

7. Zusammenfassende Diskussion

Gegenstand der vorliegenden Dissertation ist die Nitrierung von Aluminiumwerkstoffrandschichten mit gepulsten Ionenstrahlen. Ein Anwendungsziel der Ionenstrahltechniken ist es das Korrosions- und das mechanische Verhalten von Oberflächen und dünnen Schichten durch eine gezielte Bestrahlung mit Fremdatomen zu verbessern. Die Behandlung mit gepulsten Ionenstrahlen erlaubt dabei die freie Einstellung vieler Bestrahlungsparameter wie Ionenfluenz, Energie- bzw. Leistungsdichte pro Puls, Pulsfrequenz und Pulsdauer, so dass die Randschichteigenschaften von Oberflächen in weiten Grenzen beeinflusst werden können. Thema und Aufgabenstellung dieser Arbeit war die diffusionsgesteuerte Synthese einer Aluminiumnitridschicht sowie die Untersuchung des thermischen Einflusses der Ionenstrahlpulsbehandlung auf das Diffusionsverhalten, die mikrostrukturellen Veränderungen und die makroskopische Schichteigenschaften.

Einen wesentlichen Aspekt bei der Modifikation von Substratoberflächen mit gepulsten energiereichen Ionenstrahlen stellen die erzeugten Temperaturfelder dar, beeinflusst durch Aufheiz- und Abkühlrate dT/dt , Erwärmung ΔT und dem Temperaturgradienten dT/dx . Mit Hilfe einer vereinfachten, eindimensionalen Lösung der Wärmeleitungsgleichung wurde für die experimentellen Bedingungen der thermische Einfluss der Pulsbestrahlung auf den oberflächennahen Bereich des Substrates abgeschätzt. Die Berechnungen für die msec-Pulsbestrahlungen von Aluminium mit Leistungsdichten im Bereich von 0,15 - 4 kW/(cm²·Puls) zeigen, dass durch die Pulsbestrahlungen nur eine moderate Erwärmung von $\Delta T \cong 15 - 400^\circ\text{C}$ pro Puls zu erwarten ist. Mit einer thermischen Modifikation der oberflächennahen Mikrostruktur im Sinne einer Aufschmelzung ist daher innerhalb eines Pulses nicht zu rechnen. Vielmehr zeigt sich, dass diese erst für hohe Leistungsdichten und deutlich längere Pulse, z.B. für 2 kW/(cm²·Puls) und 400 msec, zu erwarten ist. Obwohl die vereinfachte Betrachtung nur eine mäßige Erwärmung der Oberfläche innerhalb eines Pulses voraussagt, können für zahlreiche Pulse in Verbindung mit der Pulsfrequenz, die den Zeitraum zwischen zwei Pulsen bestimmt, eine schrittweise Aufheizung bzw. ein partielles Aufschmelzen der Aluminiumoberfläche sowie entsprechende Diffusionsprozesse nicht ausgeschlossen werden. Für die Ionenstrahlpulsnitrierungen im msec-Bereich wurden Aufheiz- und Abkühlraten bis zu $\sim 4 \cdot 10^4$ K/sec abgeschätzt. Die Werte liegen um einige Größenordnungen niedriger als die, die für Pulsbestrahlungen im μsec - und nsec -Bereich gefunden werden. Das Auftreten schneller thermo-mechanischer Prozesse wie der in der Literatur diskutierten Schockwellenerzeugung und der damit in Verbindung gebrachten Bildung von langreichweitigen Defektstrukturen kann daher für die Pulsbestrahlungen von Aluminium im msec-Bereich ausgeschlossen werden. Dieser Effekt wird für Aluminium erst bei sehr hohen Leistungsdichten ($> 6 \cdot 10^7$ W/(cm²·Puls)) mit Aufheizraten von $\sim 10^{11}$ K/sec bzw. Abkühlraten von $\sim 10^9 - 10^{10}$ K/sec beobachtet [83-85]. Mit dem Programm BETAIN

simulierte Temperaturprofile für exemplarischen Pulsbestrahlungen im nsec-Bereich, mit Leistungsdichten von $0,3 - 2 \cdot 10^3 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, deuten ebenfalls auf eine nur moderate Erwärmung der Substratoberfläche bis maximal $\Delta T \cong 450^\circ\text{C}$ hin. Die Aufheiz- und Abkühlraten liegen hier bei $\sim 10^9 \text{ K}/\text{sec}$, wodurch zwar ein schnelles Aufheizen bzw. Abkühlen erreicht wird, jedoch aufgrund der zu geringen Erwärmung der Substratoberfläche mit einer Schockwellenbildung nicht zu rechnen ist. Jedoch ist durch die Abkühlraten sowohl für die msec als auch für die nsec-Pulsbestrahlungen mit einem Einfrieren von thermisch- und ionenstrahlinduzierten Defektstrukturen sowie von amorphen Zuständen zu rechnen.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden Informationen über die Oberflächenmorphologie der ionenstrahlpulsbehandelten Aluminiumsubstrate ermittelt. Am auffälligsten war hier, dass sich für Pulsbestrahlungen mit Leistungsdichten von $1 - 4 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ und hohen Pulszahlen $N > 100$ signifikante Veränderungen in der Oberflächenmorphologie ergaben. So sind deutlich lochähnliche Vertiefungen, muldenförmige Einbuchtungen und kraterförmige Strukturen zu erkennen, die als lokale Aufschmelzungen interpretiert werden können. Entsprechend der Betrachtungen zur Temperaturentwicklung bei gepulster Ionenbestrahlung im msec-Bereich kann dies mit einer schrittweisen Aufheizung der Oberfläche bis zum Erreichen des Schmelzpunktes erklärt werden. Für die beobachtete, lokale Verteilung der Schmelzstrukturen bieten sich verschiedene Ansatzpunkte als Erklärungsmöglichkeit an. So können einerseits Inhomogenitäten in der oberflächennahen Schichtzusammensetzung und Defektstrukturen zu einer veränderten Wärmeleitfähigkeit führen. Andererseits können auch aufgestäubte Verunreinigungen wie z.B. Kupfer, die zu einer partiellen Schmelzpunktniedrigung führen, als Schmelzkeime fungieren. Inhomogenitäten in der Ionenstromdichte sind ebenfalls in Betracht zu ziehen. Eine eindeutige Identifizierung der Ursache bzw. des Mechanismus war anhand der SEM- und analytischen Untersuchungen nicht möglich. Weiterhin war auffällig, dass sich im Vergleich zu einem unbehandelten Substrat eine merkliche Glättung von Polierriefen durch die Ionenstrahlpulsbehandlung ergeben hat. Ein nur ioneninduzierter Zerstäubungseffekt der Oberfläche ist dabei auszuschliessen. Vielmehr wird eine kombinierter Prozess aus Aufschmelzung und dadurch erhöhten Oberflächenzerstäubung postuliert.

Die genauere Auswirkung thermischer Effekte und der Oberflächenaufschmelzung auf die Mikrostruktur des Targetmaterials wurde mittels Mikroskopaufnahmen von Querschliffen untersucht. Die Oberflächenmorphologie des untersuchten Substrats weist hierbei zunächst deutliche Spuren einer starken Aufschmelzung auf, wobei zusätzlich in unterschiedlichen Bereichen die Verschmelzung einzelner Aluminiumkörner, und in anderen Bereichen lokale und auf einzelne Al-Körner begrenzte mikrostrukturelle Aufschmelzungen zu beobachten sind. Entsprechend der Querschliffaufnahmen und der dazugehörigen

Stickstofftiefenprofilanalyse kann man ausgehend von der Oberfläche, zwischen vier verschiedenen Bereichen unterscheiden:

- **Bereich I:** Ionenstrahlpulsnitrierter Bereich mit einer Tiefe von ca. 250 nm
- **Bereich II:** Aufschmelzungserscheinungen bzw. Struktur einer unterkühlten Schmelze mit einer Tiefe von ca. 50 μm .
- **Bereich III:** Verfeinerung der Mikrostruktur durch Auflösung der Ausscheidungen im Al-Substrat mit einer Tiefe von ca. 30 μm
- **Bereich IV:** Thermisch nicht oder wenig modifizierter Bereich des Aluminiumbulkmaterials

Hervorzuheben ist, dass bei bisherigen μsec - und nsec -Pulsbestrahlungen nur oberflächennahe Substratbereiche von wenigen μm durch eine Oberflächenaufschmelzung verändert werden konnten [12], während gezeigt werden konnte, dass durchaus die Möglichkeit besteht, durch die msec -Pulsbestrahlung Bereiche von bis zu $\sim 80 \mu\text{m}$ zu modifizieren.

Die Schichtzusammensetzung und das Diffusionsverhalten ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumsubstrate wurde mit Hilfe der Rutherford - Rückstreuungsspektroskopie ermittelt. Untersuchungen zur Dosis-Fluenz-Abhängigkeit zeigen zunächst, dass bei den Pulsbestrahlungen mit Stickstofffluenzen $\geq 2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ maximal nur 50 % des ursprünglichen Stickstoffs implantiert werden konnte. Vergleiche mit T-Dyn.-Simulationen und dem Schulz-Wittmaack-Model zeigen, dass es sich bei dem Stickstoffverlust primär um eine Ausdiffusion des Stickstoffs und erst sekundär um einen Verlustprozess durch die Oberflächenzerstäubung handelt. Mit zunehmender Energiedichte ist auch eine deutliche Diffusion des Stickstoffs in das Aluminiumbulkmaterial zu beobachten. Einerseits kann dies mit zunehmender Energiedichte auf eine stärkere Aufheizung des Substrats zurückgeführt werden. Andererseits deuten effektive Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei $T \approx 130 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei $T \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$ auf eine ionenstrahlinduzierte Diffusion (radiation enhanced diffusion) hin, da die entsprechenden thermischen Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Aluminium bei diesen Temperaturen um ca. 1 – 2 Größenordnungen niedriger sind. Eine rein thermische Diffusion über den Leerstellenmechanismus in Aluminium kann dagegen ausgeschlossen werden. Bei der Betrachtung der implantierten Stickstoffdosis als Funktion der Energiedichte (ret. Dosis) ist weiterhin ein leichter Anstieg in der implantierten Stickstoffdosis mit zunehmender Energiedichte zu erkennen, was auf eine verstärkte Stickstoffdiffusion zurückgeführt werden kann. Einen erheblichen Einfluss auf die Ionenstrahl nitrierung von Aluminium hat auch die Aluminiumoxiddeckschicht. Die Ergebnisse sowie Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen zeigen, dass im Fall einer Stickstoffimplantation in die Oxidschicht, diese als eine Art Diffusionssperre wirkt [5]. Eine Stickstoffdiffusion in Aluminium konnte nur bei den Proben beobachtet werden, deren Oxidschicht sehr dünn bzw. durch den Ionenbeschuss aufgedünnt wurde. Ein weiterer Punkt,

der sich im Lauf der Dissertation zeigte, dass hohe Sauerstoffpartialdrücke im Restgas während der Bestrahlung aufgrund von Sauerstoffdiffusionsprozessen auch zu einem Oxidschichtwachstum führen kann [6]. Insofern ist eine diffusionsgesteuerte Nitrierung von Aluminium und die Bildung einer mehrere μm dicken AlN - Schicht nur unter Optimierung der Oxidschichtdicke und bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken erfolgreich.

Mit Hilfe der Röntgen - Photoelektronen Spektroskopie (XPS) konnten in Abhängigkeit der Bestrahlungsparameter chemische Bindungszustände bzw. die Phasenbildung ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumsubstrate untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, dass im Fall einer Stickstoffimplantation in die oberflächennahe Oxidschicht, der Stickstoff überwiegend als metastabile Oxynitrid-Phase (Al-O-N) und als interstitieller und/oder adsorbierter Stickstoff vorliegt. Erst mit zunehmender Tiefe zeigt sich bei gleichzeitig abnehmendem Sauerstoffgehalt die Bildung von Aluminiumnitrid. Für den Fall, dass der Stickstoff in eine sauerstoffärmere Randschicht implantiert wird, ist deutlich die Bildung von AlN und von Aluminiumoxynitriden zu beobachten. Adsorbierter und/oder interstitiell gebundener Stickstoff konnte in diesem Fall nicht nachgewiesen werden. Eine direkte Abhängigkeit zwischen den Pulsbestrahlungsparametern und den einzelnen Phasen konnte im Rahmen der XPS-Analysen nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig war es möglich, eine eindeutige stöchiometrische Zusammensetzung der Al-O-N Verbindungen anzugeben. Die Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass die Bildung einzelner Phasen wie AlN, Al-O-N und interstitiell/adsorbierter Stickstoff hauptsächlich durch den Sauerstoffgehalt bestimmt wird. Auffällig bei der Phasenanalyse mittels des Sauerstoffpeaks war der hohe Wasserstoffanteil, der überwiegend als Hydroxylgruppe wie AlO(OH) und Al(OH)₃ gebunden ist. Daneben wurde gezeigt, dass nur ein geringer Anteil des Sauerstoffs als Aluminiumoxid (Al₂O₃) auftritt.

Zur Charakterisierung der mechanischen Randschichteigenschaften wurden die ionenstrahlpulsbehandelten Aluminiumproben dynamischen Mikrohärtmessungen unterzogen. Hierbei zeigt sich, dass im Fall einer signifikanten Bildung von Aluminiumnitrid die relative Erhöhung der Härte zwischen 1,1 – 2,5 liegt. Im Gegensatz dazu deutet sich bei den Aluminiumsubstraten, die durch eine Implantation in die Oxidschicht entweder einen deutlich geringeren AlN-Gehalt, dafür aber einen hohen Anteil an interstitiell gebundenen Stickstoff und Al-O-N aufweisen, keine wesentliche oder nur eine geringfügige Härtezunahme an. Weiterhin zeigen Härtmessungen sowohl nach Pulsbestrahlungen im msec- als im nsec - Bereich, dass auch die Bildung größerer, mikrostruktureller Defektstrukturen durchaus zu einer Härtung der Oberfläche führen kann. Mit zunehmender Aufheizung des Substrats ist jedoch eine Härteabnahme auf den ursprünglichen Substratwert zu beobachten, was auf Ausheilprozesse und mikrostrukturelle Modifikationen zurückzuführen ist. Ein derartiges Verhalten ist auch von der Wärmebehandlung kommerzieller Aluminiumlegierungen bekannt. Ebenso zeigen die Untersuchungen, dass eine

eigentlich zu erwartende Härtung der Oberfläche durch AlN-Bildung aufgrund dieser mikrostrukturellen Veränderungen kompensiert werden kann.

Korrosionsmessungen an Ionenstrahlpulsbehandelten Substraten wurden mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungen unter Bedingungen der Lochfraßkorrosion mit einer 0,1 N NaCl-Lösung bei pH 5,6 durchgeführt. Auffällig unter diesen Bedingungen war zunächst das elektrochemische Verhalten der Aluminiumreferenzproben, die bei $-800 \text{ eV}_{\text{SCE}}$ ein Ruhepotential aufwiesen, bei denen jedoch unter dem Einfluss aggressiver Cl^- -Ionen keine Anzeichen einer einsetzenden Lochkorrosion zu erkennen waren. Dies ist wohl auf eine mäßige Cl^- -Konzentration in Verbindung mit einer zu hohen Vorschubgeschwindigkeit bei der Messung zurückzuführen. Aluminiumsubstrate, die im msec-Bereich mit gepulsten Stickstoffionenstrahlen behandelt wurden, weisen mit zunehmender Energiedichte eine deutliche Verschiebung des Ruhepotentials bis $+250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ auf. Ebenso ist unter kathodischer Polarisation deutlich ein geringerer Korrosionsstrom im Vergleich zur Referenz zu beobachten. Beide Ergebnisse lassen auf eine Veränderung der passivierenden Oberflächendeckschicht schließen. Dies kann zum einen auf das Phasengemisch, bestehend aus Aluminiumoxiden, Aluminiumoxynitriden und Aluminiumnitrid zurückgeführt werden, zum anderen ist eine Glättung und Ionenstrahlinduzierte Verfeinerung der Mikrostruktur in Betracht zu ziehen. Unter anodischer Polarisation zeigt sich dagegen nach Erreichen des Ruhepotentials ein starker Anstieg der Stromdichte und das Fehlen eines ausgeprägten Passivbereichs. Es kommt somit unter dem Einfluss aggressiver Anionen zur Lochkorrosion und einem stabilen Lochwachstum. Dass sich durch eine Kornverfeinerung der oberflächennahen Oxidschicht und der Mikrostruktur durchaus eine Verbesserung im Lochkorrosionsverhalten ergeben kann, zeigt sich nach Pulsbestrahlung der Legierung AlMgSi0,5 im nsec-Bereich. In diesem Fall ist mit zunehmender Energiedichte neben einer geringeren Stromdichte unter kathodischer Polarisation und einer Verschiebung des Ruhepotentials zu positiveren Werten, die Ausbildung eines deutlichen Passivbereichs unter anodischer Polarisation zu erkennen. Exemplarische Ruhepotential-Zeit-Messungen an Aluminiumsubstraten, die im msec-Bereich mit gepulsten Ionenstrahlen behandelt wurden, untermauern die zuvor erläuterten Ergebnisse.

Die in dieser Arbeit erlangten Befunde und Ergebnisse zeigen, dass prinzipiell eine diffusionsgesteuerte Nitrierung von Aluminium mit der Ionenstrahlpulstechnik im msec-Bereich möglich ist. Die Oxidschicht bzw. deren Bildung während der Bestrahlung, die als eine Diffusionssperre wirkt, übt jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Stickstoffdiffusion und somit auf die Bildung einer dickeren AlN-Schicht aus. Darüber hinaus weisen die Ergebnisse auf ein erhebliches Potential der Oberflächenbehandlung mit gepulsten, energiereichen Ionenstrahlen im msec-Bereich hin. So kann durch geeignete Wahl der Bestrahlungsparameter und des Implantats eine Aufschmelzung und eine bis zu $80 \mu\text{m}$ tiefe Veränderung der Mikrostruktur bewirkt werden. Ebenso kann die Oberflächenhärte für

mechanische Beanspruchungen erhöht werden. Andererseits ist auch eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften durch eine mikrostrukturelle Modifikation möglich. Ein optimaler Parameterbereich für Oberflächenhärtung und eine gleichzeitige Verbesserung gegenüber Lochkorrosion durch Verfeinerung der Mikrostruktur ist unmittelbar nicht zu erkennen. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass eine Randschichtmodifikation von metallischen Werkstoffen durch kurze, energiereiche Ionenpulse im msec-Bereich zu einer Verbesserung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften führen kann und somit in Zukunft durchaus eine Alternative zu den herkömmlich, angewendeten Verfahren mit kontinuierlichen Ionenstrahlen oder Plasmanitrieren darstellen kann.