hängen die Härte und die Spannung direkt miteinander zusammen. Die Dehnratenabhängigkeit kann deshalb auch anhand der gemessenen Härte berechnet werden:

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \approx \frac{\partial \ln H}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (2.54)$$

Die Dehnratenabhängigkeit kann bestimmt werden, indem mit zwei verschiedenen Dehnraten indentiert wird. Gleichung 2.54 reduziert sich in Näherung dann zu:

$$m \approx \frac{\delta \ln H}{\delta \ln \dot{\epsilon}} = \frac{\ln H_2}{\ln \dot{\epsilon}_2} - \frac{\ln H_1}{\ln \dot{\epsilon}_1} \quad (2.55)$$

Neben der Indentierung mit konstanter Dehnrate können auch Dehnratenwechselversuche durchgeführt werden. Erste Anwendung dieser für die Nanoindentation kam von

Alkorta et al. [182]. Diese Methode wurde später noch erweitert und hat sich mittlerweile als *Strain Rate Jump Test* (SRJT) etabliert [6; 188; 189]. Durchführung und Ergebnisse sind in Abbildung 2.29 an einem Beispiel gezeigt. Während eines Indents wird die Dehnrates mehrfach sprunghaft geändert und die Härte und der Elastizitätsmodul über die Eindringtiefe mittels *nanoDMA* aufgezeichnet. Aus den Sprüngen der Härte zum Zeitpunkt des Dehnratenwechsels kann die Dehnratenabhängigkeit an einzelnen Indents bestimmt werden, um so bei gegebener Anzahl an Indents die Statistik zu verbessern oder eine bessere lokale Auflösung zu erhalten.

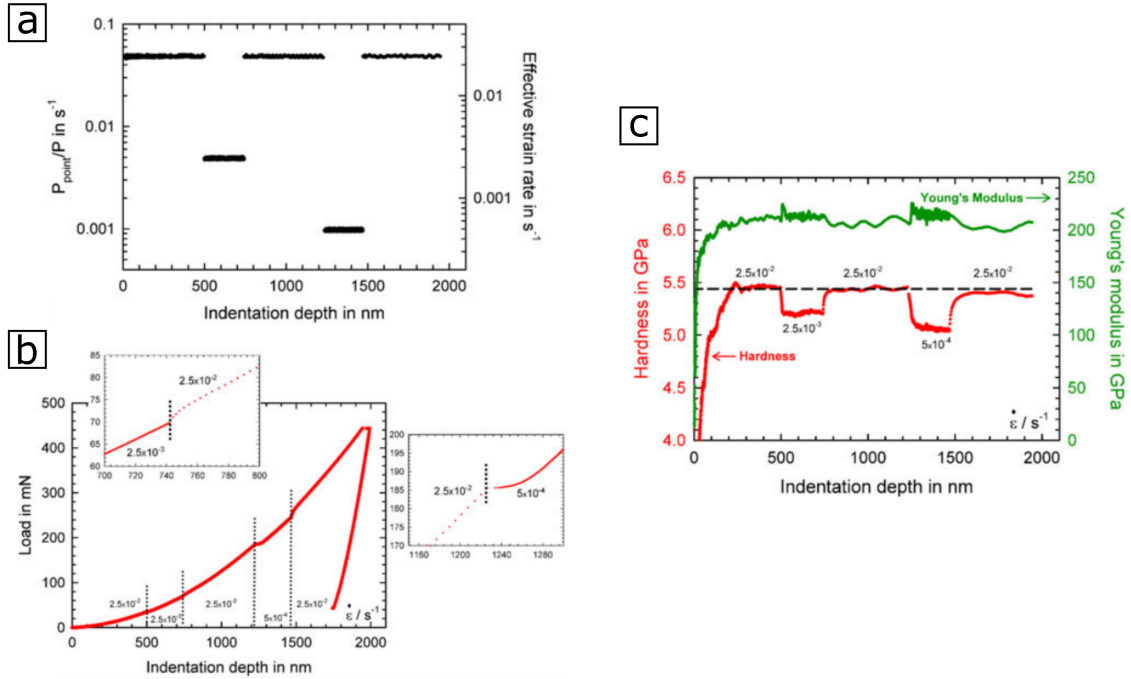


Abb. 2.29: a) Aufgebrachtes \dot{P}/P über die Eindringtiefe. b) Kraft-Eindring-Kurve mit zwei Vergrößerungen der Übergangsbereiche. c) Härte und Elastizitätsmodul über die Eindringtiefe. Der Elastizitätsmodul bleibt nahezu konstant, die Härte zeigt Sprünge zu den Zeitpunkten der Dehnratenwechsel. [6]

3 Stand der Forschung

Basierend auf den im vorherigen Kapitel definierten Grundlagen wird nun der aktuelle Stand der Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung dargelegt. Fokus soll dabei insbesondere auf die Detektion von Wasserstoff gelegt werden, welche Grundvoraussetzung für eine ganzheitliche Untersuchung der Wasserstoffversprödung ist. Die mechanischen Aspekte der Wasserstoffversprödung werden im Anschluss zusammengefasst, wobei hier vor allem die mikromechanischen Untersuchungsmethoden betrachtet werden sollen.

3.1 Detektion von Wasserstoff

Die schnelle Diffusion von Wasserstoff in Metallen, selbst bei Raumtemperatur, sorgt dafür, dass sich Wasserstoff schnell an die energetisch günstigsten Orte begeben kann. Man spricht bei der Verteilung von Wasserstoff in Metallen, verglichen mit anderen Fremdatomen, oft von einer Gleichgewichtsverteilung [2]. Wasserstoff diffundiert schnell zu Gitterdefekten und Orten mit hohen Zugspannungen (wie Rissspitzen) und durch diese inhomogene Verteilung reichen auch schon geringe mittlere Konzentrationen aus, um zu einem starken, versprödenden Effekt zu führen [3].

Die Kenntnis der Menge an gelöstem Wasserstoff ist daher ein essentieller Schritt in der Untersuchung der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen. Eine optimale Detektionsmethode würde dabei drei Anforderungen erfüllen:

1. Räumliche Auflösung: Um die inhomogene Verteilung des Wasserstoffs detektieren zu können muss die Messmethode über eine räumliche Auflösung verfügen. Im Idealfall liegt sie unterhalb der Größe der Wechselwirkungszonen von den zu untersuchenden Gitterdefekten und mikrostrukturellen Elementen.
2. Zeitliche Auflösung: Wasserstoff diffundiert zwar schnell an die energetisch günstigsten Orte, teilweise kann aber genau diese Diffusion der interessante Aspekt der Wechselwirkung sein. Weiterhin können sich diese Orte auch ändern, z.B. bei der Nukleation und Bewegung von Versetzungen oder der Erhöhung der Last auf eine Rissspitze. Eine geeignete Messmethode besitzt daher die Möglichkeit, Wasserstoff über eine Zeitspanne hinweg zu detektieren, mit einer möglichst geringen temporalen Auflösung. Um dies zu gewährleisten, muss die Messmethode in erster Linie zerstörungsfrei sein.

3. Quantifizierung: Qualitative Verteilungen von Wasserstoff können bei dem Verständnis der Anhäufung von Wasserstoff an bestimmten Orten helfen, aber nur durch quantitative Verteilungen können finale Aussagen getroffen werden und Ergebnisse verschiedener Messmethoden miteinander verglichen werden.

Die gängigen Methoden zur Detektion von Wasserstoff werden im Rahmen dieser Arbeit unterteilt in makroskopische Detektionsmethoden, welche den gesamten Wasserstoffgehalt einer Probe messen, und in Detektionsmethoden mit räumlicher Auflösung zur Untersuchung der inhomogenen Verteilung. Die SKPFM-basierte Detektion wird zuletzt ausführlicher behandelt, da sie den Kern dieser Arbeit bildet.

3.1.1 Makroskopische Detektion

Die einfachste Bestimmung des Wasserstoffgehaltes erfolgt über gravimetrische (Messung der Masseänderung einer Probe) oder volumetrische (Messung der Druckänderung in der Probenkammer) Verfahren während der Beladung von Wasserstoff aus der Gasphase (Absorptionsisothermen) [190]. Diese Verfahren finden vor allem bei Wasserstoffspeichermaterialien Anwendung, da sie direkten Aufschluss über die Menge an Wasserstoff geben, die sich in den Materialien speichern lässt. Die Methode ist quantitativ und zerstörungsfrei, besitzt jedoch keine räumliche Auflösung.

Elektrochemische Verfahren eignen sich ebenfalls zur Detektion von Wasserstoff. Darunter zählt die Aufzeichnung des Stroms während der Beladung mit Wasserstoff, welcher mit der Wasserstoffkonzentration zusammenhängt, und auch die Detektion von permeiertem Wasserstoff mittels einer Oxidation des Wasserstoffs an der Anode. Auch diese Methode ist quantitativ und zerstörungsfrei, besitzt aber auch keine räumliche Auflösung. Weiterhin ist die Korrelation von Strom und Wasserstoffkonzentration vorsichtig zu benutzen, da zum Beispiel die Rekombination von adsorbiertem Wasserstoff zu H_2 nicht berücksichtigt wird und die Wasserstoffkonzentration somit immer überschätzt wird.

Ein vor allem in der Stahlindustrie weit verbreitetes Verfahren (beispielsweise an Schweißnähten) ist die Heißextraktion [191]. Hierbei wird der Wasserstoff zuerst aus der Probe desorbiert, beispielsweise auf thermischem Weg über das Erhitzen im Ultrahochvakuum oder einer Inertgasatmosphäre, und anschließend mittels Massenspektrometrie detektiert. Die Methode ist quantitativ und kann Wasserstoffkonzentrationen von weit unter einem *parts per million* (ppm) messen [2], ist jedoch nicht zerstörungsfrei und besitzt keine räumliche Auflösung.

Eine ähnliche Methode ist die TDS, bei welcher die Probe in einer Kammer zum Ausgasen platziert und der Wasserstoffgehalt gemessen wird [192; 193; 194]. Vorteil bei dieser Methode ist, dass bei der thermischen Variante mit moderaten Aufheizraten gearbeitet wird und der Wasserstoffgehalt während des Aufheizens aufgezeichnet wird. Neben dem

mobilen Wasserstoff wird durch das Aufheizen auch der Wasserstoff in den Wasserstofffallen freigesetzt, wobei die Temperatur von der Bindungsenergie des Wasserstoffs an der jeweiligen Falle abhängt. Für Wasserstoff, der direkt von der Oberfläche oder oberflächennahen Fallen ausgast, entstehen dadurch klare Spitzen im Desorptionsspektrum, wohingegen eine vermehrte Diffusion des Wasserstoffs aus tieferen Schichten und Fallen zu einer Verbreiterung dieser Peaks führt [195]. Mit TDS lässt sich somit nicht nur der Gesamtanteil an Wasserstoff messen, sondern auch eine Aussage über vorhandene Fallen, deren Besetzungsgrad sowie deren Bindungsenergie treffen. Eine schematisches Desorptionsspektrum, sowie ein Beispiel einer Messung an zwei verschiedenen Stählen, sind in Abbildung 3.1 gezeigt.

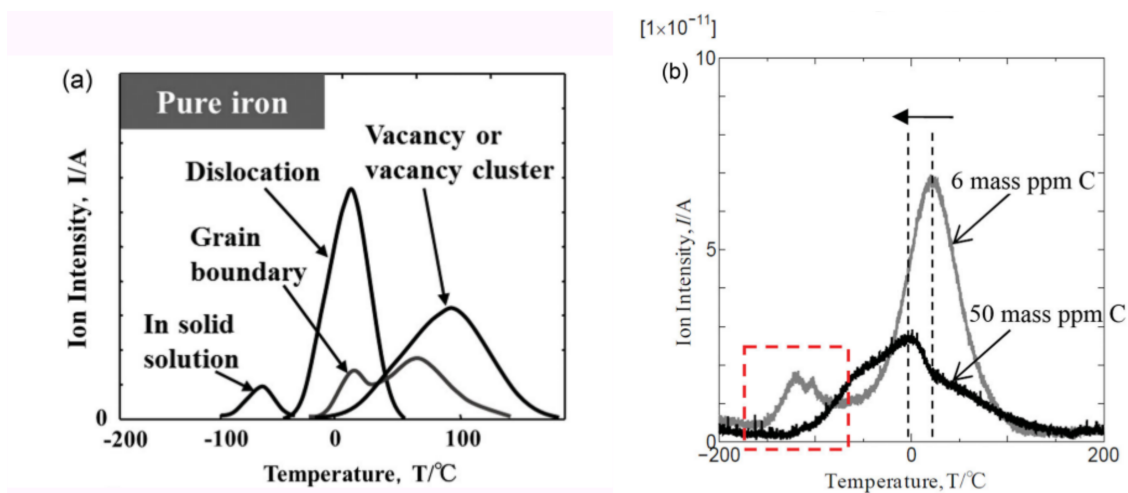


Abb. 3.1: a) Schematische Darstellung eines Desorptionsspektrogramms mitsamt der Beschriftung der Peaks. b) Spektrogramm zweier Stähle mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt. Man sieht deutlich, dass die Besetzung der Fallen mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt sinkt und sich auch die Position der Peaks, und damit die Bindungsenergien, verschieben. [196]

Damit diese Methode funktioniert, bedarf es einer guten, massenaufgelösten Gasdetektion, eines extrem sauberen Systems, einer guten Kalibrierung, sowie Kenntnis von Verunreinigungen in Probenkammer und Probe, sowie deren mögliche Reaktionen. Schon geringe Verunreinigungen der Probenkammer können zu starken Abweichungen führen [197]. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, können die Spitzen auch schon bei tiefen Temperaturen auftreten. Eine Messung, bei welcher das Aufheizen bei Raumtemperatur beginnt, deckt somit nicht den kompletten Interessensbereich ab. Deshalb wurde das cryo-TDS entwickelt, bei welchem die Probe erst stark abgekühlt wird (z.B. auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs), und anschließend von dieser Temperatur aus aufgeheizt wird [196; 198]. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehens ist, dass die Diffusion des Wasserstoffs verlangsamt wird und weniger Wasserstoff auf dem Transportweg von Beladung zu Messung ausgasen kann. Diese Methode ist quantitativ und kann auch einzelne Wasserstofffallen unterscheiden, besitzt jedoch keine räumliche Auflösung. Sie ist zerstörungsfrei, allerdings ist nach einmaligem Messen der komplette Wasserstoff ausgegast, sodass keine zeitliche Auflösung vorhanden ist.

Es gibt noch einige weitere Methoden, welche vor allem aufgrund des hohen Aufwandes und ihrer Komplexität, als Nischenanwendung zählen. Darunter fällt beispielsweise die Neutronenreflektometrie, bei welcher der Wasserstoffgehalt in dünnen Schichten während der Gasbeladung gemessen wurde [199; 200]. Eine weitere Methode ist die Nukleare Reaktionsanalyse, auch als ^{15}N -Methode bezeichnet, bei welcher die Wechselwirkung eines vorgegebenen Isotops mit den Wasserstoffatomen untersucht wird [201; 202; 203]. Neben diesen direkten Messmethoden gibt es auch indirekte Methoden, bei welchen nicht der Wasserstoffgehalt selbst, sondern die Änderung einer physikalischen Größe durch den Wasserstoff gemessen wird. Zu diesen physikalischen Eigenschaften zählen unter anderem der elektrische Widerstand [204], die optische Lichttransmission und -reflektanz [205; 206] und Gitterparameter, dessen Änderung durch Wasserstoff mittels Röntgen-Diffraktometrie (XRD) gemessen werden kann [207; 208]. Eine noch etwas umstrittene Methode ist die Beschichtung eines Schwingquartzes mit Palladium und eine Messung der Eigenfrequenz, welche von der Masse und damit dem Wasserstoffgehalt abhängt, während der Gasbeladung [209; 210]. Diese Methoden sind nur nach einer sorgfältigen Kalibrierung quantitativ und besitzen keine räumliche Auflösung. Sie sind meist zerstörungsfrei, besitzen aber selten eine zeitliche Auflösung.

3.1.2 Lokal aufgelöste Detektion

Bei den Methoden mit einer räumlichen Auflösung muss noch unterschieden werden zwischen Methoden mit einer Auflösung in die Tiefe aber nicht der Messoberfläche, in der Messoberfläche aber nicht der Tiefe und einer dreidimensionalen Auflösung.

Die Methode mit der besten räumlichen Auflösung, welche zudem auch dreidimensional ist, und mit einer sehr guten Auflösung der Wasserstoffkonzentration ist die tomographische Atomsonde (engl. *atom probe tomography*) [211]. Basierend auf dem Prinzip des Feldionenmikroskops wird eine mittels *Focused Ion Beam* (FIB) präparierte Nadel in ein Hochvakuum gegeben und auf tiefe Temperaturen, meist im zweistelligen Kelvin-Bereich, abgekühlt. Über elektrische Spannungspulse (nur bei leitenden Materialien) oder Laserpulse werden einzelne Atome aus der Spitze ausgelöst. Die positiv geladenen Ionen bewegen sich in einem elektrischen Feld zu einem Detektor. Da der Zeitpunkt des Auslösens anhand des Pulses bekannt ist, kann über die Flugzeit die Masse des Atoms berechnet werden (Flugzeitmassenspektrometer). Die Position des Atoms ergibt sich aus dem Auftreffpunkt auf dem Detektor (x und y) und der Reihenfolge des Auftreffens (z). Somit kann nach und nach das Probenvolumen abgebildet werden. Die Messung von Wasserstoff mittels der Atomsonde gestaltet sich jedoch schwierig, da es selbst im Ultrahochvakuum eine große Menge an Restwasserstoff gibt, beispielsweise in dem Material der Probenkammer, welche detektiert wird und den tatsächlichen Wasserstoffgehalt verfälscht. Stattdessen wird häufig auf Deuterium zurück gegriffen [212; 213; 214; 215; 216; 217]. Abbildung 3.2 zeigt an einem Beispiel die Verteilung des

Deuteriums in einem Probenvolumen, sowie die Unterschiede in der Messung von Deuterium und Wasserstoff. Eine weitere Alternative zur Messung von Deuterium ist die Verwendung eines anderen Materials für die Probenkammer, beispielsweise Titan (starke Bindung des gelösten Wasserstoffs), um die Menge an Restwasserstoff zu minimieren. Die Funktionalität einer solchen Kammer wurde von Felfer et al. [218] demonstriert und reduzierte nicht nur den Restwasserstoff, sondern auch andere Reste wie Sauerstoff und Wasserdampf. Die räumliche Auflösung und quantitative Wasserstoffkonzentration sind hervorragend, jedoch ist die Methode nicht zerstörungsfrei und besitzt keine temporale Auflösung.

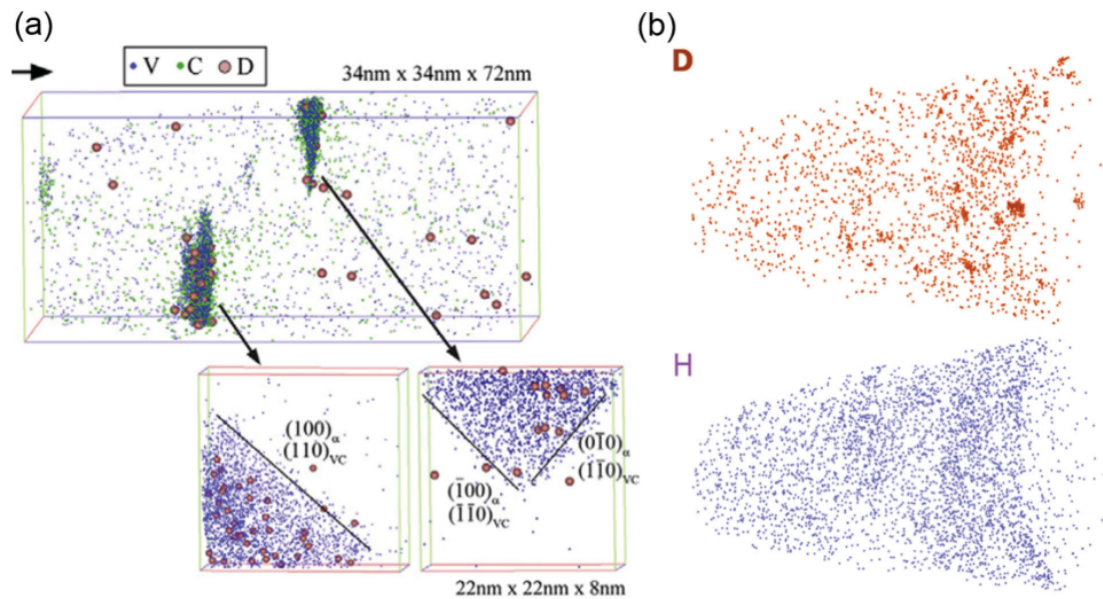


Abb. 3.2: Atomsondenmessungen von a) Anhäufungen von Deuterium in der Nähe von VC Ausscheidungen [215] und b) Unterschieden in der Verteilungen von Wasserstoff und Deuterium. Deuterium zeigt Tendenzen einer Anhäufung, während die Wasserstoffatome eher regellos verteilt sind. [216]

Mit gleicher Art der Detektion, aber anderer Methode des Auslösens der Ionen, ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) eine weitere etablierte Methode [219]. Ein Strahl aus Primärionen bombadiert die Probe und schlägt neutrale Teilchen sowie geladene Ionen aus. Mittels Flugzeitmassenanalysator, Quadrupol-Massenanalysator oder Sektorfeldmassenanalysator können diese dann detektiert werden. In der Literatur existieren Messungen der Wasserstoffverteilung [220; 221], beispielsweise bei tiefen Temperaturen in Stahl [222] sowie an Korngrenzen in Nickel [223] und an anderen Grenzflächen [224]. In der Messoberfläche besitzt die SIMS nur eine Auflösung im unteren Mikrometerbereich, ist jedoch sehr oberflächensensitiv und kann somit durch schrittweises Abtragen der Oberfläche (beispielsweise mittels eines Argon-Ionenstrahls) eine Tiefenauflösung im zweistelligen Nanometerbereich erzielen. Weiterhin ist die SIMS sehr anfällig gegenüber Messartefakten [3]. Eine Erweiterung ist die nano-SIMS [225], welche auch in der Messoberfläche eine deutlich höhere räumliche Auflösung erzielt und eine

genauere Messung lokaler Verteilungen von Wasserstoff ermöglicht [226; 227; 228]. Die SIMS gilt als zerstörend und besitzt keine zeitliche Auflösung, dafür eine gute räumliche Auflösung und ist quantitativ.

Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie, eine Kombination aus Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie [229] und Dopplerverbreiterung [230], erlaubt ebenfalls die lokale Messung von Wasserstoff. Die starke Wechselwirkung mit Leerstellen im Kristall führt dazu, dass diese Methode vor allem zur Untersuchung von Wasserstoff mit diesen genutzt wird [39]. Sie wird auch zur Untersuchung von Speichermaterialien genutzt [231]. Über eine Variation der kinetischen Energie der Positronen, als *slow positron implantation spectroscopy* bezeichnet, kann die Tiefe der Wechselwirkung kontrolliert werden und somit eine räumliche Auflösung in die Tiefe erhalten werden, um eine lokale Verteilung des Wasserstoffs zu messen [232; 233; 234; 235]. Diese Methode besitzt neben der Tiefenauflösung keine räumliche Auflösung, ist jedoch quantitativ und zerstörungsfrei.

Bei Permeationsversuchen beliebt sind die Silberdekoration [236] und *hydrogen micro-print technique* [237; 238]. Bei beiden Methoden wird eine silberhaltige Suspension auf die Probenoberfläche aufgebracht, welche mit diffundiertem Wasserstoff reagiert und so Silberatome an der Probenoberfläche adsorbieren. Die Agglomeration dieser Silberatome lässt sich beispielsweise in einem Lichtmikroskop oder einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersuchen. Die Menge an agglomeriertem Silber ist direkt abhängig von der Menge an permeiertem Wasserstoff und erlaubt somit Rückschlüsse auf die Wasserstoffdiffusion. Mit dieser Methode konnte beispielsweise die Tendenz des Wasserstoffs zur Diffusion entlang ehemaliger Austenitkorgrenzen eines martensitischen Stahls gezeigt werden [238]. Im Falle der Silberdekoration besitzt die Methode im Lichtmoskop eine zeitliche Auflösung im Bereich von wenigen Sekunden und beide Methoden besitzen eine recht gute laterale Auflösung. Sie gelten nicht als zerstörend, jedoch scheidet sich während der Messung Silber an der Oberfläche ab, welches bei zu starker Anhäufung Langzeitversuche behindern könnte.

Eine weitere, weniger etablierte Methode ist die elastische Proton-Proton Streuung [239; 240; 241; 242; 243] mit einer Auflösung der Wasserstoffkonzentration von weniger als 1 ppm [240], einer lateralen Auflösung von 1 μm und einer Tiefenauflösung von 3 μm . Auch genutzt wurden Neutronen-Radiographie [244] und die Glimmentladungsspektroskopie [245].

Abbildung 3.3 fasst die wichtigsten Methoden zur Detektion von Wasserstoff zusammen und ordnet sie nach zeitlicher und räumlicher Auflösung. Keine zeitliche Auflösung bedeutet, dass die Methoden nicht zerstörungsfrei sind und nur Momentaufnahmen ermöglichen. Mit enthalten sind KPM und SKPFM, welche im Folgenden ausführlicher besprochen werden.

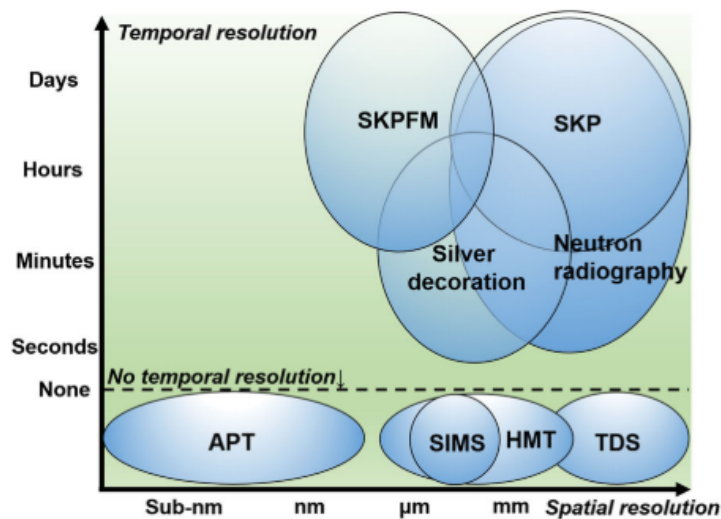


Abb. 3.3: Einordnung verschiedener Methoden zur Detektion von Wasserstoff entsprechend räumlicher und zeitlicher Auflösung. [3]

3.1.3 Lokal aufgelöste Detektion mittels SKPFM

Die Nutzung von KPM und SKPFM im Rahmen der Untersuchung von Korrosionsvorgängen ist nicht neu, sondern wird schon seit einiger Zeit genutzt [246; 247; 248; 249]. Dabei wird meist die Änderung der Austrittsarbeit des Probenmaterials durch die Korrosionsvorgänge aufgezeichnet.

Erweitert wurde die Messung des Zustands des Probenmaterials selbst auf die Untersuchung verschiedener elektrochemischer Potentiale im Proben-Messspitzen-System. Sowohl KPM [250; 251] als auch nachfolgend SKPFM [246; 252; 253] zeigten Abhängigkeiten des gemessenen V_{CPD} von den wirkenden Elektrodenpotentialen.

Rohwerder & Turcu [248] beschreiben den Zusammenhang genauer. Dafür müssen für geladene Elektroden zusätzlich zu den in Kapitel 2.1.1 eingeführten Größen noch zwei weitere Potentiale ergänzt werden: Das Oberflächenpotential χ und das Volta-Potential ψ . Abbildung 3.4 fasst die Zusammenhänge für eine ungeladene Elektrode (a) und eine geladene Elektrode (b) zusammen.

Im Falle der ungeladenen Elektrode beschreibt die Austrittsarbeit Φ den Unterschied zwischen Fermi-Energie und Energie direkt außerhalb des Metalls, welche in diesem Fall identisch ist zur Energie unendlich weit weg von der Elektrode. Die Austrittsarbeit Φ ist dabei die Summe des chemischen Potentials μ - der Arbeit die notwendig ist um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen - und dem Oberflächenpotential χ , welches die kurzreichweitigen Wechselwirkungen des Elektrons mit der Elektrode beschreibt. Ist die Elektrode geladen, so wird die notwendige Energie um eine langreichweitige Wechselwirkung des Elektrons mit der Oberflächenladung erweitert, dem Volta-Potential ψ . Die Energie des Elektrons direkt außerhalb des Metalls entspricht in diesem Fall nicht mehr der Energie eines Elektrons im Vakuum. Oberflächenpotential und Volta-Potential ergeben zusammen wiederum das Galvani-Potential φ .

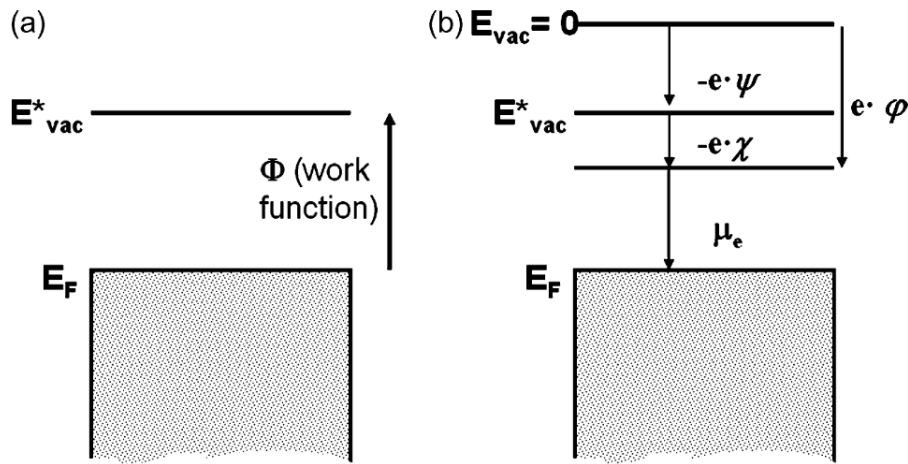


Abb. 3.4: a) Für eine ungeladene Elektrode beschreibt die Austrittsarbeit Φ den Unterschied zwischen der Fermi-Energie und der Energie eines Elektrons direkt außerhalb der Elektrode, welche in diesem Fall identisch ist zur Energie des Elektrons im Vakuum. b) Die Gesamtenergie, die notwendig ist, um ein Elektron aus der Elektrode zu entfernen, ist die Summe des chemischen Potentials μ , des Oberflächenpotentials χ und des Volta-Potentials ψ . [248]

Im Fall der Kontaktelektrizität verursacht die Ladungsträgerverschiebung eine Ladung der Elektroden und die daraus entstehende Kontaktpotentialdifferenz V_{CPD} entspricht eben genau dem Volta-Potential. Inwiefern mittels KPM und SKPFM nun wirklich Elektrodenpotentiale gemessen werden konnten [246; 252; 253] oder nur eine starke Korrelation der gemessenen Volta-Potentiale und der Elektrodenpotentiale beobachtet wird, ist noch unklar und Bedarf weiterer Untersuchungen [248].

Sowohl KPM als auch SKPFM unterscheiden sich in einigen Punkten. Größter Unterschied liegt hierbei in der lateralen Auflösung. Bei KPM werden Messspitzen mit einem Durchmesser im dreistelligen Mikrometerbereich genutzt, womit auch die Auflösung in einer ähnlichen Größenordnung liegt. Die Auflösung bei SKPFM wurde in Kapitel 2.4.2 schon erläutert und liegt deutlich unterhalb der Auflösung von KPM. Im Gegenzug ist die Stabilität der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz bei KPM deutlich höher, weshalb überall dort wo das Messsignal wichtiger ist als die laterale Auflösung, zum Beispiel bei der Kalibrierung oder der Untersuchung von Umgebungseinflüssen, KPM bevorzugt wird. Weiterhin ist in KPM Messgeräten oft eine Referenzelektrode inkludiert, welche die Kalibrierung der Messspitze erleichtert und somit die gemessenen Volta-Potentiale leichter absoluten Elektrodenpotentialen zugeordnet werden können [3].

Die Messung von Elektrodenpotentialen ermöglicht nun in einem nächsten Schritt die Korrelation dieser mit ihrer Abhängigkeit von den Aktivitäten, und damit Konzentrationen vorherrschender Spezies. Unter Kenntnis der ablaufenden Reaktionen und der vorhandenen Spezies kann man über die Elektrodenpotentiale Aussagen über die Konzentrationsänderungen der Spezies in dem Probe-Messspitze-System treffen. Eine Anwendung dieser Messung elektrochemischer Zusammenhänge mittels KPM wird von Evers & Rohwerder [254] als Möglichkeit der Wasserstoffdetektion beschrieben. Die

Messmethode wird als Elektrode-im-Trockenen bezeichnet und basiert darauf, dass eine metallische Probe zusammen mit einem durch die Luftfeuchtigkeit induzierten mikroskopischen Wasserfilm auf der Probenoberfläche und dem in der Probe absorbierten Wasserstoff eine Metall-Wasserstoff-Elektrode darstellt. Die ablaufende Reaktion dieser Elektrode ist das Gleichgewicht aus adsorbiertem Wasserstoff an der Probenoberfläche und Wasserstoff gelöst in dem mikroskopischen Wasserfilm:



Das Volta-Potential dieser Metall-Wasserstoff-Elektrode kann schließlich mit KPM oder SKPFM gemessen werden. Über die Nernst-Gleichung lässt sich der zuvor erwähnte Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und Elektrodenpotential herstellen. Unter der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen absorbiertem und adsorbiertem Wasserstoff $\text{H}_{\text{abs}} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ads}}$ lässt sich die Gleichung anpassen:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_{\text{el}}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ads}}}} \right) = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_{\text{el}}^+}}{a_{\text{H}_{\text{abs}}}} \right) \quad (3.2)$$

Trotz der Uneinigkeit darüber, ob tatsächlich Elektrodenpotentiale gemessen werden können, zeigt sich in Permeationsversuchen eine lineare Abhängigkeit zwischen Elektrodenpotential und der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz mittels KPM, wie in Abbildung 3.5 a) gezeigt. Weiterhin sollte sich nach der Nernst-Gleichung eine logarithmische Abhängigkeit der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz von der Aktivität des Wasserstoffs, und damit näherungsweise seiner Konzentration, ergeben. Abbildung 3.5 b) zeigt diese Abhängigkeit, gemessen an Palladium mit zwei verschiedenen Korngrößen. Oberhalb einer Konzentration von ungefähr 10.000 ppm zeigt die Kurve eine Sättigung und es ergibt sich keine weitere Abhängigkeit der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz von der Konzentration. Diese Sättigung ist auf die Bildung des Hydrids in dem Zwei-Phasen-Gebiet Pd–H zurückzuführen [127], und würde nach völliger Umwandlung in das Hydrid wieder eine lineare Abhängigkeit zeigen.

Die Probenoberfläche wird in vielen Fällen mit Palladium beschichtet. Damit soll zum einen die Bildung und Messung von Oxidschichten verhindert werden, welche aufgrund ihrer instabilen Austrittsarbeiten die Interpretation der Messungen erschweren. Des weiteren ist die Palladium-Wasserstoff-Elektrode ausführlich in der Literatur untersucht, was die Interpretation der Messergebnisse, vor allem im Bezug auf eine Quantifizierung, erleichtert. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium ist ebenfalls relativ hoch, wodurch sich die Bildung des Hydrids zu höheren Konzentrationen verschiebt und somit die obere Auflösungsgrenze der KPM und SKPFM-Messungen erhöht. Zuletzt macht eine nanokristalline Palladiumbeschichtung die Messmethode unabhängig vom Substratmaterial und reduziert die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Kristallorientierung (da die Messspitzen über mehrere nanokristalline Körner mitteln), wodurch die Mess-

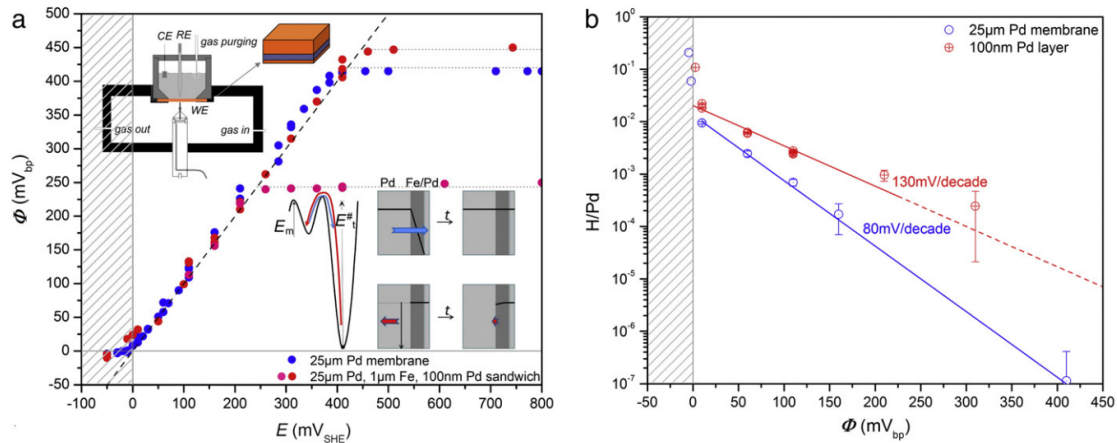


Abb. 3.5: a) Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz, gemessen mit KPM, von dem angelegten Elektrodenpotential in einem Permeationsversuch. b) Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz, gemessen mittels KPM, von der Wasserstoffkonzentration für eine reine Palladium Membran und eine Palladiumbeschichtung auf einer Eisenmembran. [254]

methode und auch eine mögliche Quantifizierung für eine Reihe verschiedenen Metalle und Mikrostrukturen angewandt werden kann.

Unter Annahme eines konstanten Wasserstoffflusses J , sollte sich auch die Konzentration des absorbierten Wasserstoffes in der Palladiumbeschichtung linear mit der Zeit erhöhen. Das gemessene Potential sollte in diesem Fall dann logarithmisch von der Zeit abhängen. Dieser Zusammenhang konnte sowohl für einen Permeationsversuch an einer beschichteten Eisenprobe, als auch an einem Ausgasversuch an einer zuvor beladenen Eisenprobe mit anschließender Beschichtung, gezeigt werden [254]. Die Kurvenverläufe sind in Abbildung 3.6 gezeigt. Für die Permeationsprobe ergibt sich eine Inkubationszeit zu Beginn mit geringer Änderung des Potentials, welche dann in die logarithmische Abhängigkeit läuft, sobald ein konstanter Wasserstofffluss eingestellt ist. Bei dem Ausgasversuch zeigte sich zu Beginn ebenfalls eine Abweichung, bedingt durch die notwendige Zeit um alle Wasserstofffallen in der frischen Palladiumbeschichtung zu füllen. Ein Zurücksetzen des Wasserfilms an Luft und erneuter Versuchsbeginn führt nun direkt zu der logarithmischen Abhängigkeit.

Diese und weitere Arbeiten [255; 254; 256] führten dazu, dass die Messmethode sich immer weiter etabliert hat, und vor allem die SKPFM-Variante zunehmend zur Detektion lokaler Wasserstoffverteilungen genutzt wird. Beispielsweise wurden Duplex Stähle [257; 258] und Austenite [81], Phasengrenzen in Stählen [259; 260; 261; 262; 263] und Korngrenzen in Nickel untersucht [264; 265]. Die Vorgehensweise variiert dabei jedoch stark, da manche Arbeitsgruppen ihre Proben mit Palladium beschichten und andere die Metalloberfläche direkt messen. Weiterhin achten manche Arbeitsgruppen auf eine Inertgasatmosphäre, während andere Arbeitsgruppen an Laborluft messen. Es werden sowohl Permeations- als auch Ausgasexperimente durchgeführt.

Die Atmosphäre könnte eine entscheidende Rolle für die Messmethode spielen. Schon die frühen Arbeiten berücksichtigten diese und haben in einem Inertgas (Stickstoff oder

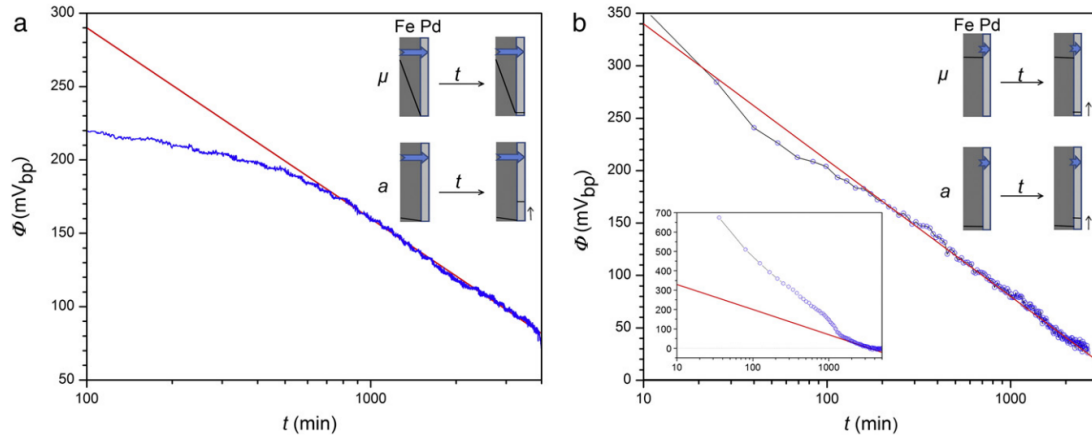


Abb. 3.6: a) Potential in Abhängigkeit der Zeit für einen Permeationsversuch. b) Potential in Abhängigkeit der Zeit für einen Ausgasversuch. [254]

Argon) gemessen [255; 254; 256]. Eine systematische Untersuchung des Einflusses von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoffgehalt der Atmosphäre führten Burgstaller et al. [266] und Schimo et al. [267] mittels KPM Messungen durch. Zur Bestimmung des Einflusses haben Sie für verschiedene Atmosphären die Steigung des gemessenen V_{CPD} gegen den Logarithmus der Wasserstoffkonzentration gemessen, wie in Abbildung 3.7 zusammengefasst ist. Die Wasserstoffkonzentration ergab sich dabei aus einer Integration des angelegten Stroms während der Beladung, geht damit von einer verlustfreien, vollständigen Absorption des erzeugten Wasserstoffs aus und gilt daher, wie von den Autoren auch diskutiert, nur als Schätzung des tatsächlichen Wasserstoffgehalts.

Sie konnten einen deutlichen Einfluss feststellen, wobei der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf ihre makroskopischen KPM Versuche größer war als der Einfluss der Luftfeuchtigkeit. Auch auffällig ist, dass die ermittelte Steigungen von den ermittelten Werten aus Evers & Rohwerder [254] abweichen.

Die Messmethode ist zum aktuellen Standpunkt noch rein qualitativ, jedoch existieren Versuche die Methode zu quantifizieren. Mit Kalibrationskurven in Form der Abhängigkeit des Potentials von der Wasserstoffkonzentration, wie sie in Abbildung 3.5 bereits gezeigt wurde, könnte eine direkte Umrechnung erfolgen. Jedoch gibt es aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit keinen echten Nullpunkt der Kalibration, und das gemessene Potential hängt stark von der Struktur der Beschichtung oder der Atmosphäre ab. Es existieren auch Versuche, eine Kalibrationskurve an Nickel ohne Palladiumbeschichtung aufzunehmen [268]. Jedoch sind solche Kurven aufgrund der zuvor genannten Schwankungen des Potentials nur unter höchster Vorsicht zu verwenden, wenn die Versuchsbedingungen und Materialien exakt identisch sind. Für SKPFM-Versuche machen die starke Instabilität der gemessenen Potentiale, sowie potentielle Schwankungen des Spitzenpotentials (in Ermangelung einer Referenzelektrode wie sie bei KPM oft verwendet wird) eine quantitative Messung der Wasserstoffkonzentration nach aktuellem Stand hochgradig unzuverlässig.

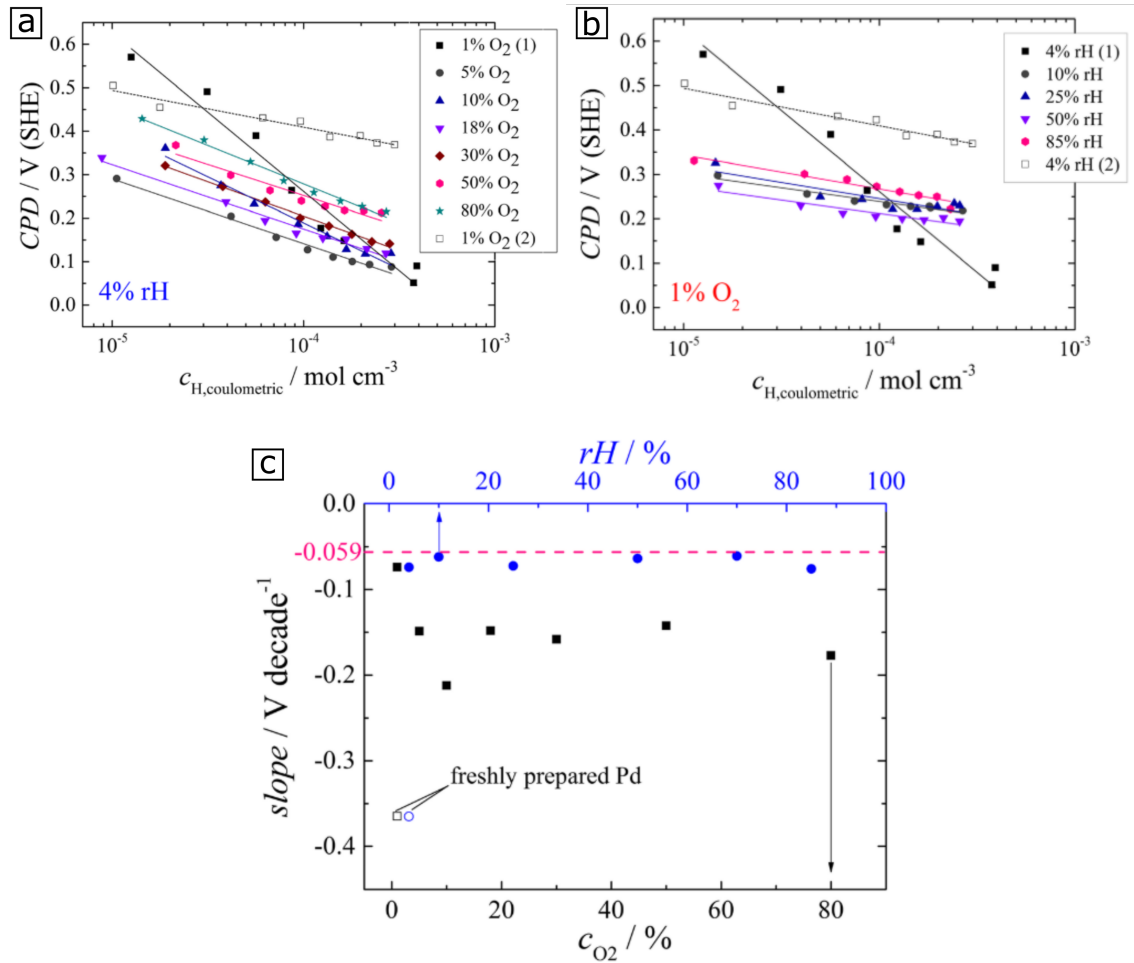


Abb. 3.7: Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Atmosphäre, gemessen mittels KPM. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von dem Logarithmus der Wasserstoffkonzentration für verschiedene a) Sauerstoffkonzentrationen [267] b) Werte für die relative Luftfeuchtigkeit [266]. c) Zusammenfassung der ermittelten Steigung aus a) und b) [267].

Einige Arbeitsgruppen haben auch KPM und SKPFM mit anderen Methoden zur Detektion verglichen, wie SIMS [269], Silberdekoration alleine [270] und zusammen mit TDS [271].

3.2 Untersuchung der Wasserstoffversprödung

Erste Beobachtungen des versprödenden Effektes von Wasserstoff machte Johnson [1] bereits 1875. Er untersuchte das mechanische Verhalten von Eisen und Stahl, nachdem er die Proben für längere Zeit in verschiedene Säuren getaucht hat. Mit der Zeit wurden immer weitere Wechselwirkungen des Wasserstoffs mit metallischen Materialien beobachtet, sodass sich die Wasserstoffversprödung nicht auf eine einzelne Wechselwirkung festlegen lässt. Auch ist der Begriff der Versprödung eher historisch bedingt, da es durchaus auch einige Wechselwirkungen gibt, welche sogar in einer erhöhten Duktilität resultieren. Was all diese Mechanismen jedoch gemeinsam haben, ist, dass sie fast im-

mer in einer Degradation der mechanischen Eigenschaften resultieren. Die für diese Arbeit wichtigsten Wechselwirkungen wurden in Kapitel 2.3 im Rahmen der Wasserstoff-Gitterdefekt-Wechselwirkung schon besprochen, dennoch sollen hier noch einmal die bekannten Mechanismen kurz zusammen gefasst werden:

- Bläschen oder Hohlräume mit hohem Wasserstoffdruck [272; 273]
- Reduzierung der Oberflächenenergie durch Adsorption [274]
- Verstärkte Versetzungsemission von Oberflächen [275]
- Reduktion der Kohäsionsstärke, HEDE-Mechanismus [116; 117]
- Verstärkte Lokalisierung der Plastizität und vereinfachte Versetzungsaktivität, HELP-Mechanismus [50; 51; 276]
- Leerstellenerzeugung durch Wasserstoff und Deformation [277]
- Duktil-spröd-Übergang [278; 279]
- Hydridbildung [280; 281]
- Wasserstoffinduzierte Phasenumwandlungen [282; 283]
- Wasserstoff als *defectant* [284]

Abbildung 3.8 zeigt eine Zusammenfassung der Wasserstoff-Gitterdefekt Wechselwirkungen (a) und der Wechselwirkungen mit der Mikrostruktur in einem größeren Maßstab (b). Das mechanische Verhalten eines bestimmten Werkstoffs lässt sich selten auf einen einzelnen dieser Mechanismen zurückführen, sondern besteht oft aus einer Mischung verschiedener Mechanismen in unterschiedlich starker Ausprägung [78].

Untersucht wurde die Wasserstoffversprödung mit einer Vielzahl von, meist mechanischen, Experimenten. Im Folgenden sollen Beispiele dieser Untersuchungen gezeigt werden, mit einem Fokus auf für diese Arbeit relevante Untersuchungen. Unterschieden wird zwischen makroskopischen Versuchen und mikromechanischen Prüfmethoden.

3.2.1 Makroskopische Methoden

Die verbreitetste Methode zur Untersuchung der Wasserstoffversprödung ist der quasi-statische Zugversuch [285; 286; 287; 288]. Die Proben werden meist elektrochemisch oder über Druckwasserstoff beladen und anschließend geprüft, es existieren aber auch Arbeiten zu einer Beladung mittels Wasserstoffplasma und den Vergleich zu elektrochemischer Beladung [289]. Weiterhin gibt es auch Arbeiten zu einem Versuchsaufbau zur *in situ* Beladung von Zugproben mit einem Deuteriumplasma und Beobachtung

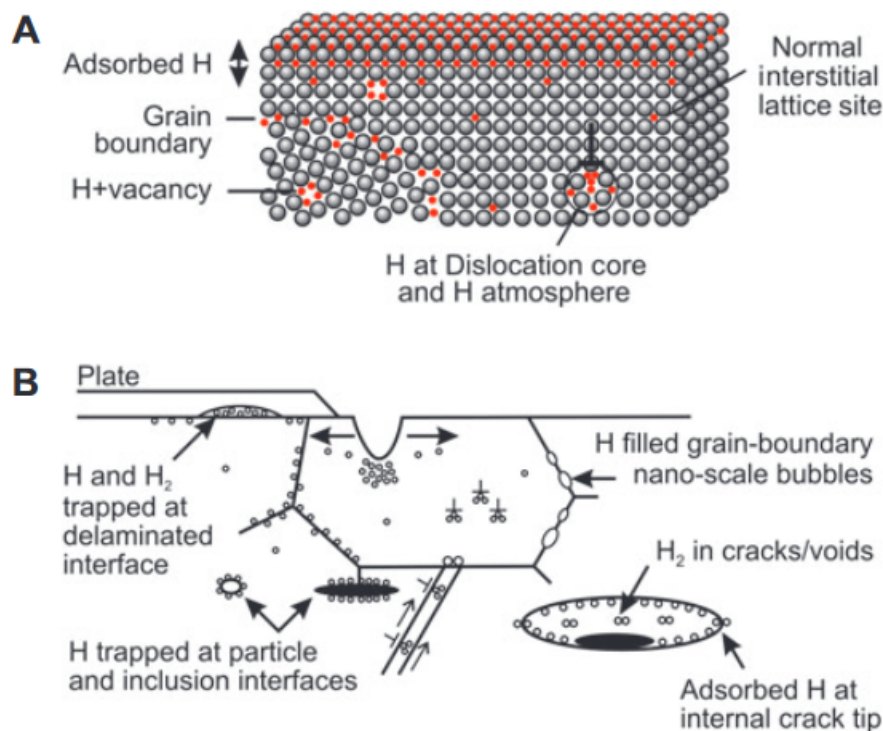


Abb. 3.8: Zusammenfassung der Wechselwirkung von Wasserstoff mit a) Gitterdefekten und b) größeren mikrostrukturellen Merkmalen. [275]

des Bruchverhaltens in einem REM [290; 291; 292]. Neben den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wird sich oft der Fraktographie bedient, um den Einfluss des Wasserstoffs auf das Materialversagen zu untersuchen [293; 294; 286; 288; 295]. Für Nickel zeigt sich mit steigendem Wasserstoffgehalt beispielsweise eine starke Tendenz zum interkristallinen Bruch [104; 296; 293; 120; 223; 297], wie in Abbildung 3.9 an Bruchflächen und Messungen zum Anteil des interkristallinen Bruchs abhängig vom Wasserstoffgehalt gezeigt ist.

Mittels *slow strain rate* Versuchen kann der Einfluss des Wasserstoffs, insbesondere für kfz mit der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit, untersucht werden [299; 300; 301; 302; 303]. Bei diesen Versuchen wird die Dehnrates stark genug verringert, sodass der Wasserstoff genügend Zeit hat, um den sich bewegenden Versetzungen hinterher zu diffundieren. Durch Variationen der Dehnrates konnte so gezeigt werden, dass der Effekt des Wasserstoffs mit abnehmender Dehnrates immer weiter zunimmt [304].

Neben quasi-statischen Versuchen wird sich auch mit dem zyklischen Verhalten beschäftigt. Es werden auch zyklische Spannungs-Dehnungs-Diagramme untersucht [305], der Fokus liegt jedoch meist auf der Untersuchung von Ermüdungsrisen [306]. Besonders Pipeline Stähle sind hier von technischem Interesse [307; 308; 309; 310; 311]. Wan et al. [295] haben einen Versuchsaufbau konzipiert, in welchem die Proben *in situ* während der Ermüdung weiter beladen werden können. Einige ihrer Rissfortschrittskurven sind in Abbildung 3.10 dargestellt und zeigen deutlich den Effekt des Wasserstoffs durch

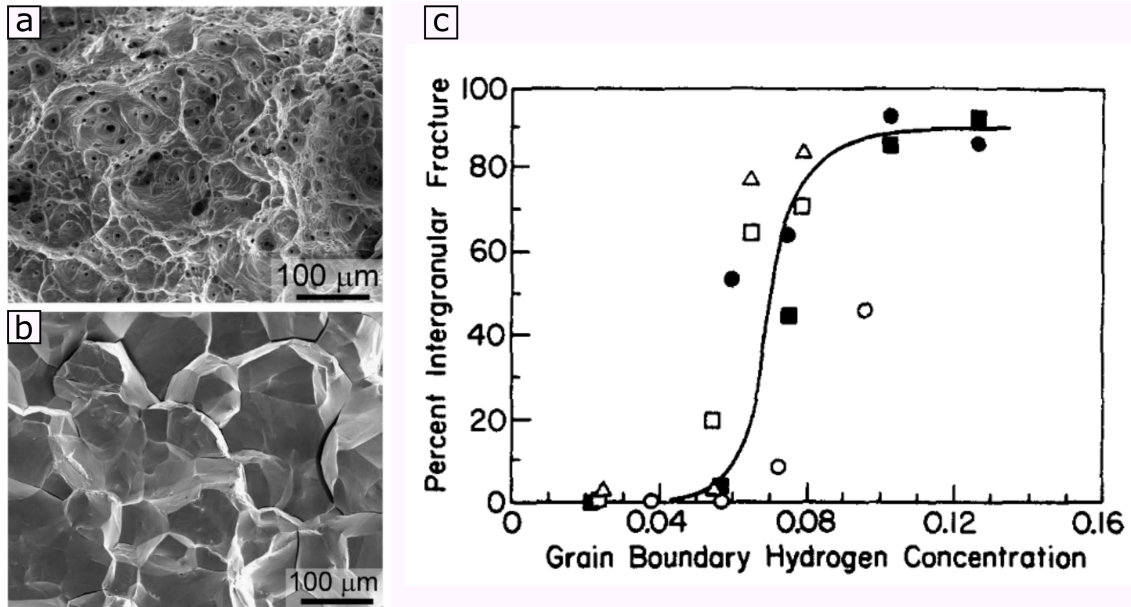


Abb. 3.9: Bruchfläche einer unbeladenen (a) und einer beladenen (b) Nickel Probe. Der Wechsel zu interkristallinem Bruch ist deutlich zu erkennen [298]. c) Anteil interkristallinen Bruchs mit dem Wasserstoffgehalt in Nickel für verschiedene Beladungsparameter und Dehnraten. [297]

eine erhöhte Rissfortschrittsrate. Hier ist eine starke Abhängigkeit der Prüffrequenz zu beobachten. Bei einer Frequenz von 10 Hz liegt die Rissfortschrittsrate im Bereich der unbeladenen Probe, während sie mit sinkender Prüffrequenz immer weiter ansteigt und schließlich bei 0,1 Hz drei Größenordnungen höher liegt.

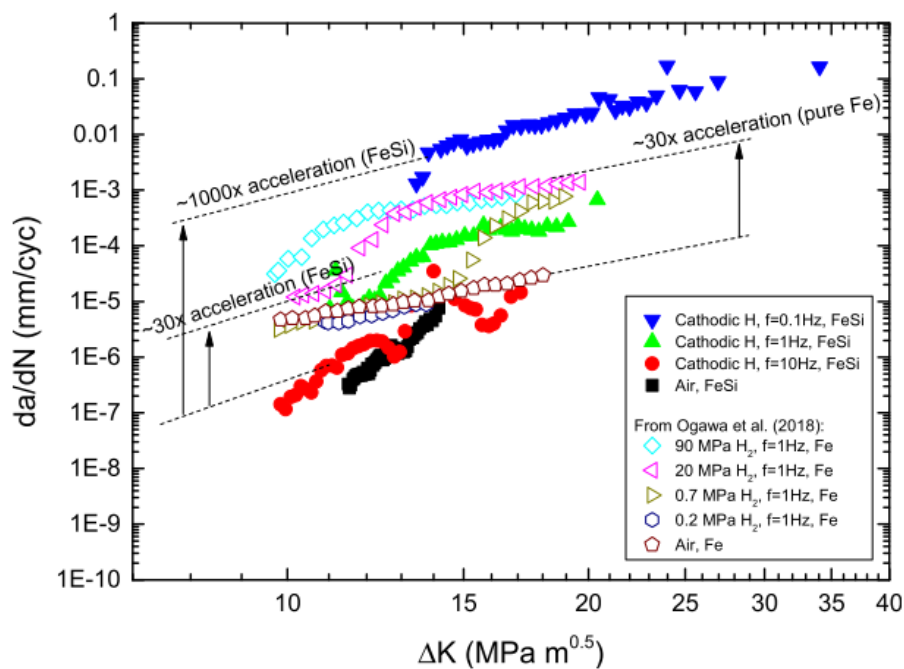


Abb. 3.10: Rissfortschrittskurven für eine unbeladene und drei beladene Proben, wobei die Prüffrequenz der beladenen Proben variiert wird. [295]

3.2.2 Mikromechanische Methoden

Die Nanoindentation hat sich als Methode zur lokalen Untersuchung der Wasserstoffversprödung etabliert. Die Beladung mit Wasserstoff erfolgt in den meisten Fällen elektrochemisch. Unterschieden wird zwischen Versuchsaufbauten mit einer Beladung von oben, sodass auch im Elektrolyten indentiert wird [84; 4; 312], und eines Permeationsaufbaus mit einer Beladung der Rückseite [313; 312]. Duarte et al. [312] haben beide Methoden miteinander verglichen und die Vor- und Nachteile wie folgt zusammengefasst:

- Vorderseite: Von Vorteil sind die schnelle Beladung der Oberflächenschicht und Reduktion von Konzentrationsgradienten in dem indentierten Volumen, sowie eine deutlichere Ausprägung des Effektes des Wasserstoffs durch lokal höhere Konzentrationen. Von Nachteil ist vor allem die Wechselwirkung des Elektrolyten mit der Oberfläche, wodurch die Auswahlmöglichkeit an Elektrolyten begrenzt ist und eine nachträgliche Evaluierung der Eindrücke erschwert wird. Ein möglicher Elektrolyt mit geringer Oberflächenschädigung ist ein auf Glycerin basierender Borax Elektrolyt [314].
- Rückseite: Von Vorteil ist, dass die Probenoberfläche unbeeinflusst bleibt und somit beispielsweise auch eine zeitliche Entwicklung der Wechselwirkung gemessen werden kann, sowie eine erhöhte Reproduzierbarkeit. Von Nachteil ist die teils lange Beladungsdauer (insbesondere für kfz Metalle), sowie das Ausbilden eines Konzentrationsgradienten über die Membran und damit einhergehend niedrigere Konzentration auf der Vorderseite.

Die am einfachsten zu ermittelnden Kennwerte zur Untersuchung der Wasserstoffwechselwirkung sind die Härte [315; 316; 317; 4] und der elastische Modul [316; 4]. Die Härte zeigt oft einen ähnlichen ansteigenden Trend, allerdings wurden auch fallende Trends [312] oder auch ein Übergang von steigend zu fallend in Abhängigkeit einer von außen angelegten Spannung beobachtet [315]. Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft die Änderung von Härte und reduziertem Modul vor und nach einer Frontseitenbeladung. Die Wechselwirkung des Wasserstoffs zeigt sich auch anhand von *pop-ins*, und damit der Nukleation von Versetzungen. Durch die Beladung mit Wasserstoff verschieben sich die Verteilungen der Kraft [84; 85; 86; 313] und Tiefe [313] des *pop-ins* zu geringeren Werten. Abbildung 3.12 zeigt eine kumulative Verteilung der *pop-in* Kraft vor und nach einer Frontseiten- und einer Rückseitenbeladung. Die erhöhte Reproduzierbarkeit der *pop-ins* durch eine Rückseitenbeladung ist anhand der Anzahl an Datenpunkten der beladenen Proben zu erkennen.

Auch mittels Nanoindentierung kann die Dehnratenabhängigkeit der Wasserstoffwechselwirkung untersucht werden. Neben Versuchen mit konstanter Dehnrate [318] wurden auch die in Kapitel 2.5.3 beschriebenen Dehnratenwechselversuche, die SRJTs, genutzt

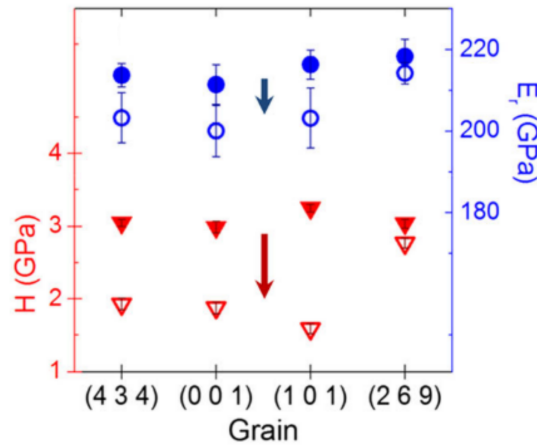


Abb. 3.11: Härte und reduzierter Modul einer Fe-15Cr Legierung für vier verschiedene Kristallorientierungen. Sowohl Härte als auch reduzierter Modul verringern sich durch die Beladung mit Wasserstoff von der Vorderseite. [312]

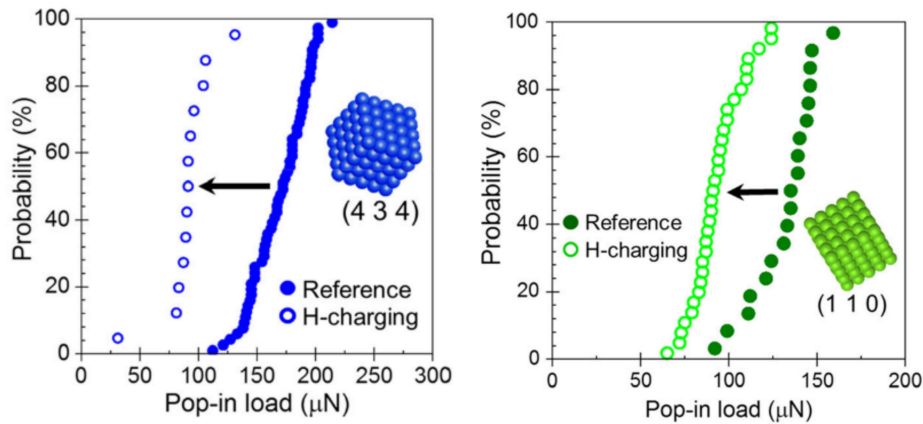


Abb. 3.12: Kumulative Verteilung der *pop-in* Kraft mit und ohne Wasserstoff. links: Vorderseitenbeladung rechts: Rückseitenbeladung [312]

[319; 5]. Abbildung 3.13 zeigt für eine Nickelbasis-Superlegierung die mittels SRJT gemessenen Werte der Dehnratenabhängigkeit m und des daraus abgeleiteten Aktivierungsvolumens.

Eine weitere Methode zur Untersuchung lokalen mechanischen Verhaltens sind Mikroproben. Diese mittels FIB präparierten Proben, meist in Form von Mikrosäulen (engl. *pillar*) und einseitig eingespanntem Biegebalken (engl. *cantilever*), können mit Wasserstoff beladen und anschließend geprüft werden. Die Beladung kann auf vielen Wegen erfolgen, beispielsweise mittels elektrochemischer Beladung [320; 321; 322; 323], Wasserstoff- oder Deuteriumplasma [324], oder auch Wasserdampf [123; 325; 326; 327]. Mikrosäulen eignen sich dazu, die Versetzungsaktivität, beispielsweise durch sogenannte Verschiebungssprünge (engl. *displacement jumps* oder auch *strain bursts*) zu beobachten und aktive Gleitsysteme zu untersuchen [314; 324; 323]. Meist werden einkristalline Mikrosäulen verwendet, aber auch bikristalline Mikrosäulen wurden untersucht, um die Vorgänge an Korngrenzen besser zu verstehen [323].

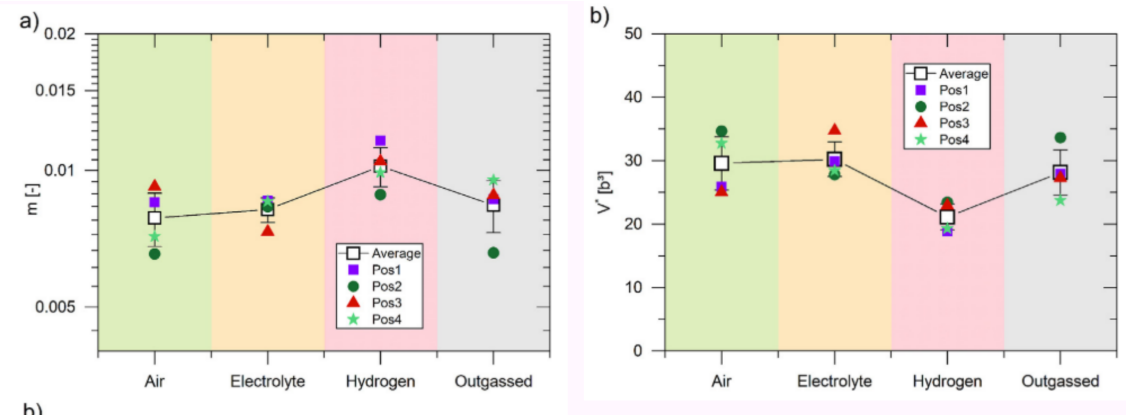


Abb. 3.13: Dehnratenabhängigkeit (a) und Aktivierungsvolumen (b) für vier verschiedene Kristallorientierungen einer Nickelbasis-Superlegierung. Unterschieden wird zwischen der Messung an Luft, im Elektrolyt aber ohne Beladung, während der Beladung und nach dem Ausgasen des Wasserstoffs. [5]

Häufiger genutzt als die Mikrosäulen sind die Mikrobiegebalken. Es existiert eine Reihe an Experimenten zum Verhalten von einkristallinen Balken unter Wasserstoffeinfluss, wobei Material und Beladungsart variieren [320; 325; 326; 314; 327; 321; 322]. Die Untersuchungen belaufen sich hauptsächlich auf den Einfluss des Wasserstoffs auf die Versetzungsaktivität [325; 321; 322], in einigen Arbeiten reicht die Wasserstoffkonzentration jedoch aus, um Risswachstum zu initiieren [320; 326; 314; 327].

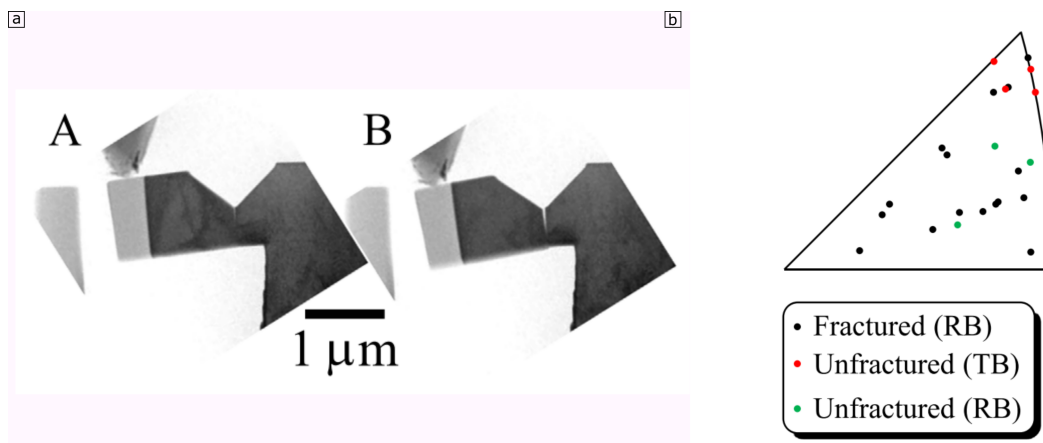


Abb. 3.14: a) Beispiel eines Biegebalkens und der Dekohäsion der Korngrenze zu Beginn des Lastabfalls (A) und zu einem späteren Zeitpunkt mit höherer Rissöffnung (B). b) Tendenz verschiedener Korngrenzen zur Dekohäsion abhängig von der Kristallographie. [123]

Einige wenige Arbeiten richten sich auch an bikristalline Mikrobiegebalken, wobei die Korngrenze an der Stelle der höchsten Spannung platziert wird. Dadurch soll der Einfluss des Wasserstoffs speziell auf die Dekohäsion der Korngrenze untersucht werden. Eine Arbeit dazu stammt von Takahashi et al. [123], welche die Mikrobiegebalken aus einer Nickelaluminid-Legierung mittels Wasserdampf in einem TEM beladen haben. Der Elektronenstrahl bricht die Wassermoleküle auf und ionisiert das Gas, wodurch eine erhöhte Fugazität, und damit auch erhöhte Wasserstoffaufnahme, erreicht wird.

Ein Beispiel des Bruchverhaltens einer Korngrenze, sowie die Tendenz zur Dekohäsion verschiedener Korngrenzen, sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

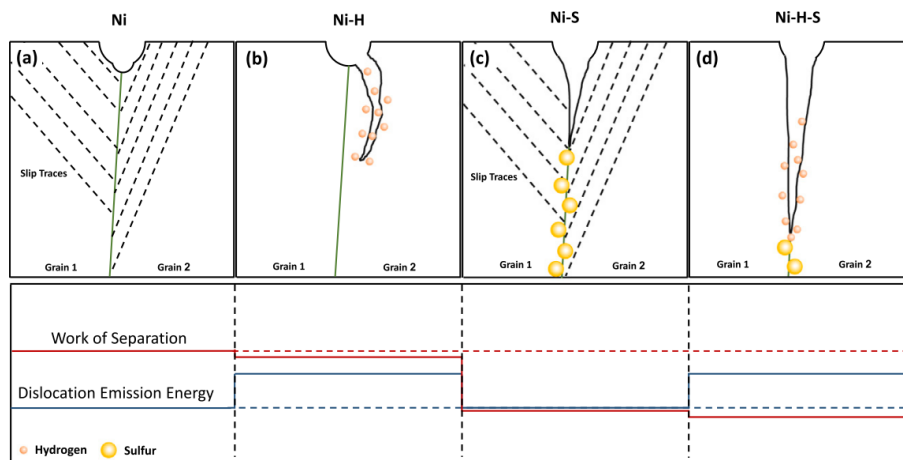


Abb. 3.15: a) Reine Nickelskorngrenze, die Dekohäsionsarbeit ist höher als die Emissionsenergie von Versetzungen und es setzt Plastizität ein b) Reine Wasserstoff-Segregation, die Dekohäsionsarbeit sinkt nur minimal aber die Emissionsenergie von Versetzungen wird durch den Wasserstoff erhöht und der Riss wächst duktil und nicht zwangsläufig entlang der Korngrenze c) Reine Schwefel-Segregation, die Emissionsenergie der Versetzungen ist von dem Schwefel unbeeinflusst und die Dekohäsionsarbeit reduziert sich, wodurch eine Mischung aus hoher Plastizität und sprödem Risswachstum entlang der Korngrenze entsteht d) Wasserstoff-Schwefel Co-Segregation, die Dekohäsionsarbeit wird enorm gesenkt und die Emissionsenergie der Versetzungen erhöht, wodurch es zu keiner weitläufigen Plastizität, sondern nur einem spröden Risswachstum entlang der Korngrenze kommt. [328]

Hajilou et al. [328] haben ebenfalls das Dekohäsionsverhalten von Korngrenzen in Nickel untersucht, jedoch erweitert um die Komponente der Co-Segregation mit Schwefel. Ihre Experimente brachten sie zu dem Schluss, dass bei reiner Wasserstoffbeladung zwar eine Rissbildung möglich ist, diese jedoch nicht zwangsläufig entlang der Korngrenze verläuft und charakteristisch einem duktilen Risswachstum näher steht als einem spröden Risswachstum. Durch die Co-Segregation von Schwefel an der Korngrenze ändert sich dies und die Risse wachsen spröde entlang der Korngrenze. Der Mechanismus ist in Abbildung 3.15 zusammengefasst.

4 Methodik

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Materialauswahl

Die vielseitigen Wechselwirkungen des Wasserstoffs mit der Mikrostruktur eines metallischen Materials bedeuten auch, dass bei der Untersuchung dieser Mechanismen mehrere Wechselwirkungen simultan auftreten können. Eine Trennung der Auswirkung der einzelnen Mechanismen auf die genutzten Messgrößen ist kein leichtes Unterfangen. Die meisten in der Wissenschaft und Industrie genutzten Materialien besitzen jedoch gerade diese komplizierten Mikrostrukturen, da diese der Grund für die oft bewusst eingestellten Eigenschaften des Materials sind. Es muss daher oft ein Kompromiss zwischen der Aussagekraft gemessener Daten und der Relevanz des untersuchten Materials getroffen werden.

Eine mögliche Vorgehensweise liegt in der Untersuchung von Modellmaterialien, deren Mikrostruktur auf ein Mindestmaß reduziert ist. Dadurch wird das Wechselspiel mehrerer Wechselwirkungen miteinander unterbunden, und im Idealfall können so einzelne Wechselwirkungen gesondert betrachtet werden. Funktionieren die Messmethoden in diesen Materialien und sind einzelne Wechselwirkungen bekannt, so können die Untersuchungen Stück für Stück auf kompliziertere Materialien ausgeweitet werden.

In der vorliegenden Arbeit wird aus diesem Grund ein reines, einphasiges Metall untersucht, um den Einfluss von mehreren Phasen, Ausscheidungen, Dispersoiden oder metastabilen Zuständen vernachlässigen zu können. Beispielsweise kann so die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Korngrenzen ohne störende Einflüsse durch andere mikrostrukturelle Merkmale untersucht werden.

Daneben gibt es noch weitere Anforderungen an das Material, um die Untersuchung der Wechselwirkungen möglichst einfach durchführen zu können:

1. **Wasserstoffgehalt:** Die Menge an Wasserstoff, welche sich im Kristallgitter lösen lässt, ohne dass eine Phasenumwandlung (Hydridbildung) einsetzt. Je höher die Menge an gelöstem Wasserstoff, desto stärker die Wechselwirkung und um so besser das Signal-Rausch-Verhältnis.
2. **Diffusionskinetik:** Eine hohe Diffusionskinetik ermöglicht ein schnelles Beladen von Proben mit Wasserstoff, bedeutet allerdings auch ein ebenso schnelles Ausga-

sen des Wasserstoffes aus der Probe. Eine geringe Diffusionskinetik verlangsamt die Zeitskala von Diffusionsprozessen und Wechselwirkungen, wodurch sich die effektive zeitliche Auflösung von Messmethoden bei einer gegebenen Versuchsdauer erhöht.

Ein weiterer Vorteil ist die Verwendung eines reinen Metalls, welches bei technisch relevanten Legierungen oft als Basis genutzt wird, sodass eine Erweiterung der Untersuchungsmethode auf diese Legierungen und auch eine Übertragung der beobachteten Wechselwirkungen auf komplexere Legierungen einfacher möglich ist.

Unter Betrachtung all dieser Aspekte fällt die Entscheidung in dieser Arbeit auf Nickel. Die kfz Struktur äußert sich in einer langsamen Diffusionskinetik in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ für einkristallines Nickel [329]. Nickel als Element der Ni-Pd-Pt-Reihe weist eine vergleichsweise hohe Löslichkeit von Wasserstoff auf [330], wenn auch weniger als Platin [331] oder Palladium [332]. Aufgrund des hohen Bedarfs an Vollmaterial für die Herstellung der Proben in Kombination mit einem deutlich niedrigeren Preis wird auf Nickel zurück gegriffen, vereinzelt werden aber auch Proben aus Palladium untersucht, um von der hohen Lösungsgrenze und der etwas schnelleren Diffusion zu profitieren (schneller als in Nickel, aber langsamer als in den meisten krz Materialien). Als Rohmaterial für die grobkörnige Mikrostruktur wird Nickel aus mehreren vorhandenen Quellen genutzt. Bei reinem Nickel liegen die Unterschiede dabei häufig nicht in der Zusammensetzung, wie es etwa bei Legierungen der Fall sein könnte, sondern viel mehr in der Reinheit. Diese spielt während der Wärmebehandlung eine große Rolle, da die gelösten Fremdatome an die Korngrenzen diffundieren und dort segregieren können. Diese kann wiederum aufgrund von *pinning*-Effekten das Wachstum der Kristallite hemmen.

4.1.2 Geometrie

Die Geometrie der untersuchten Proben lässt sich grob in zwei Kategorien einteilen: Proben mit einer dünnen Membran für Permeationsversuche und Proben mit beliebiger Geometrie. Letzteres fasst alle Proben zusammen, welche eine beliebige Geometrie aufweisen können, insofern die zu untersuchenden Merkmale enthalten sind. Diese Proben finden vor allem Anwendung bei den Versuchen zur Mikromechanik sowie den SKPFM-Versuchen mit *ex situ* Beladung.

Membranproben Diese Proben besitzen eine vorgegebene Geometrie, welche zum einen Form und Dicke der Membran vorgibt, als auch zur Installation der Proben auf den Elektrolytzellen zur elektrochemischen Beladung benötigt wird. Die Membran erfüllt zwei Anforderungen: Durch eine elektrochemische Beladung der Rückseite der Membran mit Wasserstoff kann zum einen die Permeation untersucht werden, wie beispielsweise die Diffusion von Wasserstoff entlang von Korngrenzen, zum anderen bleibt

die zu untersuchende Probenoberfläche unbeeinflusst vom Elektrolyten und ermöglicht Messungen im Trockenen (und nicht innerhalb eines Elektrolyten).

Diese Proben bestehen aus einem quadratischen Querschnitt mit einer Kantenlänge von 18 mm und einer Dicke von anfänglich 3 mm. Diese Probenform wird mittels Funkenerosion aus dem Rohmaterial heraus geschnitten. In eine der Flächen dieser Proben wird mittig eine Lochtasche mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Tiefe von 2,5 mm gefräst. Die dadurch entstehende Membran besitzt eine Dicke von 0,5 mm und einen Durchmesser von 12 mm. Die Probengeometrie ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

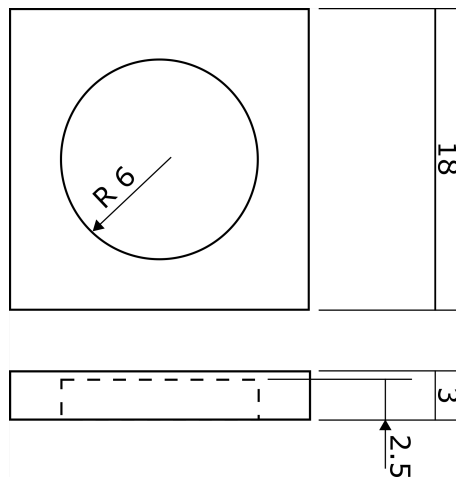


Abb. 4.1: Probengeometrie der Membranproben. Alle Angaben in mm.

In diesem Zustand werden die Proben zunächst einer Wärmebehandlung unterzogen, um die Mikrostruktur einzustellen, und anschließend wird die Membran durch mechanisches Schleifen auf die gewünschte Zieldicke reduziert, welche je nach geplanter Messmethode variiert. Der finale Präparationsschritt liegt dann in der Endpolitur der Oberfläche, entsprechend den Anforderungen der Messmethode.

4.1.3 Wärmebehandlung

Die Proben werden in einem Vakuum von ungefähr 10^{-7} mBar bei 1275 °C für 96 Stunden geglüht. Die Aufheizrate beträgt 300 K/h. Das Vakuum unterbindet die Bildung des krebserregenden Nickel(II)-Oxids NiO, welches sich beim Glühen an Luft als Oxidschicht um die Probe legt (Abbildung 4.2) und vor allem in der Lochtasche nur schwer zu entfernen ist. Die hohe homologe Temperatur von 0,9 sorgt dafür, dass das Kornwachstum der dominante Effekt gegenüber der Erholung und der Rekristallisation ist. Für Proben aus Vollmaterial werden Korngrößen von über 1 mm erzielt, wohingegen das Wachstum innerhalb der Membran durch die Membrandicke gehemmt ist und dort nur eine Korngröße von einigen hundert Mikrometer erreicht.

Der Grund für das Einstellen eines grobkörnigen Gefüges variiert je nach Messmethode. Für die mikromechanischen Versuche wird Platz im Korninneren benötigt, um

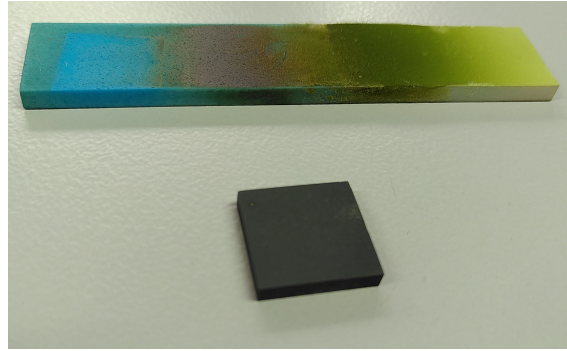


Abb. 4.2: Grünliches Nickel(II)-Oxid auf der Probenoberfläche nach einem Glühvorgang in unzureichendem Vakuum.

möglichst viele einkristalline Mikropillar mit der gleichen kristallographischen Orientierung zu erhalten. Für die Mikrobiegebalken hingegen geht es darum, möglichst viele Mikrobiegebalken auf die gleiche Korngrenze schneiden zu können. Während der Wärmebehandlung ziehen sich die Korngrenzen an den Kanten der Proben meist gerade, um ihre Grenzflächenenergie zu minimieren, wodurch das Schneiden von Mikrobiegebalken auf diese Korngrenzen zusätzlich erleichtert wird.

Für die Membranproben soll die Korngröße so eingestellt werden, dass der Korndurchmesser größer ist als die Membrandicke. Dadurch wird gewährleistet, dass die Körner und damit auch einzelne Korngrenzen über die gesamte Dicke der Membran reichen. Diffusion entlang von einzelnen Korngrenzen oder im Korninneren kann dadurch im Idealfall als homogen betrachtet werden.

Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD) Karten einer der Membranproben nach der Wärmebehandlung. Eine Textur (Bevorzugung der $\{110\}$ Ebenenschar) ist in der Karte der Z-Achse deutlich zu erkennen. Diese Textur stammt aus der Energieminimierung, indem Kristallorientierungen mit der niedrigsten Oberflächenenergie bevorzugt wachsen. Das Verhältnis der Korngrößen zwischen Membran und Randbereichen der Probe variiert mit der Reinheit des verwendeten Materials. Je reiner das Rohmaterial, desto größer werden die Körner im Randbereich. Auf die Korngröße innerhalb der Membran hat die Reinheit nur bedingt einen Einfluss, da die Körner hier zusätzlich durch die Dicke der Membran in ihrer maximalen Größe begrenzt sind.

Eine EBSD Karte des Querschnitts einer der Membranproben ist in Abbildung 4.4 zu sehen. An den Verläufen der Korngrenzen kann man erkennen, dass sich die Großwinkelkorngrenzen (schwarz) grundsätzlich über die Membrandicke gerade gezogen haben, und dass die meisten Körner über die Membrandicke reichen. Die Zwillinge (rot) hingegen besitzen eine feste, kristallographische Beziehung zur Kristallorientierung des Mutterkorns und können sich während der Wärmebehandlung nicht gerade ziehen.

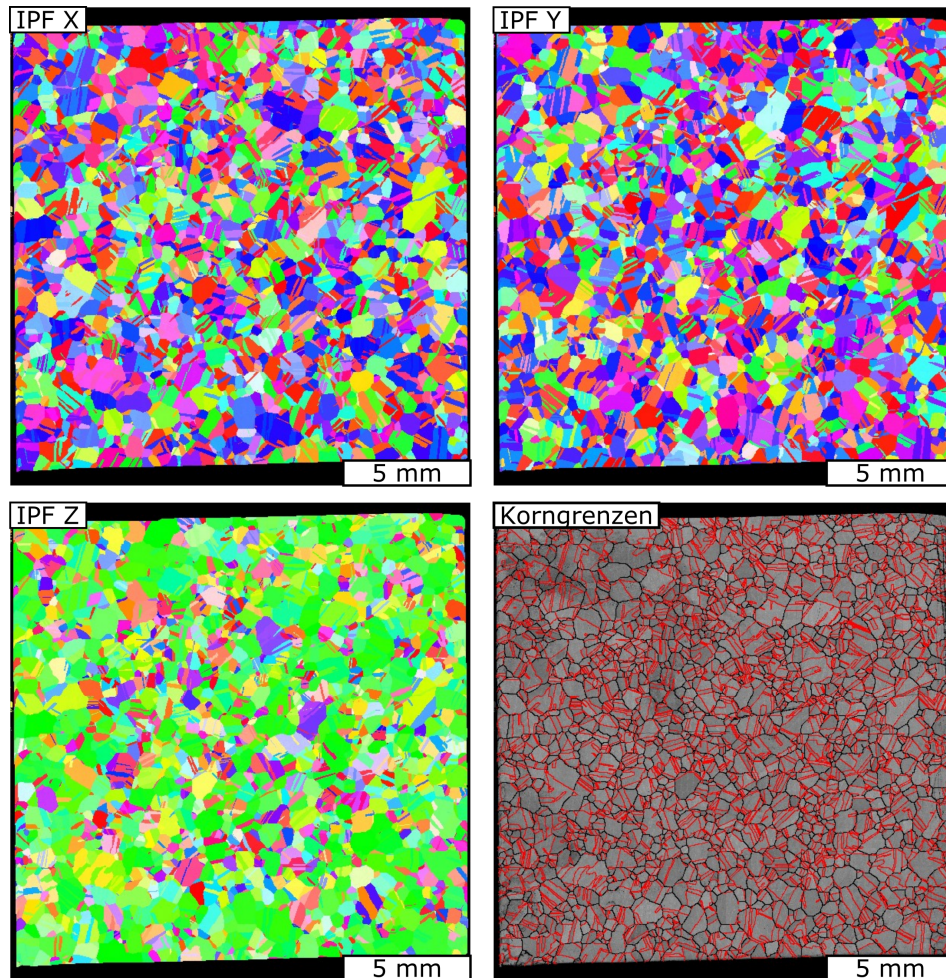


Abb. 4.3: EBSD Karten einer Membranprobe in inverser Polfigur-Darstellung für jede der drei Raumrichtungen und eine Karte mit Darstellung der Korngrenzen (rot: Zwillinge, schwarz: restliche Korngrenzen).

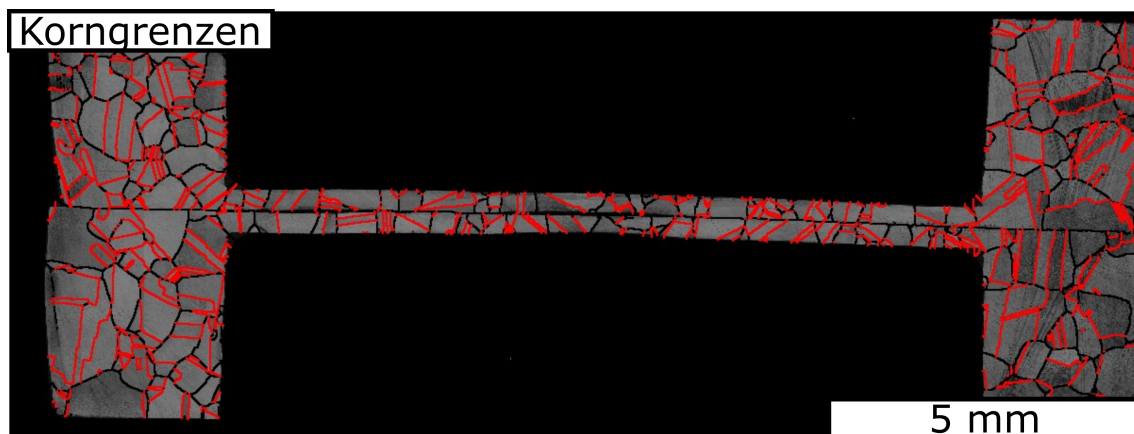


Abb. 4.4: EBSD Karte des Querschnitts einer Membranprobe, die beiden Probenhälften sind dabei übereinander platziert. Anstelle einer farblichen Codierung der Kristallorientierung ist hier jedoch nur eine Darstellung der Verläufe der Korngrenzen abgebildet. Die Zwillingskorngrenzen sind in rot markiert, die übrigen Großwinkelkorngrenzen ($\theta > 15^\circ$) in schwarz.

4.1.4 Präparation der Probenoberfläche

Anforderungen Allen Messmethoden gemein ist, dass die Mikrostruktur der Proben vor Versuchsbeginn mittels EBSD aufgezeichnet werden muss. Der erste Schritt der Probenpräparation ist deshalb immer eine Endpolitur zur Entfernung der verformten Oberflächenschichten durch das Schleifen oder andere mechanische Bearbeitung. In vielen Fällen überlappen diese Präparation und die Zielpräparation zur Vorbereitung auf die verschiedenen Messmethoden, da es verschiedene Präparationsmethoden zum Erreichen einer ausreichend guten Indizierungsrate beim EBSD gibt.

Eine Elektropolitur liefert die besten Indizierungsraten, resultiert jedoch auch in einer hohen Oberflächentopographie und der Bildung einer vergleichsweise dicken Oxidschicht. Für die in dieser Arbeit verwendeten Parameter hat sich in TEM-Untersuchungen eine Dicke von rund 10 nm ergeben [133]. Für Nanoindentermessungen mit kleinen Eindringtiefen bietet diese Oxidschicht eine nicht zu vernachlässigende Einflussquelle, für die Messung von Dehnratenempfindlichkeiten bei großen Eindringtiefen ist der Einfluss jedoch unbedeutend. Zudem erhöht sich die Reproduzierbarkeit von *pop-ins* [333], weshalb die meisten Proben zur Nanoindentierung elektropoliert werden. Ausnahme bilden Proben, deren Korngrenzen zur akkuraten Positionierung möglichst gut zu erkennen sein müssen, weshalb hier unter Verlust der Reproduzierbarkeit von *pop-ins* auf eine mechanische Präparation mit einer *oxide polishing suspension* zurückgegriffen wird.

Die Proben für die SKPFM-Versuche werden über eine Kombination aus mechanischer Politur und Ionenpolitur präpariert. Messungen in einem AFM sind sehr empfindlich gegen starke Topographien oder Verunreinigungen auf der Probenoberfläche, sowohl im Topographiesignal als auch als Artefakte in den SKPFM-Messungen. Die geringere Oberflächenrauigkeit, welche sich durch eine mechanische Präparation einstellen lässt, reduziert daher Fehlereinflüsse in den Messungen. Des weiteren sorgt der selektive Abtrag für leichte Topographiestufen an Korngrenzen, welche zur Positionierung der Messungen genutzt werden. Diese Stufen können jedoch auch zu Messartefakten in den SKPFM-Messungen führen, wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Diese Stufen äußern sich mal stärker und mal schwächer, sind jedoch selbst bei starker Artefaktbildung oft vernachlässigbar im Vergleich zu den Änderungen in der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz durch die Anwesenheit von Wasserstoff.

Weiterhin führt eine dicke Oxidschicht zu einer reduzierten Haftung der Palladiumbeschichtung, wodurch diese während der Beladung beginnt zu delaminieren. Diese dicke Oxidschicht bildet sich beispielsweise beim Elektropolieren, jedoch auch alleine wenn zwischen Probenpräparation und Beschichtung genügend Zeit vergeht, beispielsweise während der Vorbereitung und Durchführung der EBSD Messungen. Die Proben werden deshalb unmittelbar vor dem Einbau in die Beschichtungsanlage mittels Ionenpolitur präpariert, um den Großteil der Oxidschicht zu entfernen.

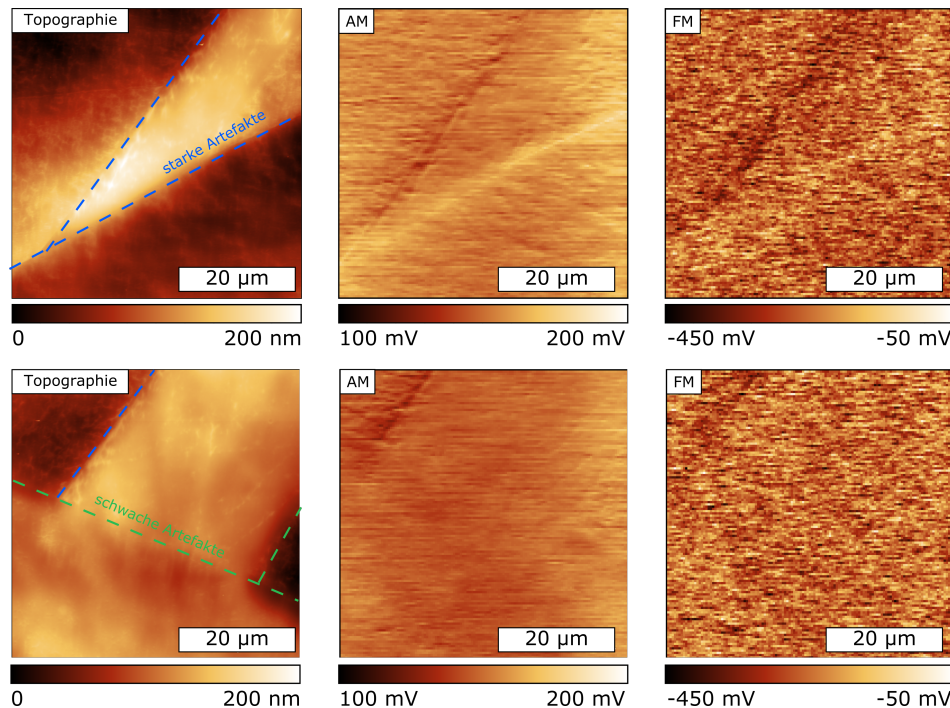


Abb. 4.5: Membranprobe vor der Beladung (Referenzzustand). Topographie und Kontaktpotentialdifferenz (in der AM und der FM) zweier Korngrenzenstufen durch selektiven Abtrag während der mechanischen Probenpräparation. Korngrenzen mit starker Artefaktbildung (blau) und schwacher Artefaktbildung (grün) sind in den Beispielen markiert.

Für die Proben, auf denen die Mikroproben geschnitten werden sollen, ist die Oberflächenpräparation am wenigsten kritisch, da während des Schneidvorganges im FIB eine neue Oberfläche der Mikroproben geschaffen wird. Der selektive Abtrag während des mechanischen Polierens erleichtert jedoch die Positionierung der Proben enorm, weshalb diese Proben mechanisch bis zu einer ausreichenden Güte für die EBSD Messungen präpariert werden.

Mechanische Politur Bei der mechanischen Präparation geht es um eine schrittweise Reduzierung der Oberflächenrauigkeit und der Verformungsschicht unter der Probenoberfläche. Die Probe wird mit groben Schleifpapier erst glatt geschliffen und, im Falle der Membranproben, auf die gewünschte Zieldicke gebracht. Danach erfolgen weitere Schleifschritte mit immer feinerer Körnung, bis zu einer abschließenden Körnung von 4000.

Im Anschluss an das Schleifen wird die Probenoberfläche mittels Diamantsuspensionen poliert. Die Suspensionen mit einer Diamantgröße von 3 µm und 1 µm dienen dabei, wie das Schleifen, der Verringerung der Oberflächenrauigkeit und der Verformungsschicht, sowie der Entfernung von Kratzern durch das Schleifen.

Nach der 1 µm Diamantsuspension folgt dann der letzte Schritt, die finale Präparation mit einer *oxide polishing suspension*. Diese erfüllt die gleiche Rolle wie das Schleifen und Polieren zuvor, jedoch erhält man während des Polierens zusätzlich einen selektiven Abtrag abhängig von der Kornorientierung. Korngrenzen im Material werden dadurch

als Stufen sichtbar und können beispielsweise in einem Lichtmikroskop oder den Lichtoptiken der verwendeten Messgeräte zur Positionierung genutzt werden.

Elektropolitur Die Elektropolitur ist ein abtragendes Fertigungsverfahren, bei welchem von elektrochemischen Wechselwirkungen Gebrauch gemacht wird. Das Probenmaterial wird dabei als Anode verschaltet und Material wird an der Probenoberfläche durch Anlegen eines elektrischen Potentials abgetragen.

Schon frühere Arbeiten, wie beispielsweise von Landolt [334], attestieren gute Poliererergebnisse beim Elektropolieren von Nickel in einer Lösung aus Methanol und Schwefelsäure. Über die Jahre hat sich in unserer Arbeitsgruppe ein Elektrolyt aus 1 M H_2SO_4 in Methanol etabliert.

Optimale Parameter für die angelegte elektrische Spannung werden üblicherweise ermittelt, indem die elektrische Spannung variiert wird während die Stromdichte aufgezeichnet wird. Ein Beispiel solcher Kurven ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Beste Politurergebnisse erhält man innerhalb des *limiting current plateau*, idealerweise möglichst nah an der *gas evolution*. Der entsprechende Spannungswert, sowie weitere relevante Parameter, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

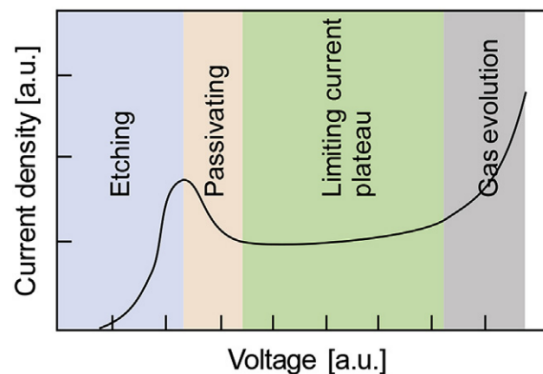


Abb. 4.6: Stromdichte aufgetragen über die angelegte elektrische Spannung. Die Reaktionen an der Probe (Anode) unterteilen sich in Ätzen (*etching*), Passivierung (*passivating*), Plateau limitierten Stromes (*limiting current plateau*) und der Gasentwicklung (*gas evolution*) [335]

Tab. 4.1: Wichtigste Parameter der Elektropolitur von Nickel in 1M H_2SO_4 .

Parameter	Wert
Spannung	25 V
Temperatur	5 °C
Gegenelektrode	V2A
Dauer	60 s
Flussrate	10

Der Materialabtrag erfolgt hierbei ohne Einbringung neuer Deformationen, weshalb sich das Elektropolieren als beste Ausgangssituation für alle Messmethoden eignet, welche

für solche Verformungsschichten anfällig sind. Im Rahmen dieser Arbeit betrifft das vor allem EBSD (Qualität der Beugungsmuster) und die Nanoindentierung (*pop-ins*).

Neben der verringerten Rauigkeit, im Vergleich zum Schleifen, und der Entfernung der Verformungsschichten entsteht beim Elektropolieren, analog zum letzten Schritt der mechanischen Politur, ein selektiver Abtrag. Dieser ist jedoch mit der Topographie durch die Fließbewegung des Elektrolyten überlagert und deshalb nicht so gut zur Positionierung geeignet wie der selektive Abtrag durch mechanisches Polieren. Weiterhin entsteht die zuvor schon angesprochene Oxidschicht [133], welche zu Problemen beim Beschichten der Probenoberfläche mit Palladium führen kann.

Ionenpolitur Bei der Ionenpolitur wird eine im Vakuum befindliche Probe mittels eines Argon Ionenstrahles präpariert. Ähnlich zur Elektropolitur liegt der größte Vorteil hierbei in der Vermeidung weiterer Verformungen, weshalb die Probenoberfläche nach der Ionenpolitur meist verformungsfrei ist und sich deshalb für EBSD und Nanoindentierung eignet. Zusätzlich sorgt die Politur der Probenoberfläche im Vakuum dafür, dass eine bestehende Oxidschicht entfernt wird, ohne dass sich direkt eine neue bildet.

Die Präparation erfolgt, ähnlich dem Schleifprozess, in mehrere aufeinander folgenden Schritten mit einer immer sanfter werdenden Bearbeitung. Variiert wird dabei die Beschleunigungsspannung, welche mit der Geschwindigkeit der Ionen zusammenhängt und damit ein Maß für die Stärke der Bearbeitung ist, sowie der Einfallswinkel. Die Parameter der einzelnen Schritte sind in Tabelle 4.2 zusammen gefasst. Alle Schritte gemeinsam haben eine Entladespannung von 1,5 kV und einen Gasfluss von 0,09 cm³/min. Je nach Größe des zu polierenden Bereiches muss außerdem eine Exzentrizität eingestellt werden. Im Falle der Membranproben liegt diese bei 2 mm.

Tab. 4.2: Parameter der einzelnen Bearbeitungsschritte während der Ionenpolitur.

Schritt	Beschleunigungsspannung [kV]	Einfallswinkel [°]
1	6	12
2	3	8
3	1,5	4

4.1.5 Korngrenzenbestimmung

Um einzelne Korngrenzen gezielt untersuchen zu können, bedarf es zuerst einer Möglichkeit diese, gut und reproduzierbar zu bestimmen. Dafür werden von allen entsprechenden Proben, insbesondere den Membranproben und den Proben für die Mikroprobenversuche, EBSD Karten von der gesamten Probenoberfläche angefertigt.

Die EBSD Messungen erfolgen in einem Zeiss Sigma VP REM und einem Oxford Nordlys Detektor. Die Beschleunigungsspannung beträgt 20 kV und die Aperturblende ist auf den größtmöglichen Strahldurchmesser (120 µm Blende) eingestellt, um die Be-

lichtungszeit des EBSD Detektors zu minimieren. Der EBSD Detektor wird mit 8x16 *binning* im *super fast* Modus betrieben, um die Belichtungszeit weiter zu reduzieren.

Die Schrittweite der Indizierung wird auf 15 μm gesetzt. Im Fall der Membranproben mit einer Oberfläche von 18 mm x 18 mm bedeutet das eine Pixelauflösung des gesamten Scanfeldes von ca. 1200 x 1200 Pixeln, je nach Größe des Randbereiches.

Bei einem mittleren Korndurchmesser von ca. 650 μm kommt man auf rund 1000 einzelne Körner pro Probe, 4500 unter separater Betrachtung von Zwillingen. Die Zahl der Korngrenzen ist dann wiederum um ein Vielfaches höher, in der Größenordnung von über 10.000 Korngrenzen (Zwillinge als separate Korngrenze betrachtet).

Eine händische Auswertung all dieser Korngrenzen auf der Suche nach relevanten und interessanten Korngrenzen für unsere Versuche wäre äußerst mühsam. Daher wurde eine Kornerkennung auf Basis eines *floodfill* Algorithmus in C++ implementiert und um verschiedene Filter- und Sortiermöglichkeiten in MATLAB erweitert. Diese automatische Auswertung aller enthaltenen Korngrenzen erlaubt es, diese anschließend anhand folgender Kriterien zu filtern:

1. Misorientierungswinkel
2. Abweichung der Rotationsachse von einer Referenzachse, z.B. $\langle 111 \rangle$
3. Mindestgröße der beteiligten Körner
4. Entfernung zum Zentrum der Membran

Eine durch diese Filter getroffene Vorauswahl kann anschließend händisch nach dem besten Kandidaten durchsucht werden, um auch schwerer zu quantifizierende Merkmale einfließen zu lassen (Krümmung der Korngrenze, Kipp- oder Drehanteil). In vielen Fällen bietet es sich an, mehrere geeignete Korngrenzen heraus zu suchen und diese entweder parallel zu messen oder die finale Auswahl von den Ergebnissen der (Referenz-)Messungen mittels Nanoindenter oder SKPFM abhängig zu machen. Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft eine EBSD Karte unter Anwendung von verschiedenen Filterschritten.

4.2 Beschichtungen

Wie in Kapitel 3.1.3 bereits beschrieben, ist die Beschichtung der Probenoberfläche mit Palladium ein wichtiger Schritt für die Vorbereitung der SKPFM-Messungen. In diesem Projekt werden die Proben mittels Magnetronspattern beschichtet, einer Methode aus dem Bereich der *Physical Vapor Deposition* (PVD). Das Quellmaterial (engl. *target*) wird während des Magnetronspatterns nicht aufgeschmolzen, sondern kann auch beispielsweise bei Raumtemperatur zur Beschichtung genutzt werden, und stellt damit einen Vorteil gegenüber anderer Beschichtungsverfahren dar.

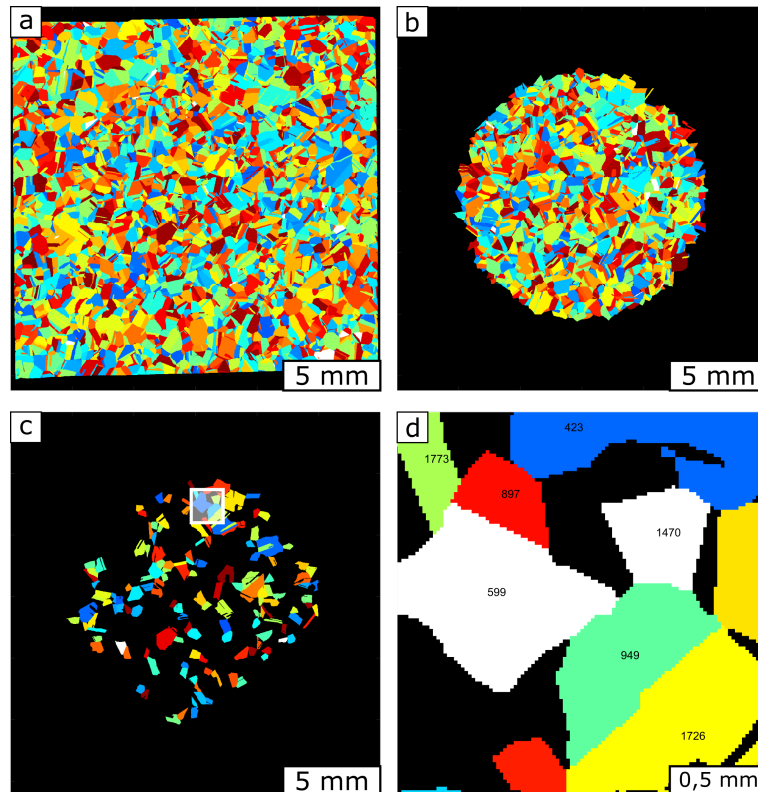


Abb. 4.7: EBSD Karten einer Membranprobe in Falschfarbencodierung (keine kristallographische Relevanz). a) Vollständiger, ungefilterter Datensatz b) Nur Körner aus dem Bereich der Membran c) Nur Körner aus dem Bereich der Membran, welche gleichzeitig weitere Anforderungen erfüllen: beteiligte Körner mindestens 300 μm groß, Misorientierungswinkel zwischen 25 und 35° d) Vergrößerung des in c) weiß markierten Bereiches, inklusive der Kornnummern zur eindeutigen Identifizierung.

Das Grundprinzip besteht darin, durch Zünden eines Plasmas in einem Vakuum Elektronen zu erzeugen, welche von der Kathode (Quellmaterial) weg beschleunigt werden. Diese Elektronen erzeugen Stoßprozesse mit einem Prozessgas (hier: Argon) und ionisieren dieses. Die geladenen Ionen werden dann wiederum zur Kathode beschleunigt und schlagen in das Quellmaterial ein, wodurch Teilchen aus diesem ausgeschlagen werden. Diese Teilchen fliegen anschließend mit hoher kinetischer Energie durch die Probenkammer und scheiden sich bei Kontakt ab, beispielsweise auf dem Substrat.

Besonderheit an dem Magnetronsputtern ist nun der Einbau eines Magneten direkt hinter der Kathode. Durch das magnetische Feld werden die Elektronen auf einer Kreisbahn direkt in der Nähe des Quellmaterials gehalten, wodurch sich die Dichte des Plasmas erhöht. Dadurch wird die Sputterraten erhöht, während die Elektronen gleichzeitig in der Nähe der Kathode gehalten werden, um keine Kollisionen mit dem Substrat oder der Beschichtung zu verursachen. Schematisch ist der ganze Vorgang in Abbildung 4.8 zusammen gefasst.

Anforderungen Um die Beschichtungen für die SKPFM nutzen zu können, müssen sie einige Anforderungen erfüllen. Eine der wichtigsten, und zu Beginn des Projektes problematischsten, ist eine gute Kohäsion der Beschichtung auf der Probenoberfläche.

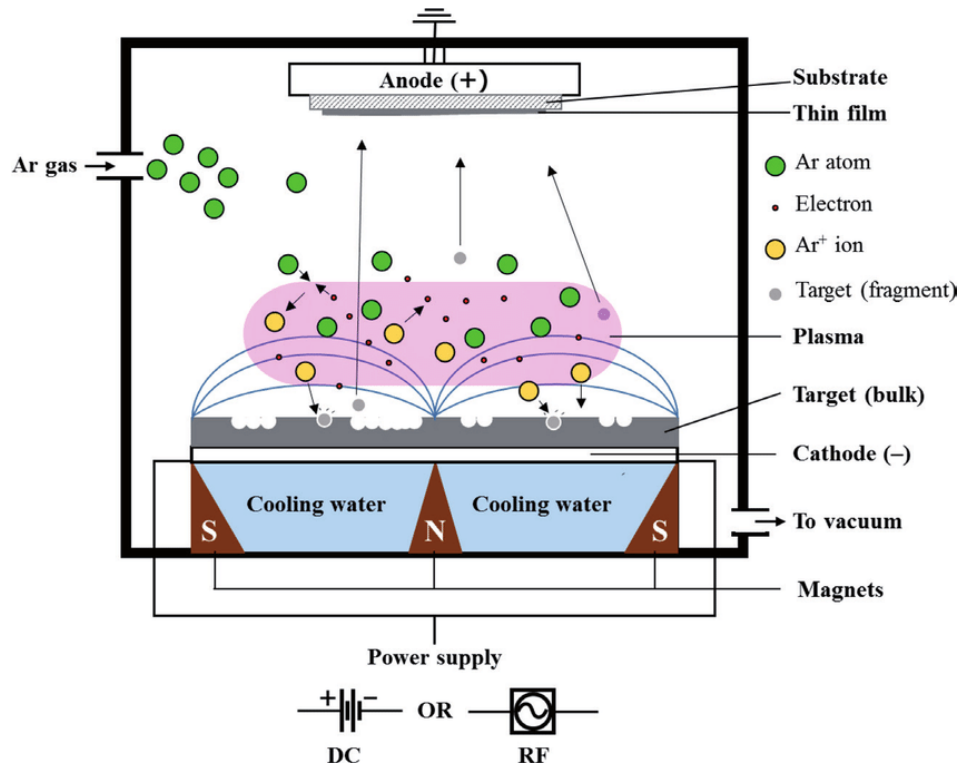


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau des Magnetronsputterns [336]. Das Quellmaterial ist als Kathode verschaltet, während entweder das Substrat oder die Beschichtungskammer als Anode verschaltet werden. Prozessgas, Elektronen, ausgeschlagene Teilchen und Stoßprozesse sind vereinzelt dargestellt.

Neben der Passung der beteiligten Kristallgitter spielt auch eine native Oxidschicht auf dem Substrat eine wichtige Rolle [337; 338]. Selbst bei guter Haftung der Beschichtung auf dem Oxid kann die schlechte Kohäsion des Oxids auf dem Substrat zu einer Delamination führen. Diese Delamination kann beispielsweise durch diffundierenden Wasserstoff verursacht werden, was sich in der Bildung von Bläschen auf der Probenoberfläche zeigt. Früheren Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe haben diese Bläschen genauer untersucht und festgestellt, dass es sich dabei um die Delamination des nativen Oxids handelt [133]. Aktuelle Hypothese ist, dass es sich dabei an der Grenzschicht zwischen Nickel und Nickeloxid um eine Rekombination des Wasserstoffes zu H_2 handelt, was jedoch noch weiter zu untersuchen und zu bestätigen ist.

Wird ein Nickelsubstrat mit nativem Oxid nun mit Palladium beschichtet, so besitzt die Beschichtung zu Anfang zwar eine gute Haftung, während der Beladung beginnt die Beschichtung jedoch in Form von Flocken zu delaminieren, wie in Abbildung 4.9 an Hand von einer Fotografie und einer Lichtmikroskopaufnahme gezeigt ist. Nach der Delamination liegt die Nickeloberfläche wieder frei, wobei die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Messungen in Abbildung 4.10 an einem delaminierten Bereich eine leichte Erhöhung des Sauerstoffgehaltes zeigen. Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Vergleich zum beschichteten Bereich könnte darauf hindeuten, dass sich durch die delaminierte Beschichtung ein größerer Teil der Wechselwirkungszone in dem Oxid befindet. Da das Signal jedoch nicht homogen aus der gesamten Wechselwirkungszone

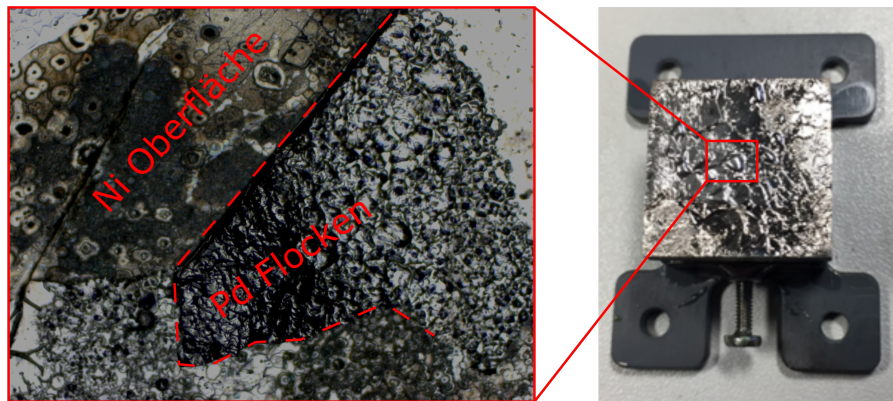


Abb. 4.9: Membranprobe nach der Beladung. Die Palladiumbeschichtung delaminiert in Form von Flocken und legt die darunter liegende Nickeloberfläche wieder frei.

emittiert wird, ist anhand dieser Messungen nicht eindeutig festzustellen, ob die Oxidschicht hier tatsächlich dicker oder das Signal aufgrund der Delamination deutlicher ist. Die Tatsache, dass eine erhöhte Sauerstoffkonzentration gemessen wurde deutet aber darauf hin, dass nicht das Oxid von dem Nickelsubstrat delaminiert ist, sondern die Palladiumbeschichtung von dem Oxid (entgegen vorheriger Beobachtungen bei der Bläschenbildung). Ungeachtet dessen, wo genau die Delamination nun stattfindet, ist die Oxidschicht als Ursache dieser zu vermuten.

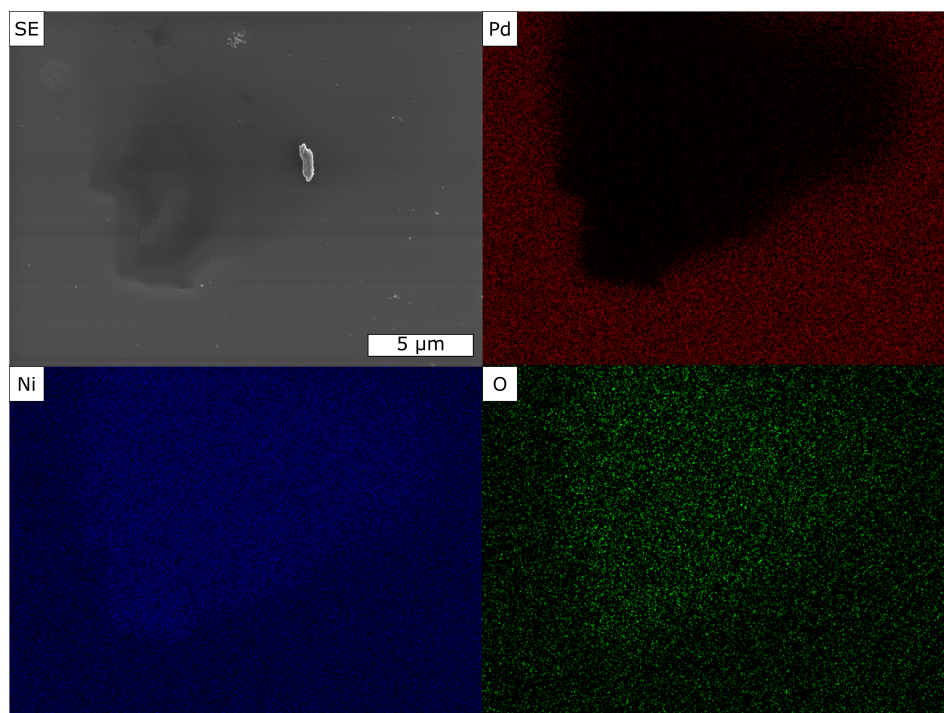


Abb. 4.10: Aufnahme im REM im Sekundärelektronen (SE) Kontrast sowie Elementkarten für Palladium, Nickel und Sauerstoff an einer Probenstelle mit delaminierter Beschichtung.

Um dies zu überprüfen, wurde die Probenoberfläche vor dem Beschichten mittels Ionenpolitur präpariert, um die Oberfläche von dem Oxid zu befreien und im Anschluss

schnellstmöglich in die Beschichtungsanlage eingebaut. Tatsächlich konnte die Delamination dadurch verhindert werden und die beschichteten Proben konnten bis zu mehrere Tage lang mit Wasserstoff beladen werden, ohne die Beschichtung zu beschädigen. Beispiele dazu finden sich vermehrt in Kapitel 5.2 bei den SKPFM-Messungen, wo nun keine der beschichteten und beladenen Proben mehr delaminierte.

Neben der Kohäsion spielt auch die Struktur der Beschichtung eine Rolle. Je nach Beschichtungsparameter kann diese stark variieren [339], von einer amorphisierten Schicht bis hin zu nanokristallinem Gefüge. Ziel in dieser Arbeit ist eine nanokristalline Beschichtung, sodass im Bezug auf die Wechselwirkung mit Wasserstoff der Vergleich zur Literatur gut möglich ist. Des weiteren ergibt sich durch eine möglichst kleine Korngröße der Beschichtung ein homogenes Materialverhalten im Vergleich zum Substratmaterial mit einer deutlich größeren internen Längenskala (grobkristallin).

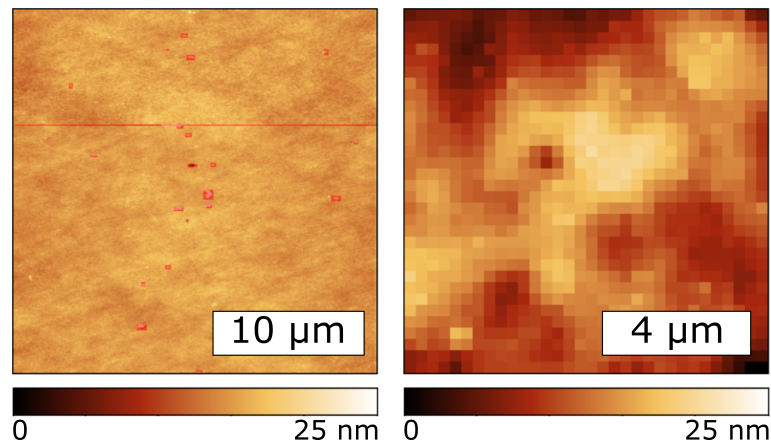


Abb. 4.11: Aufnahmen der Topographie im AFM einer Beschichtung auf Silizium (links) und auf einer der Membranproben aus Nickel (rechts). Die Maske zum Entfernen der Partikel auf der Oberfläche der Beschichtung auf Silizium ist in transparentem rot markiert.

Unterschiede in der Topographie, wie beispielsweise die Rauigkeit, können selbst im Nanometerbereich Einfluss auf die SKPFM-Messungen haben. Eine möglichst geringe Rauigkeit der Oberfläche der Beschichtung ist deshalb von Vorteil und sollte mindestens unter der Topographie durch den selektiven Abtrag liegen. Die Rauigkeit hängt dabei nicht nur von der Beschichtung selbst, sondern auch der Topographie des Substrates ab. So liegt sie beispielsweise bei einer Beschichtung auf Silizium bei einem R_a von 774 pm (ganze Messung) bzw. 724 pm (ohne den maskierten Bereich), wie in Abbildung 4.11 gezeigt. Eine Beschichtung auf einer der Membranproben hingegen resultiert in einem R_a von 2,88 nm, bedingt durch eine höhere Rauigkeit der präparierten Nickeloberfläche im Vergleich zur geätzten Siliziumoberfläche. In beiden Fällen liegt die Rauigkeit deutlich unter den Topographiestufen an den Korngrenzen durch selektiven Abtrag bei der Präparation und stellt somit einen zu vernachlässigenden Einfluss dar. Auch mögliche Artefakte in der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz durch die Rauigkeit sollten somit unterhalb der Auflösung im SKPFM liegen.

Ein weiteres Merkmal, welches sich je nach verwendetem Gerät zur Beschichtung stark unterscheiden kann, ist das Vakuum in der Probenkammer. Während der Beschichtung selbst wird ein Prozessgas auf einen Zieldruck eingestellt, dies geschieht jedoch oft nur in der Nähe des Quellmaterials während große Teile der Kammer einen niedrigeren Druck besitzen. Zudem wird die Probenkammer vor dem Beschichtungsvorgang evakuiert und gegebenenfalls mehrfach mit dem Prozessgas gespült und wieder abgepumpt. Das Vakuum entscheidet zum einen darüber, wie stark sich eine neue native Oxidschicht auf dem Substrat ausbildet, zum anderen aber auch darüber, ob sich Fremdatome aus der Atmosphäre mit abscheiden und die Eigenschaften der Beschichtung ändern. Ziel sollte es hierbei sein, ein möglichst gutes Vakuum, in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} mBar, einzustellen.

Beispiele der Beschichtung und ihrer Eigenschaften In dieser Arbeit standen zwei Beschichtungsanlagen zur Verfügung: Eine größere, vom Leibnitz Insitut für Neue Materialien in Saarbrücken selbst konzipierte Kurt J. Lesker Anlage, und eine kleinere Anlage von Cressington in unserer Arbeitsgruppe. Erstere wurde eigens für Beschichtungen mit hohen Qualitätsansprüchen konzipiert und zeichnet sich unter anderem durch ein sehr gutes Vakuum aus, während letztere eher für einfache Beschichtungen konzipiert wurde (beispielsweise zum Beschichten nicht-leitfähiger Proben für REM Untersuchungen). In dieser Arbeit wird deshalb fast ausschließlich die Kurt J. Lesker Anlage genutzt, einige Eigenschaften der Beschichtungen aus der anderen Anlage sollen an dieser Stelle der Vollständigkeit halber jedoch auch gezeigt werden.

Ein wichtiger Aspekt einer Beschichtung ist die Schichtdicke. Diese kann beispielsweise während der Abscheidung mittels eines Schwingquartzes gemessen werden, indem die Eigenfrequenz des Schwingquartzes gemessen wird, welche sie sich durch eine Massenänderung während des Beschichtungsvorganges ändert. Diese Möglichkeit besitzt jedoch nur die Cressington Anlage, weshalb bei der Kurt J. Lesker eine Kalibrierkurve aufgezeichnet werden muss. Diese wird für die Cressington Anlage ebenfalls aufgezeichnet, um eine Anpassung des *tooling factors* vorzunehmen, welcher zur Kalibrierung des Schwingquartzes dient. Dieser beinhaltet neben den Eigenschaften des Quellmaterials auch die Geometrie der Abscheidekammer und lässt sich in der Theorie zwar berechnen, ist über eine Kalibrierung der tatsächlichen Schichtdicke jedoch genauer zu bestimmen. Bei korrekter Einstellung dieses Faktors kann die genaue Schichtdicke fortan anhand des Schwingquartes *in situ* während der Beschichtung beobachtet werden.

Zur Messung der Schichtdicke wurden Stücke aus Silizium für verschiedene Zeiten beschichtet und anschließend die Schichtdicke im AFM vermessen. Ein Teil des Siliziums wird mit einem in Alkohol löslichen Stift markiert, welcher im Anschluss an die Beschichtung mitsamt des darauf abgeschiedenen Palladiums entfernt werden kann. Die dadurch entstehende saubere Kante kann nun zur Messung der Schichtdicke genutzt werden. Ein Beispielbild dieser Beschichtungskante sowie die Kurvenverläufe beider

Beschichtungsanlagen sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Jeder Messpunkt steht dabei für eine eigene Probe, es wurde keine Probe in mehreren Schritten immer weiter beschichtet. Die Parameter der Abscheidung, sowie die sich aus den Kurven ergebenden Abscheideraten, sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die angegebenen Parameter unterscheiden sich zwischen den Anlagen, je nachdem welche Sensoren verbaut sind und welche Parameter als Eingabe dienen.

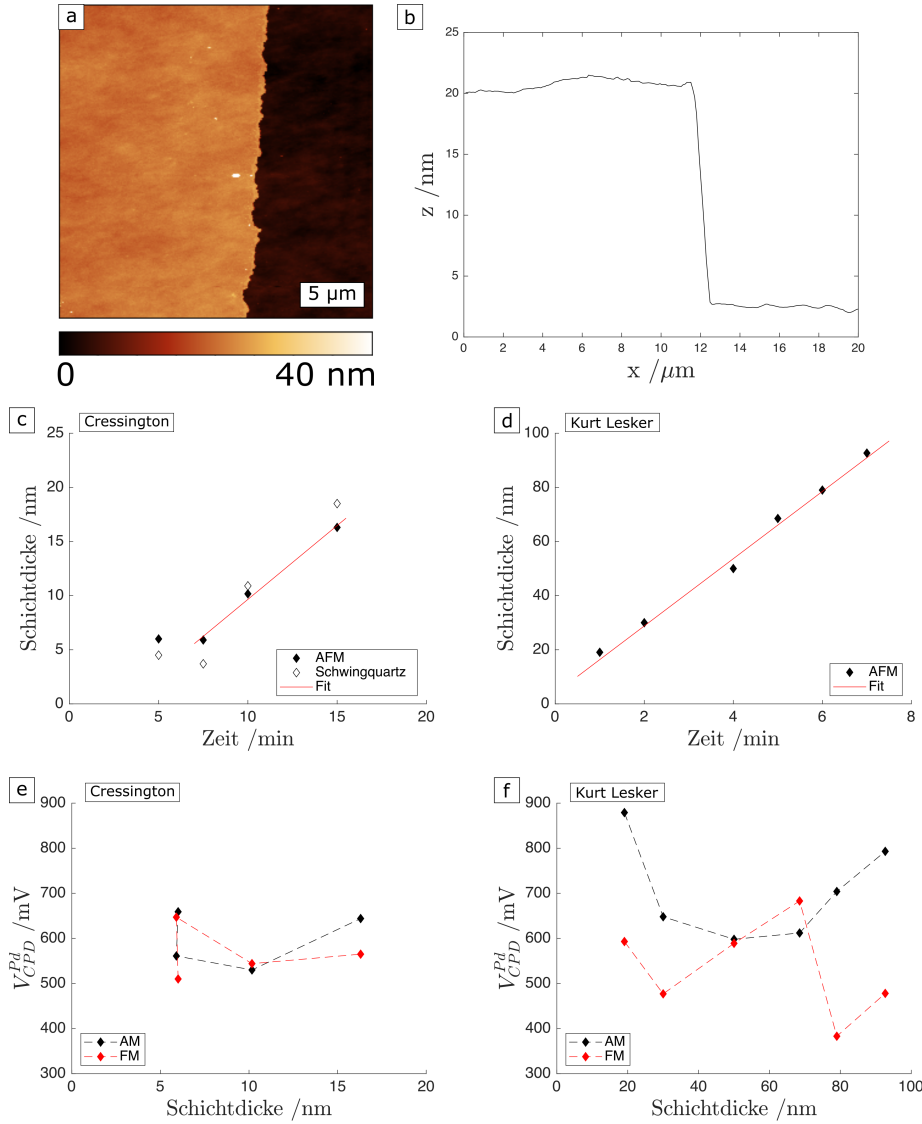


Abb. 4.12: a) Topographie einer Stufe zur Messung der Schichtdicke b) Verlauf des Höhensignals z über die Stufe hinweg c)+d) Schichtdicke über die Beschichtungsdauer e)+f) V_{CPD} der Palladiumbeschichtung über die Schichtdicke, in AM und FM.

Die Schichtdicke der Cressington Anlage zeigt für beide Messmethoden (AFM und Schwingquartz) zu Beginn eine Abweichung des erwarteten linearen Verhaltens in Form eines kleinen Plateaus. Die darauf folgenden Messpunkte hingegen lassen sich mit einer Geraden anfitzen, um die Abscheiderate zu bestimmen und den *tooling factor* zu korrigieren. Die Messpunkte der Kurt J. Lesker Anlage lassen sich ebenfalls gut mit einer Geraden anfitzen, um die Abscheiderate zu bestimmen, welche bei dieser Anlage in

Tab. 4.3: Parameter beider verwendeten Beschichtungsanlagen.

Parameter	Cressington	Kurt J. Lesker
Vakuum	kein Sensor unterhalb von 0,01 mBar	$< 10^{-5}$ Torr
Druck (Ar)	~ 6 mTorr	5 mTorr
Leistung	-	100 W
Strom	60 mA	-
Abscheiderate	0,023 nm/s	0,207 nm/s

Abwesenheit eines Schwingquartzes genutzt werden muss, um über die Abscheidedauer die Schichtdicke einzustellen.

Zusätzlich zur Schichtdicke wurde ebenfalls die Kontaktpotentialdifferenz der Palladiumbeschichtung mittels SKPFM gemessen, ebenfalls zu sehen in Abbildung 4.12. Der Verlauf über die Schichtdicke zeigt für beide Anlagen ähnliches: In den AM Messungen kann man einen wiederkehrenden Verlauf erkennen, der darauf hindeutet, dass die Kontaktpotentialdifferenz ein Minimum durchläuft. Die FM Messungen zeigen keinen deutlichen Trend im Kurvenverlauf. Beiden Messmodi gemeinsam ist, dass die Kontaktpotentialdifferenz bei den Beschichtungen beider Anlagen in einem ähnlichen Bereich liegen, jedoch stark schwanken. Im Bezug auf die SKPFM-Messungen lässt sich daher kein eindeutiges Optimum festlegen, wichtig ist jedoch, dass mit Beschichtungen aus nur einer Anlage und mit einer konstanten Schichtdicke gearbeitet wird.

Da die Kurt J. Lesker Anlage ein besseres Vakuum vorweisen kann und sich die Abscheidparameter genauer einstellen lassen, wird diese Anlage für den Großteil der Proben verwendet. Beschichtungen mit der Cressington Anlage zeigen deutliche Schwankungen in der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz sobald die Proben beladen wurden, weshalb diese Beschichtungen nicht weiter verfolgt werden. Für die Schichtdicke bietet sich eine Abscheidezeit von 5 Minuten an, wodurch sich eine Schichtdicke von rund 60 nm ergibt. Dies entspricht auch den Messpunkten bei denen sich die AM und die FM am nächsten sind.

Mit der Kurt J. Lesker Anlage und den gewählten Parametern ergibt sich ein nanokristallines Gefüge mit einer Korngröße von rund 25 nm, wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist.

4.3 Beladung mit Wasserstoff

Um die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen untersuchen zu können, muss dieser erst einmal in das Material eingebracht werden. Ziel dabei ist es, Methoden zu finden, welche eine reproduzierbare und steuerbare Beladung von metallischen Proben gewährleisten. Reproduzierbarkeit ist wichtig, um einen Vergleich zwischen verschiedenen Proben oder mehreren Beladungen einer Probe durchführen zu können. Gut steuerbar bedeutet in diesem Kontext vor allem, dass die Beladung gezielt gestartet

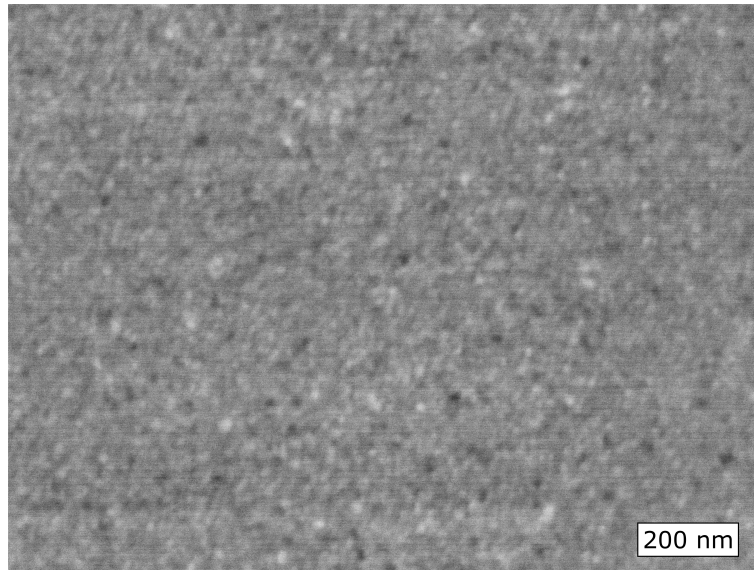


Abb. 4.13: REM Aufnahme im Rückstreuelektronen (RE) Kontrast einer Beschichtung mit Palladium in der Kurt J. Lesker Anlage. Zu erkennen ist der Orientierungskontrast der nanokristallinen Mikrostruktur.

und beendet werden kann, und dass die Menge an absorbiertem Wasserstoff anhand von Beladungsparameter variiert werden kann.

Da die Proben nach der Beladung entweder mittels SKPFM, Nanoindentation, Mikroproben oder auch anderer Messmethoden untersucht werden sollen, ist es auch wichtig, dass ein schneller Transfer der Proben von der Beladung in das Messgerät möglich ist, oder im Idealfall, die Beladung *in situ* durchgeführt werden kann.

Druckwasserstoffbeladung scheidet deshalb aufgrund des hohen technischen Aufwandes und der notwendigen Sicherheitsmaßnahmen aus. Sowohl die elektrochemische Beladung als auch die Beladung mittels eines Plasmas erfüllen unsere Anforderungen und werden daher beide in diesem Projekt genutzt.

4.3.1 Elektrochemisch

Die elektrochemische Beladung macht sich den während der Elektrolyse des Wassers frei gewordene Wasserstoff und dessen Adsorption und Absorption zu nutze. Die Theorie wurde bereits in Kapitel 2.1 erläutert, weshalb sich das Augenmerk an dieser Stelle auf die verwendeten Versuchsaufbauten, Materialien und Parameter richtet.

Die elektrochemische Beladung ermöglicht eine genaue Definition von Start- und Endzeitpunkt der Beladung und lässt sich anhand von elektrischem Potential und Stromdichte gut quantifizieren. Besonders die Stromdichte kann als ein Maß für die Stärke der Beladung angesehen werden (siehe Kapitel 2.2.1, Gleichung 2.28).

Elektrolytzellen Die *ex situ* Beladungen werden normalerweise in einem Becherglas durchgeführt, ohne dass ein komplizierter Versuchsaufbau dafür nötig wäre. Probe (Arbeitselektrode), Platinelektrode (Gegenelektrode) und Referenzelektrode (je nach Ver-

fügbarekeit wurden sowohl Ag/AgCl als auch Calomel genutzt und die Referenzspannungen entsprechend angepasst) werden gemeinsam in dem Elektrolyten positioniert. Arbeits- und Gegenelektrode stehen sich dabei parallel gegenüber und die Referenzelektrode wird möglichst nah an der Arbeitselektrode positioniert. Ein Magnetrührer sorgt für ein gleichmäßiges Rühren des Elektrolyten während der Beladung. Nach Vollendung der Beladung kann die Probe dann auf einfachem Weg aus dem Becherglas entfernt und zur Weiternutzung (z.B. Messungen im SKPFM oder Nanoindenter) vorbereitet werden. Für die *in situ* Beladungen hingegen sind spezielle Elektrolytzellen notwendig, um die Proben von der Membranrückseite zu beladen. Grundsätzlich gibt es für unsere Anwendungen einige Anforderungen an diese Zellen:

- **Chemikalienbeständig:** Da die Zellen mit einem sauren Elektrolyten gefüllt werden, sollte das Material eine ausreichende Beständigkeit gegenüber diesem aufweisen und ablaufende Reaktionen nicht beeinflussen.
- **Isolator:** Die Verwendung eines leitenden Materials erschwert die Befestigung und Positionierung der Elektroden, ohne dass diese einen vom Elektrolyt unabhängigen elektrischen Kontakt einstellen.
- **Bearbeitbarkeit:** Die Zellen müssen gut bearbeitbar sein, um sie im eigenen Haus in größerer Menge (konservative Abschätzung: Pro Probe wird auch eine Zelle benötigt) herstellen zu können. Weiterhin muss das Material ausreichend genau bearbeitet werden können, um eine ausreichende Passgenauigkeit bei der Montage der Membranproben zu gewährleisten.
- **Durchfluss:** Während in einer offenen Zelle oder einem Becherglas entstehendes H_2 und O_2 entweichen kann, würde die geschlossene Zellenform der Permeationszellen ein Entweichen des Gases behindern. Der Elektrolyt muss deshalb durch die Zelle gepumpt werden können, um die sich bildenden Gase aus der Zelle zu spülen.
- **Aufrechter Aufbau:** Damit bei einer *in situ* Beladung die Probenoberseite in den Messgeräten untersucht werden kann, müssen die Zellen so konzipiert sein, dass die Membranproben flach auf der Zelle aufliegen und die zu beladene Rückseite der Membran nach unten zeigt.

Bezüglich des Materials fällt die Wahl auf Polyvinylchlorid (PVC). Die Geometrie der Zellen ist in Abbildung 4.14 als transparente 3D-Modelle dargestellt. Wichtige Elemente sind dabei die Öffnungen an den Seiten als Anschlüsse für die Elektrolytschläuche (A), Öffnung für die Gegenelektrode (B), zylindrischer Bereich zur Montage der Membranproben (C), Wand zur Erhöhung der Flussrate an der Membranrückseite (D) und die Bohrungen zur Befestigung der Zelle in den Messgeräten (E). Die Probengeometrie

basiert auf dem Modell von Müller [340], lediglich die Wand im Inneren der Zelle wurde verändert. Diese Wand soll die Flussrate des Elektrolyten an der Rückseite der Membran lokal erhöhen, damit sich bildende H_2 Blasen weg gespült werden. Werden die Membranproben mit den Zellen kopfüber beladen, entfernen sich aufsteigende Blasen selbstständig von der Membran. Bei einer aufrechten Positionierung von Membranprobe und Zelle würden die Blasen jedoch an der Membran hängen bleiben und diese benetzen, bis im Extremfall der Stromfluss durch den Elektrolyten unterbrochen wird.

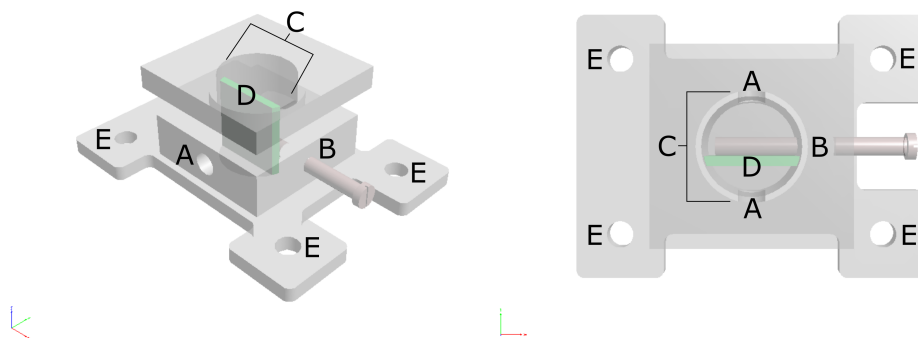


Abb. 4.14: 3D-Modelle der Elektrolytzellen zur *in situ* Beladung.

Eine Fotografie der Zelle mit einer montierten Membranprobe ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Befestigt und abgedichtet werden die Membranproben und die Gegenelektrode (Schraube) mit einem Zwei-Komponenten-Klebstoff (UHU Endfest 600), welcher sich durch Einbringen von Wärme auch wieder aufweichen lässt um die Membranproben von den Zellen zu trennen.



Abb. 4.15: Elektrolytzelle mit Membranprobe. Ein Draht wird an die Seite gelötet, um Krokodilklemmen mit der Probe zu kontaktieren, ohne die Probenoberfläche zu beschädigen.

Positionierung der Zelle und Fluss des Elektrolyten innerhalb der Zelle werden in einem späteren Zeitpunkt noch einmal aufgegriffen, wenn es um die *in situ* Beladung im Rahmen der SKPFM-Messungen geht. Zum Pumpen des Elektrolyten werden Membranpumpen verwendet, welche diesen aus einem Becherglasreservoir in die Elektrolytzellen und wieder zurück pumpen.

Elektrolyt Als Elektrolyt kommt bei der Elektrolyse des Wassers häufig verdünnte Schwefelsäure zum Einsatz. Bei Verwendung eines sauren Elektrolyten stellt der Wasserstoff selbst das Kation zur Reduktion und steht damit in keiner Konkurrenz zu einer anderen Spezies. Das Oxidationspotential für $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$ liegt mit +2,010 V hoch genug, um stattdessen das Hydroxid zu oxidieren. Letzteres ist im Vergleich zur Elektrolyse des Wassers für diese Versuche zwar von geringerem Interesse als die Reduktion des Wasserstoffs, die gute Leitfähigkeit von Schwefelsäure-Elektrolyten macht sie dennoch interessant.

Eine in destilliertem Wasser vorverdünnte, einmolare Lösung aus H_2SO_4 wird vor der Beladung weiter auf eine Konzentration von 0,25 M verdünnt. Der pH-Wert liegt bei rund 0,6. Nach dem Pourbaix-Diagramm in Abbildung 4.16 ergibt sich bei diesem pH-Wert und einer Verschaltung einer Nickelprobe als Kathode schon für sehr kleine Spannungen von rund 35 mV die Wasserstoffbildungsreaktion. Vorsicht ist jedoch geboten, da bei dieser Spannung Ni zu Ni^{2+} oxidiert wird und Ni erst oberhalb einer Spannung von rund 400 mV stabil ist. Bei einer Beladung innerhalb der Elektrolytzellen kann diese Spannung durch einen Mangel an Platz für die Referenzelektroden innerhalb der Zelle leider nicht überprüft werden.

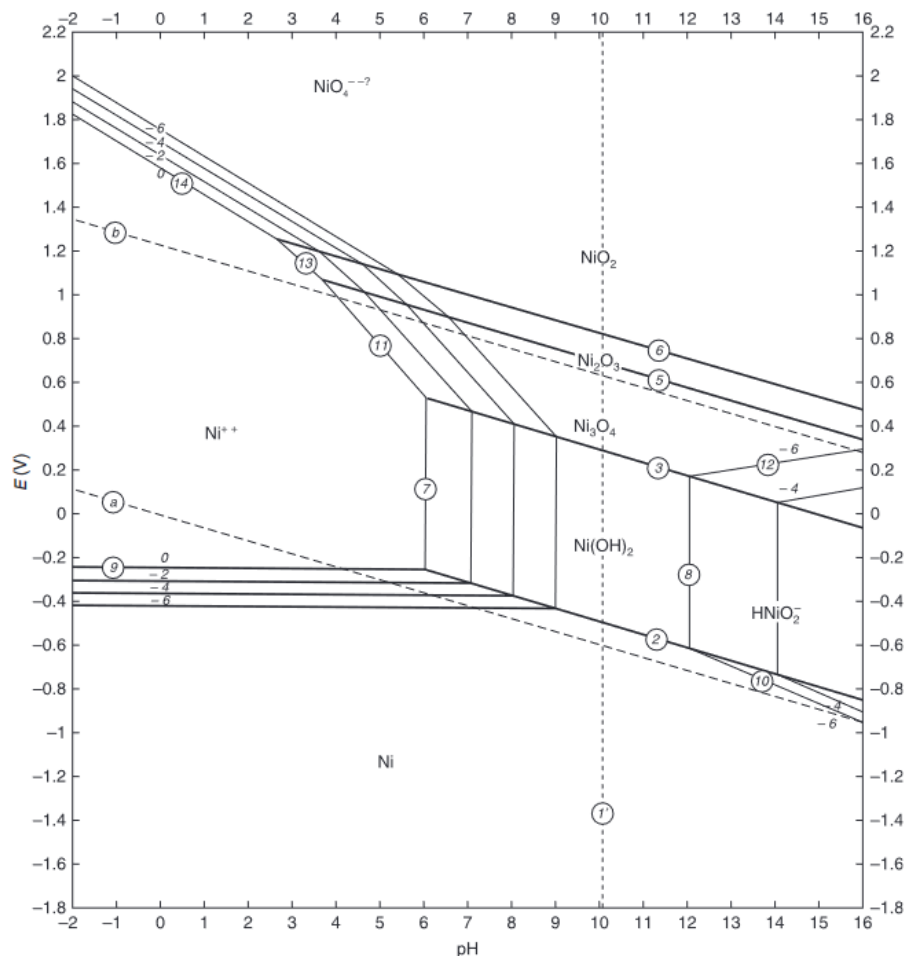


Abb. 4.16: Pourbaix-Diagramm von Nickel [341]. Das angelegte Potential ist gegen den pH-Wert aufgetragen, und die Bereiche markieren die jeweils stabile Phase des Nickel-Wasser-Systems.

Für *in situ* Versuche wurde zu Beginn eine Borax-Pufferlösung verwendet, deren pH-Wert nahe bei 7 liegt, um im Falle eines Lecks und Auslaufen des Elektrolyten die Messgeräte nicht zu beschädigen. Hierfür werden 1,24 g/l H_3BO_3 und 1,91 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser aufgelöst. Da es im Laufe des Projektes keinerlei Probleme mit der Dichtheit gab und bei Permeationsversuchen im AFM mit der Borax-Pufferlösung keine bis geringe Mengen Wasserstoff detektieren ließen, wurde im Laufe des Projektes auch für die *in situ* Versuche auf den Schwefelsäureelektrolyten zurück gegriffen.

Ein dritter Elektrolyt wurde benutzt um Proben für makromechanische Versuche, zum Beispiel Zugproben, zu beladen. Ein von Hajilou et al. [314] vorgestellter Elektrolyt auf der Basis von Borax und Glycerin, und somit einer hohen Viskosität, wird zur Beladung verwendet, wenn die Probenoberfläche möglichst unbeeinflusst von dem Elektrolyten bleiben soll. Für die Elektrolytzellen eignet sich dieser Elektrolyt aufgrund der hohen Viskosität jedoch nicht, da ein Pumpen des Elektrolyten, und damit die Entfernung der Wasserstoffblasen an der Membranrückseite, mit unseren Membranpumpen nicht möglich ist. Zur Herstellung des Elektrolyten werden 599,82 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in Glycerin aufgelöst. Das Glycerin wird dabei auf 50 °C erhitzt, um den Lösungsvorgang zu beschleunigen und ein Rühren des Elektrolyten zu ermöglichen. Anschließend wird die Glycerinlösung mit destilliertem Wasser auf eine Zielkonzentration von 20% H_2O weiter verdünnt.

Für den Schwefelsäureelektrolyten und die Borax-Pufferlösung verwenden wir KI als Rekombinationsgift, wobei die Adsorption des I^- hier für die hemmende Wirkung verantwortlich ist. Das K besitzt ein geringeres Standardpotential als H^+ und behindert damit nicht die Wasserstoffbildung. Für den Borax-Glycerin-Elektrolyten verwenden wir stattdessen Natrimthiosulfat als eine sicherere Variante des in der Literatur häufig verwendeten, giftigen Thioharnstoffs.

Die Beladung erfolgt in den meisten Fällen galvanostatisch. Für die Elektrolytzellen ist dies aufgrund des Mangels an Platz für die Referenzelektroden eine Notwendigkeit, bei Beladungen in Bechergläsern könnte sie jedoch auch potentiostatisch erfolgen. Ein weiterer Vorteil der galvanostatischen Beladung liegt aber in der Stabilität des angelegten Stromes. Ist eine der Elektrodenoberflächen von Wasserstoff- oder Sauerstoffbläschen bedeckt, so sinkt die elektroaktive Fläche und bei einer potentiostatischen Beladung könnte dies zu einer Erhöhung des Stromes bis hin zur Beschädigung der Elektrode führen. Die Proben werden als Arbeitselektrode verschaltet, sodass ein negativer Strom angelegt werden muss damit die Probe als Kathode verschaltet ist. Für die Elektrolytzellen wird ein Strom von -1 mA angelegt, was bei einem Durchmesser der Membranfläche von 12 mm zu einer Stromdichte von $-0,885 \text{ mA/cm}^2$ führt. Der angelegte Strom für makroskopische Proben ergibt sich aus der elektroaktiven Fläche der Proben und einer Stromdichte von -9 mA/cm^2 .

4.3.2 Plasma

Die Beladung von Proben mit einem wasserstoffhaltigen Plasma wurde im Rahmen von begleitenden Abschlussarbeiten durchgeführt [342; 343]. Ziel der Plasmabeladung ist die Erhöhung der Fugazität des Gases, um den Anteil des absorbierten Wasserstoffs bei einer Gasbeladung zu erhöhen. In dieser Arbeit wird zur Plasmaerzeugung ein Plasmareiniger verwendet, welcher mittels eines Wechselstroms (RF-Quelle) ein starkes Magnetfeld erzeugt. Beschleunigte Elektronen in diesem Magnetfeld führen mittels Stoßionisation zur Erzeugung des Plasmas. Bei dem verwendeten Modell des Plasmareinigers handelt es sich um einen *downstream asher*, bei welchem der Abstand zwischen Probe und Plasmaquelle so hoch ist, dass die hochenergetischen Elektronen und Ionen wieder rekombinieren, bevor sie auf die Probe treffen, und nur die niederenergetischen Radikale mit der Probe wechselwirken. Im Falle eines wasserstoffhaltigen Gases führt die Wechselwirkung der Wasserstoffradikale mit der Probenoberfläche zu der gewünschten Beladung. Bei einem normalen Plasma würde sich die Probenoberfläche, vor allem durch die Wechselwirkung mit den hochenergetischen Elektronen, stark aufheizen. Durch die Rekombination der Elektronen mit den Ionen wird auch der Wärmeeintrag stark reduziert, wodurch sich die Probe bei Benutzung des Plasmareinigers nur einige wenige Grad erhitzt. Durch Montage der Proben an einem zuvor gekühlten Kupferblock lässt sich die Erwärmung der Probe so stark reduzieren, dass sie selbst nach mehrstündiger Beladung mit rund 28 °C nur knapp oberhalb der Raumtemperatur liegt. Durch die Rekombination wird ebenso das Abtragen (engl. *sputtern*) der Materialoberfläche durch die hochenergetischen Ionen unterdrückt.

Zu Beginn wurde aus sicherheitstechnischen Gründen ein Argon-Wasserstoff-Gemisch mit 5% Wasserstoff als Prozessgas genutzt. Auch die ersten beiden Validierungsschritte der Wasserstoffabsorption erfolgten mit diesem Prozessgas. Für den dritten Validierungsschritt wird reiner Wasserstoff verwendet, um den Einfluss des Wasserstoffs zu erhöhen und zukünftige Versuche vorzubereiten. Reines Argon dient zu Referenzzwecken, um den Effekt des Plasmas (zum Beispiel potentieller Wärmeeintrag in die Probe) von Effekten des Wasserstoffs zu trennen.

Fontcuberta i Morral & Roca i Cabarrocas [344] haben den Tiefenverlauf der Verteilung des Wasserstoffs nach der Plasmabeladung mittels SIMS gemessen. Demnach bildet sich eine wasserstoffreiche Suboberflächenschicht aus, von welcher aus der Wasserstoff in das Materialinnere diffundiert. Der Tiefenverlauf ist in Abbildung 4.17 für zwei verschiedene Leistungen der Plasmaerzeugung gezeigt. Eine höhere Leistung führt zu einer höheren Konzentration in der Suboberflächenschicht, sowie einer höheren Konzentration im Bereich der Wasserstoffdiffusion. Ziel der Beladung ist daher eine möglichst hohe Leistung des Wasserstoffplasmas, weshalb in dieser Arbeit eine Leistung von 90 W (nahezu das einstellbare Maximum des verwendeten Gerätes) zur Erzeugung genutzt wurde.

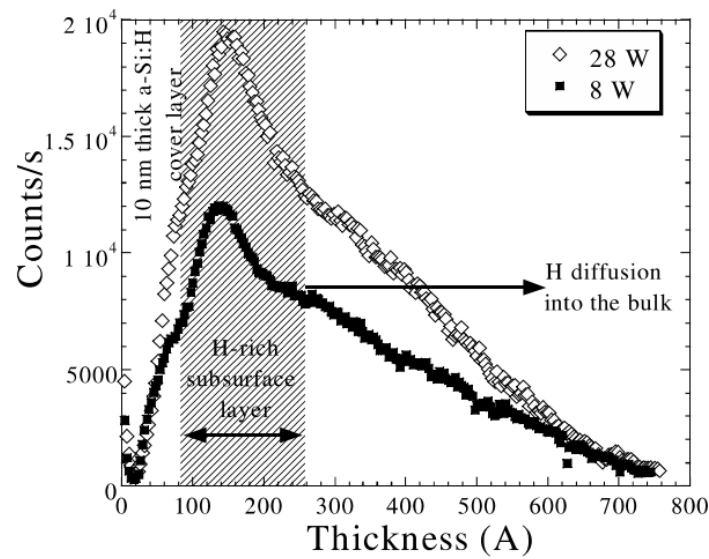


Abb. 4.17: Tiefenverlauf der Wasserstoffkonzentration nach zwei Plasmabeladungen mit unterschiedlicher Erzeugungsleistung. [344]

Bei der *in situ* Beladung wird der Plasmareiniger an dem jeweiligen REM befestigt und das Plasma in der Probenkammer gezündet. Bei der *ex situ* Beladung wird der Plasmareiniger an einer eigens modifizierten Vakuumkammer befestigt, an welcher weiterhin ein Drucksensor, eine ölfreie Vorpumpe sowie eine separate Kombinationspumpe (Vorpumpe plus Turbopumpe) befestigt sind. Mittels der Kombinationspumpe wird das Vakuum in den Bereich von 10^{-6} mBar evakuiert und anschließend mittels eines Ventils abgeschottet, bevor das Plasma gezündet wird. Sobald das Plasma gezündet ist, wird das Ventil zur ölfreien Vorpumpe geöffnet, welche dann während der Beladung den Zieldruck in der Kammer aufrecht erhält. Für beide Beladungsaufbauten wird ein Zieldruck von 0,4 mBar angestrebt, wofür der Gasfluss des Prozessgases durch den Plasmareiniger nahezu auf Maximum gestellt werden muss.

Die Versuche zur Validierung erfolgen anhand von drei Schritten:

1. Zugversuche und Vergleich zu einer elektrochemischen Beladung
2. Mikrodruckversuche als potentiell Einsatzgebiet der Plasmabeladung
3. Permeationsversuch als quantitativstes der drei Verfahren

Die erste Validierung der Plasmabeladung erfolgt mittels Beladung von Zugproben aus einem martensitischen Stahl (42CrMo4) und anschließenden *slow strain rate tests*. Die Geometrie der Zugproben richtet sich nach früheren Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe [345]. Statt der Dehnrates wurde der Einfachheit halber die Belastungsrate variiert (angelehnt an Zafra et al. [346]), beginnend bei 0,4 mm/min über 0,04 mm/min bis hin zu 0,004 mm/min. Mehrere Proben werden mittels Argon-Wasserstoff-Plasma beladen, anschließend direkt geprüft und mit unbeladenen Proben und Proben mit elektrochemischer Beladung (Borax-Glycerin-Elektrolyt) verglichen.

Für den zweiten Validierungsschritt werden Mikrosäulen mittels FIB fabriziert und geprüft. Zuerst werden Referenzproben im unbeladenen Zustand geprüft, anschließend die Probe beladen und dann die beladenen Proben geprüft. Die Beschreibung der Fabrikation der Mikrosäulen und des Prüfvorgangs selbst wird aufgrund der Ausführlichkeit in einem gesonderten Kapitel gegeben. Die Mikrosäulen werden *in situ* in einem Zeiss Sigma VP REM geprüft, wobei folgende Messreihen durchgeführt werden:

1. Einfluss des Argon-Wasserstoff Plasmas auf das mechanische Verhalten. Beladungsdauer 15 min und eine Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$.
2. Einfluss der Beladungsdauer. Beladungsdauer 15 min, 30 min und 45 min, mit einer Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$.
3. Einfluss der Dehnrates auf die Verformung. Beladungsdauer 30 min und Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 0$, $25 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ und $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

Der dritte Validierungsschritt verwendet reines Wasserstoffgas anstelle des Argon-Wasserstoff-Gemisches, um einen deutlicheren Einfluss zu detektieren und die Verwendung reinen Wasserstoffs für zukünftige Versuche zu etablieren. Dazu wird ein selbst konstruierter Aufbau einer Permeationszelle verwendet, wie in den Fotografien in Abbildung 4.18 gezeigt. In die Vakuumkammer zur Plasmabeladung wird ein Einsatz eingefügt, dessen Innenraum durch eine Membran (Probe) und entsprechenden Dichtungsringen von dem Vakuum getrennt ist. In diesen Einsatz kann nun ein Elektrolyt gefüllt werden, um entsprechend einem an Devanathan-Stachurski-Methode (siehe Kapitel 2.1.3) angelehnten Experiment die Wasserstoffpermeation zu messen. Anstelle einer elektrochemischen Erzeugung des Wasserstoffs an der Kathodenseite der Membran wird die Membran hier nun mittels Wasserstoffplasma beladen, die Detektion auf der Anodenseite bleibt jedoch identisch. Eine 1 M Lösung NaOH wird 24 Stunden vorelektrolysiert, in den Innenraum der Detektionsseite gefüllt, weitere 2 Stunden vorelektrolysiert und währenddessen mit Argon gespült. Die Beladung erfolgt in den gleichen Schritten wie bei der *ex situ* Plasmabeladung. Als Membran wurde zu Beginn ein beidseitig mit Palladium beschichteter ferritischer Stahl verwendet, um die Diffusionszeit kurz zu halten. Die Haftung der Beschichtung ging durch den hohen Druck der Dichtungsringe auf die Membran jedoch verloren und es kam zu Oxidationsprozessen der Membran, weshalb schließlich auf eine reine Palladiummembran zurückgegriffen wurde.

4.4 Mikrodruckversuche

4.4.1 Probenherstellung

Zur Vorbereitung werden kleine Stücke reinen Nickels, mit einer Größe von 10 x 10 x 1 mm, grobkorngeglüht. Die Wärmebehandlung ist identisch zu den Membranproben.

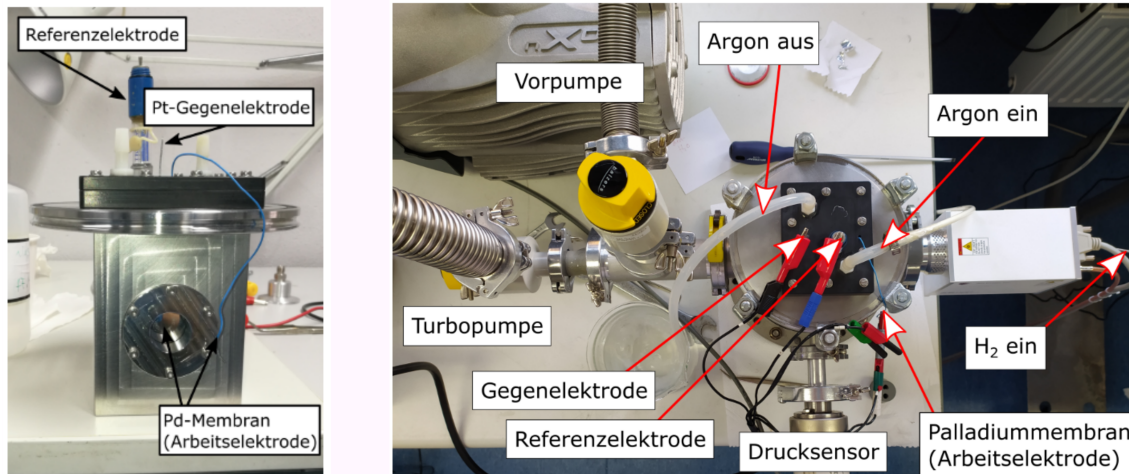


Abb. 4.18: Aufbau des Plasma-Permeation-Versuches. Links: Einsatz für die Vakuumkammer mit der Palladiummembran als Trennung zwischen Elektrolyt und Vakuumkammer. Rechts: Aufbau der gesamten Kammer, des Plasmareinigers und der Pumpen und der Verschaltung der Elektrolytzelle. [343]

Die Oberfläche wird bis zu einer finalen Politur mit einer *oxide polishing suspension* mechanisch präpariert. Im Anschluss findet die Bearbeitung im FIB zur Fabrikation der Mikroproben statt.

Die Mikrosäulen werden in das Innere eines Kornes geschnitten, sodass sie einkristallin sind. Sie werden im FIB mittels *annular milling* präpariert, was bedeutet, dass der Ionenstrahl nur aus einer Richtung kommt und die Probe während des Schneidens nicht weiter rotiert oder gekippt werden muss. Die Probe wird nur zu Beginn einmal auf 52° gekippt, damit der Ionenstrahl senkrecht auf die Proben trifft. Im ersten Schritt werden mit einem Strahlstrom von 21 nA über Nacht automatisiert die Vorformen der Mikrosäulen geschnitten. Diese Vorformen bestehen aus einem großen Graben mit einem Durchmesser von 30 µm, wobei eine Rohform der Mikrosäule in der Mitte des Grabens stehen gelassen wird. Diese wird in den finalen Präparationsschritten mit sukzessiv kleiner werdenden Strahlströmen (6,5 nA; 0,92 nA; 0,28 nA) bis zur finalen Form geschnitten. Die niedrigeren Strahlströme sorgen zum einen für eine schärfere Kante und einen geringeren Außenwinkel der Mikrosäulen, sowie für eine geringere Implantationstiefe des Galliums. Die finalen Maße der Mikrosäulen sind dann sowohl 3 als auch 5 µm Durchmesser, mit einem Aspektverhältnis zwischen 1:3 (gewünscht) und 1:5 (zu Beginn, vor Optimierung der Schneidparameter) und einem Außenwinkel von meist 6°, welcher jedoch je nach Wahl der Schneidparameter zwischen 3° und 15° schwankt.

4.4.2 Prüfung

Die Prüfung erfolgt *in situ* in einem Zeiss Sigma VP REM mittels eines ASMEC Nanoindentationsmoduls. Die Proben werden so eingebaut, dass die Längsachse der Mikrosäulen parallel zur Indenterspitze ist. Dadurch stehen die Proben jedoch unter 90° zum Elektronenstrahl, weshalb das ganze Modul um 15° gekippt wird, um die Indenterspitze

über den Mikrosäulen zu positionieren. Anstelle eines Indenters wird als Indenterspitze ein *flat punch* verwendet, welcher eine FIB flach geschnittene Diamantspitze mit einem Spitzendurchmesser von 15 μm ist. Nanoindentationsmodul und REM Aufnahme der Positionierung des *flat punches* sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

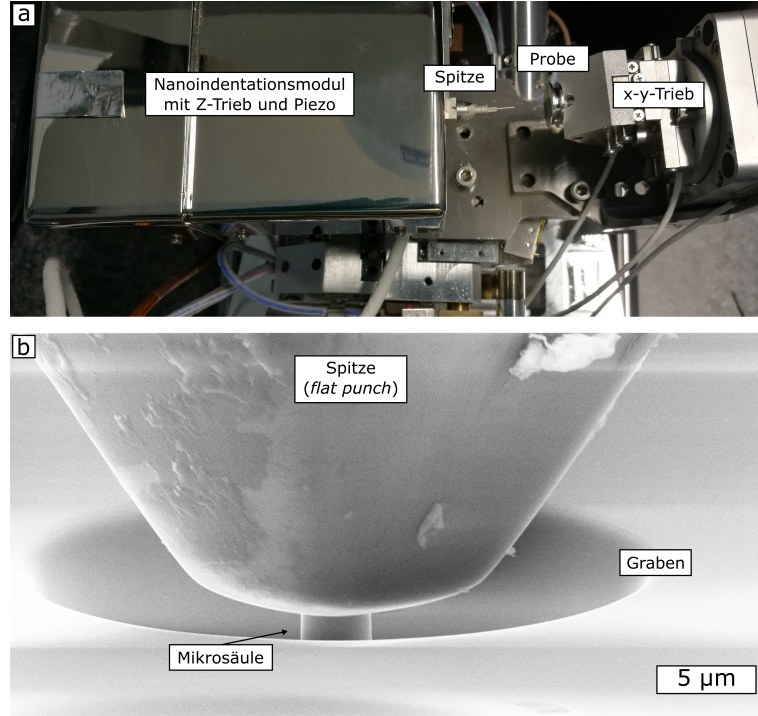


Abb. 4.19: a) Nanoindentationsmodul und b) REM Aufnahme der Positionierung des *flat punch*.

Die mechanische Spannung σ berechnet sich aus der Kraft P und dem Durchmesser der Mikrosäulen. Durch den Außenwinkel besitzen diese jedoch keinen konstanten Durchmesser. Eine einfache Auswertung wäre den Durchmesser am oberen Ende der Mikrosäule d_o zu nehmen:

$$\sigma = \frac{4P}{\pi d_o^2} \quad (4.1)$$

Eine korrigierte, effektive Spannung lässt sich stattdessen durch Verwendung des oberen und unteren Durchmessers d_o und d_u berechnen:

$$\sigma_{corr} = \frac{2P}{\pi} \left(\frac{1}{d_u^2} + \frac{1}{d_o^2} \right) \quad (4.2)$$

Zusammen mit dem Schmid-Faktor m_S eines Gleitsystems kann aus der Fließspannung σ_y eines Mikrodruckversuchs die kritische Schubspannung (engl. *critically resolved shear stress*) τ_{CRSS} zur Aktivierung der Versetzungsprozesse berechnet werden:

$$\tau_{CRSS} = m_S \sigma_y \quad (4.3)$$

Die Dehnung des Mikrodruckversuchs berechnet sich in einfacher Näherung aus der Länge l der Mikrosäule und der aufgetragenen Verschiebung h des Nanoindentationsmoduls:

$$\varepsilon = \frac{h}{l} \quad (4.4)$$

Ein bei weggeregelten Mikrodruckversuchen auftretendes Phänomen sind abrupte Sprünge in der Eindringtiefe, auch als Verschiebungssprünge bezeichnet. Diese werden durch eine schwallartige Aktivierung der Versetzungsbewegung verursacht und können während der Verformung mehrfach auftreten. Abbildung 4.20 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Mikrodruckversuchs mit Verschiebungssprüngen, sowie eine Vergrößerung des ersten Verschiebungssprungs dieser Kurve. Der erste Verschiebungssprung einer jeden Kurve wird als Erstaktivierung der Versetzungsbewegung gewertet, und die Spannung zu Beginn des Verschiebungssprungs dient als σ_y zur Berechnung von τ_{CRSS} .

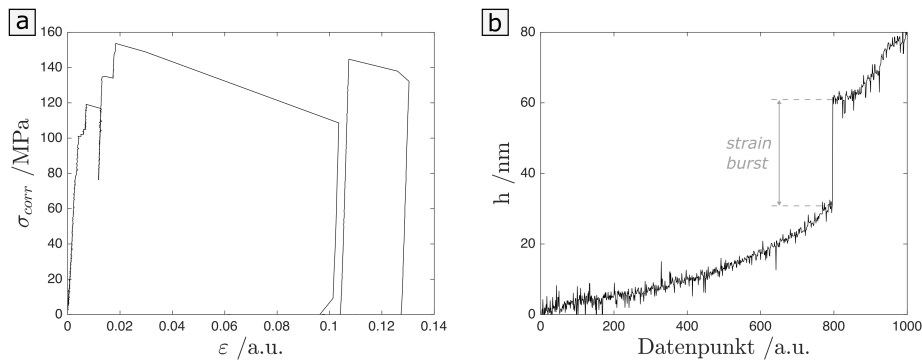


Abb. 4.20: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Mikrodruckversuchs mit Verschiebungssprüngen. b) Auftragung der Eindringtiefe h über die Datenpunkte als Vergrößerung des ersten Verschiebungssprungs.

4.5 Atmosphärenkontrolle im AFM

In der Literatur wird eine, je nach Quelle sehr starke, Abhängigkeit der gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen mittels SKPFM von der Atmosphäre beschrieben [266; 347; 248]. Diese konnte in ersten eigenen Versuchen auch bestätigt werden, bei welchen die Probenoberfläche mittels Stickstoff aus einem kleinen Schlauch gespült wurde. Um die Atmosphäre für unsere Versuche einstellen und kontrollieren zu können, wurde deshalb eine Atmosphärenkammer mitsamt Steuerung konstruiert, welche mit Argon gefüllt wird. Der Wechsel von Stickstoff zu Argon hat zweierlei Gründe: Argon ist inert, wohingegen Reaktionen von Stickstoff mit adsorbiertem Wasserstoff nicht gänzlich ausgeschlossen werden können, und Argon ist schwerer als Luft, wodurch sich die Kammer von unten nach oben füllt, die Luft verdrängt und sich weniger mit der Luft vermischt als Stickstoff.

4.5.1 Atmosphärenkammer

Um die Atmosphäre kontrollieren zu können, muss ein abgeschlossenes Volumen um das Messgerät vorhanden sein. Neben *in situ* Versuchen, bei welchen die Atmosphäre einmal eingestellt und dann über die gesamte Versuchsdauer kontrolliert wird, sollen auch *ex situ* Versuche in der Atmosphäre durchgeführt werden. Der Atmosphärenwechsel muss deshalb möglichst schnell durchführbar sein, damit zwischen Beladung bzw. Beschichtung und Start der Messung nicht zu viel Wasserstoff ausgasen kann. Die Abdeckung des AFMs ist an den Kabeldurchführungen nicht dicht und hat ein recht großes Volumen. Um die Dichtheit zu maximieren, selbst alle notwendigen Kabel- und Schlauchdurchführungen für die *in situ* Versuche anbringen zu können und das zu kontrollierende Volumen zu minimieren, wurde im Rahmen einer begleitenden Abschlussarbeit eine Atmosphärenkammer für das AFM konstruiert und erste Funktionstests vorgenommen [348]. Weiterer Vorteil der kleineren Kammer liegt darin, dass die Kammer nur Kontakt zu dem schwingungsgedämpften Hauptteil des AFMs hat und somit keine weiteren Schwingungen von außen in das System einkoppelt.

Konstruktion Fotografien der Atmosphärenkammer außerhalb des AFMs und nach Montage auf dem AFM sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Die Kammer kann je nach Bedarf innerhalb weniger Minuten ein- oder ausgebaut werden. Aufgrund der verwinkelten Konstruktion des AFM wurde eine vollständige Dichtheit nicht erreicht, sodass der Gasfluss zur Kontrolle der Atmosphäre dauerhaft aufrecht erhalten werden muss. Der dafür nötige Gasfluss ist jedoch so niedrig, dass sich dennoch variabel eine Atmosphäre mit den gewünschten Parametern einstellen lässt und sich der Anteil der Laborluft auf weit weniger als 1% der Zusammensetzung innerhalb der Kammer senken lässt.

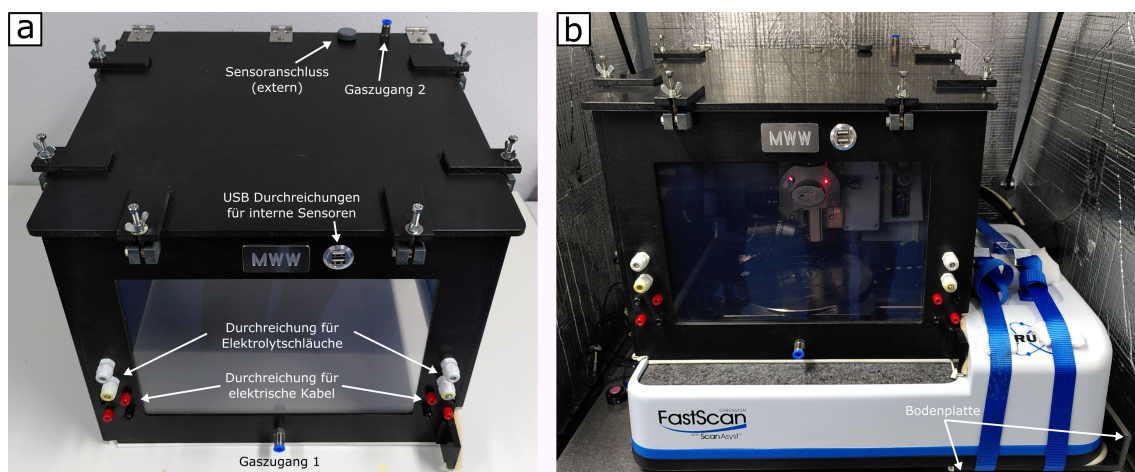


Abb. 4.21: Fotografien der Atmosphärenkammer a) außer- und b) innerhalb des AFMs. Die wichtigsten Merkmale sind beschriftet.

Eine Bodenplatte schließt die Öffnung auf der Unterseite des AFMs ab, und die an alle Verwinkelungen des Gerätes angepasste und mit Fensterdichtungen abgedichtete Kammer schließt alle Öffnungen auf der Oberseite. Die Kammer ermöglicht den Anschluss

von zwei Gasschläuchen über Gasrücktrittsicherungen, bis zu vier Elektrolytschläuchen, bis zu acht elektrische Kabel (Bananenstecker) sowie zwei USB-Kabel. Über die Gaszugänge kann das Gas zum Spülen der Kammer eingeleitet werden, und auch eine Mischung zweier Gase ist möglich. Die Positionierung der Gaszugänge an verschiedenen Seiten der Kammer soll für eine maximale Verwirbelung der Atmosphäre innerhalb der Kammer während des Spülens sorgen. Die Durchreichungen der Elektrolytschläuche ermöglichen einen Elektrolytfluss für die Elektrolytzellen innerhalb der Kammer und die Durchreichungen für elektrische Kabel ermöglichen eine variable Verschaltung von Probe, Gegenelektrode und AFM Basisplatte. Zur Beladung können Probe und Gegenelektrode mit einem Potentio- und Galvanostaten außerhalb der Kammer verschaltet werden, zur SKPFM-Messung werden Probe und Basisplatte miteinander kontaktiert. Die USB-Anschlüsse dienen als Durchreichung für die in der Kammer positionierten Sensoren.

In einem ersten Funktionstest wurde die Kammer händisch mit Argon gespült, um die Atmosphäre auszutauschen. Als Kontrollparameter wurde der Sauerstoffgehalt der Kammeratmosphäre gemessen (näheres hierzu im nächsten Unterkapitel). Abbildung 4.22 zeigt den Sauerstoffgehalt über die Zeit für verschiedene Gasdrücke des Argons. Die Versuche wurden jeweils bei Erreichen der 2% Marke beendet, mit weiterlaufender Zeit wäre der Sauerstoffgehalt jedoch auch weiter gesunken. Die Zeit zum Austauschen der Atmosphäre sinkt deutlich mit steigendem Gasdruck. Bei einer händischen Kontrolle der Atmosphäre kann der Gasdruck zu Beginn erhöht werden, um ein schnelles Austauschen der Atmosphäre zu erzielen, und anschließend herabgesetzt werden bis nur noch ein seichter Gasfluss zur Erhalt der Atmosphäre besteht. Bei ersten Versuchen war der Sauerstoffsensor noch außerhalb an dem Deckel der Kammer angebracht, wodurch sich das Plateau zu Beginn der Messung ergibt. Das Argon, welches schwerer ist als Luft, füllt die Kammer von unten auf, und es gibt eine Verzögerung bis das Argon beginnt den Sensor an der Oberseite der Kammer zu erreichen. Dies ergibt zwar eine konservative Messung der Atmosphäre in der Nähe der Probe, dennoch wurde der Sensor zukünftig nah an der Probe platziert um eine genauere Kontrolle der Atmosphäre in der Nähe der Probe zu erzielen.

4.5.2 Kontrollierte Parameter

Im Bezug auf die SKPFM-Versuche sind zwei Parameter von Interesse: der Sauerstoffgehalt und die relative Feuchtigkeit. Diese beiden Größen werden innerhalb der Kammer mittels Sensoren ausgelesen, welche möglichst nah an der Probe positioniert werden. Über den Gasfluss in die Kammer können die beiden Parameter beeinflusst und, bei korrekter Regelung, eingestellt werden.

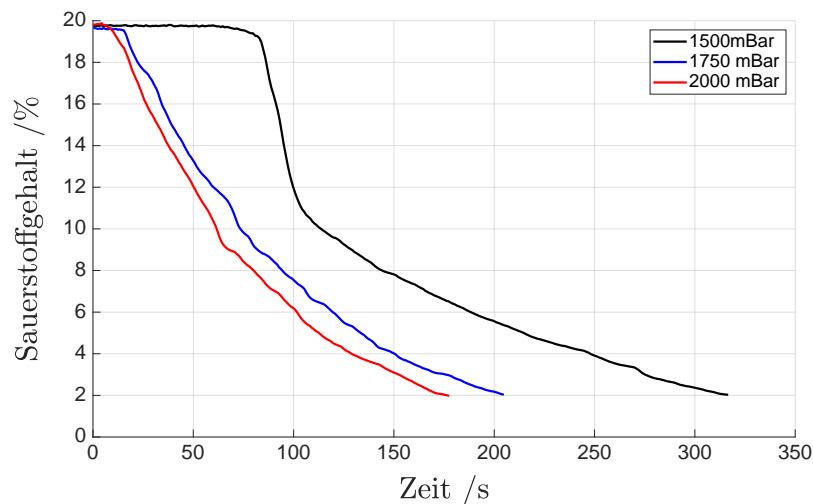


Abb. 4.22: Änderung des Sauerstoffgehalts der Kammeratmosphäre über die Zeit nach Beginn des Argon-Gasflusses für drei verschiedene Gasdrücke. [348]

Sauerstoffgehalt Sauerstoff in der Atmosphäre kann an der Probenfläche adsorbieren. Dieser adsorbierte Sauerstoff kann dann mit adsorbiertem Wasserstoff die Wasserbildungsreaktion durchlaufen und somit das Gleichgewicht stören, welches der Wasserstoffdetektion mittels SKPFM zu Grunde liegt. Gemessen wird der Sauerstoffpartialdruck mittels eines Optischen Sauerstoffsensors von Pyroscience. Dieser Sensor beruht auf der Methode der Fluoreszenzlöschung und zeichnet sich durch eine lange Lebenszeit, eine stabile Kalibrierung und geringe Auslesezeiten aus.

Eingestellt wird der Sauerstoffgehalt durch den Gesamtfluss an Argon in die Atmosphärenkammer. Je höher der Gasfluss, desto geringer der Sauerstoffgehalt. Dadurch, dass die Kammer nicht vollständig dicht ist, nähert sich der Sauerstoffgehalt nach Abstellen des Gasflusses langsam wieder der Laborluft an.

Luftfeuchtigkeit Die Luftfeuchtigkeit in der Probenkammer beeinflusst den mikroskopischen Wasserfilm auf der Probenoberfläche, welcher essentieller Bestandteil der Palladium-Wasserstoff-Elektrode ist, deren Potential mittels SKPFM gemessen werden soll. Die Luftfeuchtigkeit entscheidet über Homogenität und Dicke dieses Wasserfilms, weshalb ein Einfluss auf die detektierte Menge an Wasserstoff zu vermuten ist. Gemessen wird die relative Luftfeuchtigkeit mit einem integrierten Sensormodul von Amphemol Advanced.

Die relative Luftfeuchtigkeit in der Atmosphärenkammer wird über Spülen mit einem zweiten Argongas eingestellt, welches vorher durch ein 40-50 °C heißes Wasserbad geblubbert wird. Das Mischungsverhältnis zwischen trockenem und angefeuchtetem Argon kann genutzt werden, um die relative Luftfeuchtigkeit zu erhöhen oder zu senken. Bei alleiniger Verwendung des trockenen Argons können relative Feuchtigkeit von 10% erreicht werden, bei alleiniger Verwendung des feuchten Argons bis nah an die 100%,

jedoch wird sie nie höher als 80% eingestellt, um Kondensation innerhalb der Elektronik des AFMs zu vermeiden.

4.5.3 Steuerung zur automatischen Kontrolle

Die händische Kontrolle der Kammeratmosphäre stellt sich als extrem instabil heraus und bedarf ständiger Anpassung des Gasdruckes, um den Gasfluss einzustellen. Des weiteren konnte der Feuchtigkeitssensor, anders als der Sauerstoffsensor, nicht über eine Herstellersoftware ausgelesen werden, da er als Integrierter Schaltkreis zur Installation in einer elektrischen Schaltung konzipiert ist. Um das Auslesen der Sensoren zu realisieren und eine automatische Kontrolle der Gasflüsse von trockenem und angefeuchtetem Argon zu ermöglichen, wurde eine Steuerung konzipiert, verschaltet und programmiert. Die Steuerung erfüllt im Idealfall alle der folgenden Anforderungen:

- **Auslesen der Sensoren:** Sauerstoffgehalt und relative Luftfeuchtigkeit müssen bekannt sein, um sie als Regelgrößen zu verwenden. Außerdem können diese Werte dann zur Anzeige und Aufzeichnung der Atmosphäre genutzt werden.
- **Kontrolle des Gasflusses:** Um die Atmosphäre auf Zielwerte einzustellen, muss der Gesamtgasfluss sowie das Verhältnis aus trockenem und angefeuchtetem Argon variabel angepasst werden können.
- **Eigenständig:** Die Steuerung sollte auch ohne einen dahinter geschalteten Computer als eigenständiges Gerät funktionieren. Dafür ist unter anderem eine Eingabemöglichkeit für Sollwerte, Regelparameter und Einstellungen notwendig.
- **Graphische Ausgabe:** Die Steuerung sollte mindestens Istwerte und Sollwerte anzeigen können, im Idealfall sogar den Kurvenverlauf der Istwerte über die Zeit.
- **Export:** Die Atmosphärendaten sollten über die Zeit aufgezeichnet und exportiert werden können, um sie im Anschluss an den Versuch zur Datenanalyse nutzen zu können.

Zur Umsetzung dieser Anforderungen wurde als Basis der Steuerung ein RaspberryPI Mikrocontroller gewählt, zum Auslesen der Sensoren und Steuern des Gasflusses, zusammen mit einem Tastbildschirm zur Parametereingabe und Anzeige der Messwerte. Der Gasfluss wird über zwei PVQ10 Proportionalventile von SMC gesteuert, welche einen variablen Gasfluss für beide Gase ermöglichen.

Wegen der Trägheit der Änderung der Atmosphäre innerhalb der Kammer, und einer schlechten Durchwirbelung bei geringem Gasfluss, gestaltet sich die optimale Wahl der Regelparameter schwierig. Es wurde ein Parametersatz nach dem *minimum working principle* gewählt, welcher zu einer hinnehmbaren Genauigkeit der Atmosphärenparameter führt. Abbildung 4.23 zeigt für Sauerstoffgehalt und relative Luftfeuchtigkeit die

Standardabweichung der Istwerte für verschiedene Sollwerte. Mit einer Optimierung der Steuerung und der Regelparameter lässt sich die Genauigkeit sicherlich weiter verbessern, aus zeitlichen Gründen wurde die Steuerung in diesem Zustand genutzt, um sich weiter auf die eigentlichen Versuche konzentrieren zu können. Alles in allem ist die automatische Steuerung dennoch genauer als ein händisches Einstellen des Gasflusses und funktioniert in sich konsistent auch in Abwesenheit eines Operators bei längeren Versuchsreihen.

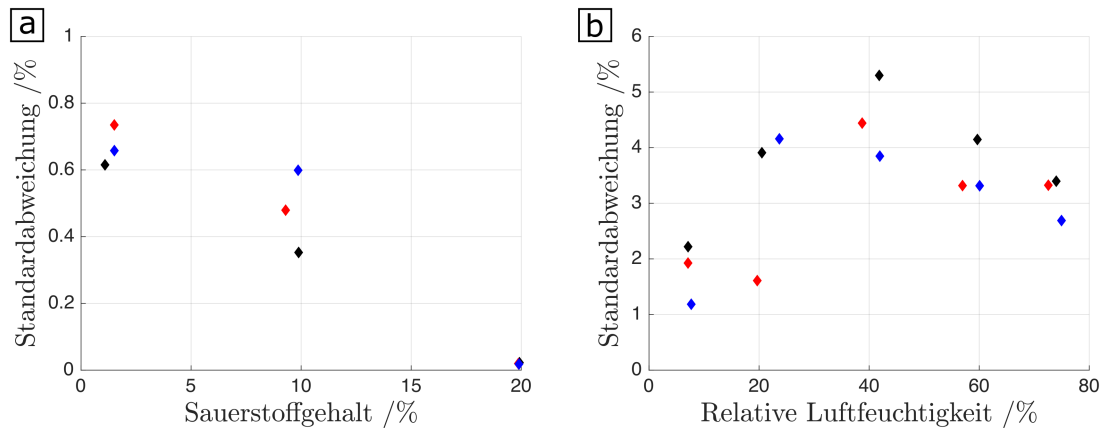


Abb. 4.23: Standardabweichung der Istwerte für verschiedene Sollwerte. Die Daten wurden jeweils aus separaten Messreihen an drei aufeinander folgenden Tagen aufgenommen (schwarz, rot, blau). a) Sauerstoffgehalt, 20% Sauerstoffgehalt ist die Messung an Laborluft, weshalb nicht geregelt wurde und der Fehler nur aus der Streuung der Sauerstoffmessung besteht. b) Relative Luftfeuchtigkeit.

4.6 Scanning Kelvin Probe Force Microscopy

Die Wasserstoffdetektion mittels SKPFM bildet den Kern dieser Arbeit. Die Methodik begleitender Versuchselemente, wie elektrochemische Beladung und Atmosphärenkontrolle, wurden schon erläutert, sodass an dieser Stelle nun die eigentlichen SKPFM-Messungen selbst beschrieben werden können. Zuerst werden die Parameter der Messungen diskutiert und im Anschluss die zwei Vorgehensweisen, *ex situ* und *in situ*, getrennt voneinander behandelt. Durchgeführt werden die Versuche an einem Bruker Dimension Icon AFM.

4.6.1 Messmodi

Eine klare Auswahl zwischen der AM und der FM ist schwierig. Durch die Messung der langreichweitigen elektrostatischen Kräfte hat die AM das bessere Signal-Rausch-Verhältnis, allerdings eine schlechtere laterale Auflösung durch den Einfluss des Federbalkens und eine geringe Auflösung der Kontaktpotentialdifferenz. Bei der FM verhält es sich entgegengesetzt, und die gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen liegen näher

an den tatsächlichen Werten. Abbildung 4.24 zeigt eine Referenzmessung (ohne Wasserstoffbeladung) an einer Korngrenze: Topographie, Kontaktpotentialdifferenz in AM mit einem Mittelwert von $382,9 \pm 4,32$ mV und in FM mit einem Mittelwert von $153,0 \pm 19,77$ mV. Das in diesem Beispiel um einen Faktor fünf stärkere Rauschen macht die Beobachtung kleiner Änderungen in der FM schwierig, weshalb zu Beginn der Arbeit ausschließlich die AM genutzt wird. Im Verlauf der Arbeit wird dann die Nutzung beider Messmodi etabliert, sodass mittels AM eine Beobachtung von Änderungen möglich ist, welche anschließend in FM genauer vermessen werden können. Dadurch erhöht sich jedoch auch die Messzeit pro Messdurchlauf (beispielsweise pro Probenstelle oder Schritt in der Beladungszeit).

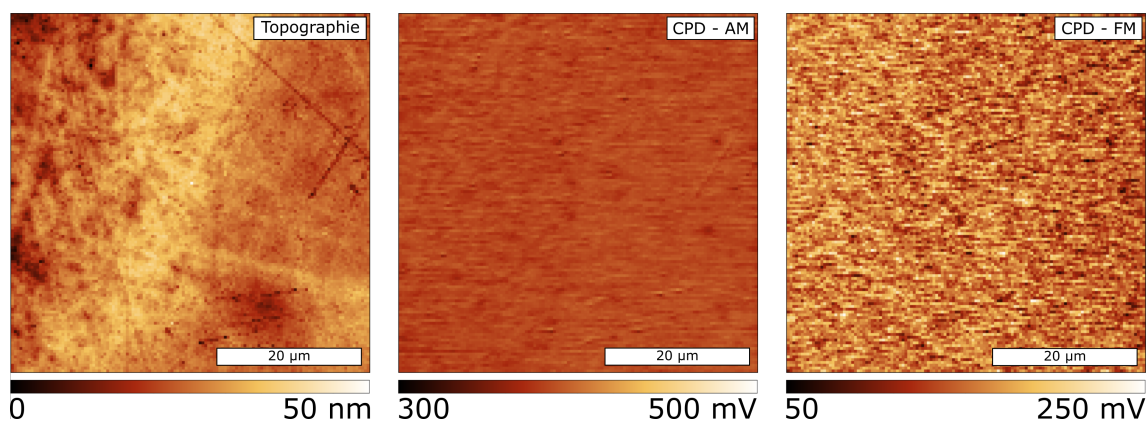


Abb. 4.24: Topographie einer Probenstelle an einer Korngrenze sowie Kontaktpotentialdifferenz dieser Probenstelle in AM und FM.

4.6.2 Messparameter

Die wichtigsten Parameter betreffen die *scanrate* (Geschwindigkeit der Messspitze beim Rastern) und die *lift height* (Abstand der Messspitze zur vorher gemessenen Topographie während der Kontaktpotentialdifferenzmessung). Eine weitere Einstellungsmöglichkeit ist die Wechselspannung V_{AC} für die dynamische Messung der Kontaktpotentialdifferenz. Sonstige Einstellungsparameter betreffen hauptsächlich die Stabilität der Messung und die Regelparameter, welche von Messung zu Messung variieren können und beim *PeakForce tapping* entweder automatisch vom Messgerät angepasst werden oder keinen großen Einfluss auf die Messungen selbst haben.

Scanrate Die Kontaktpotentialdifferenz besitzt eine Relaxationszeit, bis sich das Signal eingestellt hat. Des weiteren durchläuft die Messspitze beim *lift mode* einen Anlaufbogen und erreicht den konstanten Abstand zur gemessenen Topographie nicht direkt. Je nach *scanrate* liegt dieser Anlaufbogen nicht mehr nur in der ersten Rasterlinie (engl. *trace*), sondern der aufgezeichneten Rückrichtung (engl. *retrace*), und äußert sich dann in einer Überschätzung der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz am rechten Rand der

Messung. Abbildung 4.25 zeigt für Messungen an einem Aluminium-Silizium-Gold Kalibrierstandard den Einfluss der *scanrate* für die AM als auch die FM.

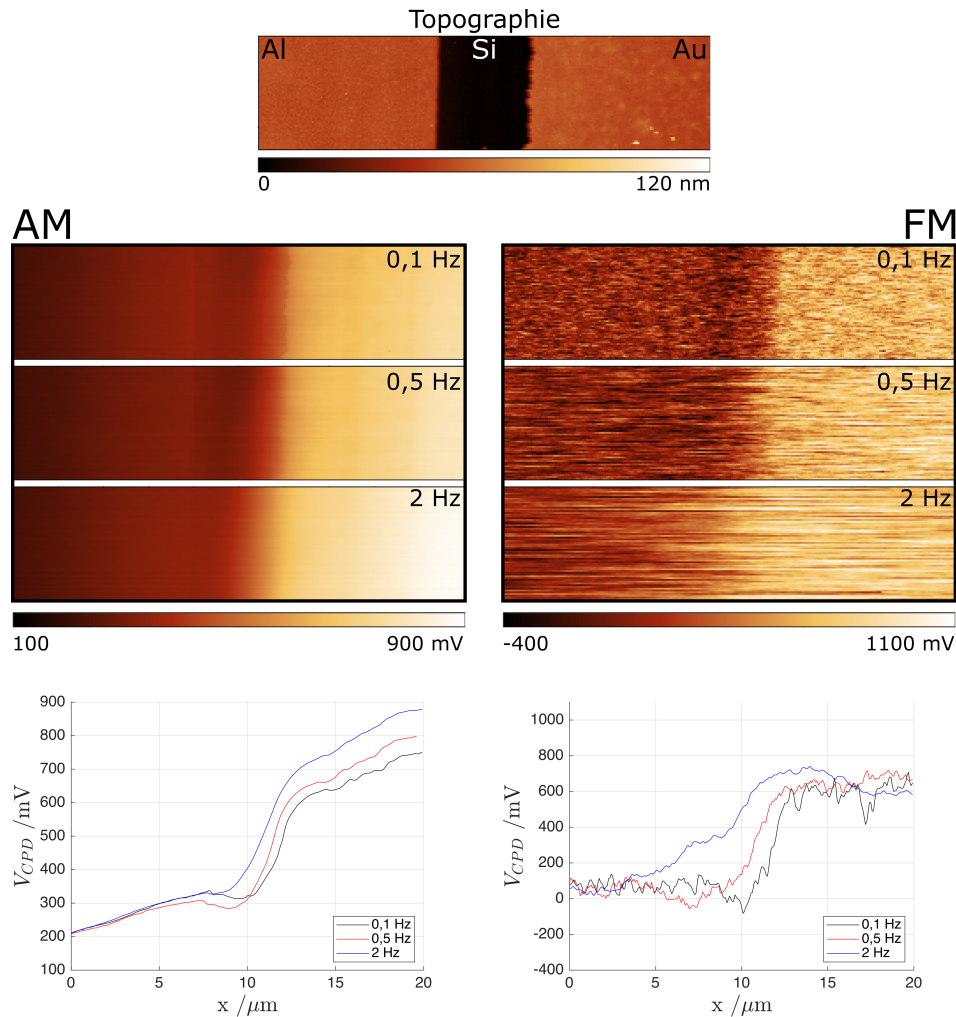


Abb. 4.25: Topographie des Kalibrierstandards sowie Profile der Kontaktpotentialdifferenz in AM und FM als Karten und als Linienprofile.

Für die AM Messungen ist der Einfluss nicht so stark zu erkennen, was zur besseren zeitlichen Auflösung gegenüber der FM passt [151]. Das Ausklingen des Anlaufbogens zieht sich über die komplette Messung hinweg, zu erkennen daran, dass in den AM Messungen kein stabiles Niveau innerhalb des Aluminiums und des Goldes erreicht wird. Die Stufe im Potential durch das Silizium wird mit zunehmender *scanrate* immer undeutlicher, ist aber selbst bei der Messung mit 2 Hz noch zu erkennen.

Die FM Messungen zeigen eine stärkere Abhängigkeit von der *scanrate*. Zwar ist der Anlaufbogen nicht zu erkennen und es werden stabile Niveaus in Aluminium und Gold erreicht, aber die Stufe durch das Silizium ist bei 2 Hz schon nicht mehr zu erkennen. Die Messung mit 0,5 Hz wirkt rauschärmer als die Messung mit 0,1 Hz, dies liegt jedoch nur an einem intrinsischen Glättungseffekt durch das Verschmieren der Messpunkte miteinander, gut zu erkennen in den Karten, und gilt ebenso für der Messung mit 2 Hz. Im Idealfall würden alle Messungen mit 0,1 Hz durchgeführt werden, um die beste Auflösung zu erhalten. Bei einer Größe des Messrasters von 64 auf 64 Pixeln ergibt

sich bei 0,1 Hz jedoch eine Messzeit von rund 20 Minuten (jede Zeile wird doppelt gemessen: Topographie und Kontaktpotentialdifferenz). Bei 128 auf 128 Pixeln, und bei einer gleichbleibenden *scanrate* (und damit Zeit pro Rasterlinie), entsprechend schon 40 Minuten. Sollen nun bei *in situ* Messungen pro Beladungsschritt mehrere Probenstellen jeweils in AM und FM gemessen werden, so wird die Messzeit deutlich höher als die einzelnen Beladungsschritte, wodurch nicht mehr von einer Momentaufnahme der Wasserstoffverteilung gesprochen werden kann. Es wird deshalb ein Kompromiss zwischen Auflösung und Zeit pro Messung getroffen, indem mit einer *scanrate* von 0,5 Hz gemessen wird. Die Anzahl an Pixeln wird dann zwischen 64 und 128 Pixeln variiert, je nachdem wie lange die Beladungsschritte sind und wie viele Probenstellen gemessen werden sollen, sodass sich für die meisten Messungen eine Zeit von 4 bzw. 8 Minuten pro Messung ergibt. Ausnahme bilden einzelne Messungen ohne zeitlichen Druck, zum Beispiel bei Referenzmessungen oder einzelnen Messungen mit der Anforderung nach einer hohen Pixelauflösung.

Lift height Der Abstand zwischen Messspitze und Probe beeinflusst die Stärke von Topographieartefakten, sowie die Auflösung der Kontaktpotentialdifferenz. Generell gilt: umso kleiner der Abstand, desto besser die Auflösung der Kontaktpotentialdifferenz und umso besser die laterale Auflösung bei AM (elektrostatische Kraft auf die Messspitze dominiert gegenüber dem Federbalken). Abbildung 4.26 zeigt Linienprofile für Messungen an dem Al-Si-Au Kalibrierstandard für drei verschiedene Abstände. Bei den AM Messungen sind die Profile für alle drei Messungen ähnlich, bei den 5 nm jedoch deutlich stärker verrauscht. Bei den FM Messungen die gleiche Tendenz, nur mit einem deutlicheren Unterschied zwischen 5 nm und den anderen Messungen.

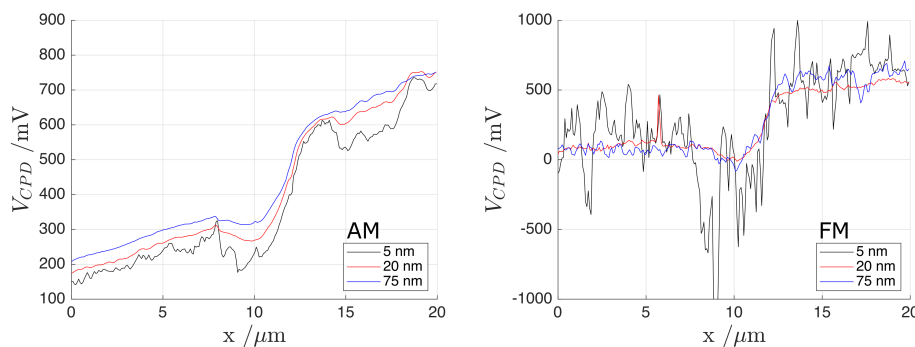


Abb. 4.26: Linienprofile in AM und FM der Kontaktpotentialdifferenz des Kalibrierstandards für verschiedene Abstände zwischen Messspitze und gemessener Topographie. Die Skala der FM Messung musste wegen des starken Rauschens gegenüber Abbildung 4.25 angepasst werden.

Jedoch wird auch der Einfluss der Topographieartefakte stärker, weshalb der Abstand immer an die Topographie angepasst werden muss. Bei den Membranproben ist die Rauigkeit größer als auf dem Kalibrierstandard und die durch selektiven Abtrag entstandenen Stufen an den Korngrenzen liegen meist im oberen zweistelligen Nanome-

terbereich. Die *lift height* wird deshalb auf 75 nm gesetzt um ein rauschärmeres Signal zu bekommen. Die schlechtere laterale Auflösung hingegen fällt bei einer Messfeldgröße von 50 μm und einer Pixelauflösung von 64 oder 128 nicht ins Gewicht.

Wechselspannung Bei Halbleitern oder Oxidoberflächen spielt V_{AC} eine große Rolle durch eine potentielle Veränderung der Raumladungszone [143], bei reinen Metallen (hier: Palladiumbeschichtung) hat ein hohes V_{AC} keine merklichen Nachteile, verbessert aber leicht das Signal-Rausch-Verhältnis der Messungen. In dieser Arbeit wurde zu Beginn mit 3500 mV gearbeitet, später jedoch weiter auf 5000 mV erhöht.

4.6.3 Simulation

Angelehnt an die Vorgehensweise in [153] wurde eine zweidimensionale Finite Elemente Methode (FEM) zur Berechnung der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz in MATLAB implementiert. Eine simulierte Fläche (zweidimensional) wird in ein quadratisches Raster unterteilt und die Knoten dann Messspitze, Probe oder freiem Volumen zugeordnet. Diese Knoten bekommen dann entsprechende Werte für ihr Potential zugeordnet. Durch diese Zuweisung von Potentials zu Knoten lassen sich sowohl Topographie als auch Unterschiede in der Kontaktpotentialdifferenz darstellen.

Die Berechnung des Potentials für alle Knoten, denen noch kein Potential zugewiesen wurde, erfolgt schließlich über die Laplace-Gleichung (welche beispielsweise analog zur Berechnung von Temperaturverteilungen genutzt werden kann):

$$\Delta\Psi(r) = 0 \quad (4.5)$$

Diese Gleichung ist ein Spezialfall der Poisson-Gleichung und beschreibt eine homogene, elliptische, partielle Differentialgleichung, indem die Divergenz des Potentials zu Null gesetzt wird. Das elektrische Feld ergibt sich als konservatives Feld anschließend aus dem Gradienten des Potentials:

$$\mathbf{E}(r) = -\nabla\Psi(r) \quad (4.6)$$

Die Integration des elektrischen Feldes über die simulierte Fläche ergibt die elektrische Arbeit W_E des Systems. Pro Simulation erhält man einen Wert für W_E , zur Berechnung der Kraft muss jedoch $W_E(z_t)$ bekannt sein, wobei z_t den Abstand zwischen Probe und Messspitze beschreibt. Deshalb müssen mehrere einzelne Simulationen durchgeführt werden, bei welchen der Abstand zwischen Messspitze und Probe variiert wird. Aus der Ableitung von $W_E(z_t)$ nach z_t ergibt sich die elektrostatische Kraft $P_{el}(z_t)$, und aus deren Ableitung der Gradient der elektrostatischen Kraft $\frac{\partial P_{el}(z_t)}{\partial z_t}$. Zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz V_{CPD} muss nun die von außen angelegte elektrische Spannung variiert und das Minimum der Kraft (AM) oder des Kraftgradienten (FM) bestimmt

werden. Diese elektrische Spannung wird als Versatz auf die Knoten des Materials oder der Messspitze gegeben. Dafür müssen nun erneut mehrere einzelne Simulationen mit variabler elektrischer Spannung durchgeführt werden, sodass man den Verlauf von elektrostatischer Kraft und ihrem Gradient über diese erhält. Somit kann nun V_{CPD} für eine einzelne Messspitzenposition der x - y -Ebene berechnet werden. Für eine gesamte Karte müssten all diese Simulationen nun für jeden einzelnen Pixel durchgeführt werden. Abbildung 4.27 fasst den Ablauf der Einzelschritte zusammen. Zusammenfassend hier noch einmal alle Parameter, welche variiert werden müssten, um eine Karte von V_{CPD} zu erhalten. Pro Variation muss eine eigene Simulation durchgeführt werden:

1. Jeder Pixel der V_{CPD} Karte einzeln
2. Pro Pixel eine Variation der äußeren elektrischen Spannung V_{DC}
3. Pro V_{DC} eine Variation des Abstandes z_t zwischen Messspitze und Probe

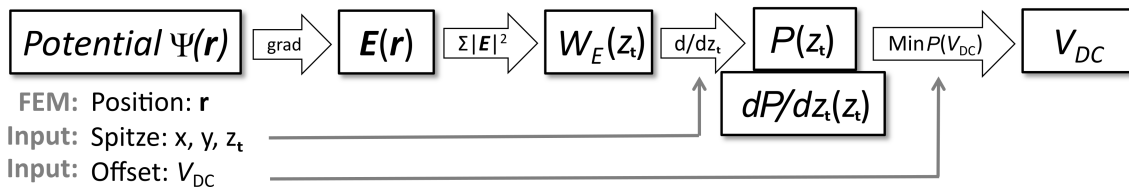


Abb. 4.27: Abfolge der Einzelschritte der Simulationen.

Bei einem Gitternetz von 100 auf 100 Knoten dauert eine einzelne Berechnung rund 3 Sekunden. Ein Rechenbeispiel mit realistischen Zahlenwerten soll nun den Zeitaufwand der Simulationen verdeutlichen. Bei 40 verschiedenen Werten für V_{DC} (bestimmt die Genauigkeit der simulierten Kontaktpotentialdifferenzen), 10 Werten für z_t und 100 Pixeln (entspräche in 3D einem 10x10 Messfeld) ergeben sich 40.000 einzelne Simulationen. Mit 3 s pro Simulation kommen wir so auf rund 33 Stunden Simulationsdauer. Bei einer Pixelzahl von 10.000 Pixeln (100x100 Messfeld in 3D) wären es schon 3333 Stunden (138 Tage).

Die Simulationen eignen sich somit nicht für eine ausführliche Studie von komplexen Topographien oder Potentialverteilungen. Sie sollen vor allem dazu dienen, mithilfe eines vereinfachten Beispiels eine Abschätzung zu treffen, inwiefern gemessene Verteilungen der Kontaktpotentialdifferenz an Korngrenzen mit der echten Verteilung übereinstimmen könnten. Zur Validierung der Simulation werden an dieser Stelle noch die Simulationen einer einfachen Topographiestufe oder -mulde, überlagert mit einer Potentialstufe, gezeigt. Abbildung 4.28 zeigt die drei Konfigurationen sowie die Potentialprofile für die AM und die FM.

Die Profile zeigen eine ähnliche Tendenz wie Simulationen in der Literatur [153]. Bei der AM wird durch die langreichweitigen Kräfte über einen größeren Bereich gemittelt. Dadurch wird die Potentialstufe schon vor der Topographiestufe mit gemessen. Das

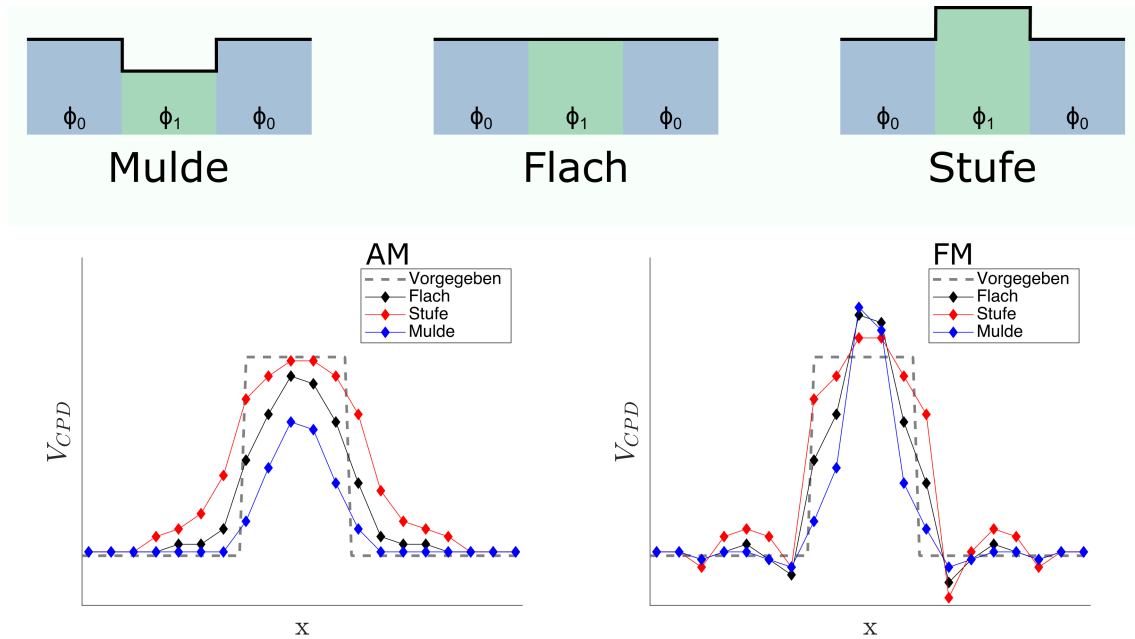


Abb. 4.28: Simulation der Kontaktpotentialdifferenz an Potential- und Topographiestufen. Oben: Schematische Darstellung der drei Konfigurationen. Unten: Vorgegebener Potentialprofil (grau, gestrichelt) und simuliertes Profil der Kontaktpotentialdifferenz für jede der drei Konfigurationen. Jeweils für die AM und die FM.

tatsächliche, vorgegebene Potential innerhalb der Potentialstufe wird nur für die Topographiestufe erreicht, hier ist der Übergangsbereich jedoch auch am größten. Die Mulde hat den kleinsten Übergangsbereich, erreicht jedoch nur rund $2/3$ des vorgegebenen Potentials. Bei der FM liegt der Übergangsbereich des Potentials nur innerhalb der Stufe und nicht schon außerhalb, was mit den kurzreichweitigen Kraftgradienten zu erklären ist. Das vorgegebene Potential wird für alle Konfigurationen sogar leicht überschritten. Am ähnlichsten zum vorgegeben Profil ist hier die Kurve der Topographiestufe.

4.6.4 Messungen nach ex situ Beladung

Die einfachere Art der Wasserstoffdetektion mittels SKPFM ist das elektrochemische Beladen einer polierten aber unbeschichteten Probe außerhalb des AFMs. Die Proben werden meist für lange Zeit beladen, bis der Wasserstoff auch ins Probeninnere diffundieren konnte und die Probe möglichst viel Wasserstoff absorbiert, um alle Wasserstofffallen zu füllen. Nach der Beladung werden die Proben gereinigt und anschließend beschichtet. Direkt nach dem Beschichten werden sie zur Messung in das AFM eingebaut. Je weniger Zeit zwischen Ende der Beladung und Beginn der Messung vergeht, umso mehr von dem ausgasenden Wasserstoff kann detektiert werden. Die Kalibrierung der Spitze (da deren Potential immer als Referenz für das Potential der Probe dient) an einem Al-Si-Au Kalibrierstandard wird meist nur vor Beginn der Messreihe durchgeführt, insbesondere bei den Ausgaskurven, da die eigentlichen Messungen hier permanent ohne Unterbrechung laufen sollen.

Momentaufnahmen Momentaufnahmen der Wasserstoffverteilung eignen sich, um beispielsweise die Verteilung des Wasserstoffs innerhalb verschiedener Phasen im Material zu untersuchen. Hierfür wird der Probe etwas Zeit zum Ausgasen gegeben, damit auch genug Wasserstoff nach der Beschichtung in dem Palladium absorbiert wird. Bei diesen Messungen ist weniger die zeitliche Änderung der Kontaktpotentialdifferenz von Interesse, sondern die laterale Verteilung. Hier werden einzelne Messungen durchgeführt, sodass keine starke zeitliche Abhängigkeit besteht, und so beispielsweise die *scanrate* reduziert und die Pixelauflösung erhöht werden können.

Ausgaskurven Bei den Ausgaskurven geht es darum, die Proben schnellstmöglich nach der Beladung und der anschließenden Beschichtung einzubauen und zu messen. Hier ist vor allem der zeitliche Verlauf der Kontaktpotentialdifferenz von Interesse. Die Idee liegt darin, dass der Wasserstoff mit einem konstanten Teilchenstrom J ausgast. Die Konzentration c nimmt dann linear mit der Zeit t zu. Über die Nernst-Gleichung ergibt sich eine logarithmische Abhängigkeit von der Aktivität, und damit in erster Näherung von der Konzentration. Unter der in der Literatur oft getroffenen Annahme, dass der Nachschub an Wasserstoff im Probeninneren unbegrenzt ist, ergibt sich ein konstanter Teilchenstrom J (in Analogie zu einem Permeationsversuch). Daher sollte sich also die gemessene Kontaktpotentialdifferenz logarithmisch mit der Zeit ändern. Bis sich ein konstanter Teilchenstrom eingestellt hat und alle Wasserstofffallen in dem Palladium gefüllt sind, durchläuft die Kurve zu Beginn einen Anlaufbogen mit geringerer Steigung. Über die Steigung dieser Ausgaskurven können dann Rückschlüsse auf die Menge an ausgasendem Wasserstoff, und damit gegebenenfalls auf die Mechanismen, gezogen werden. Auch hat die Atmosphäre einen Einfluss auf die Ausgaskurven, weshalb diese zur Untersuchung dieses Einflusses genutzt werden könnten.

Da hier weniger die laterale Verteilung der Kontaktpotentialdifferenz, sondern deren zeitliche Änderung, von Interesse ist, wird meist die *scanrate* von 0,5 Hz bei recht niedrigen Pixelauflösungen verwendet, um eine geringe Zeit pro Messung zu erhalten. Es wird der Mittelwert jeder einzelnen Messung berechnet und über die Messzeit aufgetragen. Die Zeit pro Messung gibt demnach die zeitliche Auflösung der Ausgaskurven an.

Probleme und Nachteile Diese Vorgehensweise hat insbesondere zwei Nachteile: Durch den großen zeitlichen Verlust zwischen Beladung und Start der Messung (Größenordnung: eine Stunde) gast einiges an Wasserstoff wieder aus. Verstärkt wird das Ausgasen weiter durch das Hochvakuum während der Beschichtung, welchem die Probe mindestens 20 Minuten während des Abpumpens ausgesetzt ist. Die Menge an detektierbarem Wasserstoff ist deshalb geringer, in Extremfällen kann auch der Großteil des Wasserstoffs, oder gar alles an mobilem Wasserstoff, ausgast sein. Dies betrifft insbesondere sehr kurzen Beladungszeiten oder Materialien mit hoher Diffusionsgeschwindigkeit (krz

Metalle). Der zweite große Nachteil liegt darin, dass die Proben nicht einfach weiter beladen werden können. Die Beschichtung könnte entfernt und die Probe weiter beladen werden, allerdings muss sich dann bei erneuter Beschichtung vor der nächsten Messung ein komplett neues Gleichgewicht des Wasserstoffs in dem Palladium einstellen (hier insbesondere das Füllen der Wasserstofffallen). Dadurch, dass die Probenoberfläche, welche im AFM gemessen werden soll, während der Beladung Kontakt zum Elektrolyten hatte, kann sich die Oberfläche verändert haben. Wichtig ist hier vor allem die hohe Rauigkeit oder das Entstehen von Topographiestufen, welche zu Topographieartefakten in der Messung führen könnten.

4.6.5 Messungen mit *in situ* Beladung

Bei den *in situ* Versuchen geht es um die Membranproben, welche von der Rückseite beladen und auf der Oberseite gemessen werden. Die Proben können somit in Ruhe präpariert, gereinigt und beschichtet werden, da der Wasserstoff noch gar nicht in die Probe eingebracht wurde. Die Probenoberfläche hat keinen Kontakt zu einem Elektrolyten und ist deshalb deutlich sauberer und die Topographie ergibt sich allein aus der Probenpräparation. Die Kalibrierung der Messspitze an dem Al-Si-Au Kalibrierstandard erfolgt vor und nach jeder Messreihe (hier meistens pro Beladungsintervall). Bei Verdacht auf eine Änderung des Messspitzenpotentials während der Messreihe wird die Kalibrierung auch zwischendurch durchgeführt.

Beladung Für die Beladung der Proben werden zwei Elektrolytschläuche an den Elektrolytzellen befestigt. Elektrolyt wird aus einem Becherglas mittels einer Membranpumpe durch die Elektrolytzellen gepumpt. Die Elektrolytzellen werden entweder kopfüber außerhalb des AFMs beladen (was dann einer Mischung aus *in situ* Aufbau mit *ex situ* Beladung entspricht), oder aufrecht im AFM. Die Beladung der Zellen außerhalb des AFMs wurde aus Sicherheitsgründen zu Beginn des Projektes für alle Beladungsschritte einer Messreihe gemacht. In späteren Messreihen wurde dies nur noch für den ersten Beladungsschritt gemacht, da dieser meist in der Größenordnung von 16 Stunden liegt, um zu verhindern dass die Beladung innerhalb des Messgerätes unbeaufsichtigt über Nacht läuft.

Bei der reinen *in situ* Beladung wird die Probe in der Atmosphärenkammer platziert, sodass nach Beladungsstopp direkt mit der Messung begonnen werden kann. Abbildung 4.29 zeigt schematisch den Aufbau von Atmosphärenkammer, Elektrolytzelle, Elektrolyt und Probe.

Wechsel zwischen Beladung und Messung In unserem Versuchsaufbau resultiert die angelegte elektrische Spannung während der Beladung in einem starken *cross-talk* mit der SKPFM-Messung, sodass eine gleichzeitige Beladung und Messung nicht umsetzbar

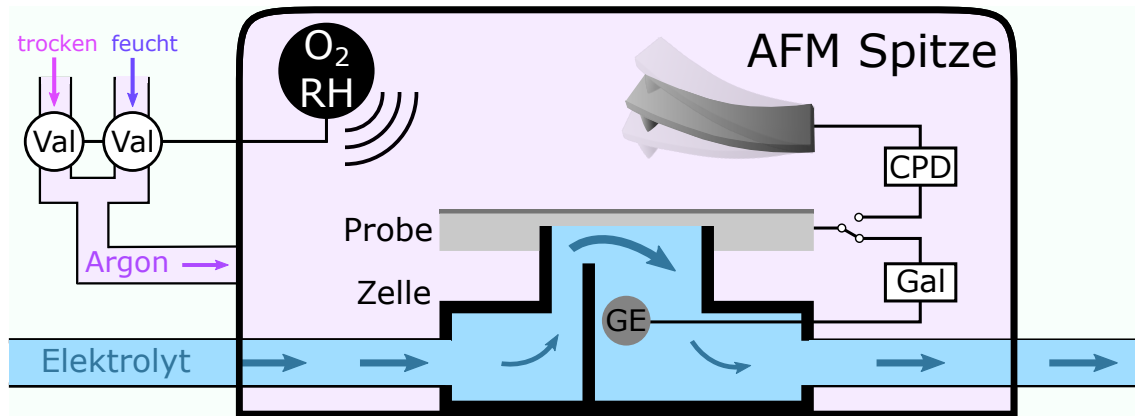


Abb. 4.29: Schematische Darstellung des *in situ* Aufbaus inklusive Atmosphärenkammer. Zwei Ventile (VAL) steuern den Gasfluss des Argons basierend auf den Messungen der beiden Sensoren (O_2 und RH). Die Dicke der blauen Pfeile im Elektrolyten steht für die Flussrate der entsprechenden Stelle innerhalb der Zellen. Die Verschaltung kann zwischen Beladung (Gal) und Messung (CPD) gewechselt werden.

ist. Die Beladung wird deshalb während der Messung angehalten. Auch das Pumpen des Elektrolyten wird angehalten, da die schubweise Bewegung des Elektrolyten durch die Membranpumpe zu einer leichten Schwingung der Membran führt, welche im AFM zu deutlichen Artefakten während der Messung führt. Die Kontaktierung der Probe mit der Basisplatte des AFMs wird während der Beladung unterbrochen, sodass die Probe nur mit dem Potentio- und Galvanostaten verbunden ist.

Ohne Atmosphärenkammer wird das Umschalten durch das Umklemmen einer Krokodilklemme, bei Benutzung der Atmosphärenkammer durch das Umstecken von Bananensteckern an der Frontseite der Kammer, durchgeführt. Die Zeit zwischen Stoppen der Beladung und Beginn der Messung beträgt hier nur knapp eine Minute, hauptsächlich die Zeit, bis die Messspitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gefahren ist und mit dem Rastern beginnt, sodass die Beladung nur so lange unterbrochen ist wie die Messungen dauern.

Beladungsintervalle Da die Diffusion des Wasserstoffs durch die Nickelmembran selbst bei einer Membrandicke von wenigen hundert Mikrometern schon mehrere Stunden bis Tage dauern kann, wird der erste Beladungsschritt deutlich länger gehalten als nachfolgende Beladungsschritte. Sobald die Wasserstoffatome an den Korngrenzen besetzt sind, ist die Diffusion an den Korngrenzen generell schneller, weshalb der Wasserstoff an einigen Korngrenzen die Probenoberfläche als erstes erreicht. Bei den Messungen zur Untersuchung von Korngrenzen liegt der erste Beladungsschritt meistens bei 16 Stunden, bei anderen Messungen kann der erste Beladungsschritt auch bis zu zwei Tage lang sein.

Nachfolgende Beladungsintervalle liegen in der Größenordnung von 30-120 Minuten. Die genaue Länge hängt davon ab, was beobachtet werden soll und wie lange die Messreihen dauern. Wird nur eine einzelne Probenstelle bei einer Atmosphärenzusammensetzung

geprüft, so kann das Beladungsintervall beispielsweise auf 30 Minuten gesetzt werden. Werden mehrere Probenstellen oder verschiedene Atmosphären geprüft, so muss das Beladungsintervall entsprechend angepasst werden. Das Beladungsintervall sollte (deutlich) länger sein als die Dauer der Messreihe, damit sich zwischen den Messreihen auch etwas an der Wasserstoffverteilung ändern kann und genug Wasserstoff nachdiffundiert. Auch wenn eine Probe zwischen mehreren Beladungsintervallen gemessen wurde, so wird bei den Ergebnissen in Kapitel 5.2 meist nur die signifikanteste Messreihe gezeigt, außer die zeitliche Änderung der Verteilung ist der untersuchte Aspekt.

Atmosphäre Erste Versuche mit variabler Atmosphäre werden durchgeführt, indem Stickstoff während der Messung durch einen kleinen Schlauch über die Probenoberfläche gespült wird. In späteren Versuchen wird dann die Atmosphärenkammer genutzt, um eine genauere Kontrolle der Atmosphäre zu erhalten. Die Atmosphäre kann bei den reinen *in situ* Versuchen auch schon während der Beladung innerhalb der Kammer eingestellt werden. Da sich jedoch gezeigt hat, dass sich die SKPFM-Messungen recht schnell an eine geänderte Atmosphäre anpassen, wurde die Atmosphäre meistens, insbesondere für große Beladungsintervalle, nur für die Messreihen eingestellt. Das Einstellen der Atmosphäre wird 5-10 Minuten vor Ende des Beladungsintervalls begonnen, damit zum Beginn der Messreihe die Atmosphärenparameter auf den gewünschten Sollwerten sind.

Zeitliche Auflösung Da die Beladung während den Messungen gestoppt werden muss, spielt die Zeit pro Messung eine entscheidende Rolle. Als Kompromiss zwischen Auflösung und Messzeit wird hier die *scanrate* von 0,5 Hz verwendet. Die Pixelauflösung der Messungen beträgt meistens 64 Pixel, falls nur wenige Messungen pro Messreihe durchgeführt werden müssen, auch mal 128 Pixel. Zu Beginn wurde oft nur in AM gemessen, um die Zahl an Messungen pro Messreihe zu reduzieren, in späteren Versuchen wurde jedoch meist die AM und die FM gemessen, um von den Vorteilen beider Messmodi zu profitieren und den Vergleich auswerten zu können. Dadurch erhöhte sich jedoch wiederum die Zeit pro Messreihe. Die Zeit pro einzelner Messung beträgt rund 4 Minuten für 64 Pixel und rund 8 Minuten für die 128 Pixel.

Für die Referenzmessungen wurden oft mehrere, potentiell interessante Probenstellen vermessen, sodass ab dem ersten Beladungsintervall die vielversprechendste Probenstelle herausgenommen und vermessen werden kann. Sticht keine Probenstelle besonders hervor, oder ist an keiner der Probenstellen Wasserstoff detektiert worden, so werden meist alle Probenstellen vermessen bis sich eine der Probenstellen das erste Mal als interessant erweist. Die Vorgehensweise variiert stark von Versuch zu Versuch und hängt davon ab, was genau gemessen werden soll und wie sich die einzelnen Proben verhalten.

Vergleich zur *ex situ* Beladung Der Vorteil gegenüber einer vorherigen Beladung und anschließender Beschichtung ist vor allem die Sauberkeit der Probenoberfläche, welche sich während der Beladung nicht verändert. Auch die Bläschenbildung an der Grenzfläche zwischen Nickel und Nickeloxid wird durch die Palladiumbeschichtung unterdrückt, sodass sich selbst für lange Beladungszeiten keine merkliche Änderung der Probenoberfläche ergibt.

Des weiteren liegt die Zeit zwischen Beladung und Messung hier nur bei rund einer Minute, während sie bei der *ex situ* Beladung in der Größenordnung von einer Stunde liegt. Die Proben können problemlos weiter beladen werden, da die Probenoberfläche und die Palladiumbeschichtung keinen Kontakt zum Elektrolyten haben.

4.7 Nanoindentation

Die Nanoindentation wird hauptsächlich zur Messung der Dehnratenabhängigkeit und des Einflusses von Wasserstoff auf diese genutzt. Bei ersten Validierungsversuchen im Rahmen einer Abschlussarbeit wurde die Dehnratenabhängigkeit über zwei verschiedene Methoden ermittelt und verglichen, anschließend wurde der Wasserstoffeinfluss auf die Dehnratenabhängigkeit für einkristalline Bereiche (Korninneres) und in einem nanokristallinen Material untersucht. In dieser Arbeit soll der Fokus auf der Dehnratenabhängigkeit an Korngrenzen, mit und ohne Wasserstoff, liegen. Für die Versuche wird ein Hysitron Triboindenter TI900 verwendet. Im Vergleich zu den SKPFM-Messungen gestaltet sich der Versuchsaufbau einfacher. Die Messungen selbst laufen, abgesehen von den Anpassungen der Dehnratenwechselversuche, nach der üblichen Vorgehensweise. Einzig der Aufbau zur *in situ* Beladung gestaltet sich etwas aufwändiger.

Die Messungen zur Dehnratenabhängigkeit werden mit einer Berkovich-Spitze durchgeführt. Eine perfekte Berkovich-Spitze wäre selbstähnlich, in der Realität besitzt aber jede Messspitze eine Abrundung an der Spitze. Die Berkovich-Spitze ist eine dreiseitige Pyramide, weshalb es, verglichen mit einer vierseitigen Pyramide (Vickers-Spitze), bei der Fertigung leichter ist, eine Spitze zu erhalten.

4.7.1 Messung der Dehnratenabhängigkeit

Die Implementierung der Messmethode in unserer Arbeitsgruppe und erste Validierungen wurden im Rahmen einer Abschlussarbeit durchgeführt [349]. Fokus lag hierbei auf der Erstellung der Lastfunktionen, welche als Eingabe für die Indentierung dienen und mittels MATLAB erstellt werden. Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben, muss für eine konstante Dehnrates die Bedingung $\dot{P}/P = \text{konst.}$ erfüllt sein. Für Versuche mit konstanter Dehnrates müssen die Lastfunktionen deshalb entsprechend aus einzelnen linearen Segmenten (ca. 2000 Stück) zusammen gesetzt werden, sodass diese Bedingung hinreichend gut erfüllt ist. Bei den Dehnrateswechselversuche mit den SRJTs ist die Vorgehenswei-

se analog, nur dass zwischendrin mehrfach die Dehnrates, und damit \dot{P}/P , sprunghaft geändert wird.

Zusätzlich zur eigentlichen Verformung enthalten die Lastfunktionen zu Beginn und Ende jeweils ein Haltesegment, um die Driftrate nachträglich messen und gegebenenfalls herausrechnen zu können. Die Haltesegmente liegen bei einer Kraft von 1000 μN , sodass im Fall von Nickel und der genutzten Spitze die *pop-ins* vor den Haltesegmenten eintreten [313]. Die Lastfunktionen für die SRJTs ist in Abbildung 4.30 gezeigt.

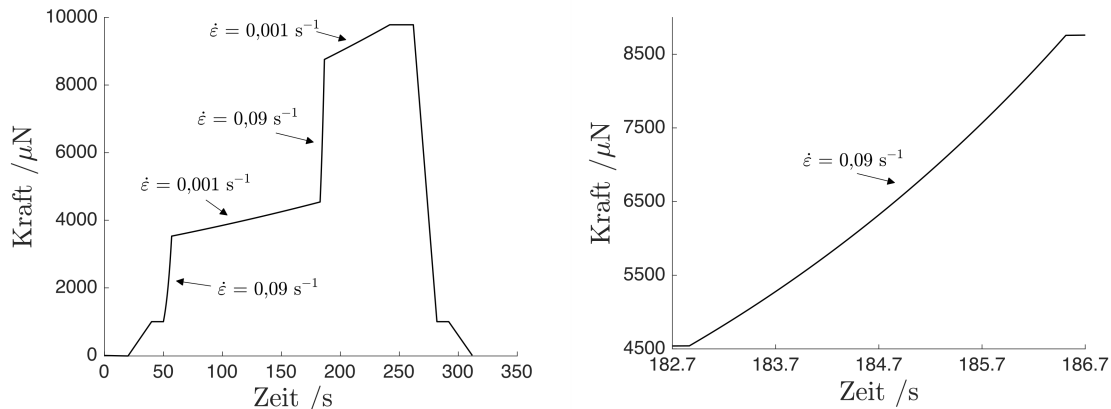


Abb. 4.30: Kraft über Zeit für die SRJTs. Links: Ganze Kurve, rechts: Vergrößerung eines Bereiches, sodass der nicht-lineare Kurvenverlauf deutlicher zu erkennen ist.

Die Parameter der *nanoDMA* Messungen, welche für die SRJTs benötigt werden, betreffen die Kraftamplitude sowie die Frequenz. Die Dehnratenabhängigkeit in einkristallinem Nickel für verschiedene Kombinationen dieser Parameter ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Für die Kraft wurden zwei verschiedene Niveaus getestet, 25 und 100 μN , wobei der Unterschied nur für geringe Frequenzen bemerkbar ist. Bei der Frequenz zeigt sich, dass für kleine Frequenzen unterhalb von 100 Hz die Dehnratenabhängigkeit stark ansteigt und überschätzt wird. Um Artefakte in den Messdaten zu vermeiden, wird die Frequenz des *nanoDMA* am besten an die Datenaufnahmerate angepasst. Die Wahl der Parameter für diese Arbeit fiel auf eine Kraftamplitude von 100 μN (entspricht zu Beginn des Indents einer Wegamplitude von rund 1 nm), sowie einer Datenaufnahmerate und *nanoDMA*-Frequenz von 100 Hz um die Größe der Datensätze nicht zu stark aufzublähen.

Die Messungen der Dehnratenabhängigkeiten sind aufgrund der geringen Dehnraten sehr anfällig für eine Drift während der Messung. Nach Kontakt der Spitze mit der Probe, aber vor Beginn der Messungreihe, wird deshalb eine Wartezeit von 1800 s sowie weitere 300 s vor jedem einzelnen Indent abgewartet, um der Spitze Zeit zum Driften zu gewähren.

Hasenfratz [349] hat in seiner Abschlussarbeit ebenfalls einen Vergleich zwischen Dehnratenabhängigkeit aus *constant strain rate tests* und aus SRJTs durchgeführt. Der Vergleich wurde sowohl für grobkristallines als auch nanokristallines Nickel durchgeführt, sowie sowohl für unbeladene als auch elektrochemisch beladene Membranproben (Be-

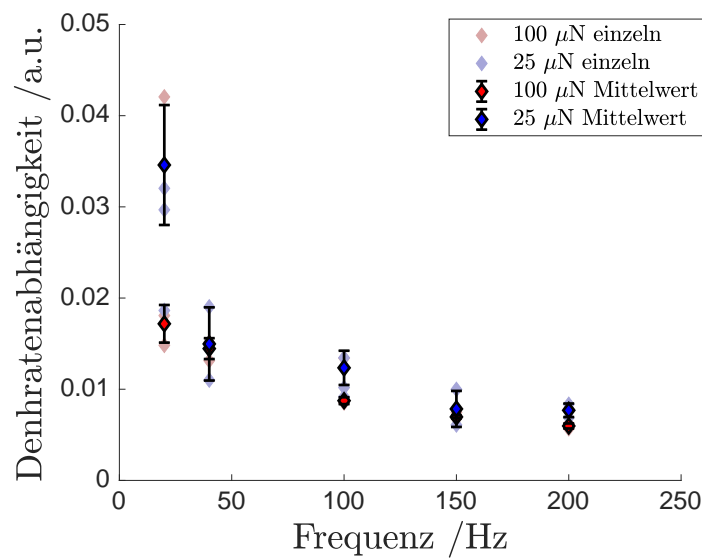


Abb. 4.31: Dehnratenabhängigkeit in Abhängigkeit der Frequenz für zwei verschiedene Kraftamplituden. Die Messungen wurden im Korninneren einer grobkorngeglühten Nickelprobe, und damit in einem einkristallinen Indentationsvolumen, gemessen.

ladungsdauer drei Tage). Die Ergebnisse dieses Vergleiches sind in Abbildung 4.32 zusammengefasst.

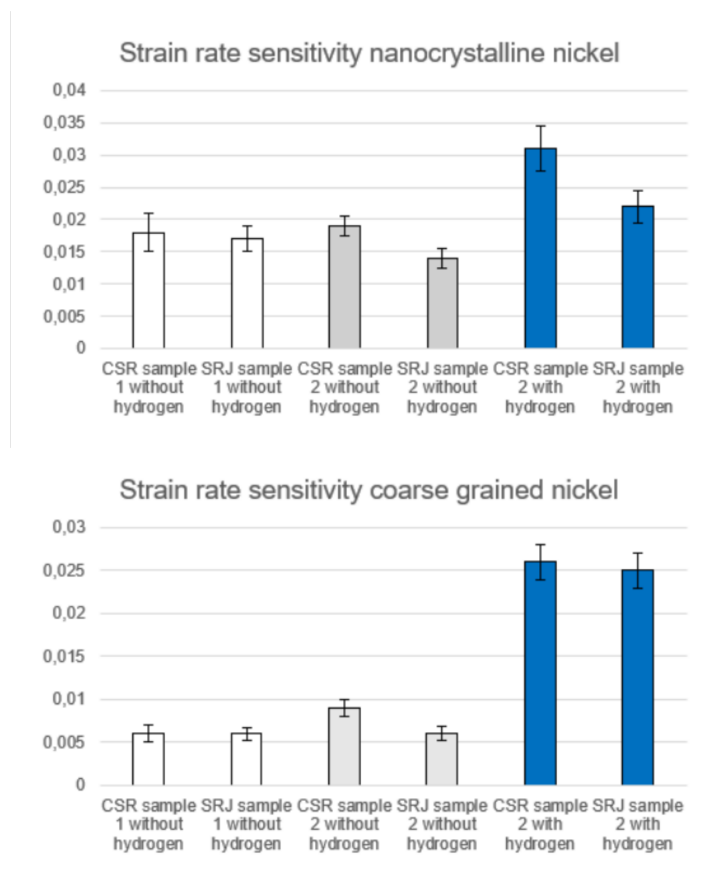


Abb. 4.32: Dehnratenabhängigkeiten grobkristallinen und nanokristallinen Nickels mit und ohne Wasserstoff. [349]

Die Dehnratenabhängigkeiten streuen stärker für das nanokristalline Nickel als für das grobkristalline Nickel, insbesondere in Anwesenheit von Wasserstoff. Die Dehnraten des unbeladenen, nanokristallinen Nickels liegt höher als die des grobkristallinen Nickels. Der Unterschied zwischen unbeladenem und beladenem nanokristallinen Nickel hingegen ist geringer als für das grobkristalline Nickel. Es kann festgehalten werden, dass sich für grobkristallines Nickel die SRJTs als valide Alternative zu den *constant strain rate tests* anbieten und ein Einfluss des Wasserstoffs auf die Dehnratenabhängigkeit gemessen werden kann. Die SRJTs besitzen den Vorteil, dass pro Indent eine Dehnratenabhängigkeit ermittelt werden kann, wodurch eine laterale Verteilung der Dehnratenabhängigkeit, beispielsweise an einer Korngrenze, einfacher zu untersuchen ist. Die *constant strain rate tests* hingegen benötigen mindestens zwei Indents zur Ermittlung der Dehnratenabhängigkeit.

4.7.2 In situ Beladung

Die ersten Messungen zum Einfluss des Wasserstoffs auf die Dehnratenabhängigkeiten werden nach vorherigen *ex situ* Beladungen durchgeführt. Da hier das Korninnere einer polykristallinen und eine nanokristalline Nickelprobe gemessen werden, und der Wasserstoffgehalt möglichst hoch sein sollte, werden die Proben drei Tage lang mit dem Schwefelsäure-Elektrolyten beladen. Bei Messungen mit kürzeren Beladungszeiten, insbesondere später bei den Messungen an Korngrenzen, ist mit dieser Vorgehensweise kein Einfluss des Wasserstoffs festzustellen, weshalb die Proben hier *in situ* während der Messung weiter beladen werden. Die Schläuche zur Beladung werden durch eine Schlauchdurchführung der Probenkammer nach außen geführt, analog zur Atmosphärenkammer im AFM.

Zu Beginn wurde versucht, die Proben mit den gleichen Membranpumpen weiter zu beladen, welche auch bei den *ex situ* Beladungen genutzt wurden. Die Schübe während des Pumpens resultieren in einer starken Schwingung der Probenmembran durch den vorbeiströmenden Elektrolyten. Diese Schwingung ist in Abbildung 4.33 a) deutlich als Überlagerung der Kraft-Eindring-Kurve zu sehen und hat eine Amplitude von rund 1600 nm. Zusätzlich ist die Drift der Eindringtiefe deutlich höher, sodass bei gleicher Maximallast die Eindringtiefe drei mal so hoch ist. An den Daten der Härte aus den *nanoDMA* Messungen erkennt man auch direkt, dass eine Auswertung der Dehnratenabhängigkeit bei diesen Messungen nicht möglich ist.

Eine Alternative zu den Membranpumpen ist ein Spritzenschieber. Hier wird der Elektrolyt in zwei Spritzen gefüllt und in einem automatischen Schieber befestigt, welcher sich kontinuierlich bewegt und eine der Spritzen zieht, während die andere in gleicher Menge gedrückt wird. Wie in Abbildung 4.33 b) zu sehen ist, werden die Störungen auf die Nanoindentermessungen deutlich reduziert. Auch die Kurve der Härte über die Eindringtiefe nähert sich ihrem erwarteten Verlauf an. Jedoch sind, insbesondere für

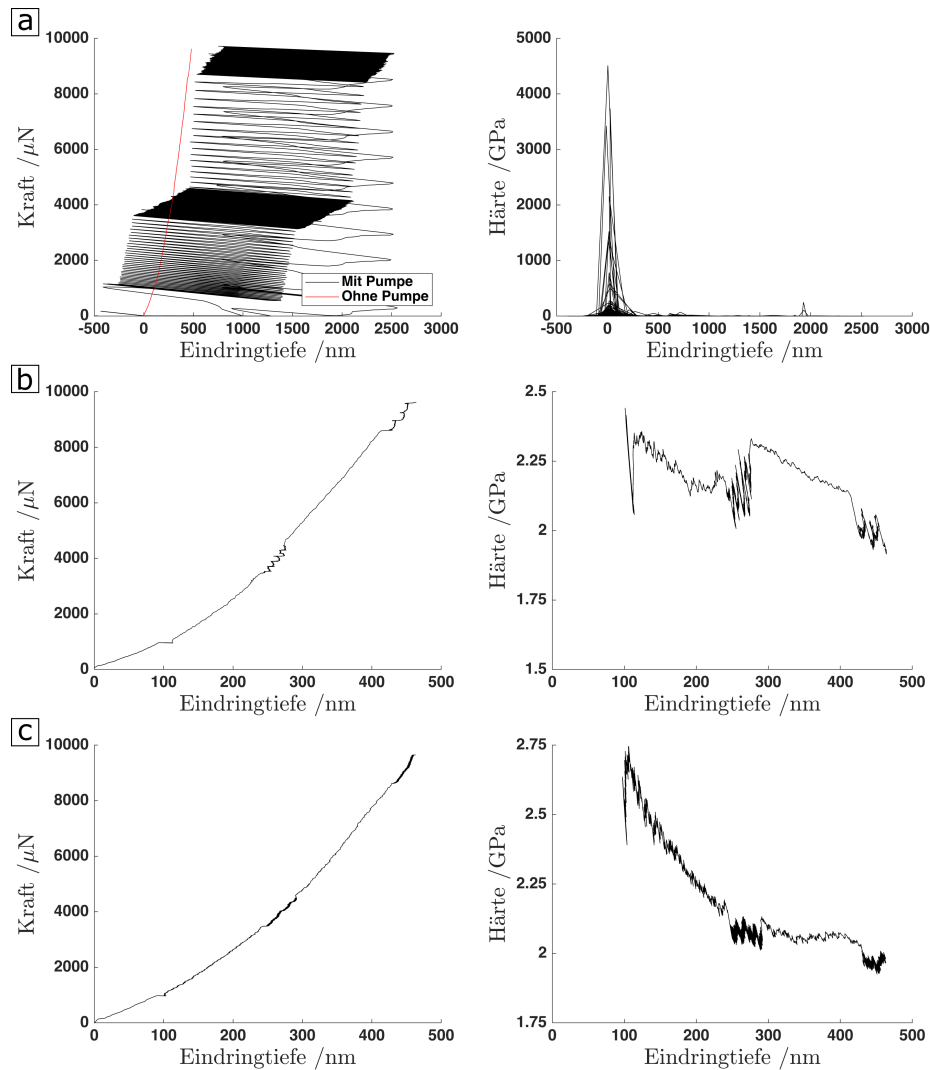


Abb. 4.33: Einfluss der Pumpen auf Kraft-Eindring-Kurven und Härte. a) Membranpumpe b) Spritzenschieber c) Schwerkraftspumpe

die Bereiche mit der geringen Dehnrage, auch hier Störungen zu erkennen. Der Spritzenschieber wirkt nach außen kontinuierlich, intrinsisch hat er jedoch auch eine feste Schrittweite der Bewegung, und über die Pumprate wird nur die Anzahl an Schüben pro Sekunde eingestellt.

Um den Elektrolytfluss komplett kontinuierlich zu gestalten, wird eine dritte Alternative verwendet. In einem hier als Schwerkraftspumpe bezeichneten Aufbau fließt der Elektrolyt ohne direkte Einwirkung einer Pumpe aus einem Reservoir, welches sich außerhalb der Kammer und höher als die Elektrolytzelle befindet, rein über die Schwerkraft durch die Elektrolytzelle in ein Becherglas außerhalb der Probenkammer. Eine von den Schläuchen der Elektrolytzelle entkoppelte Membranpumpe pumpt den Elektrolyt aus dem Becherglas zurück in das Reservoir, sodass ein Kreislauf entsteht. Die Schübe der Pumpe werden dadurch nicht mehr an die Membran übertragen. Eine Fotografie des Aufbaus ist in Abbildung 4.34 gezeigt. Wie an der Kraft-Eindring-Kurve und dem Härteverlauf in Abbildung 4.33 c) zu sehen ist, verlaufen diese Messungen ohne

Störung, weshalb sich diese Schwerkraftpumpe zur *in situ* Beladung während den Nanoindentermessungen eignet. Die Stromdichte wird während der *in situ* Beladung um einen Faktor 10 reduziert (bei den Membranproben ein angelegter Strom von $100\ \mu\text{A}$), da die Wasserstoffkonzentration nur aufrecht erhalten, aber nicht weiter erhöht werden soll.

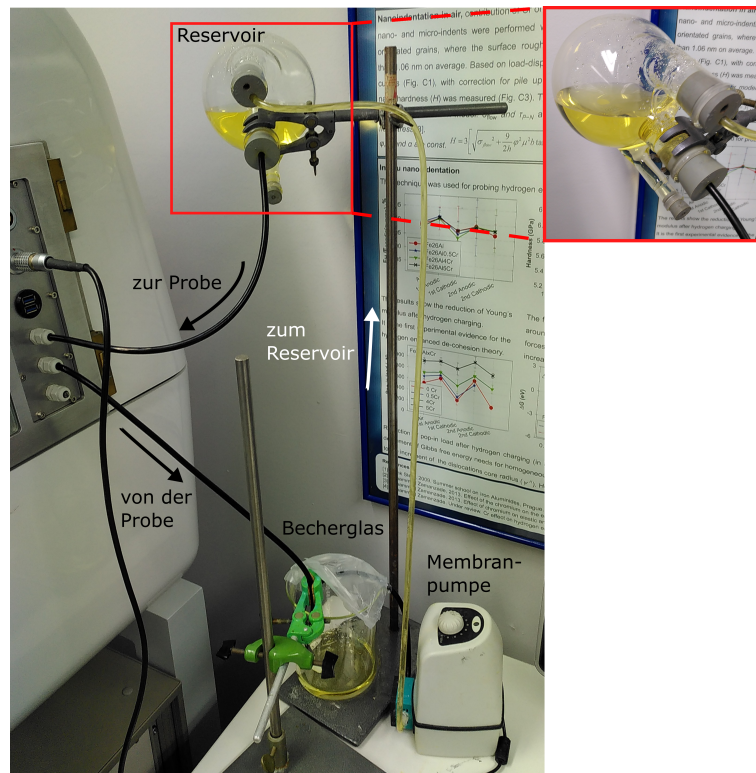


Abb. 4.34: Fotografie des Aufbaus der Schwerkraftpumpe. Die Pfeile geben die Flussrichtung des Elektrolyten an.

4.7.3 Dehnratenabhängigkeit an beladenen Korngrenzen

Zur Untersuchung der Verteilung der Dehnratenabhängigkeit an einer Korngrenze werden Messraster aus SRJTs über die Korngrenze hinweg gelegt. Die Messraster liegen idealerweise schräg über der Korngrenze, sodass ein möglichst breites Feld an Abständen zur Korngrenze abgedeckt wird. Es wird zuerst eine Referenzmessung an der unbeladenen Probe durchgeführt, wobei die Probe schon auf die Elektrolytzellen aufgeklebt ist, um einen Vergleich zu dem beladenen Zustand zu ermöglichen (siehe Punkt Maschinensteifigkeit im nächsten Unterkapitel). Anschließend werden die Proben *ex situ* für mehrere Stunden bis Tage beladen und die Messung wird wiederholt. Die Proben werden während der Messung *in situ* weiter beladen, da die Versuchsdauer mit allen Wartezeiten und der Dauer pro Indent etwas über sechs Stunden beträgt. Abbildung 4.35 zeigt schematisch die Platzierung der Messfelder um die Korngrenze. Je nach verfügbarem Platz an der Korngrenze sind die Messfelder 8×3 oder 6×4 Indents groß, in beiden Fällen aber mit 24 Indents.

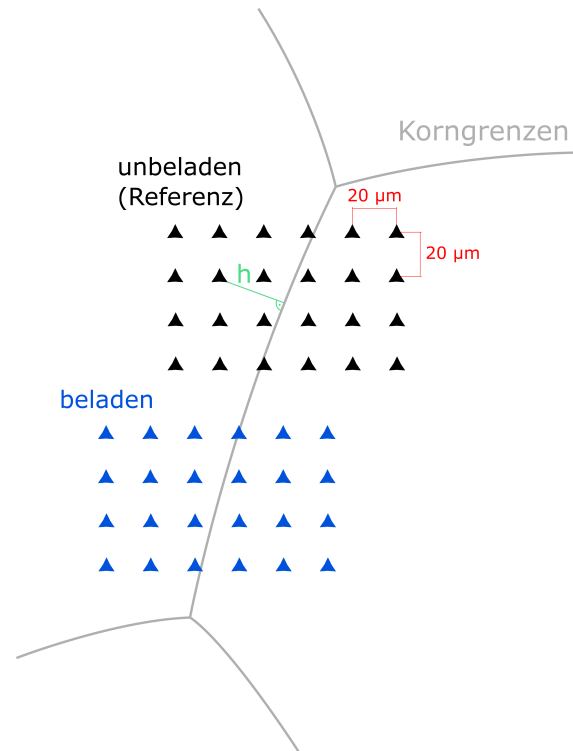


Abb. 4.35: Verteilung der Indents um die Korngrenzen herum. Der Abstand der Indents zur Korngrenze wird über das Lot bestimmt (grün).

Die Verwendung der SRJTs ermöglicht die Bestimmung der Dehnratenabhängigkeit pro individuellem Indent, sodass sich aus der Verteilung der Indents in dem Messfeld eine Verteilung der Dehnratenabhängigkeit über den Abstand zur Korngrenze ergibt.

4.7.4 Kalibration

Zuerst wird sichergestellt, dass die *tip-area-function* der Indenterspitze aktuell ist. Die Kalibrierung dieser erfolgt wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben über mehrere Indents mit verschiedener Maximallast in Quarz. Vor jeder Messreihe werden der Kraftsensor, über einen Luftindent (Indent in der Luft ohne Kontakt zu einer Probe), und die *nanoDMA* kalibriert. Für feste, stabil befestigte Proben mit großem Probenvolumen muss die Maschinensteifigkeit nicht extra kalibriert werden, bei der Indentation der Membranproben ist diese Randbedingung jedoch nicht gegeben. Die Maschinensteifigkeit wird normalerweise kalibriert, indem mehrere Indents mit variabler Maximallast in Quarz durchgeführt werden, wobei die Lasten weniger breit gestreut sind als bei der *tip-area-function* und eher höhere Kräfte gemessen werden sollten. Ist ein bestimmter Versuchsaufbau für eine Änderung der Maschinensteifigkeit verantwortlich, muss statt in Quarz in der entsprechenden Probe kalibriert werden. Die Maschinensteifigkeit ist in diesem Fall dann jedoch auch nur für diese einen Versuchsaufbau gültig. Die Maschinensteifigkeit ergibt sich aus dem Y-Achsenabschnitt eines linearen Fits der Nachgiebigkeit (Kehrwert der Steifigkeit) über den Kehrwert der Wurzel der Maximallast \sqrt{P}^{-1} . Abbildung 4.36 zeigt den Versuch dieser Kalibrierung an einer der Membranproben. Der

Y-Achsenabschnitt laut Kalibration wäre jedoch sehr gering und, je nachdem welche Datenpunkte für die lineare Regression genutzt werden, sogar negativ. Eine händische Anpassung der Maschinensteifigkeit hingegen, bis der Verlauf des reduzierten Moduls über die Eindringtiefe konstant ist, ergibt einen Wert von rund 18 nm/mN, und damit deutlich oberhalb der normalen Maschinensteifigkeit von rund 1,34 nm/mN. Die standardmäßige Messroutine ist in unserem Anwendungsfall nicht zulässig und eine Kalibrierung der Maschinensteifigkeit somit nicht möglich.

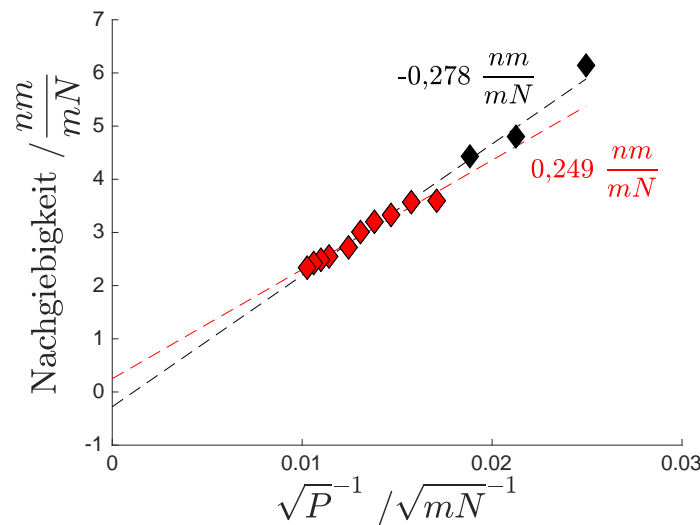


Abb. 4.36: Kalibrierung der Maschinensteifigkeit an einer Membranprobe. Die lineare Regression wird einmal für alle Datenpunkte (schwarz) und einmal nur für Datenpunkte mit höheren Lasten (rot) durchgeführt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Membran und der Elektrolytzellen auf die Dehnratenabhängigkeit, welche letzten Endes der interessante Messwert ist, wurden fünf verschiedene Konfiguration mit der normalen Maschinensteifigkeit vermessen und verglichen: Ohne Elektrolytzelle am Probenrand, ohne Elektrolytzelle in der Membran, mit Elektrolytzelle am Probenrand, mit Elektrolytzelle in der Membran (einmal in der Mitte und einmal am Rand der Membran). Die Messung ohne Elektrolytzelle am Probenrand (außerhalb der Membran) dient als Referenz, da diese Messung einer Messung im Vollmaterial nahe kommt, und somit die normale Maschinensteifigkeit korrekt ist. Die Messung ohne Elektrolytzelle in der Membran soll den Einfluss der Membran selbst aufzeigen, während der die gleichen Messungen mit Elektrolytzelle den Einfluss dieser zeigen sollen. Die Verläufe von reduziertem Modul und Härte, sowie ermittelte Dehnratenabhängigkeiten aus SRJTs, sind in Abbildung 4.37 zusammengefasst.

Der Verlauf der Härte über die Eindringtiefe sieht für alle Konfigurationen ähnlich aus, und auch die Sprünge in der Härte durch die Dehnratenwechsel sind in einer ähnlichen Größenordnung. Beim reduzierten Modul sieht man, dass die Messung am Probenrand ohne Elektrolytzelle nahezu konstant über die Eindringtiefe ist, wie es bei korrekter Kalibrierung sein sollte. Die Messung in der Membran sorgt dann schon für eine Abnahme

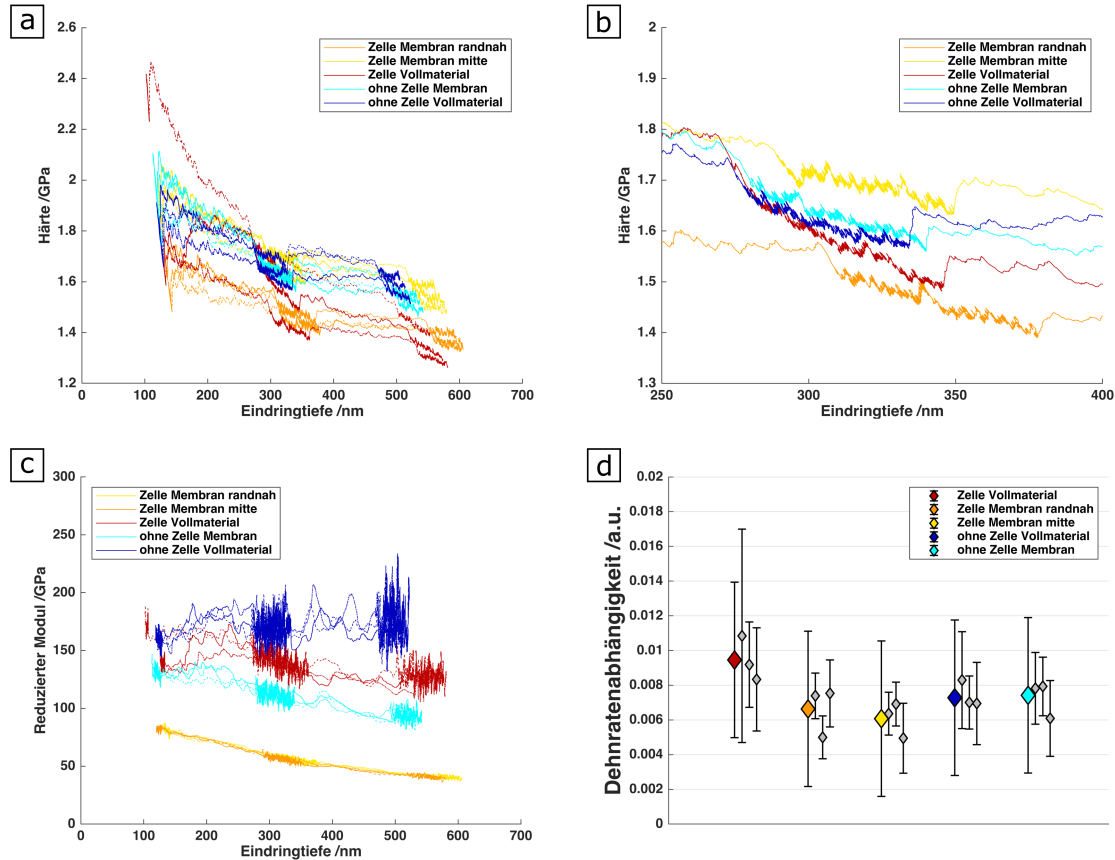


Abb. 4.37: a) Härte über Eindringtiefe. b) Vergrößerung von a). c) Reduzierter Modul über Eindringtiefe. d) Dehnratenabhängigkeit als Mittelwert (bunt) aus drei einzelnen Messungen (grau). Alle Messungen an fünf verschiedenen Konfigurationen.

des reduzierten Moduls mit der Eindringtiefe, und die Messungen mit den Elektrolytzellen zeigen eine deutliche Reduktion des Moduls und stärkere Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Der starke Unterschied im reduzierten Modul scheint sich jedoch nicht stark auf die Dehnratenabhängigkeit auszuwirken, welche in einer ähnlichen Größenordnung für alle Konfigurationen liegt. Auffällig ist, dass die Messung am Probenrand (Vollmaterial) der aufgeklebten Probe höher ist als alle andern und dass die Werte der Membran der aufgeklebten Zelle etwas unterhalb der Werte der Probe ohne Elektrolytzelle liegen, allerdings hauptsächlich für jeweils eine der drei einzelnen Messungen, wodurch auch der Mittelwert herunter gezogen wird. Da eine klassische Kalibrierung der Maschinensteifigkeit nicht möglich ist und eine händische Anpassung der Willkür unterliegt, wird deshalb für diese Arbeit auf eine Anpassung der Maschinensteifigkeit verzichtet. Der Unterschied zwischen Vollmaterial der Probe ohne Elektrolytzelle und Membran der Probe mit Elektrolytzelle ist gering genug, sodass ein Vergleich von Messungen innerhalb der Membran miteinander valide ist, bei einem Vergleich zu Literaturwerten muss diese Diskrepanz jedoch berücksichtigt werden.

5 Ergebnisse

Im Folgenden werden die einzelnen Messungen und Ergebnisse aufgeführt. Eine Diskussion der Ergebnisse und der daraus gewonnenen Erkenntnisse erfolgt danach in Kapitel 6. Zuerst werden die Versuche zur Validierung der Plasmabeladung dargestellt, welches thematisch vom Rest der Arbeit abgetrennt ist. Im Anschluss daran wird der eigentliche Kern der Arbeit, die Detektion mittels SKPFM, besprochen. Abschließend folgen die Nanoindentationsversuche, welche zu guter Letzt an einem Fallbeispiel mit den SKPFM-Messungen in Einklang gebracht werden.

5.1 Plasmabeladung

5.1.1 Zugversuche

Der erste Validierungsschritt besteht in *slow strain rate tests* von unbeladenen und beladenen Zugproben, wobei ein Vergleich zwischen Plasmabeladung und elektrochemischer Beladung durchgeführt wird. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven einiger Zugproben sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Bei den Proben der Plasmabeladung wurde keine Probe mit den 0,004 mm/min gemessen, da sie aufgrund der hohen Prüfdauer und des Ausgasens des Wasserstoffs keinen merklichen Einfluss zeigt.

Tabelle 5.1 fasst die Bruchdehnungen und Zähigkeiten aller Zugversuche zusammen. Die Zähigkeit beschreibt dabei die dissipierte Energie während der Verformung, berechnet aus der Fläche unter den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen abzüglich der elastischen Entspannung. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven zeigen eine klare Tendenz der Reduktion der Bruchdehnung bei den elektrochemisch beladenen Proben. Auch die Bruchflächen der elektrochemischen Beladung zeigen eine Kombination aus Mischbruch und interkristallinem Bruch, wie für eine der Proben in Abbildung 5.2 zu sehen ist. Bei der gegebenen elektrochemischen Beladung führt es zu einem deutlichen Einfluss des Wasserstoffs, insbesondere eine Absenkung der Kohäsion an den Korngrenzen, jedoch nicht über den gesamten Probenquerschnitt.

Für die Proben mit der Plasmabeladung ist eine ähnliche Tendenz zu erkennen, jedoch in deutlich schwächerer Ausprägung als die elektrochemisch beladenen Proben. Der geringere Wasserstoffeinfluss zeigt sich ebenfalls an den Bruchflächen in Abbildung 5.2, welche nach der Plasmabeladung keinen interkristallinen Bruch sondern nur Mischbruch aufweisen. Der Einfluss der Belastungsrate ist hier größer als bei der elektrochemischen

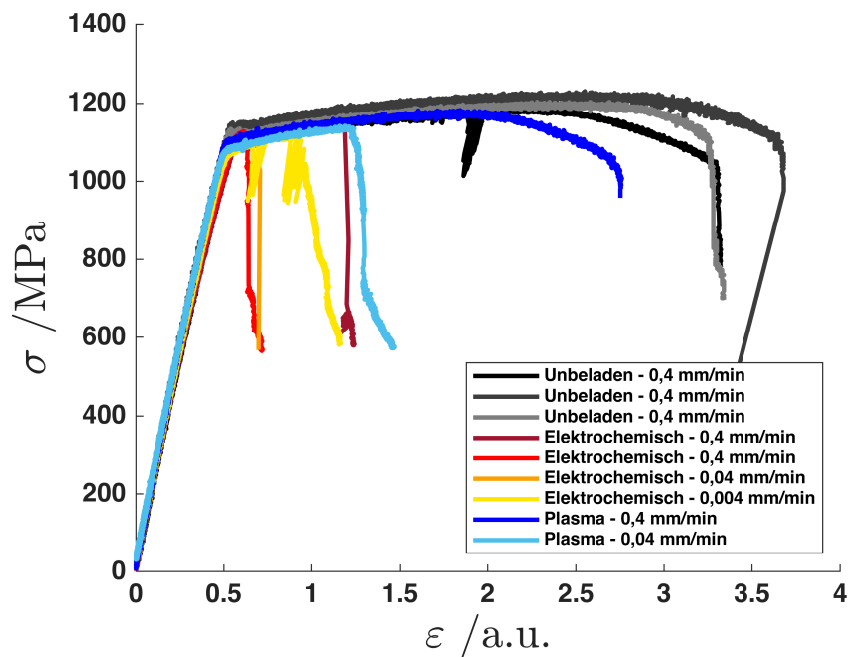


Abb. 5.1: *Slow strain rate tests* für unbeladene Proben (Graustufen), elektrochemisch beladene Proben (Rot-Gelb) und Proben mit Plasmabeladung (Blau).

Tab. 5.1: Parameter und Ergebnisse der Zugversuche.

Beladung	Belastungsrate [mm/min]	$\varepsilon_{\text{Bruch}}$ [%]	Zähigkeit [J/mm ³]
Unbeladen	0,4	2,94	3344,1
	0,4	3,23	3847,1
	0,4	2,82	3320,1
6h ArH ₂	0,4	2,32	2655,7
	0,04	0,88	1003,3
15h Borax	0,4	0,66	748,9
	0,04	0,15	165,7
	0,04	0,25	282,7
	0,004	0,37	423,2
4,5h Ar	0,4	2,25	2552,6
	0,04	2,10	2385,8

Beladung, da nur die niedrigere Belastungsrate überhaupt einen merklichen Einfluss aufweist.

Ein reines Argonplasma wird ebenfalls genutzt, um den Einfluss des Wasserstoffs von dem Einfluss einer Plasmabehandlung selbst abgrenzen zu können. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Argon und Argon-Wasserstoff-Plasma sind in Abbildung 5.3 zusammen gezeigt. Das Argonplasma liegt für beide Belastungsraten im Bereich der schnelleren Argon-Wasserstoff-Beladung und zeigt demnach keinen deutlichen Effekt auf die Bruchdehnung oder Zähigkeit sowie keine Abhängigkeit der Belastungsrate. Beide Plasmabehandlungen zeigen demnach einen Unterschied zu den unbeladenen Referenzproben, sodass davon ausgegangen werden kann, dass lediglich die mit Argon-

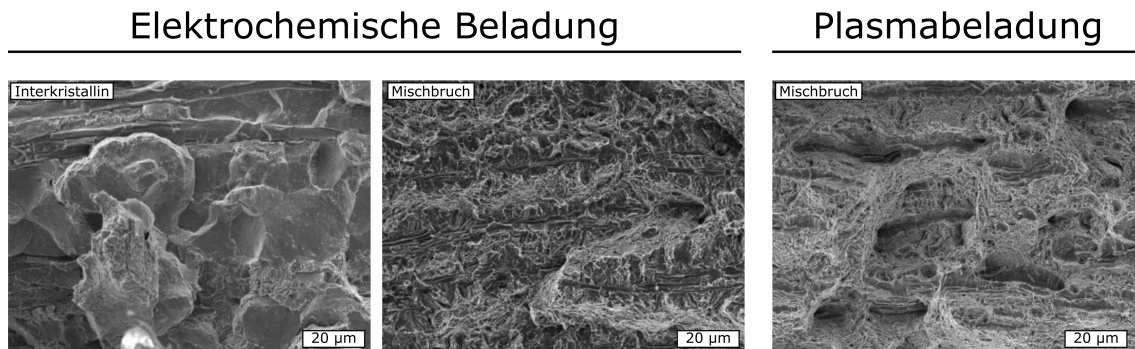


Abb. 5.2: Bruchflächen einer elektrochemisch beladenen Zugprobe mit einer Belastungsrate von 0,4 mm/min und einer mit Argon-Wasserstoff-Plasma beladenen Probe mit einer Belastungsrate von 0,04 mm/min.

Wasserstoff-Plasma beladene Probe mit geringer Belastungsrate einen versprödenden Effekt zeigt, während die andere Probe sowie die reinen Argonplasma Proben nur einen Einfluss des Plasmas zeigen, beispielsweise der Temperatur während der Plasmabehandlung.

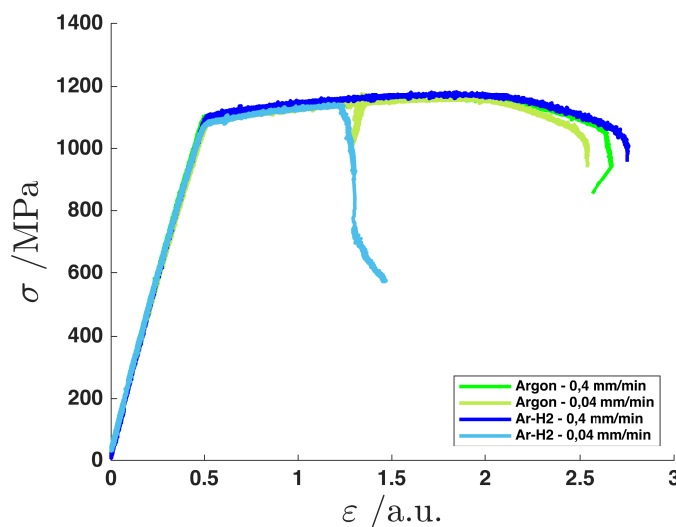


Abb. 5.3: Spannungs-Dehnungs-Kurven für die Argon-Wasserstoff-Plasmabeladungen und eine reine Argonplasma Behandlung.

Am eindeutigsten ist der Effekt des Wasserstoffs an der Abnahme der Zähigkeit zu sehen, wie in Abbildung 5.4 für die drei Beladungsarten gezeigt. Die Zähigkeit sinkt bei der elektrochemischen Beladung deutlich, und bei der Plasmabeladung liegen die Werte zwischen Referenz und elektrochemischer Beladung.

5.1.2 Mikrodruckversuche

Zur Untersuchung des generellen Einflusses des Argon-Wasserstoff-Plasmas auf die Beladung wurden zuerst vier Mikrosäulen im Vakuum geprüft, anschließend die Proben-

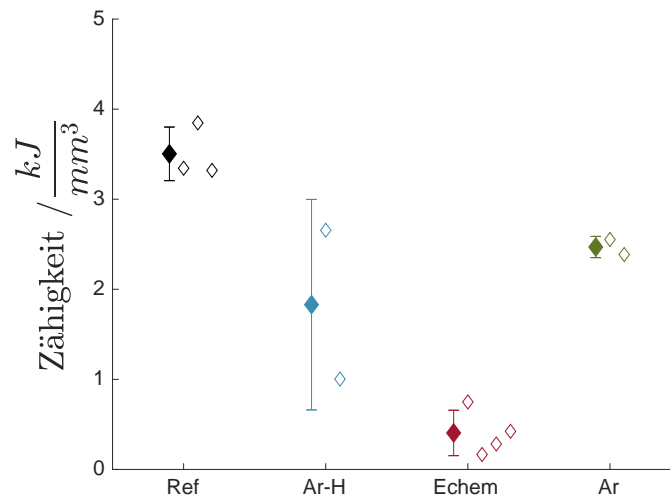


Abb. 5.4: Einzel- und Mittelwerte der Zähigkeit der Zugproben für verschiedene Beladungszustände.

kammer 15 Minuten mit dem Plasma geflutet und dann die erste, beladene Mikrosäule geprüft. Da die Mikrosäulen zusammen in eine Probe geschnitten werden, lässt sich nicht vermeiden, dass alle Mikrosäulen gleichzeitig beladen werden. Da die Probe aber nach Ende der Beladung beginnt auszugasen ist ein einmaliges Beladen für 15 Minuten und anschließende Prüfung aller Mikrosäulen nicht zielführend, sondern vor der Prüfung jeder Mikrosäule wird wieder für 15 Minuten beladen, um dem Ausgasen entgegen zu wirken. Bei der Prüfung der beladenen Mikrosäulen nimmt die Beladungszeit der Mikrosäulen deshalb sukzessive zu.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der unbeladenen (Referenz) und beladenen Mikrosäulen sind in Abbildung 5.5, zusammen mit REM Aufnahmen von je einer Mikrosäule nach der Prüfung, dargestellt. Bei den Referenzproben erkennt man deutlich die hohe Präsenz von Verschiebungssprüngen und vor allem die starken Sprünge in der Verschiebung (und demnach auch in der Dehnung). Das Verformungsverhalten ist geprägt von einer stark schubweise ablaufenden Versetzungsbewegung, und wie an der REM Aufnahme zu sehen ist, auch konzentriert auf einzelne Gleitebenen (engl. *distinct slip planes*). Die Abscherung der Mikrosäulen äußert sich deshalb in großen, scharfen Stufen. Auch ist eines der beiden nahezu gleichberechtigten Gleitsysteme ($m_s^1 = 0,487$ und $m_s^2 = 0,472$, restlichen Schmidfaktoren kleiner als 0,299) dominant. Für die beladenen Mikrosäulen ergibt sich ein gänzlich anderes Verformungsverhalten: Die Verschiebungssprünge sind deutlich geringer und das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeichnet sich durch eine hohe Verfestigung aus. Die REM Aufnahme zeigt, dass sich die Verformung nicht mehr nur auf die einzelnen Gleitebenen konzentriert, sondern auf viele Gleitebenen aufteilt, deren Stufen jeweils entsprechend kleiner sind. Die Dominanz eines der beiden Gleitsysteme gegenüber dem anderen ist ebenfalls geringer ausgeprägt. Auffällig ist, dass die erste der beladenen Mikrosäulen (schwarze Kurve) stärkere Verschiebungssprünge auf-

weist als die Messungen danach, was darauf hin deutet, dass sich die Beladung weiter akkumuliert hat und der Effekt mit der Messreihe immer weiter zunimmt.

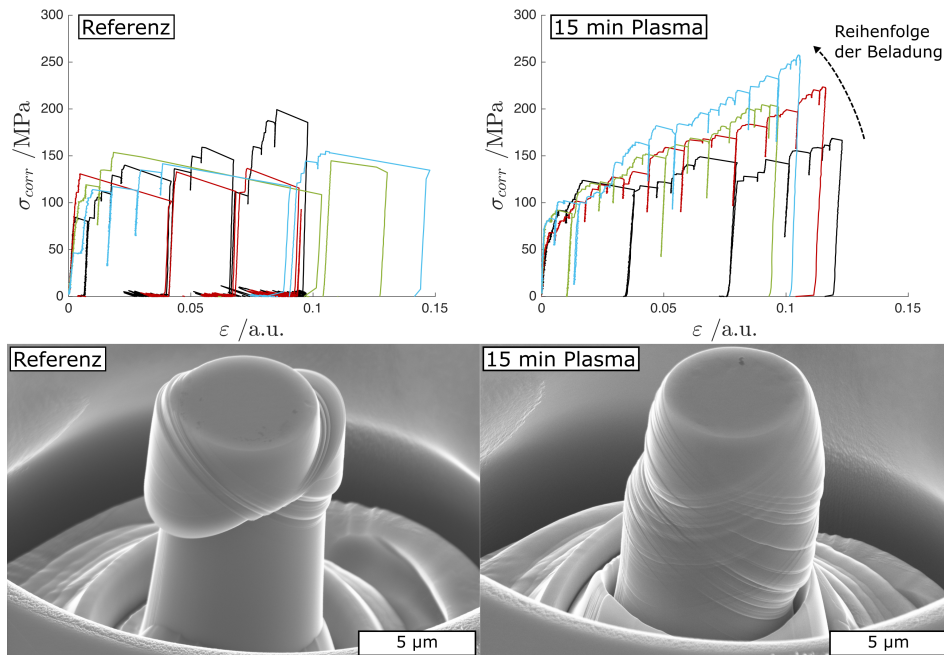


Abb. 5.5: Spannungs-Dehnungs-Kurven (jeweils vier) und REM Aufnahmen (jeweils eine) von unbeladenen und beladenen Mikrosäulen.

Die Beladung mit dem Argon-Wasserstoff-Plasma führt demnach zu einer Delokalisierung der Versetzungsaktivität und einer erhöhten Verfestigung. Letztere ist ein Indikator für die Wechselwirkungen der Versetzungen untereinander, wodurch es zur Bildung von immobilen Versetzungssegmenten, sogenannten *locks*, und Waldversetzungen kommen kann. Diese Wechselwirkung wird unter anderem dadurch begünstigt, dass das Quergleiten von Versetzungen behindert wird, beispielsweise durch die Segregation von Wasserstoff an Versetzungen. Die stärkere Lokalisierung der Verformung deutet im ersten Moment auf den HELP-Mechanismus hin, dieser bezieht sich jedoch auf die Reduktion des Abschirm-Effekts und hat weniger Einfluss auf das Quergleitverhalten. Neben internen Prozessen könnte auch die Oberflächenbeschaffenheit der Mikrosäulen eine Rolle spielen, da sich während der Beladung mit dem Wasserstoffplasma eine reduzierende Atmosphäre einstellt, welche etwaige Oxidschichten oder auch die Galliumimplantationsschicht beeinflussen könnte.

In der nächsten Messreihe wurde die Beladungsdauer variiert. Wie zuvor angesprochen, befinden sich mehrere Mikrosäulen auf einer Probe, auch damit die Kristallorientierung identisch ist und ein Vergleich der Messergebnisse Sinn ergibt. Dadurch werden jedoch alle Mikrosäulen bei jedem Beladungsschritt gleichzeitig beladen. Diese Akkumulation muss bei der Interpretation der Ergebnisse im Kopf behalten werden. Um dem Wasserstoff mehr Zeit zum Ausgasen im Vakuum zu geben, werden bei dieser Messreihe größere Zeitspannen zwischen den Beladungsschritten eingestellt. Durch die Einkristallinität und die in Mikroproben auftretende Quellverarmung ist die Zahl an möglichen

Wasserstofffallen stark reduziert (aber nicht Null!), weshalb der Großteil des Wasserstoffs mobil sein sollte und damit auch wieder Ausgasen kann.

Abbildung 5.6 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven für die Beladungszeiten 15, 30 und 45 Minuten. Die Kurven zeigen alle ein ähnliches Verhalten, geprägt durch die starke Verfestigung im Vergleich zur unbeladenen Referenz. Einzig eine der Kurven der 30 Minuten Beladung sticht heraus, deren Verformungsverhalten eher dem der unbeladenen Referenz entspricht.

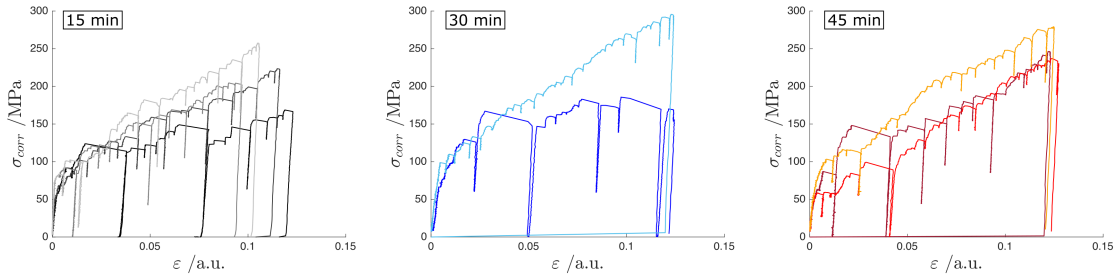


Abb. 5.6: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Mikrosäulen für drei verschiedene Beladungszeiten.

Für jede dieser Kurven wurde die kritische Schubspannung τ_{CRSS} aus der beim ersten Verschiebungssprung wirkenden Spannung und dem entsprechenden Schmidfaktor berechnet. Mittelwert und Standardabweichung für jeden Beladungszustand und die Referenz sind in Abbildung 5.7 gegenüber gestellt. Auch hier ist der Datenpunkt der 30 minütigen Beladung als Ausreißer auffällig. Dieser zeichnet sich durch eine im Vergleich sehr hohe Streuung aus, was auch für eine der Mikrosäulen als Ausreißer hindeutet. Davon abgesehen liegt τ_{CRSS} für die beladenen Mikrosäulen deutlich unterhalb der Referenz, und weißt weiterhin eine geringere Streuung auf. Am tiefsten ist der Wert für die Mikrosäulen mit der längsten Beladungsdauer von 45 Minuten.

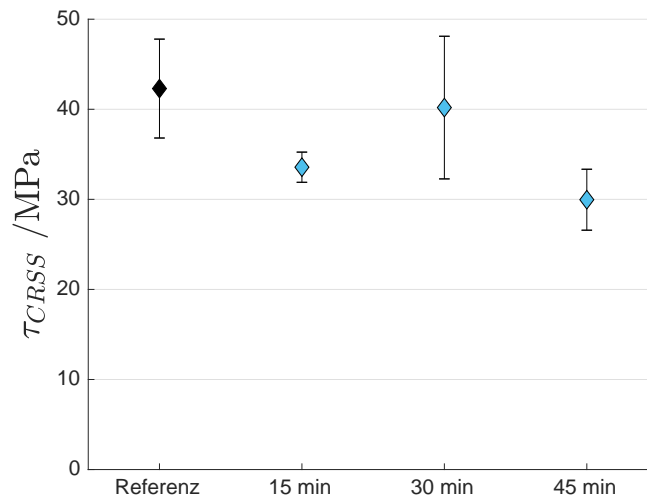


Abb. 5.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der kritischen Schubspannung für Referenz und drei verschiedene Beladungsdauern.

Wie im Rahmen der Nanoindentation (Kapitel 2.5.3 und 3.2.2) besprochen, zeigen metallische Materialien eine Abhängigkeit von der Dehnrates, welche unter Anwesenheit von Wasserstoff verstärkt wird wenn Versetzungsinteraktionen der dominante Verformungsmechanismus sind. Eine ausführlichere Betrachtung der Dehnratenabhängigkeit erfolgt im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Nanoindentationsmessungen, aber auch bei den Mikrosäulen wurde diese Abhängigkeit genutzt, um den Einfluss des Wasserstoffs auf deren Verformungsverhalten zu untersuchen und damit die Beladungsmethode zu validieren. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven für drei Mikrosäulen für verschiedene Dehnrates sind in Abbildung 5.8 gezeigt, wobei die mittlere der drei der Dehnrates der anderen Mikrosäulen entspricht. Für diese Messreihe wurde ein kleinerer Durchmesser von 3 μm gewählt, da sich dadurch die notwendige Kraft reduziert und dadurch bei der höheren Dehnrates keine Probleme in der Regelung auftreten. Das Verformungsverhalten lässt sich deshalb nicht 1:1 mit den anderen Mikrosäulen vergleichen.

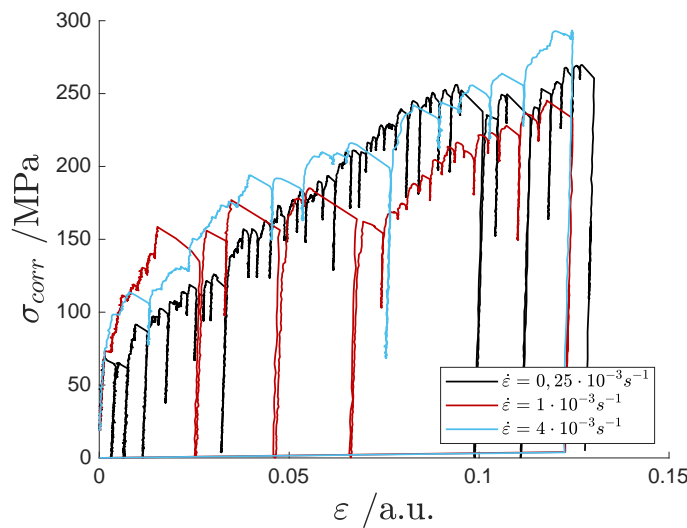


Abb. 5.8: Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abhängigkeit der Dehnrates. Die Dehnrates sind um einen Faktor 4 geringer, identisch zu, und um einen Faktor 4 höher als bei den anderen Mikrosäulen. Beladungsdauer 15 Minuten.

Für die geringste Dehnrates zeigt die Kurve ein deutlich durch Verfestigung geprägtes Verhalten. Für die mittlere Dehnrates zeigt sich eine Mischung aus Verschiebungssprüngen zu Beginn der Kurve und einen Wechsel zu verfestigungsdominiertem Verhalten. Die Verschiebungssprünge dominieren die Verformung der Mikrosäule mit der höchsten Dehnrates. Das Verhalten passt zu einer Wechselwirkung der Versetzungen mit Wasserstoff: Die Versetzungen können sich von dem segregierten Wasserstoff losreißen (Verschiebungssprünge), wobei die Reichweite mit der Dehnrates ansteigt. Für eine weitere Wechselwirkung muss der Wasserstoff den Versetzungen hinterher diffundieren, wozu er bei der geringeren Dehnrates mehr Zeit hat.

Zusammengefasst kann man hier festhalten, dass die Mikroproben durchaus eine Veränderung ihres Verformungsverhaltens nach der Beladung zeigen, welches den unter-

suchten Parametern nach (Beladungsdauer, Dehnrage) auch zu einer durch Wasserstoff hervorgerufen Änderung des Verformungsverhaltens entsprechen würde.

5.1.3 Quantifikation der Wasserstoffpermeation durch plasmabeladene Membranen

Die Ergebnisse der Permeation durch die Membran aus reinem Palladium für Plasmen mit reinem Wasserstoff und reinem Argon sind in Abbildung 5.9 zusammen gefasst. Für beide Prozessgase wurde ein Anstieg des Stroms nach Einschalten des Plasmas beobachtet, welcher nach Ausschalten des Plasmas wieder sank. Die Erhöhung ist für das reine Wasserstoffplasma höher als für das reine Argonplasma. Die genauen Prozesse sind noch nicht geklärt, aber die Kurven deuten auf eine Beladung und anschließende Permeation des Wasserstoffs durch Anschalten des Wasserstoffplasmas hin. Der Anstieg des Stroms durch das Argonplasma könnte auf eine Temperaturerhöhung der Membran (unwahrscheinlich, da der Elektrolyt die Membran gegenkühlt) oder die Ionisation oder Radikalisierung von Restwasserstoff in der Probenkammer zurück zu führen sein. Letzteres wird dadurch bestärkt, dass direkt von reinem Wasserstoff auf reines Argon umgeschaltet wurde und sich somit noch erhöhte Mengen durch die vorherige Beladung in der Kammer befinden könnten, und dadurch, dass die Erhöhung für die erste Argonplasma-Phase am höchsten ist und ab dann abklingt.

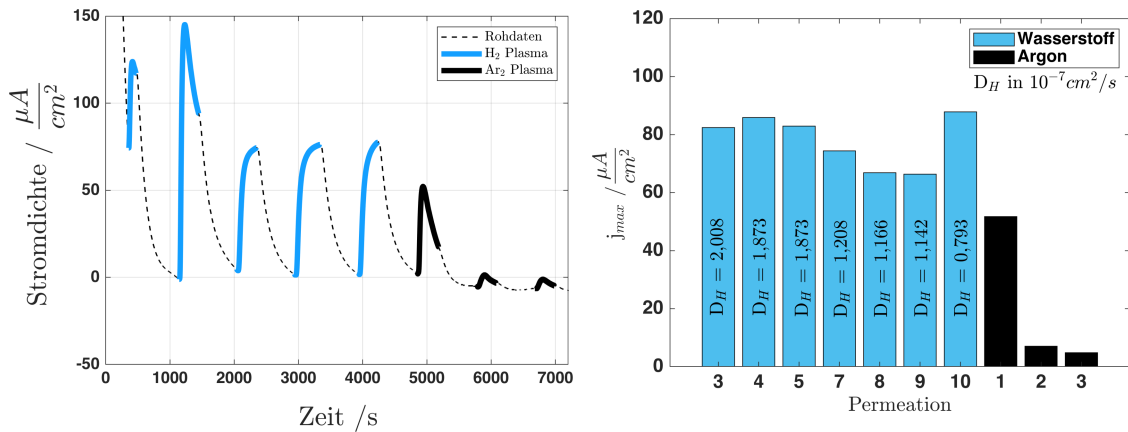


Abb. 5.9: Links: Stromdichte über Zeit für die Plasmaphasen. Rechts: Maximale Stromdichte während der jeweiligen Plasmaphase und berechneter Diffusionskoeffizient.

Bestimmt man anhand der Zeitverzögerungs-Methode den Diffusionskoeffizienten für jede der Plasmaphasen, so stellt man fest, dass der Diffusionskoeffizient für das Wasserstoffplasma streut, aber in einer ähnlichen Größenordnung liegt, während er für das Argonplasma immer weiter abnimmt. Der Mittelwert des Diffusionskoeffizienten für das Wasserstoffplasma liegt bei $(1,438 \pm 0,472) \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$, und damit im Bereich des Literaturwertes von $2 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$ für Wasserstoff in Palladium [350].

5.2 Wasserstoffdetektion mittels SKPFM

Bevor die Ergebnisse gezeigt und besprochen werden sollen, werden die zwei wichtigsten Kernaussagen aus Kapitel 3.1.3 betreffend der Wasserstoffdetektion mittels SKPFM noch einmal kurz zusammengefasst:

1. Bei der in dieser Arbeit gewählten Konvention der Kontaktpotentialdifferenz führt ein erhöhtes Elektrodenpotential (Nernst-Gleichung), und damit eine höhere Wasserstoffkonzentration, zu einer Verringerung der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz.
2. Unter den getroffenen Annahmen würde eine konstante Flussrate von Wasserstoff (Ausgasen oder Permeation) in einer logarithmischen Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Zeit resultieren.

Zum Verständnis werden nun zwei Beispiele gezeigt, bei welchen eine laterale Verteilung von niedrigeren Werten der Kontaktpotentialdifferenz gemessen wurde. Das erste Beispiel zeigt eine Membranprobe aus polykristallinem Nickel, jedoch ohne Grobkornwachstum, sodass sich im Messfeld ($50 \times 50 \mu\text{m}$) mehrere einzelne Körner befinden. Abbildung 5.10 zeigt Topographie und Kontaktpotentialdifferenz für den unbeladenen und beladenen Zustand. Die Topographie zeigt vermehrt Krater, erzeugt durch die Ionenpolitur und in dieser Form nur bei speziell diesem Rohmaterial auftretend, welche sich auch als Topographieartefakt in der Kontaktpotentialdifferenz äußern.

Wie für alle Membranproben zu Beginn des Projektes erfolgte die Beladung außerhalb der AFM Kammer mit dem Schwefelsäure-Elektrolyten, aber mit den *in situ* Elektrolytzellen. Die Beladungsdauer wurde auf 23 Stunden gesetzt und ein Strom von -1 mA angelegt. Nach der Beladung wurde die Probe sowohl in der AM als auch der FM gemessen. Beide Messungen zeigten die Bildung von schwarzen Flecken, verteilt über das gesamte Messfeld. Die schwarzen Flecken liegen in der Größenordnung der Korngröße, stimmen in Form und Position in der AM und der FM überein und lassen sich nicht mit der Topographie korrelieren. Auch erwähnenswert ist der sichtbare Unterschied zwischen Topographieartefakten und den schwarzen Flecken: Die Topographieartefakte zeichnen sich durch eine Mischung aus hellen und dunklen Kanten aus (je nachdem ob die Stufe in Rasterichtung nach oben oder unten verläuft), während die schwarzen Flecken ausnahmslos eine niedrigere Kontaktpotentialdifferenz als die Umgebung besitzen.

Dass die Kontaktpotentialdifferenz nach der Beladung insgesamt höher ist als vor der Beladung ist einer Ursache geschuldet, welche sich durch alle Messungen dieser Arbeit zieht: Die gemessene Kontaktpotentialdifferenz bezieht sich immer auf die Messspitze als Referenz. Für die meisten Messungen, insofern möglich, wurden deshalb Kalibriermessungen an einem Gold-Silizium-Aluminium Standard durchgeführt (siehe Kapitel

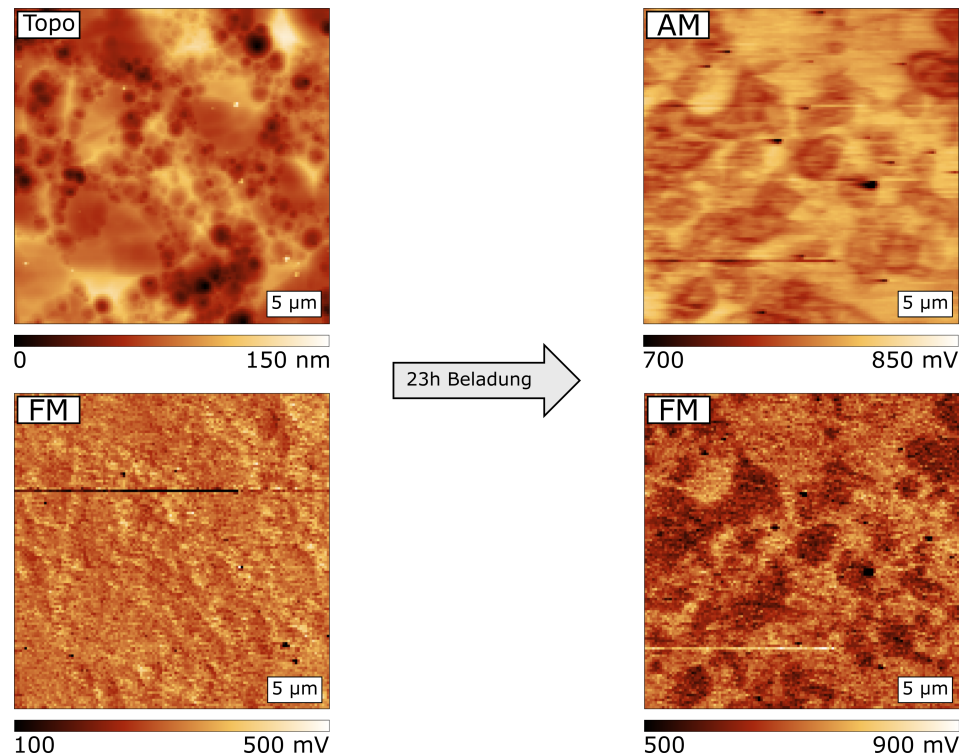


Abb. 5.10: Detektion der Wasserstoffdiffusion in einer feinkörnigen Membranprobe mittels SKPFM. Links: Unbeladener Referenzzustand, Topographie und Kontaktpotentialdifferenz in der FM. Rechts: Kontaktpotentialdifferenz in der AM und der FM nach einer 23-stündigen Beladung.

4.6.2). Im Bezug auf die Messung in Abbildung 5.10 lag die Kontaktpotentialdifferenz des Aluminiums vor der Messung der beladenen Probe rund 330 mV höher als vor den Referenzmessungen. Die Kontaktpotentialdifferenz der hellen Bereiche der FM Messung nach der Beladung liegt rund 380 mV höher, und damit im Bereich des Versatzes, welcher aus den Kalibriermessungen bestimmt wurde. Einfluss dieser Ursache auf die Validität der Messmethode wird nach Darstellung der Ergebnisse in der Diskussion genauer behandelt. An dieser Stelle für nachfolgende Ergebnisse festzuhalten ist, dass sich deshalb selten auf Unterschiede in den Werten der Kontaktpotentialdifferenz mehrerer Messungen zueinander bezogen wird, insbesondere wenn lange Zeiträume zwischen den Messungen liegen (wie beispielsweise Beladungsintervalle), sondern meist Unterschiede innerhalb einzelner Messungen untersucht werden (beispielsweise der Vergleich von Korngrenzen mit dem Korninneren). Qualitativ können diese Unterschiede innerhalb einzelner Messungen auch mit anderen Messungen verglichen werden, insofern die untersuchten Merkmale nicht von dem Versatz der Messungen zueinander abhängig sind (beispielsweise die Änderung von Form und Tiefe der Kontaktpotentialdifferenz an einer Korngrenze oder zwischen verschiedenen Körnern).

Die Unterschiede der Auflösung des Potentials zwischen der AM und der FM passen zu den Beschreibungen in Kapitel 2.4.2, wonach die Messungen in AM rauschärmer sind als in der FM (man beachte die Skalenbalken der beiden Messungen), der Potentialunterschied zwischen den schwarzen Flecken und der Umgebung dafür in der FM stärker

ist. Der Unterschied in der lateralen Auflösung macht sich in diesen Aufnahmen nicht bemerkbar, da die Pixelauflösung über der lateralen Auflösung beider Messmodi liegt. Dunkle Ränder der Flecken in der AM Messung der beladenen Probe sind entweder auf Messartefakte zurück zu führen, oder sind im Falle einer Korrelation der schwarzen Flecken mit den einzelnen Körnern ein Indiz für die Rolle der Korngrenzen in der inhomogenen Verteilung des Wasserstoffs.

Zusammengefasst deuten solche Messungen darauf hin, dass tatsächlich die Diffusion des Wasserstoffs durch die Membran der Probe detektiert wurde. Weitere Validierungen, dass es sich bei den gemessenen Änderungen der Kontaktpotentialdifferenz tatsächlich um Wasserstoff handelt, können anhand des zeitlichen Verlaufs der Kontaktpotentialdifferenz vorgenommen werden, wozu im Laufe der Darstellung der Ergebnisse noch einige Beispiele folgen werden. Diese Vermutung wird sich im Laufe des Kapitels durch die Konsistenz der Beobachtungen (Form der Potentialänderungen, nur Verringerung und keine Erhöhung, zeitlicher Verlauf, Einfluss der Atmosphäre) weiter verstärken.

Ein weiteres Beispiel, nun an einer *ex situ* beladenen Probe aus der Nickelbasis Superlegierung CMSX-4, soll die inhomogene Verteilung des Wasserstoffs in der Matrix und den Ausscheidungen anhand einer Messung mit deutlich kleinerem Messfeld ($1 \times 1 \mu\text{m}$) demonstrieren. Abbildung 5.11 zeigt Topographie und Kontaktpotentialdifferenz in der AM für eine einstündige Beladung mit anschließender Beschichtung. Matrix und Ausscheidungen heben sich in der Kontaktpotentialdifferenz deutlich voneinander ab. Die Matrix liegt auf einem tieferen Niveau als die Ausscheidungen, wonach diese Messung darauf hindeutet, dass sich der Wasserstoff vermehrt in der Matrix sammelt.

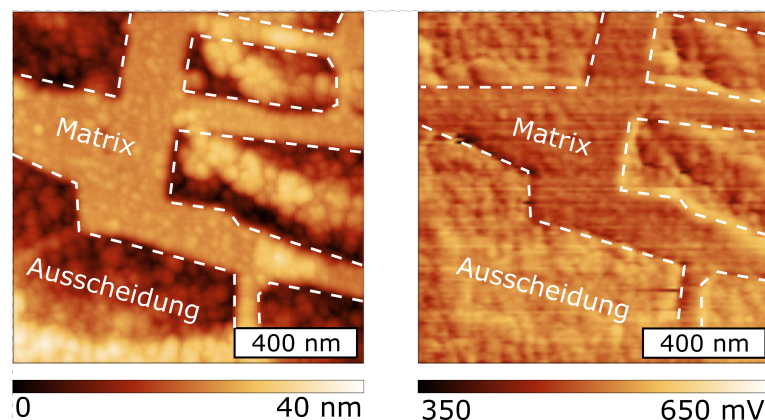


Abb. 5.11: Topographie und Kontaktpotentialdifferenz in der AM einer *ex situ* beladenen und anschließend beschichteten Probe aus CMSX-4, gemessen unter Stickstoffatmosphäre. Die Bilder entstammen unterschiedlichen Einzelmessungen, daher der leichte laterale Versatz zwischen den Messpositionen.

Diese Messung wird im Verlauf des Kapitels noch einmal aufgegriffen werden, wenn es um den Einfluss der Atmosphäre auf die Wasserstoffdetektion geht. An dieser Stelle wird dann auch deutlich werden, dass der Unterschied in der Kontaktpotentialdifferenz nicht (ausschließlich) auf Unterschiede in den Austrittsarbeiten zurück zu führen ist, sondern von Zeit und Atmosphäre abhängt, und somit auf detektierten Wasserstoff zurück zu

führen ist. Generell werden einige der Proben an verschiedenen Stellen aufgegriffen werden, da bei vielen Messreihen verschiedene Parameter und Einflüsse gleichzeitig untersucht werden.

5.2.1 Ausgasender Wasserstoff

Wie zuvor angesprochen, ist der zeitliche Verlauf der Kontaktpotentialdifferenz über die Zeit ein weiteres Indiz dafür, dass tatsächlich Wasserstoff detektiert wird. Der dafür verantwortliche ausgasende Wasserstoff kann entweder nach *ex situ* Beladung und anschließender Beschichtung detektiert werden, aber auch durch eine Membranprobe permeierter Wasserstoff sollte diese Abhängigkeit zeigen.

Zu Beginn sind zwei Beispiele des Verlaufs der Kontaktpotentialdifferenz (jeder Datenpunkt entspricht dem Mittelwert einer einzelnen Messung) über den Logarithmus der Zeit für eine *ex situ* Beladung und eine Membranprobe gezeigt. Die Kurven sind in Abbildung 5.12 zusammen gezeigt. Beide Kurven zeigen eine Abnahme des Potentials mit der Zeit, was auf einen dynamischen Prozess (in diesem Fall ausgasender Wasserstoff) hindeutet. Kurve a) hat keinen durchgehenden linearen Verlauf, sondern durchläuft einen Anlaufbogen und drei verschiedene, nahezu lineare, Phasen. Der Grund hierfür hängt mit dem Füllen der Wasserstofffallen in der Beschichtung zusammen. Die Probe wurde frisch beschichtet und die Messung schnellstmöglich danach gestartet, sodass nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich schon alle Wasserstofffallen gefüllt haben.

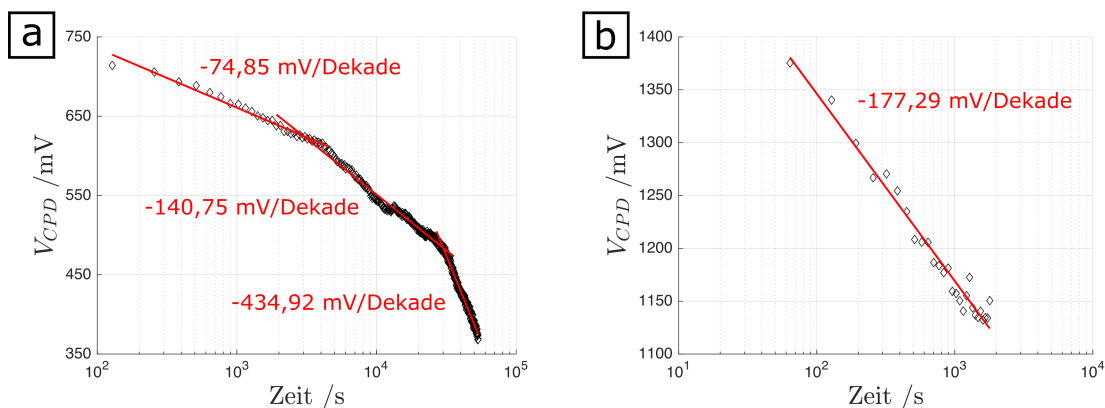


Abb. 5.12: Verlauf der Kontaktpotentialdifferenz über den Logarithmus der Zeit. a) Nach *ex situ* Beladung b) Nach Permeation durch eine Membranprobe.

Kurve b) stammt von permeierendem Wasserstoff durch eine Membranprobe. Die Beschichtung wird vor der Beladung schon aufgebracht, und die Kurven wurden nicht direkt nach Erreichen des Wasserstoffs an der Oberseite der Membran gestartet. Die eigentlichen Messreihen wurden zuerst abgehandelt, sodass bis zum Start der Ausgaskurven alle Wasserstofffallen in der Palladiumbeschichtung gefüllt sind. Die Kurve zeigt deshalb ein lineares Verhalten ohne Anlaufbogen.

Die Steigung dieser linearen Bereiche wird in mV/Dekade angegeben. Mit Dekade ist dabei ein Faktor 10 in der Wasserstoffkonzentration gemeint, auch wenn diese aus der Messung nicht bekannt ist. Die Überlegung dazu lautet wie folgt: Wird von einer konstanten Flussrate J des Wasserstoffs ausgegangen, so ändert sich die Konzentration c linear mit der Zeit t . Das bedeutet, dass relative Änderungen der Konzentration aus der Zeit bestimmt werden können, beispielsweise ist nach 100 Sekunden die Wasserstoffkonzentration 10 mal so hoch wie nach 10 Sekunden. Nach Anwendung des dekadischen Logarithmus, um entsprechend der Nernst-Gleichung das Potential aus der Aktivität (und damit der Konzentration) zu berechnen, ergibt sich dann eben die Steigung als Änderung des Potentials pro Dekade in der Zeit, und damit pro Dekade in der Konzentration. Die mittlere Steigung in Abbildung 5.12 a) und die Steigung in b) liegen in einer ähnlichen Größenordnung mit einem Mittelwert von $-159,1 \pm 18,27$ mV/Dekade. Eine Anwendungsmöglichkeit dieser Ausgaskurven ist die Untersuchung der Unterschiede von mikrostrukturellen Merkmalen. Dazu wird eine grobkristalline Nickelprobe *ex situ* beladen, beschichtet und anschließend eine der Korngrenzen mit den umliegenden Körnern mittels SKPFM vermessen. Augenmerk wird dabei auf den zeitlichen Verlauf der Kontaktpotentialdifferenz, insbesondere Steigung und Achsenabschnitt des linearen Verlaufs, gelegt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 zusammengefasst. Die Topographie hat nach der Beladung eine starke Struktur gezeigt, welche sich auch in entsprechend starken Topographieartefakten gezeigt hat. Dies ist ein Beispiel für den klaren Vorteil der Membranproben, welche keinen Kontakt zum Elektrolyten haben und deren Topographie sich während der Beladung nicht merklich ändert.

Die Kurven zeigen für jedes der beiden Körner den linearen Bereich nach den Anlaufbögen (erster Datenpunkt mehr als eine Stunde nach der Beschichtung). Die Kurvenverläufe der beiden Körner sind selbstähnlich, sodass alle Abweichungen die gesamte Probe betreffen. Schon an den Verläufen zu erkennen ist jedoch, dass die Kurven einen Versatz zueinander besitzen, ein Indiz dafür dass aus einem der Körner mehr Wasserstoff ausgast als aus dem anderen. Zur Untersuchung, ob sich der Versatz in der Steigung, dem Achsenabschnitt oder beidem zeigt, wird eine Fitkarte erstellt. Dafür wird nicht der Mittelwert des gesamten Messfeldes ermittelt, sondern jedes einzelnen Pixels. Wahlweise können auch mehrere Pixel zusammen gefasst werden (engl. *binning*), um das Rauschen, aber auch die Pixelauflösung der Fitkarte, zu reduzieren. In diesem Fall wurde ein 8×8 *binning* verwendet. Die zwei Fitkarten in Abbildung 5.13 zeigen einmal die Steigung und einmal den Achsenabschnitt der Pixel. In beiden Fitkarten ist der Unterschied zwischen den beiden Körnern zu erkennen.

Als nächstes wird auf die Detektion des permeierten Wasserstoffs an Korngrenzen vorgegriffen. Auch hier kann man sich den Verlauf der Kontaktpotentialdifferenz über die Zeit anschauen und Korngrenzenbereich und Korninneres miteinander vergleichen. Abbildung 5.14 zeigt eine erhöhte Wasserstoffkonzentration entlang einer Korngrenze. Für die Ausgaskurven wurden kleinere Messungen mit einem Aspektverhältnis von 8 durch-

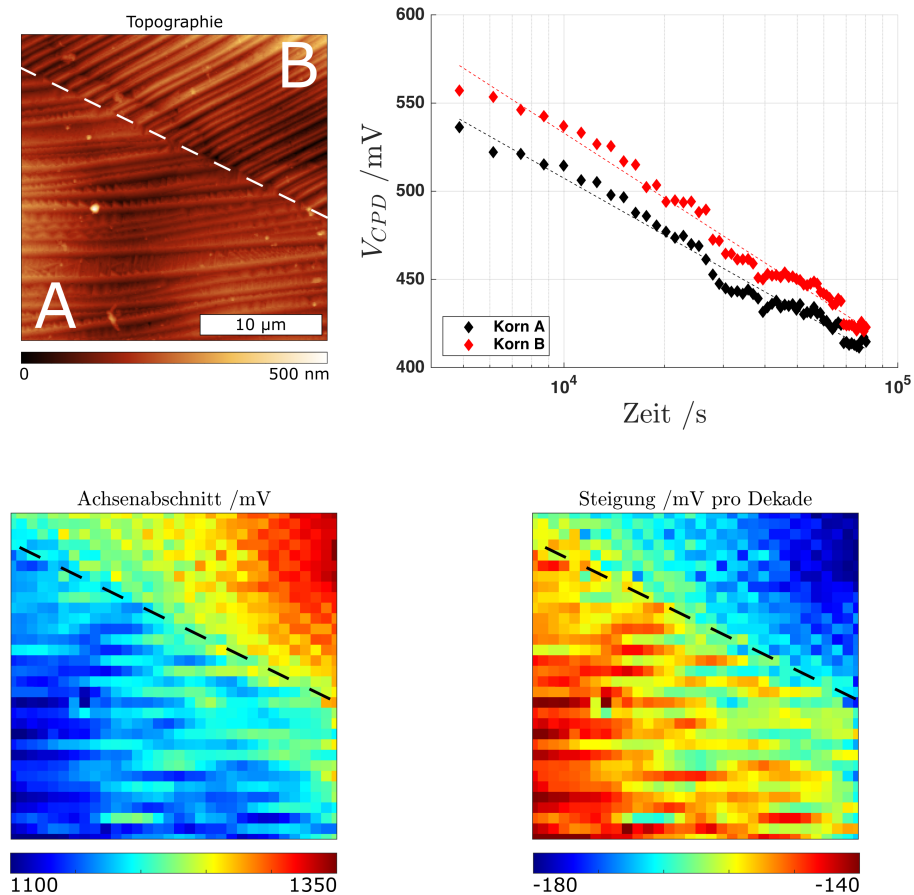


Abb. 5.13: Topographie, Ausgaskurven und Fitkarten für zwei Kornorientierungen. Das Vorzeichen bei der Fitkarte der Steigung ist zu berücksichtigen, sodass hier die tieferen Werte einer stärkeren Steigung entsprechen.

geführt, und die in der SKPFM-Aufnahme maskierten und unmaskierten Bereiche separat gemittelt und gegen die Zeit aufgetragen. Die unterschiedlichen Achsenabschnitte sind zu erkennen, und die wasserstoffreiche Korngrenze weist eine stärkere Steigung auf. Durch die Permeation des Wasserstoffs durch die Membranproben ist hier, wie zuvor auch schon einmal gezeigt, kein Anlaufbogen zu sehen.

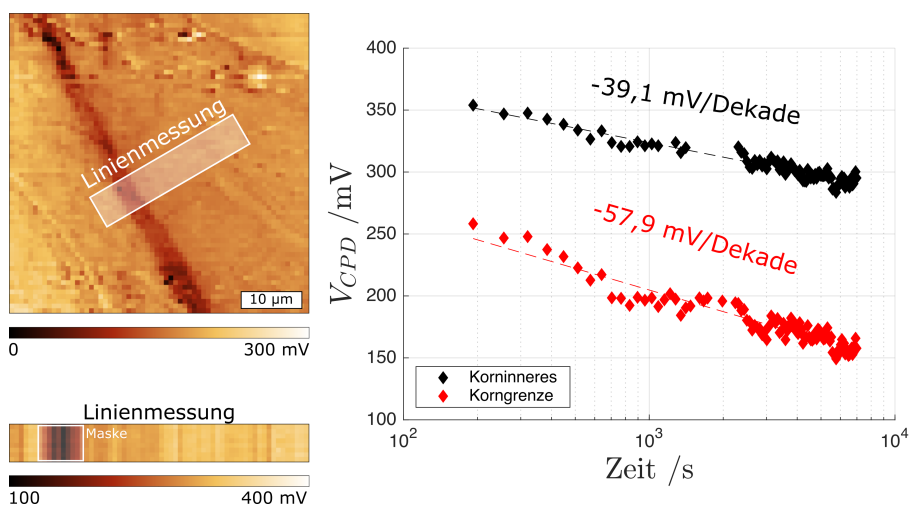


Abb. 5.14: Ausgaskurven für Korngrenzenregion und Korninneres.

Die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz mit der Zeit, insbesondere die meist reproduzierbare lineare Abhängigkeit von dem Logarithmus der Zeit, sind ein weiteres Indiz dafür, dass tatsächlich Wasserstoff detektiert wird. In dieser Arbeit dienen die Ausgaskurven hauptsächlich der Validierung der Messmethode, tauchen vereinzelt jedoch später wieder auf, insbesondere im Zusammenhang mit dem Einfluss der Atmosphäre auf die Messmethode.

5.2.2 Permeation entlang von Korngrenzen

In reinem Nickel äußert sich die Wasserstoffversprödung insbesondere durch die Begünstigung des interkristallinen Bruchs. Die Korngrenzen und die Verteilung des Wasserstoffs an und um diese herum sind daher von besonderem Interesse. Auch sind Korngrenzen in jedem polykristallinen, metallischen Werkstoff vorhanden, weshalb sich die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit diesen auf die meisten metallischen Werkstoffe übertragen lässt.

Die Detektion des Wasserstoffs an Korngrenzen wird in dieser Arbeit ausschließlich im Rahmen der Permeation in den Membranproben untersucht. Zum einen ist die Diffusion des Wasserstoffs entlang von Korngrenzen ein entscheidender Faktor in der Wasserstoffversprödung, zum anderen ist durch die schnelle Diffusion entlang von Korngrenzen (nachdem die dortigen Wasserstofffallen gefüllt sind) ein Garant dafür, dass der Wasserstoff die Oberfläche der Membran an den Korngrenzen zuerst erreicht. Somit kann die Verteilung des Wasserstoffs an Korngrenzen untersucht werden, ohne dass potentieller Wasserstoff aus dem Korninneren die Verteilung beeinflusst.

Fallbeispiel Die erste erfolgreiche Messung zur Detektion des permeierten Wasserstoffs ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Anhand dieser Messung kann zum einen die generelle Entwicklung der Kontaktpotentialdifferenz an den Korngrenzen erläutert werden, zum anderen lassen sich einige Probleme, Limitierungen und Verbesserungsmöglichkeiten diskutieren. Die Membranprobe wurde außerhalb des AFMs in einer der *in situ* Elektrolytzellen mit dem Schwefelsäure-Elektrolyten und einem Strom von -1 mA beladen. Die Messung erfolgte an Laborluft. Die Beladung wurde nach je einer Stunde gestoppt, die Probe in das AFM eingebaut und direkt mit der Messung begonnen. Bei dieser Messung wurde ausschließlich in der AM gemessen, zum einen aus zeitlichen Gründen und zum anderen, da die qualitative Feststellung, ob Wasserstoff detektiert wurde, in der AM aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses leichter durchzuführen ist. Als Probenstelle wurde eine Konfiguration aus einem Zwilling und einer Großwinkelkorngrenze gewählt, wobei der Zwilling nahezu rechtwinklig auf die Großwinkelkorngrenze trifft. Einer der beiden Tripelpunkte dieser Konfiguration bildet das Zentrum des Messfeldes, sodass sich drei kristallographisch verschiedene Korngrenzen in dem Messfeld befinden. Wichtigste Erkenntnis dieser Messreihe ist die Entwicklung der Ver-

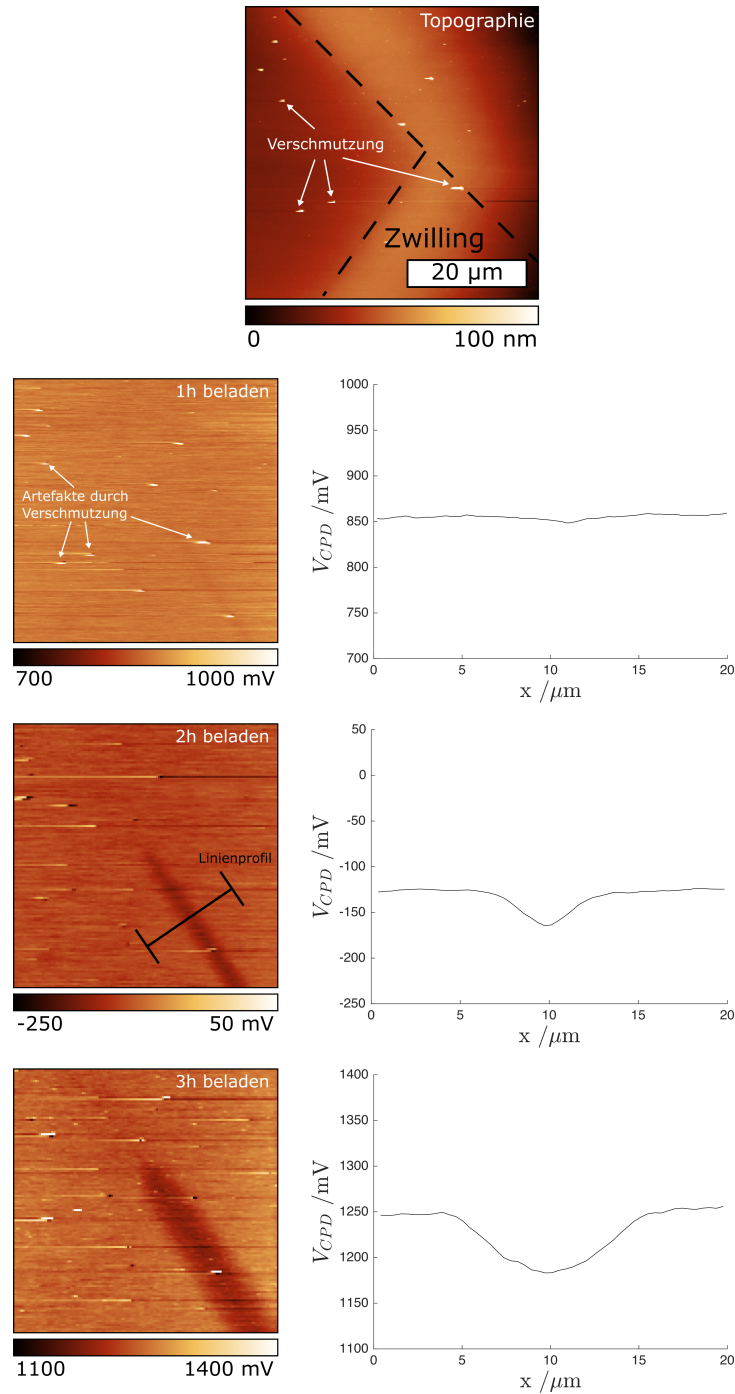


Abb. 5.15: Topographie und Kontaktpotentialdifferenz in der AM bei Wasserstoffdiffusion entlang einer Korngrenze. Korngrenzenkonfiguration und Lage des Zwillings sind in der Topographie eingezeichnet. Zu jeder Kontaktpotentialdifferenzkarte gibt es ein Linienprofil, dessen Position in der Messung nach zweistündiger Beladung eingezeichnet ist. Für die Linienprofile werden mehrere Pixel gemittelt, die Breite dieses Bereichs ist mit den Querstrichen des Linienprofils markiert.

teilung des detektierten Wasserstoffs um die Korngrenze herum. Die einzelnen Punkte sind:

1. Das Profil bildet sich nur an einer der drei Korngrenzen aus, der Kontaktlinie des Zwillings mit der Großwinkelkorngrenze.

2. Nach einer Stunde ist ein leichter Strich in der Kontaktpotentialdifferenzkarte zu erkennen, im Linienprofil eine leichte Mulde, aber noch kein richtiges Profil.
3. Nach zwei Stunden hat sich ein Profil um die Korngrenze ausgebildet.
4. Nach drei Stunden wurde das Profil um die Korngrenze vor allem breiter, jedoch kaum tiefer. Das Profil beginnt, sich über den Tripelpunkt hinweg in die angrenzende Großwinkelkorngrenze auszubreiten.
5. Das Profil ist nahezu symmetrisch um die Korngrenze herum und bildet ein Band entlang deren Verlauf.

Die Entwicklung des Profils mit der Zeit deutet daraufhin, dass Wasserstoff an der Korngrenze zuerst die Oberfläche erreicht (dünne Linie). Mit der Zeit beginnt der Wasserstoff senkrecht von der Korngrenze in das Korninnere, sowie am Ende der Korngrenze in eine angrenzende hinein, zu diffundieren. Dass das Profil mit der Zeit deutlich breiter, aber kaum tiefer, wird, deutet darauf hin dass der Großteil des an der Korngrenze die Oberfläche erreichenden Wasserstoffs lateral diffundiert und sich die Konzentration an der Oberfläche oberhalb der Korngrenze selbst nur wenig erhöht. Ob die laterale Diffusion senkrecht zur Korngrenze in dem Nickel oder der Palladiumbeschichtung geschieht, ist an dieser Stelle nicht genau festzustellen. Die Diffusion entlang benachbarter Korngrenzen deutet jedoch darauf hin, dass es sich um eine Diffusion innerhalb des Nickels selbst handelt.

Die Messung zeigt auch einige Probleme des Versuchsaufbaus auf:

1. **Kurze Beladungszeit:** Die Zeit bis der Wasserstoff die Oberfläche erreicht liegt nur bei ein paar Stunden. Damit lassen sich die Versuche zwar in einem geringeren zeitlichen Rahmen durchführen, jedoch ist dann auch die Zeit innerhalb der Beladungspausen, und damit der mögliche Umfang der Messungen, limitiert. Die effektive zeitliche Auflösung (Zeitskala des zu beobachtenden Effektes gegen die benötigte Zeit zur Messung) sinkt, weshalb beispielsweise keine große Variation der Messparameter oder der Atmosphäre in den Beladungspausen möglich ist.
2. **Verunreinigungen:** Die Beladung der Proben außerhalb des AFMs und der Transport zwischen Beladungsaufbau und AFM setzen die Probenoberfläche potentiellen Verunreinigungen aus. Eine ausführliche Reinigung der Proben nach Beladungsstopp ist aufgrund der zeitlichen Dringlichkeit nicht möglich. Wegen der hohen Sensitivität der Topographie und der Abhängigkeit der SKPFM-Messungen von der Topographie (*lift mode*) resultieren selbst kleinste Schmutzpartikel in erheblichen Artefakten in den Messungen.
3. **Versatz in der Kontaktpotentialdifferenz:** Wie zuvor angesprochen wird die Kontaktpotentialdifferenz immer nur relativ zur Messspitze gemessen. Der starke

Versatz ist vermutlich ebenfalls auf die hohe Verschmutzung zurück zu führen, da an der Messspitze anhaftende Schmutzpartikel die Austrittsarbeit enorm verändern können.

Für nachfolgende Messreihen wurden nach und nach Verbesserungen eingeführt, um die aufgelisteten Probleme zu mindern oder gar zu umgehen. Die Membran dieser Messung hatte eine Dicke zwischen 100-150 μm , bei nachfolgenden Proben wurde die Membran stattdessen auf eine Zieldicke von 250-350 μm präpariert, um die Zeit bis zum Erreichen der Oberfläche deutlich zu erhöhen (Diffusionstiefe hängt quadratisch von der Zeit ab). Ein schneller Reinigungsschritt nach jedem Beladungsschritt wurde eingeführt, um groben Dreck von der Probenoberfläche zu entfernen. Spätere Messreihen erfolgten teilweise oder ganz *in situ*, sodass sich erst gar keine Verunreinigung auf die Probenoberfläche setzt. Der erste Beladungsschritt erfolgt meistens aufgrund seiner Länge dennoch außerhalb, gefolgt von einer ausführlicheren Reinigung, und einer Weiterbeladung *in situ* im AFM. Durch die geringere Verschmutzung der Probenoberfläche wurden auch Häufigkeit und Stärke des Versatzes der Kontaktpotentialdifferenz geringer.

Reproduzierbarkeit Im Bezug auf die Messdurchläufe der Membranproben war der zeitintensivste Schritt die Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Detektion von Wasserstoff an Korngrenzen. Nur wenn sich mit dieser Messmethode auch reproduzierbar arbeiten lässt, eignet sie sich auch zur systematischen Untersuchung im Rahmen der Wasserstoffversprödung. Die Reproduzierbarkeit bezieht sich hierbei auf mehrere Fragestellungen:

1. Erreicht der Wasserstoff die Probenoberfläche an den Korngrenzen immer zuerst?
2. Ist der Wasserstoff an jeder Korngrenze messbar, wenn nur lange genug beladen wird?
3. Haben die Profile jedes mal eine ähnliche Form? Falls nicht, liegt es an der Messmethode oder Unterschieden im Verhalten des Wasserstoffs an verschiedenen Korngrenzen?
4. Sind Unterschiede zwischen kristallographisch verschiedenen Korngrenzen messbar?
5. Verhalten sich kristallographisch (möglichst) identische Korngrenzen ähnlich?

Diese Fragestellungen lassen sich nur schwer getrennt voneinander untersuchen, weshalb, auch in Hinblick auf den zeitlichen Aufwand pro Probe, all diese Fragestellungen gemeinsam in einer großen Messreihe untersucht wurden. Hierzu wurde eine Vielzahl

von Membranproben gemessen, wobei sich entweder die untersuchte Korngrenzenkonfiguration oder einzelne Schritte der Vorgehensweise änderten. Die meisten der Fragestellungen können untersucht werden, indem als Messposition Tripelpunkte mit kristallographisch verschiedenen Korngrenzen gewählt werden. Dadurch, dass die verschiedenen Korngrenzen zusammen in einer einzelnen Messung enthalten sind, wird ein Vergleich verschiedener Korngrenzen miteinander vereinfacht, da Einflussparameter wie Dicke der Membran (benötigte Zeit für Permeation), Beladungsparameter, Atmosphäre und Versatz der Kontaktpotentialdifferenz durch die Messspitze negiert werden.

Eine Zusammenstellung verschiedener Korngrenzenkonfigurationen und des Profils der Kontaktpotentialdifferenz um die Korngrenzen herum ist in Abbildung 5.16 gegeben. Bis auf a) enthält jede der Messungen mehrere Korngrenzen. In jedem der Beispiele wurde eine niedrigere Kontaktpotentialdifferenz an den Korngrenzen gemessen. Die Korngrenzen waren meist der Ort mit der größten Änderung der Kontaktpotentialdifferenz, vereinzelt waren jedoch die Tripelpunkte die Orte der höchsten Änderung, wie beispielsweise in Probe d). Nicht nur die Tiefe des Potentials, sondern auch die Breite war dabei auffällig, weshalb an den Tripelpunkten dann kreisrunde Mulden in der Kontaktpotentialdifferenz entstehen.

Bevor die einzelnen Fragestellungen besprochen werden, folgt eine Gesamteinschätzung der Reproduzierbarkeit, welche mit all den Fragestellungen gefaltet ist: Wie hoch ist die Erfolgsquote, überhaupt etwas zu messen? Gründe für das Scheitern eines Messdurchlaufs beinhalten beispielsweise der ungewollte Kontakt der Probenoberfläche mit Elektrolyt (kleine Spritzer während des Ansetzens des Versuchsaufbaus oder durch Leckage des Elektrolytkreislaufs), Verunreinigungen anderer Herkunft (Staub, Dreck), Regelfehler des AFMs (wodurch die Messspitze inmitten eines Messdurchlaufs in die Probenoberfläche gerammt wird) und Störfaktoren auf die SKPFM-Messungen (können nur durch Ausbau des Versuchsaufbaus, neuer Kalibration des AFMs und komplett neuem Ansetzen des Versuchsaufbaus behoben werden). Da der Versuchsaufbau - bestehend aus den gegenüber Störeinflüssen und Messartefakten sehr empfindlichen SKPFM-Messungen, dem Elektrolytkreislauf zur Beladung und der Kammer sowie Steuerung zur Atmosphärenkontrolle - eine hohe Fragilität aufweist, ist ein problemloser Ablauf eines Messdurchlaufs keinesfalls immer gegeben. Insgesamt lag die Erfolgsquote des Versuchsaufbaus deutlich unterhalb von 50 %, wobei sie im Laufe des Projektes durch fortwährende Optimierung und steigende Expertise im Umgang mit möglichen Fallstricken anstieg. Gegen Ende des Projektes konnte nahezu jeder Messdurchlauf zu einem Ergebnis gebracht werden.

Nun können die einzelnen Fragestellungen betrachtet werden. In den Messdurchläufen der grobkristallinen Proben, welche zu einem Ergebnis führten, war die Wasserstoffkonzentration an den Korngrenzen und Tripelpunkten immer höher als im Korninneren, und wurde dort auch immer als erstes gemessen. Für feinkörnige Messungen, wie zu Beginn des Kapitels in Abbildung 5.10 gezeigt wurde, ist diese Fragestellung nicht so einfach zu

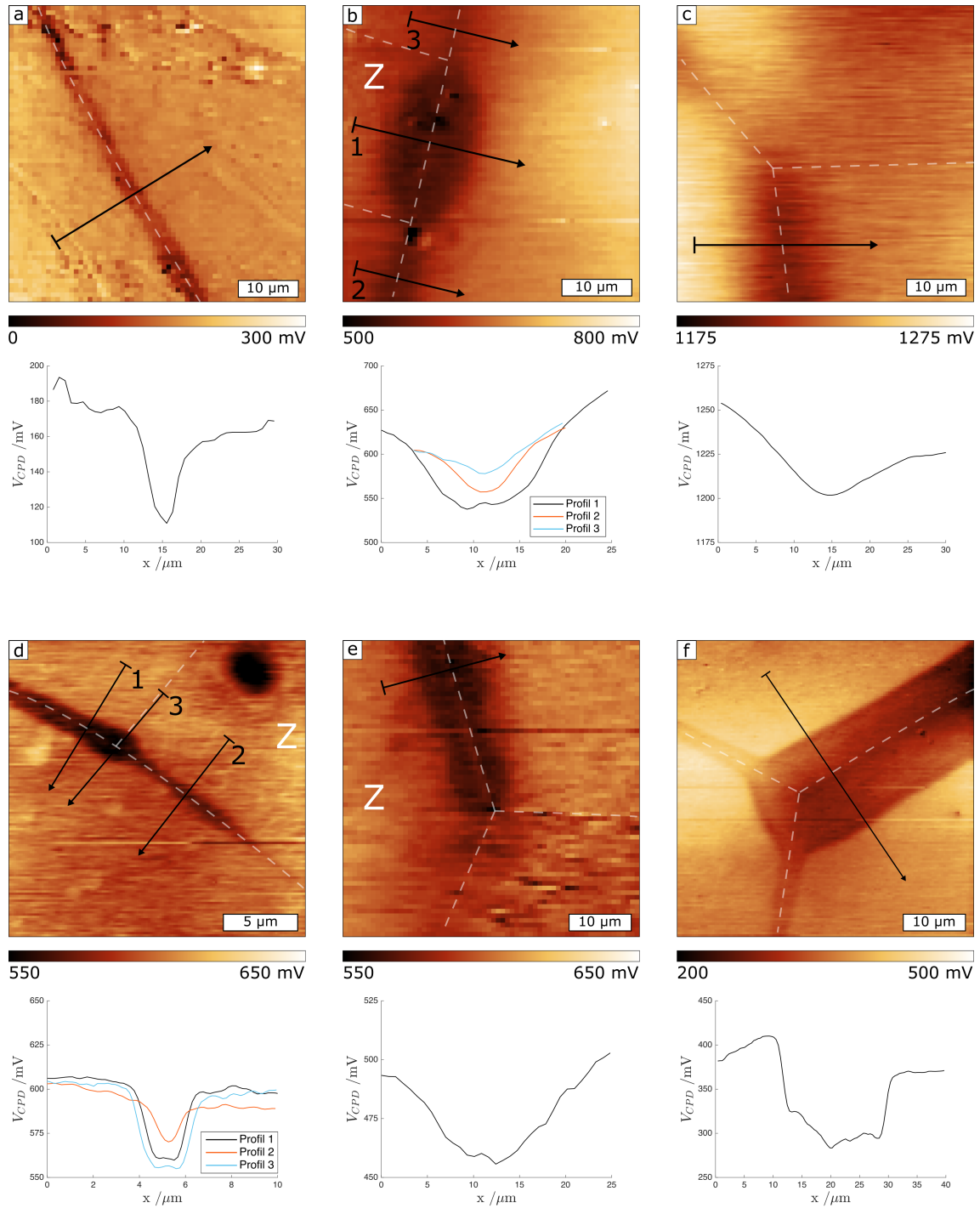


Abb. 5.16: Profile der Kontaktpotentialdifferenz senkrecht zu den Korngrenzen für mehrere verschiedene Korngrenzenkonfigurationen. Die einzelnen Korngrenzen sind mit gestrichelten Linien markiert, und Zwillinge sind - falls vorhanden - mit einem Z markiert.

beantworten. Der Grund hierfür liegt in der kleineren Korngröße, wodurch bei gleichen zeitlichen Maßstäben die Kontaktpotentialdifferenzmulden überlappen könnten (kürzere Diffusionswege von einer Korngrenze zur gegenüberliegenden). Ob der Wasserstoff auch hier die Oberfläche an den Korngrenzen zuerst erreicht hat, kann deshalb nicht bestätigt werden. Ein Indiz hierfür wären jedoch die dunklen Ringe um die Flecken in

der AM Messung in Abbildung 5.10. Für die grobkristallinen Membranproben ist diese Fragestellung jedoch sicher zu beantworten.

Einige Messdurchläufe führten nicht zu Ergebnissen, auch wenn während der Messung technisch alles funktionierte, da selbst nach mehrtägiger Beladung kein Wasserstoff detektiert werden konnte. Ob die Proben nicht richtig beladen wurden, die Wasserstoffkonzentration zu gering war um sie zu detektieren, oder ob die für die entsprechenden Proben im Vorhinein ausgewählten Korngrenzen schlichtweg keine erhöhte Diffusionsrate oder Segregation aufweisen, lässt sich ohne tiefergehende Untersuchungen nicht sagen.

Die Form der Profile ähnelt sich bei allen Messungen an den Korngrenzen sehr stark. Alle Messungen weisen das Minimum an oder nahe der Korngrenze auf. Die Mulde klingt relativ sanft ab, sodass sich keine klaren Kanten bilden. Einige Messungen weisen in der Mitte des Profils, genau an der Position der Korngrenze, eine leichte Erhöhung auf, welche man aufgrund von Form und Höhe Topographieartefakten zuordnen könnte. Die Profile sind in keinem der Fälle gänzlich symmetrisch, wobei die Abweichung der Symmetrie mit dem Abstand zur Korngrenze größer wird. Gut zu sehen ist diese Asymmetrie in den Proben b), c) und e). Die Asymmetrie äußert sich dadurch, dass das Korninnere der benachbarten Körner auf unterschiedlichen Niveaus liegt, und sich die Mulde von ihrem Minimum an der Korngrenze den Niveaus im Korninneren angleicht. Diese Asymmetrie deutet damit darauf hin, dass die Wasserstoffkonzentration innerhalb verschiedener Körner auch unterschiedlich ist, bedingt durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten durch die Membran und/oder von den Korngrenzen in das Korninnere.

Die Frage, ob für kristallographisch verschieden Korngrenzen auch Unterschiede in den Profilen der Kontaktpotentialdifferenz gemessen werden können, kann mit einem klaren Ja beantwortet werden. Jede der Messungen, welche mehrere Korngrenzen enthält, zeigt deutliche Unterschiede der einzelnen Korngrenzen. In einigen Fällen zeigt nur ein einzelnes der Segmente eine erhöhte Wasserstoffkonzentration, in anderen Fällen zeigen alle Korngrenzen eine erhöhte Wasserstoffkonzentration, jedoch in unterschiedlich starker Ausprägung (Breite und Tiefe der Profile).

Wie sich kristallographisch identische Korngrenzen verhalten ist eine der wichtigsten Fragen für die Validität dieser Messmethode. Aufgrund der Problematik des Beweises dieser Frage, und der nötigen Ausführlichkeit zur Beantwortung dieser Frage, wird dieser Punkt in der Diskussion besprochen.

Simulation Die in Kapitel 4.6.3 erläuterten Simulationen können genutzt werden, um eine Abschätzung darüber zu treffen, inwiefern das gemessene Profil im Potential einem tatsächlichen Profil an der Korngrenze entspricht. Hierfür wird auf Basis der Fehlerfunktion ein Konzentrationsprofil des Wasserstoffs in der Umgebung einer Korngrenze, sowie das logarithmisch davon abhängige Potential (Nernst-Gleichung), vorgegeben.

Die Wasserstoffkonzentration ist maximal an der Korngrenze und diffundiert von dort symmetrisch (hier angenommen: Diffusionskoeffizient in beiden Körnern gleich) in die beiden angrenzenden Körner hinein.

Das Gitternetz der simulierten Fläche besitzt 50×50 Knoten. Simuliert werden für diese Simulationen jeweils 5 Abstände zwischen Oberfläche und Messspitze, 20 Positionen der Messspitze über die Korngrenze hinweg und 50 verschiedene, externe Spannungen V_{DC} . Die Einheiten der Simulation sind arbiträr, weshalb auch keine Werte oder Einheiten in den Kurven angegeben werden, sodass die Simulationen eine rein qualitative Interpretation erlauben. Der Einfluss der Topographie an der Korngrenze wird berücksichtigt, indem eine flache Oberfläche mit einer Topographiestufe an der Korngrenze, wie sie beim selektiven Abtrag entstehen, verglichen wird. Überlagert wird die vorgegebene Topographie mit einer Rauigkeit mit einem Hurst-Exponenten von 0,8. Neben der Topographie wurde auch die Größe der Messspitze variiert, einmal deutlich kleiner als die Breite des Profils in der Kontaktpotentialdifferenz und einmal in der gleichen Größenordnung wie diese. Die Ergebnisse zeigen die Profile des simulierten Messsignals, in der AM und der FM, im Vergleich zu dem vorgegebenen Profil für drei der fünf Abstände zwischen Oberfläche und Messspitze.

Abbildung 5.17 zeigt die Profile von Konzentration, vorgegebenem Potential und Oberfläche der Simulationen zur flachen Topographie an der Korngrenze, sowie die simulierten Messsignale. Am deutlichsten ist der Unterschied zwischen der AM und der FM: Während sich bei der AM die Kurven der drei Abstände unterscheiden, und somit eine Abhängigkeit des simulierten Messsignals von diesen besteht, sind die Kurven für die FM Messsignale deckungsgleich. Keines der AM Messsignale bildet das vorgegebene Profil exakt ab, wohingegen die FM Messsignale sehr nah ran kommen. Umso geringer der Abstand zwischen Oberfläche und Messspitze, umso genauer treffen die AM Messsignale das vorgegebene Profil. Ein Einfluss der Größe der Messspitze auf die AM Messsignale ist nicht festzustellen, bei der FM wird für die große Messspitze die Mitte des vorgegebenen Profils schlechter abgebildet.

Die gleichen Simulationen, erweitert um eine Topographiestufe an der Korngrenze, sind in Abbildung 5.18 zu sehen. Die Ergebnisse ähneln den Ergebnissen der flachen Topographie größtenteils. Das Topographieartefakt durch die Stufe äußert sich in den AM Messsignalen dadurch, dass das Profil asymmetrisch um die Korngrenze wird und das Minimum nicht mehr am Minimum des vorgegebenen Profils liegt. Bei den FM Messsignalen entstehen direkt an der Position der Stufe deutliche Fehler in den simulierten Messsignalen, wobei der Fehler für die große Messspitze etwas ausgeprägter ist.

Zusammenfassend lässt sich aus den Simulationen ableiten, dass das Profil über die Korngrenze hinweg grundsätzlich abgebildet wird, jedoch nur die FM das Profil nahezu korrekt abbildet, während die AM die Breite überschätzt und die Tiefe unterschätzt. Nur in der AM ist eine Abhängigkeit vom Abstand zwischen Oberfläche und Messspitze zu erkennen, die Topographieartefakte sind dafür in der FM stärker. Natürlich

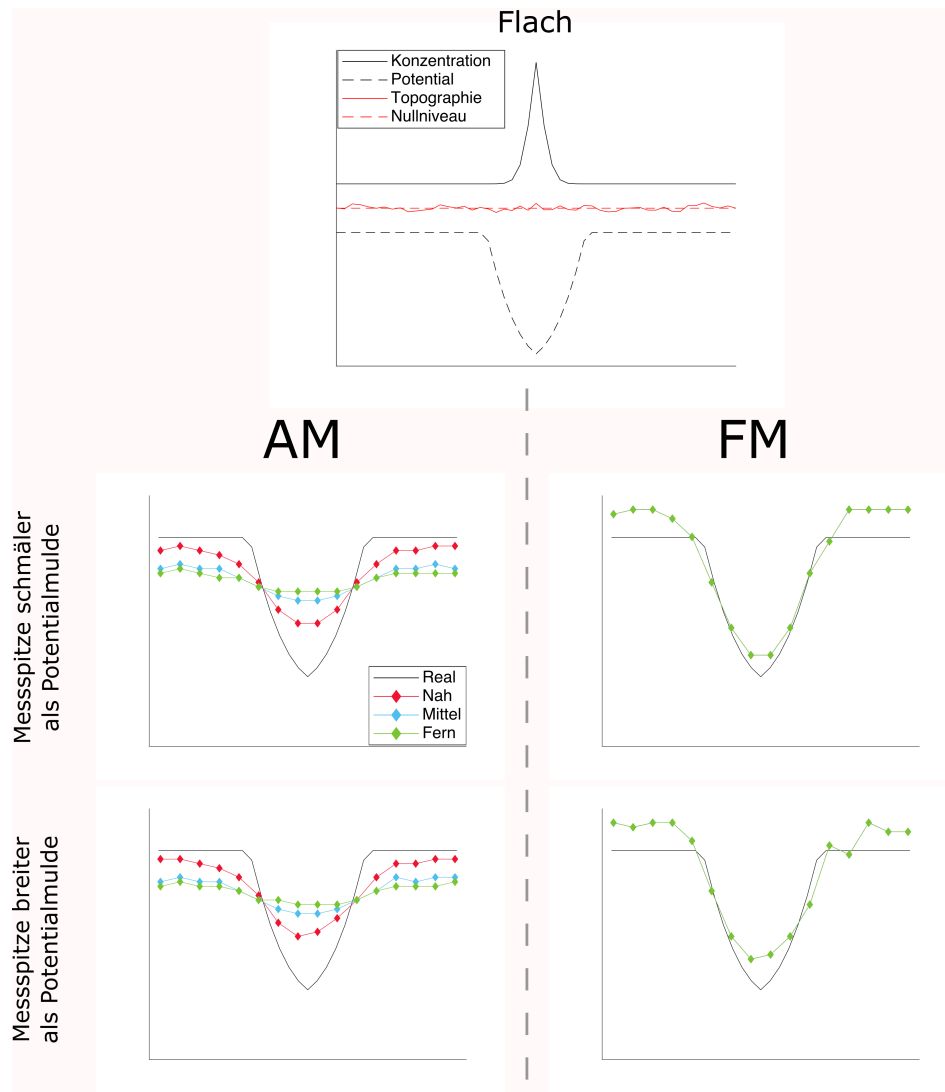


Abb. 5.17: Oben: Vorgegebene Konzentration, das daraus berechnete Potential und vorgegebene Topographie. Die Topographie an der Korngrenze ist in diesem Fall, bis auf die Rauigkeit, flach. Unten: Ergebnisse des simulierten Messsignals in der AM und der FM im Vergleich zum vorgegebenen Potential (Real) für zwei verschiedene Größen der Messspitze. Das simulierte Messsignal wird jeweils für drei verschiedene Abstände zur Probenoberfläche dargestellt.

stellen diese Simulationen nur eine stark vereinfachte Abbildung der Realität dar, als Kernaussage kann jedoch festgehalten werden, dass die in den Messdurchläufen gemessenen Mulden an den Korngrenzen auch tatsächlich existieren, und nicht allein ein Effekt der Faltung der Messspitze mit einer nahezu singulären Verteilung des Wasserstoffs an der Korngrenze sind. Von den realen Messergebnissen untermauert wird dies weiterhin, da sich Breite und Tiefe der Mulden über die Zeit ändern, obwohl die Größenordnungen von Korngrenze und Messspitze gleich bleiben.

Zwillinge In vielen Messungen auffällig ist, dass das Korngrenzensegment der Kontaktlinie eines Zwillings mit einer Großwinkelkorngrenze, im Vergleich zu benachbarten Korngrenzen, die stärkste Mulde in der Kontaktpotentialdifferenz zeigt. Beispiele hier-

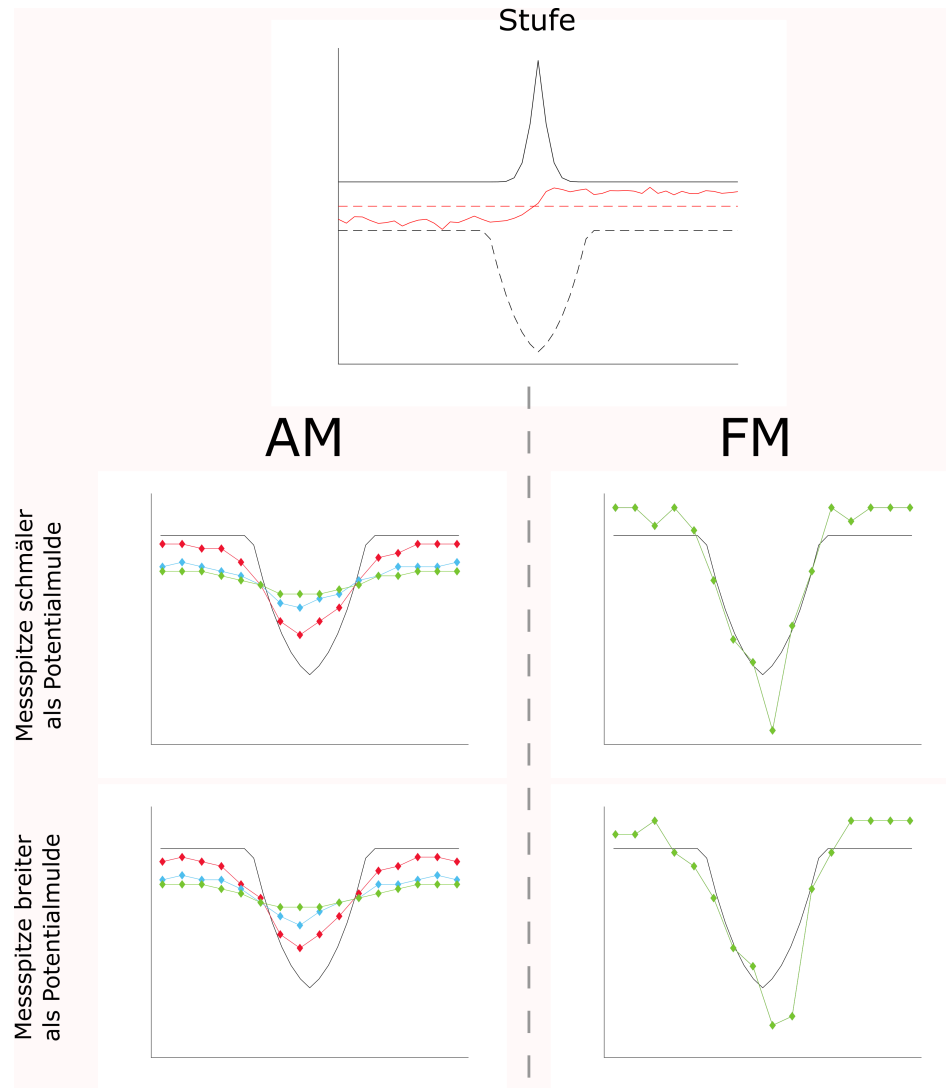


Abb. 5.18: Aufbau und Ergebnisse der Simulationen zur Kontaktpotentialdifferenz um Korngrenzen, analog zu Abbildung 5.17. Die vorgegebene Topographie wurde hier um eine Stufe an der Korngrenze erweitert.

für wären Abbildung 5.15 und 5.16. Einige der Proben zeigen jedoch auch, dass diese Aussage nicht generell gilt. Um dies zu überprüfen, wurde in einer Probe (in Abbildung 5.16 e) schon vorgegriffen) zwei Konfigurationen aus Zwilling und Großwinkelkorngrenze untersucht und verglichen, sodass bei diesem Vergleich alle Randbedingungen identisch sind.

Abbildung 5.19 zeigt die Lage der beiden Messpositionen auf der Probe, inklusive der Parameter der beteiligten Korngrenzen, sowie Topographie und Kontaktpotentialdifferenzen in der AM und der FM beider Messpositionen nach der Beladung. An beiden Messpositionen ist die Mulde in der Kontaktpotentialdifferenz nur an jeweils einer Korngrenze zu beobachten. In beiden Fällen ist dieses Korngrenzensegment eine der Kontaktlinien zwischen Zwilling und Großwinkelkorngrenze. An Messposition 2 existieren jedoch zwei dieser Segmente, da hier ein Tripelpunkt inmitten dieser Kontaktlinie liegt, aber nur eines dieser Korngrenzensegmente zeigt diese Potentialmulde. Ein leichter dunkler

Schleier an dem Tripelpunkt ist zu erkennen, welcher sich stärker in das untere Segment ausbreitet als in das rechte. Dieser könnte darauf hindeuten, dass Wasserstoff von dem Korngrenzensegment mit der Mulde in das angrenzende diffundiert, und zwar mit einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit als die rechte Korngrenze.

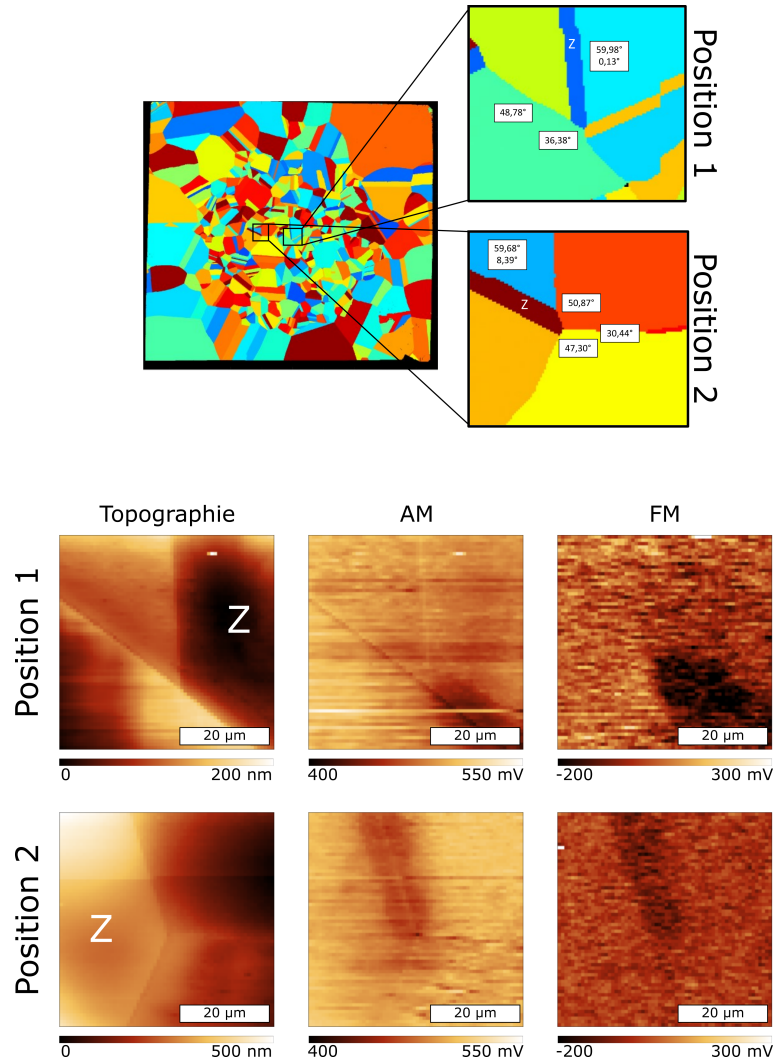


Abb. 5.19: Oben: Mikrostruktur der Probe in Falschfarbencodierung mit Markierungen und Vergrößerungen der beiden Messpositionen. Misorientierungswinkel der beteiligten Korngrenzen, sowie im Fall der Zwillinge (Z) auch die Winkelabweichung von einer kristallographisch-perfekten $\langle 111 \rangle$ Rotationsachse, für alle gemessenen Korngrenzen. Unten: Topographie mit Markierung der Zwillinge und durch Topographiestufen deutlich erkennbarer Korngrenzen, sowie Kontaktpotentialdifferenzkarten in der AM und der FM, für die beiden Messpositionen.

An dem zuvor in Abbildung 5.16 d) gezeigten Korngrenzensegment der Kontaktlinie zwischen Zwilling und Großwinkelkorngrenze ist eine Mulde gemessen worden, jedoch mit einer geringeren Breite und Tiefe als die angrenzende Großwinkelkorngrenze. Diese Korngrenzensegmente bleiben weiterhin auffällig, auch wenn sie nicht immer die mit der stärksten Änderung in der Kontaktpotentialdifferenz sind, so sind sie es in den meisten beobachteten Fällen. In den verbliebenen Fällen zeigen sie eine Mulde, wenn auch nicht die stärkste, oder zeigen andere Anzeichen einer erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit.

Sehr unauffällig hingegen sind die Zwillingskorngrenzen selbst, welche in keiner einzigen der Messungen eine Mulde zeigen. Neben den beiden Messpositionen aus Abbildung 5.19 wurden an der gleichen Probe direkt im Anschluss deshalb die Zwillingskorngrenzen der beiden Zwillinge genauer gemessen. Hier wird auch klar, warum eben diese Messpositionen ausgewählt wurden. An den Parametern der Korngrenzen in Abbildung 5.19 ist zu erkennen, dass beide Zwillinge eine sehr ähnliche Misorientierung von nahezu 60° aufweisen (Abweichung im Rahmen der Winkelauflösung der EBSD Messung) und sich nur in der Rotationsachse unterscheiden. An Messposition 1 beträgt die Abweichung von einer kristallographisch-perfekten $\langle 111 \rangle$ Rotationsachse nur $0,13^\circ$ (auch hier im Rahmen der Winkelauflösung), während an Messposition 2 die Abweichung der Rotationsachse bei mehr als 8° liegt. Die Zwillingskorngrenzen werden an Messposition 1 im Folgenden deshalb als kristallographisch-perfekter Zwilling und an Messposition 2 als kristallographisch-imperfekter Zwilling bezeichnet. Diese Zwillingskorngrenzen sind deshalb kristallographisch nicht identisch, weshalb nun untersucht werden soll, ob sich Unterschiede im Profil der Kontaktpotentialdifferenz messen lassen.

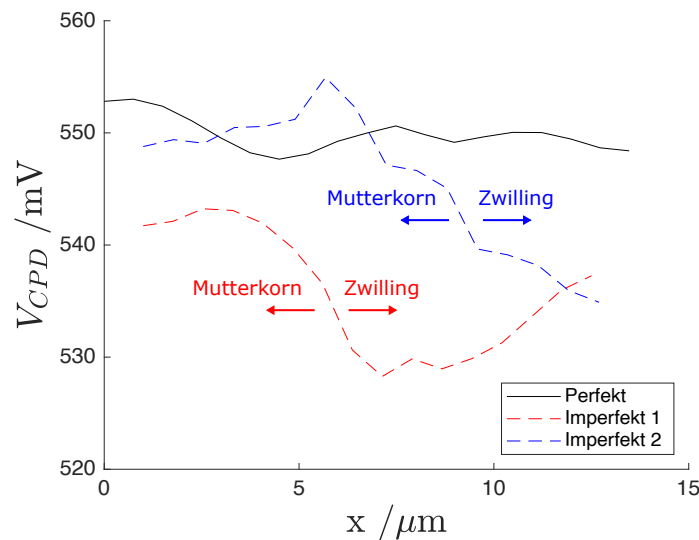


Abb. 5.20: Profile der Kontaktpotentialdifferenz über eine Zwillingskorngrenze des kristallographisch-perfekten Zwillings und über beide Zwillingskorngrenzen des kristallographisch-imperfekten Zwillings.

Die Profile der Kontaktpotentialdifferenz über die Zwillingskorngrenzen hinweg sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Im Fall des kristallographisch-perfekten Zwillings ist keine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz (neben dem Rauschen des Messsignals) zu erkennen. An dieser Zwillingskorngrenze ist deshalb keine erhöhte Wasserstoffkonzentration gemessen worden. An der Zwillingskorngrenze des kristallographisch-imperfekten Zwillings hingegen wurde jedoch eine Änderung beobachtet, weshalb hier auch beide der Zwillingskorngrenzen des kristallographisch-imperfekten Zwillings vermessen wurden um mehr Gewissheit zu haben. Anders als die Großwinkelkorngrenzen aus vorheri-

gen Beispielen bildet sich hier jedoch keine Mulde sondern eine Stufe aus. Das Niveau innerhalb des Zwillings liegt tiefer als das des angrenzenden Mutterkorns.

5.2.3 Einfluss der Atmosphäre

In der Literatur gibt es Hinweise auf eine starke Abhängigkeit der Detektion von Wasserstoff mittels makroskopischer KPM, und SKPFM im Allgemeinen, von der Atmosphäre. Simultan zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurde deshalb auch der Einfluss der Atmosphäre auf die Detektion von Wasserstoff mittels SKPFM untersucht.

In einem ersten Schritt soll abgeschätzt werden, ob eine Reduktion des Sauerstoffgehalts die gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen beeinflusst, indem mittels eines kleinen Schlauchs die Probenoberfläche während der Messung mit Stickstoff gespült wird. Die Messung erfolgt zu Beginn demnach noch nicht in einer kontrollierten Atmosphäre, sondern nur einer undefinierten Manipulation der Atmosphäre direkt an der Oberfläche der Probe. An der gleichen Probe aus der Nickelbasis Superlegierung CMSX-4, welche auch zur Abschätzung der lateralen Auflösung genutzt wurde (siehe Abbildung 5.11), wurde nach der *ex situ* Beladung eine Ausgaskurve während des Stickstoffspülens aufgezeichnet. Während der Aufnahme der Messreihe wurde zwischendurch der Stickstoff abgestellt und die Probenkammer mittels eines Ventilators mit Laborluft geflutet, bevor die Stickstoffspülung erneut gestartet wird. Der Verlauf der Ausgaskurve ist in Abbildung 5.21 sowohl linear als auch logarithmisch über die Zeit aufgetragen.

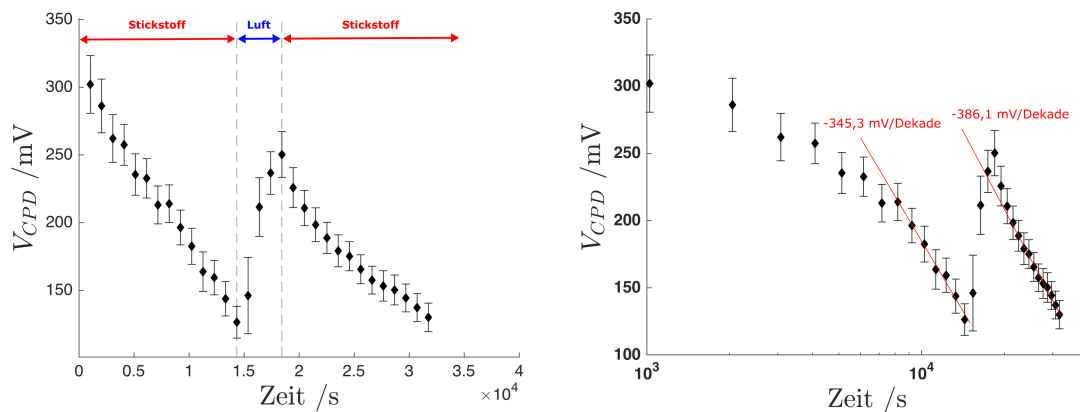


Abb. 5.21: Ausgaskurve der CMSX-4 Probe während Stickstoffspülung, Ventilation und wieder Stickstoffspülung. In der linearen Auftragung (links) sind die Zeitpunkte des Umschaltens zwischen Stickstoff und Ventilation eingezeichnet. In der logarithmischen Auftragung (rechts) sind die Steigungen der Stickstoffbereiche eingezeichnet (Fit ohne Anlaufbogen).

Die Ausgaskurve durchläuft zu Beginn die bekannten Anlaufbögen. Kurze Zeit nach Erreichen des linearen Bereichs in der logarithmischen Auftragung wird die AFM Haube mittels eines Ventilators mit Laborluft geflutet, wodurch sich die Kontaktpotentialdifferenz erhöht. Übertragen auf die Nernst-Gleichung würde dies bedeuten, dass die Menge an detektiertem Wasserstoff sinkt. Nach Ende der Ventilation und erneutem Starten der Stickstoffspülung beginnt die Kontaktpotentialdifferenz wieder zu sinken,

was laut Nernst-Gleichung dann bedeutet, dass der Wasserstoffgehalt wieder steigt. In der Phase der zweiten Stickstoffspülung tritt nur eine kurze Abweichung vom linearen Verlauf direkt nach dem Umschalten auf bevor der Verlauf linear wird. Die Steigung dieser zweiten Stickstoffspülung liegt mit $-386,1 \text{ mV/Dekade}$ in einer ähnlichen Größenordnung wie die erste Stickstoffspülung mit $-345,3 \text{ mV/Dekade}$, ein Indiz dafür, dass in beiden Stickstoffspülung die gleichen Prozesse an der Palladium-Wasserstoff-Elektrode ablaufen. Die Steigungen sind ebenfalls deutlich höher als andere Steigungen zuvor, was ein Indiz sein könnte, dass sich die detektierte Menge an Wasserstoff in der Stickstoffatmosphäre gegenüber vorherigen Messdurchläufen an Laborluft erhöht.

Da hier ein zweiphasiges Material untersucht wurde, kann neben der gemittelten Kontaktpotentialdifferenz der einzelnen Messungen auch der Unterschied der beiden Phasen zueinander untersucht werden. Abbildung 5.22 zeigt die zuvor schon einmal präsentierten Kontaktpotentialkarten mit Matrix und Ausscheidungen, wobei die Matrix tiefer liegt als die Ausscheidungen.

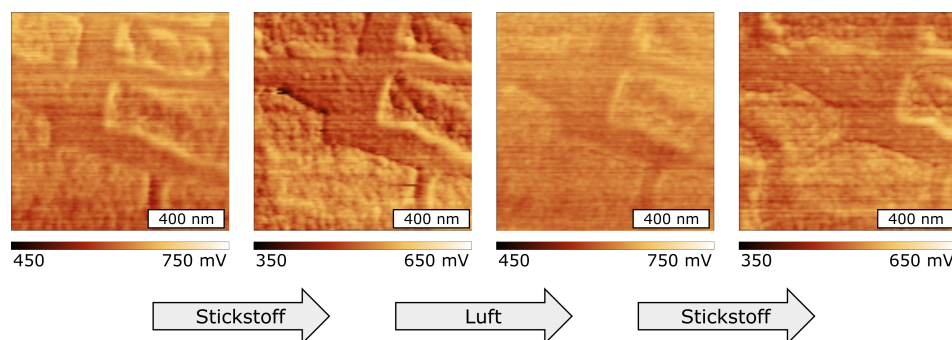


Abb. 5.22: Kontaktpotentialdifferenzkarten der CMSX-4 Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten und Atmosphären. Die erste Karte zeigt den Ausgangszustand, die zweite Karte nach mehreren Messungen während des Stickstoffspülens, die dritte Karte die letzte Messung während der Ventilation mit Laborluft und die vierte Karte einige Messungen nach Beginn des zweiten Stickstoffspülens.

An der ersten und der zweiten Karte ist zu erkennen, dass sich während des Stickstoffspülens zum einen die gesamte Kontaktpotentialdifferenz absenkt, aber auch dass der Unterschied zwischen Matrix und Ausscheidung deutlicher wird. Nach dem Fluten der Kammer mit Laborluft steigt die Kontaktpotentialdifferenz in der dritten Karte insgesamt an, aber auch der Unterschied zwischen Matrix und Ausscheidung wird geringer. In der vierten Karte wiederholt sich vorheriges, die Kontaktpotentialdifferenz sinkt insgesamt und der Unterschied zwischen Matrix und Ausscheidung wird wieder größer. Zum einen ist die Abhängigkeit der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz von der Atmosphäre ein Indiz dafür, dass tatsächlich ein dynamischer Prozess detektiert wird, und damit ein weiterer Beweis für die Detektion von Wasserstoff. Auf der anderen Seite zeigt dieser Messdurchlauf, dass die ablaufenden Prozess durch die Atmosphäre beeinflussbar sind, und deren Einfluss systematisch untersucht werden muss. Ein Verständnis des Einflusses ist nicht nur wichtig um die ablaufenden Prozesse zu verstehen,

sondern spielt auch eine Rolle für mögliche Versuche der Quantifizierung des gemessenen Wasserstoffgehalts.

Der Einfluss der Atmosphäre soll nun auch an einer Korngrenze in einer der Membranproben untersucht werden. Abbildung 5.23 zeigt Kontaktpotentialdifferenzkarten zu verschiedenen Zeitpunkten des Messdurchlaufs. Die Topographie in a) zeigt die Korngrenzenkonfiguration: Ein Zwilling trifft auf eine Großwinkelkorngrenze. Die Referenzmessung vor der Beladung in b) zeigt keine Auffälligkeiten an der Korngrenze. Nach einer Beladung für 16 Stunden zeigt eine Messung an Laborluft die Ausbildung der typischen Mulde an der Korngrenze. Nun wird die Probenoberfläche mit Stickstoff gespült, wodurch die Kontaktpotentialdifferenz insgesamt sinkt, aber auch der Unterschied ΔV_{CPD} zwischen Mulde an der Korngrenze und dem Korninneren größer wird. Zu sehen ist dies anhand der Auftragung in c), wo der Unterschied zuerst stark ansteigt bevor er nahezu sättigt. Die Ventilation der AFM Kammer mit Laborluft hat auch hier den Effekt, dass die Menge an detektiertem Wasserstoff zurück gesetzt wird und ΔV_{CPD} zwischen Mulde und Korninnerem sinkt. ΔV_{CPD} wird dabei sogar kleiner als bei der anfänglichen Messung an Laborluft, bei welcher jedoch auch keine Luftströmung herrschte.

Die Erhöhung der Kontaktpotentialdifferenz durch die Ventilation mit Laborluft zeigt, dass Sauerstoff mit Wasserstoff reagiert und die detektierte Menge dessen senkt. Zuvor aufgenommene Ausgaskurven an Laborluft haben jedoch die lineare Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit gezeigt, weshalb an dieser Stelle unklar ist, ob die Erhöhung der Kontaktpotentialdifferenz, und damit quasi das Zurücksetzen der detektierten Wasserstoffmenge, von der Laborluft oder der Ventilation verursacht wird. Deshalb wurde in einer neuen Messreihe die Probenoberfläche einmal mit Stickstoff und einmal mit reinem Sauerstoff, beides mit dem gleichen Schlauch und Aufbau, gespült. Die linearen Bereiche beider Ausgaskurven sind in Abbildung 5.24 gezeigt. Pro Gas wurden nur sechs Datenpunkte aufgezeichnet, jedoch genug um die Steigung zu bestimmen.

Hier nun zu erkennen ist, dass auch unter reinem Sauerstoff die Kontaktpotentialdifferenz sinkt. Damit bestätigt sich, dass das Zurücksetzen der detektierten Menge an Wasserstoff nur zusammen mit einer starken Luftströmung zu erreichen ist. Das Spülen der Oberfläche erfolgt mit einem Volumenstrom von rund 950 ml/min, ist vergleichsweise sanft und erzeugt keine starke Turbulenzen in der Atmosphäre über der Probenoberfläche. Der Ventilator erzeugt hingegen eine deutlich stärkere Luftströmung, wodurch auch Turbulenzen über der Probenoberfläche möglich sind.

Deutlich zu sehen ist jedoch auch, dass die Steigung während des Stickstoffspülens fast doppelt so stark ist wie unter dem Sauerstoffspülen. Eine niedrigere Steigung bestätigt die Annahme, dass ein Teil des Wasserstoffs mit Sauerstoff wechselwirkt, und damit die detektierte Menge reduziert wird.

Aufgrund der Bestätigung des Einflusses der Atmosphäre durch diese Versuchsergebnisse wurde nun die in Kapitel 4.5 ausführlich beschriebene Atmosphärenkammer konstru-

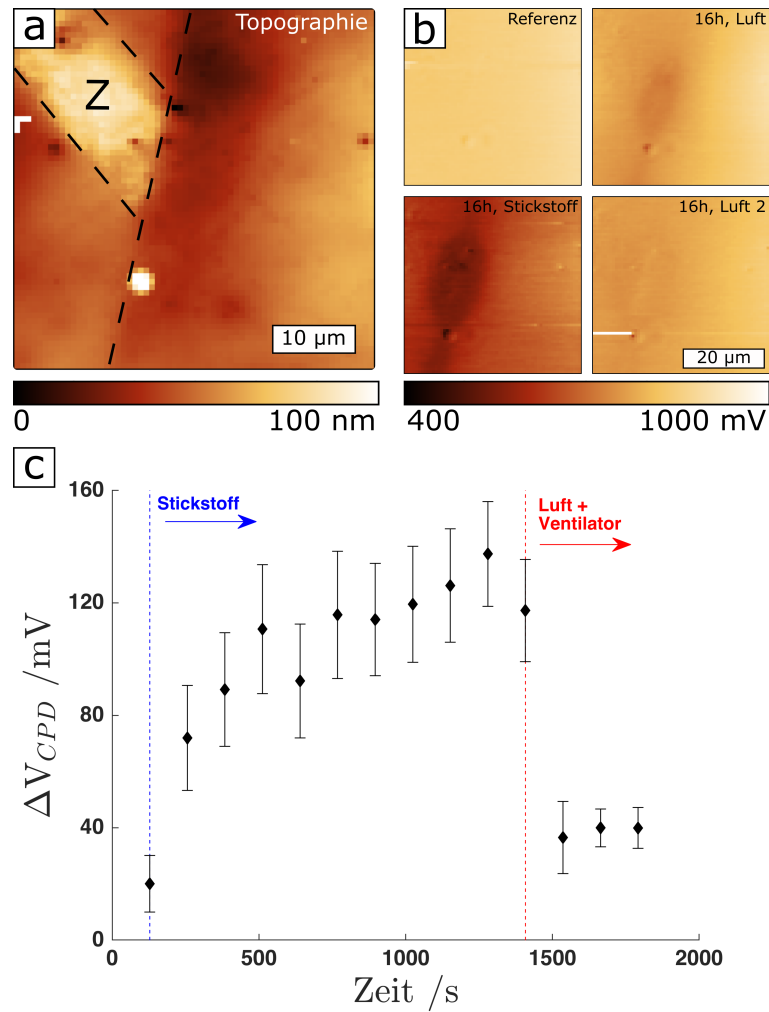


Abb. 5.23: a) Topographie und Korngrenzenkonfiguration. b) Kontaktpotentialdifferenzkarten für vier verschiedene Zeiträume und Atmosphären. Referenz vor der Beladung, an Laborluft direkt nach der Beladung, nach dem Spülen mit Stickstoff und nach Ventilation der AFM Kammer mit Laborluft. c) Unterschied der Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Mulde an der Korngrenze und dem Korninneren.

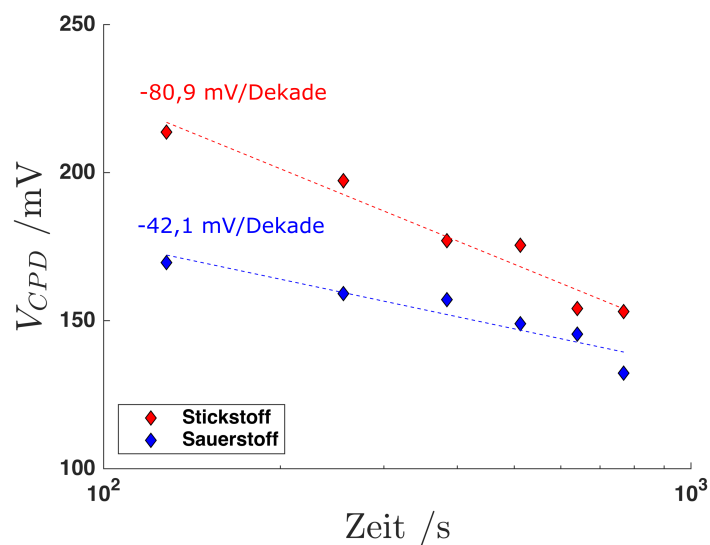


Abb. 5.24: Ausgaskurven während des Spülens mit Stickstoff und reinem Sauerstoff.

iert und getestet. Zur Wiederholung: Im Folgenden wird mit Argon statt Stickstoff gespült. Da in der Literatur auch der Einfluss der Atmosphäre auf die SKPFM-Messungen, auch ohne Wasserstoff, erwähnt wird, wird als erstes eine unbeladene Membranprobe in verschiedenen Zusammensetzungen des Sauerstoffgehalts gemessen. Gemittelte Werte der Kontaktpotentialdifferenz und der Verlauf des Sauerstoffgehalts sind in Abbildung 5.25 zusammen aufgetragen.

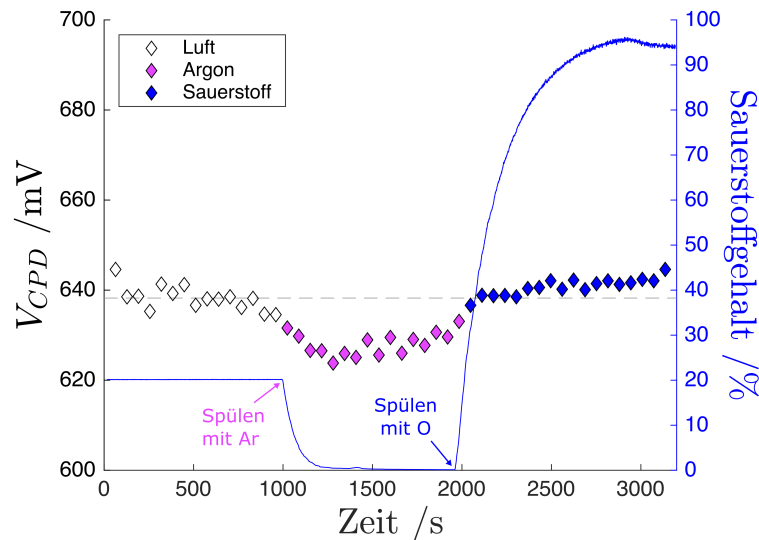


Abb. 5.25: Kontaktpotentialdifferenz (Mittelwert einzelner Messungen) und Sauerstoffgehalt über die Zeit. Die gestrichelte, graue Linie markiert den Mittelwert der Messungen an Laborluft.

An den Messwerten ist zu erkennen, dass das Spülen der Atmosphärenkammer mit Argon zu einer Reduktion der Kontaktpotentialdifferenz von rund 20 mV führt. Vergleicht man diesen Wert mit den Mulden an den Korngrenzen aus dem vorherigen Kapitel, so ist leicht zu erkennen, dass dieser Einfluss der Atmosphäre im Vergleich zu den Änderungen durch Wasserstoff keineswegs zu vernachlässigen ist. Damit ist an dieser Stelle schon klar, dass alle Messungen (auch die Referenzmessungen vor der Beladung!) unter der gleichen Atmosphäre durchgeführt werden sollten.

Durch das Spülen mit Sauerstoff steigt die Kontaktpotentialdifferenz wieder auf das Niveau der Messungen an Laborluft, gegen Ende sogar leicht darüber. Der Einfluss ist jedoch kleiner als der Effekt durch das Argon. Zum einen deshalb, zum anderen aber auch weil eine Maximierung der detektierten Menge an Wasserstoff das Ziel ist, wird im Folgenden meist nur noch mit Argon gespült, sodass der Sauerstoffgehalt nur zwischen 0 - 20 % variiert.

Neben dem Sauerstoffgehalt wird in der Literatur auch eine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit (engl. *relative humidity* RH) beobachtet. In einem groß angelegten Messdurchlauf an einer Membranprobe werden deshalb nun Sauerstoffgehalt und relative Luftfeuchtigkeit variiert, sowohl im unbeladenen als auch beladenen Zustand, und deren Einfluss untersucht.

Drei potentielle Messposition auf einer Membranprobe wurden ausgewählt und im unbeladenen Zustand in acht verschiedenen Atmosphären gemessen. Alle Messungen wurden sowohl mittels der AM als auch der FM durchgeführt. Die Ergebnisse des unbeladenen Zustands sind in Abbildung 5.26 zusammengefasst. Jeder der Messwerte entstammt dem Mittelwert und der Standardabweichung einer einzelnen Kontaktpotentialdifferenzkarte. Die relative Feuchtigkeit der Sauerstoffmessungen liegt bei 53 %, da einer der Messpunkte einer Messung an Laborluft entspricht und bei den anderen beiden Messpunkten deshalb die relative Luftfeuchtigkeit der Laborluft nachgebildet werden sollte. Der Sauerstoffgehalt der Messungen zur relativen Luftfeuchtigkeit liegt bei 1 %, da die Kontrolle dieser an das Spülen der Kammer mit Gas (in diesem Fall Argon) gekoppelt ist und an dieser Stelle bereits antizipiert wurde, dass die am Ende gewünschte Atmosphäre einen niedrigen Sauerstoffgehalt besitzt.

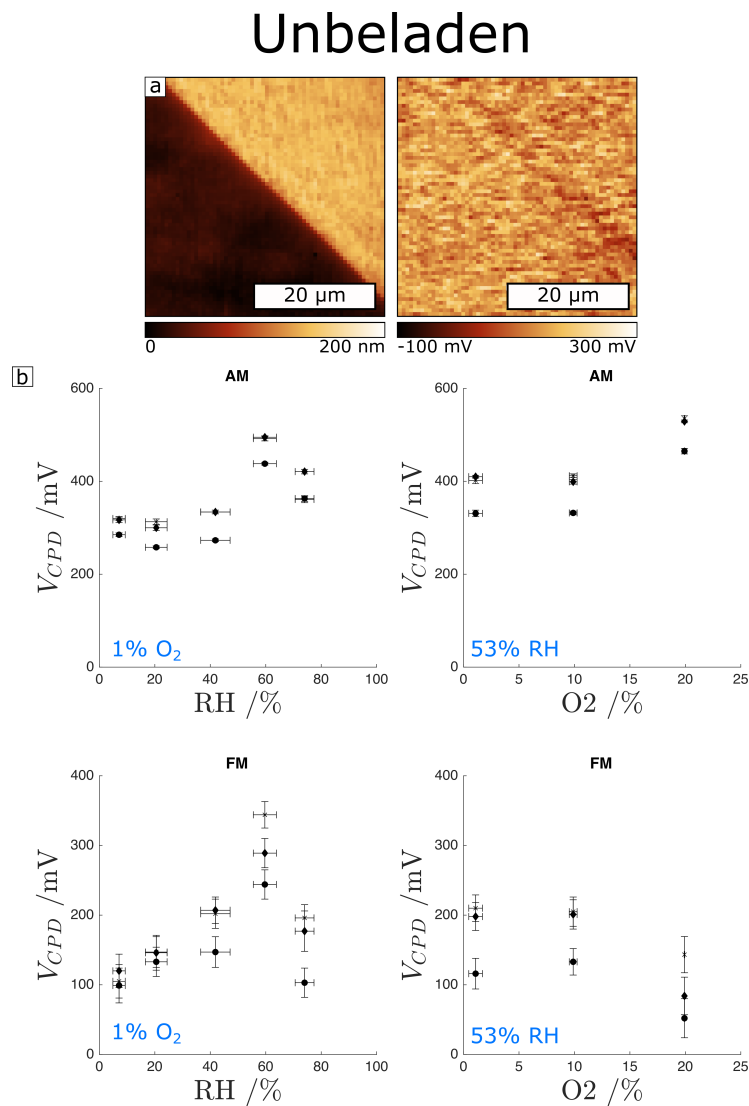


Abb. 5.26: a) Topographie und Kontaktpotentialdifferenzkarte in der FM einer der Messpositionen. b) Mittelwert der Kontaktpotentialdifferenz für fünf verschiedene relative Luftfeuchtigkeiten (RH) und drei verschiedene Sauerstoffgehalten (O₂). Die Auftragungen sind getrennt nach der AM und der FM. Der Wert des jeweils anderen Parameters ist in den Auftragungen aufgelistet. Pro Atmosphäre wurden drei Messpositionen ausgewertet.

Die Datenpunkte der drei Messpositionen unterscheiden sich teilweise, der Trend der Kurvenverläufe ist für alle Messpositionen jedoch identisch. In den AM Messungen zeigt die relative Feuchtigkeit für die Datenpunkte bis 40 % keine Abhängigkeit, bei 60 % steigt die Kontaktpotentialdifferenz jedoch rapide an. Bei 80 % sinkt sie wieder etwas, liegt aber noch immer höher als die niedrigen relativen Feuchtigkeiten. In den FM Messungen ist ein ähnlicher Trend zu beobachten, nur dass hier auch schon bei den niedrigen relativen Feuchtigkeiten eine Abhängigkeit besteht. Für die Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt ergibt sich für die AM und die FM die Gemeinsamkeit, dass der Unterschied zwischen 20 % und 10 % größer ist als zwischen 10 % und 1%, jedoch mit entgegen gesetztem Vorzeichen.

Die Probe wurde nun 16 Stunden lang beladen und die Messungen wiederholt. Da nun durch den Wasserstoff jedoch eine zeitliche Komponente hinzugekommen ist, und die Variation der Atmosphäre und Durchführung der Messungen pro Messposition einige Stunden in Anspruch nimmt, wurde nur eine der Messposition (mit der höchsten Wasserstoffmenge) untersucht. Diese Messposition stimmt mit den in Abbildung 5.26 gezeigten Karten überein.

Zuerst wird nun der Einfluss der relativen Feuchtigkeit in Anwesenheit von Wasserstoff besprochen. Die Ergebnisse sind in 5.27 aufgetragen. Da hier auch absolute Unterschiede verschiedener, zeitlich getrennter Messungen entscheidend sind, wurde der Kalibrierstandard für diesen Messdurchlauf akribisch vor und nach jeder einzelnen Messung der Membranprobe gemessen und die Kontaktpotentialdifferenzen um den Versatz korrigiert.

Zu sehen ist, dass für nahezu alle Messungen der beladene Zustand eine niedrigere Kontaktpotentialdifferenz gemessen wurde. Da trotz Korrekturen des Versatzes qualitative Unterschiede innerhalb einzelner Messungen aussagekräftiger sind, wird für jede Messung der Unterschied ΔV_{CPD} zwischen Korngrenze und Korninnerem ermittelt und gegen die relative Luftfeuchtigkeit aufgetragen. Der Unterschied zwischen unbeladenem und beladenem Zustand ist bei den mittleren relativen Luftfeuchtigkeiten am höchsten, hauptsächlich der Tatsache geschuldet, dass der starke Anstieg bei 60 % nach der Beladung nicht mehr auftrat. Der Unterschied zwischen Korngrenze und Korninnerem zeigt ein anderes, aber dafür klareres, Bild: Insbesondere für die höheren relativen Feuchtigkeiten steigt der Unterschied mit steigender relativer Feuchtigkeit, und ist bei 80 % am höchsten. Die Messergebnisse deuten damit darauf hin, dass die Menge an detektiertem Wasserstoff mit der relativen Feuchtigkeit ansteigt.

Die Ergebnisse der Variation des Sauerstoffgehalts sind in Abbildung 5.28 aufgetragen. Auch hier liegen die Werte des beladenen Zustands für alle Messungen tiefer als für den unbeladenen Zustand. Auch hier ist ΔV_{CPD} der deutliche Parameter zur Evaluierung des Einflusses. Hier zu erkennen ist, dass der Unterschied mit sinkendem Sauerstoffgehalt zunimmt, sodass diese Ergebnisse darauf hin deuten, dass mit sinkendem Sauerstoffgehalt die Menge an detektiertem Wasserstoff ansteigt.

Beladen - RH

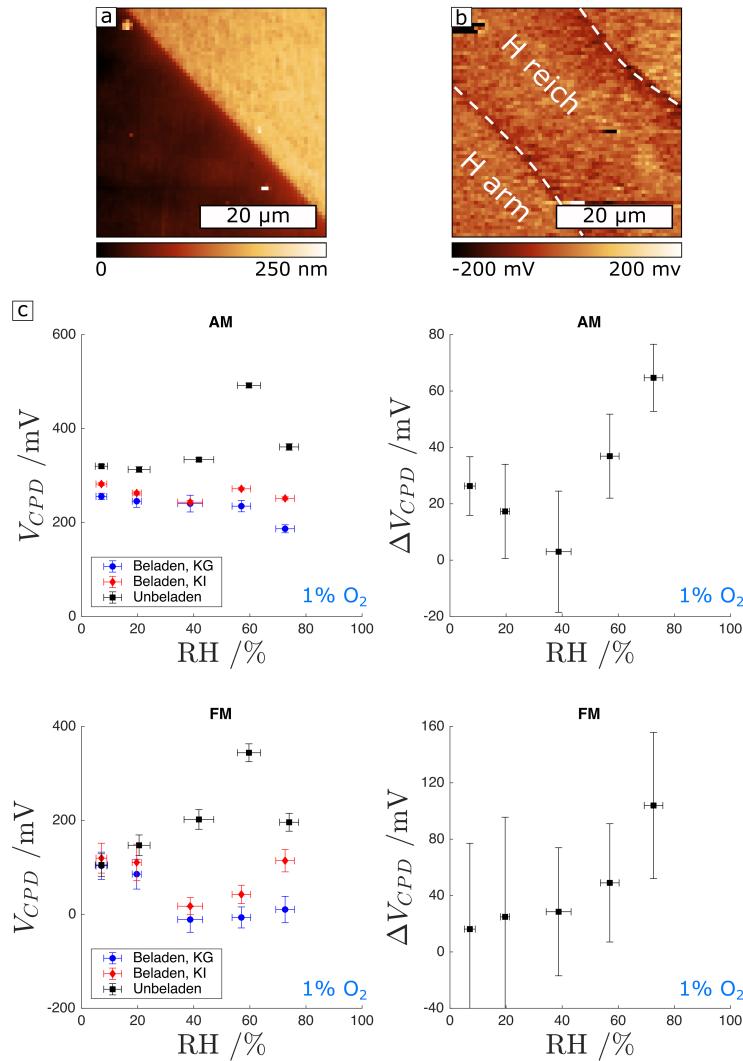


Abb. 5.27: a) Topographie und b) Kontaktpotentialdifferenzkarte einer der Messpositionen nach der Beladung. Es hat sich eine der Mulden um die Korngrenze ausgebildet. Wasserstoffreicher (Korngrenze) und wasserstoffarmer (Korninneres) Bereich sind in weiß markiert. c) Mittelwerte und Standardabweichung der Kontaktpotentialdifferenzkarten für die gleichen Atmosphären wie zuvor. Die Referenzmessungen für die gleiche Messposition des unbeladenen Zustands sind inkludiert. Für den beladenen Zustand werden die Werte für den wasserstoffreichen und -armen Bereich getrennt ermittelt. Zusätzlich ist der Unterschied ΔV_{CPD} dieser beiden Bereiche aufgetragen. Die großen Fehlerbalken von ΔV_{CPD} ergeben sich über die Fehlerfortpflanzung additiv aus den Standardabweichungen der einzelnen Messungen.

Zusammengefasst ist die Menge an detektiertem Wasserstoff umso höher, je niedriger der Sauerstoffgehalt und umso höher die relative Feuchtigkeit ist. Dies soll nun an einer zweiten Membranprobe bestätigt werden, wobei dieses Mal nur drei Randfälle betrachtet werden: Laborluft (20 % O₂, 50 % RH), trockenes Argon (1 % O₂, 18 % RH) und angefeuchtetes Argon (1 % O₂, 75 % RH). Es wird eine zuvor oft untersuchte Korngrenzenkonfiguration gewählt, bei welcher ein Zwilling auf eine Großwinkelkorngrenze trifft. Die Kontaktpotentialdifferenz wird sowohl in der AM als auch der FM gemessen.

Beladen - O₂

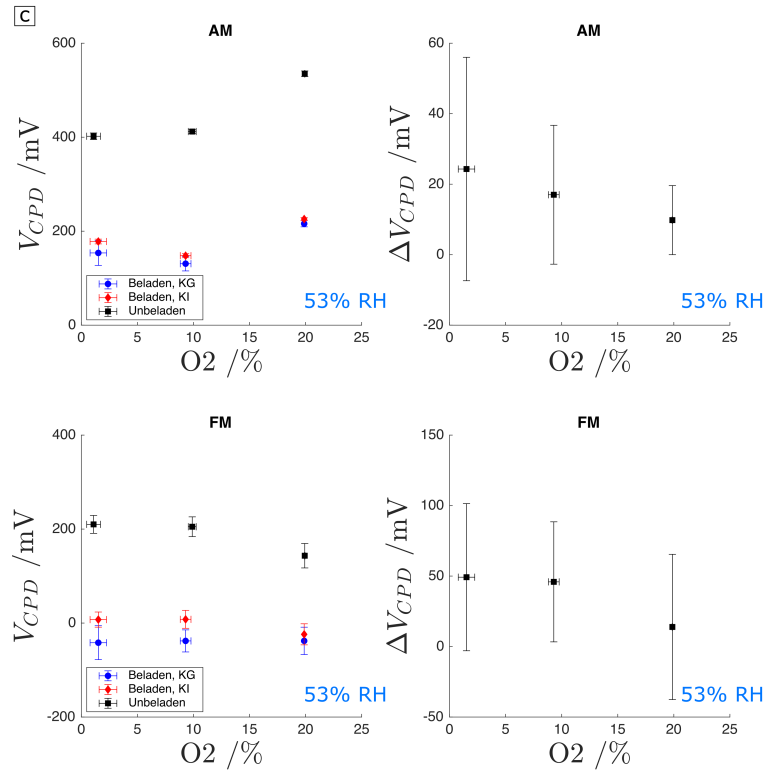


Abb. 5.28: Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Kontaktpotentialdifferenz nach der Beladung. Auftragungen analog zu Abbildung 5.27.

Die Ergebnisse des Messdurchlaufs sind in Abbildung 5.29 zusammengefasst. In der Kontaktpotentialdifferenzkarte des unbeladenen Zustands sind neben leichten Topographieartefakten keine Auffälligkeiten zu beobachten. Nach einer 16 stündigen Beladung bilden sich Mulden an allen Korngrenzen außer den Zwillingsskorngrenzen. Die Mulden der drei Korngrenzen sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Auch gibt es Unterschiede zwischen den zwei Korngrenzen links und rechts von der Kontaktlinie des Zwillings mit der Großwinkelkorngrenze, welche kristallographisch identisch sind. Für die Interpretation dieses Unterschiedes wird auf die Diskussion verwiesen, da sich hier auf den Einfluss der Atmosphäre konzentriert werden soll.

Für die drei Atmosphären ist zu erkennen, dass der Unterschied zwischen Laborluft und trockenem Argon nicht sehr ausgeprägt ist. Die Mulde in Profil 2 ist für die Messung in trockenem Argon etwas breiter und tiefer, für die Mulde in Profil 1 ist jedoch kein Unterschied zu erkennen. Für die Messung in angefeuchtetem Argon hingegen ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen, wonach die Mulden in beiden Profilen etwas breiter und deutlich tiefer werden. Die vorherigen Ergebnisse sind damit bestätigt, wobei der Einfluss der relativen Feuchtigkeit hier deutlich den Einfluss des Sauerstoffgehalts dominiert.

Der Unterschied zwischen Breite und Tiefe der Mulde ist an dieser Stelle wichtig hervorzuheben, da hier eine mögliche Fehlerquelle liegt. Da das Abarbeiten der Messungen

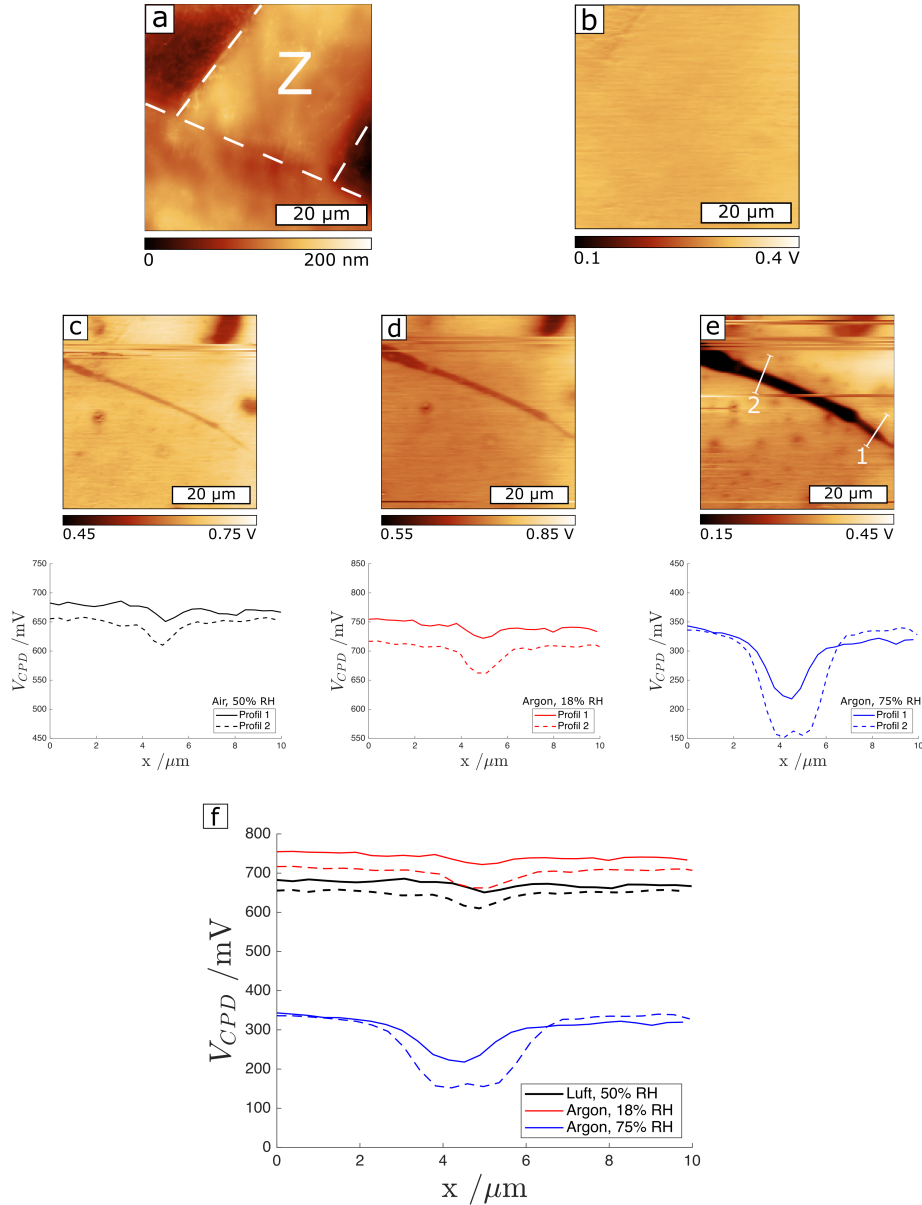


Abb. 5.29: a) Topographie mit Markierungen der Korngrenzenkonfiguration b) Kontaktpotentialdifferenzkarte des unbeladenen Referenzzustands. Kontaktpotentialdifferenzkarten in der AM (leider mit Messartefakten in der oberen Hälfte) für die Messungen in Laborluft (c), trockenem Argon (d) und angefeuchtetem Argon (e), jeweils mit Profilen wie sie in e) markiert sind. f) Gegenüberstellung der Profile aus c)-e).

aller Atmosphären einige Stunden beansprucht hat, konnte der Wasserstoff hier weiter diffundieren, sodass der Einfluss der Atmosphäre mit der temporalen Entwicklung des Wasserstoffgehalts gefaltet ist. Wie vorherige Messungen gezeigt haben, ändert sich mit der Zeit hauptsächlich die Breite der Mulden, die Tiefe jedoch kaum (siehe beispielsweise in Abbildung 5.15), weshalb deren Änderung größtenteils der Atmosphäre zugeschrieben werden kann. Dennoch wird dieser Messdurchlauf direkt im Anschluss in einer reduzierten Variante wiederholt, um den Atmosphäreneinfluss zu bestätigen.

Die Probe wird dafür mit Ethanol gereinigt, wodurch sich auch der Wasserfilm (und der darin gelöste Wasserstoff) zurück setzt und durch die Luftfeuchtigkeit neu gebildet werden muss. Für die reduzierte Variante werden nun nur AM Messungen durchgeführt

und die Pixelauflösung und Größe des Messfeldes reduziert. Dadurch reduziert sich die Anzahl an Messungen und die Zeit pro Messung, sodass die relative zeitliche Auflösung steigt und der Atmosphäreneinfluss gegenüber der temporalen Entwicklung dominiert. Die Ergebnisse dieses zweiten Messdurchlaufs sind in Abbildung 5.30 gezeigt. Zuerst festzuhalten ist, dass sich die Breite der Mulden durch das Zurücksetzen des Wasserfilms kaum geändert haben (man beachte die geänderte Messfeldgröße), was eine weitere Bestätigung dafür ist, dass die Breite von der Verteilung des Wasserstoffs in der Probe selbst abhängt. Die Tiefe hingegen musste sich nach dem Zurücksetzen erst wieder einstellen und ist niedriger als im vorherigen Messdurchlauf, hier hingegen ein Beweis dafür, dass diese nicht nur von der Verteilung in der Probe, sondern auch dem Wasserfilm, abhängt.

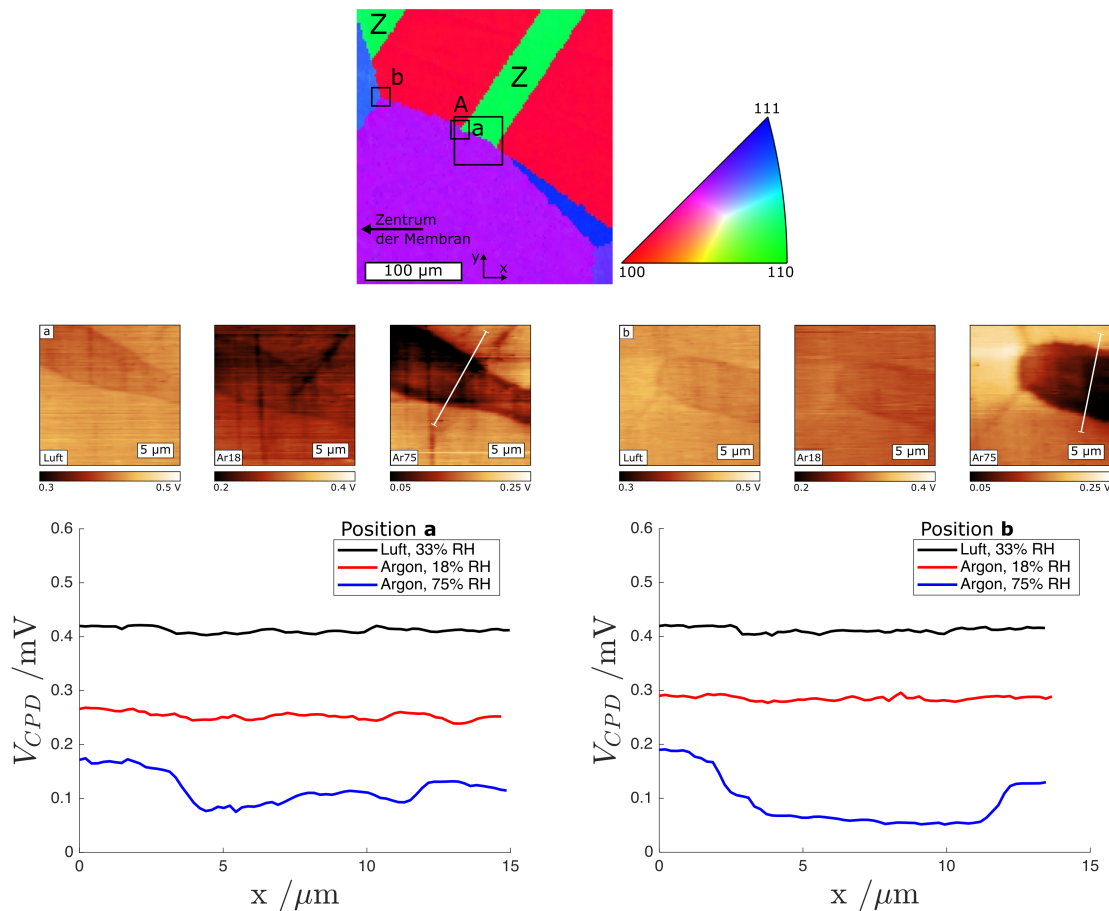


Abb. 5.30: Oben: EBSD Karte in inverser Polfigur Farbcodierung (z-Achse) mit Markierung der Position des vorherigen Messdurchlaufs (A) sowie der beiden Messpositionen des reduzierten Messdurchlaufs (a und b). Der schwarze Pfeil markiert die Richtung, in welcher das Zentrum der Membran liegt. Unten: Kontaktpotentialdifferenzkarten und Linienprofile für die Messpositionen a und b.

Neben einem vergrößerten Ausschnitt der vorherigen Messposition wurde eine Messposition mit der gleichen Großwinkelkorngrenze, jedoch näher am Zentrum der Membran, gemessen. Dies dient zum einen zur Validierung von Messposition a, zum anderen soll hiermit untersucht werden, ob die detektierte Wasserstoffmenge an der gleichen Korngrenze von der Lage der Korngrenze innerhalb der Membran abhängt. Diese Frage kann

insofern beantwortet werden, dass sich die Breite zwischen den Messpositionen a und b kaum unterscheidet, die Tiefe in Messposition b jedoch leicht erhöht ist. Die Position innerhalb der Membran scheint daher eine (geringe) Rolle zu spielen, ist jedoch nicht dominant genug, um den Unterschied der beiden kristallographisch identischen Korngrenzensegmente in Messposition A zu bestätigen.

Bezüglich des Einflusses der Atmosphäre bestätigen sich die Ergebnisse des vorherigen Messdurchlauf bezüglich der relativen Feuchtigkeit, der Unterschied zwischen Laborluft und trockenem Argon hingegen ist hier nicht zu erkennen.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen zum Einfluss der Atmosphäre gezeigt, dass Sauerstoffgehalt und relative Feuchtigkeit auch ohne Wasserstoff schon einen Einfluss haben. Referenzmessungen sollten deshalb auch immer in der gleichen Atmosphäre durchgeführt werden. Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Palladiumbeschichtung und Messspitze, welche auch bei der Detektion des Wasserstoffs immer den Untergrund bildet, ist damit abhängig von der Atmosphäre und nicht nur die Menge an detektiertem Wasserstoff. Die Menge an detektiertem Wasserstoff hängt ebenfalls von beiden Parametern ab, wobei der Einfluss hier größer ist als bei der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Palladiumbeschichtung und Messspitze. Die Menge an detektiertem Wasserstoff steigt mit der relativen Feuchtigkeit und sinkt mit dem Sauerstoffgehalt, wobei der Einfluss der relativen Feuchtigkeit klar überwiegt.

5.3 Nanoindentation

Ziel der Nanoindentationsversuche ist es, den Einfluss der Wasserstoffverteilung um Korngrenzen auf die Dehnratenabhängigkeit zu untersuchen. An dieser Stelle soll jedoch zuvor noch die Auswahl der Dehnraten Sprünge auf die Bestimmung der Dehnratenabhängigkeit betrachtet werden. Abbildung 5.31 zeigt eine der Kraft-Eindring-Kurve für einkristallines Nickel (Korninneres) ohne Wasserstoff, sowie Vergrößerungen der drei Dehnratenwechsel.

In den Vergrößerungen zu erkennen ist, dass bei jedem Dehnratenwechsel eine Transiente entsteht. Ebenfalls an den Kurven zu erkennen ist, dass diese Transienten stärker ausgeprägt sind, wenn von einer hohen auf eine niedrigere Dehnraten gewechselt wird. Die Volumen des verformten Materials unter der Indenterspitze hängt von der Dehnraten ab, und ist umso größer je höher die Dehnraten ist. Bei einem Dehnratenwechsel muss sich die Indenterspitze erst einmal durch das verformte Volumen der bisherigen Dehnraten arbeiten, bevor der Verformungszustand unter der Indenterspitze allein von der neuen Dehnraten bestimmt ist. Diese Änderung geht beim Wechsel von der niedrigen auf die hohe Dehnraten schneller, weshalb auch der Fehler auf den Sprung im Härteverlauf geringer ist. Die Härtesprünge zur Berechnung der Dehnratenabhängigkeit werden deshalb stets auf zwei Wegen ausgewählt: Einmal alle Sprünge, sodass pro Indent auch

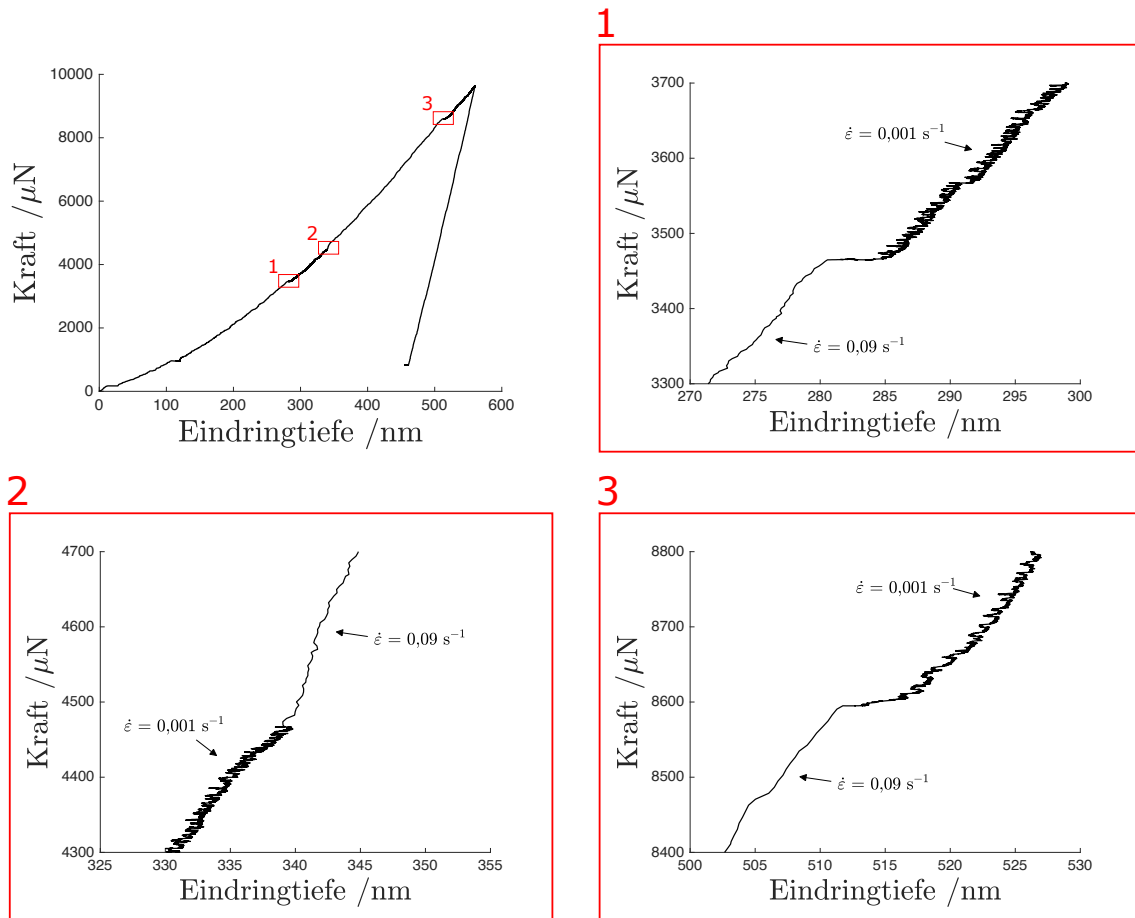


Abb. 5.31: Kraft-Eindring-Kurve und Vergrößerungen der drei Dehnratenwechsel. Die entsprechenden Dehnraten sind in den Vergrößerungen mit angegeben. Die geringere Dehnrate ist auch an der Erhöhung der Anzahl an Datenpunkten zu erkennen.

eine gewisse Statistik erreicht wird, sowie nur der signifikante Sprung in der Mitte (niedrige zu hoher Dehnrate).

Abbildung 5.32 zeigt die aus 24 Indents bestimmte Dehnratenabhängigkeit, separat berechnet für jeden der einzelnen Sprünge, sowie aus dem Mittelwert aller. Sprung 1 und 3 unterscheiden sich kaum, wie auch zu erwarten war, da hier analoge Vorgänge unter der Indenterspitze ablaufen. Sprung 2 zeigt zum einen eine leicht niedrigere Dehnratenabhängigkeit, sowie eine geringere Streuung der ermittelten Werte (zu sehen an der Standardabweichung und den einzelnen Datenpunkten). Werden alle Sprünge gemeinsam ausgewertet, liegen Mittelwert und Standardabweichung zwischen den Werten von Sprung 1 und 3, und den Werten aus Sprung 2.

Die Ergebnisse zeigen demnach einen, wenn auch geringen, Unterschied, je nachdem ob alle Sprünge oder nur der signifikante Sprung von niedriger zur hohen Dehnrate ausgewertet werden. Da im Gegensatz zu dieser Messung die Indents immer einzeln ausgewertet werden, damit man den Verlauf der Dehnratenabhängigkeit über den Abstand zur Korngrenze erhält, entfällt bei Auswertung des signifikanten Sprungs jegliche Statistik pro Datenpunkt. Im Folgenden werden deshalb immer beide Vorgehensweisen genutzt (und gegenüber gestellt), sodass man einmal den Verlauf der Dehnratenabhän-

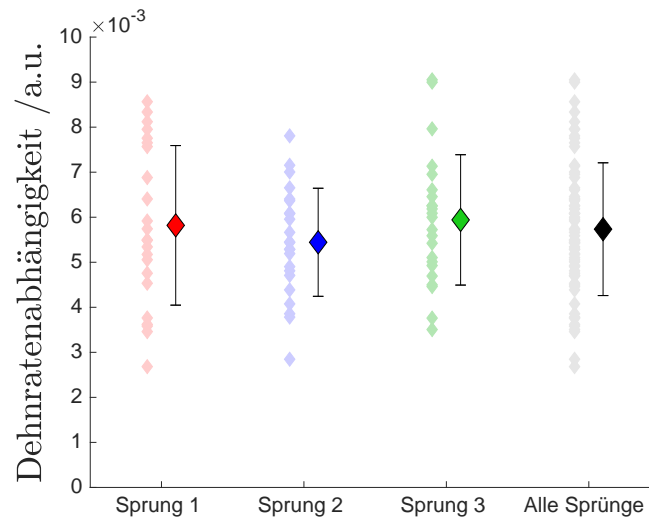


Abb. 5.32: Dehnratenabhängigkeit, bestimmt für jeden der Dehnratenwechsel sowie für alle Dehnratenwechsel zusammen. Gezeigt sind jeweils die Werte der einzelnen Indents (Pastelltöne) sowie Mittelwert und Standardabweichung (kräftige Farbtöne).

gigkeit aus dem signifikanten Sprung (ohne Statistik) und einmal aus allen Sprüngen (mit Statistik pro Indent) erhält.

5.3.1 Wasserstoff in der Umgebung von Korngrenzen

Aufgrund der in Abbildung 5.32 gezeigten, starken Streuung der gemessenen Dehnratenabhängigkeiten ist nicht davon auszugehen, dass klare Verläufe im Verlauf über die Korngrenze erkennbar sein werden, da der Einfluss des Wasserstoffs geringer sein könnte als die Streuung der Messdaten. Sollte an den streuenden Datenpunkten selbst keine klare Tendenz zu erkennen sein, kann daher beispielsweise überprüft werden, ob Tendenzen in den streuenden Daten durch Anfitten der Datenpunkte und einem Vergleich der Fitkurven erkennbar werden.

Größten Einfluss auf die Messung der Dehnratenabhängigkeit an Korngrenzen hat die Art der Wasserstoffbeladung. Es soll deshalb an dieser Stelle zuerst eine kurze Historie dargestellt werden, wie sich die gemessenen Dehnratenabhängigkeitsverteilungen mit der Beladung ändern. Kenntnis hierüber hilft im Anschluss daran, Änderungen der Dehnratenabhängigkeitsverteilungen durch den Wasserstoff auch diesem, und nicht anderen möglichen Ursachen, zuzuordnen.

In einem ersten Schritt wurden die Membranproben *ex situ* mit dem Schwefelsäure-Elektrolyten beladen und anschließend ohne weitere *in situ* Beladung geprüft. Abbildung 5.33 zeigt die Ergebnisse einer dieser Membranproben, wobei die Beladungsdauer mit 16 Stunden der Beladungsdauer vieler der SKPFM-Versuchen entspricht. Neben der Dehnratenabhängigkeit, welche wie zuvor angesprochen sowohl für alle Sprünge als auch alleinig den signifikanten Sprung ausgewertet wurde, ist auch der Verlauf der nach der Nix-Gao-Methode berechneten Härte H_0 über den Abstand zur Korngrenze gezeigt.

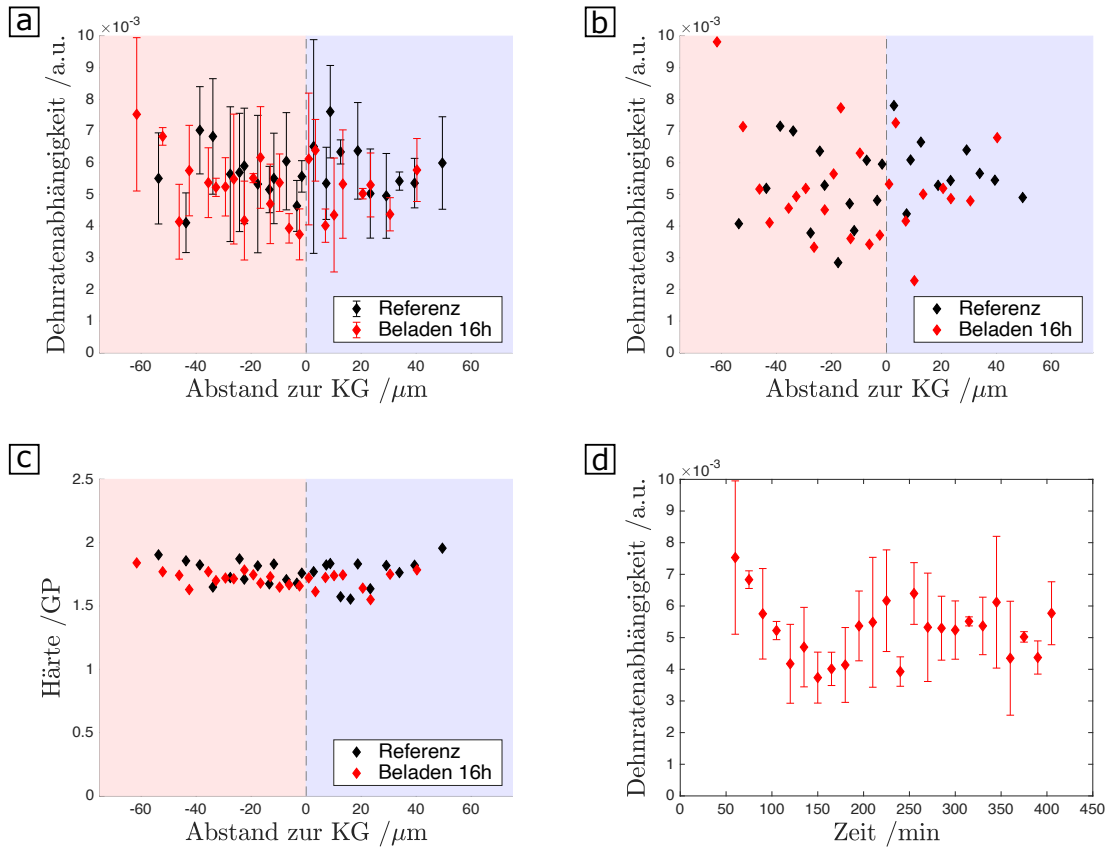


Abb. 5.33: Dehnratenabhängigkeitsverläufe nach reiner *ex situ* Beladung. Verlauf der Dehnratenabhängigkeit für alle Sprünge (a) und nur für den signifikanten Sprung (b). c) Verlauf von H_0 über die Korngrenze. d) Zeitlicher Verlauf der Dehnratenabhängigkeit, hier nur für die beladene Probe gezeigt.

Die Verläufe in Abbildung 5.33 a) und b) zeigen keinen klaren Unterschied zwischen Referenz und beladener Probe. Für beide Auswertungsarten der Dehnratenabhängigkeit liegen die Datenpunkte beide Probenzustände in dem gleichen Streuband. Einzig am linken Ende der Verteilung ist eine leichte Erhöhung für die beladene Probe zu erkennen. Trägt man die Datenpunkte der Dehnratenabhängigkeit gegen die Messzeit auf (Abbildung 5.33 d), so erkennt man, dass diese Erhöhung ganz zu Beginn der Messung auftritt und mit Fortschreiten der Messung abklingt, bis sich die Datenpunkte auf dem Niveau der Referenzmessung befinden. In der Mitte des zeitlichen Verlaufs könnte man einen Anstieg erkennen, welcher jedoch nicht mit der Lage der Korngrenze korreliert. Auch die Härte zeigt keine Abhängigkeit vom Abstand zur Korngrenze.

Auch ein Vergleich der *pop-ins* vor und nach der Beladung, zu sehen in Abbildung 5.34, zeigt keinen Einfluss des Wasserstoffs. Die Kurven liegen für beide Zustände nahezu übereinander.

Zusammenfassend kann über diese Messung festgehalten werden, dass die Menge an Wasserstoff nicht ausreicht, um einen Einfluss auf die Dehnratenabhängigkeit und die *pop-ins* messen zu können. Hierfür stehen zwei mögliche Gründe im Raum: Die Beladungszeit war zu kurz, sodass keine ausreichende Menge Wasserstoff die Probenoberfläche erreicht hat, oder der Wasserstoff in dem indentierten Probenvolumen ist nach

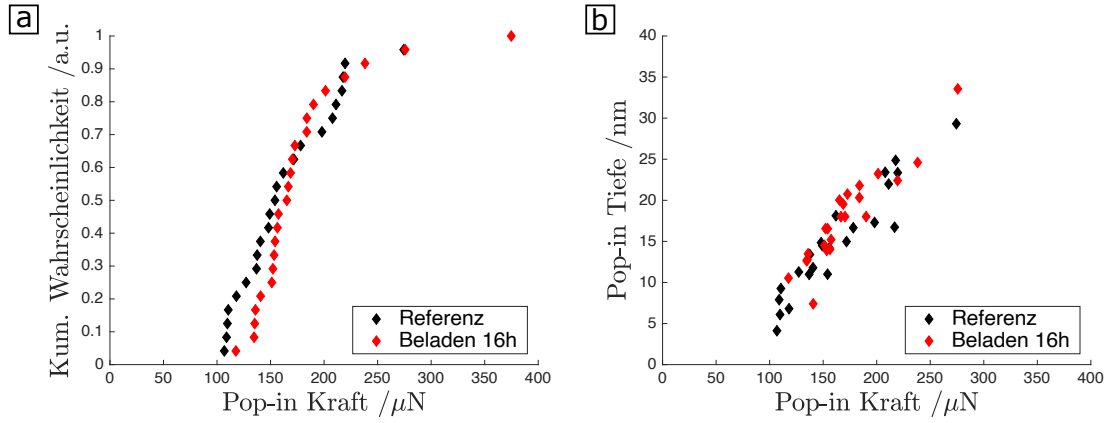


Abb. 5.34: Vergleich der *pop-ins* vor und nach der Beladung. a) Kumulative Verteilung der *pop-in* Kraft. b) Tiefe der *pop-ins* in Abhängigkeit der Kraft.

Ende der Beladung bereits ausgegast. Ein Anzeichen für letzteres wäre das Abklingen einer anfänglich erhöhten Dehnratenabhängigkeit.

Zur weiteren Überprüfung dieser beiden möglichen Gründe wird eine weitere Membranprobe *ex situ* beladen, dieses Mal jedoch für 65 Stunden. Zudem wird die Probe *in situ* im Nanoindenter unmittelbar bis zum Start der Messungen weiter beladen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.35 zusammen gefasst.

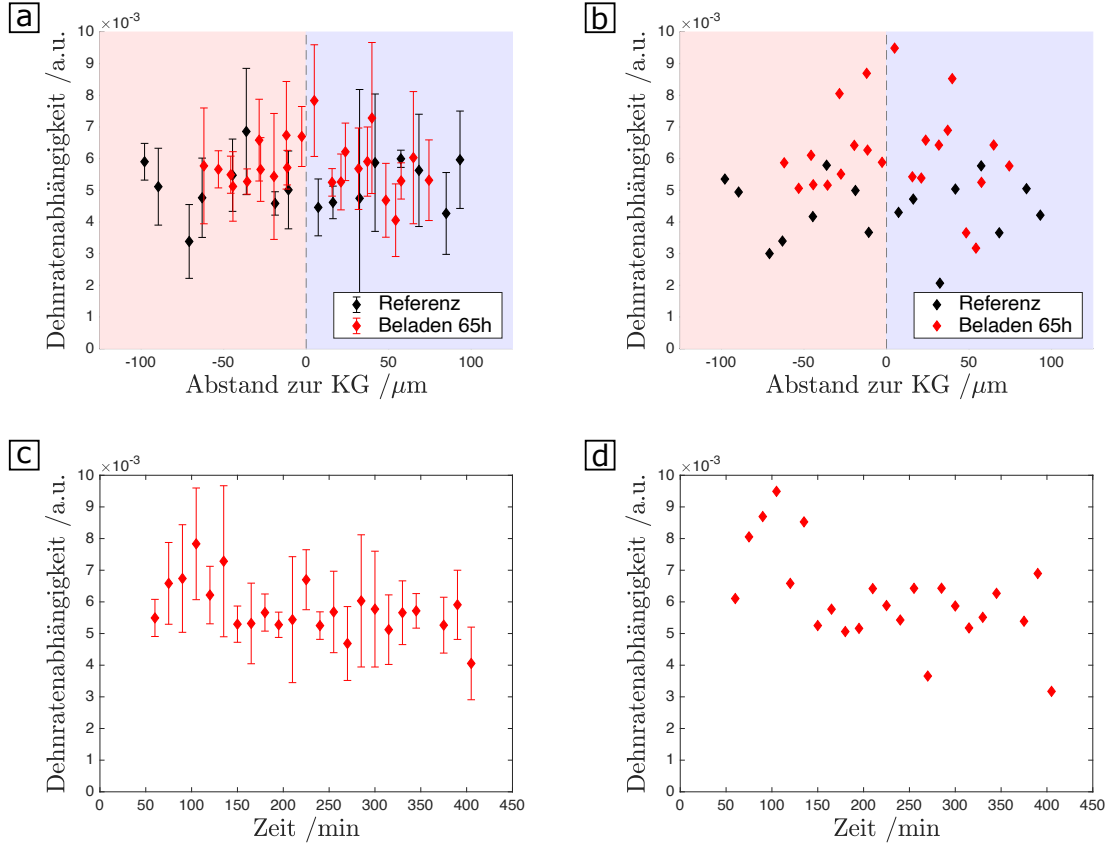


Abb. 5.35: Dehnratenabhängigkeitsverläufe einer *ex situ*, und bis Messbeginn auch *in situ*, beladenen Membranprobe. Verlauf der Dehnratenabhängigkeit für alle Sprünge (a) und nur für den signifikanten Sprung (b). Zeitliche Verläufe der Dehnratenabhängigkeit, in diesem Fall sowohl für alle Sprünge (c) als auch den signifikanten Sprung (d).

In beiden Kurven der Dehnratenabhängigkeit über den Abstand zur Korngrenze zu erkennen, im Fall des signifikanten Sprungs jedoch deutlich ausgeprägter, ist eine Erhöhung der Dehnratenabhängigkeit mit sinkendem Abstand zur Korngrenze. Bei gleichen Abständen zur Korngrenze existieren jedoch auch Datenpunkte mit einer Dehnratenabhängigkeit auf dem Niveau der Referenz. Auch hier gibt die Auftragung der Dehnratenabhängigkeit über die Zeit einen deutlicheren Einblick in die Gründe dafür: Der Anstieg wurde nur für die erste Rasterlinie über die Korngrenze beobachtet, danach liegen alle Dehnratenabhängigkeiten wieder auf dem Niveau der Referenz. Damit bestätigt sich, dass das Ausgasen des Wasserstoffs in dem oberflächennahen Volumen der Grund dafür ist, dass mit fortschreitender Zeit keine Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit vom Wasserstoff mehr gemessen wird. Die längere Beladungsdauer sorgte nur dafür, dass die beobachtete Abhängigkeit signifikanter ist, und das Beladen bis unmittelbar vor Messbeginn hat das Abklingen nur heraus gezögert.

Daraufhin wurden weitere Messungen durch einen Aufbau zur *in situ* Beladung erweitert, welcher in Kapitel 4.7.2 bereits ausführlicher erläutert wurde. Die Stromdichte wird dabei reduziert, da die Probe nicht stärker beladen werden soll, sondern nur das Ausgasen ausgeglichen werden soll. Die Ergebnisse der ersten Messung mit *in situ* Beladung ist in Abbildung 5.36 zusammen gefasst.

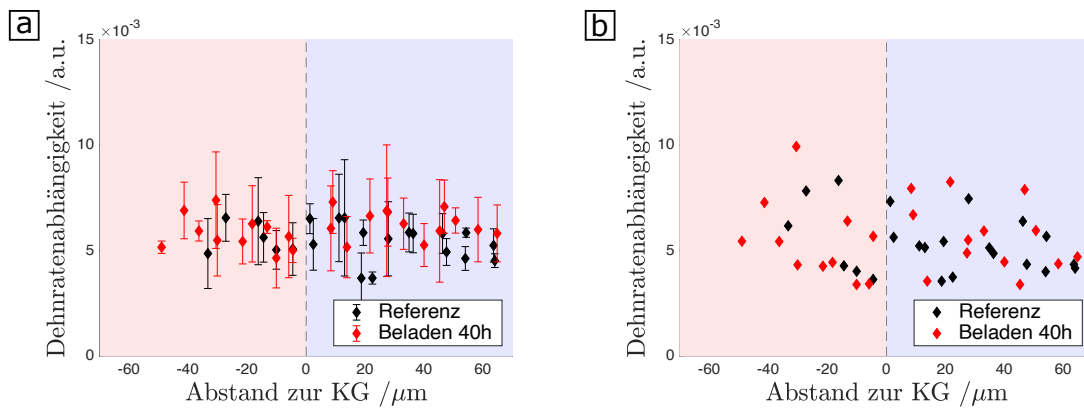


Abb. 5.36: Dehnratenabhängigkeit des beladenen Zustands für alle (a) und den signifikanten (b) Sprung.

Trotz einer *ex situ* Beladungsdauer von 40 Stunden und einer weiteren *in situ* Beladung ist hier keine Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit vom Abstand zur Korngrenze zu beobachten. Anhand der Lichtmikroskopieaufnahme in Abbildung 5.37 ist zu erkennen, dass sich an der Probenoberfläche Bläschen gebildet haben. Da die Proben für die Nanoindentationsversuche nicht mit Palladium beschichtet sind, kann sich eine native Oxidschicht bilden, welche wiederum der Grund für die Bildung der Bläschen ist. Diese bilden sich entlang benachbarter Korngrenzen, jedoch nicht an der untersuchten Korngrenze.

Damit sind sowohl die fehlende Bildung der Bläschen, als auch die fehlende Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit von dem Abstand zur Korngrenze, Indizien dafür, dass

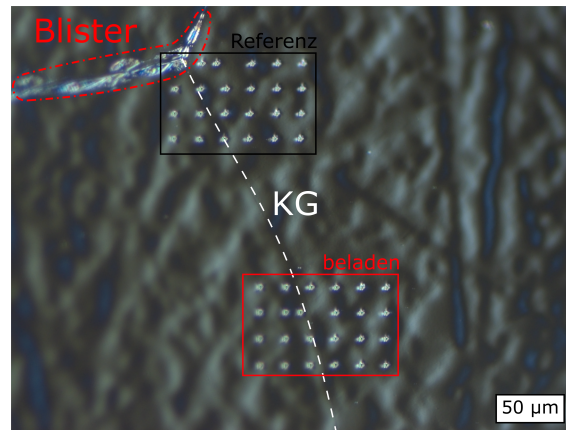


Abb. 5.37: Lichtmikroskopieaufnahme (im differentiellen Interferenzkontrast) der indentierten Korngrenze. Neben den Indents sind auch die Bläschen an der benachbarten Korngrenze zu erkennen.

diese Korngrenze keine erhöhte Menge an Wasserstoff aufweist. Für die hier untersuchte Korngrenze, mit einem Misorientierungswinkel von $52,99^\circ$, ist demnach keine erhöhte Menge an segregiertem und oder diffundiertem Wasserstoff beobachtet worden.

Zur weiteren Untersuchung der Messmethode, und der Hypothese, dass eine Erhöhung des Wasserstoffgehaltes an Korngrenzen mittels der Dehnratenabhängigkeit messbar sein sollte, wurde auf einer neuen Membranprobe eine Korngrenze geprüft, welche kristallographisch möglichst ähnlich zu einer der Korngrenzen mit hoher Dichte an Bläschen ist. Die entsprechende Korngrenze auf der alten Probe hat eine Misorientierung von $32,3^\circ$, die Korngrenze auf der neuen Probe $32,6^\circ$. Des Weiteren wurde der Strom während der *in situ* Beladung von $-10\text{ }\mu\text{A}$ auf $-100\text{ }\mu\text{A}$ erhöht, da die geringe Stromdichte ein weiterer Grund für die fehlende Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit sein könnte.

Abbildung 5.38 zeigt die Ergebnisse dieser neuen Messung. In der Lichtmikroskopieaufnahme in c), welche nach Versuchsende und einem kurzen Polierschritt zum Entfernen der Bläschen aufgenommen wurde, zeigt trotz Politur noch Überreste der Bläschen in der Topographie. Das Band, welches die Bläschen um die Korngrenze bilden, ist deutlich zu erkennen. Die Dichte der Bläschen nimmt mit dem Abstand zur Korngrenze ab, die Überreste reichen aber bis zu den am weitesten entfernten Indents, sodass für diese Messung davon ausgegangen werden kann, dass sich im indentierten Bereich eine erhöhte Menge an Wasserstoff befunden hat. In der Lichtoptik des Nanoindenters war zu erkennen, dass sich die Bläschen zu Versuchsbeginn noch nicht gebildet hatten, sondern erst im Laufe und nach Ende der *in situ* Beladung auftraten, sodass die veränderte Topographie die Indents selbst nicht beeinflusst haben sollte.

In a) sind die Verläufe der Dehnratenabhängigkeit über den Abstand zur Korngrenze zu sehen. Da die Referenzmessungen die Korngrenze leider verfehlten, sind in den Kurven hier nur die Verläufe des beladenen Zustands gezeigt. Beide Kurvenverläufe zeigten eine Tendenz der Erhöhung an der Korngrenze. Da die Datenpunkte jedoch stark streuen, wurde eine $f(x) = b_1 \cdot e^{-b_2 \cdot x^2 + b_3}$ Funktion angefitet, um mehr Klarheit über den Trend

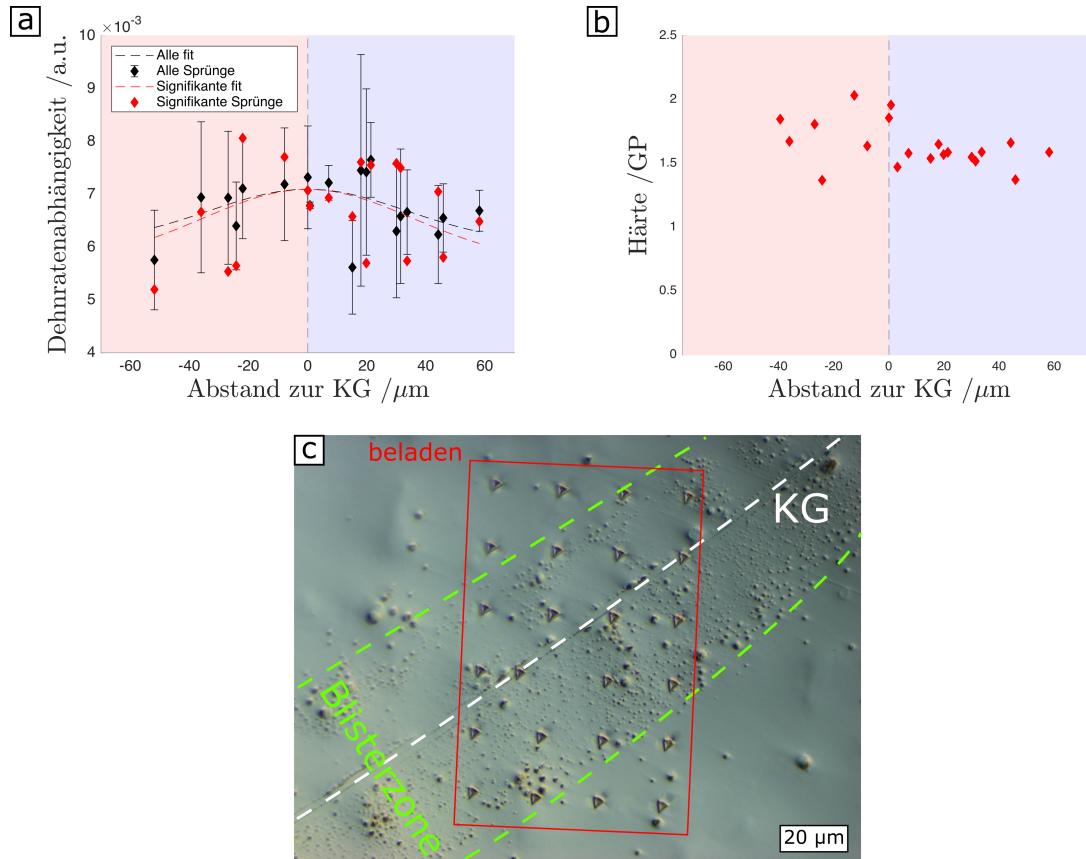


Abb. 5.38: a) Dehnratenabhängigkeit für alle (schwarz) und den signifikanten Sprung (rot). Die Fitkurven sind mit den gestrichelten Linien in den entsprechenden Farben inkludiert. b) Verlauf der Härte über den Abstand zur Korngrenze. c) Lichtmikroskopieaufnahme (im differentiellen Interferenzkontrast) des Messfeldes des beladenen Zustands.

des Verlaufs zu erhalten. Die Verläufe der Fitkurven sind ebenfalls in a) eingezeichnet, liegen für beide Auswertungsarten nahezu übereinander (vor allem im Bereich der Korngrenze) und zeigen einen Anstieg der Dehnratenabhängigkeit mit sinkendem Abstand zur Korngrenze.

Auch die in b) gezeigte Härte H_0 zeigt nun eine Abhängigkeit, wobei hier kein Maximum an der Korngrenze beobachtet wird. Vielmehr scheinen die beiden benachbarten Körner auf unterschiedlichen Niveaus zu liegen. Zur weiteren Überprüfung, ob hier der Einfluss von Wasserstoff gemessen wurde, wurden auch die *pop-ins* zwischen Referenz und beladenem Zustand verglichen. Da der Abstand zur Korngrenze hierbei nicht im Fokus steht, wurden die im Korninneren aufgezeichneten Daten der Referenz für den Vergleich genutzt. In Abbildung 5.39 zeigt die kumulative Wahrscheinlichkeit einen leichten Einfluss, die Auftragung von Tiefe über Kraft der *pop-ins* einen deutlicheren Einfluss, nach der Beladung.

Diese Messreihe zeigt demnach am deutlichsten den Einfluss der Dehnratenabhängigkeit vom Abstand zur Korngrenze, welcher zusammen mit den anderen Indikatoren der Anwesenheit von Wasserstoff (Bläschen, *pop-ins* und Härte) tatsächlich auf eine durch Wasserstoff verursachte Abhängigkeit hindeuten.

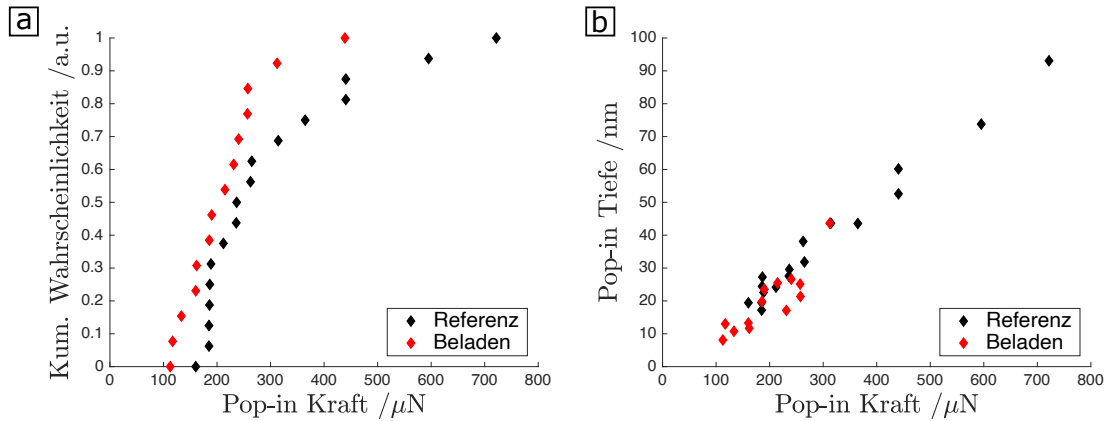


Abb. 5.39: Vergleich der *pop-ins* im Referenzzustand und während einer *in situ* Beladung. a) Kumulative Verteilung der *pop-in* Kraft. b) Tiefe der *pop-ins* in Abhängigkeit der Kraft.

Um zu verhindern, dass bei zukünftigen Proben die Messungen der Referenz oder des beladenen Zustands die Korngrenze verfehlen, wurde im Folgenden die Präparation der Oberfläche von Elektropolitur auf mechanische Politur geändert. Die Korngrenzen sind dadurch deutlicher als Stufen zu erkennen, jedoch sinkt die *pop-in* Rate enorm, sodass eine Auswertung der *pop-ins* nicht mehr möglich ist.

5.3.2 Vergleich Zwilling und Großwinkelkorngrenze

Auf einer neuen Probe wird die vorherige Messung nun wiederholt, indem eine kristallographisch möglichst identische Korngrenze untersucht wird, wobei dieses Mal sicher gestellt wird, dass auch die Referenzmessungen um die Korngrenze herum erfolgen. Zusätzlich zu der Großwinkelkorngrenze wird ein kristallographisch-perfekter Zwilling gemessen, welche in den SKPFM-Messungen keine erhöhten Wasserstoffmengen zeigten. Damit soll untersucht werden, ob tatsächlich die Korngrenze, und die Wasserstoffverteilung an dieser, Grund für die Abhängigkeit der Dehnratenabhängigkeit vom Abstand zur Korngrenze sind.

Abbildung 5.40 zeigt eine Lichtmikroskopieaufnahme des untersuchten Bereiches nach Ende der Messreihe, sodass alle Messraster abgebildet sind. Auch erkennt man hier die Überreste der Bläschen, welche vor der Aufnahme im Lichtmikroskop entfernt wurden. Hier ist schon ein deutlicher Unterschied in der Dichte an Bläschen zwischen Großwinkelkorngrenze und Zwilling zu erkennen, wobei dies bei der Besprechung der jeweiligen Ergebnisse genauer erläutert werden soll.

Auch hier muss, wie bei der Probe zuvor, der Zeitpunkt der Bildung der Bläschen berücksichtigt werden. Ist die Bildung vor Beginn der Messreihe bereits zu stark, könnten die Topographieänderung durch die Bläschen die Indentationsergebnisse beeinflussen. In Abbildung 5.41 sind deshalb Aufnahmen der Probenposition vor und nach der gesamten Messreihe (am nächsten Tag, nach Messung der Großwinkelkorngrenze und des Zwillings über Nacht) gezeigt.

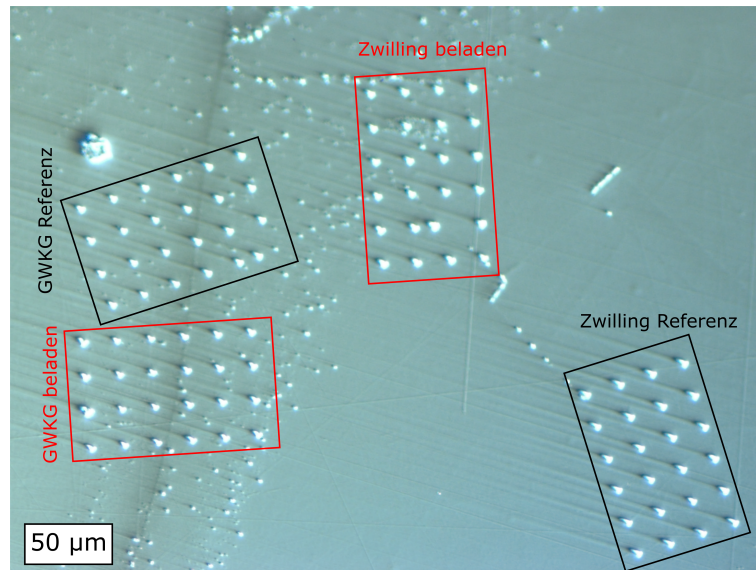


Abb. 5.40: Lichtmikroskopieaufnahme (im differentiellen Interferenzkontrast) mit der Lage der Messraster für Großwinkelkorngrenze (GWKG) und Zwilling.

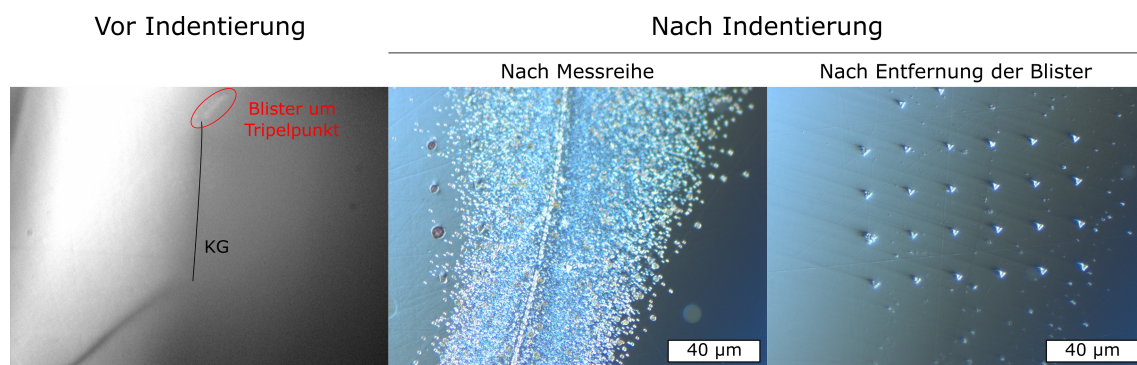


Abb. 5.41: Messposition der Großwinkelkorngrenze vor (Lichtoptik des Nanoindenters) und nach (Lichtmikroskop im differentiellen Interferenzkontrast) der Messreihe. Letzteres ist vor und nach der Entfernung der Bläschen gezeigt.

Vor der Messreihe sind nur vereinzelt Bläschen an dem Tripelpunkt und den benachbarten Korngrenzen zu sehen, jedoch nicht an der zu untersuchenden Korngrenze. Nach der Messreihe sind deutlich die Bläschen an der Korngrenze zu erkennen, welche den gesamten, indentierten Bereich abdecken. Da nach dieser ersten Messreihe direkt im Anschluss der Zwilling gemessen wurde, vergingen mehrere Stunden der *in situ* Beladung, bevor sich die Verteilung der Bläschen in dieser Stärke ausbildete.

Je nach gewählter Beladungsdauer könnten sich die Bläschen auch schon während der Vorbeladung oder während der Messreihe bilden. Hier gilt es einen Balanceakt einzuhalten, sodass die Bildung der Bläschen einerseits die Nanoindentation nicht stört, aber dennoch bereits genug Wasserstoff die Oberseite der Membran erreicht hat. Im Idealfall wird die Dauer der Vorbeladung so gewählt, dass inklusive der *in situ* Beladung die Bildung der Bläschen möglichst kurz auf das Ende der Messreihe folgt.

Die Ergebnisse der Indentierung der Großwinkelkorngrenze sind in Abbildung 5.42 (alle Sprünge) und Abbildung 5.43 (nur signifikanter Sprung) gezeigt. Da für jeden Mess-

durchlauf jeweils 24 Indents aufgezeichnet werden, ist eine Darstellung aller Messzustände in einer einzelnen Kurve schnell unübersichtlich. Zu der Gesamtübersicht werden deshalb alle beteiligten Kurvenverläufe auch einzeln gezeigt.

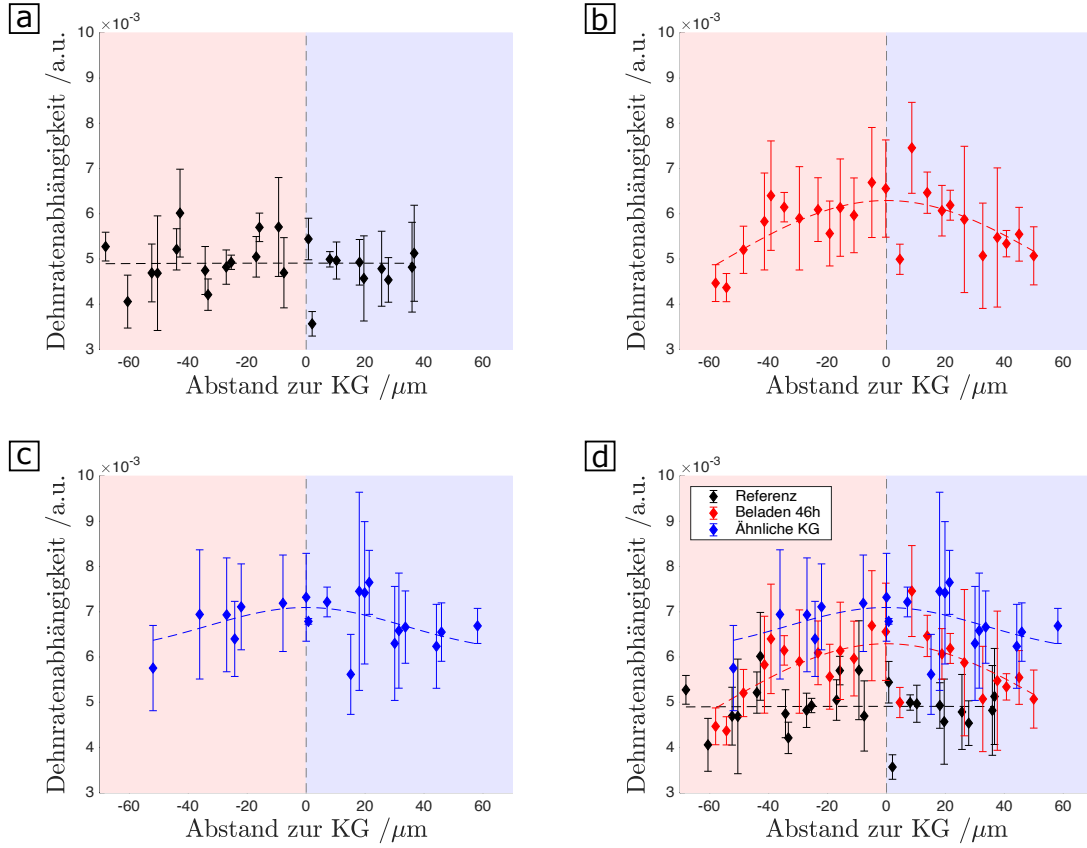


Abb. 5.42: Dehnratenabhängigkeit über den Abstand zur Korngrenze, ausgewertet aus allen Sprüngen. a) Referenz, b) beladener Zustand, c) Datenpunkte der vorherigen Probe und d) Übersicht aller Kurven zusammen. Die Fitkurven sind gestrichelt in den entsprechenden Farben dargestellt.

In beiden Darstellungen sind die gleichen Tendenzen zu beobachten. Für die Referenzmessung (schwarz) zeigt sich keine Abhängigkeit vom Abstand zur Korngrenze, die Fitkurven sind nahezu konstant. Nach Beladung der Probe ist ein deutlicher Anstieg an der Korngrenze zu beobachten (rot). Der Kurvenverlauf der ähnlichen Korngrenze aus der vorherigen Messreihe (blau) ist aus Vergleichsgründen hier ebenfalls inkludiert. Die Werte liegen höher als bei der zweiten Probe, der Kurvenverlauf zeigt jedoch eine geringere Abhängigkeit vom Abstand zur Korngrenze.

An der Abweichung der Datenpunkte des beladenen Zustands (rot) von den Fitkurven, insbesondere für die Auswertung aus den signifikanten Sprüngen, ist eine Asymmetrie der Abhängigkeit von dem Abstand von der Korngrenze zu erkennen. Zusammengefasst zeigen die Messungen an der Großwinkelkorngrenze einen Einfluss der Beladung auf die Dehnratenabhängigkeit, welche auf den ersten Blick reproduzierbar zu einer kristallographisch ähnlichen Korngrenze auf einer anderen Probe ist.

Die Zwillingskorngrenze wurde direkt im Anschluss an die Großwinkelkorngrenze gemessen. An der Aufnahme der Lichtoptik des Nanoindenters in Abbildung 5.44, wenn

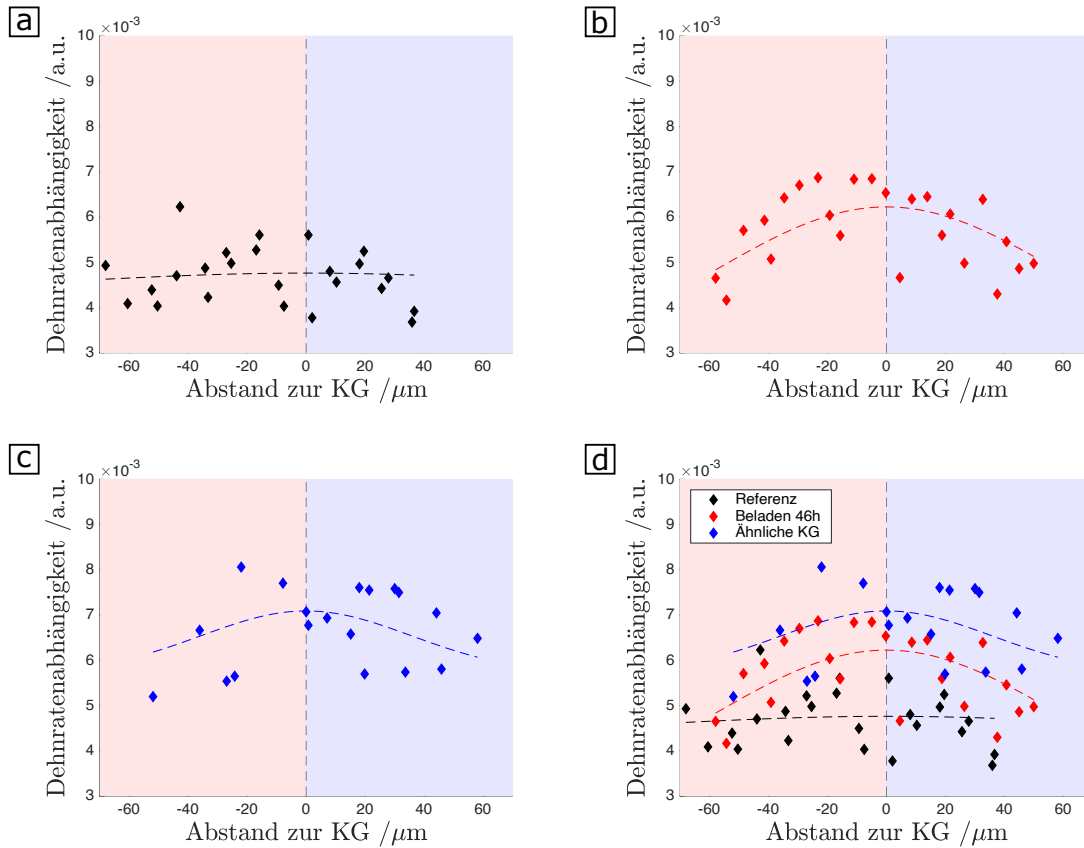


Abb. 5.43: Dehnratenabhängigkeit über den Abstand zur Korngrenze, ausgewertet aus dem signifikanten Sprung. a) Referenz, b) beladener Zustand, c) Datenpunkte der vorherigen Probe und d) Übersicht aller Kurven zusammen. Die Fitkurven sind gestrichelt in den entsprechenden Farben dargestellt.

auch aufgrund der niederen Qualität der Lichtoptik nur schlecht zu erkennen ist, dass sich die Bläschen weiterhin nur an dem Tripelpunkt und den angrenzenden, aber nicht den untersuchten Korngrenzen befinden. Ein Einfluss der Bläschen, vor allem auf die Messung an der Großwinkelkorngrenze, kann demnach ausgeschlossen werden.

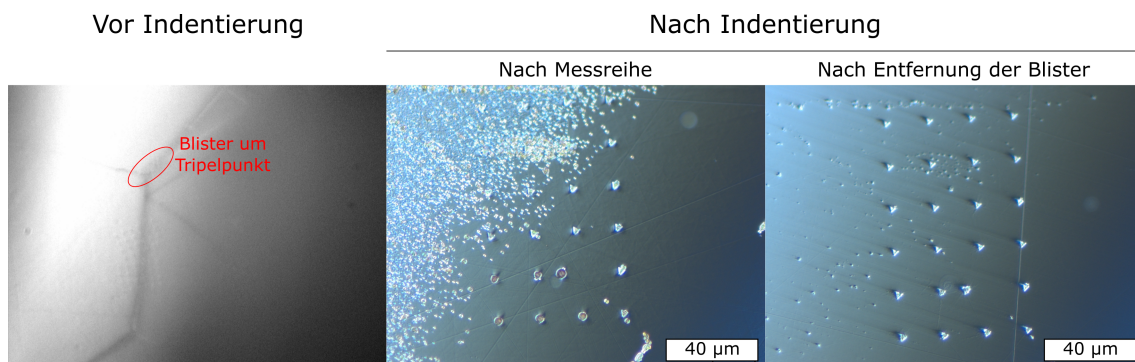


Abb. 5.44: Messposition der Zwillingsskorngrenze vor (Lichtoptik des Nanoindenters) und nach (Lichtmikroskop im differentiellen Interferenzkontrast) der Messreihe. Letzteres ist vor und nach der Entfernung der Bläschen gezeigt.

Im Vergleich zur Großwinkelkorngrenze zeigt sich hier eine andere Verteilung der Bläschen, welche nicht vom Zwilling, sondern der oberhalb gelegenen Großwinkelkorngrenze aus zu kommen scheinen. Auch schon zuvor in Abbildung 5.40 mit der Gesamtüber-

sicht war zu erkennen, dass die Zwillingskorngrenze selbst, mit Ausnahme eines kleinen inkohärenten Segmentes in der Mitte, keine Bläschen bildet.

Die Ergebnisse der Dehnratenabhängigkeit sind in Abbildung 5.45 zusammen gefasst. Hier zu sehen ist, dass die Datenpunkte der Referenz und des beladenen Zustands nahezu übereinander liegen. Auch die Fitkurven sind in beiden Fällen nahezu konstant und überlappen miteinander.

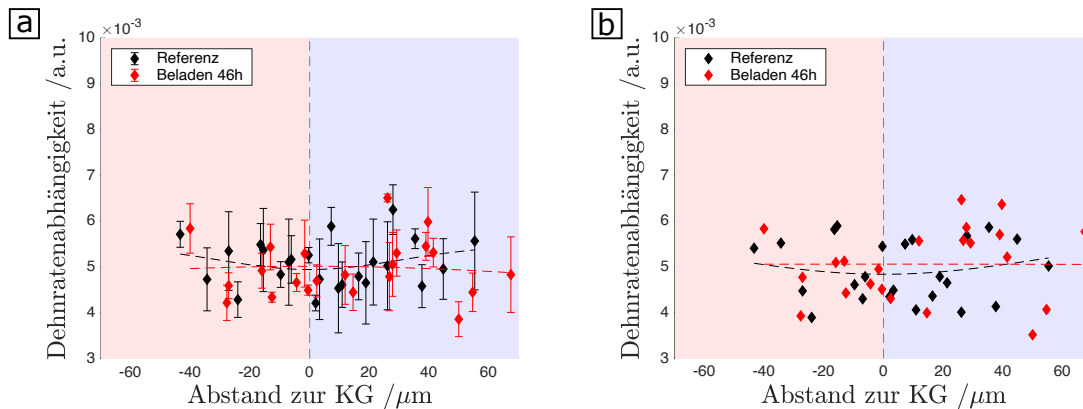


Abb. 5.45: Dehnratenabhängigkeit der Referenz und des beladenen Zustandes der Zwillingskorngrenze für a) alle Sprünge und b) nur den signifikanten Sprung.

Der Vergleich zwischen Großwinkelkorngrenze und Zwilling, sowohl in Bezug auf die Bildung der Bläschen als auch die Verläufe der Dehnratenabhängigkeit, zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Großwinkelkorngrenze hat eine, gewissermaßen reproduzierbare, Erhöhung der Dehnratenabhängigkeit an der Korngrenze gezeigt, wohingegen bei der Zwillingskorngrenze kein Einfluss des beladenen Zustandes gemessen werden konnte. Da die Probe während den Messungen *in situ* beladen wurde, und die Bildung der Bläschen den Wasserstoff bestätigt, enthält die Probe während der zweiten Messreihe an der gleichen Probe sogar mehr Wasserstoff. Das unterstreicht den gemessenen Unterschied weiter, da zum Zeitpunkt der Messung der Zwillingskorngrenze mehr Wasserstoff in der Probe, aber eben nicht an der Zwillingskorngrenze, war.

5.3.3 Vergleich mit SKPFM

Die Zwillingskorngrenzen waren schon zuvor in SKPFM-Messungen dadurch auffällig, dass keine erhöhte Menge an Wasserstoff detektiert wurde. Dennoch soll für diesen speziellen Vergleich eine Validierung der Nanoindenterversuche durch eine begleitende SKPFM-Messung vorgenommen werden. Aufgrund eines mehrmonatigen, technischen Ausfalls des AFMs konnte diese Vergleichsmessung nur für diese eine Messung, und auch erst im Anschluss an die Nanoindentermessungen, vorgenommen werden.

Um vergleichbare Ausgangszustände zu schaffen, wird die Probenoberfläche vorsichtig poliert, bis gerade so die Rückstände der Indents und der Bläschen entfernt wurden. Anschließend wird die Probe für 16 Stunden bei 400 °C im Hochvakuum geglüht, um neben dem mobilen Wasserstoff auch den aus den Wasserstofffallen zu entfernen. Abschließend

wird die Probe entsprechend dem bekannten Vorgehen für die SKPFM-Messungen präpariert und beschichtet. Die Beladung der Nanoindentationsversuche wurde repliziert und anschließend im SKPFM interessante Bereiche auf der Probe vermessen. Die Ergebnisse hiervon sind in Abbildung 5.46 gezeigt.

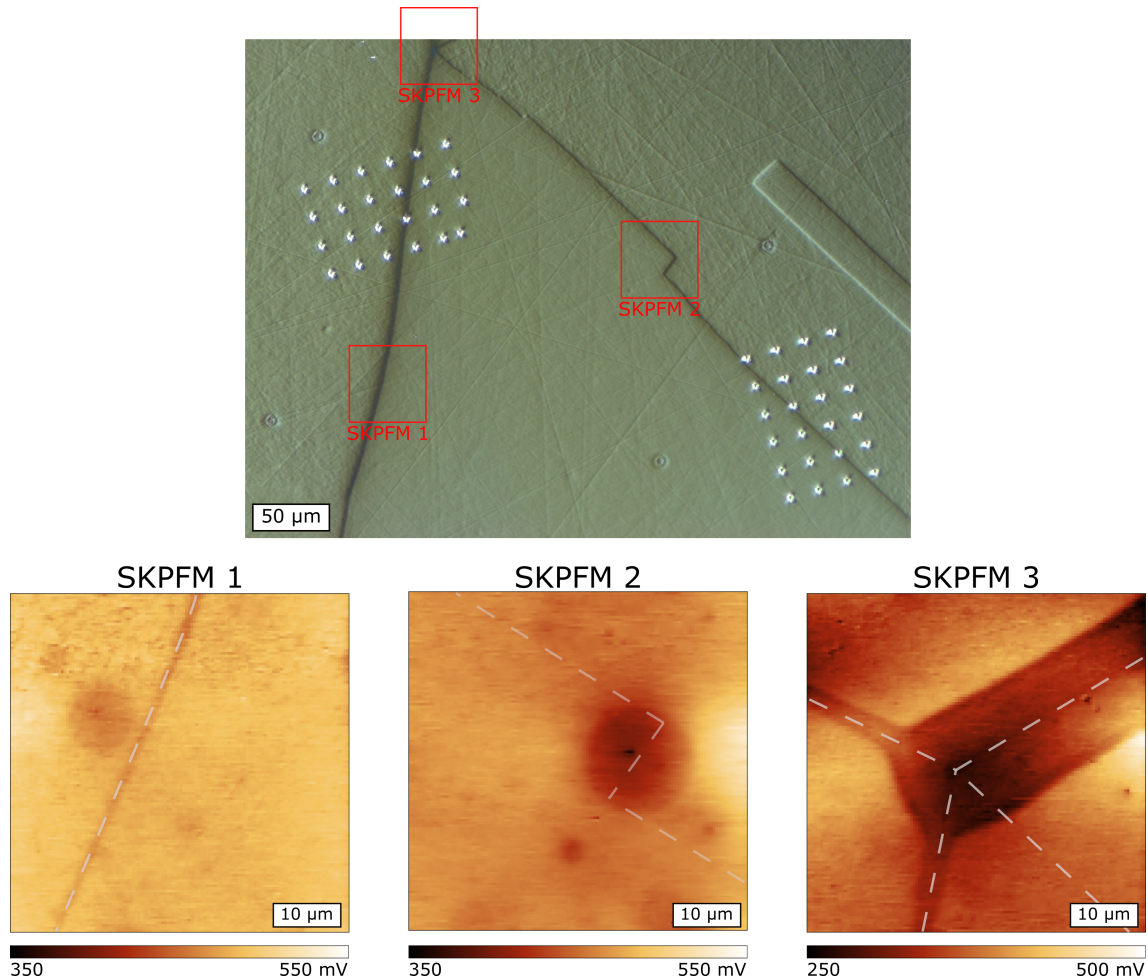


Abb. 5.46: Oben: Lichtmikroskopieaufnahme (im differentiellen Interferenzkontrast) mit Markierungen der drei im SKPFM vermessenen Bereiche. Unten: Kontaktpotentialdifferenzkarten (AM, 75 % RH, 1 % O₂) nach der Beladung. Die Verläufe der Korngrenzen sind mit den transparenten, gestrichelten Linien markiert.

Zur Übersicht wurde eine Lichtmikroskopieaufnahme nach den Referenzmessungen der Nanoindentation gewählt, da die Korngrenzen hier gut zu erkennen sind. Mittels SKPFM untersucht wurden die beiden mittels Nanoindentation gemessenen Korngrenzen, wobei bei der Zwillingsskorngrenze darauf geachtet wurde, das anhand der Bläschen auffällige, inkohärente Segment zu inkludieren. Zusätzlich wurde die oberhalb gelegene Großwinkelkorngrenze mitsamt Quadrupelpunkt zu den beiden mittels Nanoindentation untersuchten Korngrenzen gemessen.

An der Großwinkelkorngrenze ist die Bildung der bekannten Mulden in der Kontaktpotentialdifferenz zu erkennen, sowohl in der Messung mitten in der Korngrenze (SKPFM 1) als auch am Quadrupelpunkt (SKPFM 3). Auch hier wieder zu erkennen ist, dass die Mulde nahe des Quadrupelpunktes dicker ist, was ein Anzeichen dafür ist, dass

Wasserstoff aus angrenzenden Korngrenzen in die untersuchte Großwinkelkorngrenze diffundiert. Das zeigt, dass bei der gegebenen Beladung tatsächlich Wasserstoff an der Korngrenze detektiert wird. Die Zwillingskorngrenze hingegen zeigt sowohl in der Mitte (SKPFM 2), als auch nahe des Quadrupelpunktes (SKPFM 3), keine Mulde der Kontaktpotentialdifferenz. Einzig das inkohärente Segment, welches in der Lichtmikroskopieaufnahme gut zu erkennen ist, zeigt eine erhöhte Wasserstoffmenge. Die größte Mulde zeigt sich an der oberhalb gelegenen Großwinkelkorngrenze, welche bei den Nanoindentationsversuchen auch als erstes Bläschen bildete, und nach Versuchsende das breiteste Band aus Bläschen um die Korngrenze zeigte.

Die Messungen mittels SKPFM bestätigen damit die Beobachtungen der Bildung der Bläschen, welche bei den SKPFM-Messungen aufgrund der Palladiumbeschichtung unterdrückt wird, aber bei den Nanoindentationsversuchen deutlich zu sehen ist. Beide Aspekte zusammen bekräftigen damit, dass der gemessene Einfluss auf die Dehnratenabhängigkeit tatsächlich von Wasserstoff hervorgerufen wird. Auch der Unterschied zwischen Großwinkelkorngrenze und Zwillingskorngrenze wird durch die SKPFM-Messungen untermauert.

Damit ist gezeigt, dass die Messung der Dehnratenabhängigkeit mittels SRJTs grundsätzlich ein geeignetes Mittel zur Untersuchung der Verteilung von Wasserstoff an Korngrenzen ist. Einzig die starke Streuung der Messdaten erschwert eine Interpretation der Kurvenverläufe. Tendenzen sind jedoch trotz der starken Streuung zu erkennen, und auch ein Vergleich verschiedener Korngrenzen ist möglich.

6 Diskussion

Nach Darlegung der einzelnen Ergebnisse sollen diese im folgenden diskutiert, aber vor allem auch in einen gemeinsamen Kontext gebracht werden. In einem ersten Schritt wird zuerst die Basis der Experimente, die systematische Beladung mit Wasserstoff, betrachtet. Anschließend werden die beiden verwendeten Messmethoden SKPFM und Nanoindentation einzeln diskutiert. Zuletzt werden die Ergebnisse der beiden Messmethoden in einen gemeinsamen Kontext gebracht und die gemessenen Wasserstoffverteilungen diskutiert.

6.1 Beladung mit Wasserstoff

Die systematische Beladung von Proben mit Wasserstoff ist meist der erste Schritt einer Versuchsreihe und dabei auch einer der wichtigsten. Insbesondere, wenn verschiedene Zustände oder Messmethoden miteinander verglichen werden sollen, setzt die Reproduzierbarkeit der Beladung die Basis für die Sinnhaftigkeit dieser Vergleiche. Neben der Reproduzierbarkeit gibt die Beladung jedoch auch weitere experimentelle Randbedingungen vor, die in vielen Fällen einen Kompromiss erforderlich machen.

Neben den Proben werden zur Beladung immer zusätzliche Medien benötigt. Aggregatzustand und Eigenschaften der Medien sowie die benötigten Instrumente für die jeweilige Beladungsmethode (Elektrochemie, Plasmaphysik) setzen meist eine bestimmte Handhabung voraus. Im Falle von Gefahrstoffen sind zudem entsprechende Sicherheitsmaßnahmen einzuhalten. Der Kompromiss besteht daher immer aus der Gegenüberstellung von Reproduzierbarkeit und Handhabung. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten zur Wasserstoffbeladung genutzt. Die weit verbreitete elektrochemische Beladung ist die favorisierte der beiden Methoden und wurde verwendet, wo es möglich war. Die Plasmabeladung wurde als Alternative auf ihre Tauglichkeit geprüft, um beispielsweise für *in situ* Versuche in der Elektronenmikroskopie Anwendung zu finden. Bei diesen ist eine Handhabung einer elektrochemischen Beladung nur schwer umzusetzen, weshalb hier auf den Kompromiss der experimentellen Unzugänglichkeiten der Plasmabeladung eingegangen wurde.

6.1.1 Elektrochemische Beladung

Die elektrochemische Beladung basiert auf der Elektrolyse des Wassers, welche schon seit den Anfängen des 19. Jahrhunderts existiert und intensiv untersucht wurde. Ablaufende Reaktionen, Formelapparate und Einflussfaktoren sind weitgehend bekannt, weshalb die Methode grundsätzlich eine hohe Reproduzierbarkeit aufweist. Diese Reproduzierbarkeit wird weiter durch die Möglichkeit verstärkt, anhand des fließenden Stroms Rückschlüsse auf die Reaktionskinetik und damit die Menge an umgewandeltem Wasserstoff zu treffen.

Gleichzeitig dazu ablaufende Prozesse gestalten diese Quantifizierung in der Realität jedoch schwierig. Der erzeugte Wasserstoff wird zuerst an der Elektrodenoberfläche adsorbieren. Von diesem adsorbierten Wasserstoff geht ein großer Teil in Form von rekombiniertem H_2 an die Umgebung verloren, abhängig beispielsweise von der Wahl des Elektrodenmaterials oder der Menge an anderen adsorbierten Spezies (Rekombinationsgifte). Ein weiterer Teil wird schlussendlich in die Elektrode absorbiert, ein Rest verbleibt aber adsorbiert an der Elektrodenoberfläche. Rückschlüsse von der Stromdichte auf die absorbierte Menge an Wasserstoff, welche letzten Endes mittels der Messmethoden untersucht werden soll, überschätzen den tatsächlichen Wasserstoffgehalt daher immer.

Auch wenn sich die Menge an absorbiertem Wasserstoff auf diesem Weg nur sehr unsicher quantifizieren lässt, so sollte sich der Wasserstoffgehalt bei gleichen Beladungsbedingungen wenig unterscheiden. Dazu zählen insbesondere die Wahl der Elektrodenmaterialien und des Elektrolyten mitsamt weiterer Zusatzstoffe wie beispielsweise Rekombinationsgifte, der Temperatur und insbesondere der eingestellten Spannungen (potentiostatisch) oder Stromdichten (galvanostatisch). Auf der anderen Seite bietet diese starke Variation an Beladungsbedingungen auch Potential zur Optimierung der Beladung, beispielsweise um entsprechend des Pourbaix-Diagramm des gewählten Elektroden-/Probenmaterials genau zu steuern, welche Reaktionen bei den angelegten Spannungen und Strömen ablaufen sollen. Auch kann über eine Variation der Stromdichte die Menge an insgesamt erzeugtem Wasserstoff sehr genau eingestellt werden.

Für die Messgeräte mit Vakuumkammern erfordert die Handhabung von Gefahrstoffen zusätzliche technische Maßnahmen, um ein geschlossenes System zu errichten. Auch wenn durch diese geschlossenen Kreisläufe die Handhabung erst einmal sicherer wird als in den offenen, steht der notwendige experimentelle Aufwand zur Sicherstellung des Systems nicht im Verhältnis zum erwarteten Resultat. Für *ex situ* Beladungen sowie *in situ* Beladungen in dem Nanoindenter und dem AFM musste der zuvor angesprochene Kompromiss deshalb nicht eingegangen werden und die Proben konnten elektrochemisch beladen werden.

6.1.2 Plasmabeladung

Muss der zuvor angesprochene Kompromiss jedoch getroffen werden, so ist die Beladung mit einem Wasserstoffplasma eine denkbare Alternative. Zwar bieten der Gasdruck und die Leistung der Plasmaquelle grundsätzlich eine Möglichkeit zur Quantifizierung der Beladung. Jedoch wird der Wasserstoff hier fernab der Probe in der Quelle erzeugt, während er bei der elektrochemischen Beladung direkt an der Probe gebildet wird. Eine Rekombination der Radikale miteinander oder an der Probenkammer sowie Reaktionen mit verbleibenden Teilchen in der Kammeratmosphäre reduzieren die Menge an Wasserstoff enorm, welche tatsächlich in die Probe absorbiert wird [351].

Dennoch gibt es in der Literatur Hinweise darauf, dass eine Plasmabeladung funktionieren kann, beispielsweise über den Wechsel der Vorgänge beim Materialversagen von Zugproben [352; 288] oder Mikroproben [322] bei *in situ* Versuchen in Elektronenmikroskopen. Auch in unseren eigenen Versuchen sind Wechsel im Verformungsverhalten zu beobachten. Neben diesen qualitativen Beobachtungen sind Rückschlüsse auf den genauen Wasserstoffgehalt oder ablaufende Prozesse ungewiss.

Aus unseren Permeationsversuchen zur Validierung der Plasmabeladung lässt sich eine quantitative Aussage über die Menge an absorbiertem Wasserstoff treffen, da auf der Detektionsseite der Palladiummembran elektrochemisch die oxidierte Menge an Wasserstoff gemessen wird. Die genauen Annahmen und Schritte der Berechnung sind in [343] beschrieben. In unseren Versuchen kommen wir unter den Annahmen der Berechnung damit auf eine Wasserstoffkonzentration von 766 ppm. Die gleiche Konzentration würde in Nickel schon zu einem 100% Anteil an intergranularem Bruch führen [223]. Weitere Versuche in unserer Arbeitsgruppe, dieses mal an Mikrobiegebalken aus bikristallinem, reinem Nickel, haben diesen intergranularen Bruch trotz gleicher Beladungsparameter jedoch nicht gezeigt [343].

Ein Grund für das Ausbleiben des intergranularen Bruchs kann in der Faltung mit dem Größeneffekt - in Form von einer erhöhten Duktilität von Mikroproben - liegen. Weiterhin ist die Probe des Permeationsversuches aus reinem Palladium, während die Mikroproben aus reinem Nickel sind und aufgrund der Präparationsmethode im FIB nicht mit Palladium beschichtet werden können. Ein Ausgasen des Wasserstoffs zwischen Beladung und Versuch wäre ebenfalls denkbar, wobei dies im Widerspruch zu Segregation und *trapping* von Wasserstoff an Korngrenzen und Risspitzen stünde. Unsere Versuche zeigen damit die gleiche Tendenz wie [328], dass Wasserstoff alleine nicht zu einem intergranularen Bruch führt sondern eine weitere Spezies, beispielsweise Schwefel, an der Korngrenze co-segregiert sein muss.

6.1.3 Einschätzung der Beladungsmethoden

Vergleicht man die beiden Beladungsmethoden, so geht insbesondere bei der Reproduzierbarkeit die elektrochemische Beladung klar als geeigneterer Kandidat hervor. Auch

lassen sich damit leichter höhere Wasserstoffgehalte in das Material einbringen. Elektrische Potentiale und Stromdichten sind zudem ein sehr nützliches Werkzeug in Richtung möglicher Quantifizierungen - und damit auch Steuerungen - des Wasserstoffgehaltes während der Beladung.

Die Schwierigkeit, flüssige Medien innerhalb von Vakuumkammern einzusetzen, ist hingegen ein Nachteil der elektrochemischen Beladung. Permeationsansätze ermöglichen ein Abschirmen der flüssigen Medien von dem Vakuum, allerdings sind die durchgeführten Beobachtungen dann sehr stark von der Diffusion des Wasserstoffs abhängig. Für das Beispiel der Mikroproben wäre der Wasserstoffgehalt innerhalb der Mikroproben nach einer Permeation deutlich geringer als an der Kontaktfläche zum Elektrolyten, und die Geometrie der Mikroproben erschwert eine Diffusion des Wasserstoffs über die Ankerpunkte in diese hinein.

Auch wenn sich die Plasmabeladung für qualitative Untersuchungen anbieten würde, so wären *ex situ* Versuche ohne Vakuum, aber dafür mit einer elektrochemischen Beladung, im Bezug auf den Wasserstoffgehalt sinnvoller [314]. Dafür müsste dann auf die Vorteile von *in situ* Versuchen, allen voran die Echtzeitbeobachtung der mechanischen Verformung, verzichtet werden.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche zur Plasmabeladung haben damit keinen nennenswerten Beitrag zur Untersuchung der Segregation von Wasserstoff an, und die Diffusion von Wasserstoff entlang von, Korngrenzen geleistet. Ebenfalls der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ließ sich letzten Endes schlechter untersuchen als mit anderen Methoden (*ex situ* Zugversuche und Nanoindentation), da der Einfluss des Wasserstoffs deutlich geringer ausfiel. Der Fokus der Arbeit liegt somit klar auf den Versuchsreihen im AFM und im Nanoindenter, mit den Zellen für die elektrochemische *in situ* Beladung.

6.2 Detektion von Wasserstoff mittels SKPFM

Die Verwendung von KPM, und in Erweiterung dessen auch SKPFM, zur Detektion von Wasserstoff ist eine recht neue Methode und deshalb auch in vielen Aspekten noch nicht ausreichend untersucht oder gar validiert. Das beginnt bei den Annahmen, die für die Aufstellung des zugrunde liegenden Formelapparates getroffen werden, über gerätetechnische Randbedingungen bis hin zu äußeren Einflussfaktoren. Alle hier identifizierten Aspekte sollen deshalb nun diskutiert und, wo entsprechende Literatur schon vorhanden ist, mit dieser abgeglichen werden. Zum Schluss wird eine eigene Abschätzung über das stellenweise in der Literatur attestierte Potential der Messmethode zur Quantifizierung der Wasserstoffverteilung abgegeben. Die Diskussion über die Verteilung des Wasserstoffs an und um Korngrenzen erfolgt dann erst in Kapitel 6.4, nachdem zuvor noch die Nanoindentationsmessungen diskutiert wurden, gemeinsam mit deren Ergebnisse.

6.2.1 Elektrodenpotential und Nernst-Gleichung

Bevor die Nernst-Gleichung und die Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration diskutiert werden, soll erst noch einmal klargestellt werden, was mittels KPM und SKPFM grundlegend gemessen wird. Rohwerder & Turcu [248] führen eine ausführliche Diskussion über das Zusammenspiel der verschiedenen wirkenden Potentiale, wie in Kapitel 3.1.3 zusammengefasst wurde. Die Kernaussage ist, dass die Voltapentialdifferenz zwischen Elektrode (Probe) und Referenz (Messspitze) gemessen wird. In Abwesenheit von Veränderungen am Potential der Elektroden, wie es beispielsweise bei ablaufenden Reaktionen bei Korrosionsprozessen der Fall wäre, entspricht diese Voltapentialdifferenz der Differenz der Austrittsarbeiten und bildet damit die Basis der Messmethode die meist genutzt wird.

Laufen nun zusätzliche Reaktionen ab, so ändern sich die Elektrodenpotential entsprechend der Nernst-Gleichung und auch die gemessene Voltapentialdifferenz ändert sich. Viel diskutiert und noch nicht abschließend geklärt ist nun die Frage, ob sich Rückschlüsse von der Voltapentialdifferenz direkt auf das Elektrodenpotential der Probe treffen lassen. In der Literatur sind vermehrt Messungen beschrieben, bei welchen eine starke Korrelation zwischen dem wirkenden Elektrodenpotential und der gemessenen Voltapentialdifferenz und den Elektrodenpotentialen beobachtet wurde [248; 254]. Die Werte zeigen jedoch immer kleinere Abweichungen zueinander, weshalb aktuell davon ausgegangen wird, dass die beiden Potentiale stark voneinander abhängen, aber nicht gleichzusetzen sind. Eine der ersten großen Annahmen für die Detektion von Wasserstoff mittels SKPFM besteht deshalb darin, dass sich von der gemessenen Voltapentialdifferenz direkt auf das Elektrodenpotential schließen ließe.

Die nächste Ebene der getroffenen Annahmen liegt in der Art und Weise wie die Nernst-Gleichung verwendet wird. Für das Aufstellen der Nernst-Gleichung werden mehrere Annahmen getroffen, unter anderem die konstante Anzahl an Atomen und Elektronen in den Elektroden und Elektroneutralität bei RedOx-Gleichungen. Werden Probe und Messspitze bei der KPM und SKPFM nun zusammengeschaltet, so findet ein Ladungsaustausch statt wodurch sich die Zahl an Ladungsträgern während der Messung ändert. Weiterhin kann nicht garantiert werden, dass der Elektronenaustausch während den RedOx-Reaktionen völlig frei von Zwischenschritten mit kurzweiligen Ladungsschiebungen ablaufen.

Die bedeutendste Annahme für die Nernst-Gleichung für die M–H-Elektrode liegt in dem Gleichgewicht der drei Zustände des Wasserstoffs: H_{abs} , H_{ads} und H^+ . Die der Messmethode zugrunde liegende Formulierung der Nernst-Gleichung geht von diesem Gleichgewicht aus, sodass die Zwischenstufe des adsorbierten Wasserstoffs entfällt und sich das Elektrodenpotential aus dem Quotient der Aktivitäten von absorbiertem Wasserstoff H_{abs} und im Elektrolyt gelöstem Wasserstoff H^+ direkt ergibt. Dieses Gleichgewicht kann nicht generell als erfüllt gesehen werden, wenn auch andere Reaktionen

wie beispielsweise die Wasserbildungsreaktion oder die Heyrowski-Reaktion ablaufen können und das Gleichgewicht stören. Auch die Diffusion des Wasserstoffs innerhalb der Probe sorgt über Änderungen an H_{abs} für eine kontinuierliche Verschiebung des Gleichgewichtes.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Grundlage der Messmethode einen vereinfachten Zustand abbildet und viele Einflussfaktoren nicht berücksichtigt. Dies wurde im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche immer wieder deutlich und wird in der folgenden Diskussion zu den einzelnen Versuchsabläufen zwischendurch immer wieder aufgegriffen. Dennoch liefert diese Messmethode interessante und wichtige Einblicke in die lokalen, qualitativen Verteilungen von Wasserstoff und soll deshalb auch nicht in Abrede gestellt werden. Die Schwachstellen der Messmethode spiegeln sich am stärksten in der Validität einer Quantifizierung wieder, und werden deshalb am Ende dieser Sektion in Kapitel 6.2.7 abschließend diskutiert und eingeschätzt.

6.2.2 Relevanz der beiden Messmodi

Bevor die einzelnen Anwendungen der SKPFM zur Detektion des Wasserstoffs, namentlich die Ausgaskurven und die Potentialprofile, diskutiert werden, sollen hier zuerst die Unterschiede zwischen der AM und der FM aufgearbeitet werden. In den Kapiteln 2.4.2 und 4.6.1 wurden bereits die Theorie und die Instrumentenseite des Unterschieds beleuchtet. Eine wichtige Grundlage soll hier noch einmal in Erinnerung gerufen werden: Bei der AM wird eine Wechselwirkung auf Basis der elektrostatischen Kraft (langreichweitig) gemessen, während diese bei der FM auf Basis des Gradienten der elektrostatischen Kraft (kurzreichweitig) gemessen wird.

Nun betrachten wir die Relevanz der beiden Messmodi für unsere Versuche anhand unserer Ergebnisse. Dafür kann beispielsweise eines der Potentialprofile sowohl mittels der AM als auch der FM gemessen werden, wie in Abbildung 6.1 gegenüber gestellt.

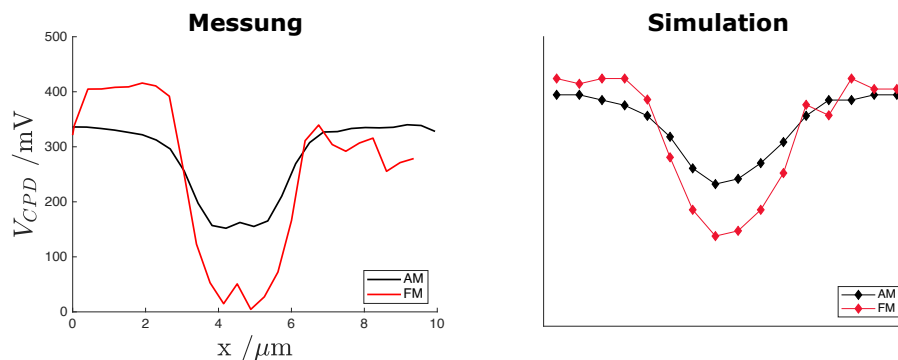


Abb. 6.1: Vergleich zwischen den Profilen eines Potentialprofils an einer Korngrenze zwischen der AM und der FM. Die Unterschiede zeigen in Versuch und Simulation die gleiche Tendenz: Die Breite der Mulde ändert sich nicht maßgeblich, die Mulde ist bei der FM aber signifikant tiefer.

Wie schon zuvor angesprochen, ändert sich die Breite der Mulde kaum, was darauf zurückzuführen ist, dass die Potentialmulde in einer größeren Größenordnung liegt als die AFM Messspitze. Die Tiefe der Mulde nimmt bei der FM hingegen zu, was so auch in den Simulationen bestätigt wurde. Dies ist auf den glättenden Faltungseffekt des Federbalkens der AFM Messspitze bei der AM zurückzuführen, und stimmt damit mit den theoretischen Beschreibungen aus der Literatur überein [149].

Das Rauschen des Messsignals ist bei der FM (Größenordnung ± 25 mV) jedoch in unseren Messungen höher als bei der AM (Größenordnung ± 8 mV), und die *scanrate* muss reduziert werden, um Artefakte zu minimieren. In der Durchführung der Versuche hat sich die FM oft als instabil herausgestellt, weshalb die Vorbereitungszeit, bis die richtigen Parameter eingestellt sind, bei der FM deutlich höher liegt. Geht es um die Feststellung des Zeitpunkts, an dem der Wasserstoff die Oberseite der Membran erreicht hat, um mit den ausgiebigeren Messroutinen zu beginnen, oder nur qualitative Untersuchungen durchgeführt werden sollen, so ist die AM der Messmodus der Wahl. Die zusätzlichen experimentellen Schwierigkeiten und höhere Fehleranfälligkeit bei der FM sollte man jedoch auf sich nehmen, wenn die Kontaktpotentialdifferenz das tatsächliche Profil möglichst exakt abbilden soll oder eine mögliche Quantifizierung des Wasserstoffgehalts das Ziel ist.

6.2.3 Ausgaskurven

Die Änderung der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz über die Zeit dient als weitere Validierung der Messmethode, dass auch tatsächlich Wasserstoff gemessen wird. Diese Validierung erfolgt grundsätzlich durch die logarithmische Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Zeit. Diese logarithmische Abhängigkeit beruht jedoch auf mehreren Annahmen, welche wie an den Ergebnissen in Kapitel 5.2.1 zu sehen ist nicht immer erfüllt zu sein scheinen.

Neben den im Kapitel zuvor angesprochenen Fehlerquellen bezüglich den tatsächlich gemessenen Potentialen und der Nernst-Gleichung, welche jeweils in einer Abweichung von der logarithmischen Abhängigkeit resultieren würden, gibt es weitere Einflussfaktoren aufgrund des Verhaltens des Wasserstoffs im Probenmaterial und Fehleinschätzungen bei den Annahmen für das Ausgasmodell.

Die logarithmische Abhängigkeit von der Zeit ergäbe sich daher, dass sich die Wasserstoffkonzentration linear mit der Zeit ändert. Über die Aktivitäten des gelösten Wasserstoffs H^+ und des absorbierten Wasserstoffs H_{abs} in der Nernst-Gleichung ergibt sich dann die logarithmische Abhängigkeit. Damit sich die Wasserstoffkonzentration linear mit der Zeit ändert, muss von einem konstanten Teilchenstrom J ausgegangen werden. Dieser konstante Teilchenstrom kann sich aber nur einstellen, wenn kontinuierlich beladen wird und alle Wasserstofffallen bereits gefüllt sind, analog zu einem Permeationsversuch. Wird ausgasender Wasserstoff ohne eine weitere *in situ* Beladung gemessen, so

bedarf es eines kontinuierlichen Nachschubs an Wasserstoff aus dem Probenmaterial, um einen konstanten Teilchenstrom zu erhalten. Dieser wäre aber auch nur dann konstant, wenn sich die Konzentration am Ursprungsort des Nachschubs (beispielsweise in einer Wasserstofffalle) nicht signifikant ändert, sonst sinkt der Teilchenstrom mit sinkender Konzentration. Eine graphische Interpretation des Ausgasmodells ist in Abbildung von 6.2 von Evers et al. [256] gegeben.

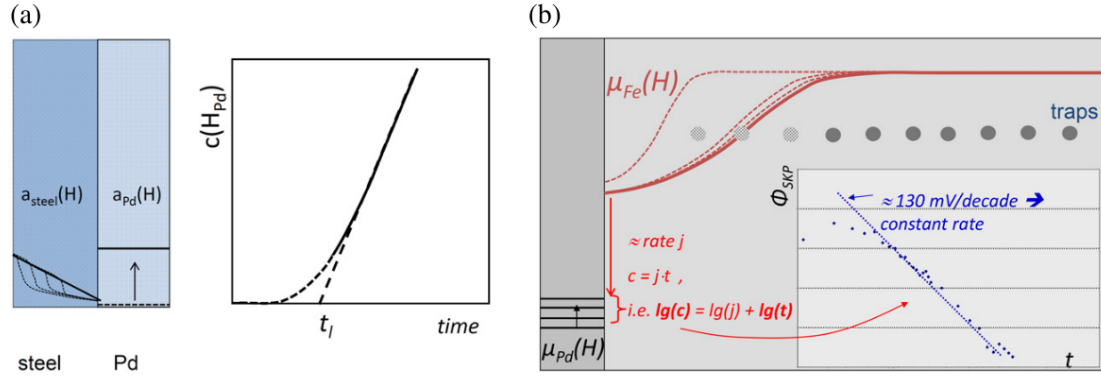


Abb. 6.2: Graphische Interpretation des Ausgasmodells anhand eines Permeationsversuchs an einer mit Palladium beschichteten Stahlmembran. Entnommen aus [256]. a) Verlauf der Aktivität von H_{abs} innerhalb der Stahlmembran und innerhalb des Palladiums, sowie der Anstieg der Wasserstoffkonzentration in der Palladiumbeschichtung mit der Zeit. b) Verlauf des chemischen Potentials von Wasserstoff in Eisen und Palladium, inklusive der Herleitung des konstanten Teilchenstroms und damit der logarithmischen Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Zeit.

In der schematischen Darstellung schon angedeutet, bildet sich zu Beginn ein Anlaufbogen in der Wasserstoffkonzentration aus, welcher sowohl in unseren eigenen Versuchen als auch bei Versuchen aus der Literatur zu finden ist [254; 256; 257]. Abbildung 6.3 zeigt zwei Verläufe, einmal bei der ersten Beladung (a) und einmal nach vorheriger Beladung (b). Bei der Erstbeladung ist der Anlaufbogen zu sehen, da unter anderem erst einmal die ganzen Wasserstofffallen im Probenmaterial gefüllt werden müssen. Wurde eine Probe schon einmal beladen und der Wasserstoffgehalt im Palladium und dem Wasserfilm durch Spülen mit Laborluft zurückgesetzt, so entfällt dieser Anlaufbogen.

Neben dem Anlaufbogen ist die Steigung der Kurve ein weiterer Diskussionspunkt. In makroskopischen Versuchen mittels KPM wurde bereits eine Abhängigkeit der Steigung vom Materialzustand des Palladiums festgestellt [254]. Für nanokristallines Palladium (in Falle der Beschichtungen) wurde aber recht konstant eine Steigung von -130 mV pro Dekade beobachtet [254; 256]. Ein Blick auf die dem Modell zugrunde liegende Formulierung der Nernst-Gleichung zeigt, dass die Steigung neben den Konstanten vor dem Logarithmus hauptsächlich vom Verhältnis der Aktivitäten abhängt:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_{\text{el}}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ads}}}} \right) = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_{\text{el}}^+}}{a_{\text{H}_{\text{abs}}}} \right) \quad (6.1)$$

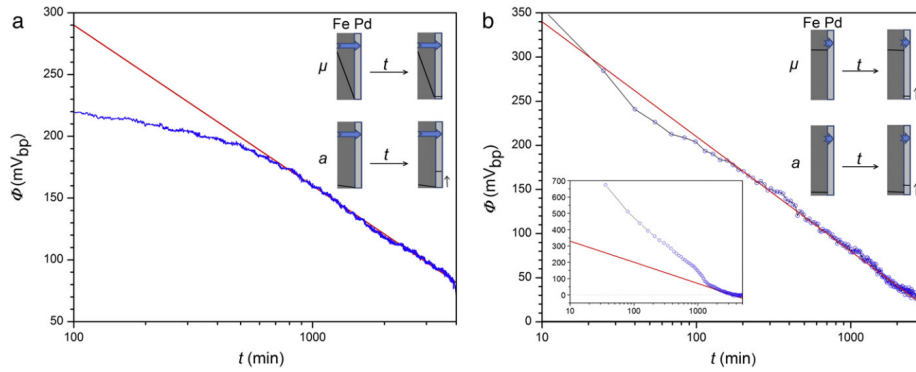


Abb. 6.3: Logarithmische Abhängigkeit für Erst- und Zweitbeladungen. Entnommen aus [254]. a) Die Kontaktpotentialdifferenz wurde während der ersten Beladung aufgezeichnet. Durch das Füllen der Wasserstofffallen ergibt sich ein Anlaufbogen, bevor sich ein konstanter Teilchenstrom einstellt. b) Die Kontaktpotentialdifferenz wurde erst nach einer vorherigen Beladung und anschließendem Zurücksetzen der Wasserstoffverteilung durch Spülen mit Luft aufgezeichnet. Die Fallen im Palladium müssen erst wieder aufgefüllt werden, zu sehen an dem kleinen Einsatz in dem Graphen, die Fallen im Substrat sind aber bereits gefüllt und der Anlaufbogen aus (a) entfällt.

Das Modell geht davon aus, dass die Aktivitäten des gelösten Wasserstoffs H^+ konstant bleiben, da sich die Konzentration in dem Wasserfilm nicht ändert und sich die Aktivität von H_{abs} linear mit der Zeit ändert. Laufen nun weitere Prozesse ab, die die Aktivität von H^+ ändern, verändert sich bei gleichbleibender Änderung von H_{abs} auch die Steigung insgesamt. Dieser Aspekt zeigt sich besonders stark bei Veränderungen an der Atmosphäre, wie in Kapitel 6.2.6 ausführlicher besprochen wird. Bei SKPFM-Versuchen kommen diese Aspekte aufgrund der höheren Sensitivität und geringeren Wechselwirkungsvolumina als bei KPM stärker zum Tragen. In unseren Versuchen war die Steigung daher meist in einer ähnlichen Größenordnung wie in der Literatur, jedoch nie konstant und hat je nach äußeren Einflüssen stark variiert.

Alles in allem kann man hier festhalten, dass der Verlauf der Kontaktpotentialdifferenz über die Zeit ein nützliches Werkzeug zur Validierung der Messmethode sein kann und insbesondere äußere Einflüsse hiermit qualitativ untersucht werden können. Gleichzeitig kommen jedoch viele Schwachstellen des Modells und der getroffenen Annahmen hier besonders stark zum Tragen.

6.2.4 Mulden der Kontaktpotentialdifferenz an Korngrenzen

In Bezug auf die Verteilung des Wasserstoffs an und um Korngrenzen stellt sich die Frage, ob die gemessenen Profile einer tatsächlichen Verteilung des Wasserstoffs entsprechen könnten. Hierbei hilft eine Betrachtung der zeitlichen Entwicklung. Nach einer Inkubationszeit ab Beginn der Beladung bildet sich zuerst ein sehr feines Profil in Form einer Linie

Die Form der Profile entspricht dem Modell, das wir für die stattfindenden Vorgänge als Hypothese aufgestellt haben. Geht man davon aus, dass der Wasserstoff an der Po-

sition der Korngrenze auf die Palladiumbeschichtung trifft und anschließend in dieser lateral diffundiert, ergibt sich ein Maximum der Konzentration und damit ein Minimum der Kontaktpotentialverteilung an der Korngrenze. Die Wasserstoffkonzentration nimmt dann exponentiell von der Korngrenze hinweg ab, durch die logarithmische Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Konzentration des Wasserstoffs ergibt sich jedoch ein sanfterer Verlauf. Abbildung 6.4 zeigt noch einmal den Konzentrationsverlauf und das daraus resultierende Potential als Ausgangssituation für die Simulationen, überlagert von drei Potentialprofilen aus unseren Messungen (verschiedene Proben und Versuchsdurchläufe). Die experimentellen Verläufe sind in der Abbildung auf Breite und Tiefe der Simulationsergebnisse, welche anhand von arbiträren Einheiten durchgeführt wurden, normalisiert worden. Die Form wurde dabei nicht verändert, sodass ein qualitativer Vergleich der Verläufe zwischen Simulation und Experimenten möglich ist. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Profile mit den Erwartungen aus unserem Modell sind klar zu erkennen, sodass wir die Potentialprofile auf die laterale Diffusion des Wasserstoffs zurück führen.

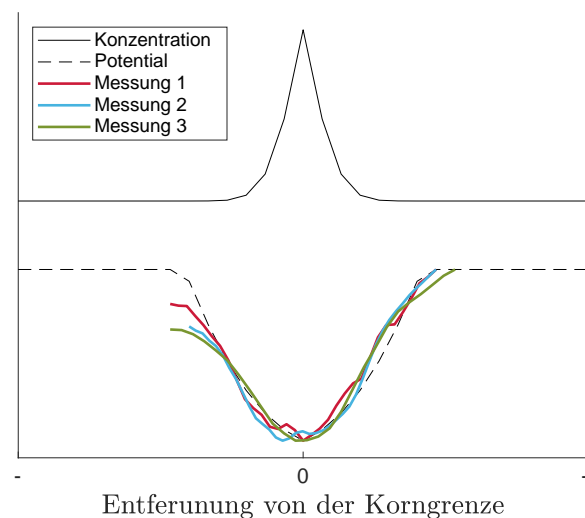


Abb. 6.4: Vergleich experimenteller Potentialprofile mit unserem Diffusionsmodell. Konzentrationsverlauf des Wasserstoffs in der Palladiumbeschichtung und daraus resultierendes Potential in schwarz. Gemessene Potentialprofile sind farblich eingefügt. Die Profile der Messungen wurden normalisiert, um die Form vergleichen zu können. Die Asymmetrie am Rand der Mulde ergibt sich aus orientierungsabhängigen Unterschieden der Wasserstoffverteilung innerhalb der Nickelkörner.

Die Faltung zwischen Messspitze und Potential, wie sie bei den Simulationen stark ausgeprägt ist, scheint bei den Versuchen nicht aufzutreten. In unseren Versuchen war in der Breite der Potentialmulden kein Unterschied zwischen der AM und der FM festzustellen und die Breite der Potentialmulden hat sich nicht mit der *lift height* geändert. Die Potentialmulden in den Versuchen sind deutlich breiter als der Messspitzenradius der AFM Messspitzen. In den Simulationen lag beides in einer ähnlichen Größenordnung, weshalb die Faltung hier stärker ausgeprägt war.

Damit können wir schlussfolgern, dass unsere Versuche untermauern, dass die Breite der Potentialmulden die tatsächliche Verteilung widerspiegelt und sie nicht durch Faltungseffekte überschätzt wird. Diese Methode eignet sich daher grundsätzlich, um die Verteilung des Wasserstoffs an Korngrenzen und deren zeitliche Entwicklung zu untersuchen. Nachfolgend werden nun weitere Rahmenbedingungen diskutiert, um eine Abschätzung über den Nutzen der Messmethode zur Detektion des Wasserstoffs zu treffen.

6.2.5 Reproduzierbarkeit

Eine große Frage ob des Umfangs der Probenpräparation und der Versuchsdurchführung sowie den zuvor diskutierten möglichen Fehlereinflüsse der Messmethode, ist die Reproduzierbarkeit der Methode. In erster Instanz ist dies die Reproduzierbarkeit der SKPFM-Messungen selbst. Von der Instrumentenseite her unterscheiden sich zwei Messungen nicht merklich, wenn die Parameter des AFM nicht verändert werden. Ändern sich zwischen zwei Messungen jedoch äußere Einflüsse, wie die die Atmosphäre oder Verunreinigungen auf der Probenoberfläche (beispielsweise durch eine *ex situ* Beladung), so wird mittels der SKPFM trotz gleicher Instrumentenparameter ein verändertes Messsignal aufgezeichnet. Bei der SKPFM ist es daher extrem wichtig, dafür zu sorgen, dass sich so wenige Einflussfaktoren wie möglich ändern. In Bezug auf die Atmosphäre erfolgt das in unserm Fall über die Atmosphärenkammer. Änderungen an der Probenoberfläche werden minimiert, indem wir statt einer *ex situ* Beladung auf den *in situ* Beladungssetup gewechselt sind, und sich die Proben durchgängig in der Probenkammer befinden und zwischen den Messungen nur die AFM Messspitze von der Probenoberfläche abgehoben wird.

Neben den SKPFM-Messungen stellt sich aber auch bei dem Versuchsaufbau selbst die Frage der Reproduzierbarkeit. Pro Probe kann nur eine begrenzte Anzahl an Probenpositionen gleichzeitig untersucht werden, sodass für Vergleiche mehrere Proben gemessen werden müssen. Durch die Beladung ergibt sich zudem ein strikter zeitlicher Rahmen, und nach Abschluss der Erstbeladung ist der unbeladene Probenzustand nicht durch einfaches Ausgasen des Wasserstoffs wieder zu erreichen, da die Wasserstofffallen weiterhin gefüllt sind. Ein Zurücksetzen der Beladung ist über eine Wärmebehandlung möglich, wie es beispielsweise für den Vergleich zwischen SKPFM und Nanoindentation genutzt wurde. Jedoch wird dabei auch immer das Substratmaterial beeinflusst, sodass sich der alte Zustand nicht zu 100% wiederherstellen lässt.

Ein Vergleich kristallographisch identischer Korngrenzen zum Zwecke der Reproduzierbarkeit ist daher schwierig umzusetzen. Grundsätzlich können kristallographisch ähnliche Korngrenzen auf verschiedenen Proben gemessen und verglichen werden. Dann ist es jedoch unklar, ob die getroffene Wahl an Parametern zur Festlegung der Ähnlichkeit ausreichen. Neben den kristallographischen Parametern wie der Misorientierungswin-

kel und die Rotationsachse spielen auch geometrische Parameter wie die Krümmung der Korngrenze und der Verlauf der Korngrenze in die Tiefe eine Rolle. Die geometrischen Parameter sind für kleinere Segmente (über FIB-Schnitte), zweidimensional (Querschnitte der Membran) oder auch dreidimensional (Rekonstruktion mehrerer Serienschritte) zugänglich, greifen dabei jedoch in die zu untersuchende Probenposition ein und machen eine Beladung sowie die SKPFM-Messungen unmöglich. Diese Parameter können deshalb erst nach Ende des Messdurchlaufs aufgezeichnet werden, und eignen sich daher nicht als Basis einer Vorauswahl an zu untersuchenden Korngrenzen. Mit dem in dieser Arbeit gewählten *in situ* Versuchsaufbau können viele Fehlereinflüsse stark reduziert werden, durch die Mehr-Proben-Problematik kann die Reproduzierbarkeit aber nicht schlussendlich überprüft werden, da keine Messungen unter identischen Probenpositionen und Randbedingungen möglich sind.

Nicht betroffen sind hiervon Vergleiche verschiedener Korngrenzen zueinander, da diese auch auf verschiedenen Proben liegen können. Zur Minimierung der Fehlereinflüsse wurden diese Vergleiche dennoch bevorzugt parallel in einem gemeinsamen Messdurchlauf auf einer einzelnen Probe untersucht, indem pro Beladungsschritt nacheinander mehrere Probenpositionen gemessen wurden. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass Unterschiede im Verhalten des Wasserstoffs an den Korngrenzen nicht auf Einflüsse durch die Beladung, Änderungen an der Probenoberfläche oder auch der Atmosphäre zurückzuführen sind. Gleiches gilt auch für die beiden Messdurchläufe zur Untersuchungen des Einflusses der Atmosphäre, bei welchen alle Zustände und Probenpositionen jeweils direkt nacheinander an der gleichen Probe durchgeführt wurden.

Eine ehrliche Einschätzung der Messmethode muss klar aufzeigen, dass es eine Vielzahl an Einflussfaktoren gibt, welche eine Reproduzierbarkeit erschwert. In dieser Arbeit wurden jedoch schon einige erste Schritte implementiert, um die Methode hin zu einer besseren Reproduzierbarkeit zu bringen. Insbesondere wenn die Vergleiche nur auf qualitativer und nicht auf quantitativer Basis erfolgen sollen, eignet sich die Methode auch in diesem Stadium schon zur Detektion von Wasserstoff auf einer lokalen Skala.

6.2.6 Einfluss der Atmosphäre

Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Atmosphäre auf die Detektion von Wasserstoff mittels SKPFM stellten einen der größten Teile der AFM Versuche dar. Das war zum einen dem experimentellen Aufwand der Implementierung der Atmosphärenkontrolle geschuldet, aber auch der Wichtigkeit der Versuche für die Detektion von Wasserstoff. Sowohl Sauerstoffgehalt als auch relative Feuchtigkeit haben einen starken Einfluss, der im Vergleich zu den Änderungen durch Wasserstoffverteilungen keinesfalls zu vernachlässigen ist.

Unterteilt werden muss dieser Einfluss in zwei Komponenten: Einfluss der Atmosphäre auf SKPFM-Messungen im Allgemeinen und Einfluss der Atmosphäre auf den detek-

tierten Wasserstoffgehalt. Ersterer zeigte sich an mehreren Stellen, aber insbesondere beim Vergleich von unbeladenen Referenzproben in verschiedenen Atmosphären. Das eindeutige Ergebnis war, dass auch die Referenzmessungen in der gleichen Atmosphäre durchgeführt werden sollten wie die Messungen an den beladenen Proben. Vor Versuchsbeginn sollte eine Atmosphäre festgelegt werden und diese sollte dann entsprechend für jede einzelne Messung (auch über die teilweise Tage dauernden Beladungsvorgänge hinweg) eingestellt werden. Diese Beobachtung deckt sich auch mit der Literatur, welche diese Abhängigkeit von der Atmosphäre ebenfalls attestiert [248]. Die geringeren Wechselwirkungsvolumina bei der SKPFM im Vergleich zur KPM verstärken diese Abhängigkeit zusätzlich, da auch kleinskaligere Unterschiede nicht mehr durch eine große Messspitze geglättet werden können und Änderungen an den Oxidationszuständen der Materialien durch die höhere Oberflächensensitivität stärker ins Gewicht fallen.

In Anwesenheit von Wasserstoff wird die Abhängigkeit von der Atmosphäre noch einmal dominanter, da diese nun auch Auswirkungen auf die ablaufenden Reaktionen hat. In der Literatur wird bei der Detektion von Wasserstoff mittels KPM dem Sauerstoff ein größer Einfluss als der relativen Feuchtigkeit zugeschrieben [347; 266]. Die Autoren vermerken allerdings in ihren Arbeiten, dass es im Falle der SKPFM nicht zwangsläufig identisch sein muss. Hierfür muss sich einmal angeschaut werden, in welcher Form sich die beiden Parameter äußern.

Der Einfluss des Sauerstoffs wird in der zuvor genannten Literatur der Teilhabe an chemischen Reaktionen mit dem Wasserstoff zugeschrieben. Gemeint ist damit explizit die Wasserbildungsreaktion, bei welcher adsorbierter Sauerstoff mit adsorbiertem Wasserstoff zuerst zu HO_{ads} und anschließend mit einem weiteren adsorbierten Wasserstoff zu H_2O reagiert. Dieser direkte Einfluss auf den adsorbierten Wasserstoff hat insbesondere zwei Auswirkungen:

1. Wie im Kapitel zur Nernst-Gleichung beschrieben, basieren die Annahmen der Messmethode auf einem Gleichgewicht aus absorbiertem, adsorbiertem und im Wasserfilm gelösten Wasserstoff. Wird aus nur einer der drei Zustände Wasserstoff aus dem Gleichgewicht entnommen, hier über die Wasserbildungsreaktion, so wird das Gleichgewicht gestört und eine der wichtigsten Grundlagen der Messmethode wird invalidiert.
2. Durch das Entfernen des adsorbierten Wasserstoffs aus dem Gleichgewicht der drei Zustände reduziert sich auch die Menge an gelöstem Wasserstoff H^+ . Da jedoch nur bei dieser Reaktion ein Transfer von Ladungsträgern stattfindet, kann auch nur diese Reaktion mittels KPM detektiert werden, da die Messmethode auf der Nullierung der Ladungsträgerverteilung basiert.

Durch den aus der Atmosphäre an der Probenoberfläche adsorbierenden Sauerstoff wird die detektierte Menge an Wasserstoff reduziert. Zu sehen ist das in unseren eigenen

Versuchen sowohl an der Steigung der Ausgaskurven, dem Unterschied zwischen wasserstoffreichen und wasserstoffarmen Regionen und der Möglichkeit, die gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen mittels Ventilation zurück zu setzen.

Die relative Luftfeuchtigkeit hingegen hat nach unserer Hypothese keinen direkten Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen sondern auf die Homogenität und Dicke des Wasserfilms. In Rastertunnelmikroskopieversuchen an Gold hat Freund et al. [353] nachgewiesen, dass sich unterhalb einer relativen Feuchtigkeit von rund 55 % kein homogener Wasserfilm auf der Probenoberfläche bildet, sondern einzelne Wassertropfchen mit einem Durchmesser im Nanometerbereich. Oberhalb dieses Grenzwertes kombinieren sich diese Wassertropfen dann zu einem homogenen Wasserfilm. Die Menge an verfügbarem Wasserfilm entscheidet letztendlich über die Menge an gelöstem H^+ , und damit auch der Menge an detektierbarem Wasserstoff. Auch hier wieder mit der Begründung, dass nur der gelöste Wasserstoff die Ladungsträgerverteilung beeinflusst. Je dicker der Wasserfilm, desto später wird die Sättigung erreicht. Zudem kann an unbenetzten Stellen der Oberfläche kein Wasserstoff gelöst werden.

Damit ist bei der SKPFM mit einer kleinen Messspitze, welche einen deutlich geringeren Glättungseffekt auf der Skala der Wassertropfen hat, der Einfluss der relativen Feuchtigkeit deutlich dominanter als bei der KPM. Der Einfluss des Sauerstoffs hingegen sollte prinzipiell nicht von der Größenskala abhängen. Den Wechsel in der Dominanz der beiden Einflüsse erklären wir in dieser Arbeit durch eben diese größere Bedeutung der relativen Luftfeuchtigkeit auf der kleinen Skala.

Der Umschwung von Wassertropfen zu einem homogenen Wasserfilm bei rund 55 % könnte auch die Erklärung sein, warum der Einfluss der relativen Feuchtigkeit gerade bei den Messungen mit einer relativen Feuchtigkeit von 60 % die größte Änderung in ΔV_{CPD} zwischen Korngrenze und Korninnerem beobachtet wurde. Die Menge an adsorbiertem Wasser, und damit die Homogenität und Dicke des Wasserfilms, scheinen mit der relativen Feuchtigkeit zuzunehmen, sodass mehr Wasserstoff detektiert wird je höher diese ist. Auch hier würden unsere Messungen diese Annahme bestätigen, da der Unterschied zwischen wasserstoffarmen und wasserstoffreichen Regionen bei den Messungen mit 80 % relativer Feuchtigkeit am größten waren.

Anzumerken ist jedoch auch, dass die vorliegenden Hypothesen sowohl für den Sauerstoffgehalt als auch für die relative Feuchtigkeit nur die Probenoberfläche und maximal noch die darunter liegenden, oberflächennahen Volumina betrifft. Die Wasserstoffverteilung in dem Substrat selbst hat keinen direkten Kontakt zur Atmosphäre, und die Änderungen unmittelbar an der Oberfläche sollten keine Auswirkungen auf diese haben. In unseren Versuchen würde dies dadurch bestätigt, dass sich die Messsignale innerhalb weniger Minuten an eine geänderte Atmosphäre anpassen und nach dem Zurücksetzen innerhalb kurzer Zeit wieder die zuvor gemessenen Messsignale auftreten.

Zusammenfassend zu diesem Kapitel können wir festhalten, dass ein signifikanter Einfluss der Atmosphäre festgestellt wurde und, entgegen den KPM Messungen in der

Literatur [347; 266], die relative Feuchtigkeit bei den SKPFM dominanter ist als der Sauerstoffgehalt. Unsere Versuche bekräftigen nach aktuellem Stand die getroffenen Hypothesen bezüglich ablaufender Reaktionen, eine Bestätigung dieser bedarf jedoch einer systematischen Untersuchung unter Zuhilfenahme weiterer Messmethoden wie beispielsweise Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Materialzustände an der Oberfläche) oder Impedanzspektroskopie (Feststellung ablaufender Reaktionen). Da das Thema Atmosphäre jedoch in der Literatur oft vernachlässigt wird, soll diese Arbeit ihren Teil dazu beitragen, dass diese Thematik in Zukunft eine stärkere Priorisierung erfährt.

6.2.7 Möglichkeit einer Quantifizierung

In dieser Arbeit zeigen alle Ergebnisse eine qualitative Detektion des Wasserstoffs, eine Quantifizierung wurde an keiner Stelle vorgenommen. Um dies zu begründen, wird an dieser Stelle erst kurz erläutert, wie eine Quantifizierung überhaupt erfolgen müsste. Anschließend wird basierend darauf begründet, warum in dieser Arbeit darauf bewusst verzichtet wurde und sogar eine Empfehlung gegen eine Quantifizierung bei dem aktuellen Entwicklungsstand der Messmethode ausgesprochen wird.

Um den Wasserstoffgehalt zu quantifizieren, bedarf es einem klaren Zusammenhang zwischen der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz und der Wasserstoffkonzentration. Über die Nernst-Gleichung ergibt sich dieser Zusammenhang jedoch nicht, da das Elektrodenpotential zum einen von Aktivitäten und nicht von Konzentrationen abhängt, und zum anderen die Konzentration innerhalb des Substratmaterials, H_{abs} , überhaupt erst durch eine Gleichgewichtsannahme zwischen H_{abs} , H_{ads} und H^+ in der Formel auftaucht. Selbst wenn diese Annahme zuträfe und mittels SKPFM auch tatsächlich nur das Elektrodenpotential gemessen würde, so hätte man nur Kenntnis des Quotienten aus den Aktivitäten von gelöstem und absorbiertem Wasserstoff, aber keinen direkten Zugang zur Konzentration des absorbierten Wasserstoffs.

Eine alternative Vorgehensweise zur Berechnung der Wasserstoffkonzentration aus einem Messsignal wäre eine Referenz-basierte Quantifizierung. Hierbei wird nicht versucht, die Wasserstoffkonzentration aus dem Messsignal zu berechnen, sondern es erfolgt ein Vergleich zu einer Referenzmessung mit bekanntem Wasserstoffgehalt. Die Schwierigkeit liegt hier bei der Durchführung einer geeigneten Referenzmessung. Diese muss zum einen den Wasserstoffgehalt, der sich im Messsignal des SKPFM äußert, möglichst genau kennen, und andererseits so aufgesetzt sein, dass sich die Versuchsbedingungen bei den nachfolgenden Messungen nachbilden lassen.

Die große Hürde bei der Referenzmessung ist die Kombination der SKPFM-Messung mit einer Messmethode zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffgehaltes. Viele der in Kapitel 3.1 genannten Methoden sind entweder zerstörend, oder lassen sich nur schwer bis gar nicht mit einem AFM kombinieren. Auch lange Zeiträume zwischen den beiden Messungen sind aufgrund voranschreitender Diffusion und Ausgasen des Wasserstoffs

ungeeignet. Eine Methode, mit welcher sich der Wasserstoff recht gut quantifizieren lässt und welche mit dem KPM oder SKPFM grundlegend vereinbar ist, ist die Permeation. Versuche, mittels Permeation den Wasserstoffgehalt im Rahmen von KPM und SKPFM gleichzeitig zu messen, findet man in der Literatur [254; 347; 266; 268]. In den meisten dieser Versuche wurde der Wasserstoffgehalt bei den einzelnen Messungen bestimmt, um ihn dann mit der Kontaktpotentialdifferenz abzugleichen. Dabei wurde jedoch immer ein integraler Wert für die Probe veranschlagt, entweder durch Verwendung einer großen KPM Messspitze oder über den Mittelwert eines großen Rasterbereichs. Der Wasserstoffgehalt wird anhand der zur Beladung angelegten Stromstärke ermittelt, und entspricht somit nicht direkt dem Wasserstoffgehalt an der Membranoberfläche (analog zu Permeationsversuchen). Die Detektionsseite der Membran kann nicht zur elektrochemischen Bestimmung des Wasserstoffgehaltes genutzt werden, da diese für die Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz benötigt wird. Der Wasserstoffgehalt aus dieser Vorgehensweise ist deshalb immer: 1) überschätzt 2) integral über die gesamte Probe. Die Korrelation von diesem Wasserstoffgehalt auf der Beladungsseite zu dem lokal verteilten Wasserstoffgehalt, beispielsweise an Korngrenzen, ist damit nicht gegeben.

Die Implementierung eines Referenz-Standard soll diese Problematik umgehen, indem eine feste Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und Kontaktpotentialdifferenz aufgestellt wird, auf Basis welcher dann auch lokale Wasserstoffverteilungen quantifiziert werden könnten. Die Vorgehensweise läuft ähnlich zu der Vorgehensweise bei einer direkten Korrelation mit der Stromdichte auf Beladungsseite, jedoch wird nun systematisch ein Bereich an verschiedenen Stromdichten abgefahren um eine Kalibrierkurve aufzuzeichnen. Anstrengungen, diese Kurven aufzuzeichnen, sind in der Literatur für KPM [254] und SKPFM [268] zu finden, allerdings gibt es bei dieser Vorgehensweise einige große Bedenken.

Die zwei wichtigen Fragen lauten:

1. **Wie gut sind die Kalibrierdaten aus der Referenz?**

Nachfolgende Messungen können immer nur so gut sein wie die Kalibrierdaten. Je besser diese aufgezeichnet wurden, desto besser die Bestimmung der lokalen Wasserstoffverteilung. Allerdings kann auch mit dem Permeationsansatz nicht die Wasserstoffkonzentration auf der Detektionsseite gemessen werden, sondern nur auf der Eintrittsseite (und wäre somit keine wirkliche Permeationsmessung mehr). D.h. alle Annahmen der Permeation, dass beispielsweise ein großer Teil des erzeugten Wasserstoffs wieder rekombiniert statt zu absorbieren oder sich ein Konzentrationsgradient über die Membran einstellt, werden nicht berücksichtigt. Ein zusätzlicher Versuch, bei dem die selbe Membran in einem beidseitig elektrochemischen Permeationsversuch genau gemessen wird, könnte diese Korrelation genauer machen. Dann muss man bei der Messung der Kontaktpotentialdifferenz

jedoch annehmen und (darauf vertrauen), dass sich auch bei weiteren Versuchen mit gleichen Beladungsparametern immer die gleiche Wasserstoffkonzentration auf der Detektionsseite ergibt.

2. Wie gut können die Versuchsbedingungen eingehalten werden?

Wie in dieser Arbeit mehrfach aufgezeigt wird, gibt es viele Einflussfaktoren. Neben der ausführlich besprochenen Atmosphäre ist das beispielsweise auch die Palladiumbeschichtung, wie in Kapitel 4.2 für zwei Beschichtungsanlagen demonstriert wird. Eine Kalibrierkurve liefert ausschließlich dann verlässliche Wasserstoffkonzentrationen, wenn die Versuchsbedingungen bei Referenz und nachfolgender Messung identisch sind.

Im Idealfall würde ein Versuchsaufbau konstruiert, in welchem von der Probenpräparation (beispielsweise über Ionenpolitur) über die Palladiumbeschichtung bis hin zum SKPFM-Versuch in kontrollierter Atmosphäre alles möglichst identisch zu einer Referenzmessung im gleichen Gerät eingestellt werden kann. Existierende Kalibrierdaten aus der Literatur [268] berücksichtigen diese Gleichheit nicht und verzichten neben der Atmosphärenkontrolle auch komplett auf die Palladiumbeschichtung. Diese Kalibrierdaten sind deshalb mit Vorsicht zu nutzen, da sie wenn überhaupt nur für exakt diese Randbedingungen gelten.

Zusätzlich zu beachten wären dann jedoch noch die Limits der Kalibrierkurve. In Abbildung 6.5 ist eine mögliche Kalibrierkurve für KPM gezeigt [254], welche das Limit auf beiden Seiten verdeutlicht. An beiden Enden der Kalibrierkurve läuft die Kontaktpotentialdifferenz in eine Sättigung. Die logarithmische Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Konzentration gibt vor, dass bei der kleinstmöglich zu detektierenden Änderung keine Wasserstoffkonzentration von 0 sondern beispielsweise $H/Pd = 10^{-7}$ vorliegt. Dies kommt unter anderem daher, dass bei einer Referenzmessung nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Wasserstoffkonzentration in der Membran exakt 0 ist. Die logarithmische Abhängigkeit bedeutet aber auch, dass Fehler in der Festlegung dieses Ausgangszustandes dazu führen kann, dass höhere Wasserstoffkonzentrationen um Größenordnungen über- oder unterschätzt werden könnten. Das obere Limit ergibt sich aus einem Plateau des Elektrodenpotentials, und damit der Kontaktpotentialdifferenz, im zweiphasigen Bereich zwischen im Palladium gelöstem Wasserstoff und der Bildung des Palladiumhydrids [127]. Je nach Zustand und Korngröße des Palladiums liegt diese Grenze bei rund $H/Pd = 0,015$.

Die Quantifizierung des Wasserstoffgehalts, insbesondere über den Referenz-Standard-Ansatz, ist nicht grundlegend ausgeschlossen. Jedoch gibt es viele Fallstricke, und ein unachtsamer Gebrauch von Kalibrierdaten suggeriert eine falsche Genauigkeit der Bestimmung der Wasserstoffkonzentration mittels KPM oder SKPFM. Zu dem aktuellen Entwicklungsschritt der Methode kann eine Quantifizierung nicht empfohlen werden. Sollte es auf Instrumentenseite jedoch möglich sein, diese gleichen Randbedingungen

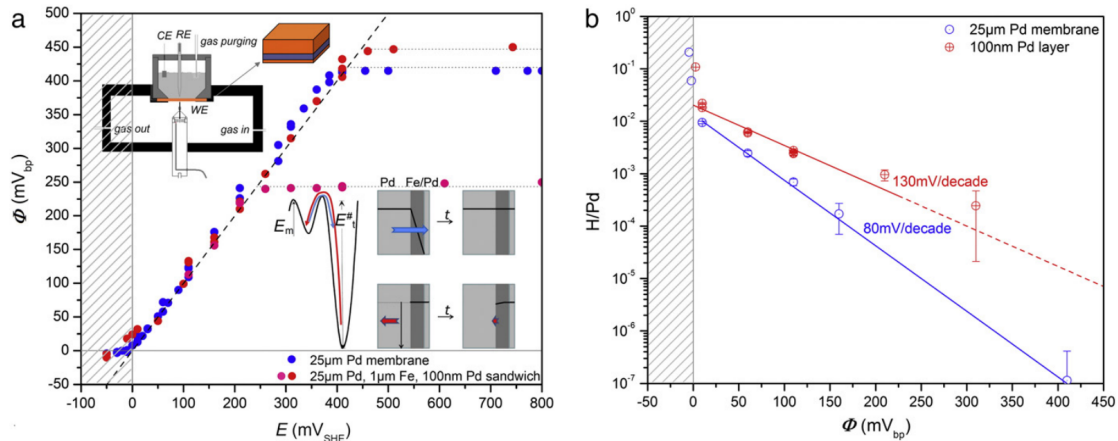


Abb. 6.5: Experiment zur Aufzeichnung einer Kalibrierkurve zur Quantifizierung des Wasserstoffgehalts, entnommen aus [254]. a) Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in den Graphen eingefügt. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz (y-Achse) vom angelegten Elektrodenpotential auf der Beladungsseite der Membran (x-Achse). Gezeigt sind die Daten einmal für eine reine Palladiummembran und für ein Verbund aus Palladium und Eisen. b) Kalibrierkurven für den Wasserstoffgehalt. Der Wasserstoffgehalt innerhalb des Palladiums ist aufgetragen gegen die Kontaktpotentialdifferenz. Für verschiedene Materialzustände des Palladium ergeben sich unterschiedliche Steigungen.

sicherzustellen und auf experimenteller Seite sicher gestellt werden kann, dass die Referenzmessung einen möglichst genauen Wasserstoffgehalt korrelieren kann, dann wäre eine Quantifizierung in Zukunft umsetzbar. Die Quantifizierung würde die Methode in Zukunft in ihrer Anwendung deutlich interessanter machen, aber auch ohne eine Quantifizierung können über die qualitative Messung von lokalen Wasserstoffverteilungen wertvolle Informationen gewonnen werden.

6.3 Nanoindentation

Zusätzlich zu den SKPFM-Versuchen wurden in dieser Arbeit auch Nanoindentationsmessungen durchgeführt. Die verwendete Methodik der Dehnratenwechselversuche ist in der Literatur bereits hinreichend diskutiert, während es im Vergleich dazu bei der SKPFM einer tiefer gehenden Diskussion der Messmethode selbst bedarf. Das nun folgende Kapitel zur Nanoindentierung wird deshalb kurz gehalten und es wird sich auf den Einfluss des Wasserstoffs auf die Dehnratenabhängigkeit konzentriert.

6.3.1 Dehnratenwechselversuche

Die zwei meist genutzten Messmethoden zur Bestimmung des Wasserstoffeinflusses sind die Untersuchung von *pop-ins* und der Dehnratenabhängigkeit, in dieser Arbeit in Form von SRJTs. Die Indentierungen können aber entsprechend aufgesetzt werden, dass beide Aspekte gleichzeitig untersucht werden können. Beide Messgrößen unterliegen pro Indent einer starken Streuung, wobei sie bei den *pop-ins* aufgrund ihrer stochastischen

Natur dominanter sind und bei der Dehnratenabhängigkeit eher auf instrumentelle Ungenauigkeiten zurückzuführen sind. Wie an unseren Ergebnissen zu sehen ist, werden für Aussagen zu den *pop-ins* alle Messpunkte gemeinsam aufgetragen um die kumulativen Verteilungen zu erhalten. Eine Aussage über den Einfluss erfolgt dann anhand dieser Verteilungen, aber nicht anhand einzelner Indentierungen.

Bei der Dehnratenabhängigkeit hingegen erhält man aus den Dehnratenwechselversuchen mindestens eine Dehnratenabhängigkeit pro Indentierung, je nach aufgesetzter Lastfunktion sogar mehrere. Über die Bestimmung des Mittelwertes dieser Dehnratenabhängigkeiten kann man wiederum die Streuung weiter reduzieren. Der große Vorteil der Dehnratenwechselversuche liegt daher in der räumlichen Auflösung der Messwerte. Bei Indentierungen, die rein auf *pop-ins* abzielen, können aufgrund der dafür benötigten, niedrigeren Lasten die Indents näher zueinander platziert werden und somit die räumliche Auflösung erhöht werden. Ob die Anzahl an Indents dann ausreicht, um über Auftragung einzelner Teilmengen an *pop-ins* eine räumliche Auflösung beispielsweise über den Abstand zu einer Korngrenze, zu erhalten ist jedoch weiter ungewiss. Die höhere Sensitivität der Dehnratenabhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration, zu sehen an unseren Versuchen und auch in vergleichender Literatur [4; 5; 312], spricht weiterhin für die bessere räumlichere Auflösung der SRJTs.

Für die Validität der SRJTs selbst soll an dieser Stelle an die ausführlichen Erläuterungen in Kapitel 4.7 verwiesen werden. Die Bestimmung der Dehnratenabhängigkeiten, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, bieten sicher noch ein Optimierungspotential. Im Rahmen des hier beabsichtigten, ersten Vergleichs der beiden Messmethoden (Nanoindentierung und SKPFM), wurde der Zweck jedoch auch mit diesen Ungenauigkeiten erreicht. Wenn die Methode für zukünftige Arbeiten jedoch ausgeweitet wird, soll an dieser Stelle eine klare Empfehlung ausgesprochen werden, die Messmethode im Vorfeld erst hinsichtlich der Kalibrierung systematisch zu optimieren.

Eine Möglichkeit läge in der Verwendung anderer elektrochemischer Zellen welche möglichst nah am Materialverhalten der Probe liegen, allerdings muss dann auch auf die (insbesondere chemischen) vorteilhaften Materialeigenschaften der Polymerzellen verzichtet werden. Die Maschinensteifigkeit müsste ebenfalls anhand von Indentierungen in der Membran für jede einzelne Probe durchgeführt werden, um auch Änderungen in der Membrandicke oder Mikrostruktur (beispielsweise der grobkörnigem und nanokristallinem Gefüge) zu berücksichtigen. Anhand der etablierten Vorgehensweise ist dies jedoch nicht möglich, wie in Kapitel 4.7.4 demonstriert wurde.

6.3.2 Einfluss von Wasserstoff auf die Dehnratenabhängigkeit

Wie in Vorversuchen [349] und der Literatur [4; 5] steigt auch in unseren Versuchen die Dehnratenabhängigkeit mit steigendem Wasserstoffgehalt. Dieser Effekt wird auf die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Versetzungen zurück geführt [319]. Ent-

scheidend ist das Verhältnis der Geschwindigkeit der Versetzungsbewegung und der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Bei niedrigen Dehnraten verbleibt der Wasserstoff größtenteils an den Versetzungen, wodurch der HELP-Mechanismus wirkt. Bei hohen Dehnraten hingegen kann der Wasserstoff den Versetzungen nicht hinterherdiffundieren, wirkt aber über langreichweitige Wechselwirkungen mit den Versetzungen und erzeugt einen *drag*-Effekt auf diese [315]. Dieser gegenläufige Effekt resultiert letztlich in einer erhöhten Dehnratenabhängigkeit unter Einfluss von Wasserstoff.

Die Interpretation unserer Ergebnisse beruht auf der Annahme, dass analog zu den SKPFM-Versuchen die höchste Wasserstoffkonzentration auf und neben der Korngrenze erwartet wird. Unsere Nanoindentermessungen bestätigen diese Verteilung, da die Dehnratenabhängigkeit bei den beladenen Proben an der Korngrenze am höchsten ist. Der Anstieg der Dehnratenabhängigkeit erfolgt dabei auch nicht sprunghaft, was wiederum auf die Verteilung des Wasserstoffs in der Region um die Korngrenze hindeutet. Der Einfluss des Wasserstoffs nimmt mit dem Abstand zur Korngrenze grundlegend ab. Allerdings ist die Streuung der unvermittelten Dehnratenabhängigkeiten sehr groß, da die Werte jeweils aus nur einer einzigen Indentierung stammen.

Abhilfe könnte geschaffen werden, indem die Messraster so aufgesetzt werden, dass sich die Dichte der Indentierungen bei gegebenen Abständen zur Korngrenze erhöht, sodass über mehrere Indentierungen mit gleichem Abstand gemittelt werden könnte. Allerdings erhöht sich dadurch ein auch bei unseren Versuchen schon auftretendes Problem: Die Dehnratenwechselversuche sind sehr zeitintensiv pro Indentierung. Ein Messraster aus 6x4 Indentierungen dauert rund 6 Stunden, wobei ein großer Anteil dieser Zeit auf das Ausdriften der Indenterspitze entfällt. Aber auch die Phasen geringer Dehnraten erhöhen den Zeitbedarf pro Indentierung deutlich.

Der Wasserstoff wird in dieser Zeit jedoch weiterhin diffundieren und auch ausgasen, weshalb wir den deutlichen Einfluss nur nach der Implementierung der *in situ* Beladung feststellen konnten. Wird ein größeres Messraster gewählt, um mehrere Indentierungen mitteln zu können, wird auch die Diffusion des Wasserstoffs während dem Abarbeiten des Messrasters signifikanter. An dieser Stelle muss deshalb ein Kompromiss zwischen Zeitbedarf und Genauigkeit getroffen werden (analog zu Kompromissen bei den SKPFM-Messungen an beladenen Proben). Ein Kühlen der Probe, um die Diffusion zu verlangsamen, verändert auch gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften, die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und den Versetzungen sowie das Driftverhalten der Indenterspitze, und stellt somit auch einen Kompromiss dar.

Trotz dieser starken Streuung, der Kompromisse und den im vorherigen Kapitel diskutierten Fehlerquellen hat sich die Methode jedoch als geeignetes Werkzeug herausgestellt, um den Einfluss von lokalen Verteilungen des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften zu messen. Unsere Ergebnisse haben nicht nur die lokalen Verteilungen um die Korngrenzen gezeigt, sondern auch Unterschiede verschiedener Korngrenzen. Der Optimierungsbedarf der instrumentellen und experimentellen Randbedingungen sollen

hier jedoch nicht vernachlässigt werden. Die Messmethode kann von diesen Optimierungen jedoch nur profitieren, weshalb wir es anhand unserer Ergebnisse für erstrebenswert halten, die Methode in Zukunft weiter zu optimieren und sich die Methode als Werkzeug zur systematischen Untersuchung lokaler Wasserstoffverteilungen eignet.

6.4 Verteilung des Wasserstoffs

Nach den beiden Messmethoden soll nun der Gegenstand der Untersuchung, die lokale Verteilung des Wasserstoffs, diskutiert werden. Im Fokus stehen dabei klar die Korngrenzen, aber auch die Thematik der nanokristallinen Palladiumbeschichtung soll beleuchtet werden.

Ziel der Palladiumbeschichtung ist die Anreicherung von Wasserstoff in der Beschichtung anstelle des Substratmaterials. Evers & Rohwerder [254] beschreibt diese Anreicherung durch das niedrige chemische Potential des Wasserstoffs in dem Palladium. Diese Anreicherung sorgt auch dafür, dass Wasserstoff aus Wasserstofffallen ausgast und in das Palladium hinein diffundiert. Die Flussraten sind hierbei umso höher, je geringer die Bindungsenergie in den Wasserstofffallen ist, liegen jedoch weit unter den Flussraten des mobilen Wasserstoffs.

Die Anreicherung des Wasserstoffs in der Palladiumbeschichtung würde auch bedeuten, dass die laterale Diffusion des Wasserstoffs, wie sie insbesondere bei den SKPFM-Versuchen beobachtet wurde, hauptsächlich in der Palladiumbeschichtung stattfinden müsste. Unsere Ergebnisse deuten jedoch auf eine Mischung beider Prozesse hin, da sich der Wasserstoff, welcher an einer Korngrenze die Palladiumbeschichtung erreicht und von dort aus lateral diffundiert, bevorzugt entlang benachbarter Korngrenzen ausbreitet. Auch sind in den Potentialmulden asymmetrische Verteilungen um die Korngrenzen herum zu beobachten, was wir auf den Einfluss der kristallographischen Orientierung der benachbarten Kristallite zurückführen. Würde die Diffusion allein von der Palladiumbeschichtung abhängen, deren interne Größenskala mehrere Größenordnungen unterhalb der des grobkörnigen Nickelsubstrates liegt, so müsste sich der Wasserstoff nach Erreichen der Palladiumbeschichtung nahezu isotrop ausbreiten.

Die nanokristalline Mikrostruktur der Palladiumbeschichtung sollte, nachdem die Wasserstofffallen an den Korngrenzen gefüllt sind, durch Korngrenzendiffusion jedoch höher liegen als die Diffusion im Nickelsubstrat. Unsere aktuelle Hypothese geht daher von einer Mischung der Diffusion in dem Nickelsubstrat und dem Palladium aus. Auch denkbar wäre, dass die Diffusion im Nickelsubstrat nur in die benachbarten Korngrenzen hinein dominant ist, lateral zur Korngrenze jedoch die Diffusion im Palladium dominiert. Eine genauere Aussage hierzu könnte nur erfolgen, wenn die Wasserstoffverteilung in einem Querschnitt des Substrats und der Palladiumbeschichtung gemessen würde. Unsere Hypothese ist in Abbildung 6.6 schematisch dargestellt.

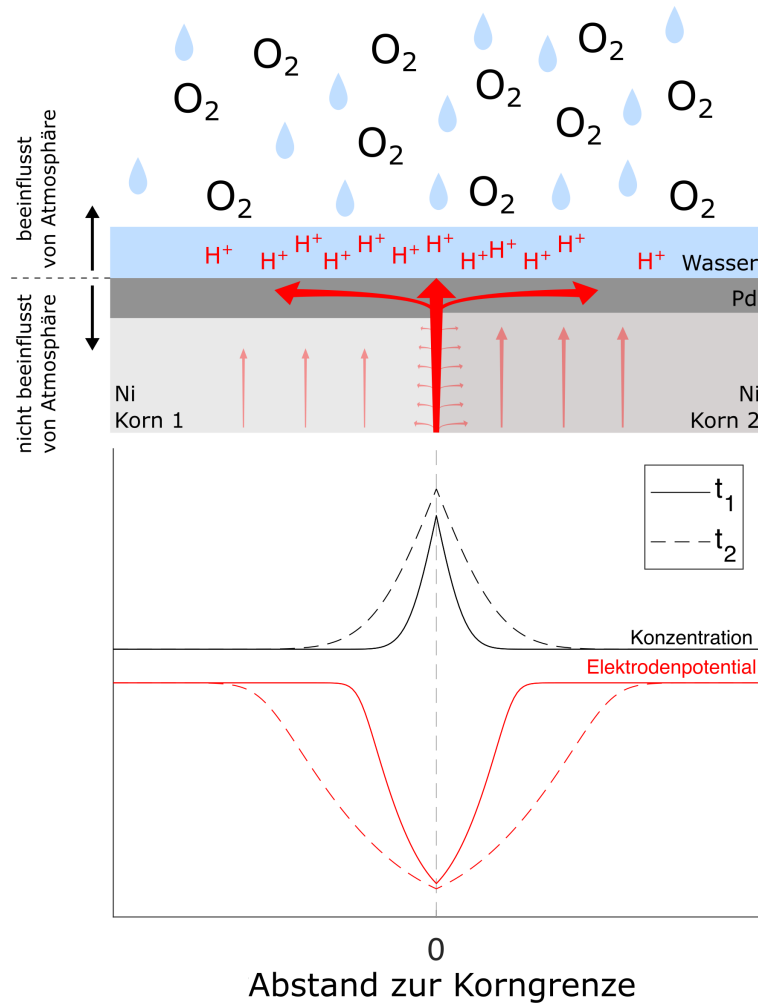


Abb. 6.6: Schematische Darstellung der Wasserstoffdiffusion in den Membranproben. Der Wasserstoff wird auf der Unterseite in das Material absorbiert. Die Diffusion durch die Membran erfolgt an den Korngrenzen schneller als im Korninneren und erreicht dort zuerst die Palladiumbeschichtung. Die Größe der Pfeile spiegelt die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten im Korninneren wieder. Die Diffusion lateral zur Korngrenze erfolgt sowohl in Nickel als auch Palladium, wobei sie im Palladium aufgrund des nanokristallinen Gefüges schneller ist. Hier in dieser zweidimensionalen Schematik nicht dargestellt ist die bevorzugte Diffusion entlang benachbarter Korngrenzen im Nickelsubstrat. Zusätzlich eingezeichnet ist der Wasserfilm, zusammen mit dem gelösten Wasserstoff H^+ und die Abhängigkeiten von der Atmosphäre. Der Graph unter der Schematik stellt die Konzentration und daraus ergebende Elektrodenpotential für je zwei unterschiedliche Zeiträume dar.

Die in Abbildung 6.6 beschriebene Hypothese der Wasserstoffverteilung passt auch zur in unseren Experimenten beobachteten zeitlichen Entwicklung der Kontaktpotentialdifferenzmulden an den Korngrenzen. Der Wasserstoff erreicht zuerst entlang der Korngrenze die Oberfläche, zu sehen an den dünnen Linien in den Kontaktpotentialdifferenzkarten. Von dort beginnt der Wasserstoff dann entlang benachbarter Korngrenzen und lateral zur Korngrenze zu diffundieren. Die Breite der Mulden ändert sich schneller als die Tiefe, was wie in Abbildung 6.6 graphisch dargestellt ist auf die logarithmische Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Konzentration zurück zu führen ist. Im Vergleich zu der in Kapitel 2.3.3 aufgearbeiteten Literatur ist auffällig, dass diese an Großwinkelkorngrenzen Stufen beobachtet haben [113; 110]. Unterschieden werden

muss hier zwischen unterschiedlichen Stadien der Wasserstoffverteilung. Zu Beginn wird der Wasserstoff die Probenoberfläche an den Korngrenzen zuerst erreichen und Mulden bilden. Bei langen Zeiträumen ist die Verteilung jedoch weniger abhängig von der schnelleren Korngrenzendiffusion, sondern von der orientierungsabhängigen Diffusion im Korninneren, weshalb sich die Stufen zwischen verschiedenen Kristallorientierungen ergeben. Die Ausbildung dieser Stufe ist jedoch auch in unseren Mulden schon anhand der Asymmetrie zu erkennen. Wir sehen unsere Ergebnisse daher nicht in Konflikt zu den Beobachtungen in der Literatur, sondern als Ergebnis der Betrachtung unter anderen Randbedingungen.

6.4.1 Vergleich zwischen Nanoindentation und SKPFM

Ein direkter Vergleich der beiden Messmethoden bietet sich anhand der Probe, welche zuerst im Nanoindenter und anschließend nach Ausgasen des Wasserstoffs aus den Wasserstofffallen mittels einer Wärmebehandlung mit SKPFM gemessen wurde. Die SKPFM-Messungen haben bestätigt, dass unter den Beladungsbedingungen der Nanoindentationsmessungen an den Korngrenzen, welche einen Verlauf der Dehnratenabhängigkeit zeigten, auch Wasserstoff die Probenoberfläche erreicht hat. Weiter gestützt wird dies durch die Übereinstimmung der Bläschenbildung an den Stellen, an denen nachfolgend in den SKPFM-Messungen der Wasserstoff detektiert wurde.

Vergleicht man jedoch die Einflusszone des Wasserstoffs um die Korngrenze herum, so ist klar zu erkennen, dass der Einfluss des Wasserstoffs bei den Nanoindentationsmessungen deutlich größer ist. Hier wurde ein Anstieg der Dehnratenabhängigkeit schon bei einem Abstand von 50 μm beobachtet. In den SKPFM-Messungen hingegen bildet sich nur eine schmale Mulde mit einer Breite von rund 2 μm aus. In Bezug auf diese Abweichung müssen zwei Aspekte diskutiert werden:

1. Vergleichbarkeit der Versuchsrandbedingungen

Bei den SKPFM wurde die Beladung der Nanoindentationsmessung nachgebildet. Jedoch dauern die Indentierungen mit rund 6 Stunden pro Messraster deutlich länger als die SKPFM-Messungen, welche nach Einstellen der Atmosphäre nur einige Minuten brauchen. Die SKPFM-Messungen beschreiben daher eher den Beginn der Nanoindentationsmessungen und nicht die Änderungen während der Nanoindentationsmessung.

Da bei den SKPFM-Messungen nicht gleichzeitig beladen und gemessen werden kann, wie es bei der Nanoindentierung der Fall war, sind die SKPFM-Messungen hier eher als Bestätigung zu verstehen, dass zum Zeitpunkt der Nanoindentationen tatsächlich Wasserstoff die Probenoberfläche erreicht hatte, und weniger als direkter Vergleich beider Messmethoden. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich der Wasserstoff im Laufe der weiteren *in situ* Beladung von der Korngrenze

ausgehend weiter ausgebreitet hat und somit zu der breiteren Einflusszone in den Nanoindentationsmessungen beiträgt.

2. Sensitivität der Methoden gegen Wasserstoff

Ein Unterschied zwischen SKPFM und Nanoindentierung ist, dass nur bei der SKPFM direkt auf der Korngrenze gemessen werden kann, wobei bei den Nanoindentierungen der Abstand zur Korngrenze mindestens so groß sein sollte, dass die Wechselwirkung des Verformungsvolumens mit der Korngrenze vernachlässigbar wird. Das erwartete Maximum der Wasserstoffverteilung direkt an der Korngrenze taucht damit nur in den SKPFM-Messungen in dieser Dominanz auf und kann mittels Nanoindentierung nicht abgebildet werden.

Zudem wurde ein Einfluss des Wasserstoffs auf die aus Dehnratenwechselversuchen bestimmte Dehnratenabhängigkeit auch bei geringen Wasserstoffgehalten beobachtet [4; 5], während geringe Wasserstoffgehalte mittels SKPFM im Rauschen des Messsignals schwer zu identifizieren sind, insbesondere wenn der Gradient der Konzentrationsänderung gering ist.

Diese Einschätzungen basieren jetzt nur auf dem Vergleich der beiden Messmethoden an einer einzelnen Probe. Ein direkter Vergleich kann erst erfolgen, wenn die beiden Methoden erst einzeln weiter optimiert und idealerweise in Bezug auf den Wasserstoffgehalt quantifiziert werden können und anschließend in systematisch aufgesetzten Versuchsreihen miteinander verglichen werden. Dennoch haben unsere Versuche einen ersten Einblick darin gegeben, wie die beiden Methoden verknüpft werden können. Auch bei qualitativer Detektion des Wasserstoffs kann SKPFM genutzt werden, um zu bestätigen, dass unter den Versuchsrandbedingungen Wasserstoff an den zu untersuchenden Korngrenzen die Probenoberfläche erreicht hat oder, im Fall der Zwillingskorngrenze, bestätigen, dass eben dies nicht der Fall ist. Die beiden Messmethoden ergänzen sich daher in ihrem Informationsgehalt und sollten in zukünftigen Arbeiten stärker verknüpft und kombiniert werden.

6.4.2 Einfluss der Korngrenzenkristallographie

Zuletzt soll nun die Beobachtung der Wasserstoffpermeation entlang von Korngrenzen diskutiert werden. Untersucht wurden in dieser Arbeit vornehmlich beliebige Großwinkelkorngrenzen (beliebig im Sinne von „keine CSL-Korngrenze“) und Zwillingskorngrenzen. Bei letzteren wurde auch unterschieden zwischen kohärenten (Korngrenzenebene in Habitusebene) und inkohärenten Zwillingen (Korngrenzenebene nicht in Habitusebene) sowie zwischen „kristallographisch-perfekten“ Zwillingen, welche möglichst nah an den kristallographischen Optima der Orientierungsbeziehung liegen (Misorientierungswinkel $\theta = 60^\circ$ und Misorientierungsvektor $\underline{\theta} = \langle 111 \rangle$) und Zwillingen, welche eine signifikante Abweichung von diesen Optima aufweisen.

Meist wurden Probenstellen für die SKPFM-Messungen ausgewählt, welche beide Korngrenzenarten enthalten, indem die Tripelpunkte eines auf eine Großwinkelkorngrenze auftreffenden Zwillings untersucht wurden. Neben dem Vorteil einen direkten Vergleich der Korngrenzenarten innerhalb einer einzelnen Messung durchführen zu können, können auch Tripelpunkte an sich untersucht werden, deren Rolle für die Diffusion in der Literatur noch immer nicht final geklärt ist [134; 135; 114]. In einigen unserer Messungen wurden um die Tripelpunkte herum radialsymmetrische Verteilungen des Wasserstoffs beobachtet, deren Durchmesser größer ist als die Breite der Potentialmulden der benachbarten Korngrenzen. Diese Beobachtung würde die beschleunigte Diffusion entlang von Tripelpunkten stützen, da der Wasserstoff die Probenoberfläche hier eher erreicht und früher beginnt, lateral zu diffundieren. Jedoch waren die Tripelpunkte in anderen Messungen nicht auffällig und die benachbarte Korngrenze war dominant. Unsere Versuche deuten damit darauf hin, dass eine pauschale Antwort nicht sinnvoll ist, sondern es bei Tripelpunkten, wie bei Korngrenzen, von den kristallographischen Randbedingungen des Einzelfalls abhängt. Zur Klärung dieser Frage bedarf es jedoch einer weit größeren Datenlage und der Kombinationen verschiedenster experimenteller Methoden und Simulationen. Die SKPFM bietet sich damit jedoch als eine dieser experimentellen Methoden an.

In all unseren Versuchsreihen waren die Großwinkelkorngrenzen immer auffälliger als die Zwillingskorngrenzen. In der Literatur gibt es widersprüchliche Aussagen dazu, nach welchen die Zwillingskorngrenzen entweder eine entscheidende Rolle spielen [114; 109] oder nicht [115]. Wichtig ist bei diesen Vergleichen, dass unterschiedliche Aspekte von einander getrennt werden müssen: Diffusion und Wasserstofffallen. Grundsätzlich sind alle 4 Kombinationen aus schneller und langsamer Diffusion gepaart mit viel und wenig Wasserstofffallen möglich. Bei den Wasserstofffallen kommt neben der Anzahl der möglichen Fallen auch die Bindungsenergie in den Fallen hinzu. Pauschalisierte Aussagen über die Rolle einer Korngrenze für den Wasserstoff sind entsprechend wenig sinnvoll. Auch muss berücksichtigt werden, was genau mittels SKPFM und Nanoindentation jeweils gemessen wird. Bei SKPFM wird das Gleichgewicht aus absorbiertem, adsorbiertem und gelöstem Wasserstoff betrachtet. Letzteres bestimmt das Messsignal, ist aber von den beiden erstgenannten abhängig. In erster Linie wird man dem diffundierten, mobilen Wasserstoff den größeren Einfluss zusprechen, jedoch könnte auch der oberflächennahe, in den Wasserstofffallen der Korngrenzen gebundene Wasserstoff zu dem Gleichgewicht beitragen. Eine Einschätzung hierzu ist anhand experimenteller Daten nicht klar zu treffen und müsste eher anhand von atomistischen Simulationen untersucht werden. Bei der Nanoindentation hingegen spielt der im indentierten Materialvolumen absorbierte Wasserstoff die entscheidende Rolle, also der lateral von der Korngrenze hinweg diffundierte Wasserstoff. Der an der Korngrenze gebundene Wasserstoff hingegen ist weniger relevant, insbesondere für die Indentierungen mit größerem Abstand zur Korngrenze. Bei beiden Messmethoden spielt also der mobile Wasserstoff die wich-

tigste Rolle, der an der Korngrenze gebundene Wasserstoff könnte jedoch zusätzlich bei SKPFM nicht zu vernachlässigen sein.

In einem qualitativen Vergleich kann jedoch zumindest der Unterschied zwischen verschiedenen Zwillingskorngrenzen untersucht werden. In unseren Ergebnissen hat sich gezeigt, dass bei Zwillingskorngrenzen nah an den Optima der Orientierungsbeziehungen kein Wasserstoff detektiert wurde. Wir postulieren daher, dass bei den nahezu kristallographisch-perfekten Zwillingen keine beschleunigte Diffusion des Wasserstoffs entlang der Korngrenze auftritt, und wie zuvor diskutiert, eventuell auch keine signifikante Segregation des Wasserstoffs stattfindet. Bei inkohärenten Teilsegmenten oder Zwillingskorngrenzen fernab der Optima der Orientierungsbeziehungen wurde Wasserstoff an der Oberfläche detektiert. Es bilden sich Profile über die Zwillingskorngrenzen hinweg aus. Entgegen der Literatur [113; 110] haben sich in unseren Messungen jedoch keine Mulden, sondern Stufen ergeben. Die Konzentration war dabei im Zwilling höher als im Mutterkorn. Die Stufen deuten darauf hin, dass diese Verteilung nicht von einer Diffusion entlang der Korngrenze stammt, sondern durch orientierungsabhängige Diffusion im Korninneren verursacht wird. Eine Erklärung für die erhöhte Wasserstoffaktivität an kristallographisch-imperfekten Zwillingen wäre eine Überlagerung der Zwillingskorngrenze mit Versetzungsnetzwerken [354; 355], wohingegen bei einem kristallographisch-perfekten Zwilling keine weiteren Gitterdefekte die Wasserstoffaktivität beeinflussen könnten und die defektfreie kristallographische Anordnung der Zwillingskorngrenze selbst den Wasserstofftransport nicht begünstigt.

Bei den Großwinkelkorngrenzen gibt es diese direkte Unterscheidung zweier Zustände nicht. Es wurden daher verschiedene, teils zufällig ausgewählte, Korngrenzen untersucht. Es sind klare Unterschiede zwischen verschiedenen Korngrenzen zu erkennen. So zeigen einige Korngrenzen selbst nach langen Beladungszeiten keinen detektierten Wasserstoff, wohingegen andere Korngrenzen früh eine Wasserstoffverteilung aufweisen, welche mit der Zeit weiter zunimmt. Auffällig waren in einigen Messungen die Korngrenzensegmente, bei denen ein Zwilling auf eine Korngrenze seines Mutterkornes trifft. Da es jedoch nicht in jeder Versuchsreihe der Fall war, vermuten wir dahinter keine Systematik. Die Kristallographie dieses Korngrenzensegmentes hängt von der Korngrenze des Mutterkornes ab, welche keinen besonderen Randbedingungen unterliegt, wie beispielsweise ein Zwilling, sodass die Kristallographie des Korngrenzensegmentes willkürlich davon abhängt.

Ein direkter Vergleich zwischen Korngrenzen ist schwierig, da sich im Laufe der Weiterentwicklung der Messmethodik viele Randbedingungen und Parameter geändert und angepasst haben. Ein direkter Vergleich kann nur funktionieren, wenn alle Bedingungen identisch sind. Im Idealfall wäre auch eine Quantifizierung des Wasserstoffgehaltes umgesetzt, bevor mit dem direkten Vergleich begonnen wird. Das Ergebnis dieser Arbeit liegt vielmehr auf der Demonstration der Eignung von SKPFM zur Detektion von Wasserstoff an Korngrenzen, wir empfehlen aber klar, in zukünftigen Arbeiten erst

die Messmethode weiterzuentwickeln und die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, bevor in darauf folgenden systematischen Messreihen Vergleiche verschiedener Korngrenzen zueinander durchgeführt werden.

Auch sind verschiedene, sich nicht ausschließende Vorgehensweisen denkbar. Sollte es nicht gelingen, die Reproduzierbarkeit der SKPFM-Messungen auf ein hinreichendes Maß zu bringen, so kann auch die qualitative Detektion als Vorbereitung für andere Messmethoden, beispielsweise die Nanoindentation, genutzt werden. Die SKPFM ermöglicht dann zumindest eine Vorauswahl der interessanten Korngrenzen sowie der notwendigen Beladungszeiten, bis der Wasserstoff die Probenoberfläche erreicht. Daraufhin können beispielsweise mittels Nanoindentation die vorausgewählten Korngrenzen untersucht und gegebenenfalls leichter quantifiziert werden. Die SKPFM stellt damit unserer Meinung nach ein wichtiges Werkzeug für die Untersuchung lokaler Wasserstoffverteilungen mit hohem Optimierungsbedarf, aber auch -potential, dar.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung lokaler Wasserstoffverteilungen im Rahmen der Wasserstoffversprödung. Dabei sollten zwei Messmethoden, die SKPFM und Nanoindentierung, hinsichtlich ihrer Eignung untersucht werden. Der Fokus fiel dabei auf die erstere, welche bisher weniger etabliert ist als die Nanoindentierung.

Um sich auf die Messmethoden zu konzentrieren, wurde als Modellmaterial grobkörniges Nickel untersucht, um die Einflüsse durch die Mikrostruktur möglichst gering zu halten und sich auf einzelne Merkmale, wie beispielsweise Korngrenzen, konzentrieren zu können. Es wurde eine Probengeometrie mit einer dünnen Membran gewählt, um die Permeation des Wasserstoffs durch die Membran und insbesondere entlang von Korngrenzen zu untersuchen und gleichzeitig eine vom Elektrolyt unbeeinflusste Probenoberfläche für die SKPFM-Messungen und Nanoindentierungen zu haben. Die Probenpräparation erfolgte je nach Anwendungsziel der jeweiligen Probe mechanisch, mittels Ionenpolitur oder mittels Elektropolitur. Anschließend wurde eine selbst programmierte Kornerkennung genutzt, um die Auswahl der Korngrenzen zu beschleunigen und zu präzisieren. Für die SKPFM-Messungen wurden die Proben zusätzlich im Vorfeld mittels PVD mit nanokristallinem Palladium beschichtet.

Die Beladung der Proben mit Wasserstoff erfolgt hauptsächlich auf elektrochemischem Wege. Dazu wurden *in situ* Zellen genutzt, um die Proben auch in den Messgeräten beladen zu können. Zusätzlich zur elektrochemischen Beladung wurde eine Beladungsweise mittels Wasserstoffplasma auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Der Fokus liegt am Ende jedoch weiterhin auf der, für unsere Zwecke geeigneteren, elektrochemischen Methode. Für die SKPFM-Messungen wurde zusätzlich eine Atmosphärenkammer geplant und konstruiert sowie eine entsprechende Steuerung gebaut und programmiert. Die Atmosphärenkammer kann dafür genutzt werden, während Versuchen im AFM die Atmosphäre mit einer Mischung aus trockenem und feuchtem Argon auszutauschen. Ziel war es, für die SKPFM den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre und die relative Feuchtigkeit gezielt steuern zu können. Die Atmosphärenkammer kann mit den elektrochemischen Zellen zu einem gesamtheitlichen *in situ* Versuchsaufbau kombiniert werden.

Bei den SKPFM-Messungen wurden verschiedene Versuchsarten umgesetzt, sowohl mit *ex situ* (Momentaufnahmen, Ausgaskurven) und *in situ* (Permeation, Ausgaskurven) Beladung. Zusätzlich wurde eine FEM-basierte Co-Simulation implementiert, um die beobachtete Wasserstoffverteilungen an Korngrenzen auf ihre Validität zu prüfen.

Es war ein klarer Einfluss der Beladung mit Wasserstoff auf die Kontaktpotentialdifferenz messbar, welche auch versuchsartenübergreifend schlüssig ist. Bei den Ausgaskurven wurde die in der Literatur postulierte logarithmische Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Zeit beobachtet. Die Ansammlung des detektierten Wasserstoffs entlang einiger Korngrenzen untermauert die bevorzugte Diffusion von Wasserstoff entlang dieser und es konnten Unterschiede im Verhalten des Wasserstoffs an verschiedenen Korngrenzen aufgezeigt werden. Die Nachteile der *ex situ* Beladung konnten durch die Umsetzung eines *in situ* Beladungs- und Messaufbaus größtenteils bereinigt werden und steigerten somit die Reproduzierbarkeit der Methode.

Der Einfluss der Atmosphäre auf die Kontaktpotentialdifferenz, insbesondere in Anwesenheit von Wasserstoff, konnte deutlich gemacht werden. Der Einfluss der relativen Feuchtigkeit, zurück zu führen auf die Bildung des Wasserfilms auf der Probenoberfläche, hat sich als dominanter heraus gestellt als der Einfluss des Sauerstoffs auf die ablaufenden Reaktionen. Für die Detektion von Wasserstoff empfehlen wir daher einen möglichst geringen Sauerstoffgehalt bei einer relativen Luftfeuchtigkeit im Bereich von $70 \pm 10 \%$, sowohl für die beladenen Proben als auch für Referenzmessungen im unbeladenen Zustand.

In Bezug auf die Reproduzierbarkeit gibt es weiterhin viele offene Fragen, da der Umfang der Probenvorbereitung und des Versuchsaufbaus die Vergleichbarkeit von verschiedenen Proben untereinander hemmt. Auch wurde eine mögliche Vorgehensweise einer Quantifizierung, aber auch deren Umsetzbarkeit und Sinnhaftigkeit zum aktuellen Fortschritt der Messmethode, eingeschätzt. Für eine Quantifizierung bedarf es weiterer, intensiver Optimierungen der Messmethode und der begleitenden Versuchsaufbauten, aber auch eine qualitative Detektion von Wasserstoff kann einen wertvollen Beitrag zur Untersuchung der lokalen Wasserstoffversprödung leisten.

Ergänzend wurde mittels Dehnratenwechselversuchen bei Nanoindentierungen der Einfluss des Wasserstoffs auf die Dehnratenabhängigkeit genutzt, um die lokale Verteilung an Korngrenzen zu untersuchen. Wichtiger Aspekt war dafür die Umsetzung einer vibrationsfreien *in situ* Beladungsmethode. Eine erhöhte Dehnratenabhängigkeit konnte an einer Großwinkelkorngrenze nachgewiesen werden, an welcher unter gleichen Beladungsbedingungen auch in SKPFM-Messungen Wasserstoff detektiert wurde. Der umgekehrte Sachverhalt, dass weder Wasserstoff mittels SKPFM detektiert noch eine Erhöhung der Dehnratenabhängigkeit gemessen wurde, konnte vergleichend dazu an einer Zwillingskorngrenze gezeigt werden.

Beide Messmethoden bedürfen in zukünftigen Arbeiten einer intensiven Optimierung, da insbesondere durch die schnelle Diffusion des Wasserstoffs und die daraus resultierenden zeitlichen Randbedingungen Kompromisse notwendig machen. Danach bieten sie jedoch beide ein hohes Potential als Werkzeuge zur Untersuchung lokaler Wasserstoffverteilungen und damit auch lokaler Wasserstoffversprödung, insbesondere in der Kombination miteinander.

Literaturverzeichnis

- [1] W. H. Johnson; *On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids*; Proceedings of the Royal Society of London; 23(156-163):168–179 (**1875**)
- [2] R. Kirchheim, A. Pundt; *Hydrogen in Metals*; in *Physical Metallurgy: Fifth Edition*; chapter 25, pp. 2597–2705; Elsevier B.V.; fifth edit edition (**2014**); ISBN 9780444537713; doi:10.1016/B978-0-444-53770-6.00025-3
- [3] M. Koyama, M. Rohwerder, C. C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe, K. Tsuzaki; *Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterisation*; Materials Science and Technology; 33(13):1481–1496 (**2017**); doi:10.1080/02670836.2017.1299276
- [4] A. S. Ebner, S. Brinckmann, E. Plesiutchnig, H. Clemens, R. Pippan, V. Maier-Kiener; *A Modified Electrochemical Nanoindentation Setup for Probing Hydrogen-Material Interaction Demonstrated on a Nickel-Based Alloy*; Jom; 72(5):2020–2029 (**2020**); doi:10.1007/s11837-020-04104-9
- [5] A. S. Ebner, E. Plesiutchnig, H. Clemens, R. Pippan, V. Maier-Kiener; *Rate-depending plastic deformation behaviour in a nickel-base alloy under hydrogen influence*; International Journal of Hydrogen Energy; 46(76):38132–38143 (**2021**); doi:10.1016/j.ijhydene.2021.09.030
- [6] V. Maier, K. Durst, J. Mueller, B. Backes, H. W. Höppel, M. Göken; *Nanoindentation strain-rate jump tests for determining the local strain-rate sensitivity in nanocrystalline Ni and ultrafine-grained Al*; Journal of Materials Research; 26(11):1421–1430 (**2011**); doi:10.1557/jmr.2011.156
- [7] H. von Helmholtz, J. W. Hittorf, J. D. Waals; *Physical Memoirs Selected and Translated from Foreign Sources*; Taylor & francis (**1888**); ISBN 3663537137
- [8] M. Gouy; *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*; Journal de Physique Théorique et Appliquée; 9(1):457–468 (**1910**); doi:10.1051/jphysap:019100090045700

-
- [9] D. L. Chapman; *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity*; Philosophical Magazine Series 6; 25(148):475–481 (**1913**); doi:10.1016/0304-3975(85)90090-8
- [10] O. Stern; *Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht*; Zeitschrift für Elektrochemie; 30:508–516 (**1924**)
- [11] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot; *Investigation of Hydrogen Adsorption-Absorption into Thin Palladium Films*; Journal of The Electrochemical Society; 151(11):A1925 (**2004**); doi:10.1149/1.1797033
- [12] S. Trasatti; *Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions*; Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry; 39(1):163–184 (**1972**); doi:10.1016/S0022-0728(72)80485-6
- [13] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski; *The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium*; Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 270:90–102 (**1962**); doi:10.1098/rspa.1962.0205
- [14] M. A. Devanathan, Z. Stachurski; *The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates*; Journal of the Electrochemical Society; 111(5):619–623 (**1964**); doi:10.1149/1.2426195
- [15] H. A. Daynes; *The process of diffusion through a rubber membrane*; Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character; 97(685):286–307 (**1920**); doi:10.1098/rspa.1920.0034
- [16] R. M. Barrer; *Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers*; Transactions of the Faraday Society; 35:628–643 (**1939**)
- [17] L. Schlapbach; *Surface properties and activation*; in *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*; pp. 15–95; Springer, Berlin, Heidelberg (**1992**); doi:10.1007/3-540-54668-5_9
- [18] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs; *Hydrogen: The future energy carrier*; Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 368:3329–3342 (**2010**); doi:10.1098/rsta.2010.0113
- [19] K. Christmann; *Interaction of hydrogen with solid surfaces*; Surface Science Reports; 9:1–163 (**1988**)
- [20] K. H. Rieder, M. Baumberger, W. Stocker; *Selective Transition of Chemisorbed Hydrogen to Subsurface Sites on Pd(110)*; PHYSICAL REVIEW LETTERS; 51(19):1799–1803 (**1983**)

- [21] H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta; *Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces*; Surface Science; 41(2):435–446 (**1974**); doi:10.1016/0039-6028(74)90060-0
- [22] R. J. Behm, V. Penka, M. G. Cattania, K. Christmann, G. Ertl; *Evidence for β subsurface hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species*; The Journal of Chemical Physics; 78(12):7486–7490 (**1983**); doi:10.1063/1.444739
- [23] W. Dong, V. Ledentu, P. Sautet, A. Eichler, J. Hafner; *Hydrogen adsorption on palladium: A comparative theoretical study of different surfaces*; Surface Science; 411(1-2):123–136 (**1998**); doi:10.1016/S0039-6028(98)00354-9
- [24] T. Panczyk, W. Rudzinski; *Kinetics of dissociative hydrogen adsorption on the (1 0 0) nickel single crystal face: A statistical rate theory approach*; Applied Surface Science; 233(1-4):141–154 (**2004**); doi:10.1016/j.apsusc.2004.03.011
- [25] A. Bourcet, G. F. Tantardini; *Theoretical study of the adsorption dynamics of hydrogen on Ni(111) surface*; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena; 69(1):55–64 (**1994**); doi:10.1016/s0368-2048(14)80008-x
- [26] J. Greeley, W. P. Krekelberg, M. Mavrikakis; *Strain-Induced Formation of Sub-surface Species in Transition Metals*; Angewandte Chemie; 116(33):4396–4400 (**2004**); doi:10.1002/ange.200454062
- [27] P. Ferrin, S. Kandoi, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis; *Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study*; Surface Science; 606(7-8):679–689 (**2012**); doi:10.1016/j.susc.2011.12.017
- [28] G. Kresse, J. Hafner; *First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110)*; Surface Science; 459(3):287–302 (**2000**); doi:10.1016/S0039-6028(00)00457-X
- [29] H. J. Bauer, G. Berninger, G. Zimmermann; *Nachweis interstitieller Wasserstoff-einlagerung in NiCu-Legierungen auf magnetischem und röntgenographischem Wege*; Zeitschrift für Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences; 23(12):2023–2029 (**1968**); doi:10.1515/zna-1968-1220
- [30] H. Peisl; *Lattice strains due to hydrogen in metals*; in In: Alefeld G., Völkl J. (eds) *Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics, vol 28*; Springer, Berlin, Heidelberg (**1978**); ISBN 978-3-540-08705-2; doi:https://doi.org/10.1007/3540087052_42
- [31] A. Sieverts; *Die Aufnahme von Gasen durch Metalle*; Zeitschrift für Metallkunde; 21:37–46 (**1929**)

- [32] C. Lemier, J. Weissmüller; *Grain boundary segregation, stress and stretch: Effects on hydrogen absorption in nanocrystalline palladium*; Acta Materialia; 55(4):1241–1254 (**2007**); doi:10.1016/j.actamat.2006.09.030
- [33] Y. Fukai, H. Sugimoto; *Diffusion of hydrogen in metals*; Advances in Physics; 34(2):263–326 (**1985**); doi:10.1080/00018738500101751
- [34] Y. Fukai; *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*; Springer Science & Business Media (**2006**); ISBN 9781787284395
- [35] R. A. Oriani; *The diffusion and trapping of hydrogen in steel*; Acta Metallurgica; 18(1):147–157 (**1970**); doi:10.1016/0001-6160(70)90078-7
- [36] R. Kirchheim; *Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals*; Progress in Materials Science; 32:261–325 (**1988**); doi:10.1016/0079-6425(88)90010-2
- [37] J. P. Hirth; *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*; Metallurgical Transactions A; 11(6):861–890 (**1980**); doi:10.1007/BF02654700
- [38] S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birnbaum, J. W. Corbett, G. G. Deleo, S. K. Estreicher, E. E. Haller, P. Jena, N. M. Johnson, R. Kirchheim, S. J. Pearton, M. J. Stavola; *Hydrogen interactions with defects in crystalline solids*; Reviews of Modern Physics; 64(2):559–617 (**1992**); doi:10.1103/RevModPhys.64.559
- [39] J. Čížek, I. Procházka, F. BečvářTM, R. Kužel, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt; *Hydrogen-induced defects in bulk niobium*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 69(22):1–13 (**2004**); doi:10.1103/PhysRevB.69.224106
- [40] H. Sugimoto, Y. Fukai; *Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: Thermodynamical calculations*; Acta Metallurgica Et Materialia; 40(9):2327–2336 (**1992**); doi:10.1016/0956-7151(92)90151-4
- [41] Y. Fukai, K. Mori, H. Shinomiya; *The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe-H alloys under high hydrogen pressures*; Journal of Alloys and Compounds; 348(1-2):105–109 (**2003**); doi:10.1016/S0925-8388(02)00806-X
- [42] K. Sakaki, R. Date, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai; *The effect of hydrogenated phase transformation on hydrogen-related vacancy formation in Pd_{1-x}Ag_x alloy*; Acta Materialia; 54(17):4641–4645 (**2006**); doi:10.1016/j.actamat.2006.05.051
- [43] Y. Tateyama, T. Ohno; *Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in (formula presented) An ab initio study*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 67(17):1–2 (**2003**); doi:10.1103/PhysRevB.67.174105

- [44] E. Hayashi, Y. Kurokawa, Y. Fukai; *Hydrogen-induced enhancement of inter-diffusion in Cu-Ni diffusion couples*; Physical Review Letters; 80(25):5588–5590 (1998); doi:10.1103/PhysRevLett.80.5588
- [45] H. K. Birnbaum, P. Sofronis; *Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture*; Materials Science and Engineering A; 176(1-2):191–202 (1994); doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X
- [46] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki; *Atomistic simulation of the effects of hydrogen on the mobility of edge dislocation in alpha iron*; Journal of Materials Science; 43(3):1166–1169 (2008); doi:10.1007/s10853-007-2364-5
- [47] R. Matsumoto, S. Taketomi, S. Matsumoto, N. Miyazaki; *Atomistic simulations of hydrogen embrittlement*; International Journal of Hydrogen Energy; 34(23):9576–9584 (2009); doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.052
- [48] H. Yu, A. C. F. Cocks, E. Tarleton; *Simulating hydrogen in fcc materials with discrete dislocation plasticity*; International Journal of Hydrogen Energy; 45(28):14565–14577 (2020); doi:10.1016/j.ijhydene.2020.01.118
- [49] P. Sofronis, I. M. Robertson; *Transmission electron microscopy observations and micromechanical/continuum models for the effect of hydrogen on the mechanical behaviour of metals*; Philosophical Magazine A; 82(17):3405–3413 (2002); doi:10.1080/01418610210148823
- [50] C. D. Beachem; *A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement)*; Metallurgical Transactions; 3(2):441–455 (1972); doi:10.1007/BF02642048
- [51] I. M. Robertson, H. K. Birnbaum; *An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel*; Acta Metallurgica; 34(3):353–366 (1986); doi:10.1016/0001-6160(86)90071-4
- [52] G. M. Bond, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum; *The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys*; Acta Metallurgica; 35(9):2289–2296 (1987); doi:10.1016/0001-6160(87)90076-9
- [53] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum; *Hydrogen effects on the interaction between dislocations*; Acta Materialia; 46(5):1749–1757 (1998); doi:10.1016/S1359-6454(97)00349-2
- [54] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum; *Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum*; Acta Materialia; 47(10):2991–2998 (1999); doi:10.1016/S1359-6454(99)00156-1

- [55] C. Keller, E. Hug, X. Feaugas; *Microstructural size effects on mechanical properties of high purity nickel*; International Journal of Plasticity; 27(4):635–654 (2011); doi:10.1016/j.ijplas.2010.08.002
- [56] P. Sofronis; *The Influence of Mobility of dissolved Hydrogen on the elastic Response of a Metal*; Journal of the Mechanics and Physics of Solids; 43(9):1385–1407 (1995)
- [57] P. Sofronis, H. K. Birnbaum; *Mechanics of the hydrogen-dislocation impurity interactions-I. Increasing shear modulus*; Journal of the Mechanics and Physics of Solids; 43(1):49–90 (1995); doi:10.1016/0022-5096(94)00056-B
- [58] J. Von Pezold, L. Lymperakis, J. Neugebauer; *Hydrogen-enhanced local plasticity at dilute bulk H concentrations: The role of H-H interactions and the formation of local hydrides*; Acta Materialia; 59(8):2969–2980 (2011); doi:10.1016/j.actamat.2011.01.037
- [59] G. M. Pressouyre; *Trap theory of Hydrogen embrittlement*; Acta Metallurgica; 28(7):895–911 (1980); doi:10.1016/0001-6160(80)90106-6
- [60] A. Turnbull, D. H. Ferriss, H. Anzai; *Modelling of the hydrogen distribution at a crack tip*; Materials Science and Engineering A; 206(1):1–13 (1996); doi:10.1016/0921-5093(95)09897-6
- [61] M. Dadfarnia, M. L. Martin, A. Nagao, P. Sofronis, I. M. Robertson; *Modeling hydrogen transport by dislocations*; Journal of the Mechanics and Physics of Solids; 78:511–525 (2014); doi:10.1016/j.jmps.2015.03.002
- [62] M. L. Martin, B. P. Somerday, R. O. Ritchie, P. Sofronis, I. M. Robertson; *Hydrogen-induced intergranular failure in nickel revisited*; Acta Materialia; 60(6-7):2739–2745 (2012); doi:10.1016/j.actamat.2012.01.040
- [63] M. L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, P. Sofronis; *Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials*; Acta Materialia; 165:734–750 (2019); doi:10.1016/j.actamat.2018.12.014
- [64] M. F. Kapci, J. C. Schön, B. Bal; *The role of hydrogen in the edge dislocation mobility and grain boundary-dislocation interaction in α -Fe*; International Journal of Hydrogen Energy; 46(64):32695–32709 (2021); doi:10.1016/j.ijhydene.2021.07.061
- [65] Y. Gu, J. A. El-Awady; *Quantifying the effect of hydrogen on dislocation dynamics: A three-dimensional discrete dislocation dynamics framework*; Journal of

- the Mechanics and Physics of Solids; 112:491–507 (**2018**); doi:10.1016/j.jmps.2018.01.006
- [66] M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa; *Cross-slip process in fcc nickel with hydrogen in a stacking fault: An atomistic study using the embedded-atom method*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 75(14):24–28 (**2007**); doi:10.1103/PhysRevB.75.144110
- [67] K. R. Morasch, D. F. Bahr; *The effects of hydrogen on deformation and cross slip in a BCC titanium alloy*; Scripta Materialia; 45(7):839–845 (**2001**); doi:10.1016/S1359-6462(01)01103-4
- [68] T. Magnin, C. Bosch, K. Wolski, D. Delafosse; *Cyclic plastic deformation behaviour of Ni single crystals oriented for single slip as a function of hydrogen content*; Materials Science and Engineering A; 314(1-2):7–11 (**2001**); doi:10.1016/S0921-5093(00)01920-1
- [69] D. Delafosse; *Hydrogen effects on the plasticity of face centred cubic (fcc) crystals*; Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments; pp. 247–285 (**2012**); doi:10.1533/9780857095374.2.247
- [70] G. Lu, Q. Zhang, N. Kioussis, E. Kaxiras; *Hydrogen-enhanced local plasticity in aluminum: an ab initio study*; Physical review letters; 87(9):95501 (**2001**)
- [71] J. P. Chateau, D. Delafosse, T. Magnin; *Numerical simulations of hydrogen-dislocation interactions in fcc stainless steels. Part I: Hydrogen-dislocation interactions in bulk crystals*; Acta Materialia; 50(6):1507–1522 (**2002**); doi:10.1016/S1359-6454(02)00008-3
- [72] M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa; *Hydrogen-affected cross-slip process in fcc nickel*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 69(17):2–7 (**2004**); doi:10.1103/PhysRevB.69.174108
- [73] Y. Tang, S. I. Rao, J. A. El-Awady; *TMS2014 Annual Meeting Supplemental Proceedings*; TMS2013 Annual Meeting Supplemental Proceedings; pp. 719–726 (**2013**)
- [74] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki; *Atomistic study of the competitive relationship between edge dislocation motion and hydrogen diffusion in alpha iron*; Journal of Materials Research; 26(10):1269–1278 (**2011**); doi:10.1557/jmr.2011.106

- [75] M. Itakura, H. Kaburaki, M. Yamaguchi, T. Okita; *The effect of hydrogen atoms on the screw dislocation mobility in bcc iron: A first-principles study*; Acta Materialia; 61(18):6857–6867 (2013); doi:10.1016/j.actamat.2013.07.064
- [76] O. Barrera, E. Tarleton, H. W. Tang, A. C. F. Cocks; *Modelling the coupling between hydrogen diffusion and the mechanical behaviour of metals*; Computational Materials Science; 122:219–228 (2016); doi:10.1016/j.commatsci.2016.05.030
- [77] S. Taketomi, R. Matsumoto, S. Hagihara; *Molecular statics simulation of the effect of hydrogen concentration on $\{112\}<111>$ edge dislocation mobility in alpha iron*; ISIJ International; 57(11):2058–2064 (2017); doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-172
- [78] I. M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross, K. E. Nygren; *Hydrogen Embrittlement Understood*; Metallurgical and Materials Transactions A; 46(6):2323–2341 (2015); doi:10.1007/s11661-015-2836-1
- [79] E. Sirois, H. K. Birnbaum; *Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel*; Acta metallurgica et materialia; 40(6):1377–1385 (1992); doi:10.20595/jjbf.19.0_3
- [80] D. P. Abraham, C. J. Altstetter; *Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel*; Metallurgical and Materials Transactions A; 26(11):2859–2871 (1995); doi:10.1007/BF02669644
- [81] S. Wang, N. Hashimoto, Y. Wang, S. Ohnuki; *Activation volume and density of mobile dislocations in hydrogen-charged iron*; Acta Materialia; 61(13):4734–4742 (2013); doi:10.1016/j.actamat.2013.05.007
- [82] Y. Katz, N. Tymiak, W. W. Gerberich; *Nanomechanical probes as new approaches to hydrogen/deformation interaction studies*; Engineering Fracture Mechanics; 68(6):619–646 (2001); doi:10.1016/S0013-7944(00)00119-3
- [83] K. A. Nibur, D. F. Bahr, B. P. Somerday; *Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel*; Acta Materialia; 54(10):2677–2684 (2006); doi:10.1016/j.actamat.2006.02.007
- [84] A. Barnoush, H. Vehoff; *In situ electrochemical nanoindentation: A technique for local examination of hydrogen embrittlement*; Corrosion Science; 50(1):259–267 (2008); doi:10.1016/j.corsci.2007.05.026
- [85] A. Barnoush, C. Bies, H. Vehoff; *In situ electrochemical nanoindentation of FeAl (100) single crystal: Hydrogen effect on dislocation nucleation*; Journal of Materials Research; 24(3):1105–1113 (2009); doi:10.1557/jmr.2009.0084

- [86] A. Barnoush, M. Asgari, R. Johnsen; *Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation*; Scripta Materialia; 66(6):414–417 (**2012**); doi:10.1016/j.scriptamat.2011.12.004
- [87] R. Kirchheim; *Interaction of hydrogen with dislocations in palladium-I. Activity and diffusivity and their phenomenological interpretation*; Acta Metallurgica; 29(5):835–843 (**1981**); doi:10.1016/0001-6160(81)90126-7
- [88] G. Itoh, K. Koyama, M. Kanno; *Evidence for the transport of impurity hydrogen with gliding dislocations in aluminum*; Scripta Materialia; 35(6):695–698 (**1996**); doi:10.1016/1359-6462(96)00200-X
- [89] B. J. Heuser, D. R. Trinkle, N. Jalarvo, J. Serio, E. J. Schiavone, E. Mamontov, M. Tyagi; *Direct measurement of hydrogen dislocation pipe diffusion in deformed polycrystalline Pd using quasielastic neutron scattering*; Physical Review Letters; 113(2):1–5 (**2014**); doi:10.1103/PhysRevLett.113.025504
- [90] Y. Wang, D. Connétable, D. Tanguy; *Site stability and pipe diffusion of hydrogen under localised shear in aluminium*; Philosophical Magazine; 99(10):1184–1205 (**2019**); doi:10.1080/14786435.2019.1576935
- [91] H. Kimizuka, S. Ogata; *Slow diffusion of hydrogen at a screw dislocation core in α -iron*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 84(2):1–6 (**2011**); doi:10.1103/PhysRevB.84.024116
- [92] P. Grigorev, T. D. Swinburne, J. R. Kermode; *Hybrid quantum/classical study of hydrogen-decorated screw dislocations in tungsten: Ultrafast pipe diffusion, core reconstruction, and effects on glide mechanism*; Physical Review Materials; 4(2) (**2020**); doi:10.1103/PhysRevMaterials.4.023601
- [93] W. Shockley; *Imperfections in Nearly Perfect Crystals: Symposium Held at Pocono Manor, October 12-14, 1950*; Wiley (**1952**); ISBN 2013206534
- [94] D. G. Brandon; *The structure of high-angle grain boundaries*; Acta metallurgica; 14(11):1479–1484 (**1966**); doi:10.1002/pssb.19690310123
- [95] A. P. Sutton; *Grain-boundary structure*; International Materials Reviews; 29(1):377–404 (**1984**); doi:10.1179/imr.1984.29.1.377
- [96] G.-J. Wang, V. Vitek; *Relationships between grain boundary structure and energy*; Acta Metallurgica; 34(5):951–960 (**1986**); doi:10.1016/0001-6160(86)90068-4
- [97] H. Grimmer; *Coincidence-Site Lattices*; Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography; 32(5):783–785 (**1976**)

- [98] M. F. Ashby, F. Spaepen, S. Williams; *The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra*; Acta Metallurgica; 26(11):1647–1663 (**1978**)
- [99] W. T. Geng, A. J. Freeman, G. B. Olson, Y. Tateyama, T. Ohno; *Hydrogen-promoted grain boundary embrittlement and vacancy activity in metals: Insights from ab initio total energy calculations*; Materials Transactions; 46(4):756–760 (**2005**); doi:10.2320/matertrans.46.756
- [100] K. N. Solanki, M. A. Tschopp, M. A. Bhatia, N. R. Rhodes; *Atomistic investigation of the role of grain boundary structure on hydrogen segregation and embrittlement in α -Fe*; Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science; 44(3):1365–1375 (**2013**); doi:10.1007/s11661-012-1430-z
- [101] Y. Yu, X. Shu, Y. N. Liu, G. H. Lu; *Molecular dynamics simulation of hydrogen dissolution and diffusion in a tungsten grain boundary*; Journal of Nuclear Materials; 455(1-3):91–95 (**2014**); doi:10.1016/j.jnucmat.2014.04.016
- [102] X. Zhou, D. Marchand, D. L. McDowell, T. Zhu, J. Song; *Chemomechanical Origin of Hydrogen Trapping at Grain Boundaries in fcc Metals*; Physical Review Letters; 116(7):1–5 (**2016**); doi:10.1103/PhysRevLett.116.075502
- [103] J. H. Westbrook, D. L. Wood; *Embrittlement of grain boundaries by equilibrium segregation*; Nature; 192(4809):1280–1281 (**1961**); doi:10.1038/1921280b0
- [104] T. Boniszewski, G. C. Smith; *The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension*; Acta Metallurgica; 11(3):165–178 (**1963**); doi:10.1016/0001-6160(63)90209-8
- [105] J. H. Westbrook; *Segregation at grain boundaries*; Metallurgical Reviews; 9(1):415–471 (**1964**); doi:10.1179/mtlr.1964.9.1.415
- [106] R. M. Latanision, H. Oppenhauser; *The intergranular embrittlement of nickel by hydrogen: The effect of grain boundary segregation*; Metallurgical Transactions; 5(2):483–492 (**1974**); doi:10.1007/BF02644118
- [107] J. R. Rice; *Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials*; AW Thompson and IM Bernstein Met Soc AIME; p. 455 (**1976**)
- [108] D. D. Mason; *Segregation-induced embrittlement of grain boundaries*; Philosophical Magazine A; 39(4):455–468 (**1979**); doi:10.1080/01418617908239284
- [109] A. Hallil, A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas; *Segregation energy of the hydrogen at Ni Σ 3 grain boundaries: some implications of the atomic volume and the interstitial self-stress*; Journal of Materials Science; 53(7):5356–5363 (**2018**); doi:10.1007/s10853-017-1941-5

- [110] J. Li, A. Hallil, A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas; *Antagonist effects of grain boundaries between the trapping process and the fast diffusion path in nickel bicrystals*; Scientific Reports; 11(1):1–19 (**2021**); doi:10.1038/s41598-021-94107-6
- [111] D. Di Stefano, M. Mrovec, C. Elsässer; *First-principles investigation of hydrogen trapping and diffusion at grain boundaries in nickel*; Acta Materialia; 98:306–312 (**2015**); doi:10.1016/j.actamat.2015.07.031
- [112] J. Li, C. Lu, L. Pei, C. Zhang, R. Wang; *Atomistic investigation of hydrogen induced decohesion of Ni grain boundaries*; Mechanics of Materials; 150(September):103586 (**2020**); doi:10.1016/j.mechmat.2020.103586
- [113] A. Oudriss, S. Le Guernic, Z. Wang, B. Osman Hoch, J. Bouhattate, E. Conforto, Z. Zhu, D. S. Li, X. Feaugas; *Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS*; Materials Letters; 165:217–222 (**2016**); doi:10.1016/j.matlet.2015.12.016
- [114] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feaugas; *Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel*; Acta Materialia; 60(19):6814–6828 (**2012**); doi:10.1016/j.actamat.2012.09.004
- [115] J. Chen, A. M. Dongare; *Role of grain boundary character on oxygen and hydrogen segregation-induced embrittlement in polycrystalline Ni*; Journal of Materials Science; 52(1):30–45 (**2017**); doi:10.1007/s10853-016-0389-3
- [116] A. R. Troiano; *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals*; trans ASM; 52(54-80) (**1960**)
- [117] R. A. Oriani; *A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels*; Berichte der Bunsen-Gesellschaft; 76:848–857 (**1972**); doi:10.1002/bbpc.19720760864
- [118] J. P. Hirth; *Adsorption at grain boundaries and its effect on decohesion*; Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences; 295(1413):139–149 (**1980**); doi:10.1098/rsta.1980.0095
- [119] L. B. Pfeil; *The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron*; Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 112(760):182–195 (**1926**); doi:10.1098/rspa.1983.0054
- [120] D. Lassila, H. Birnbaum; *The effect of diffusive hydrogen segregation on fracture of polycrystalline nickel*; Acta Metallurgica; 34(7):1237–1243 (**1986**); doi:10.1016/0001-6160(88)90128-9

- [121] A. Oudriss, J. Bouhattate, C. Savall, J. Creus, X. Feaugas, F. Martin, P. Laghoularis, J. Chêne; *On the Implication of Hydrogen on Inter-granular Fracture*; Procedia Materials Science; 3(1999):2030–2034 (**2014**); doi:10.1016/j.mspro.2014.06.327
- [122] H. Vehoff, C. Laird, D. J. Duquette; *The effects of hydrogen and segregation on fatigue crack nucleation at defined grain boundaries in nickel bicrystals*; Acta Metallurgica; 35(12):2877–2886 (**1987**); doi:10.1016/0001-6160(87)90286-0
- [123] Y. Takahashi, H. Kondo, R. Asano, S. Arai, K. Higuchi, Y. Yamamoto, S. Muto, N. Tanaka; *Direct evaluation of grain boundary hydrogen embrittlement: A micro-mechanical approach*; Materials Science and Engineering A; 661:211–216 (**2016**); doi:10.1016/j.msea.2016.03.035
- [124] R. Matsumoto, M. Riku, S. Taketomi, N. Miyazaki; *Hydrogen-Grain Boundary Interaction in Fe, Fe-C, and Fe-N Systems*; Progress in Nuclear Science and Technology; 2(0):9–15 (**2011**); doi:10.15669/pnst.2.9
- [125] B. Kuhr, D. Farkas, I. M. Robertson; *Atomistic studies of hydrogen effects on grain boundary structure and deformation response in FCC Ni*; Computational Materials Science; 122:92–101 (**2016**); doi:10.1016/j.commatsci.2016.05.014
- [126] A. Tehranchi, W. A. Curtin; *Atomistic study of hydrogen embrittlement of grain boundaries in nickel: II. Decohesion*; Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering; 25(7):075013 (**2017**); doi:10.1088/1361-651X/aa87a6
- [127] T. Mütschele, R. Kirchheim; *Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary*; Scripta Metallurgica; 21:1101–1104 (**1987**); doi:10.1016/0036-9748(87)90258-4
- [128] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust; *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*; John Wiley (**1995**); ISBN 9788578110796
- [129] S. Janßen, H. Natter, R. Hempelmann, T. Striffler, U. Stuhr, H. Wipf, H. Hahn, J. C. Cook; *Hydrogen diffusion in nanocrystalline PD by means of quasielastic neutron scattering*; Nanostructured Materials; 9(1-8):579–582 (**1997**); doi:10.1016/S0965-9773(97)00129-3
- [130] U. Stuhr, T. Striffler, H. Wipf, H. Natter, B. Wettmann, S. Janssen, R. Hempelmann, H. Hahn; *An investigation of hydrogen diffusion in nanocrystalline Pd by neutron spectroscopy*; Journal of Alloys and Compounds; 253-254:393–396 (**1997**); doi:10.1016/S0925-8388(96)03062-9
- [131] T. M. Harris, M. Latanision; *Grain boundary diffusion of hydrogen in nickel*; Metallurgical Transactions A; 22(2):351–355 (**1991**); doi:10.1007/BF02656803

- [132] J. Yao, J. R. Cahoon; *Experimental studies of grain boundary diffusion of hydrogen in metals*; Acta Metallurgica et Materialia; 39(1):119–126 (**1991**); doi:10.1016/0956-7151(91)90333-V
- [133] M. Zamanzade, C. Müller, J. R. Velayarce, C. Motz; *Susceptibility of different crystal orientations and grain boundaries of polycrystalline Ni to hydrogen blister formation*; International Journal of Hydrogen Energy; 44:7706–7714 (**2019**); doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.263
- [134] G. Palumbo, D. M. Doyle, A. M. El-Sherik, U. Erb, K. Aust; *Intercrystalline hydrogen transport in nanocrystalline nickel*; Scripta metallurgica et materialia; 25(3):679–684 (**1991**)
- [135] S. Jothi, T. N. Croft, S. G. R. Brown; *Modelling the influence of microstructural morphology and triple junctions on hydrogen transport in nanopolycrystalline nickel*; Composites Part B: Engineering; 75:104–118 (**2015**); doi:10.1016/j.compositesb.2014.09.042
- [136] A. Pedersen, H. Jónsson; *Simulations of hydrogen diffusion at grain boundaries in aluminum*; Acta Materialia; 57(14):4036–4045 (**2009**); doi:10.1016/j.actamat.2009.04.057
- [137] X. Liu, W. Xie, W. Chen, H. Zhang; *Effects of grain boundary and boundary inclination on hydrogen diffusion in α -iron*; Journal of Materials Research; 26(21):2735–2743 (**2011**); doi:10.1557/jmr.2011.262
- [138] D. E. Page, K. F. Varela, O. K. Johnson, D. T. Fullwood, E. R. Homer; *Measuring simulated hydrogen diffusion in symmetric tilt nickel grain boundaries and examining the relevance of the Borisov relationship for individual boundary diffusion*; Acta Materialia; 212:116882 (**2021**); doi:10.1016/j.actamat.2021.116882
- [139] G. Binnig, C. F. Quate; *Atomic Force Microscope*; Physical Review Letters; 56(9):930–933 (**1986**); doi:10.1103/PhysRevLett.56.930
- [140] D. Y. Abramovitch, S. B. Andersson, L. Y. Pao, G. Schitter; *A tutorial on the mechanisms, dynamics and control of AFM*; Proc American Control Conference; pp. 3488–3502 (**2007**); doi:10.1109/ACC.2007.4282300
- [141] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe; *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*; Journal of Applied Physics; 61(10):4723–4729 (**1987**); doi:10.1063/1.338807
- [142] R. García, R. Pérezb; *Dynamic atomic force microscopy methods*; Surface Science Reports; 47:197–301 (**2002**); doi:10.1016/S0167-5729(02)00077-8

- [143] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee; *Kelvin probe force microscopy and its application*; Surface Science Reports; 66:1–27 (**2011**); doi:10.1016/j.surfrep.2010.10.001
- [144] K. Xu, W. Sun, Y. Shao, F. Wei, X. Zhang, W. Wang, P. Li; *Recent development of PeakForce Tapping mode atomic force microscopy and its applications on nanoscience*; Nanotechnology Reviews; 7(6):605–621 (**2018**); doi:10.1515/ntrev-2018-0086
- [145] L. Kelvin; *Contact electricity of metals*; Philosophical Magazine Series 5; 46(278):82–120 (**1898**); doi:10.1080/14786449808621172
- [146] W. A. Zisman; *A new method of measuring contact potential differences in metals*; Review of Scientific Instruments; 3:367–370 (**1932**); doi:10.1063/1.1748947
- [147] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, H. K. Wickramasinghe; *Kelvin probe force microscopy*; Applied Physics Letters; 58(25):2921–2923 (**1991**); doi:10.1063/1.105227
- [148] S. Hudlet, M. Saint Jean, B. Roulet, J. Berger, C. Guthmann; *Electrostatic forces between metallic tip and semiconductor surfaces*; Journal of Applied Physics; 77(7):3308–3314 (**1995**); doi:10.1063/1.358616
- [149] S. Sadewasser, T. Glatzel; *Kelvin Probe Force Microscopy - Measuring and Compensating Electrostatic Forces*; Springer (**2012**); ISBN 9783540231479; doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- [150] S. Kalinin, A. Gruverman; *Scanning Probe Microscopy Electrical and Electro-mechanical Phenomena at the Nanoscale*; Springer, New York (**2007**); ISBN 0387286675
- [151] J. L. Garrett, J. N. Munday; *Fast, high-resolution surface potential measurements in air with heterodyne Kelvin probe force microscopy*; Nanotechnology; 27(24):1–14 (**2016**); doi:10.1088/0957-4484/27/24/245705
- [152] T. Glatzel, S. Sadewasser, M. C. Lux-Steiner; *Amplitude or frequency modulation-detection in Kelvin probe force microscopy*; Applied Surface Science; 210:84–89 (**2003**); doi:10.1016/S0169-4332(02)01484-8
- [153] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, L. M. Eng; *Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 71:1–9 (**2005**); doi:10.1103/PhysRevB.71.125424
- [154] S. Sadewasser, C. Leendertz, F. Streicher, M. C. Lux-Steiner; *The influence of surface topography on Kelvin probe force microscopy*; Nanotechnology; 20 (**2009**); doi:10.1088/0957-4484/20/50/505503

- [155] T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige; *Surface potential measurements by the dissipative force modulation method*; Review of Scientific Instruments; 75(11):4589–4594 (**2004**); doi:10.1063/1.1805291
- [156] E. Meyer; *Untersuchungen über Härteprüfung und Härte*; Julius Springer (**1909**)
- [157] A. Renger, K. L. Johnson; *Contact mechanics*; Cambridge University Press (**1985**)
- [158] N. Chollacoop, U. Ramamurty; *Experimental assessment of the representative strains in instrumented sharp indentation*; Scripta Materialia; 53(2):247–251 (**2005**); doi:10.1016/j.scriptamat.2005.03.030
- [159] H. Hertz; *Über die Berührung fester elastischer Körper* (**1882**)
- [160] V. Maier; *Verformungsverhalten von ultrafeinkörnigen Metallen untersucht mittels neu entwickelter Nanoindentierungsmethoden*; Ph.D. thesis; Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (**2013**)
- [161] I. N. Sneddon; *The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*; International journal of engineering science; 3(1):47–57 (**1965**)
- [162] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen; *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*; Journal of materials research; 7(3):613–617 (**1992**); doi:10.20595/jjbf.19.0_3
- [163] W. C. Oliver, G. M. Pharr; *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*; Journal of materials research; 7(6):1564–1583 (**1992**)
- [164] J. H. Strader, S. Shim, H. Bei, W. C. Oliver, G. M. Pharr; *An experimental evaluation of the constant β relating the contact stiffness to the contact area in nanoindentation*; Ph.D. thesis; University of Tennessee - Knoxville (**2005**); doi:10.1557/proc-841-r1.4
- [165] X. Li, B. Bhushan; *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications*; Materials Characterization; 48(1):11–36 (**2002**); doi:10.1016/S1044-5803(02)00192-4
- [166] W. W. Gerberich, D. E. Kramer, N. I. Tymiak, A. A. Volinsky, D. F. Bahr, M. D. Kriese; *Nanoindentation-induced defect-interface interactions: Phenomena, methods and limitations*; Acta Materialia; 47(15):4115–4123 (**1999**); doi:10.1016/S1359-6454(99)00270-0

- [167] M. Göken, M. Kempf; *Pop-ins in nanoindentations - the initial yield point*; International Journal of Materials Research; 92(9):1061–1067 (**2001**)
- [168] K. W. McElhaney, J. J. Vlassak, W. D. Nix; *Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments*; Journal of Materials Research; 13(5):1300–1306 (**1998**); doi:10.1557/JMR.1998.0185
- [169] M. F. Ashby; *The deformation of plastically non-homogeneous materials*; Philosophical Magazine; 21(170):399–424 (**1970**); doi:10.1080/14786437008238426
- [170] W. D. Nix, H. Gao; *Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity*; Journal of the Mechanics and Physics of Solids; 46(3):411–425 (**1998**); doi:10.1016/S0022-5096(97)00086-0
- [171] K. Durst, O. Franke, A. Böhner, M. Göken; *Indentation size effect in Ni-Fe solid solutions*; Acta Materialia; 55(20):6825–6833 (**2007**); doi:10.1016/j.actamat.2007.08.044
- [172] C. D. Davis, S. C. Hunter; *Assessment of the strain-rate sensitivity of Metals by indentation with conical indenters*; Journal of the Mechanics and Physics of Solids; 8(4):235–254 (**1960**)
- [173] M. J. Mayo, W. D. Nix; *A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38 wt% Pb*; Acta Metallurgica; 36(8):2183–2192 (**1988**)
- [174] R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop, S. Suresh; *Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel*; Acta Materialia; 51(17):5159–5172 (**2003**); doi:10.1016/S1359-6454(03)00365-3
- [175] Y. M. Wang, A. M. Hodge, P. M. Bythrow, T. W. Barbee, A. V. Hamza; *Negative strain rate sensitivity in ultrahigh-strength nanocrystalline tantalum*; Applied Physics Letters; 89(8):1–4 (**2006**); doi:10.1063/1.2338006
- [176] P. Cavaliere; *Strain rate sensitivity of ultra-fine and nanocrystalline metals and alloys*; Physica B: Condensed Matter; 403(4):569–575 (**2008**); doi:10.1016/j.physb.2007.09.075
- [177] X. Shen, J. Lian, Z. Jiang, Q. Jiang; *High strength and high ductility of electrodeposited nanocrystalline Ni with a broad grain size distribution*; Materials Science and Engineering A; 487(1-2):410–416 (**2008**); doi:10.1016/j.msea.2007.10.018
- [178] B. Ahn, R. Mitra, E. J. Lavernia, S. R. Nutt; *Effect of grain size on strain rate sensitivity of cryomilled Al-Mg alloy*; Journal of Materials Science; 45(17):4790–4795 (**2010**); doi:10.1007/s10853-010-4664-4

- [179] T. Qian, M. Marx, K. Schüler, M. Hockauf, H. Vehoff; *Plastic deformation mechanism of ultra-fine-grained AA6063 processed by equal-channel angular pressing*; Acta Materialia; 58(6):2112–2123 (**2010**); doi:10.1016/j.actamat.2009.11.053
- [180] E. Schweitzer, K. Durst, D. Amberger, M. Göken; *The mechanical properties in the vicinity of grain boundaries in ultrafine-grained and polycrystalline materials studied by nanoindentations*; Materials Research Society Symposium Proceedings; 821:163–168 (**2004**); doi:10.1557/proc-821-p4.9/n4.9
- [181] J. Mueller, K. Durst, D. Amberger, M. Göken; *Local Investigations of the Mechanical Properties of Ultrafine Grained Metals by Nanoindentations*; Materials Science Forum; 503-504:31–36 (**2006**); doi:10.4028/www.scientific.net/msf.503-504.31
- [182] J. Alkorta, J. M. Martínez-Esnaola, J. Gil Sevillano; *Critical examination of strain-rate sensitivity measurement by nanoindentation methods: Application to severely deformed niobium*; Acta Materialia; 56(4):884–893 (**2008**); doi:10.1016/j.actamat.2007.10.039
- [183] R. Tejedor, R. Rodríguez-Baracaldo, J. A. Benito, J. Caro, J. M. Cabrera; *Influence of the carbon content on the strain rate sensitivity of nanocrystalline steels*; Scripta Materialia; 59(6):631–634 (**2008**); doi:10.1016/j.scriptamat.2008.05.024
- [184] Q. Wei, Z. L. Pan, X. L. Wu, B. E. Schuster, L. J. Kecskes, R. Z. Valiev; *Microstructure and mechanical properties at different length scales and strain rates of nanocrystalline tantalum produced by high-pressure torsion*; Acta Materialia; 59(6):2423–2436 (**2011**); doi:10.1016/j.actamat.2010.12.042
- [185] E. W. Hart; *Theory of the tensile test*; Acta Metallurgica; 15(2):351–355 (**1967**); doi:10.1016/0001-6160(67)90211-8
- [186] B. N. Lucas, W. C. Oliver; *Indentation power-law creep of high-purity indium*; Metallurgical and Materials Transactions A; 30(3):601–610 (**1999**); doi:10.1007/s11661-999-0051-7
- [187] Y. T. Cheng, C. M. Cheng; *Scaling relationships in indentation of power-law creep solids using self-similar indenters*; Philosophical Magazine Letters; 81(1):9–16 (**2001**); doi:10.1080/09500830010008457
- [188] V. Maier-Kiener, K. Durst; *Advanced Nanoindentation Testing for Studying Strain-Rate Sensitivity and Activation Volume*; Jom; 69(11):2246–2255 (**2017**); doi:10.1007/s11837-017-2536-y

- [189] B. Merle, W. H. Higgins, G. M. Pharr; *Critical issues in conducting constant strain rate nanoindentation tests at higher strain rates*; Journal of Materials Research; 34(20):3495–3503 (2019); doi:10.1557/jmr.2019.292
- [190] D. P. Broom; *The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials*; International Journal of Hydrogen Energy; 32(18):4871–4888 (2007); doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.056
- [191] M. Rhode, T. Schaupp, C. Muenster, T. Mente, T. Boellinghaus, T. Kannengieser; *Hydrogen determination in welded specimens by carrier gas hot extraction—a review on the main parameters and their effects on hydrogen measurement*; Welding in the World; 63(2):511–526 (2019); doi:10.1007/s40194-018-0664-9
- [192] W. Y. Choo, J. Y. Lee; *Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron*; Metallurgical Transactions A; 13(A):135–140 (1982)
- [193] F. G. Wei, T. Hara, K. Tsuzaki; *Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum*; Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science; 35(3):587–597 (2004); doi:10.1007/s11663-004-0057-x
- [194] M. Koyama, H. Springer, S. V. Merzlikin, K. Tsuzaki, E. Akiyama, D. Raabe; *Hydrogen embrittlement associated with strain localization in a precipitation-hardened Fe-Mn-Al-C light weight austenitic steel*; International Journal of Hydrogen Energy; 39(9):4634–4646 (2014); doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.171
- [195] F. G. Wei, K. Tsuzaki; *Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel*; Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science; 37(2):331–353 (2006); doi:10.1007/s11661-006-0004-3
- [196] N. Abe, H. Suzuki, K. Takai, N. Ishikawa, H. Sueyoshi; *Identification of hydrogen trapping sites, binding energies, and occupation ratios at vacancies, dislocations and grain boundaries in iron of varying carbon content*; in *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*; June; pp. 1277–1284; ASM International (2011)
- [197] M. Haluska, M. Hulma, M. Hirscher, M. Becher, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier; *Hydrogen storage in mechanically treated single wall carbon nanotubes*; AIP Conference Proceedings; 591:603–608 (2001); doi:10.1063/1.1426941
- [198] M. Koyama, K. Tsuzaki; *$\epsilon \rightarrow \gamma$ Reverse Transformation-induced Hydrogen Desorption and Mn Effect on Hydrogen Uptake in Fe–Mn Binary Alloys*; ISIJ International; 55(10):2269–2271 (2015)

- [199] A. E. Munter, B. J. Heuser; *Deuterium phase behavior in thin-film Pd*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 58(2):678–684 (**1998**); doi:10.1103/PhysRevB.58.678
- [200] C. Rehm, H. Fritzsche, H. Maletta, F. Klose; *Hydrogen concentration and its relation to interplanar spacing and layer thickness of 1000-Å nb(110) films during in situ hydrogen charging experiments*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 59(4):3142–3152 (**1999**); doi:10.1103/PhysRevB.59.3142
- [201] B. Hjörvarsson, J. Rydén, T. Ericsson, E. Karlsson; *Hydrogenated tantalum: A convenient calibration substance for hydrogen profile analysis using nuclear resonance reactions*; Nuclear Inst and Methods in Physics Research, B; 42(2):257–263 (**1989**); doi:10.1016/0168-583X(89)90716-7
- [202] B. Hjörvarsson, J. Rydén; *Off-resonance and straggling measurements using the $1H(15N, \alpha\gamma)12C$ reaction*; Nuclear Inst and Methods in Physics Research, B; 45(1-4):36–40 (**1990**); doi:10.1016/0168-583X(90)90779-T
- [203] B. Hjörvarsson, J. Rydén, E. Karlsson; *Interface effects of hydrogen uptake in Mo/V single-crystal superlattices*; Physical Review; 43(8):6440–6445 (**1991**)
- [204] X. Y. Huang, W. Mader, R. Kirchheim; *Hydrogen and oxygen at metal/oxide interfaces*; Acta Metallurgica Et Materialia; 39(5):893–907 (**1991**); doi:10.1016/0956-7151(91)90289-D
- [205] M. Pasturel, M. Slaman, H. Schreuders, J. H. Rector, D. M. Borsa, B. Dam, R. Griessen; *Hydrogen absorption kinetics and optical properties of Pd-doped Mg thin films*; Journal of Applied Physics; 100(2) (**2006**); doi:10.1063/1.2214208
- [206] R. Gremaud, A. Borgschulte, C. Chacon, J. L. M. Van Mechelen, H. Schreuders, A. Züttel, B. Hjörvarsson, B. Dam, R. Griessen; *Structural and optical properties of $Mg_xAl_{1-x}H_y$ gradient thin films: A combinatorial approach*; Applied Physics A: Materials Science and Processing; 84(1-2):77–85 (**2006**); doi:10.1007/s00339-006-3579-z
- [207] Q. Yang, G. Schmitz, S. Fähler, H. Krebs, R. Kirchheim; *Hydrogen in Pd/Nb multilayers*; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics; 54(13):9131–9140 (**1996**); doi:10.1103/PhysRevB.54.9131
- [208] U. Laudahn, A. Pundt, M. Bicker, U. V. Hülsen, U. Geyer, T. Wagner, R. Kirchheim; *Hydrogen-induced stress in Nb single layers*; Journal of Alloys and Compounds; 293-295:490–494 (**1999**); doi:10.1016/S0925-8388(99)00471-5
- [209] R. Feenstra, D. G. De Groot, J. H. Rector, E. Salomons, R. Griessen; *Gravimetric determination of pressure-composition isotherms of thin PdHc films*; Journal

- of Physics F: Metal Physics; 16(12):1953–1963 (**1986**); doi:10.1088/0305-4608/16/12/009
- [210] R. V. Bucur, T. B. Flanagan; *The Effect of the Absorption of Hydrogen and Deuterium on the Frequency of a Quartz-Palladium Resonator*; Zeitschrift für Physikalische Chemie; 88(5-6):225–241 (**1974**); doi:10.1524/zpch.1974.88.5_6.225
- [211] E. W. Müller, J. A. Panitz, S. B. McLane; *The atom-probe field ion microscope*; Review of Scientific Instruments; 39(1):83–86 (**1968**); doi:10.1063/1.1683116
- [212] R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, A. Pundt; *APT analyses of deuterium-loaded Fe/V multi-layered films*; Ultramicroscopy; 109(5):631–636 (**2009**); doi:10.1016/j.ultramic.2008.11.005
- [213] R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, A. Pundt; *Analysis of deuterium in V-Fe5at.% film by atom probe tomography (APT)*; Journal of Alloys and Compounds; 509(SUPPL. 2):S872–S876 (**2011**); doi:10.1016/j.jallcom.2010.11.122
- [214] R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, A. Pundt; *Visualization of deuterium dead layer by atom probe tomography*; Scripta Materialia; 67(11):903–906 (**2012**); doi:10.1016/j.scriptamat.2012.08.025
- [215] J. Takahashi, K. Kawakami, T. Tarui; *Direct observation of hydrogen-trapping sites in vanadium carbide precipitation steel by atom probe tomography*; Scripta Materialia; 67(2):213–216 (**2012**); doi:10.1016/j.scriptamat.2012.04.022
- [216] D. Haley, S. V. Merzlikin, P. Choi, D. Raabe; *Atom probe tomography observation of hydrogen in high-Mn steel and silver charged via an electrolytic route*; International Journal of Hydrogen Energy; 39(23):12221–12229 (**2014**); doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.169
- [217] I. Mouton, A. J. Breen, S. Wang, Y. Chang, A. Szczepaniak, P. Kontis, L. T. Stephenson, D. Raabe, M. Herbig, T. B. Britton, B. Gault; *Quantification Challenges for Atom Probe Tomography of Hydrogen and Deuterium in Zircaloy-4*; Microscopy and Microanalysis; 25(2):481–488 (**2019**); doi:10.1017/S143192761801615X
- [218] P. Felfer, B. Ott, M. Monajem, V. Dalbauer, M. Heller, J. Josten, C. Macaulay; *An Atom Probe with Ultra-Low Hydrogen Background*; Microscopy and Microanalysis; pp. 1–9 (**2021**)
- [219] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, H. W. Werner; *Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*; John Wiley and Sons, New York, NY (**1987**)

- [220] J. Scholz, H. Züchner, H. Paulus, K. H. Müller; *Ion bombardment induced segregation effects in VDX studied by SIMS and SNMS*; Journal of Alloys and Compounds; 253-254:459–462 (**1997**); doi:10.1016/S0925-8388(96)03000-9
- [221] P. Kesten, A. Pundt, G. Schmitz, M. Weisheit, H. U. Krebs, R. Kirchheim; *H- and D distribution in metallic multilayers studied by 3-dimensional atom probe analysis and secondary ion mass spectrometry*; Journal of Alloys and Compounds; 330-332:225–228 (**2002**); doi:10.1016/S0925-8388(01)01596-1
- [222] A. Nishimoto, M. Koyama, S. Yamato, Y. Oda, T. Awane, H. Noguchi; *Detection of Charged Hydrogen in Ferritic Steel through Cryogenic Secondary Ion Mass Spectrometry*; ISIJ International; 55(1):335–337 (**2015**)
- [223] D. H. Lassila, H. K. Birnbaum; *Intergranular fracture of Nickel: The Effect of Hydrogen-Sulfur Co-Segregation*; Acta Metallurgica; 35(7):1815–1822 (**1987**)
- [224] J. Yamabe, T. Awane, S. Matsuoka; *Elucidating the hydrogen-entry-obstruction mechanism of a newly developed aluminum-based coating in high-pressure gaseous hydrogen*; International Journal of Hydrogen Energy; 40(32):10329–10339 (**2015**); doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.023
- [225] K. Li, J. Liu, C. R. M. Grovenor, K. L. Moore; *NanoSIMS Imaging and Analysis in Materials Science*; Annual Review of Analytical Chemistry; 13:273–292 (**2020**); doi:10.1146/annurev-anchem-092019-032524
- [226] Z. Zhang, K. L. Moore, G. McMahon, R. Morana, M. Preuss; *On the role of precipitates in hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of a nickel-based superalloy*; Corrosion Science; 146:58–69 (**2019**); doi:10.1016/j.corsci.2018.10.019
- [227] Y. Aboura, K. L. Moore; *NanoSIMS analysis of hydrogen and deuterium in metallic alloys: Artefacts and best practice*; Applied Surface Science; 557(January):149736 (**2021**); doi:10.1016/j.apsusc.2021.149736
- [228] C. Jones, V. Tuli, Z. Shah, M. Gass, P. A. Burr, M. Preuss, K. L. Moore; *Evidence of hydrogen trapping at second phase particles in zirconium alloys*; Scientific Reports; 11(1):1–12 (**2021**); doi:10.1038/s41598-021-83859-w
- [229] F. Bečvář^ÅTM, J. Čížek, L. Lešták, I. Novotný, I. Procházka, F. Šebesta; *A high-resolution BaF₂ positron-lifetime spectrometer and experience with its long-term exploitation*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment; 443(2-3):557–577 (**2000**); doi:10.1016/S0168-9002(99)01156-0
- [230] K. G. Lynn, J. R. MacDonald, R. A. Boie, L. C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup, J. Golovchenko; *Positron-Annihilation Momentum Profiles*

- in Aluminum: Core Contribution and the Independent-Particle Model*; Physical Review Letters; 38(5):241–244 (**1977**); doi:10.1038/2071238d0
- [231] Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura, K. Sakaki; *Positron annihilation study of lattice defects induced by hydrogen absorption in some hydrogen storage materials*; Journal of Alloys and Compounds; 330-332:125–131 (**2002**); doi:10.1016/S0925-8388(01)01635-8
- [232] P. Schultz, K. Lynn; *Interaction of positron beams*; Rev Mod Phys; 60(3):701–779 (**1988**)
- [233] R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Miotello, R. S. Brusa, A. Zecca, A. Mengucci; *Deuterium storage in nanocrystalline magnesium thin films*; Journal of Applied Physics; 95(4):1989–1995 (**2004**); doi:10.1063/1.1637953
- [234] J. Cizek, I. Prochazka, S. Danis, O. Melikhova, M. Vlach, N. Zaludova, G. Brauer, W. Anwand, A. Mücklich, R. Gemma, E. Nikitin, R. Kirchheim, A. Pundt; *Positron annihilation study of hydrogen trapping at open-volume defects: Comparison of nanocrystalline and epitaxial Nb thin films*; Journal of Alloys and Compounds; 446-447:484–488 (**2007**); doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.131
- [235] S. W. H. Eijt, R. Kind, S. Singh, H. Schut, W. J. Legerstee, R. W. A. Hendrikx, V. L. Svetchnikov, R. J. Westerwaal, B. Dam; *Positron depth profiling of the structural and electronic structure transformations of hydrogenated Mg-based thin films*; Journal of Applied Physics; 105(4) (**2009**); doi:10.1063/1.3075762
- [236] M. Koyama, D. Yamasaki, T. Nagashima, C. C. Tasan, K. Tsuzaki; *In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron*; Scripta Materialia; 129:48–51 (**2017**); doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.027
- [237] A. Nagao, S. Kuramoto, K. Ichitani, M. Kanno; *Visualization of hydrogen transport in high strength steels affected by stress fields and hydrogen trapping*; Scripta Materialia; 45(10):1227–1232 (**2001**); doi:10.1016/S1359-6462(01)01154-X
- [238] Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji; *Hydrogen Embrittlement Behavior at Different Strain Rates in Low-carbon Martensitic Steel*; Materials Today: Proceedings; 2:S735–S738 (**2015**); doi:10.1016/j.matpr.2015.07.387
- [239] P. Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H. J. Körner; *Sensitive 3D hydrogen microscopy by proton proton scattering*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms; 197(1-2):134–149 (**2002**); doi:10.1016/S0168-583X(02)01479-9

- [240] P. Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H. J. Körner, R. Krücken; *3D hydrogen microscopy with sub-ppm detection limit*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms; 219-220(1-4):980–987 (**2004**); doi:10.1016/j.nimb.2004.01.200
- [241] M. Moser, P. Reichart, C. Greubel, G. Dollinger; *Differential proton-proton scattering cross section for energies between 1.9 MeV and 50 MeV*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms; 269(20):2217–2228 (**2011**); doi:10.1016/j.nimb.2011.02.017
- [242] S. Wagner, M. Moser, C. Greubel, K. Peeper, P. Reichart, A. Pundt, G. Dollinger; *Hydrogen microscopy - Distribution of hydrogen in buckled niobium hydrogen thin films*; International Journal of Hydrogen Energy; 38(31):13822–13830 (**2013**); doi:10.1016/j.ijhydene.2013.08.006
- [243] K. Peeper, M. Moser, P. Reichart, E. Markina, M. Mayer, S. Lindig, M. Balden, G. Dollinger; *3D-microscopy of hydrogen in tungsten*; Journal of Nuclear Materials; 438(SUPPL):S887–S890 (**2013**); doi:10.1016/j.jnucmat.2013.01.192
- [244] A. Griesche, E. Dabah, T. Kannengiesser, N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke; *Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron tomography*; Acta Materialia; 78:14–22 (**2014**); doi:10.1016/j.actamat.2014.06.034
- [245] M. Wilke, G. Teichert, R. Gemma, A. Pundt, R. Kirchheim, H. Romanus, P. Schaaf; *Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films*; Thin Solid Films; 520(5):1660–1667 (**2011**); doi:10.1016/j.tsf.2011.07.058
- [246] P. Schmutz, G. S. Frankel; *Corrosion Study of AA2024 T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and In Situ Atomic Force Microscopy Scratching*; Journal of The Electrochemical Society; 145(7):2295–2306 (**1998**); doi:10.1149/1.1838634
- [247] V. Guillaumin, P. Schmutz, G. S. Frankel; *Characterization of Corrosion Interfaces by the Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique*; Journal of The Electrochemical Society; 148(5):B163 (**2001**); doi:10.1149/1.1359199
- [248] M. Rohwerder, F. Turcu; *High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)*; Electrochimica Acta; 53(2):290–299 (**2007**); doi:10.1016/j.electacta.2007.03.016
- [249] C. Örnek, C. Leygraf, J. Pan; *On the Volta potential measured by SKPFM—fundamental and practical aspects with relevance to corrosion science*; Corrosion Engineering Science and Technology; 54(3):185–198 (**2019**); doi:10.1080/1478422X.2019.1583436

- [250] M. Stratmann, H. Streckel; *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers*â€”I. Verification of the experimental technique; Corrosion Science; 30(6-7):681–696 (**1990**)
- [251] M. Stratmann, H. Streckel; *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers*â€”II. Experimental results; Corrosion Science; 30(6-7):697–714 (**1990**)
- [252] P. Schmutz, G. S. Frankel; *Influence of Dichromate Ions on Corrosion of Pure Aluminum and AA2024 T3 in NaCl Solution Studied by AFM Scratching*; Journal of The Electrochemical Society; 146(12):4461–4472 (**1999**); doi:10.1149/1.1392659
- [253] P. Leblanc, G. S. Frankel; *A Study of Corrosion and Pitting Initiation of AA2024-T3 Using Atomic Force Microscopy*; Journal of The Electrochemical Society; 149(6):B239 (**2002**); doi:10.1149/1.1471546
- [254] S. Evers, M. Rohwerder; *The hydrogen electrode in the dry: A Kelvin probe approach to measuring hydrogen in metals*; Electrochemistry Communications; 24:85–88 (**2012**); doi:10.1016/j.elecom.2012.08.019
- [255] C. Senöz, S. Evers, M. Stratmann, M. Rohwerder; *Scanning Kelvin Probe as a highly sensitive tool for detecting hydrogen permeation with high local resolution*; Electrochemistry Communications; 13(12):1542–1545 (**2011**); doi:10.1016/j.elecom.2011.10.014
- [256] S. Evers, C. Senöz, M. Rohwerder; *Hydrogen detection in metals: A review and introduction of a Kelvin probe approach*; Science and Technology of Advanced Materials; 14:1–12 (**2013**); doi:10.1088/1468-6996/14/1/014201
- [257] S. Evers, C. Senöz, M. Rohwerder; *Spatially resolved high sensitive measurement of hydrogen permeation by scanning Kelvin probe microscopy*; Electrochimica Acta; 110:534–538 (**2013**); doi:10.1016/j.electacta.2013.04.171
- [258] E. Tohme, V. Barnier, F. Christien, C. Bosch, K. Wolski, M. Zamanzade; *SKPFM study of hydrogen in a two phase material. Experiments and modelling*; International Journal of Hydrogen Energy; 4:0–8 (**2019**); doi:10.1016/j.ijhydene.2019.05.177
- [259] M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, S. V. Merzlikin, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe; *Spatially and Kinetically Resolved Mapping of Hydrogen in a Twinning-Induced Plasticity Steel by Use of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*; Journal of The Electrochemical Society; 162(12):C638–C647 (**2015**); doi:10.1149/2.0131512jes
- [260] C. Örnek, P. Reccagni, U. Kivisäkk, E. Bettini, D. L. Engelberg, J. Pan; *Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel* â€” Towards understanding the

- effects of microstructure and strain*; International Journal of Hydrogen Energy; 43(27):12543–12555 (**2018**); doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.028
- [261] Z. Hua, D. Wang, Z. Liu, Y. Zhang, S. Zhu; *Hydrogen distribution at twin boundary in austenitic stainless steel studied by scanning Kelvin probe force microscopy*; Materials Letters; 234:175–178 (**2019**); doi:10.1016/j.matlet.2018.09.087
- [262] Z. Hua, S. Zhu, B. An, T. Iijima, C. Gu, J. Zheng; *The finding of hydrogen trapping at phase boundary in austenitic stainless steel by scanning Kelvin probe force microscopy*; Scripta Materialia; 162:219–222 (**2019**); doi:10.1016/j.scriptamat.2018.11.020
- [263] Z. Hua, S. Zhu, J. Shang, G. Cheng, Y. Yao, J. Zheng; *Scanning Kelvin probe force microscopy study on hydrogen distribution in austenitic stainless steel after martensitic transformation*; Materials Letters; 245:41–44 (**2019**); doi:10.1016/j.matlet.2019.02.089
- [264] Z. X. Ma, X. L. Xiong, L. N. Zhang, Z. H. Zhang, Y. Yan, Y. J. Su; *Experimental study on the diffusion of hydrogen along individual grain boundaries in nickel*; Electrochemistry Communications; 92(May):24–28 (**2018**); doi:10.1016/j.elecom.2018.05.012
- [265] Z. Ma, X. Xiong, Y. Su; *Study on hydrogen segregation at individual grain boundaries in pure nickel by scanning Kelvin probe force microscopy*; Materials Letters; 303(July):130528 (**2021**); doi:10.1016/j.matlet.2021.130528
- [266] W. Burgstaller, G. Schimo, A. W. Hassel; *Challenges in hydrogen quantification using Kelvin probe technique at different levels of relative humidity*; Journal of Solid State Electrochemistry; 21(6):1785–1796 (**2017**); doi:10.1007/s10008-017-3541-3
- [267] G. Schimo, W. Burgstaller, A. W. Hassel; *Influence of atmospheric oxygen on hydrogen detection on Pd using Kelvin probe technique*; Journal of Solid State Electrochemistry; 22(2):495–504 (**2018**); doi:10.1007/s10008-017-3715-z
- [268] Z. Ma, X. Xiong, L. Chen, Y. Su; *Quantitative calibration of the relationship between Volta potential measured by scanning kelvin probe force microscopy (SKPFM) and hydrogen concentration*; Electrochimica Acta; 366 (**2021**)
- [269] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, L. Lacroix, G. Odemer, C. Blanc; *Investigation of Kelvin probe force microscopy efficiency for the detection of hydrogen ingress by cathodic charging in an aluminium alloy*; Scripta Materialia; 68(7):479–482 (**2013**); doi:10.1016/j.scriptamat.2012.11.026

- [270] T. Nagashima, M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, C. C. Tasan, E. Akiyama, D. Raabe, K. Tsuzaki; *Interfacial hydrogen localization in austenite/martensite dual-phase steel visualized through optimized silver decoration and scanning Kelvin probe force microscopy*; Materials and Corrosion; 68(3):306–310 (**2017**); doi:10.1002/maco.201609104
- [271] Z. Tarzimoghadam, M. Rohwerder, S. V. Merzlikin, A. Bashir, L. Yedra, S. Eswarra, D. Ponge, D. Raabe; *Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni-Nb model alloy reveals the role of the δ phase in hydrogen embrittlement of alloy 718*; Acta Materialia; 109:69–81 (**2016**); doi:10.1016/j.actamat.2016.02.053
- [272] C. A. Zapffe, C. E. Sims; *Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel*; Trans AIME; 145:225–271 (**1941**)
- [273] F. DeKazinczy; *A theory of hydrogen embrittlement*; Journal of the Iron and Steel Institute; 177(1):85–92 (**1954**)
- [274] N. J. Petch; *XXX. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption*; Philosophical Magazine; 1(4):331–337 (**1956**); doi:10.1080/14786435608238106
- [275] S. Lynch; *Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms*; Corrosion Reviews; 30(3-4):105–123 (**2012**); doi:10.1515/corrrev-2012-0502
- [276] I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, P. Sofronis; *Hydrogen Effects on Plasticity*; in *Dislocations in Solids*; pp. 249–293; Elsevier (**2009**); ISBN 9780444532855; doi:10.1016/S1572-4859(09)01504-6
- [277] M. Nagumo; *Function of hydrogen in embrittlement of high-strength steels*; ISIJ International; 41(6):590–598 (**2001**); doi:10.2355/isijinternational.41.590
- [278] J. Song, W. A. Curtin; *A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals*; Acta Materialia; 59(4):1557–1569 (**2011**); doi:10.1016/j.actamat.2010.11.019
- [279] J. Song, W. A. Curtin; *Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron*; Nature Materials; 12(2):145–151 (**2013**); doi:10.1038/nmat3479
- [280] D. G. Westlake; *The habit planes of zirconium hydride in zirconium and zircaloy*; Journal of Nuclear Materials; 26(2):208–216 (**1968**); doi:10.1016/0022-3115(68)90072-X
- [281] H. K. Birnbaum; *Mechanical properties of metal hydrides*; Journal of The Less-Common Metals; 104(1):31–41 (**1984**); doi:10.1016/0022-5088(84)90433-8
- [282] J. D. Hobson, J. Hewitt; *The effect of hydrogen on the tensile properties of steel*; Journal of the Iron and Steel Institute; 173(2):131–140 (**1953**)

- [283] D. Eliezer, D. G. Chakrapani, C. J. Altstetter, E. N. Pugh; *The influence of austenite stability on the hydrogen embrittlement and stress- corrosion cracking of stainless steel*; Metallurgical Transactions A; 10(7):935–941 (**1979**); doi:10.1007/BF02658313
- [284] R. Kirchheim; *On the solute-defect interaction in the framework of a defactant concept*; International Journal of Materials Research; 100(4):483–487 (**2009**); doi:10.3139/146.110065
- [285] A. M. Brass, J. Chene; *Influence of deformation on the hydrogen behavior in iron and nickel base alloys: A review of experimental data*; Materials Science and Engineering A; 242(1-2):210–221 (**1998**); doi:10.1016/s0921-5093(97)00523-6
- [286] T. Depover, E. Wallaert, K. Verbeken; *Fractographic analysis of the role of hydrogen diffusion on the hydrogen embrittlement susceptibility of DP steel*; Materials Science and Engineering A; 649:201–208 (**2016**); doi:10.1016/j.msea.2015.09.124
- [287] X. Li, J. Zhang, Q. Fu, E. Akiyama, X. Song, Y. Wang, Q. Li, N. Zou; *Tensile mechanical properties and fracture behaviors of nickel-based superalloy 718 in the presence of hydrogen*; International Journal of Hydrogen Energy; 43(43):20118–20132 (**2018**); doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.179
- [288] T. Depover, F. Vercruysse, A. Elmahdy, P. Verleysen, K. Verbeken; *Evaluation of the hydrogen embrittlement susceptibility in DP steel under static and dynamic tensile conditions*; International Journal of Impact Engineering; 123(October 2018):118–125 (**2019**); doi:10.1016/j.ijimpeng.2018.10.002
- [289] T. Depover, T. Hajilou, D. Wan, D. Wang, A. Barnoush, K. Verbeken; *Assessment of the potential of hydrogen plasma charging as compared to conventional electrochemical hydrogen charging on dual phase steel*; Materials Science and Engineering: A; 754(October 2018):613–621 (**2019**); doi:10.1016/j.msea.2019.03.097
- [290] A. Massone, A. Manhard, W. Jacob, A. Drexler, W. Ecker, A. Hohenwarter, S. Wurster, D. Kiener; *An SEM compatible plasma cell for in situ studies of hydrogen-material interaction*; Review of Scientific Instruments; 91(4) (**2020**); doi:10.1063/1.5142043
- [291] A. Massone, A. Manhard, A. Drexler, C. Posch, W. Ecker, V. Maier-Kiener, D. Kiener; *Addressing h-material interaction in fast diffusion materialsâ€™a feasibility study on a complex phase steel*; Materials; 13(20):1–20 (**2020**); doi:10.3390/ma13204677
- [292] A. Massone, D. Kiener; *Prospects of enhancing the understanding of material-hydrogen interaction by novel in-situ and in-operando methods*; International

- Journal of Hydrogen Energy; 47(17):10097–10111 (**2022**); doi:10.1016/j.ijhydene.2022.01.089
- [293] S. P. Lynch; *A fractographic study of hydrogen-assisted cracking and liquid-metal embrittlement in nickel*; Journal of Materials Science; 21(2):692–704 (**1986**); doi:10.1007/BF01145543
- [294] J. Michalska, M. Sozańska, M. Hetmańczyk; *Application of quantitative fractography in the assessment of hydrogen damage of duplex stainless steel*; Materials Characterization; 60(10):1100–1106 (**2009**); doi:10.1016/j.matchar.2009.05.005
- [295] D. Wan, A. Alvaro, V. Olden, A. Barnoush; *Hydrogen-enhanced fatigue crack growth behaviors in a ferritic Fe-3wt%Si steel studied by fractography and dislocation structure analysis*; International Journal of Hydrogen Energy; 44(10):5030–5042 (**2019**); doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.190
- [296] B. A. Wilcox, G. C. Smith; *Intercrystalline fracture in hydrogen-charged nickel*; Acta Metallurgica; 13(3):331–343 (**1965**); doi:10.1016/0001-6160(65)90210-5
- [297] D. H. Lassila, H. K. Birnbaum; *The effect of diffusive segregation on the fracture of hydrogen charged nickel*; Acta Metallurgica; 36(10):2821–2825 (**1988**); doi:10.1016/0001-6160(88)90128-9
- [298] S. Bechtle, M. Kumar, B. P. Somerday, M. E. Launey, R. O. Ritchie; *Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials*; Acta Materialia; 57(14):4148–4157 (**2009**); doi:10.1016/j.actamat.2009.05.012
- [299] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki; *Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test*; Corrosion Science; 49(11):4081–4097 (**2007**); doi:10.1016/j.corsci.2007.03.038
- [300] H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, J. Yamabe, S. Matsuoka; *Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere*; International Journal of Hydrogen Energy; 40(16):5739–5748 (**2015**); doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.098
- [301] C. Park, N. Kang, S. Liu; *Effect of grain size on the resistance to hydrogen embrittlement of API 2W Grade 60 steels using in situ slow-strain-rate testing*; Corrosion Science; 128(October 2016):33–41 (**2017**); doi:10.1016/j.corsci.2017.08.032
- [302] C. Park, N. Kang, S. Liu, J. Lee, E. Chun, S. J. Yoo; *Effect of Prestrain on Hydrogen Embrittlement Susceptibility of EH 36 Steels Using In Situ Slow-Strain-Rate Testing*; Metals and Materials International; 25(3):584–593 (**2019**); doi:10.1007/s12540-018-00221-y

- [303] E. Martínez-Pañeda, Z. D. Harris, S. Fuentes-Alonso, J. R. Scully, J. T. Burns; *On the suitability of slow strain rate tensile testing for assessing hydrogen embrittlement susceptibility*; Corrosion Science; 163 (2020); doi:10.1016/j.corsci.2019.108291
- [304] A. Zafra, L. B. Peral, J. Belzunce, C. Rodríguez; *Effects of hydrogen on the fracture toughness of 42CrMo4 steel quenched and tempered at different temperatures*; International Journal of Pressure Vessels and Piping; 171:34–50 (2019); doi:10.1016/j.ijpvp.2019.01.020
- [305] Z. S. Hosseini, M. Dadfarnia, A. Nagao, M. Kubota, B. P. Somerday, R. O. Ritchie, P. Sofronis; *Modeling the Hydrogen Effect on the Constitutive Response of a Low Carbon Steel in Cyclic Loading*; Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME; 88(3):1–14 (2021); doi:10.1115/1.4049076
- [306] Y. Murakami, S. Matsuoka; *Effect of hydrogen on fatigue crack growth of metals*; Engineering Fracture Mechanics; 77(11):1926–1940 (2010); doi:10.1016/j.engfracmech.2010.04.012
- [307] J. Toplosky, R. O. Ritchie; *On the influence of gaseous hydrogen in decelerating fatigue crack growth rates in ultrahigh strength steels*; Scripta Metallurgica; 15(8):905–908 (1981); doi:10.1016/0036-9748(81)90275-1
- [308] H. J. Cialone, J. H. Holbrook; *Effects of gaseous hydrogen on fatigue crack growth in pipeline steel*; Metallurgical Transactions A; 16(1):115–122 (1985); doi:10.1007/BF02656719
- [309] T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka, Y. Murakami; *Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels*; International Journal of Hydrogen Energy; 33(10):2604–2619 (2008); doi:10.1016/j.ijhydene.2008.02.067
- [310] N. Nanninga, A. Slifka, Y. Levy, C. White; *A review of fatigue crack growth for pipeline steels exposed to hydrogen*; Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology; 115(6):437–452 (2010); doi:10.6028/jres.115.030
- [311] I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, R. A. Barna; *Effect of hydrogen concentration on fatigue crack growth behaviour in pipeline steel*; International Journal of Hydrogen Energy; 42(9):6401–6408 (2017); doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.193
- [312] M. J. Duarte, X. Fang, J. Rao, W. Krieger, S. Brinckmann, G. Dehm; *In situ nanoindentation during electrochemical hydrogen charging: a comparison between front-side and a novel back-side charging approach*; Journal of Materials Science; 56(14):8732–8744 (2021); doi:10.1007/s10853-020-05749-2

- [313] C. Müller, M. Zamanzade, C. Motz; *The Impact of Hydrogen on Mechanical Properties; A New In Situ Nanoindentation Testing Method*; Micromachines; 10(2):114 (2019); doi:10.3390/mi10020114
- [314] T. Hajilou, M. S. B. Hope, A. H. Zavieh, N. Kheradmand, R. Johnsen, A. Barnoush; *In situ small-scale hydrogen embrittlement testing made easy: An electrolyte for preserving surface integrity at nano-scale during hydrogen charging*; International Journal of Hydrogen Energy; 43(27):12516–12529 (2018); doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.168
- [315] D. H. Lee, J. A. Lee, M. Y. Seok, U. B. Baek, S. H. Nahm, J. I. Jang; *Stress-dependent hardening-to-softening transition of hydrogen effects in nanoindentation of a linepipe steel*; International Journal of Hydrogen Energy; 39(4):1897–1902 (2014); doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.060
- [316] M. Zamanzade, H. Vehoff, A. Barnoush; *Cr effect on hydrogen embrittlement of Fe3Al-based iron aluminide intermetallics: Surface or bulk effect*; Acta Materialia; 69:210–223 (2014); doi:10.1016/j.actamat.2014.01.042
- [317] X. Fang, A. Kreter, M. Rasinski, C. Kirchlechner, S. Brinckmann, C. Linsmeier, G. Dehm; *Hydrogen embrittlement of tungsten induced by deuterium plasma: Insights from nanoindentation tests*; Journal of Materials Research; 33(20):3530–3536 (2018); doi:10.1557/jmr.2018.305
- [318] Y. Zhao, M. Y. Seok, D. H. Lee, J. A. Lee, J. Y. Suh, J. I. Jang; *Hydrogen-induced softening in nanocrystalline Ni investigated by nanoindentation*; Philosophical Magazine; 96(32-34):3442–3450 (2016); doi:10.1080/14786435.2016.1159743
- [319] Y. Hong, C. Zhou, Y. Zheng, L. Zhang, J. Zheng, X. Chen; *Dependence of strain rate on hydrogen-induced hardening of austenitic stainless steel investigated by nanoindentation*; International Journal of Hydrogen Energy; 44(26):14055–14063 (2019); doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.250
- [320] T. Hajilou, Y. Deng, B. R. Rogne, N. Kheradmand, A. Barnoush; *In situ electrochemical microcantilever bending test: A new insight into hydrogen enhanced cracking*; Scripta Materialia; 132:17–21 (2017); doi:10.1016/j.scriptamat.2017.01.019
- [321] X. Lu, D. Wang, Z. Li, Y. Deng, A. Barnoush; *Hydrogen susceptibility of an interstitial equimolar high-entropy alloy revealed by in-situ electrochemical microcantilever bending test*; Materials Science and Engineering A; 762(June) (2019); doi:10.1016/j.msea.2019.138114

- [322] M. Asadipoor, A. Pourkamali Anaraki, J. Kadkhodapour, S. M. Sharifi, A. Barnoush; *Macro- and microscale investigations of hydrogen embrittlement in X70 pipeline steel by in-situ and ex-situ hydrogen charging tensile tests and in-situ electrochemical micro-cantilever bending test*; Materials Science and Engineering A; 772:138762 (**2020**); doi:10.1016/j.msea.2019.138762
- [323] X. Lu, D. Wang; *Effect of hydrogen on deformation behavior of Alloy 725 revealed by in-situ bi-crystalline micropillar compression test*; Journal of Materials Science and Technology; 67:243–253 (**2021**); doi:10.1016/j.jmst.2020.08.006
- [324] X. Fang, M. Rasinski, A. Kreter, C. Kirchlechner, C. Linsmeier, G. Dehm, S. Brinckmann; *Plastic deformation of tungsten due to deuterium plasma exposure: Insights from micro-compression tests*; Scripta Materialia; 162:132–135 (**2019**); doi:10.1016/j.scriptamat.2018.10.052
- [325] Y. Deng, T. Hajilou, D. Wan, N. Kheradmand, A. Barnoush; *In-situ micro-cantilever bending test in environmental scanning electron microscope: Real time observation of hydrogen enhanced cracking*; Scripta Materialia; 127:19–23 (**2017**); doi:10.1016/j.scriptamat.2016.08.026
- [326] Y. Deng, T. Hajilou, A. Barnoush; *Hydrogen-enhanced cracking revealed by in situ micro-cantilever bending test inside environmental scanning electron microscope*; Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 375(2098) (**2017**); doi:10.1098/rsta.2017.0106
- [327] B. R. S. Rogne, N. Kheradmand, Y. Deng, A. Barnoush; *In situ micromechanical testing in environmental scanning electron microscope: A new insight into hydrogen-assisted cracking*; Acta Materialia; 144:257–268 (**2018**); doi:10.1016/j.actamat.2017.10.037
- [328] T. Hajilou, I. Taji, F. Christien, S. He, D. Scheiber, W. Ecker, R. Pippan, V. I. Razumovskiy, A. Barnoush; *Hydrogen-enhanced intergranular failure of sulfur-doped nickel grain boundary: In situ electrochemical micro-cantilever bending vs. DFT*; Materials Science and Engineering A; 794:139967 (**2020**); doi:10.1016/j.msea.2020.139967
- [329] D. M. Doyle, G. Palumbo, K. T. Aust, A. M. El-Sherik, U. Erb; *The influence of intercrystalline defects on hydrogen activity and transport in nickel*; Acta Metallurgica Et Materialia; 43(8):3027–3033 (**1995**); doi:10.1016/0956-7151(95)00019-R
- [330] A. Metsue, A. Oudriss, X. Feaugas; *Hydrogen solubility and vacancy concentration in nickel single crystals at thermal equilibrium: New insights from statistical mechanics and ab initio calculations*; Journal of Alloys and Compounds; 656:555–567 (**2016**); doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.252

- [331] Y. Ebisuzaki, W. J. Kass, M. O’Keeffe; *Solubility and diffusion of hydrogen and deuterium in platinum*; The Journal of Chemical Physics; 49(8):3329–3332 (1968); doi:10.1063/1.1670604
- [332] M. Boudart, H. S. Hwang; *Solubility of hydrogen in small particles of palladium*; Journal of Catalysis; 39:44–52 (1975); doi:10.1016/0021-9517(75)90280-8
- [333] Z. Wang, H. Bei, E. P. George, G. M. Pharr; *Influences of surface preparation on nanoindentation pop-in in single-crystal Mo*; Scripta Materialia; 65(6):469–472 (2011); doi:10.1016/j.scriptamat.2011.05.030
- [334] D. Landolt; *Fundamental aspects of electropolishing*; Electrochimica Acta; 32(1):1–11 (1987); doi:10.1016/0013-4686(87)87001-9
- [335] W. Han, F. Fang; *Fundamental aspects and recent developments in electropolishing*; International Journal of Machine Tools and Manufacture; 139:1–23 (2019); doi:10.1016/j.ijmachtools.2019.01.001
- [336] P. N. Hishimone, H. Nagai, M. Sato; *Methods of fabricating thin films for energy materials and devices.pdf*; in *Lithium-ion Batteries-Thin Film for Energy Materials and Devices*; IntechOpen (2020)
- [337] J. Matějček, M. Vilémová, R. Mušálek, P. Sachr, J. Horník; *The influence of interface characteristics on the adhesion/cohesion of plasma sprayed tungsten coatings*; Coatings; 3(2):108–125 (2013); doi:10.3390/coatings3020108
- [338] S. Mozgovoy, J. Hardell, B. Prakash; *High Temperature Friction and Wear Performance of PVD Coatings under Press Hardening Contact Conditions*; Advances in Tribology; pp. 1–15 (2019); doi:10.1155/2019/4981246
- [339] E. Kusano; *Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review*; Applied Science and Convergence Technology; 28(6):179–185 (2019); doi:10.5757/asct.2019.28.6.179
- [340] C. Müller; *Hydrogen in Nickel - the influence of grain orientation and defects on diffusion and mechanical degradation*; Ph.D. thesis; Saarland University (2017)
- [341] E. Cattaneo, B. Riegel; *Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications / Nickel*; Encyclopedia of Electrochemical Power Sources; pp. 796–809 (2009); doi:10.1016/B978-044452745-5.00062-9
- [342] D. Perius; *In situ -Wasserstoffbeladung im Rasterelektronenmikroskop mittels eines Argon-Wasserstoff-Plasmas untersucht an Mikrobiege- und Mikrodruckversuchen*; Ph.D. thesis; Universität des Saarlandes (2019)

- [343] D. Perius; *Einfluss von Wasserstoffplasma auf die Korngrenzendekohäsion in Nickel-Mikrobiegebalken*; Ph.D. thesis; Universität des Saarlandes (2021)
- [344] A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas; *Etching and hydrogen diffusion mechanisms during a hydrogen plasma treatment of silicon thin films*; Journal of Non-Crystalline Solids; 299-302(PART 1):196–200 (2002); doi:10.1016/S0022-3093(01)01001-8
- [345] W. Schäf; *Über die Wechselwirkung kurzer Ermüdungsrisse mit Korngrenzen Systematische Experimente mit Focussed Ion Beam Microscope und mikrostruktureller Tomographie*; Ph.D. thesis; Universität des Saarlandes (2010)
- [346] A. Zafra, L. B. Peral, J. Belzunce, C. Rodríguez; *Effect of hydrogen on the tensile properties of 42CrMo4 steel quenched and tempered at different temperatures*; International Journal of Hydrogen Energy; 43(18):9068–9082 (2018); doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.158
- [347] G. Schimo, W. Burgstaller, A. W. Hassel; *Potentiodynamic hydrogen permeation on Palladium-Kelvin probe compared to 3D printed microelectrochemical cell*; Electrochemistry Communications; 60:208–211 (2015); doi:10.1016/j.elecom.2015.09.005
- [348] N. Hautz; *Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre auf die in situ Wasserstoffdetektion mittels Scanning Kelvin Eidesstattliche Erklärung*; Ph.D. thesis; Universität des Saarlandes (2020)
- [349] L. Hasenfratz; *Bachelorarbeit Ermittlung der Dehnratenabhängigkeit und des Verformungsverhalten von Nickel*; Ph.D. thesis; Universität des Saarlandes (2021)
- [350] A. G. Knapton; *Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes.*; Platinum Metals Review; 21(2):44–50 (1977)
- [351] M. G. Cuxart, J. Reyes-Herrera, I. Šics, A. R. Goñi, H. M. Fernandez, V. Carlino, E. Pellegrin; *Remote plasma cleaning of optical surfaces: Cleaning rates of different carbon allotropes as a function of RF powers and distances*; Applied Surface Science; 362:448–458 (2016); doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.117
- [352] D. Wan, Y. Deng, A. Barnoush; *Hydrogen embrittlement effect observed by in-situ hydrogen plasma charging on a ferritic alloy*; Scripta Materialia; 151:24–27 (2018); doi:10.1016/j.scriptamat.2018.03.038
- [353] J. Freund, J. Halbritter, J. K. Hörber; *How dry are dried samples? Water adsorption measured by STM*; Microscopy Research and Technique; 44(5):327–338 (1999); doi:10.1002/(SICI)1097-0029(19990301)44:5<327::AID-JEMT3>3.0.CO;2-E

- [354] J. G. Erlings, F. W. Schapink; *Dislocation networks in twin boundaries*; Physica Status Solidi (a); 46(2):653–657 (**1978**); doi:10.1002/pssa.2210460230
- [355] J. B. Jeon, G. Dehm; *Formation of dislocation networks in a coherent Cu $\Sigma 3(1\ 1\ 1)$ twin boundary*; Scripta Materialia; 102:71–74 (**2015**); doi:10.1016/j.scriptamat.2015.02.016