

3 Probenanalyse und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Analyseverfahren besprochen, die zur Untersuchung der in dieser Arbeit bestrahlten Stahlproben eingesetzt wurden. Die Analyse der Oberflächentopographie (Kapitel 3.1) wurde mit mikroskopischen Verfahren durchgeführt. Man interessierte sich dabei insbesondere für die Bildung von Versetzungen, Ausscheidungen und Aufschmelzungserscheinungen. Dazu wurden auch Querschliffe angefertigt. Im Rahmen der Elementanalyse (Kapitel 3.2) wurden tiefenselektive *RBS-Profil* (Rutherford Back Scattering) aufgenommen und mit *NRA* (Nuclear Reaction Analysis) die Stickstoffverteilungen untersucht. Die Phasenanalyse der Substratelemente (Kapitel 3.3) erfolgte durch *CEMS* (Conversion Electron Mößbauer Spectroscopy) und *GXRD* (Grazing Incidence X-Ray Diffraction). Bei der Analyse der mechanischen Eigenschaften (Kapitel 3.4) wurden die *Universalhärten* und die *Reibungskoeffizienten* bestimmt. Außerdem wurde das Korrosionsverhalten durch elektrochemische Stromdichte-Spannungsmessungen (*Zyklovoltametrie*) analysiert.

3.1 Analyse der Topographie und Morphologie

Für die zweidimensionale Analyse der Oberflächentopographie wurden ein Lichtmikroskop und ein *REM* (Raster-Elektronen-Mikroskop) verwendet, die sich hinsichtlich ihres Auflösungsvermögens deutlich unterscheiden. Bei einem Lichtmikroskop werden typischerweise bis zu 1000-fache Vergrößerungen erzielt, wodurch Strukturen von einigen Mikrometern aufgelöst werden können. Ein REM hingegen arbeitet mit bis zu 350.000-facher Vergrößerung, wodurch Auflösungen im nm-Bereich möglich sind. Für eine dreidimensionale Analyse der Oberflächentopographie wurden *AFM-Aufnahmen* (Atomic Force Microscopy) erstellt, mit denen die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit möglich ist. Ihre Auflösung ist in der Regel noch etwas besser als beim REM.

Die Untersuchung der Morphologie der modifizierten Randschicht wurde mit mikroskopischen Aufnahmen von Querschliffen durchgeführt. Die Anfertigung der Querschliffe geschah am *Materialwissenschaftlichen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt* unter Verwendung einer V2A-Beitze, mit der die Flächen nach dem Aufschneiden ca. 3 Minuten bei 45⁰C geätzt wurden.

3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bei einem REM /Schn 94, Wick 92/ tastet ein fein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Energie von typischerweise 10-25kV rasterförmig die zu untersuchende Oberfläche ab. Die hochenergetischen Elektronen regen die Atome durch inelastische Stoßpro-

zesse zur Emission von Sekundärelektronen an, die zusammen mit den rückgestreuten Elektronen in einem Detektor nachgewiesen werden. Die Bildinformation, die im allgemeinen aus einer Überlagerung von Material-, Topographie- und Potentialkontrast besteht, wird durch die emittierten Sekundärelektronen geliefert. Die erreichbaren lateralen Auflösungen werden durch die vertikalen Austrittstiefen der Elektronen begrenzt und liegen bei den Sekundärelektronen bei ca. 10nm. Das Auflösungsvermögen beim REM hängt weiterhin von dem Elektronenstrahldurchmesser und der elektrischen Leitfähigkeit des zu analysierenden Materials ab. Die elektrische Leitfähigkeit ist eine notwendige Voraussetzung dieser Methode, da die Primärelektronen das Substrat sonst negativ aufladen, wodurch der Elektronenstrahl aufgrund der abstoßenden elektrischen Kräfte nicht mehr in das Substrat eindringen kann. Elektrisch nichtleitende Substrate werden daher vor der Untersuchung mit Gold oder Kohlenstoff beschichtet.

3.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Bei einem Rasterkraftmikroskop /Gerb 86/ wird eine aus einem Siliziumnitrideinkristall geätzte Spitze an der Unterseite eines empfindlichen Federarms aufgehängt und als Sonde über die Probe gefahren. Dabei berührt die Sonde die Probenoberfläche oder befindet sich in einem sehr geringen Abstand zu ihr. Hier wurde mit der letzteren Methode gearbeitet, wobei die atomaren Wechselwirkungskräfte zwischen der Sonde und der Probenoberfläche detektiert werden, die in der Größenordnung von 10^{-18} N liegen. Bei einer Änderung der Wechselwirkungskräfte kommt es zu einer Auslenkung des Federarms, welcher mit der Reflexion eines Laserstrahls an eine Photodiode weitergeleitet wird. Dabei werden die Richtungsänderung und Auslenkung des Auftreffpunktes des Laserstrahls gemessen und in eine dreidimensionale topographische Darstellung der Oberfläche umgesetzt. Die Methode ist unabhängig von den magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Probe.

3.2 Elementanalyse

Die tiefenselektive Elementanalyse wurde mit *RBS* und *NRA* durchgeführt. Beide Methoden arbeiten weitgehend zerstörungsfrei. *RBS* eignet sich besonders gut für Systeme, deren Grundstruktur aus Elementen mit deutlich leichteren Massen besteht, als die in oder auf ihr zu detektierenden Elemente. Diese Voraussetzung ist bei den hier durchgeführten Experimenten nicht gegeben. Daher wurden zusätzlich *NRA*-Messungen durchgeführt, die sich besonders für den Nachweis von leichten Elementen in schwereren Substraten eignen.

3.2.1 Rutherford Rückstreuung (Rutherford Back Scattering)

Das Prinzip der Rutherford Rückstreuung (Rutherford Back Scattering = RBS) /Chu 87/ beruht auf der elastischen Streuung von hochenergetischen Projektilteilchen am Coloumb-Potential der Atomkerne des Substrats. Meistens werden dabei Protonen oder α -Teilchen verwendet. Die reflektierten Projektile werden anschließend energieselektiv detektiert (**Bild 3.1**).

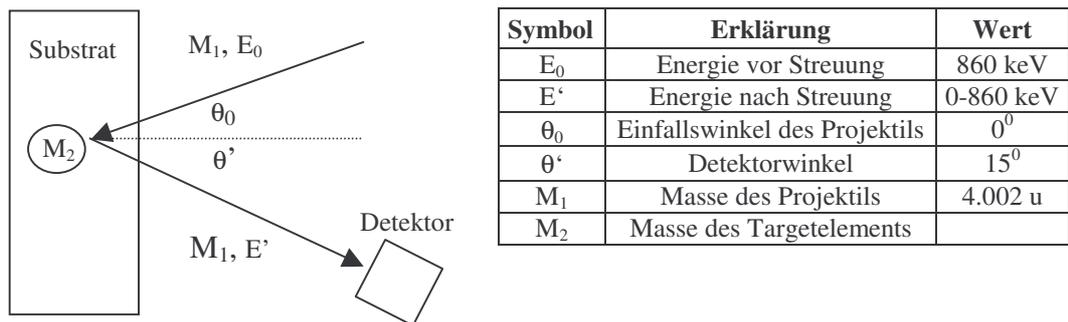


Bild 3.1: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung von RBS-Messungen. Die Tabelle enthält die hier zur Anwendung gekommenen Versuchsbedingungen (rechte Spalte). Als Projektile wurden α -Teilchen verwendet.

Da die Energien der reflektierten Projektile von den Atommassen der Targetatome abhängen, an denen sie gestreut wurden, erhält man zunächst qualitative Informationen über die Elementzusammensetzung des Substrats (**Gleichung 3.1**).

$$E' = E_0 \cdot \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cdot \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.1)$$

mit: M_1 Masse des Projektils [u]
 M_2 Masse des Targetelements [u]
 θ $180^\circ - (\text{Einfallswinkel} + \text{Detektorwinkel}) [^\circ]$

Mit der Anzahl der detektierten Ereignisse und den differentiellen Wirkungsquerschnitten der Elemente lassen sich auch Aussagen über die quantitative Elementzusammensetzung treffen (**Gleichung 3.2**).

$$(N \cdot t) = \frac{A \cdot \cos \theta_0}{Q \cdot \Omega \cdot \sigma(E, \theta)} \quad (3.2)$$

mit:	N	Atomdichte [cm ⁻³]
	t	Schichtdicke [cm]
	A	Integrierter Anzahl der Ereignisse des Peaks vom Element A
	Q	Projektildichte [cm ⁻²]
	Ω	Detektorraumwinkel [cm ²]
	σ (E, θ)	Wirkungsquerschnitt [cm ²]

Weiterhin hängt die Energie der reflektierten Projektile aufgrund ihres Energieverlusts im Substrat von der Eindringtiefe ab, so dass man auch bei Kenntnis der Stopping Power tiefenselektive Informationen erhält.

3.2.2 Kernreaktionsanalyse (Nuclear Reaction Analysis)

Die Kernresonanzanalyse (Nuclear Reaction Analysis = NRA) /Tesm 95/ beruht auf den Nachweis von Kernreaktionen, die durch den Beschuss des zu analysierenden Substrats mit Projektile ausgelöst werden. Es kommt dabei zur Abstrahlung von α-Teilchen, Protonen, Neutronen, Deuteronen oder γ-Quanten mit Energien von typischerweise bis zu 5MeV, die mit einem Detektor energieselektiv nachgewiesen werden (**Bild 3.2**).

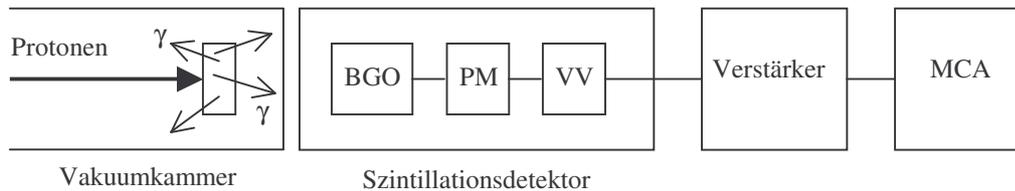


Bild 3.2: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung der NRA-Messungen. Als Projektile wurden Protonen verwendet. Die abgestrahlten γ-Quanten wurden mit einem BGO (Bi₄Ge₃O₁₂) - Szintillationsdetektor nachgewiesen (PM: Photomultiplier, VV: Vorverstärker, MCA: Multi Channel Analyser).

Die Kernreaktionen zwischen Projektile und Substratelementen finden nur bei definierten Energien statt, die als *Resonanzenergien* bezeichnet werden. Wenn die Projektilenergie einer solchen Resonanzenergie entspricht, kommt es zu Kernreaktionen mit den Elementen, die sich direkt auf der Probenoberfläche befinden. Um eine Tiefenauflösung zu erhalten, erhöht man die Projektilenergie über die Resonanzenergie hinaus. An der Oberfläche finden dann keine Kernreaktionen mehr statt, sondern die Projektile dringen in das Substrat ein, wo sie abgebremst werden und Energie verlieren. Wenn sie so tief eingedrungen

gen sind, dass ihre Energie wieder der Resonanzenergie entspricht, kommt es erneut zu Kernreaktionen. Die Zusammensetzung in der Tiefe lässt sich also schrittweise abtasten. Bei Kenntnis der Stopping-Power kann man diese Tiefe berechnen (**Gleichung 3.3**).

$$X = \frac{E_P - E_R}{dE/dx} \quad (3.3)$$

mit: X Tiefe der Resonanzreaktion [nm]
 E_P Projektilenergie [eV]
 E_R Resonanzenergie [eV]
 dE/dx Stopping-Power des Projektils im Substrat [eV/nm]

Die Tiefenauflösung ist durch die Energiebreite der Resonanzreaktion und die Fluktuation der Projektilenergien begrenzt (**Gleichung 3.4**). Die Fluktuation der Projektilenergie setzt sich aus der Energieunschärfe der Projektile, der Dopplerverbreiterung durch die Vibration der Atome und der statistischen Verteilung des Energieverlusts im Substrat (*Straggling*) zusammen (**Gleichung 3.5**). Bei den hier durchgeführten Versuchen ergab sich eine Tiefenauflösung von ca. 1-10nm in Substrattiefen von 10-2000nm.

$$\Delta x = \frac{\delta E + \Gamma/2}{dE/dx} \quad (3.4)$$

$$\delta E = \left[\Omega_E^2 + \Omega_D^2 + \Omega_S^2 \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

mit: Δx Tiefenauflösung der Resonanzreaktion [m]
 δE Fluktuation der Projektilenergien [eV]
 Γ Breite der Resonanzreaktion [eV]
 Ω_E Energieunschärfe der Projektile [eV]
 Ω_D Dopplerverbreiterung [eV]
 Ω_S Straggling [eV]

Bei dem Nachweis von implantiertem Stickstoff stehen einem bei der Wahl der günstigsten Resonanzreaktion mehrere Optionen zur Verfügung (**Tabelle 3.1**). Aus dieser Tabelle geht hervor, dass man nicht nur auf Nachweisreaktionen für das ^{14}N -Isotop beschränkt ist, sondern auch das ^{15}N -Isotop verwenden kann, das im natürlichen Stickstoff zu einem Anteil von ca. 0.5Gew.% vorhanden ist.

Reaktion	E_R [keV]	E_γ [MeV]	σ [mb]	Γ [keV]	Störreaktion	$E_{Stör}$ [keV]
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	278	6.82, 6.14, 1.47	$\ll 1$	1.6	$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	340
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	1544	6.18, 5.18	0.09	34	$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	1607
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	1807	8.98	0.52	4.2	$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	1945
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	4.43	300	0.9	$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	597
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	898	4.43	800	2.2	$^{58}\text{Ni}(p, \gamma)^{59}\text{Cu}$	947

Tabelle 3.1: Mögliche Nachweisreaktionen für Stickstoff mit E_R : Resonanzenergie, E_γ : Energie der abgestrahlten Gammaquanten, σ : Wirkungsquerschnitt ($1\text{b}=10^{-24}\text{cm}^2$), Γ : Resonanzbreite. Die Resonanzreaktionen werden von den Störreaktionen bei $E_p > E_{Stör}$ überlagert. Erklärung der Reaktionsabkürzungen: Links steht das nachzuweisende Element (N), rechts das Element nach der Kernreaktion (C, O), in der Klammer das Projektil (p) und die abgestrahlten Teilchen (α, γ)

Der Vorteil der $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ –Reaktion bei 278keV besteht in der relativ niedrigen Energie, die zu einem geringen Stragglung führt. Allerdings wird diese Resonanzreaktion bereits bei 340keV von der $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ –Reaktion überlagert. Da Flur als Verunreinigung immer vorhanden ist und die Störreaktion mit 160mb einen sehr großen Wirkungsquerschnitt hat, kann die $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ –Reaktion zum Nachweis von Stickstoff bei Energien von über 340keV nicht mehr verwendet werden. Dies begrenzt die Tiefe, bis zu der die Profile aufgenommen werden können, auf ca. 200nm bei dem hier verwendeten Stahl (Stopping-Power für Protonen im X2CrNi18-9 Stahl bei 200-400keV: 20-15Å/eV in 1-2 μm). Bei den anderen beiden $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ -Reaktionen ist das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte zwischen der Resonanzreaktion und der Störreaktion zwar günstiger, aber durch die wesentlich größere Resonanzbreite verschlechtert sich die Tiefenauflösung erheblich.

Dieses Problem kann durch die Verwendung der Resonanzreaktionen für das ^{15}N –Isotop teilweise umgangen werden. Wegen ihres sehr hohen Wirkungsquerschnitts lässt es sich nämlich trotz des relativ geringen Anteils gut nachweisen. Für eine größere Profiltiefe ist dabei die Reaktion bei 429keV zu bevorzugen, mit der Stickstoff bis in Tiefen von ca. 2 μm beim hier verwendeten Versuchswerkstoff nachgewiesen werden kann.

Für den Nachweis von Argon mit NRA stehen zwar ab einer Energie von 1050keV mehrere Kernreaktionen der Form $^{40}\text{Ar}(p,\gamma)^{41}\text{K}$ zur Verfügung, allerdings haben sie einen äußerst geringen Wirkungsquerschnitt, so dass sich nur erhebliche Mengen von schätzungsweise größer als 10-15At.% nachweisen lassen. Das leichtere Edelgas Neon lässt sich zwar theoretisch mit einer $^{22}\text{Ne}(p,\gamma)^{23}\text{Na}$ -Reaktion schon ab 636keV detektieren, allerdings sind auch hier die Wirkungsquerschnitte sehr klein. Daher konnte keines der implantierten Edelgase mit NRA nachgewiesen werden.

3.3 Phasenanalyse

Zur Phasenanalyse wurden *CEMS*- und *GXRD*-Spektren aufgenommen. Der wesentliche Unterschied der beiden Methoden besteht darin, dass mit *CEMS*-Spektren lediglich Informationen über die Eisenkonfigurationen erhalten werden, wohingegen die *GXRD*-Spektren prinzipiell Informationen über die Konfigurationen aller Elemente und Verbindungen liefern. Allerdings eignen sich die *CEMS*-Spektren wesentlich besser für detaillierte und quantitative Aussagen. Letztlich liegen also zwei sich gegenseitig ergänzende Methoden vor, deren Stärke in einer gemeinsamen Anwendung liegen.

3.3.1 Mößbauerspektroskopie (CEMS)

Das Prinzip der *Mößbauerspektroskopie* von Eisen /Gons 81/ beruht auf einer Kernanregung der ^{57}Fe -Isotope, die zu einem Anteil von 2At.% im natürlichen Eisen vorhanden sind. Die genauen Resonanzenergien hängen von ihrer Konfiguration ab, die wiederum durch die nächsten und übernächsten Nachbaratome bestimmt wird. Durch die Messung der Resonanzenergien können daher Aussagen über die Struktur- und Bindungsarten des Eisens erhalten werden. Bei *CEMS* werden die Kernanregungen durch die Messung der Konversionselektronen nachgewiesen, die bei der Abregung des Kerns in seinen Grundzustand abgestrahlt werden. Die Methode ist sehr oberflächensensitiv, denn ca. 96% der Konversionselektronen stammen aus der 300nm dicken obersten Schicht. Für die Kernanregung verwendet man eine radioaktive ^{57}Co -Quelle, die zu ^{57}Fe zerfällt. Dies erfolgt zu ca. 85% über die Abstrahlung von γ -Quanten mit einer Energie von 14.1 keV, welche die ^{57}Fe -Kerne in den Zustand mit Kern-spin $I=3/2$ anregen (**Bild 3.3**).

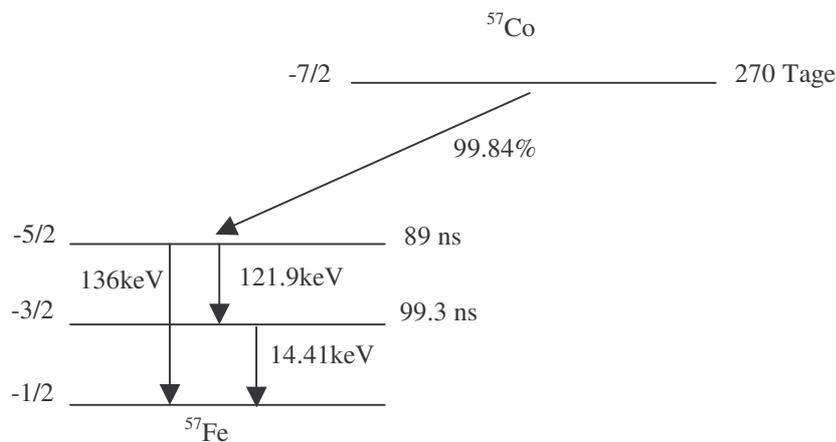


Bild 3.3: Zerfallsschema von radioaktivem ^{57}Co zu ^{57}Fe mit Angabe der Kernspins (Werte links der Energieniveaus) und der Halbwertszeiten (Werte rechts der Energieniveaus).

Die Abregung des Eisens in seinen Grundzustand mit dem Kernspin $I=1/2$ erfolgt zu 10% über die Abstrahlung von γ -Quanten und zu ca. 90% über die Abstrahlung von Konversionselektronen, die größtenteils aus den 1s-Orbitalen stammen. Die Konversionselektronen werden mit einem Detektor nachgewiesen. Da ihre Anzahl proportional zu den Kernanregungen und den ^{57}Fe -Isotope ist, können quantitative Aussagen über die Konfiguration der ^{57}Fe -Isotope erhalten werden. Die Messgenauigkeit wird dabei durch Konversionselektronen aus d- und p-Orbitalen, sowie durch Auger-Elektronen beeinträchtigt. Die Entstehung der Auger-Elektronen hängt mit der Abstrahlung der Konversionselektronen zusammen, bei der unvollständig besetzte Orbitale zurückbleiben. Dies führt zu einer Anregung der Atomhülle, deren Abregung über Röntgenemission oder die Aussendung von Auger-Elektronen aus schwächer gebundenen Schalen erfolgt.

Die Kernanregung der ^{57}Fe -Kerne erfolgt durch γ -Quanten, die von einer ^{57}Co -Quelle abgestrahlt werden. Bei der Abstrahlung ist zu beachten, dass es wegen des Rückstoßes zu einem Energieverlust kommt. Aufgrund der geringen natürlichen Linienbreite der hier betrachteten γ -Quanten ($E=14.41\text{keV}$) von $4.7 \cdot 10^{-9}\text{eV}$ kann dieser Energieverlust dazu führen, dass eine resonante Anregung der ^{57}Fe -Kerne nicht mehr möglich ist. Falls die ^{57}Co -Kerne jedoch in einem Gitter sitzen, welches sich in diesem Energiebereich nicht anregen lässt, nimmt der Kristall als ganzes den Rückstoßimpuls auf und es kommt zu keinem merklichen Energieverlust. Dabei ist zu beachten, dass die Anregung von Gitterschwingungen temperaturabhängig ist.

In der Praxis werden die als Quelle verwendeten ^{57}Co -Kerne bei der Mößbauer-spektroskopie in eine Rhodium-Matrix eindiffundiert. Um nun die Resonanzenergien der ^{57}Fe -Kerne im zu untersuchenden Substrat aufzufinden, wird die Mößbauerquelle relativ zum Substrat in Bewegung gesetzt, so dass aufgrund des Dopplereffekts eine Energieverschiebung der emittierten γ -Quanten stattfindet. Durch die Einstellung eines Geschwindigkeitsintervalls, das periodisch durchfahren wird, kann ein bestimmter Energiebereich abgetastet und die dort stattfindenden Kernresonanzen gemessen werden. Als Absorber kommen dabei nur Festkörper in Frage.

Eine genauere Betrachtung der Energiezustände des Kerns erhält man über die Multipolentwicklung des Kernpotentials. Dabei treten drei Terme auf, die im folgenden kurz besprochen werden:

(a) Monopolmoment

Eine Verschiebung des Monopolmoments wird durch eine unterschiedliche Elektronendichte der s-Elektronen ausgelöst, da diese eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort besitzen. Sie wird meistens als *Isomerieverschiebung bezeichnet (Gleichung 3.7)*.

$$\delta_{IS} = \Delta E_A - \Delta E_Q = \frac{2\pi \cdot Z \cdot e^2}{5} \cdot \left(\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g \right) \cdot \left(\rho_e^A(0) - \rho_e^Q(0) \right) \quad (3.7)$$

mit: $E_{A,Q}$ Energieniveau der Kernspins I beim Absorber(A) und der Quelle(Q)
 Z Kernladungszahl
 $\langle r^2 \rangle_{a,g}$ Kernradien des Absorbers (a) und der Quelle (q)
 $\delta_{a,g}$ Ladungsdichten der Elektronen am Kernort beim Absorber (a) und der Quelle (q)

(b) Quadrupolmoment

Ein Kernquadrupolmoment (**Gleichung 3.8**) wird durch eine asymmetrische Kernladungsverteilung hervorgerufen, die von der Kugelsymmetrie abweicht, und mit einem äußeren elektrischen Feldgradienten wechselwirkt.

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) \cdot x_i \cdot x_j \cdot dr \quad (3.8)$$

mit: Q_{ij} ij-Komponente des Kernquadrupoltensors
 ρ_n Kernladungsdichte mit elektrischem Feldgradienten ($\nabla \cdot \mathbf{E}$)
 x_i, x_j Kartesische Koordinaten der Kernladungsdichte
 r Kernradius

Es kommt dabei zu einer Quadrupolaufspaltung der Energieniveaus in den angeregten Zuständen (**Gleichung 3.9**). Für die magnetische Spinquantenzahl m ($m=I, I-1, I-2, \dots, -I, I=\text{Kernspin}$) gelten für die Dipolstrahlung folgende Auswahlregeln: $\Delta m=0, \pm 1$.

$$E_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{ZZ}}{4I \cdot (2I - 1)} \cdot \left[3m_l^2 - I \cdot (I + 1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

mit: E_Q Energieeigenwerte der angeregten Zustände
 Q Quadrupolmoment
 I Kernspinzahl
 m Magnetische Spinquantenzahl
 η Asymmetrieparameter
 V_{ZZ} zz-Komponente des elektrischen Feldgradienten in Diagonalform

Ein Kernquadrupolmoment existiert nur bei Zuständen mit $I > 1/2$. Dies zeigt, dass die elektrische Quadrupolwechselwirkung nur von dem elektrischen Feldgradienten abhängt. Man findet dabei einen gitterabhängigen und valenzelektronenabhängigen Teil. Der gitterabhängige Teil wird durch die Ladungsverteilung der Gitteratome hervorgerufen, welche die Mößbauer-atome in einer nichtkubischen Symmetrie umgeben. Der valenzelektronenabhängige Teil wird durch eine nichtkubische Ladungsverteilung von teilgefüll-

ten Valenzorbitalen verursacht. Kubische Gitter zeigen dagegen wegen ihrer Symmetrie keine Quadrupolaufspaltung.

(c) *Hyperfeinfeld*

Das Hyperfeinfeld wird durch ein Magnetfeld am Kernort verursacht, das durch lokale magnetische Momente der Kernelektronenhülle oder durch magnetische Momente der Nachbaratome, sowie durch äußere Magnetfelder verursacht werden kann. Es entsteht durch die Wechselwirkung mit einem magnetischen Dipolmoment (bei $I > 0$) und führt zur Aufhebung der m -Entartung der Kernzustände (**Gleichung 3.10**). Dies wird als *magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung* bezeichnet. Für die magnetische Dipolstrahlung gelten folgende Auswahlregeln: $\Delta I = 1$ und $\Delta m_I = 0, \pm 1$.

$$E_m = \frac{\mu \cdot H \cdot m_I}{I} \quad (3.10)$$

mit	E_m	Energieniveau der Hyperfeinfeldaufspaltung
	μ	Dipolmoment
	H	Magnetfeld am Kernort

Beim Eisen wird das Hyperfeinfeld von der *Spin Polarisation* erzeugt, d.h. der Polarisation der s -Elektronen der inneren Schalen. Insgesamt führt dies zu sechs Übergängen im Termschema von ^{57}Fe (**Bild 3.4**).

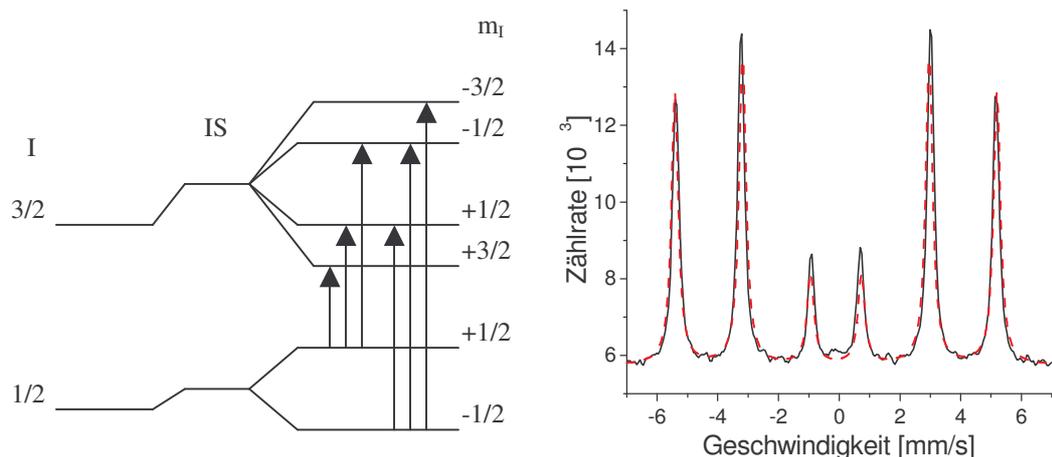


Bild 3.4: Mößbauerspektrum von angereichertem ^{57}Fe . **Linkes Bild:** Termschema des ^{57}Fe mit der Hyperfeinfeldaufspaltung. **Rechtes Bild:** Ausgewertetes Eichspektrum eines ^{57}Fe -Präparats mit $v_{\text{max}} = 6.95$ mm/s (durchgezogene Linie: gemessene Werten, gestrichelte Linien: gefittete Werte); die Isomerishift der Anlage betrug 0.11 mm/s, die FWHM der Peaks beträgt ca. 0.27 mm/s.

Die relativen Intensitäten der Spektrallinien bei einem polykristallinen Substrat betragen bei der magnetischen Hyperfeinfeldaufspaltung 3:2:1:1:2:3 und bei der elektrischen Quadrupolaufspaltung 1:1. Eine Abweichung von diesen Intensitätsverhältnissen findet man beim Auftreten eines anisotropen f-Faktors (Debye Waller Faktor) und durch Textureffekte, bzw. bevorzugte Kristallorientierungen.

Ein typischer Aufbau eines Mößbauerspektrometers ist in **Bild 3.5** dargestellt. Der Mößbauerantrieb, auf dem sich die ^{57}Co -Quelle befindet, wird über einen Funktionsgenerator kontrolliert, der eine Dreiecksspannung erzeugt. Mit einem Detektor werden die Konversionselektronen nachgewiesen und anschließend verstärkt. Das Signal wird dann an einen Einkanal-Diskriminator weitergeleitet und auf einem Oszilloskop dargestellt. Die Eichung der Mößbaueranlage erfolgt in der Regel durch ein angereichertes ^{57}Fe -Präparat (Bild 3.4, oben).

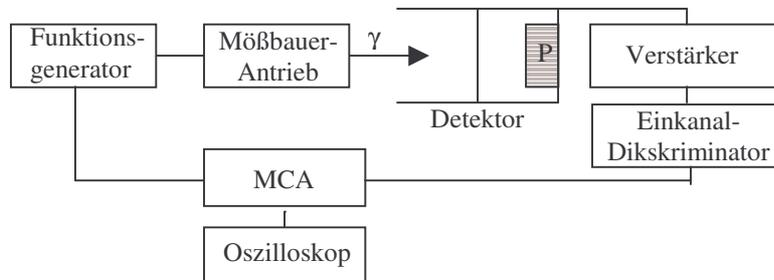


Bild 3.5: Schematischer Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers mit P: Probe.

3.3.2 Röntgenspektroskopische Untersuchungen (GXR)

Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen /Neff 59/ beruhen auf der Reflexion und Interferenz von Röntgenstrahlen, mit denen das zu untersuchende Substrat bestrahlt wird. Die Reflexionsbedingung für konstruktive Interferenz hängt gemäß der *Bragg'schen Gleichung (Gleichung 3.11)* in kristallinen Stoffen von dem Gitterabstand der Netzebenen ab. Da die Netzebenenabstände für die Struktur des Substrats charakteristisch sind, lassen sich ihnen bestimmten Phasen bzw. Gitterkonfigurationen zuordnen.

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3.11)$$

mit:	d:	Netzebenenabstand [nm]
	θ	Detektorwinkel zur Probenoberfläche [°]
	n	Ordnung der konstruktiven Interferenz
	λ	Wellenlänge der verwendeten γ -Strahlung [nm]

Für die Messungen verwendet man eine Röntgenquelle mit definierter Strahlung und misst mit einem Detektor die Reflexe, die in Abhängigkeit des Reflexwinkels auftreten. Die reflektierte Röntgenstrahlung wird im Substrat absorbiert und daher nimmt die Intensität mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell ab. Die Absorption hängt von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und dem Substratmaterial ab (**Gleichung 3.12**).

$$I = I_0 \cdot \exp(\mu \cdot \rho \cdot l) \quad (3.12)$$

mit:	I	Intensität der Röntgenstrahlung nach der zurückgelegten Strecke l im Substrat
	I_0	Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung
	μ_i	Massenabsorptionskoeffizient des Substrats [cm^2/g]
	ρ	Dichte [g/cm^3]
	l	Eindringtiefe im Substrat [cm]

Die Gesamtintensität der reflektierten Röntgenstrahlung ist vom Diffraktionsvolumen und dem Einfallswinkel abhängig (**Gleichung 3.13**), wodurch sich bei niedrigen Einfallswinkeln die Messzeit erheblich vergrößern kann. Die Intensitäten werden für jedes Element mit seiner Kernladungszahl Z gewichtet. Daher sind schwere Materialien mit röntgenspektroskopische Untersuchungen grundsätzlich besser detektierbar.

$$I_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(-2 \cdot M) \cdot V \quad (3.13)$$

mit:	I	Integrierte Intensität der reflektierten Röntgenstrahlen
	F	Strukturfaktor
	V	Diffraktionsvolumen (abhängig von Einfallswinkel)
	$\exp(-2M)$	Debye-Waller-Faktor

In dieser Arbeit wurden im Rahmen der röntgenspektroskopischen Untersuchungen *GXRD-Spektren* aufgenommen, deren Vorteil ihre Oberflächensensitivität ist. Bei GXRD werden die Röntgenstrahlen unter kleinen, konstanten Einfallswinkeln, die typischerweise bei $0.5\text{-}3^\circ$ liegen, auf das Substrat gelenkt. Man spricht dabei auch von einem *streifenden Einfall*. Daher dringen die Röntgenstrahlen nur wenig tief in das Substrat ein und liefern Informationen aus der oberflächennahen Schicht (**Bild 3.6**). Der Detektor bewegt sich dabei auf dem 2θ -Kreis und registriert die Reflexe in Abhängigkeit des Winkels 2θ . Im Gegensatz zur klassischen *Bragg-Brentano Anordnung*, wo der Einfallswinkel mit dem Detektorwinkel synchron variiert ($\theta/2\theta$ -Anordnung) und die Probennormalen und die Normalen der Netzebenen parallel sind, ändert sich bei dieser Messanordnung der Winkel zwischen diesen Normalen ständig. Daher können die relativen Intensitäten bei GXRD-Spektren von texturierten Materialien nicht mehr miteinander verglichen werden.

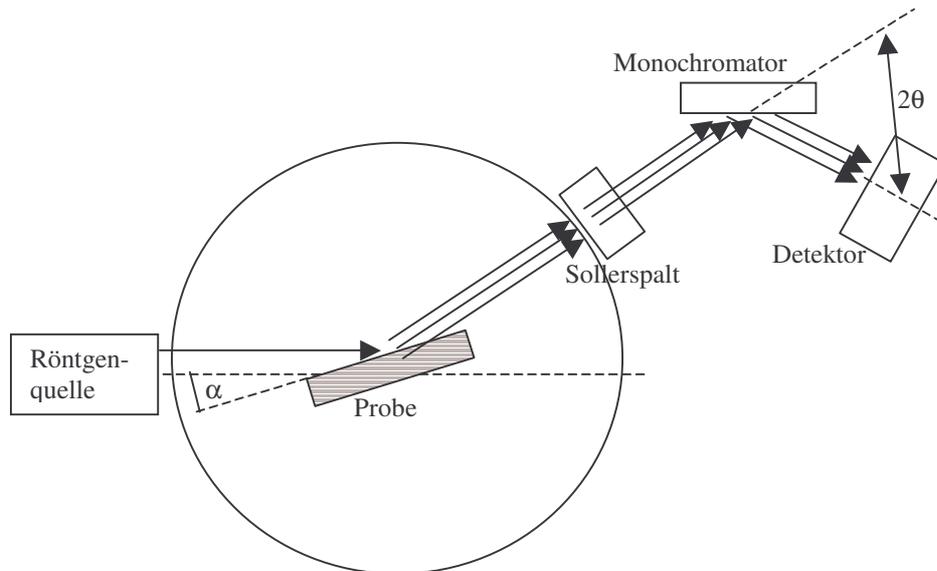


Bild 3.6: Schematischer Aufbau der GXR-D-Messungen. Die vom Brennfleck ausgehende Röntgenstrahlung wird an der Probe gebeugt, im Sollerspalt parallelisiert und anschließend monochromatisiert, wodurch im Detektor nur die zu 2θ gehörende Strahlung registriert wird.

Bei der Wahl der verwendeten Einfallswinkel muss beachtet werden, dass die Winkel nicht beliebig klein gewählt werden können, da sonst die Messzeiten zu lang werden oder man in den Bereich der Totalreflexion gerät. Hier wurde mit Einfallswinkeln von 1° und 2° gearbeitet, was bei Cu- K_α -Strahlung im verwendeten Versuchswerkstoff einer Absorptionslänge senkrecht zur Oberfläche von ca. 400nm, bzw. 900nm entspricht (**Gleichung 3.14**). Die Absorptionslänge ist die Strecke im Substrat, die der einfallende Strahl zurücklegt, bis seine ursprüngliche Intensität auf den 1/e-Teil abgefallen ist.

$$d = l \cdot \sin \alpha = \frac{-\ln(I_d / I_0)}{\mu \cdot \rho} \cdot \sin \alpha \quad (\mu = \sum_i \mu_i \cdot x_i, \rho = \sum_i \rho_i \cdot x_i) \quad (3.14)$$

mit	d	Absorptionslänge senkrecht zur Probenoberfläche [cm]
	l	Absorptionslänge [cm]
	α	Einfallswinkel [$^\circ$]
	μ, μ_i	Absorptionskoeffizient des Substrats bzw. der Elemente i [cm^2/g]
	ρ	Dichte des Substrats [g/cm^3]
	x_i	Anteil des Elements i am Gesamtsubstrat [%]

3.4 Analyse der mechanischen und chemischen Eigenschaften

Bei dieser Analyse geht es um die Auswirkungen der Ionenimplantation und Phasenbildung auf die mechanischen und chemischen Oberflächeneigenschaften des Versuchswerkstoffes. Dafür wurden Härtemessungen durchgeführt und die Reibungskoeffizienten gemessen. Das Verschleißverhalten des Materials hängt z.T. mit der Härte und dem Reibungskoeffizienten zusammen. Es nimmt im allgemeinen mit höheren Härtewerten und niedrigeren Reibungskoeffizienten ab. Weiterhin wurde das Korrosionsverhalten in saurer Lösung durch *Zyklovoltametriemessungen* untersucht.

3.4.1 Härtemessungen

Die Härte eines Materials ist als der mechanische Widerstand definiert, den das Material einem eindringenden Körper entgegensetzt /Habi 80/. Sie hängt von der Elementzusammensetzung des Materials und seiner mikrostrukturellen Beschaffenheit ab. Die Härte wird mit einem harten Prüfkörper bekannter Geometrie gemessen, den man mit einer definierten Kraft in das Material eindrückt und die dabei erreichte Eindringtiefe ermittelt. Der Prüfkörper wird auch als *Indenter* bezeichnet. Je nach Höhe der Eindringkraft unterscheidet man zwischen der *Makrohärte* (50-1000N), der *Kleinlasthärte* (2-50N), der *Mikrohärte* (0.01-2N) und der *Ultramikrohärte* (<0.01N).

Bei der Messung der Härte von dünnen Schichten (einige 100nm) muss man mit sehr geringen Prüfkraften (einige 10mN) arbeiten. Diese hinterlassen häufig zu kleine Eindrücke, als dass sie mit einem Lichtmikroskop vermessen werden könnten. Dieses Problem kann mit dem dynamischen Härtemessverfahren umgangen werden, bei dem die Eindringkraft schrittweise erhöht und die jeweilige Eindringtiefe vermessen wird. Daraus wird die Härte in der jeweiligen Tiefe des Materials bestimmt, wodurch man eine tiefenselektive Materialhärte erhält.

Ein solches dynamisches Verfahren wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Als Messverfahren wurde eine *Universalhärteprüfung nach Vickers* (DIN 50137) durchgeführt /Matt 87/. Dazu wird als Eindringkörper ein pyramidenförmiger Diamant mit einem Öffnungswinkel von 136° verwendet, der auch *Vickersdiamant* bezeichnet wird. Seine Geometrie muss bei der Härteberechnung mitberücksichtigt werden (**Gleichung 3.15**).

$$HVL = \frac{F}{26.43 \cdot h^2} \quad (3.15)$$

mit: HVL Vickershärte unter der Last F [N/m²]
 F Eindringkraft [N]
 h Eindringtiefe [m]

Bei der Vermessung von dünnen Schichten ist weiterhin zu beachten, dass mit zunehmender Eindringtiefe des Prüfkörpers das Substratmaterial mitgemessen wird. Wenn es möglich ist, werden daher bei Härteangaben Werte zugrunde gelegt, bei denen die Eindringtiefe des Indenter nur 10% der Schichtdicke beträgt. Bei sehr dünnen Schichten steigen außerdem die Anteile der elastischen Rückfederung des Materials und verfälschen die Ergebnisse. Diese Anteile können bei Verwendung eines *Nanoindenters* durch eine schrittweise Krafterniedrigung des Prüfkörpers mitgemessen und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Als weitere Fehlerquellen treten die Abweichungen des Vickersdiamanten von der idealen Pyramidenform in Erscheinung, die beim Schleifen der Diamantspitze (*Dachkante*) und durch mechanische Beanspruchungen (*Spitzenverrundung*) zustande kommen (**Gleichung 3.16**). Diese wird durch die Auswertungssoftware korrigiert, wodurch man die sogenannte *korrigierte Härte* oder *Universalhärte nach Vickers* erhält.

$$r \equiv \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{ideal}}} = 1 + f_1(R, c) \cdot 1/h + f_2(R, c) \cdot 1/h^2 \quad (3.16)$$

mit:	r	Verhältnis aus realer (A_{real}) und idealer Eindruckfläche (A_{ideal})
	f_1, f_2	Faktoren, die empirisch bestimmt werden müssen [nm]
	c	Dachkantenlänge [nm]
	R	Radius der Spitzenverrundung [nm]

3.4.2 Reibungsverhalten

Bei der Messung des Reibungskoeffizienten lässt man einen Prüfkörper mit einer konstanten Kraft (*Normalkraft*) über das Substrat gleiten. Dabei misst man die Kraft, die aufgewendet werden muss, um die Gleitgeschwindigkeit konstant zu halten (*Reibkraft*). Als Prüfkörper verwendet man üblicherweise eine flache Scheibe (*Pin-on-disc*) oder eine Kugel (*Ball-on-disc*), unter der sich das Substrat mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit dreht. Mit zunehmender Eindringtiefe des Prüfkörpers vergrößert sich zunächst die Reibungsfläche, was bei einem homogenen Material zu einem größeren Reibungswiderstand führt. Dies wiederum führt zu einer Vergrößerung des Reibungskoeffizienten (**Gleichung 3.17**), weshalb man aus dem Reibungskoeffizienten z.T. Rückschlüsse auf die Härte und das Verschleißverhalten des Materials ziehen kann.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (3.17)$$

mit:	μ	Reibungskoeffizient
	F_R	Reibkraft [N]
	F_N	Normalkraft [N]

3.4.3 Korrosionsmessungen

Korrosion ist nach DIN 50900 definiert als „Die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion des Bauteils oder des gesamten Systems führen kann“. Die Schädigungen sind auf chemische Reaktionen zurückzuführen, wie z.B. Oxidation, wodurch meist nichtmetallische Verbindungen gebildet werden, was zu einer vollständigen Zerstörung des Metalls führen kann.

Korrosion kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen /Rahm 77/. Entscheidend für den Korrosionsmechanismus und die Korrosionsgeschwindigkeit eines Substrats ist die Element- und Phasenzusammensetzung, seine Mikrostruktur, die Temperatur und die Art des Korrosionsmediums. Zu den Korrosionsmechanismen gehören insbesondere die *gleichmäßige Korrosion*, die sich durch einen homogenen Flächenabtrag auszeichnet, und die *lokale Korrosion*, die inhomogen an einzelnen Oberflächenpartien stattfindet. Das Rosten von Eisen gehört zur gleichmäßigen Korrosion und ist hier daher von besonderem Interesse. Als Korrosionsmedien kommen wasserhaltige und trockene Umgebungen in Betracht, wobei in der Praxis insbesondere feuchte Umgebungen mit einem pH-Wert < 7 eine Rolle spielen.

Chemisch betrachtet handelt es sich bei elektrochemischer Korrosion um eine Redoxreaktionen, die sich aus anodischen und kathodischen Teilreaktionen zusammensetzt. Die kathodischen Teilreaktionen beschränken sich in feuchter Umgebung im wesentlichen auf die Wasserstoffabscheidung ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) und die Reduktion von gelöstem Sauerstoff ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$). Die anodischen Teilreaktionen hängen dagegen stark von der chemischen Zusammensetzung des Substrats ab. Beim Vorliegen von Eisen bilden sich z.B. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH und weitere H_2O -haltige Spezies.

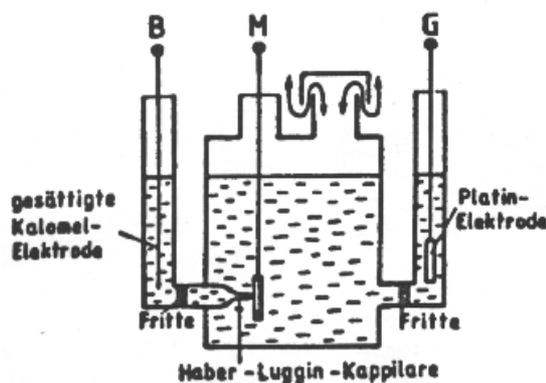
Da sich Korrosion immer an der Grenzschicht zum Korrosionsmedium abspielt, ist ein Korrosionsschutz durch eine aufgebraute Schutzschicht oder eine chemische oder mikrostrukturelle Veränderung der Randschicht möglich. Beim Korrosionsschutz kann man zwischen dem kathodischen und dem anodischen Schutz unterscheiden. Beim kathodischen Schutz wird eine Schutzschicht aus einem unedleren Material auf das Substrat aufgebracht, wofür oft Zink- und Cadmiumschichten eingesetzt werden. Die Schutzschicht löst sich bevorzugt auf und wird daher auch als *Opferanode* bezeichnet. Das Substrat selbst bildet hierbei die Kathode. Der Korrosionsschutz besteht dabei nur so lange, bis das unedlere Material vollständig aufgelöst ist.

Der anodische Schutz wirkt durch die Präsenz einer Schicht auf dem Substrat, die aus einem edleren Material als das Substrat selbst besteht. In diesem Fall bildet also das Substrat die Anode. Eine solche Schicht kann eine *Passivschicht* sein. Sie bildet sich z.B. bei Stählen mit einem Chromgehalt von > 12Gew.%, weshalb diese auch als rostfreie Stähle bezeichnet werden (siehe Kapitel 2.1.1). Dabei oxidiert das Chrom auf der Probenoberfläche zu Cr_2O_3 und bildet eine ca. 5-10nm dicke *natürliche Passivschicht*, die den darrun-

terliegenden Stahl vor einer Auflösung in sauren Medien schützt. Diese Schutzschicht kann durch Ionenimplantation modifiziert werden, was zu positiven und negativen Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit führen kann /Pere 98/.

So verursacht z.B. die Implantation von Stickstoff bei der Bildung von Chromnitriden Cr_xN eine Abnahme der passivierenden Cr_2O_3 -Schicht, was zu einem deutlich schlechteren Korrosionsverhalten führt. Dafür kann aber auch die Entstehung von magnetischem α -(Fe, Ni) verantwortlich sein, die meistens mit der Bildung von Chromnitriden einhergeht, da der Austenit bei der Ausscheidung von Chrom aus der (Fe, Cr, Ni)-Matrix instabil wird (siehe Kapitel 2.1.2). Insgesamt beobachtet man, dass sich magnetische Phasen eher negativ auf die Korrosionseigenschaften auswirken. Während z.B. ein hoher Anteil von Verformungsmartensit und der magnetischen γ_{Ni} -Phase zu einen erhöhten Korrosionsabtrag führen /Sche 98/, kann man bei Bildung von paramagnetischen Phasen häufig eine Abnahme des Korrosionsabtrags feststellen /Dear 89, Sama 93, Sche 98/.

Um das Verhalten von Schichten zu charakterisieren, wurden in dieser Arbeit *Zyklovoltametriemessungen* durchgeführt. Dabei wird *eine Korrosionsmesszelle (Bild 3.7)* verwendet und an einen Potentiostaten angeschlossen. Das Substrat wird dabei als Messelektrode verwendet und in einen Elektrolyten eingetaucht. Zwischen ihr und einer Gegenelektrode wird dann ein bestimmter Potentialbereich mit einer bestimmten Geschwindigkeit beliebig häufig abgefahren. Eine geeichte Bezugslektrode dient dabei zur Bestimmung des an der Messelektrode anliegenden Potentials. Häufig wird dafür eine Kalomelektrode verwendet. Von einem Zyklus spricht man, wenn der eingestellte Potentialbereich einmal in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung durchlaufen wurde. Der dabei gemessene Strom wird auf die Probenoberfläche normiert und gegen das Potential aufgetragen (**Bild 3.8**).



Versuchsparameter	Versuchsbedingung
Messelektrode M	Stahl X2CrNi18-9
Gegenelektrode G	Platinelektrode
Bezugslektrode B	Kalomelektrode
Elektrolyt	5N H_2SO_4 -Lösung
Potentialbereich	-500mV – 1000mV
Potentialvorschub	10mV/s
Zyklenanzahl	400-3000
Probenfläche	1cm ²
Temperatur	23°C

Bild 3.7: Schematischer Aufbau einer Korrosionsmesszelle /Rahm 90/. Die Messelektrode wird direkt vor einer Haber-Luggin-Kapillare getaucht, alle drei Elektroden sind dabei durch Glasfritten voneinander getrennt. Die Tabelle gibt die hier durchgeführten Versuchsbedingungen an.

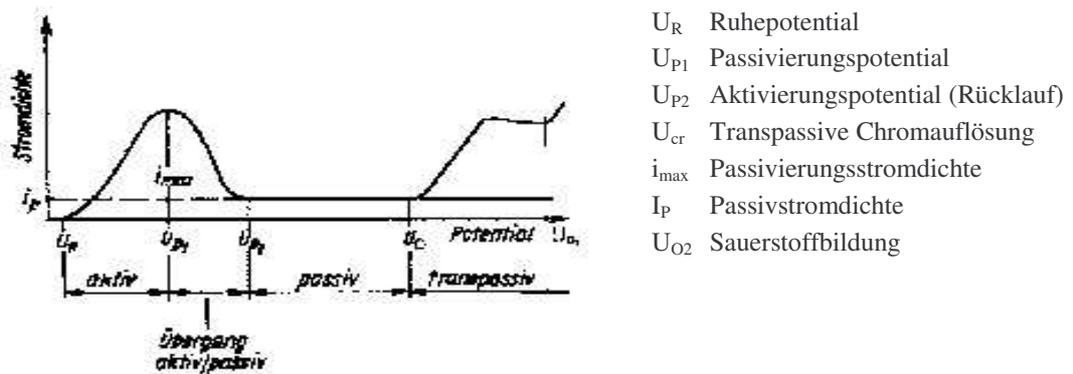


Bild 3.8: Schematische Stromdichte-Potentialkurve eines passivierenden Metalls auf Grundlage von /Scha 81, Sche 98/, inklusive des Potentials für die Sauerstoffbildung (U_{O_2}).

Die in Bild 3.8 auftretenden Potentiale werden nun anhand des Beispiels von Stahl als zu untersuchendem Versuchswerkstoff (Elektrode) erläutert. Falls das angelegte Potential kleiner als das Ruhepotential U_R ist, liegt dem hier fließenden Strom hauptsächlich die Wasserstoff- und Sauerstoffreduktion zugrunde. Beim Ruhepotential selbst fließt zwar von außen her gesehen kein Strom, intern jedoch hat man es mit einem Gleichgewicht zu tun, bei dem die Reduktion von Wasserstoff und gelöstem Sauerstoff genauso groß wie die Oxidation von Eisen ist. Das Eisen wird dabei selektiv aus dem Material herausgelöst. Bei einer Zunahme des angelegten Potentials über das Ruhepotential hinaus kommt man in den Bereich der verstärkten Eisenauflösung, d.h. hier überwiegt die Oxidation des Eisens und steigt bis zum Passivierungspotential stark an. Bei einem angelegten Potential $P > U_{P1}$ beginnt sich eine Passivierungsschicht in Form von FeO und Cr_2O_3 zu bilden, was zu einem starken Abfall der Eisenauflösung führt, wodurch der gemessene Korrosionsstrom bis auf die Passivierungsstromdichte abnimmt. Der Bereich, in dem der Strom auf diesem niedrigen Niveau verbleibt, wird Passivbereich genannt. Er endet mit einem erneuten Anstieg des Stroms beim Einsetzen der transpassiven Chromauflösung, wobei selektiv Chromatome oxidiert und aus dem Stahl herausgelöst werden. Bei einem weiteren Anstieg des Potentials erreicht man schließlich den Bereich der Sauerstoffbildung. Dort beginnt sich die Passivierungsschicht selbst aufzulösen.

Die Breite des Passivbereichs und seine Lage, die durch die Grenzpotentiale U_{P1} , U_{P2} und P_D festgelegt wird, bestimmen den Einsatzbereich des Werkstoffs. Je größer der Bereich ist und desto weiter er sich zu negativen, bzw. positiven Potentialen hin ausdehnt, desto größer ist der Einsatzbereich des Stahls. Durch eine Steigerung des Anteils an Chrom kann man z.B. U_{P1} und U_{P2} deutlich zu niedrigeren Potentialen hin verschieben, so dass sich der Passivbereich ausdehnt. Ein Maß für den Korrosionsabtrag stellt die maximale Stromdichte (auch kritische Stromdichte genannt) dar.