Segregation in komplexen antimonhaltigen Legierungen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Chem. Elke Clauberg
aus Düsseldorf

Referent: PD Dr. C. Uebing
Koreferent: Prof. Dr. B. Boddenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 11.4.2000

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom Dezember 1996 bis zum Dezember 1999 am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf, Abteilung Physikalische Chemie.

Für die Betreuung der Arbeit bedanke ich mich bei Herrn PD Dr. C. Uebing.

Herrn Prof. Dr. H. J. Grabke danke ich für sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit und seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Bei Herrn Dr. H. Viefhaus möchte ich mich für die Messungen am VG Microlab und für die Hilfe bei zahlreichen Problemen bedanken.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. P. Sevč für die Hilfe bei den Messungen zur Korngrenzensegregation und Herrn Dr. J. Janoveč für die Durchführung der TEM-Untersuchungen.

Außerdem danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie allen Mitarbeitern der Abteilung Physikalische Chemie für ihre Unterstützung und die gute und kooperative Arbeitsatmospäre.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Antimon ist ein typisches Begleitelement in Stählen, so wie auch Phosphor, Schwefel und Arsen. Bei erhöhten Temperaturen segregieren viele Begleitelemente an äußere und innere Phasengrenzen. Diese Anreicherung ist i.a. auf eine bzw. wenige Schichten im Bereich der Grenzfläche beschränkt [1]. Durch Segregation von Begleitelementen an die Korngrenzen kommt es zum technisch bedeutendsten Effekt, der sog. Anlassversprödung von Stählen. Die versprödende Wirkung der Begleitelemente wurde in zahlreichen Studien bewiesen [2–4].

Antimon hat die Tendenz zur Korngrenzensegregation [5,6] und - in wesentlich stärkerem Maß - zur Oberflächensegregation [7] in Stählen und Eisenbasislegierungen. In kommerziellen Stählen ist Antimon zumindest im 10 ppm-Bereich enthalten. Wegen der steigenden Verwendung von Schrott minderer Qualität ist damit zu rechnen, dass der Antimongehalt von Stählen in der Zukunft weiter ansteigen wird. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den Einfluss von Antimon auf die Stahlqualität bzw. auf die Stahleigenschaften weitergehend zu untersuchen.

Zur Korngrenzensegregation des Antimons wurden bereits zahlreiche Studien durchgeführt. Da in diesen jedoch meist kommerzielle Stähle oder komplexe Legierungen eingesetzt wurden, erhielt man widersprüchliche Ergebnisse im Bezug auf den Ablauf der Segregation und den Einfluss verschiedener Legierungselemente. Besonders diskutiert wurde der Einfluss des Nickels. Dieses Element soll die Segregation des Antimons steigern, was besonders in Chrom-Nickel-Stählen [8, 9] beobachtet wurde. Einige Autoren erklären diesen Effekt mit der Kosegregation von Antimon und Nickel [10], andere dagegen durch gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeiten [11].

Auch die Oberflächensegregation des Antimons kann die Materialeigenschaften nachhaltig beeinflussen. Durch die Oberflächensegregation werden das Aufkohlungs- und Nitrierungsverhalten, Oxidation/Korrosion sowie Reibung und Verschleiß beeinflusst [12,13]. Trotz der großen technischen Bedeutung ist das Verständnis von Oberflächenphänomenen in Multikomponentensystemen noch nicht weit fortgeschritten. Daher sind Untersuchungen zur Oberflächensegregation in komplexen Systemen nicht nur von technischen, sondern auch von großem theoretischem Interesse.

In dieser Arbeit werden sowohl die Oberflächen- als auch die Korngrenzensegregation in komplexen antimonhaltigen Legierungen untersucht. Zur Oberflächensegregation werden zwei ferritische Systemen betrachtet, die neben Nickel in einem Fall Chrom und im anderen Fall Silizium als Ferritbildner enthalten. Außerdem wird ein austenitisches System untersucht, das als zulegierte Elemente nur Nickel und Antimon enthält. Neben der Segregation von Antimon und dem Einfluss der Legierungs- und Verunreinigungselemente auf die Antimonsegregation können an diesen einkristallinen Systemen zahlreiche Segregationsphänomene studiert werden.

Grundlegende Untersuchungen zur Korngrenzensegregation von Antimon wurden bereits von Mast [6] durchgeführt. Er untersuchte den Einfluss der Elemente Nickel, Kohlenstoff und Mangan auf die Antimonsegregationsegregation. Darauf aufbauend wird in dieser Arbeit der Einfluss von Chrom, Chrom und Nickel und der Einfluss von zusätzlichem Kohlenstoff untersucht.

Neben den Studien zur Segregation wird in dieser Arbeit der Effekt einer Segregationsschicht von Antimon auf die Oxidation von Eisen-Antimon-Einkristallen untersucht.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Segregation

Als Segregation bezeichnet man die Anreicherung von gelösten Komponenten eines Festkörpers an äußeren oder inneren Phasengrenzen. Es handelt sich bei der Segregation um einen Spezialfall der Adsorption, bei dem die an der Grenzfläche adsorbierten Teilchen aus dem Festkörper selbst stammen. Die Triebkraft für das Auftreten der Segregation ist dabei zum einen die Verringerung der Grenzflächenenergie durch die Segregation und zum anderen die Relaxation von Gitterspannungen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl die Korngrenzensegregation als auch die Oberflächensegregation untersucht. Zwischen diesen beiden Formen der Segregation gibt es viele Gemeinsamkeiten. Daher lassen sich häufig theoretische Modelle, die für die Korngrenzensegregation oder die Oberflächensegregation ausgearbeitet wurden, auf den jeweils anderen Fall übertragen.

Neben der Art der Grenzfläche, an der die Segregation stattfindet, können Segregationsphänomene auch eingeteilt werden in Gleichgewichtssegregation und Ungleichgewichtssegregation. Bei den meisten Untersuchungen zur Korngrenzensegregation wird durch genügend lange Auslagerungszeiten das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt, so dass hier die Gleichgewichtssegregation untersucht wird. Ungleichgewichtssegregation tritt häufig bei Untersuchungen der Oberflächensegregation an Einkristallen auf, wenn die Diffusion einer Komponente kinetisch gehemmt ist. Dies ist z.B. der Fall bei Segregationsuntersuchungen an Ferriten bei geringeren Temperaturen. Der im 10 ppm-Bereich als Verunreinigung enthaltene Schwefel ist das oberflächenaktivste Element, kann aber erst bei Temperaturen über 650°C mit merklicher Geschwindigkeit segregieren.

Im Folgenden werden die thermodynamischen Grundlagen und die Kinetik der Segregation kurz dargestellt.

2.2 Thermodynamik

Zur thermodynamischen Beschreibung von Grenzflächen geht man häufig von der Gibbs'schen Adsorptionsisotherme aus. Gibbs stellt in seiner thermodynamischen Theorie einen funktionalen Zusammenhang zwischen den chemischen Potentialen der Komponenten und deren Exzessgrößen an der Oberfläche her. Die Lage der Grenzfläche wird dabei so gewählt, dass der Überschuss der Hauptkomponente gleich Null ist. Dann gilt folgender Zusammenhang zwischen der überschüssigen Oberflächenkonzentration Γ einer Komponente und der Änderung der Oberflächenenergie $\delta\sigma$ bei Änderung des chemischen Potentials $\delta\mu$:

$$\delta\sigma/\delta\mu = -\Gamma \tag{2.1}$$

Ersetzt man das chemische Potential durch den Term, der dessen Abhängigkeit von der Aktivität beschreibt nach $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, so erhält man für die Abhängigkeit des Oberflächenüberschusses von der Aktivität:

$$\delta\sigma/\delta \ln(a_i) = -RT\Gamma_i \tag{2.2}$$

Auf der Grundlage dieser Gleichung lassen sich Phänomene wie die unterschiedlich starke Neigung, zu verschieden orientierten Oberflächen zu segregieren, sowie die durch Segregation hervorgerufene Facettierung von Oberflächen verstehen. In diesen Fällen ist die durch die Segregation verursachte Änderung der Oberflächenenergie für verschiedene Orientierungen der Oberfläche unterschiedlich stark. Abb. 2.1 zeigt die energetischen Vehältnisse bei der durch Segregation induzierten Facettierung. Diese tritt bei der Aktivität a^* des Segreganten auf, denn hier wird trotz der Ausbildung einer größeren Oberfläche insgesamt die Grenzflächenenergie minimiert.

Da die Segregation einen Spezialfall der Adsorption darstellt, kann zu ihrer Beschreibung ebenso wie für die Adsorption die Langmuir-Isotherme verwendet werden. Bei der Einführung der Langmuir-Isotherme werden folgende Einschränkungen für die Gültigkeit gemacht: (i) Das Modell gilt nur für ideale Lösungen, (ii) die auf der Oberfläche vorhandenen Adsorptionsplätze sind äquivalent, und (iii) die Segregation ist auf eine Monolage beschränkt. Auf der Grundlage der Langmuir-Isotherme entwickelte McLean [14, 15] das erste Modell zur mikroskopischen Beschreibung der Segregation. In dieser Betrachtung wird angenommen, dass eine bestimmte Anzahl von Koordinationsplätzen an der Grenzfläche vorhanden ist. Darüber hinaus gelten die gleichen Einschränkungen wie für die

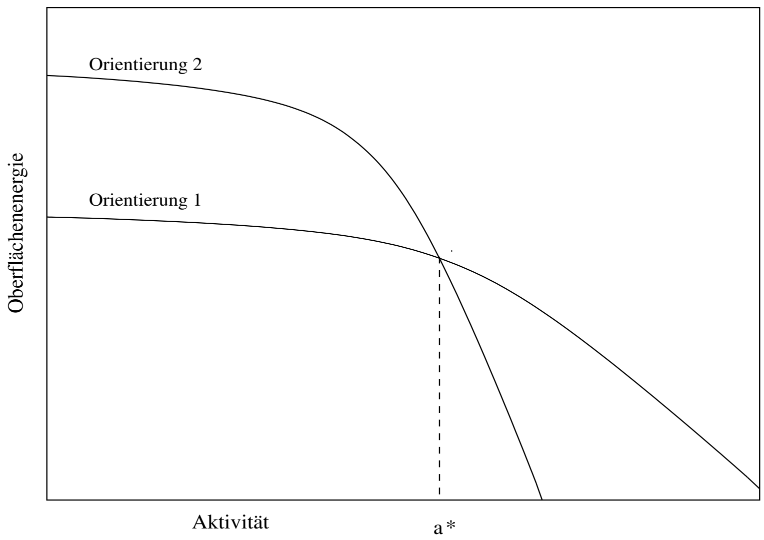


Abbildung 2.1: *Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Aktivität eines Segreganten für verschiedene kristallographische Orientierungen*

Langmuir-Isotherme.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = x \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT})\right) = x \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^{exs}}{R}\right) \tag{2.3}$$

Hier ist θ der Bedeckungsgrad, x der Molenbruch, ΔG^0 die freie Gibbs'sche Enthalpie der Segregation, ΔH^0 die Standardenthalpie und ΔS^{exs} die Exzessentropie. Die Exzessentropie berücksichtigt die Terme, die über die Konfigurationsentropie hinausgehen. Dies sind in realen Systemen die Vibrations- und die Phononenentropie. Die McLean-Gleichung lässt sich auf Systeme, in denen geringere Bedeckungsgrade auftreten, anwenden, da hier die Wechselwirkungen zwischen den segregierten Atomen vernachlässigt werden und damit die Segregationsplätze als äquivalent betrachtet werden können. Dann ist es möglich, aus der Temperaturabhängigkeit der Segregation die Segregationenthalpie zu bestimmen. So erhielt Mast [6] für die Korngrenzensegregation des Antimons einen Wert von -19 ± 0.5 kJ/mol für ΔH_{seg}.

In realen Systemen treten aber - im Gegensatz zu den Annahmen von McLean - bei höheren Bedeckungsgraden sehr wohl Wechselwirkungen der segregierten Atome miteinander auf. Die Fowler-Guggenheim-Gleichung [16] enthält einen Korrekturterm für diese

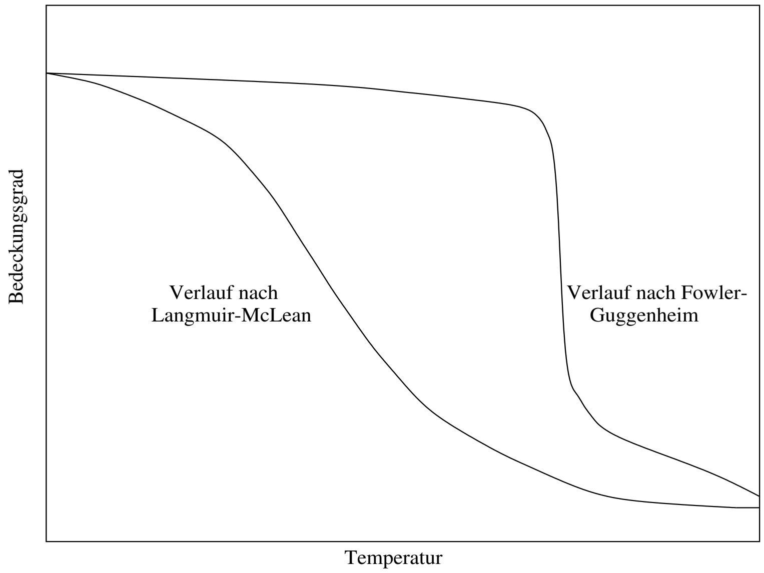


Abbildung 2.2: *Temperaturabhängigkeit der Oberflächenbedeckung nach Langmuir-McLean und nach Fowler-Guggenheim*

Wechselwirkungsenergie.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = x \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT} - \frac{\theta z w}{RT}\right) \tag{2.4}$$

Die Gleichung ist hier um einen bedeckungsabhängigen Term erweitert worden, der sowohl die Koordinationszahl z des Segreganten an der Korngrenze bzw. Oberfläche als auch die Wechselwirkungsenergie w zwischen benachbarten segregierten Atomen enthält. Abb. 2.2 enthält eine Darstellung des Verlaufs der Segregationsenthalpie einmal nach Langmuir-McLean und einmal nach Fowler-Guggenheim. Je stärker die Wechselwirkungen zwischen den segregierten Atomen, desto mehr weichen Langmuir-McLean- und Fowler-Guggenheim-Verlauf voneinander ab. Für starke Wechselwirkungen kann es nach dem Fowler-Modell sogar zu sprunghaften Änderungen des Bedeckungsgrades bei einer bestimmten Temperatur kommen.

Das Langmuir-McLean-Modell ist auch auf komplexere als binäre Systeme anwendbar, wenn nur eine der Komponenten eine ausgeprägte Neigung zur Segregation aufweist. Wenn ein System aber mehr als eine Komponente mit stärkerer Neigung zur Segregation enthält, muss zur Beschreibung ein alternatives Modell verwendet werden. Das Guttmann-Modell [17–21] wurde für reguläre Lösungen aufgestellt, in denen die Segregation auf die oberste Schicht begrenzt ist. Es wurden zwei Grenzfälle bearbeitet, die ursprünglich als reguläres

Verhalten mit Platzwettbewerb und reguläres Verhalten ohne Platzwettbewerb bezeichnet wurden. In neueren Veröffentlichungen werden dafür meist die Begriffe Platzwettbewerb und Kosegregation benutzt [22].

- **Platzwettbewerb**: Die beiden vorhandenen Segreganten konkurrieren um Plätze an der Oberfläche. Das Modell wurde ursprünglich für interstitiell gelöste Segreganten aufgestellt. Betrachtet wird ein ternäres System $M - X_1 - X_2$ mit den Segreganten X_1 und X_2. Für den Platzwettbewerb sind nun zwei verschiedene Fälle denkbar: Die Segreganten konkurrieren entweder um gleiche Plätze an der Oberfläche oder die Besetzung einer Art von Plätzen durch den einen Segreganten verhindert die Besetzung der für den zweiten Segreganten benötigten Plätze und umgekehrt. Zusätzlich müssen anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Segreganten berücksichtigt werden. Die Oberflächenbedeckung für einem Segreganten kann dann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_1-\theta_2} = \frac{x_i}{1-x_1-x_2}\exp\left(\frac{-\Delta G_i}{kT}\right) \tag{2.5}$$

  Für die freie Enthalpie der Segregation erhält man nach Guttmann

$$\Delta G_1 = \Delta {G_1}^0 + \alpha\,(\theta_2 - x_2) \tag{2.6}$$

$$\Delta G_2 = \Delta {G_2}^0 + \alpha\,(\theta_1 - x_1) \tag{2.7}$$

  Dabei sind $\Delta {G_1}^0$ und $\Delta {G_2}^0$ die freien Enthalpien für die Systeme $M - X_1$ und $M - X_2$. Die Wechselwirkungsenergie α nimmt in realen Systemen meist positive Werte an, da zwischen den Segreganten im Regelfall repulsive Wechselwirkungen auftreten. Beispiele für ein solches Verhalten bietet das gut untersuchte System Fe-Si-C(100) [23]. Bei Platzkonkurrenz mit starken repulsiven Wechselwirkungen der Segreganten kann es zu einer sprunghaften Änderung der Bedeckung bei einer bestimmten Temperatur kommen.

- **Kosegregation**: Das Modell der Kosegregation wurde von Guttmann für eine reguläre ternäre Lösung $M - X_s - X_i$, die das substitutionell gelöste Element X_s und das interstitiell gelöste Element X_i enthält, aufgestellt. Für die freie Enthalpie ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\Delta G_s = \Delta {G_0}^s + \beta/a(\theta_i - Y_i) \tag{2.8}$$

$$\Delta G_i = \Delta {G_0}^i + \beta/c(\theta_s - Y_s) \tag{2.9}$$

Die Parameter a und c geben das Verhältnis der verfügbaren interstitiellen zu substitutionellen Plätze wieder ($a + c = 1$). Wenn zwischen den Segreganten positive Wechselwirkungen bestehen, dann nimmt der Wechselwirkungsparameter β negative Werte an. In diesem Fall wird dann generell von Kosegregation, der synergistischen Segregation von Elementen, gesprochen. Die Oberflächenbedeckung kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\theta_s}{1-\theta_s} = \frac{Y_s}{1-Y_s}\exp(-\Delta G_s/kT) \tag{2.10}$$

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = \frac{Y_i}{1-Y_i}\exp(-\Delta G_i/kT) \tag{2.11}$$

Die in diesen Gleichungen verwendeten Teilgitterkonzentrationen Y sind wie folgt definiert:

$$Y_s = \frac{n_s}{n_m + n_s} \tag{2.12}$$

$$Y_i = \frac{n_i}{n_v + n_i} \tag{2.13}$$

Bei Berechnungen zur Oberflächenbedeckung nach diesen Gleichungen erhält man für starke Wechselwirkungen zwischen den Segreganten sprunghafte Änderungen des Bedeckungsgrades mit der Temperatur. Kosegregation tritt häufig zwischen metallischen und nichtmetallischen Segreganten auf, wie als erste Dumoulin und Guttmann [24] zeigten. In einigen Fällen kommt es dabei zur Bildung von Oberflächenverbindungen, z.B. für die Systeme CrN, CrC, TiC und MoN [25].

2.3 Kinetik der Segregation

Die Kinetik der Korngrenzensegregation wurde erstmalig von McLean [15] genauer untersucht. Bei seiner Betrachtung ging er davon aus, dass die Volumendiffusion des Segreganten zur Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Segregation ist. Die Zeitabhängigkeit der Korngrenzenbedeckung wird durch die McLean-Gleichung beschrieben:

$$\frac{c_{KG}(t) - c_{KG}(0)}{c_{KG}(\infty) - c_{KG}(0)} = 1 - \exp(4Dt/f^2d^2)\mathrm{erf}c(2\sqrt{Dt}/fd) \tag{2.14}$$

Die Segregation verläuft danach zu Beginn sehr schnell und verlangsamt sich dann immer mehr. Eine Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Segregation in Systemen, die sich gemäß dem Modell von Langmuir-McLean verhalten [26], ergab eine um so schnellere Einstellung des Gleichgewichtes, je höher die Gleichgewichtsbedeckung ist. Für kürzere Zeiten erhält man eine Abhängigkeit der Korngrenzensegregation von der Quadratwurzel der Anreicherungszeit, wie es auch in [27] für die Korngrenzensegregation in ternären Systemen beobachtet wurde. Die Quadratwurzelabhängigkeit gilt aber nur dann, wenn hohe Bedeckungsgrade erreicht werden. Eine solche Abhängigkeit wurde z. B. für die Segregation von Zinn in α -Fe nachgewiesen [28]. Die Quadratwurzelabhängigkeit wird auch häufig bei der Oberflächensegregation beobachtet, bei der das Auftreten hoher Bedeckungsgrade in vielen Fällen gegeben ist.

Nach dem oben Gesagten lässt sich - falls keine kinetischen Hemmungen, wie z.B. Platzkonkurrenz mit einem anderen Segreganten, vorliegen - bei bekanntem Gehalt des Segreganten im Material der Diffusionskoeffizient aus der Segregationsgeschwindigkeit bestimmen. So bestimmten z.B. Rüsenberg und Viefhaus [7] die Aktivierungsenergie der Oberflächensegregation des Antimons in α-Eisen zu 230 kJ/mol für die (100) orientierte Oberfläche.

Kapitel 3

Stand der Forschung

Die Segregation des Antimons kann zahlreiche Materialeigenschaften beeinflussen. Dabei wirken sich die meisten Effekte, die durch segregiertes Antimon entstehen, nachteilig auf die Stahlqualität aus. Die durch die Korngrenzensegregation von Antimon hervorgerufene Versprödung wurde bereits erwähnt [9, 8]. Eine Segregationsschicht von Antimon behindert Gasphasenreaktionen, wie es am Beispiel der Aufkohlung von Einsatzstählen gezeigt wurde [29, 30]. Die Oberflächensegregation des Antimons verstärkt auch die Bildung und das Wachstum von Kriechporen [31], da die Porenoberfläche stabilisiert wird. Antimon segregiert auch an die Grenzflächen von Ausscheidungen. Dies wurde an den Legierungen Fe-Ti-C-Sb und Fe-Ta-C-Sb beobachtet, in denen sich Antimon an den Grenzflächen des ausgeschiedenen TiC bzw. TaC anreichert [32, 33].

Es gibt aber auch positive Effekte des Antimons, wie der Einfluss auf die Rekristallisation von Siliziumstählen: Durch eine Dotierung mit Antimon findet ein bevorzugtes Wachstum von (100) Körnern mit geringer Oberflächenenergie statt (Antimon segregiert bevorzugt zu dieser Orientierung), wodurch die Textur verbessert wird [34]. Ein weiterer positiver Effekt des Antimons ist die Verhinderung der inneren Oxidation von Silizium, Magnesium und Aluminium. die bei der Entkohlung auftreten kann und die Permeabilität verschlechtert [35, 36].

3.1 Thermodynamik und Löslichkeit

In zahlreichen Studien wurde die Löslichkeit von Antimon in α-Fe [38–40] und auch in γ-Fe [41] überprüft. Die Löslichkeit von Antimon in α-Fe beträgt bei 900°C 8.71 Gew.-% und ist bei 600°C auf 5.46 Gew.-% gesunken. In γ-Fe ist bei 1150°C das Löslichkeitsmaximum bereits bei 1.1 At-% erreicht.

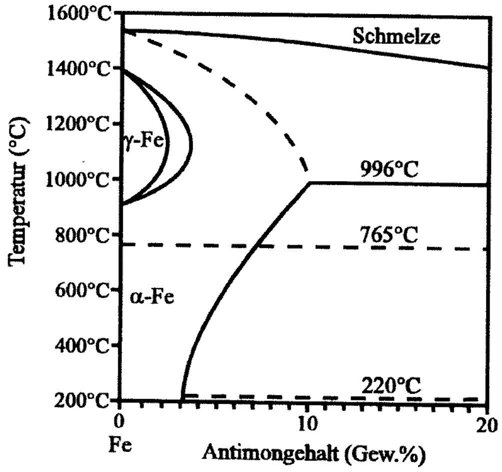


Abbildung 3.1: *Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Fe-Sb [37]*

Cadeville [42] untersuchte mithilfe der Mößbauer-Spektroskopie und der Röntgendiffraktometrie den Einfluss von 3d-Metallen auf die Löslichkeit von Antimon. Es zeigte sich, dass Chrom, Cobalt und Vanadium die Löslichkeit des Antimons nur geringfügig herabsetzen, während Nickel, Mangan und Titan die Löslichkeit deutlich reduzieren. Nickel bewirkt eine Erniedrigung der Löslichkeit von Antimon auf 1.3 At.-% bei 600°C, da sich die Phase $Fe_{96}Sb_2Ni_2$ ausscheiden kann.

3.2 Oberflächensegregation von Antimon in Eisenbasislegierungen

Die Oberflächensegregation von Antimon an einem Fe-4%Sb-Einkristall wurde von Rüsenberg und Viefhaus [7] untersucht. Hier wurde gefunden, dass die Antimonsegregation auf den untersuchten (100), (110) und (111) orientierten Oberflächen im untersuchten Temperaturbereich von 450°C bis 650°C zur Sättigung mit Antimon führt. Auf der (111) orientierten Oberfläche beobachtet man im LEED eine (1×1)-Struktur, was einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1$ entspricht. Die (100) orientierte Oberfläche zeigt eine imperfekte c(2×2)-Struktur mit einem Bedeckungsgrad $\theta = 0.55$. Die (110) orientierte Oberfläche rekonstruiert sich in (111)- und (11$\bar{1}$)-Facetten, nachdem die Sättigung mit Antimon erreicht ist. Außerdem zeigen XPS-Messungen, dass der elektronische Zustand des segregierten Antimons gegenüber elementarem Antimon zu höheren Elektronendichten hin verschoben ist. Bei höheren Temperaturen wird Antimon durch segregierenden Schwefel von der Oberfläche verdrängt.

Clayton und Burstein [43] untersuchten die Oberflächensegregation an den Legierungen Fe-0.087Sb, Fe-4Ni und Fe-4Ni-0.087Sb. Es wurde eine Sättigung der Oberfläche mit Sb im Temperaturbereich von 920K bis 1150K beobachtet. Die erreichte Bedeckung mit Antimon wird von den Autoren zu $\theta = 1.3$ angegeben. Auch hier wird Platzkonkurrenz zwischen Antimon und Schwefel beobachtet. Nickel erhöht die segregierte Menge an Antimon um einen geringen Betrag, der aber noch im Bereich der Messgenauigkeit liegt. Ein Effekt von Antimon auf die Nickelsegregation kann nicht beobachtet werden. Hierzu widersprüchliche Ergebnisse im Bezug auf den Einfluss von Antimon auf die Nickelsegregation erhielten Dumoulin und Guttmann [24]. Sie untersuchten u.a. die Oberflächensegregation an den Legierungen Fe-0.06%Sb, Fe-2%Ni-0.06%Sb und auch Fe-2%Cr-0.06%Sb. Für die binäre Eisen-Antimon-Legierung wurde eine Sättigung der Oberfläche mit Antimon im Temperaturbereich zwischen 500°C und 750°C beobachtet, θ wurde aber zu 0.7 berechnet. In der Legierung Fe-Ni-Sb wird die Segregation des Antimons nicht beeinflusst, was damit erklärt wird, dass die Sättigung bereits erreicht ist. Die Nickel-Segregation dagegen wird durch die Anwesenheit von Antimon verstärkt. Dieser Effekt ist im Bereich höherer Temperaturen besonders deutlich. In der Fe-Cr-Sb-Legierung beeinflussen Chrom und Antimon dagegen ihre gegenseitige Segregation nicht. Eine bevorzugte Wechselwirkung zwischen diesen beiden Elementen an der Oberfläche wird daher ausgeschlossen.

3.3 Korngrenzensegregation von Antimon in Eisenbasislegierungen

3.3.1 Sb in reinem Eisen und der Einfluss von S, P und Ni

Untersuchungen zur Korngrenzensegregation von Antimon in reinem Eisen wurden von Mast [5] und von Briant [11] durchgeführt. Beide Autoren beobachteten, dass die Antimonsegregation mit steigendem Antimongehalt und fallender Temperatur bei der Gleichgewichtseinstellung zunimmt. Bei einer Antimonkonzentration ab 0.93% wird von Mast [6] die Ausscheidung von Antimoniden beobachtet.

Der Einfluss des Phosphors auf die Korngrenzensegregation des Antimons wurde von Briant [11] an Fe-P-Sb-Legierungen untersucht. Danach hat Antimon keinen Einfluss auf die Segregation des Phosphors, während Phosphor die Segregation von Antimon verringert. Dies wird als kinetischer Effekt gedeutet, bei dem ein metastabiler Zustand mit Phosphor an den Korngrenzen entsteht.

Zum Einfluss des Schwefels wurden in verschiedenen Untersuchungen widersprüchliche Ergebnisse erhalten. So beobachteten Jones et al. [44] eine Korrelation zwischen der Segregation von Antimon und der von Schwefel. Höhere Antimongehalte im Material führten sowohl zu erhöhter Antimon- als auch zu erhöhter Schwefelsegregation. Begründet wird dieses Verhalten durch die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeiten von S und Sb. Krajnikov et al. [45] beobachteten dagegen an nickelhaltigen Legierungen Platzkonkurrenz zwischen Schwefel und Antimon. Hier wurde auch beobachtet, dass die am Ende segregierten Anteile von S und Sb stark durch den Zustand des Materials (schnelle Diffusionswege) beeinflusst werden. Zudem ist die Verteilung der beiden Elemente an den Korngrenzen stark inhomogen.
Der Einfluss von Nickel auf die Korngrenzensegregation von Antimon wird ebenfalls kontrovers diskutiert. Mast [6] untersuchte Legierungen mit 0.5% Ni und 2.85% Ni und einem Sb-Gehalt von 0.05%. Sowohl Nickel als auch Antimon reichern sich hier an den Korngrenzen an, aber es gibt keine Hinweise auf Kosegregation. In der Legierung mit 0.5% Nickel segregierte etwa die gleiche Menge Antimon an die Korngrenzen wie in der binären Eisen-Antimon-Legierung mit gleichem Antimongehalt. Für die Legierung mit 2.85% Nickel war die Antimonsegregation im Vergleich hierzu sogar verringert. Gas et al. [10] untersuchten antimonhaltige Legierungen mit 1 bzw. 2% Nickel. Sie fanden, dass sowohl der Zusatz von Nickel zu höherer Antimonsegregation als auch der Zusatz von Antimon zu höherer Nickelsegregation führte. Beim Nickel wiesen sie darauf hin, dass nicht die im Material vorhandene Nickelkonzentration, sondern das an die Korngrenze segregierte Nickel für die erhöhte Segregation von Antimon verantwortlich ist. Sie schlossen aus ihren Beobachtungen, dass tatsächlich Kosegregation von Ni und Sb vorliegt und an der Oberfläche starke Wechselwirkungen zwischen Nickel und Antimon auftreten. Auch Briant [11] beschäftigte sich mit der Frage der Kosegregation von Nickel und Antimon. Er untersuchte Schmelzen mit Nickelgehalten von 1% und 3.5%. Er fand eine gegenseitige Beeinflussung der Segregation für beide Legierungen, allerdings nur in bestimmten Konzentrationsbereichen. Oberhalb bestimmter Konzentrationen erreicht die Segregation ein Plateau. Für die Nickelsegregation wird dieses Plateau in der Nähe der Löslichkeitsgrenze von NiSb beobachtet. Der höhere Nickelgehalt in der zweiten Legierung bewirkte aber durchweg eine erhöhte Segregation von Antimon. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass hier keine Kosegregation vorliegt, sondern die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Ni und Sb für die beobachteten Effekte verantwortlich ist.

3.3.2 Einfluss von Chrom und Kohlenstoff

Briant [46] untersuchte erstmals den Einfluss von Chrom auf die Segregation von Antimon und Nickel in wohldefinierten Legierungen der Zusammensetzung 0.06%Sb, 3.5% Nickel und Chromgehalten zwischen 0.1 und 3%. Der Chromgehalt der Legierungen hatte keinen Einfluss auf die Segregation von Antimon. Die Segregation von Nickel wurde durch die Anwesenheit von Chrom nur geringfügig erhöht. Zuvor hatten Untersuchungen an kohlenstoffhaltigen Stählen ergeben, dass Chrom die Kosegregation von Antimon und Nickel wesentlich erhöht [8, 9]. Briant erklärt diese Diskrepanz damit, dass in den untersuchten Stählen Chrom der einzige starke Karbid- und Sulfidbildner ist und dass die erhöhte Korngrenzensegregation des Antimons nur auf die Entfernung der um Plätze an der Korngrenze konkurrierenden Spezies C und S aus der festen Lösung zurückzuführen ist. Dies gilt auch für die Segregation von Nickel, da auch hier Konkurrenz mit Kohlenstoff auftritt. Den von ihm beobachteten leichten Anstieg in der Nickelsegregation erklärt Briant mit dem Einfluss des Chroms auf die Löslichkeit von Nickel.

Der Einfluss von Kohlenstoff auf Eisen-Antimon-Legierungen wurde von Mast [5] untersucht. Es wurden Legierungen mit verschiedenem Antimon- und Kohlenstoffgehalt untersucht. Die Menge an segregiertem Antimon fällt mit steigendem Gehalt von Kohlenstoff in der Matrix und an der Korngrenze. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt steigt auch der Anteil transkristallinen Bruchs, da Kohlenstoff sowohl das versprödende Antimon verdrängt als auch selbst die Korngrenzenkohäsion erhöht. Rellick und McMahon [47] untersuchten eine Legierung mit 0.04% Kohlenstoff und 680 ppm Antimon. Sie beobachteten eine Anreicherung von Antimon entlang der Karbid-Ferrit-Grenzen, die sie als Ungleichgewichtsanreicherung beschreiben. Somit können kohlenstoffhaltige Legierungen bei Dotierung mit Antimon verspröden, wenn Karbide an den Korngrenzen ausgeschieden werden.

Von großem Interesse ist auch der gemeinsame Einfluss von Chrom und Kohlenstoff auf die Segregation von Antimon und Nickel. Dieser Einfluss wurde an einem Stahl mit geringerem Kohlenstoffgehalt von 0.008% [9] und einem Stahl mit höherem Kohlenstoffgehalt von 0.4% [8] untersucht. In beiden Fällen tritt eine deutlich erhöhte Segregation von Nickel und Antimon auf. Dabei nehmen die ausgeschiedenen Karbide Einfluss auf den Mechanismus der Anreicherung. Für den Stahl mit geringerem Kohlenstoffgehalt wird vermutet, dass es bei Bildung von M_3C an den Korngrenzen zu einer Anreicherung von Nickel kommt, die zur bevorzugten Segregation von Antimon führt. Dafür spricht, dass das Verhältnis Ni/Sb an den Korngrenzen bei längerer Auslagerung kontinuierlich fällt und dass keine gekoppelte Diffusion zur Korngrenze beobachtet wird. Bei dem Stahl mit höherem Kohlenstoffgehalt wird dagegen nur berichtet, dass der positive Einfluss des Chroms auf die

Segregation durch die Ausscheidung von Karbiden verringert wird; nur die zurückbleibende effektive Konzentration an Chrom kann noch Einfluss auf die Segregation nehmen.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

4.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine weit verbreitete Methode, um die chemische Zusammensetzung von Oberflächen zu untersuchen. Besonders die Untersuchungen zur Segregation wurden in weiterem Umfang erst mit der Entwicklung der AES möglich. Die Verbreitung der AES begann mit ihrer Entwicklung zu einer routinemäßig anwendbaren oberflächenanalytischen Methode im Jahr 1968 [48–51].

In Abb. 4.1 ist schematisch dargestellt, welcher Mechanismus der Emittierung von

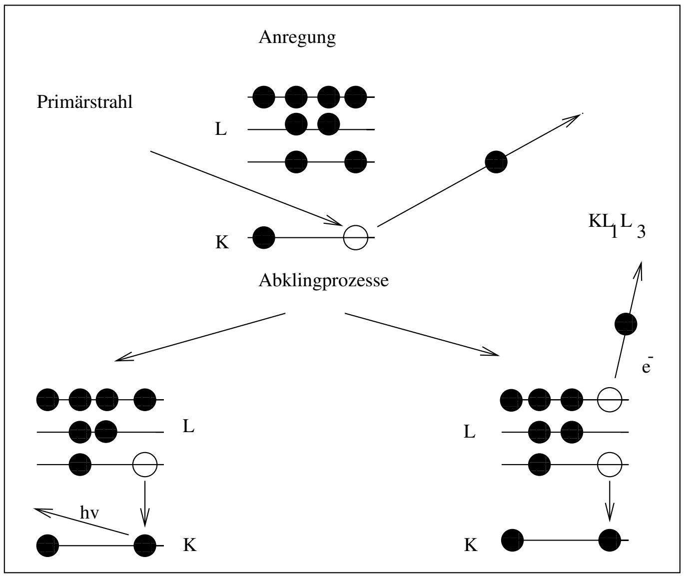


Abbildung 4.1: *Auger-Prozess und Emittierung von Röntgenquanten*

Auger-Elektronen zugrunde liegt. Wenn ein Festkörper entweder einem Elektronenstrahl mittlerer bis höherer Energie (Energie der Elektronen zwischen 1 und 10 keV) oder Röntgenstrahlung ausgesetzt wird, so kommt es zur Ionisierung von inneren und äußeren Elektronenhüllen. Die Relaxation der Atome kann dann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

- a) **Röntgenfluoreszenz:** Das entstandene Elektronenloch wird von einem Elektron höherer Energie des selben Atoms gefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eine Röntgenquants emittiert.
- b) **Auger-Prozess:** Auch hier wird die entstandene Lücke von einem Elektron höherer Energie gefüllt, aber die freiwerdende Energie wird strahlungslos auf ein weiteres Elektron des selben Atoms übertragen. Dieses Elektron verlässt dann das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie.

Anhand der kinetischen Energie eines Augerelektrons kann das Element, welches das Elektron emittiert hat, identifiziert werden. Dies verdeutlicht die folgende Betrachtung des Auger-Prozesses, an dem drei elektronische Zustände des jeweiligen Elements beteiligt sind. Die Energie eines Auger-Elektrons ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$E_{kin} = E_1 - E_2 - E_3 \tag{4.1}$$

Dabei ist E_1 die ursprüngliche Bindungsenergie des Elektrons, das durch Anregung das Atom verlässt, E_2 die Bindungsenergie des Elektrons, das das entstandene Loch füllt, und E_3 ist die ursprüngliche Bindungsenergie des entstandenen Auger-Elektrons. Die in diese Formel eingehenden Bindungsenergien sind charakteristisch für das betreffende Atom, so dass auch die kinetische Energie des Auger-Elektrons charakteristisch für das Element ist. In realen Systemen muss die so berechnete Energie der Auger-Elektronen allerdings durch die Relaxation der Elektronenhülle korrigiert werden.

Für Elemente mit höherer Ordnungszahl sind zahlreiche Auger-Übergänge möglich. Zur Indizierung der verschiedenen Auger-Elektronen verwendet man die drei Elektronenschalen, meist auch mit Kennzeichnung der Unterschalen, die am Auger-Prozess beteiligt sind. So wird z.B. in einem KL_1L_3-Übergang ein K-Elektron aus dem Atom herausgeschlagen; die entstandene Lücke wird von einem L_1-Elektron gefüllt, das die überschüssige Energie an ein L_3-Elektron, welches das Atom als Auger-Elektron verlässt, abgibt.

Wie in Abb. 4.1 dargestellt wird, ist die Emission von Röntgenquanten ein Konkurrenzprozess zur Emittierung von Auger-Elektronen. Speziell im Hinblick auf die quantitative Analyse von Oberflächen ist es entscheidend, welchen Anteil der Auger-Prozess hat. Abb.

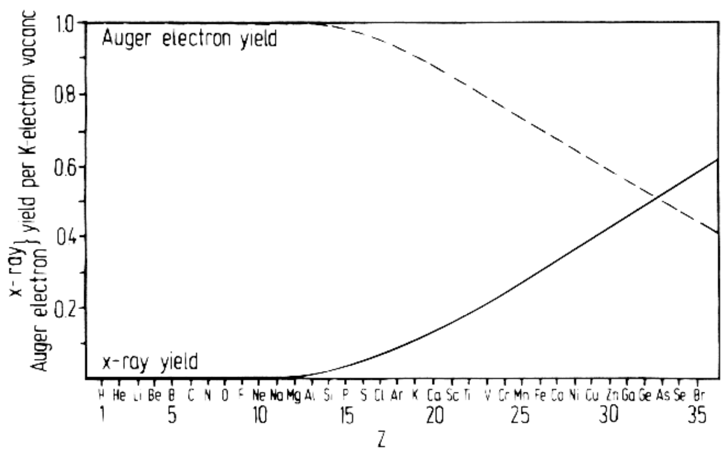


Abbildung 4.2: *Auger-Ausbeute der Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl, nach [52]*

4.2 zeigt die Abhängigkeit der Auger-Ausbeute und der Röntgenausbeute von der Ordnungszahl des betreffenden Elementes. Die Auger-Ausbeute Y_a und die Röntgenausbeute Y_r werden durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$Y_a = \frac{1}{1 + \beta Z^4} \tag{4.2}$$

$$Y_r = \frac{\beta Z^4}{1 + \beta Z^4} \tag{4.3}$$

Dabei ist β ein Parameter, der empirisch bestimmt werden muss. Die Intensität eines Augerübergangs, die ein Maß für die Konzentration des entsprechenden Elementes im oberflächennahen Bereich ist, wird neben der Augerausbeute durch weitere Faktoren bestimmt, und zwar u. a. durch die Energie der anregenden Strahlung und die Schwächung der Intensität beim Austritt der Auger-Elektronen aus dem Material. Der Ionisationsquerschnitt fällt stark für größere, aber nur wenig für geringere Werte der Anregungsenergie. Eine ausführliche Beschreibung der Auger-Elektronen-Spektroskopie findet sich beispielsweise in [53].

4.1.1 Quantifizierung von Auger-Spektren

Die Intensität eines Auger-Übergangs wird nach

$$I_i = G \cdot c_i \cdot j \cdot \sigma \cdot W \cdot R \cdot \lambda \tag{4.4}$$

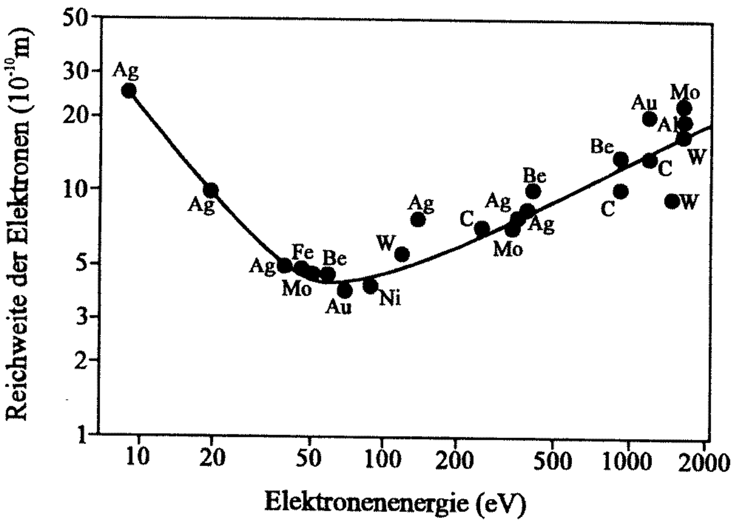


Abbildung 4.3: *Ausdringtiefe von Auger-Elektronen in Metallen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie [54]*

bestimmt von der Konzentration c des Elementes, der Zahl der pro Zeiteinheit einfallenden Primärelektronen j, dem Ionisationsquerschnitt σ, der Wahrscheinlichkeit des Auger-Prozesses nach erfolgter Ionisation W, dem Rückstreufaktor R sowie der Ausdringtiefe der Augerelektronen λ. Ein Teil dieser Faktoren ist nicht genau bekannt [55]. Daher ist eine Berechnung von Auger-Intensitäten bis heute nicht möglich. Der Proportionalitätsfaktor G beinhaltet u. a. geometrische Einflüsse sowie die Eigenschaften des verwendeten Analysators und Elektronenvervielfachers. Es gibt jedoch verschiedene Verfahren, um Auger-Spektren zumindest näherungsweise zu quantifizieren:

- **Anwendung von Empfindlichkeitsfaktoren:** Bei der Einführung von gegenüber einem Bezugselemnt gemessenen Empfindlichkeitsfaktoren S [52] kann die Menge eines Elementes berechnet werden als

$$c_i = \sum_j \frac{I_i/S_i}{I_j/S_j} \tag{4.5}$$

  wobei I die Intensität des entsprechenden Auger-Übergangs kennzeichnet. Vorraussetzung hierfür ist die homogene Zusammensetzung der Matrix sowie übereinstimmende experimentelle Bedingungen, z. B. Anregungsenergie und Analysatortyp.

- **Kalibrierung, z.B. mithilfe von LEED-Bildern:** Bei Segregation und Adsorption ist das zu quantifizierende Element oft nur in der obersten Schicht enthalten.

Für ein solches System gilt, dass der Bedeckungsgrad θ näherungsweise der Intensität des Auger-Übergangs proportional ist. Um Einflüsse von apparativen Parametern, wie dem Emissionsstrom der Elektronenkanone und der genauen Stellung der Probe vor dem Analysator, zu eliminieren, wird das Auger-Signal auf den Peak einer Hauptlegierungskomponente normiert und man erhält:

$$\theta_i = k \cdot I_i / I_{substrat} \tag{4.6}$$

Die Bestimmung der Proportionalitätskonstante k kann z.B. mithilfe eines LEED-Bildes, dem ein bestimmter Bedeckungsgrad zugeordnet werden kann, erfolgen.

4.1.2 Tiefenprofilanalyse mit AES

Um Informationen über den lateralen Aufbau der oberflächennahen Schichten zu erhalten, trägt man die Probenoberfläche durch Beschuss mit Ionen (Sputtern) ab und analysiert die so freigelegten, tieferliegenden Schichten mit AES. Zum Sputtern verwendet man Edelgas-Ionen, normalerweise Argon-Ionen, mit einer Energie zwischen 1 und 5 keV.

Bei idealer Betrachtung eines homogenen Materials ist die Dicke d der abgetragenen Schicht proportional zum Ionenstrom, der Sputterzeit und dem Atomvolumen der entfernten Atome.

$$d = S \cdot j_i \cdot t \cdot V_a \tag{4.7}$$

S wird als Sputterausbeute bezeichnet und beschreibt die Anzahl der entfernten Atome pro einfallendes Ion. Bei Legierungen wird die quantitative Auswertung von Sputterprofilen dadurch erschwert, dass die Sputterausbeute der Elemente im Regelfall unterschiedlich ist. Eine quantitative Analyse der Tiefenprofile ist also nur bei Kenntnis der Sputterausbeuten möglich. Zusätzliche Faktoren, die die Interpretation der Tiefenprofile erschweren, sind die mit steigender Sputterzeit zunehmende Rauhigkeit der Oberfläche sowie die Durchmischung von Atomlagen. Eine ausführliche Beschreibung des Sputterprozesses findet sich in [56].

4.2 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED) ermöglicht die Bestimmung der Struktur von Oberflächen. Die Elektronen werden am Kristallgitter gebeugt, und es entsteht ein charakteristisches Beugungsmuster, anhand dessen in einfachen Fällen die Symmetrie der Oberfläche bestimmt werden kann. Die Beugung am Kristallgitter ist deswegen möglich, weil

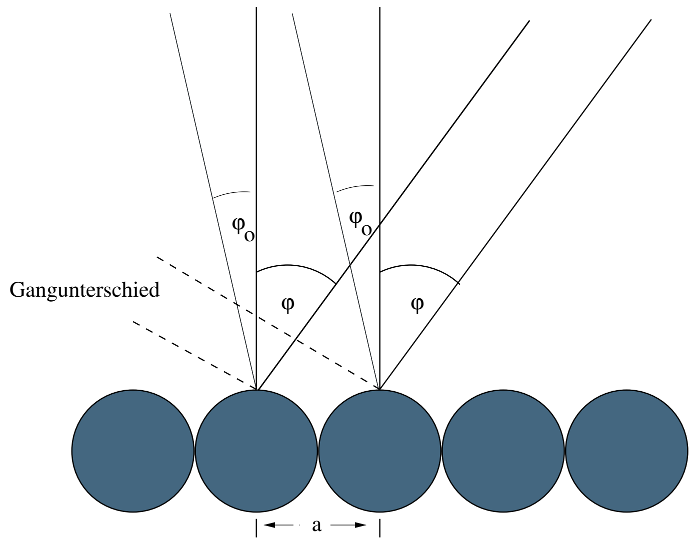


Abbildung 4.4: *Beugung niederenergetischer Elektronen an einer eindimensionalen periodischen Anordnung von Atomen*

niederenergetische Elektronen eine de-Broglie-Wellenlänge besitzen, die in der Größenordnung des atomaren Gitters ist. Nach

$$\lambda = h/mv \tag{4.8}$$

haben Elektronen der Energie 150 eV eine Wellenlänge von 1 Å. Da niederenergetische Elektronen eine geringe Eindringtiefe haben, ist die Methode oberflächenspezifisch und auf die obersten zwei bis drei Monolagen beschränkt, je nach Material und Energie der Elektronen. Die Beugung von langsamen Elektronen an einer eindimensionalen periodischen Anordnung von Atomen ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Richtungen, charakterisiert durch den Winkel φ, in denen positive Interferenzen auftreten, werden durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben:

$$a(\sin\varphi - \sin\varphi_0) = n\lambda \tag{4.9}$$

Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche, der experimentell häufig angewendet wird, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\sin\varphi = n\lambda/d_{n,k} \tag{4.10}$$

wobei $d_{n,k}$ den Abstand der parallelen Reihen von Atomen [h,k] kennzeichnet.

Das Zustandekommen zusätzlicher Reflexe durch die Anwesenheit einer Segregations- oder Adsorbatschicht von Atomen ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die positive Interferenz findet für das Substrat unter dem Winkel φ, für die Segregationsschicht dagegen unter einem

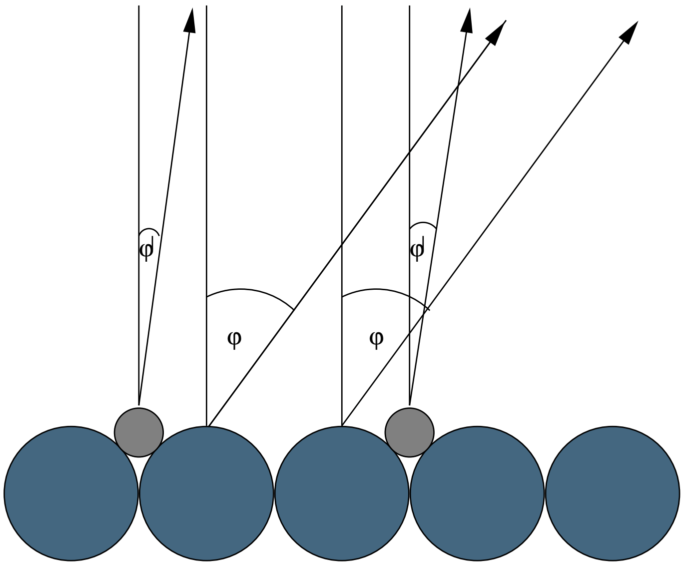


Abbildung 4.5: *Beugung langsamer Elektronen an Substrat und Adsorbat- bzw. Segregationsschicht*

anderen Winkel φ' statt. Die von der Segregationsschicht erzeugten Beugungsmaxima erscheinen zusätzlich zu denen der Matrix im LEED-Bild.

Eine alternative Beschreibung von Beugungsbildern ist das Konzept des reziproken Raums. Hier wird der sogenannte Laue-Formalismus in zwei Dimensionen angewendet. Nach diesem Formalismus ergeben sich folgende Bedingungen für die Interferenz:

$$a_1(s - s_0) = h\lambda \tag{4.11}$$

$$a_2(s - s_0) = k\lambda \tag{4.12}$$

mit den Einheitsvektoren s und s_0 für die Richtungen des gebeugten und des einfallenden Strahls, dem Abstand a_1 zwischen den streuenden Atomen in der Richtung h, dem Abstand a_2 zwischen den streuenden Atomen in der Richtung k und der Wellenlänge λ der Elektronen. Für alle möglichen positiven Interferenzen s müssen bei einem festgelegten s_0 beide Gleichungen erfüllt sein. Daraus ergibt sich

$$s - s_0/\lambda = h\alpha_{1*} + k\alpha_{2*} = g \tag{4.13}$$

Dabei sind α_{1*} und α_{2*} die Einheitsvektoren des reziproken Gitters und g ist der Translationsvektor des reziproken Gitters. Der Zusammenhang zwischen dem realen und dem reziproken Gitter wird durch die folgenden Bedingungen beschrieben:

$$a_1 \cdot a_{1*} = 1 \tag{4.14}$$

$$a_1 \cdot a_{2*} = 0 \tag{4.15}$$

$$a_2 \cdot a_{2*} = 1 \tag{4.16}$$

$$a_2 \cdot a_{1*} = 0 \tag{4.17}$$

Daraus ergibt sich, dass a_{1*} senkrecht auf a_2 steht und die Länge

$$a_{1*} = 1/a_1 \sin\alpha \tag{4.18}$$

hat. Entsprechend gilt für a_{2*}, dass dieser Vektor senkrecht auf a_1 steht und sein Betrag durch

$$a_{2*} = 1/a_2 \sin\alpha \tag{4.19}$$

bestimmt ist. α ist der Winkel zwischen den beiden Einheitsvektoren des realen Raums. Mithilfe dieser Gleichungen kann das Gitter des reziproken Raums aus dem Gitter des realen Raums konstruiert werden.

Die Bedeutung des Konzeptes des reziproken Raums liegt darin, dass ein LEED-Bild eine direkte Darstellung des reziproken Gitters ist. Wenn an der Oberfläche eine Adsorbat- oder Segregationsschicht vorhanden ist, dann kann das LEED-Bild entsprechend der folgenden Gleichung nicht nur die Interferenzmaxima, die durch die beiden verschiedenen Gitter bedingt sind, sondern auch ihre Linearkombinationen enthalten.

$$g = h_1 a_{1*} + k_1 a_{2*} + h_2 b_{1*} + k_2 b_{2*} \tag{4.20}$$

Diese Linearkombinationen sind bei einfachen Überstrukturen aber nicht sichtbar. Sie treten nur bei komplexen wie z.B. inkohärenten Strukturen auf. Sehr anschaulich dargestellt wird das Zustandekommen eines LEED-Bildes in der Konstruktion des sogenannten Ewald-Kreises. Diesen erhält man, indem man zunächst eine Linienschar senkrecht zur Oberfläche des Kristallgitters durch die Punkte des reziproken Gitters zieht. Dann wird der Ewald-Kreis mit dem Radius $1/\lambda$ mit dem Mittelpunkt bei $-1/\lambda s_0$ Abstand zum Ursprung des reziproken Gitters gezogen. In Abb. 4.6 ist die Konstruktion des Ewald-Kreises für ein eindimensionales Gitter gezeigt. Am Ewald-Kreis kann festgestellt werden, welche Beugungsmaxima im LEED-Bild zu sehen sind. Eine Vergrößerung der Einschussenergie der Elektronen entspricht einer Vergrößerung von $1/\lambda$ und damit einem vergrößertem Radius des Ewald-Kreises, was dazu führt, dass mehr Beugungsmaxima zu sehen sind und dass die schon vorhandenen Maxima in Richtung des Ursprungs wandern.

Für eine Bestimmung der tatsächlichen Struktur einer Oberfläche ist eine Auswertung der Intensitäten des entsprechenden LEED-Bildes notwendig. Hierin zeigt sich die Verwandtschaft von LEED zur Röntgenstrukturanalyse: Die Symmetrie des Gitters kann aus

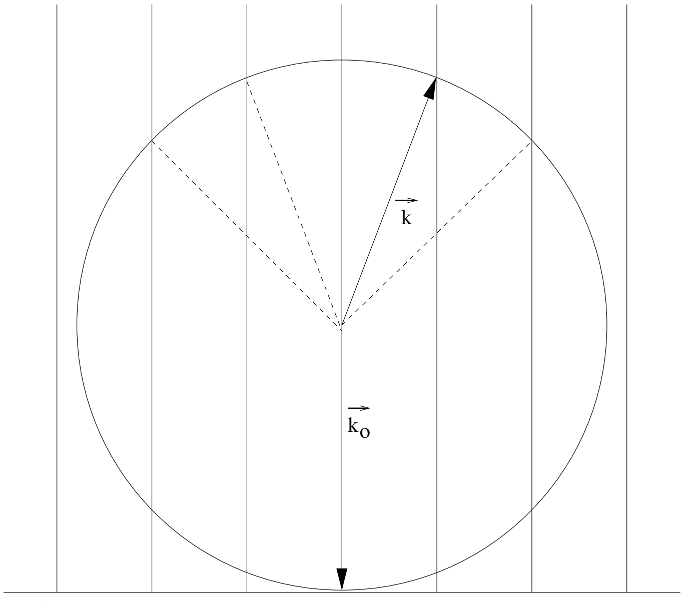


Abbildung 4.6: *Konstruktion des Ewald-Kreises für ein eindimensionales Gitter*

der Geometrie eines LEED-Bildes geschlossen werden, nicht jedoch der Platz, den die Atome an der Oberfläche besetzten. Die Auswertung der LEED-Intensitäten orientiert sich ebenfalls an der Röntgenstrukturanalyse. Die einfachste Auswertung beruht auf der kinematischen Beugungstheorie. Da im Rahmen dieser Arbeit keine LEED-Intensitäten ausgewertet werden, wird für eine Diskussion der Auswertung von Intensitäten auf die entsprechende Literatur verwiesen [53].

Zur Bennenung der Symmetrie der Elementarzellen, die in LEED-Bildern beobachtet werden, benutzt man zwei verschiedene Notationen: Die Matrix-Notation und die Nomenklatur nach Wood. Bei der Matrix-Notation wird neben dem Typ des Substrats und seiner Oberflächenorientierung auch die Überstruktur und das Adsorbat angegeben. Die Determinante der Matrix ist die Größe der Einheitszelle des Adsorbats relativ zu der des Substrats. In dieser Arbeit wird die Nomenklatur nach Wood verwendet. Sie kann nur dann eingesetzt werden, wenn das Verhältnis der Translationsgitter im Substrat und im Adsorbat zueinander ganzzahlig ist. Dafür hat diese Nomenklatur den Vorteil, dass sie wesentlich anschaulicher ist. In Abb. 4.7 ist die Überstruktur von Schwefel auf einer (100) orientierten Eisenoberfläche gezeigt. Nach Wood wird diese Struktur mit c(2×2) benannt.

Unter der Facettierung einer Oberfläche versteht man die Ausbildung neuer kristalliner Ebenen, die im Vergleich zur ursprünglichen Orientierung der Oberfläche geneigt

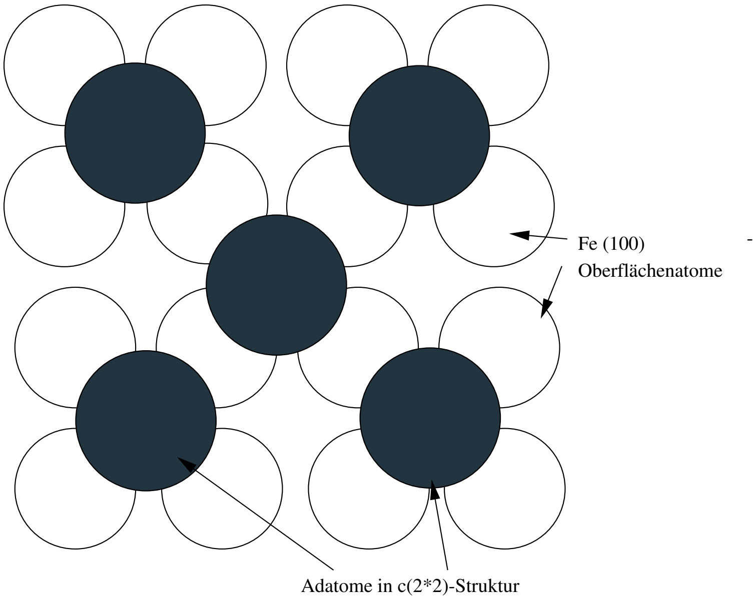


Abbildung 4.7: *Struktur von segregiertem Schwefel auf der α-Fe(100)-Oberfläche*

sind. Dies kann z.B. bei erhöhten Temperaturen und Anwesenheit einer Segregationsschicht oder Adsorbatschicht auf der Oberfläche auftreten als Folge der Minimierung der Oberflächenenergie. Das Auftreten einer Facettierung kann mit LEED wie folgt erkannt werden: Bei senkrechtem Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche bewegen sich die Reflexe mit steigender Einschussenergie zum (0,0)-Reflex, der im Zentrum des Bildes liegt, hin. Der (0,0)-Reflex selbst bewegt sich nicht. Bei einer facettierten Oberfläche wandern die Reflexe ebenfalls zum Ursprungsreflex, der jetzt allerdings nicht mehr im Mittelpunkt des Bildes liegt. Die Reflexe bewegen sich nun auf Punkte zu, deren Winkelabstand relativ zur Einschussneigung 2α beträgt, wobei α die Neigung der Facette ist. Diese Bewegung erfolgt getrennt für jeden Neigungswinkel der möglicherweise unterschiedlich orientierten Facetten. Eine facettierte Struktur hat also genau so viele - innerhalb oder außerhalb des Schirms liegende - Konvergenzpunkte, wie es unterschiedlich zur Oberfläche orientierte Facetten gibt. Das Verhalten der LEED-Reflexe bei einer Facettierung der Oberfläche kann auch an der Ewald-Konstruktion verdeutlicht werden, gezeigt in Abb. 4.8. Hier ist zu erkennen, dass die Gitterlinien für das reziproke ursprüngliche und facettierte Gitter sich in bestimmten Punkten schneiden. Wenn der Ewald-Kreis durch diese Punkte geht, dann fallen die Reflexe beider Oberflächenorientierungen bei dieser Energie zusammen. Die Facettierung einer Oberfläche oder Grenzfläche kann durch Segregation

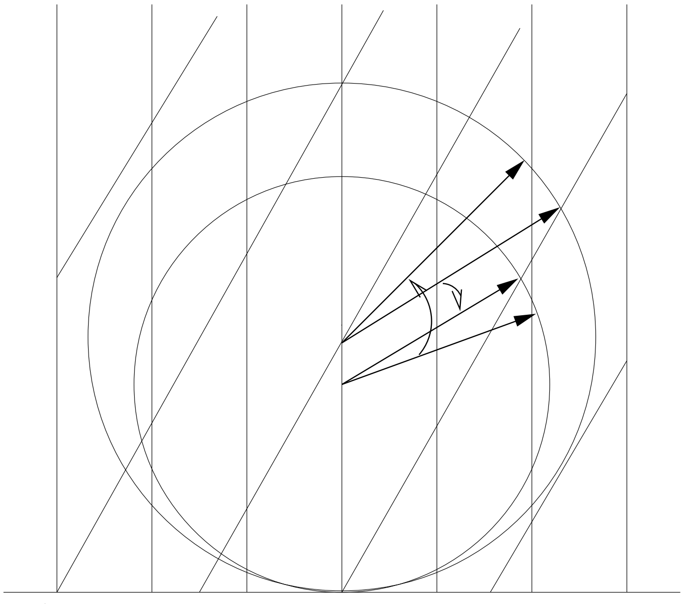


Abbildung 4.8: *Konstruktion des Ewald-Kreises für eine facettierte Oberfläche*

induziert werden. Beispiele für ein solches Verhalten sind die Facettierung der α-Fe (110) Oberfläche durch segregiertes Antimon [7] sowie die Facettierung von Korngrenzflächen durch Segreganten in den Systemen Fe-Te [57–59] und Cu-Bi [60].

Durch Segregation kann es auf Oberflächen auch zur Bildung von Domänen kommen. Darunter versteht man Inseln endlicher Größe, die, für sich genommen, die perfekte Überstruktur der segregierten Fremdatome aufweisen. Falls der Durchmesser der Domänen größer ist als die Kohärenzwellenlänge des Elektronenstrahls, dann besteht das entsprechende LEED-Bild aus einer Überlagerung der Amplituden der verschiedenen Domänen mit einer bestimmten Phasenverschiebung. Das Ergebniss ist ein Splitten oder eine Verbreiterung der Reflexe oder das Auftreten von Linien. Ist der Domänendurchmesser dagegen größer als die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls, dann überlagern sich die jeweiligen Beugungsintensitäten, und das LEED-Bild enthält die Reflexe der einzelnen Domänen nebeneinander. Die Kohärenzlange von LEED-Elektronen wird unter anderem bestimmt durch die Energiebreite der Primärelektronen und die Divergenz des Elektronenstrahls. Für normale LEED-Systeme beträgt sie zwischen 100Å und 200 Å. Das Maß der Aufspaltung von Reflexen durch Domänenbildung hängt von der Größe der Domänen ab. Bei statistischer Verteilung der Domänengröße kann es auch zu einer kontinuierlichen Aufspaltung, also einer Verschmierung der Reflexe, kommen. Ob nur die Überstrukurreflexe oder sowohl Überstruktur- als auch Substratreflexe aufspalten, hängt von der Vorzugsrichtung der Kanten ab, welche die Domänen miteinander verbinden. Ist der Translationsvektor t zwischen gleichartigen Punkten in verschiedenen Domänen eine Linearkombination des Substratgitters, dann spalten nur die Überstrukturreflexe auf. Kann der Translationsvektor dagegen nicht durch eine Linearkombination erhalten werden, so können neben den Überstrukturreflexen auch die Substratreflexe aufspalten.

4.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Da für die Ionisation Energien im Bereich von keV zur Verfügung stehen, werden tiefliegende Rumpfelektronen angeregt. Die Anregungsenergie wird dadurch zur Verfügung gestellt, dass man die Probe monochromatischer Röntgenstrahlung aussetzt. Die Elektronen werden durch ihre kinetische Energie charakterisiert, die sich ergibt aus der Energie des absorbierten Röntgenquants abzüglich der Ionisierungsenergie.

$$h\nu = I_i + E_{kin} \tag{4.21}$$

In erster Näherung sind die Photolinien charakteristisch für das entsprechende Element, so dass die Methode zur Identifizierung von Elementen auf der Oberfläche genutzt wird. Hochauflösende Photospektren zeigen auch die chemischen Verschiebungen in den Linien, so dass Aussagen über den Bindungszustand getroffen werden können. So zeigen frühe Arbeiten von Siegbahn et al. [61], dass in Molekülen die gemessene chemische Verschiebung der Elektronen vom Kovalenzgrad der Verbindung abhängt.

Die Bindungsenergien, die mithilfe von XPS bestimmt werden, beziehen sich auf einen Referenzzustand. Für die Photoemission aus der Gasphase ist dies das Vakuum, während sich bei Festkörpern die Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau bezieht. Für die quantitative Auswertung von XP-Spektren gelten ähnliche Einschränkungen wie für Auger-Spektren. Eine ausführliche Beschreibung der XPS findet sich unter anderem in [62–64].

4.4 Verwendete Systeme

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden verschiedene UHV-Systeme verwendet. Abb. 4.9 zeigt eine Skizze der Varian LEED-Auger-Apparatur, in der die meisten Untersuchungen zur Oberflächensegregation durchgeführt wurden. Die Apparatur mit einem Basisdruck von 5×10^{-11} mbar besitzt eine Viergitter-LEED-Optik und ein System für die

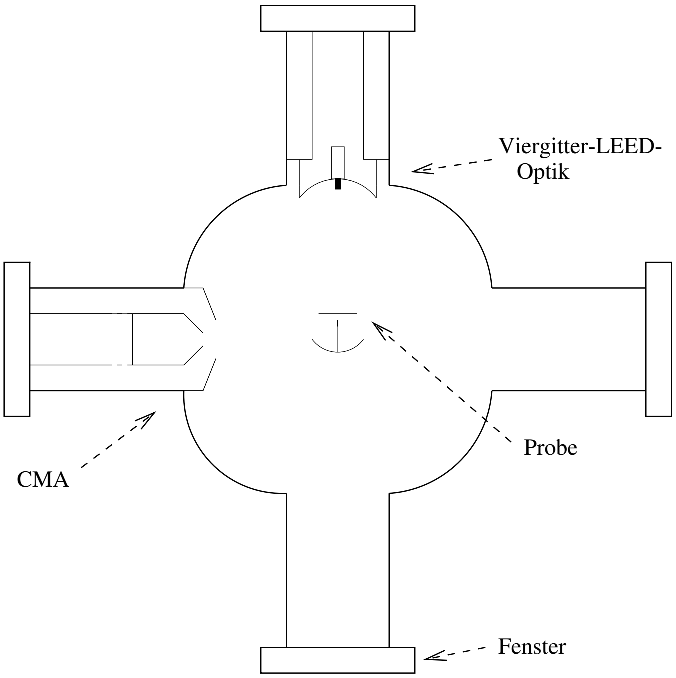


Abbildung 4.9: *Skizze der Varian LEED-Auger-Apparatur*

Auger-Elektronen-Spektroskopie mit einem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA). Die Primärelektronen für die Aufnahme von Auger-Spektren besitzen eine Energie von 2 keV. Die Temperatureinstellung erfolgt durch indirekte Widerstandsheizung. Die Temperaturkontrolle wird mit einem Pt-PtIr-Thermoelement, das zuvor gegen ein Pyrometer geeicht wurde, durchgeführt.

Das für zahlreiche Messungen an der (100) Oberfläche der Legierung Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb verwendete kommerzielle VG Microlab weist einen Basisdruck von 3×10^{-10}mbar auf. Für die Elektronenspektroskopie steht hier ein zylindrischer 150°-Kugelanalysator (Sperical Sector Analyzer) zur Verfügung, der sich durch ein besonders hohes Auflösungsvermögen auszeichnet. Für die Aufnahme der Auger-Spektren wurden 10 keV Primärelektronen verwendet. Für die XP-Spektroskopie wurde Mg-K_α-Strahlung von 1253.6 eV verwendet, die von einer Zwillingsröntgenanode bei Beschuss mit 12 keV Elektronen erzeugt wird und in einem streifenden Winkel auf die Probe fällt. Für die Aufnahme von Tiefenprofilen steht hier eine differentiell betriebene, leistungsfähige Sputterkanone zur Verfügung. Die Temperaturen werden mithilfe einer indirekten Widerstandsheizung eingestellt und mit einem Pyrometer gemessen. Die endgültige Temperatur wird innerhalb von 5 Minuten erreicht.

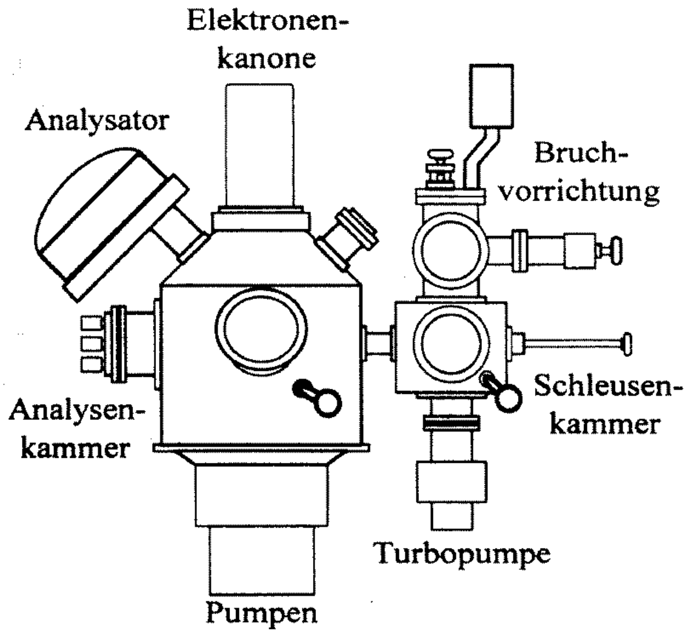


Abbildung 4.10: *Skizze des VG Microlabs*

Die Untersuchungen zur Korngrenzensegregation wurden in der in Abb. 4.11 gezeigten, kommerziellen Varian-Apparatur durchgeführt. Die zylindrischen, gekerbten Bruchproben werden über eine Schleusenkammer eingeführt und in der Hauptkammer nach Erreichen eines genügend geringen Druckes (10^{-10}-mbar-Bereich) zunächst für etwa eine Stunde bei -120°C gekühlt, um den interkristallinen Bruchanteil zu erhöhen. Zu diesem Zweck wird die Bruchvorrichtung von Außen mit flüssigem Stickstoff durchspült. Die Probe wird dann durch einen Schlag gegen die Schubstange gebrochen und die Bruchfläche durch Optimierung des elastischen Peaks in den richtigen Abstand zum CMA gebracht. Für die Auger-Untersuchungen der Bruchfläche wurden 5 keV Primärelektronen verwendet. Die Untersuchungen wurden innerhalb von 90 Minuten nach Bruch der Probe beendet, da zu dieser Zeit schon deutliche Verunreinigungen durch Sauerstoff und Kohlenstoff auf der Bruchfläche nachzuweisen waren. Für die Berechnung der Peakhöhenverhaltnisse, die im Kapitel Ergebnisse diskutiert werden, wurden die folgenden Auger-Peaks verwendet: Fe bei 651 eV, Cr bei 528 eV, Ni bei 848 eV, Sb bei 454 eV, Si bei 92 eV, O bei 503 eV, S bei 152 eV, C bei 272 eV und N bei 383 eV. Die Peakhöhenverhältnisse wurden zwischen dem betrachteten Element und dem Eisenpeak bei 651 eV berechnet. Dieser LMV-Peak ist unter den intensiven Eisensignalen als Referenzpeak am besten geeignet, da das Eisensignal bei 703 eV durch die Beteiligung zweier Valenzelektronen sehr empfindlich auf Restgas-

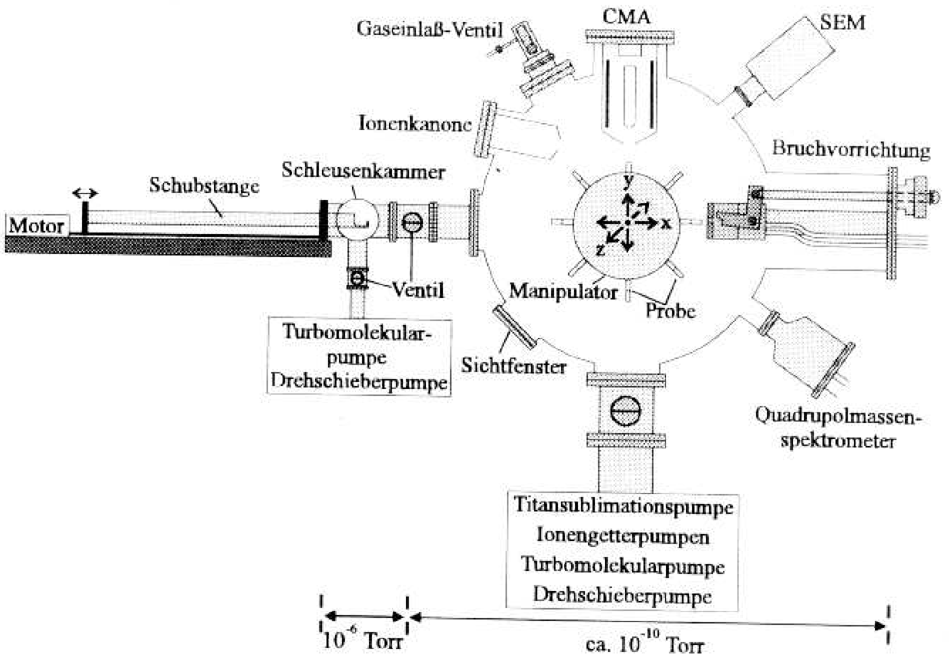


Abbildung 4.11: *Skizze der Auger-Bruchapparatur*

kontamination reagiert und das Signal bei 598 eV schon bei geringer Sauerstoffadsorption durch das benachbarte Sauerstoffsignal verformt wird.

Kapitel 5

Untersuchte Materialien

5.1 Einkristalline Materialien

Die in dieser Arbeit untersuchten Einkristalle wurden nach dem vertikalen Bridgman-Verfahren gezüchtet. Dazu wurde zunächst eine Vorschmelze aus hochreinem, durch Zonenschmelzen gereinigtem Eisen und reinen Legierungselementen im erforderlichen Durchmesser von 20 mm hergestellt. Aus den Schmelzen wurde dann mit einer Erstarrungsgeschwindigkeit von ca. 10mm/h das einkristalline Material gezogen. Bei dieser Prozedur kommt es zum teilweisen Verdampfen von Antimon, so dass der Gehalt der Schmelze etwas abfällt. Die endgültigen Zusammensetzungen der hergestellten einkristallinen Materialien sind in Tabelle 1 gezeigt. Soweit analysiert, sind auch die Verunreinigungselemente, die bei Segregationsprozessen eine Rolle spielen können, aufgeführt. Eine vollständige Analyse konnte aufgrund der geringen Materialmengen nicht durchgeführt werden. Ein perfekter Einkristall wurde nur für die Schmelze 3 erhalten. Bei Schmelze 1 war das Material insgesamt zwar einkristallin, enthielt aber Ausscheidungen. Die Ausscheidungen ließen sich

Tabelle 5.1: *Zusammensetzung der untersuchten einkristallinen Legierungen*

	Legierung	N	C	S
1	Fe-24.7%Cr-1.94%Ni-0.145% Sb	55ppm	20ppm	12 ppm
2	Fe-2.40%Si-1.83%Ni-0.151%Sb	10ppm	85 ppm	14 ppm
3	Fe-25.1%Cr-2.0%Ni	25 ppm	35 ppm	12 ppm
4	Fe-44.6%Ni-0.166%Sb			9ppm

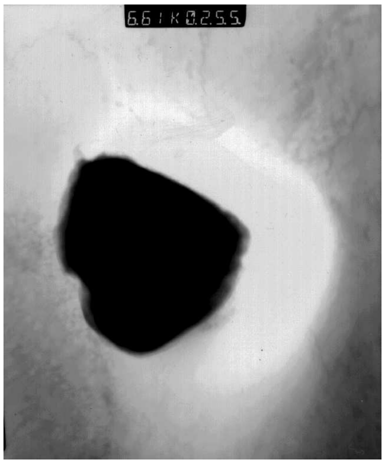


Abbildung 5.1: *TEM-Aufnahme eines Chromoxidteilchens; der Bildausschnitt zeigt eine Fläche von* $1.3 \times 1.6 \mu m$

auch durch 3 Tage Heizen bei 1300 °C unter Argonatmosphäre nicht auflösen. Nach dieser Behandlung waren sie aber gleichmäßig im Material verteilt. Um sicherzustellen, dass sich keine Antimonide gebildet haben, wurde das Material mit TEM untersucht. Das TEM-Bild einer Ausscheidung ist in Abb. 5.1 dargestellt. Alle untersuchten Ausscheidungen sind 400-500 nm groß. Diese einheitliche Größe zeigt, dass die Ausscheidungen während des Schmelzprozesses entstanden sind und nicht als Produkt einer Festkörperreaktion, bei der verschiedene Stadien des Teilchenwachstums zu beobachten sein sollten. Die Elementaranalyse ergab, dass es sich bei den Ausscheidungen um Chromoxid handelt. Man kann annehmen, dass das Vorhandensein dieser Ausscheidungen den Ablauf der Oberflächenreaktionen nicht beeinflusst. In jedem Fall ist sichergestellt, dass das gesamte Antimon im Festkörper gelöst ist und dass nicht wesentliche Teile des Antimongehaltes in Form von Antimoniden gebunden sind. Auch für die Schmelzen 2 und 4 wurde kein perfekter Einkristall erhalten. Aus der Schmelze wuchsen hier mehrere, allerdings so große Körner, dass hieraus Proben geschnitten werden konnten. Es ist möglich, dass die Zusammensetzung der einzelnen Körner merklich voneinander abweicht. Aus diesem Grund wurden die chemischen Analysen mit Material aus der unmittelbaren Umgebung der untersuchten Probe durchgeführt.

Es wurde versucht, Proben der Legierung Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb durch Auslagerung bei 1100°C in reinem Wasserstoff zu entsticken, da durch die Kosegregation von Chrom und Stickstoff Untersuchungen zur Antimonsegregation bei niedrigeren Temperaturen nicht durchgeführt werden konnten. Dabei fiel zwar der Stickstoffgehalt, aber es wurden auch bedeutende Mengen von Antimon aus dem Material entfernt, so dass eine Entstickung des

Materials nicht möglich war.

Alle Einkristalle bzw. einkristallinen Körner wurde mithilfe der Lasermethode orientiert und funkenerosiv in $5 \times 5 \times 1.5$ mm große Proben geschnitten. Die Proben wurden geschliffen und anschließend mit bis zu 1 μm Diamantpaste poliert, bis die Oberfläche spiegelblank war. Nach der Einführung in das UHV wurden die Proben im Varian Auger-LEED-System durch Sputtern bei Raumtemperatur und kurzes Aufheizen auf 750°C gereinigt. Dieser Zyklus wurde wiederholt, bis an der Oberfläche keine Verunreinigungen mehr nachzuweisen waren. Nach der anfänglichen Reinigung reichte ein Zyklus aus, um dieses Ziel zu erreichen. Das kurze Aufheizen auf höhere Temperaturen bewirkt auch, dass eine mögliche Verarmung eines nur in geringen Mengen vorhandenen Segreganten (Sb, N, S) im oberflächennahen Bereich ausgeglichen werden kann. Längeres Heizen auf höhere Temperaturen wurde vermieden, um eine Verarmung der Proben an Antimon, das unter UHV-Bedingungen abdampfen kann, zu vermeiden. Für die Untersuchungen im VG Microlab wurden die entsprechenden Proben zunächst durch Ausheizen in der Vorkammer bei 650°C und einem Druck von 10^{-7} mbar gereinigt. Anschließend wurden sie in der Hauptkammer bei Raumtemperatur so lang gesputtert, bis im Auger-Spektrum keine Veränderungen mehr festzustellen waren.

5.2 Bruchproben

Die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist in Tabelle 2 angegeben. Die Legierungen wurden aus durch Zonenschmelzen gereinigtem, hochreinem Eisen und reinen Legierungselementen angefertigt. Den Schmelzen wurden geringe Mengen an Mangan zulegiert, um den Schwefel, der eine hohe Tendenz zur Korngrenzensegregation hat, in Form von Mangansulfid MnS abzubinden. Die Legierungen wurden nach dem Schmelzen zunächst geschmiedet, um das Gefüge zu verbessern. Dann wurden zylinderförmige, eingekerbte Proben passend für die Bruchvorrichtung durch Fräsen und Funkenerosion angefertigt.

Die Proben, die keinen zulegierten Kohlenstoff enthielten, wurden für 90 min bei 1060°C austenitisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurden die Proben für 168 h bei 780°C rekristallisiert und in Wasser abgeschreckt. Diese Wärmebehandlung wurde unter einer bei Raumtemperatur mit Wasser gesättigten Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Dabei wurde der Kohlenstoffgehalt der Legierungen entsprechend der Reaktion

$$\mathrm{C} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CO} + \mathrm{H_2} \tag{5.1}$$

auf unter 25 Gew.-ppm reduziert. Die Schmelzen, denen Kohlenstoff zulegiert war, wurden unter trockener Argonatmosphäre wärmebehandelt, um den Kohlenstoffgehalt kon-

Tabelle 5.2: *Zusammensetzung der Legierungen nach der Wärmebehandlung und Auslagerung*

Zusammensetzung in Gew.-%					
Schmelze	Cr	Ni	Sb	Mn	C
1	1.84	-	0.137	0.024	-
2	1.88	-	0.092	0.02	-
3	0.473	-	0.087	0.0234	-
4	0.453	-	0.045	0.024	-
5	0.095	-	0.085	0.0220	-
6	0.093	-	0.065	0.0236	-
7	1.79	2.66	0.039	0.0280	-
8	0.1	2.72	0.045	0.0209	-
9	1.96	0.45	0.064	0.0192	-
10	0.098	0.45	0.090	0.0211	-
11	1.99	2.94	0.055	0.0221	0.221
12	-	2.93	0.064	0.026	0.207

stant zu halten. Die Legierungen wurden für 90 min bei 1060°C homogenisiert und dann für 2 h bei 780°C geglüht. Alle Legierungen wurden dann bei 600°C für 168 h ausgelagert und abgeschreckt. Die Auslagerung erfolgte in Quarzglasampullen, in die die Proben unter Vakuum eingeschmolzen wurden. Dadurch soll verhindert werden, dass sich während der Auslagerung Antimonverluste durch Abdampfen ergeben. Die Auslagerungszeit soll ausreichend zur Einstellung des Segregationsgleichgewichtes sein. Sie kann mithilfe der McLean-Gleichung abgeschätzt werden und wurde außerdem in [6] für reine Eisen-Antimon-Legierungen durch Vergleich mit Proben, die wesentlich länger ausgelagert wurden, experimentell überprüft.

Kapitel 6

Oberflächensegregation in Legierungen

6.1 Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb, (100)-Orientierung

An diesen Proben wurde die Oberflächensegregation im Temperaturbereich von 450°C bis zu 700°C untersucht. In den Abbildungen 6.1 und 6.2 wird eine Übersicht der dabei beobachteten Segregationsphänomene gegeben. Abbildung 6.1 zeigt typische Auger-Spektren für die beobachteten Oberflächenbedeckungen. Das Auger-Spektrum 6.1 (a) zeigt die Probenoberfläche nach exzessivem Sputtern, d.h. bis zu mehreren tausend Sekunden, bei Raumtemperatur. Durch längeres Sputtern ändert sich das Auger-Spektrum der Oberfläche nicht mehr. Neben den Legierungselementen Eisen, Chrom und Nickel (der Antimongehalt ist unterhalb der Nachweisgrenze) sind die Verunreinigungen Argon, Kohlenstoff und Stickstoff an der Oberfläche nachweisbar. Bei Argon und Kohlenstoff kann man davon ausgehen, dass diese Verunreinugungen aus dem Sputterprozess bzw. aus der Gasatmosphäre in der verwendeten UHV-Apparatur stammen, da die Oberflächen von Eisen-Chrom-Legierungen sehr reaktiv sind. Der beobachtete Stickstoff muss dagegen aus der Probe selbst stammen, da keine weitere Stickstoffquelle vorhanden ist. Beim Aufheizen der Probe auf Temperaturen bis zu 500°C wird eine starke Kosegregation von Chrom und Stickstoff beobachtet, die zur Sättigung der Oberfläche mit beiden Elementen führt. Das Auger-Spektrum einer solchen gesättigten Oberfläche ist in Abb. 6.1 (b) gezeigt.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 620°C führt zur Verdrängung des Stickstoffs und eines großen Anteils des Chroms durch segregierendes Antimon und segregierendes Nickel. In Abb. 6.1 (c) wird das Auger-Spektrum der mit Antimon und Nickel bedeckten Probenoberfläche gezeigt. Auch hier wird eine Sättigung der Oberfläche mit

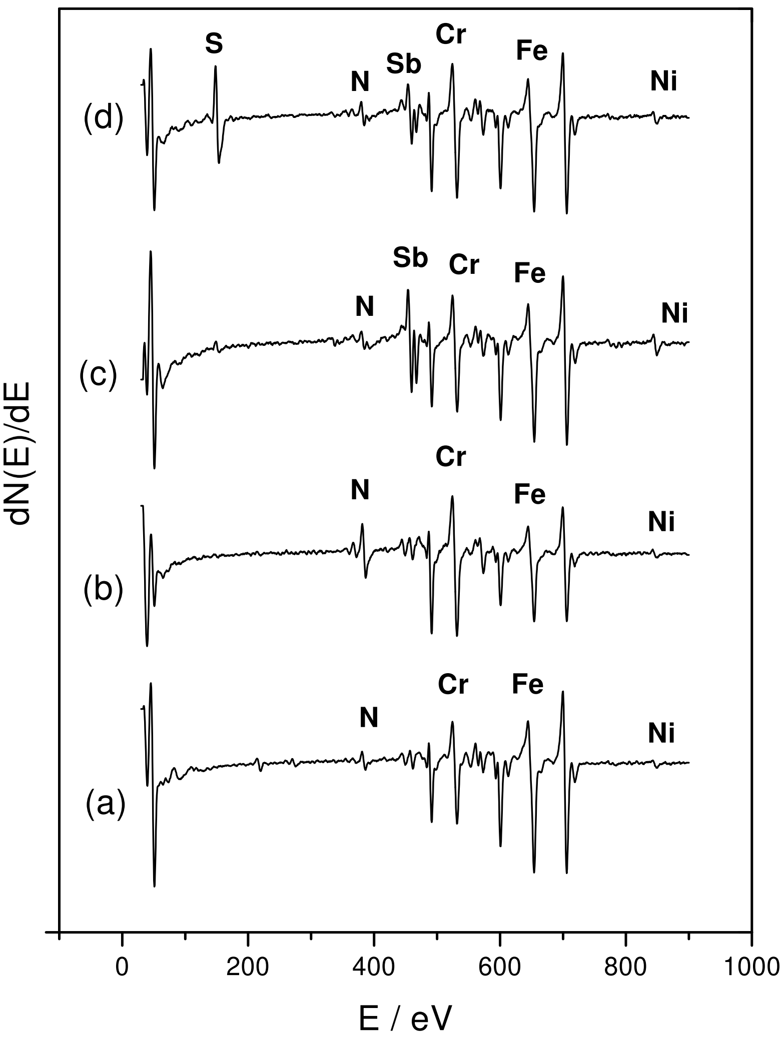


Abbildung 6.1: *Auger-Spektren der verschiedenen Oberflächenbedeckungen: (a) Nach exzessivem Sputtern bei RT; (b) nach Sättigung der Oberfläche mit Stickstoff und Chrom bei 520° C; (c) nach Sättigung mit Antimon und Nickel bei 620° C; (d) nach teilweiser Verdrängung des segregierenden Antimons durch segregierenden Schwefel bei 700° C. (VG Microlab)*

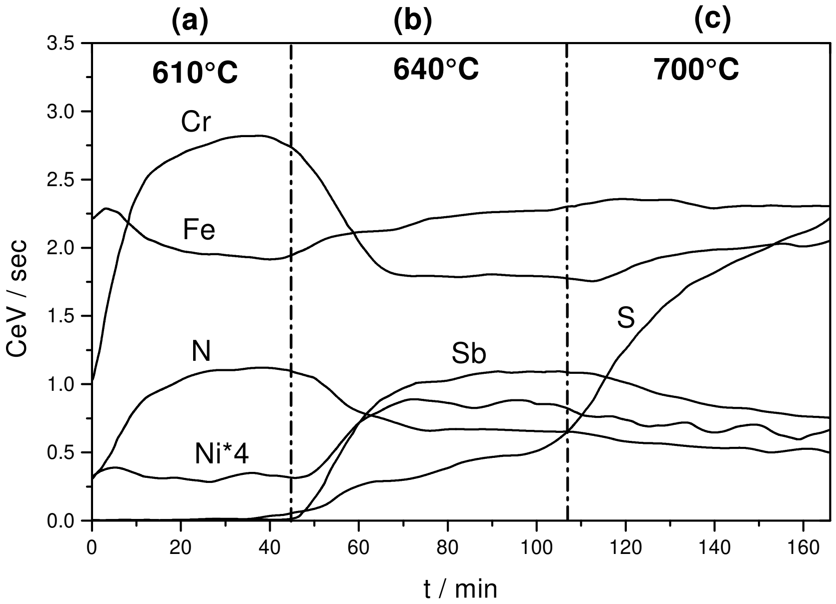


Abbildung 6.2: *Segregationserscheinungen in verschiedenen Temperaturbereichen nach sprunghafter Änderung der Temperatur (VG Microlab)*

Antimon und Nickel, erkennbar am Erreichen von konstanten Peakhöhenverhältnissen im Auger-Spektrum, beobachtet. Antimon und Nickel reichern sich gleichzeitig an der Probenoberfläche an, es handelt sich also auch hier um Kosegregation. Geringe Mengen Stickstoff (schwer erkennbar wegen der Überlappung mit dem Antimon-Peak bei 380 eV) und Schwefel sind ebenfalls nachweisbar. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird Antimon von segregierendem Schwefel verdrängt. Die Segregation von Schwefel führt zur Kosegregation von Chrom. Das zugehörige Auger-Spektrum ist in Abb. 6.1 (d) zu sehen. Eine Sättigung der Oberfläche mit Schwefel oder eine vollständige Verdrängung des segregierten Antimons durch Schwefel wurde nicht erreicht, da längeres Heizen bei Temperaturen über 700°C wegen möglicher Abdampfverluste von Antimon vermieden wurde.

Abbildung 6.2 gibt einen Überblick über die kinetischen Phänomene, die bei einer schrittweisen Erhöhung der Temperatur (erreicht durch eine schrittweise Erhöhung des Heizstroms, bei der die Temperatur der Probe innerhalb von 5 Minuten erreicht wird) zu beobachten sind. Abb. 6.2 (a) zeigt die Kinetik bei einer Temperatur von 610°C. Die Anreicherung von Chrom und Stickstoff an der Oberfläche, die gleichzeitig abläuft, ist deutlich zu erkennen. Da die Temperatur bereits relativ hoch ist, findet nach der Sättigung mit den beiden Elementen bereits ein geringfügiger Abbau von Chrom und Stickstoff statt. Die

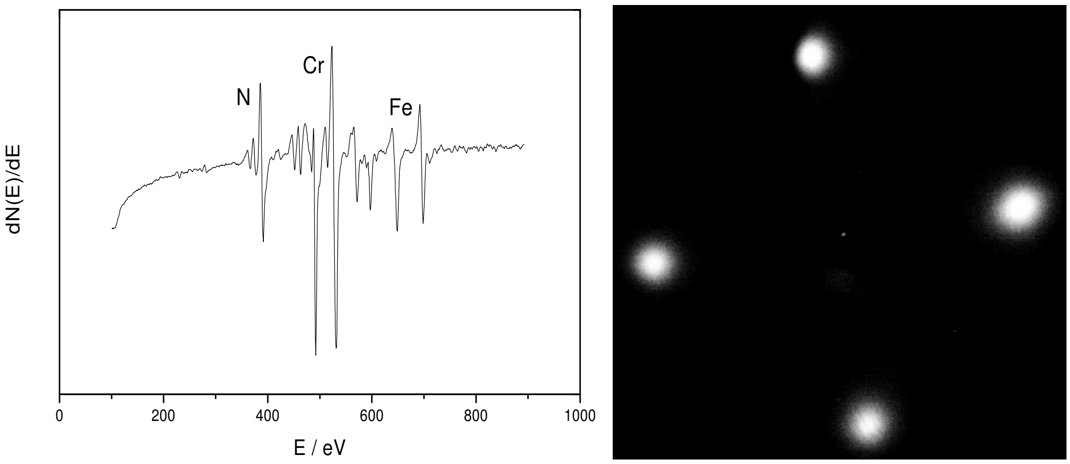


Abbildung 6.3: *Sättigung mit Cr und N: (a) Auger-Spektrum nach 30 min Heizen bei 500°C; (b)LEED-Bild nach 15 h Heizen bei 500°C, E = 33 eV (Varian-System)*

Anreicherung von Stickstoff und Chrom verläuft anfänglich sehr schnell und verlangsamt sich dann merklich. Die Sättigung der Oberfläche ist nach etwa 20 Minuten für Stickstoff und nach 30 Minuten für Chrom erreicht. In Abbildung 6.2 (b) wurde eine Temperatur von 640°C eingestellt. In diesem Bereich kommt es zur Segregation von Antimon und Nickel, dabei werden Stickstoff und der größte Teil des segregierten Chroms von der Probenoberfläche verdrängt. Bei noch höheren Temperaturen, wie es in Abb. 6.2 (c) für eine Temperatur von 700°C dargestellt ist, wird Antimon teilweise durch segregierenden Schwefel von der Oberfläche verdrängt. Auch nach 60 Minuten Heizen bei dieser Temperatur wurde keine Sättigung der Oberfläche mit Schwefel erreicht. Das Schwefel-Signal und das Chrom-Signal steigen weiter an, während das Antimon-Signal leicht abnimmt.

Im Folgenden werden die drei verschiedenen Oberflächenbedeckungen, auf denen jeweils ein Paar kosegregierender Spezies vorhanden ist, genauer untersucht. Dies sind die mit Chrom und Stickstoff gesättigte Oberfläche bei tieferen Temperaturen, die mit Antimon und Nickel gesättigte Oberfläche bei mittleren Temperaturen und die mit Schwefel gesättigte Oberfläche bei höheren Temperaturen. Um Abdampfverluste von Antimon gering zu halten, wurden Experimente bei höheren Temperaturen nur in eingeschränkten Maß durchgeführt.

Abb. 6.3 zeigt die Ergebnisse für die Untersuchung der mit Chrom und Stickstoff gesättigten Oberfläche durch AES und LEED. Wie bereits erwähnt wurde, wird die Sättigung der Oberfläche mit diesen beiden Elementen innerhalb von relativ kurzer Zeit, bei

500°C in 30 Minuten, erreicht. Man beobachtet konstante Peakhöhenverhältnisse von Cr/Fe 2.5, N/Fe von 1.0 und N/Cr von 0.4. Das LEED-Bild einer solchen Oberfläche ist bei hohen Einschussenergien sehr diffus und bei geringeren Einschussenergien nicht erkennbar. Ein scharfes LEED-Bild erhält man erst, nachdem die gesättigte Oberfläche für mindestens 15 h bei 450-500°C geheizt wurde. Dann erhält man die klare (1×1)-Struktur, die in Abbildung 6.3 (b) gezeigt ist. Im Auger-Spektrum ist dagegen durch das verlängerte Heizen keine Änderung in den Peakhöhenverhältnissen festzustellen. Offensichtlich findet hier - bei unveränderter chemischer Zusammensetzung der Oberfläche - durch das Heizen ein Ausheilungsprozess statt, der zu der im LEED-Bild beobachteten, stärker geordneten Oberflächenstruktur führt. Zu den Peakhöhenverhältnissen im Auger-Spektrum ist zu bemerken, dass die Chromanreicherung sehr stark ist, noch größer, als man sie für die Bildung von CrN erwarten würde, wenn man die erhaltenen Auger-Spektren mit den Ergebnissen von Uebing [65, 66] an Fe-15%Cr-Einkristallen vergleicht. Die erhaltene klare LEED-Struktur, die auch von Uebing beobachtet wurde, spricht aber dafür, dass sich auf der Oberfläche das kubische CrN und nicht das hexagonale Cr_2N, das keine Epitaxiebeziehung zur Oberfläche aufweist, gebildet hat.

Bei der Beobachtung der Kinetik der Kosegregation von Chrom und Stickstoff fällt auf, dass die Anreicherung zu Beginn sehr schnell verläuft und sich dann beträchtlich verlangsamt. In Abb. 6.4 sind die Intensitäten der Auger-Peaks von Chrom und Stickstoff als Funktion der Wurzel der Anreicherungszeit dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass zwei verschiedene kinetische Bereiche durchlaufen werden. Die Anreicherung erfolgt also in zwei Schritten. Dabei entspricht der erste, schnellere Schritt der Bildung der Oberflächenverbindung CrN und der zweite Schritt der Bildung von dreidimensionalen Ausscheidungen, die in das Material hinein reichen. Die Bildung sowohl einer Oberflächenverbindung als auch von Ausscheidungen von Chrom und Stickstoff wird im Zusammenhang mit den erhaltenen Tiefenprofilen und den Ergebnissen aus den XP-Spektren weiter unten ausführlicher diskutiert. In diesem Zusammenhang muss auch das Phasendiagramm für Fe-Cr-N-Legierungen betrachtet werden, das in mehreren Studien im Detail untersucht wurde [67–72]. Es existieren zahlreiche Phasen, u. a. α-Fe,Cr, γ-Fe,Cr, kubisches (Fe,Cr)N und hexagonales $\epsilon - Cr_2N$. Die Löslichkeit von Stickstoff in α-Fe,Cr-Legierungen ist zwar für hohe Temperaturen bekannt [73], die Werte für tiefere Temperaturen wurden jedoch durch Extrapolation der Werte für hohe Temperaturen erhalten. Daher müssen diese Werte als relativ grobe Schätzungen betrachtet werden. Die maximale Löslichkeit von Stickstoff beträgt in der untersuchten Fe-25%Cr-Legierung bei 600°C etwa 10 ppm. Der tatsächliche Gehalt der untersuchten Legierung liegt mit 55 ppm N deutlich darüber. Daher ist es wahrscheinlich, dass im Festkörper Nitride existieren oder während des Heizens

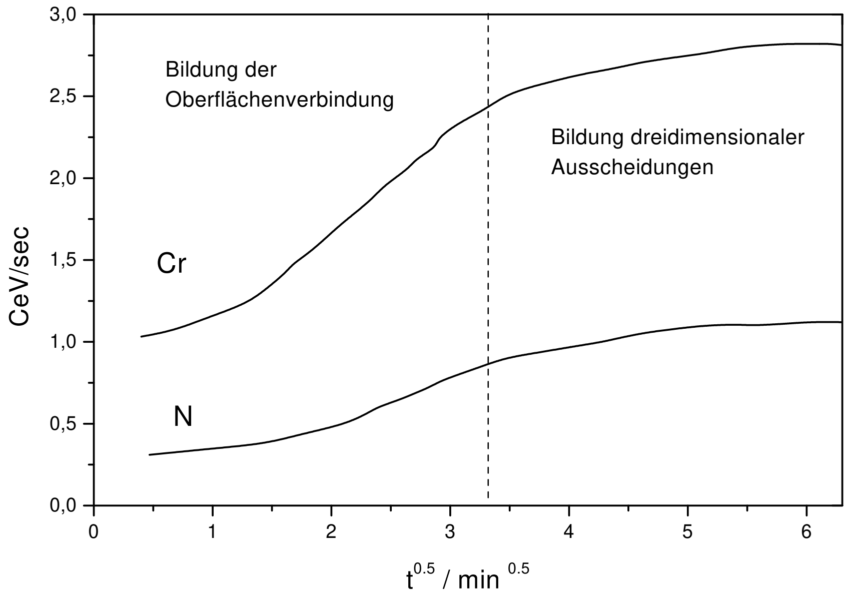


Abbildung 6.4: *Kinetik der Anreicherung von Cr und N bei 520°C (VG Microlab)*

ausgeschieden werden.

In Abb. 6.5 ist das Tiefenprofil der mit Chrom und Stickstoff gesättigten Oberfläche dargestellt. Bei kurzen Sputterzeiten, entsprechend der Entfernung von etwa 2 Monolagen, werden große Mengen von Chrom und Stickstoff entfernt. Es bleibt aber ein Rest von Stickstoff, der auch nach sehr langen Sputterzeiten entsprechend der Entfernung zahlreicher Monolagen nicht entfernt werden kann. Dies kann nicht durch den Stickstoffgehalt des Materials bedingt sein, da die vorhandene Menge von 55 ppm weit unter der Nachweisgrenze der AES liegt. Der Stickstoff muss also im oberflächennahen Bereich angereichert sein. Da die Löslichkeitsgrenze schon bei 55 ppm deutlich überschritten ist, ist es wahrscheinlich, dass sich bei einer Anreicherung von Stickstoff Ausscheidungen bilden. Bei der Kosegregation von Chrom und Stickstoff können neben der zweidimensionalen Anreicherung an der Oberfläche Ausscheidungen gebildet werden, die tief in das Material hinein reichen. Ein solches Phänomen wurde an aufgestickten Fe-15%Cr-Einkristallen von Uebing [74] beobachtet. Wenn man davon ausgeht, dass sich auch im hier untersuchten System Ausscheidungen bilden, dann entspricht der schnelle Abtrag zu Beginn des Sputterns der Entfernung der Oberflächenverbindung CrN und der nicht zu entfernende Rest

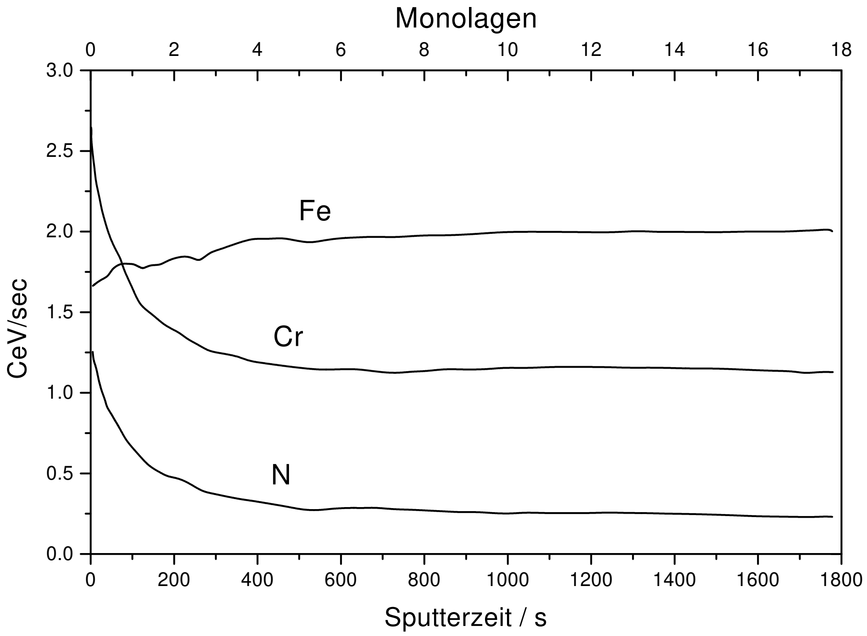


Abbildung 6.5: *Tiefenprofil der mit Cr und N gesättigten Oberfläche*

von Stickstoff den in das Material hinein wachsenden Ausscheidungen von Chromnitrid.

Eine Strukturanalyse der Oberflächenverbindung CrN auf Fe-15%Cr-N (100) mit XPD und LEED-IV ergab, dass die Oberflächenverbindung aus einer einzelnen CrN-Schicht besteht, unter der sich eine Chromschicht befindet [74–77]. Da im hier untersuchten System mit 25%Cr die Chromanreicherung sehr stark ist und auch das Stickstoff-Chrom-Verhältnis relativ klein ist, hat hier möglicherweise eine stärkere Chromanreicherung unter der Oberflächenverbindung stattgefunden.

Die mit Chrom und Stickstoff gesättigte Oberfläche wurde auch mit XPS untersucht, ebenso wie die bei Raumtemperatur gesputterte Oberfläche. Die untersuchten Eisen-, Chrom- und Nickel-Signale zeigen keine wesentliche Veränderung. Das Fe2p-Signal besteht aus einem Hauptpeak der Energie 707.0 eV. Dieser Peak ist asymmetrisch, bei höheren Bindungsenergien (etwa 708.4 eV) tritt eine Schulter auf. Der Chrompeak hat eine ähnliche Form, mit dem Hauptsignal bei 574.6 eV und einer Schulter bei etwa 576.0 eV. Das Ni2p-Signal ist symmetrisch und erscheint bei 870.0 eV. Nur das N1s-Signal zeigt eine deutliche Veränderung zwischen der gesputterten Oberfläche und der mit Chrom und Stickstoff gesättigten Oberfläche. Nach dem Sputtern besteht das Stickstoff-Signal aus einem einzigen symmetrischen Peak bei 398.0 eV. Dies bedeutet, dass nur ein Bindungszustand

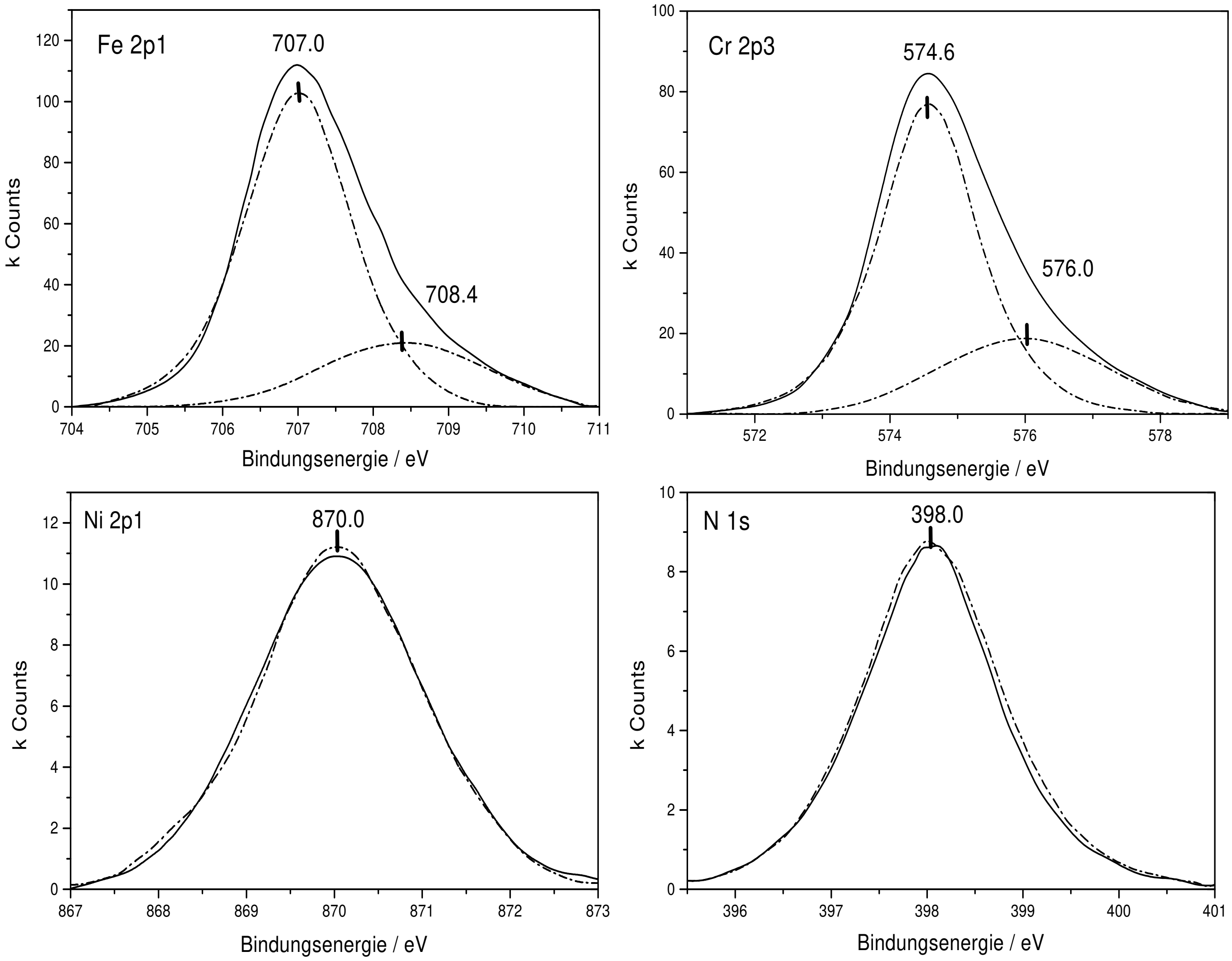


Abbildung 6.6: *XP-Peaks der bei Raumtemperatur gesputterten Oberfläche*

des Stickstoffs vorhanden ist. Nach der Kosegregation von Chrom und Stickstoff dagegen besteht das N1s-Signal aus einem asymmetrischen Doppelpeak mit Bindungsenergien von 397.1 eV und 398.2 eV. Hier sind zwei verschiedene Bindungszustände des Stickstoffs nachzuweisen. Der Peak mit der höheren Bindungsenergie entspricht dem Zustand, der schon auf der gesputterten Oberfläche vorhanden war, während der Peak mit der geringeren Bindungsenergie einem zweiten Zustand des Stickstoffs zuzuordnen ist. Dann ist das Signal bei 398.0-398.3 eV Stickstoff in dreidimensionalen Ausscheidungen von Chromnitrid zuzuordnen, während das zweite Signal dem Stickstoff in der Oberflächenverbindung entspricht. In einer Studie von Uebing [78] wurde für die Oberflächenverbindung CrN auf Fe-15%Cr-N

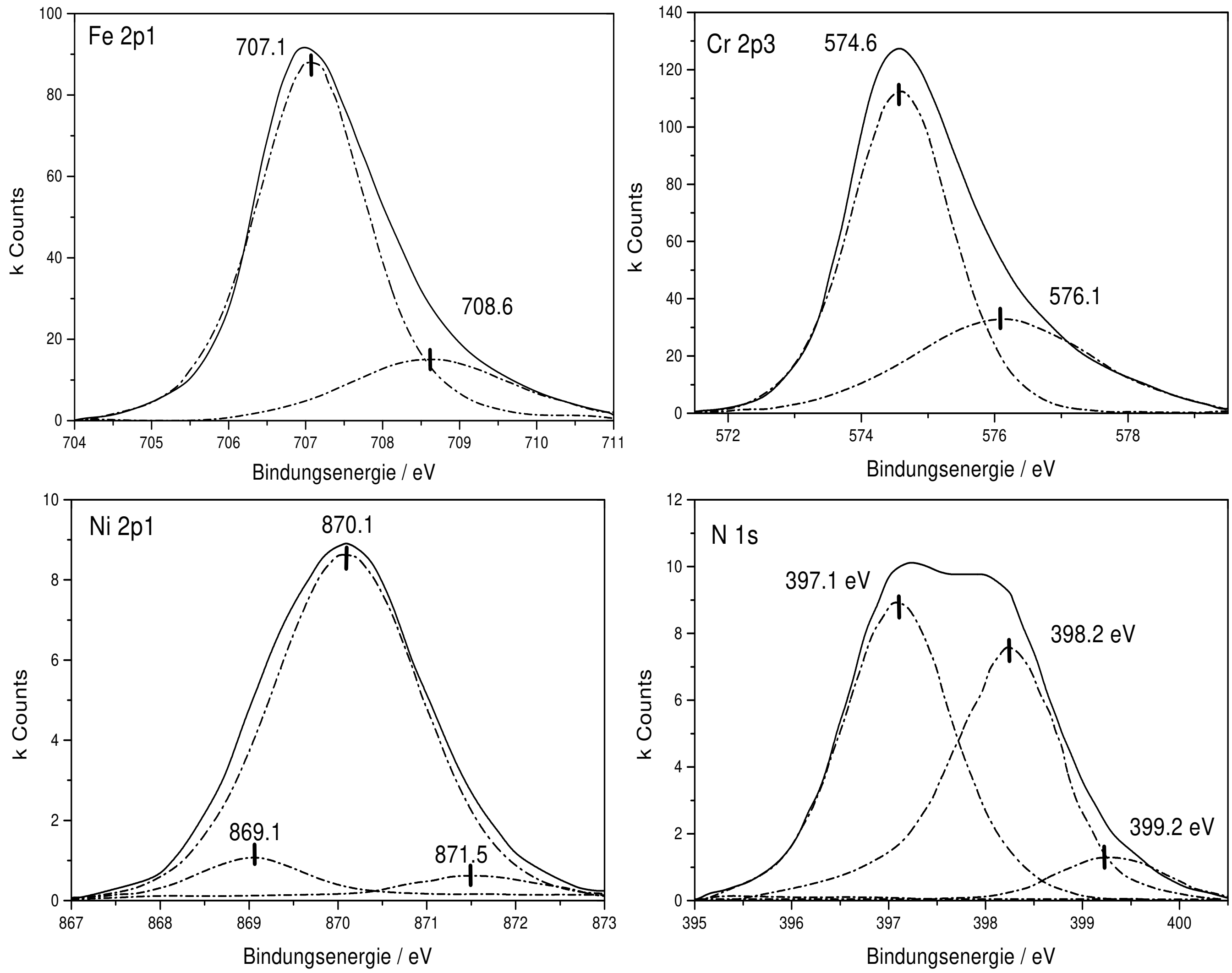
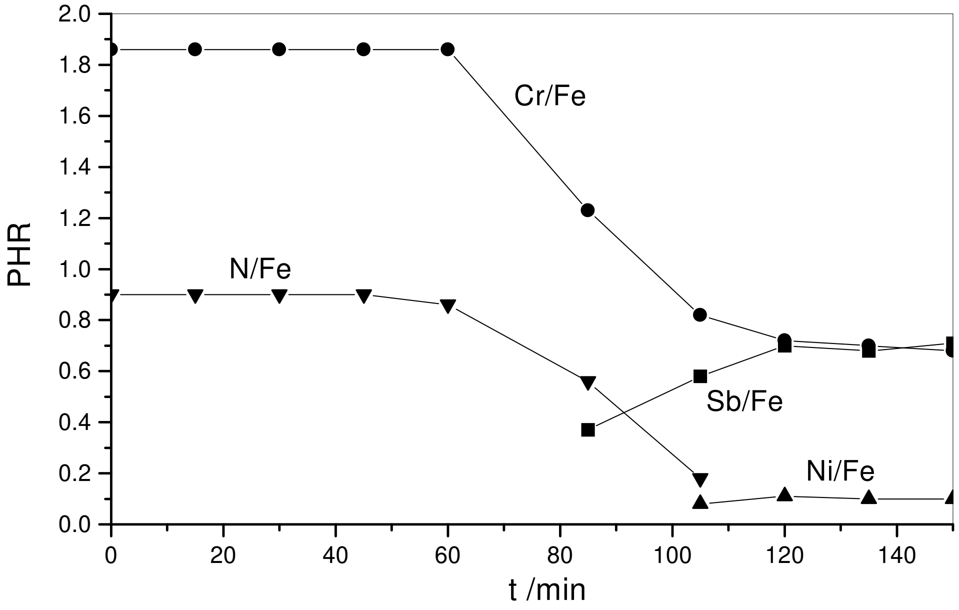


Abbildung 6.7: *XPS nach Sättigung der Oberfläche mit Cr und N bei 520°C*

(100)-Einkristallen für die Bindungsenergie von Stickstoff ein Wert von 396.6 eV gemessen.

Bei Erhöhung der Temperatur kommt es zur Verdrängung von Chrom und Stickstoff durch segregierendes Antimon und segregierendes Nickel. Ein Punkt, der besonderes Interesse verdient, ist die Untersuchung dieser Verdrängungsreaktion. Der wichtigste Punkt ist hierbei, dass die Reaktion vollständig reversibel ist. Setzt man die mit Antimon bedeckte Oberfläche für etwa 100 Stunden Temperaturen von ca. 500°C aus, segregieren Chrom und Stickstoff zurück an die Oberfläche und verdrängen Antimon und Nickel. Hier liegt also ein wirkliches thermodynamisches Gleichgewicht vor. Dies zeigt, dass die an der Oberfläche



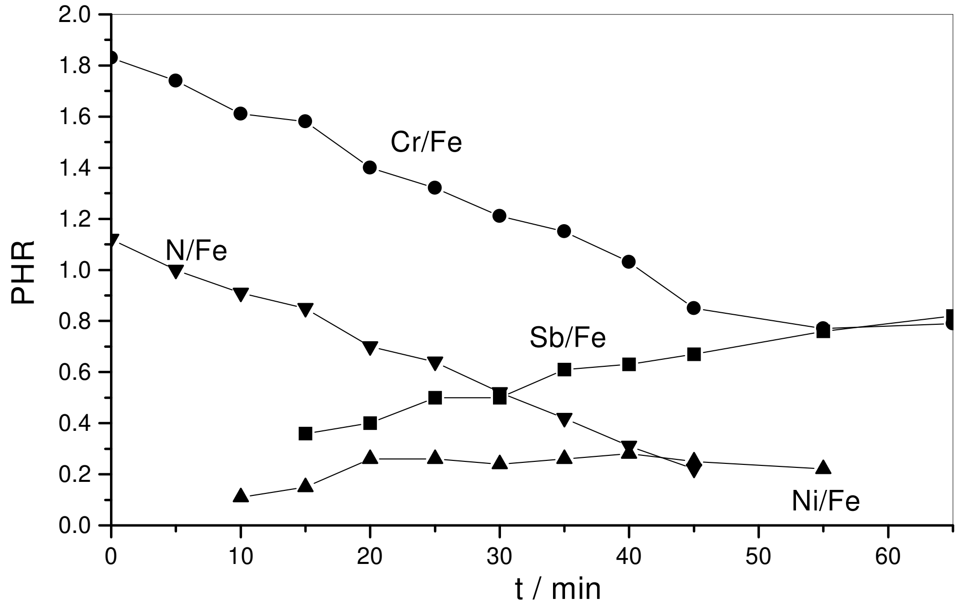


Abbildung 6.8: *Kinetik der Austauschreaktion bei 620° C: (a) Nach 15h Heizen bei 500° C; (b) nach 1h Heizen bei 500° C (Varian-System)*

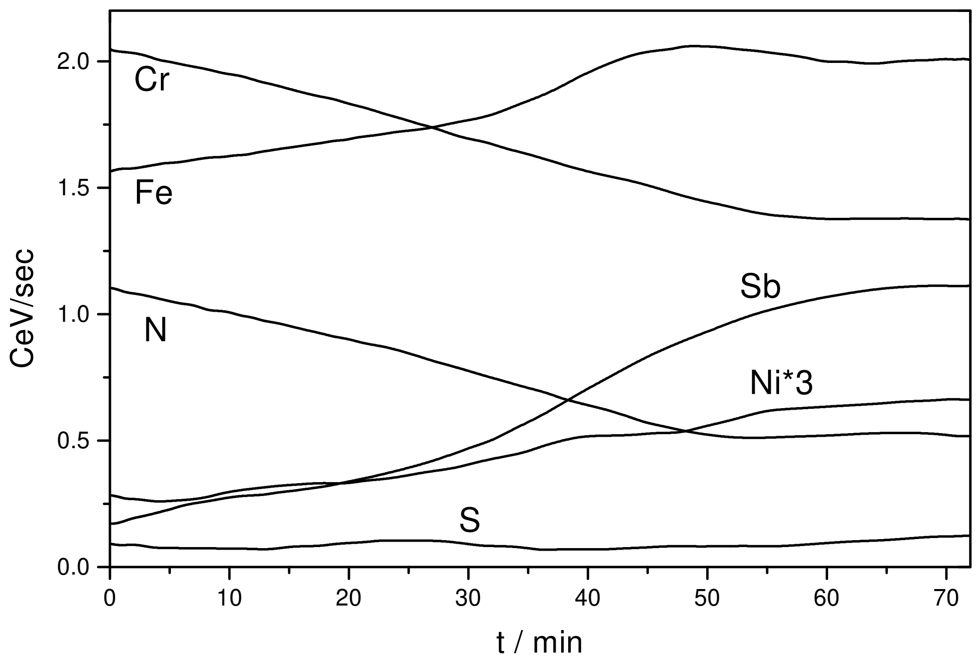


Abbildung 6.9: *Kinetik: Gleichzeitige Anreicherung von Antimon und Nickel bei 620°C (VG Microlab)*

angereicherte Chrom-Stickstoff-Verbindung eine bemerkenswerte Stabilität aufweist, da die Tendenz des Antimons zur Oberflächensegregation sehr stark ist. Begründet werden kann diese hohe Stabilität mit der Epitaxie von CrN (NaCl-Struktur) auf der (100) orientierten Oberfläche von α-Fe [74]. Hier besteht die Beziehung

$$(100)\mathrm{CrN}\|(100)\mathrm{Substrat} \tag{6.1}$$

mit einer Fehlanpassung von nur 3%.

Die Kinetik der Verdrängungsreaktion wurde eingehend untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Kinetik stark von der Vorbehandlung der Probe abhängt. Abb. 6.8 zeigt zwei unterschiedliche Verläufe der Kinetik für die Antimonsegregation bei 620°C. Für beide Proben fand die Sättigung der Oberfläche mit Chrom und Stickstoff bei 500°C statt. Die erste Probe wurde für 15 Stunden bei dieser Temperatur belassen, während die zweite Probe nur für eine Stunde auf 500°C geheizt wurde. Während man für die zweite Probe , Abb. 6.8 (b), ein konstantes Abfallen der Peakhöhenverhältnisse Cr/Fe und N/Fe vom Anfang

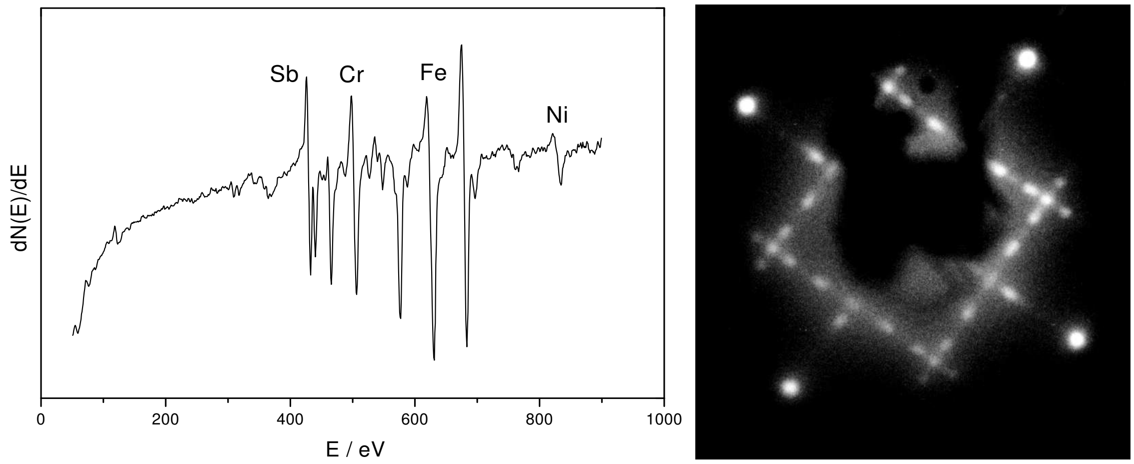


Abbildung 6.10: *Mit Antimon und Nickel bei 620°C gesättigte Oberfläche: (a) Auger-Spektrum, (b) LEED, E = 86 eV (Varian-System)*

des Heizens ab beobachtet, weist die Kinetik für die erste Probe eine Induktionsperiode auf: Für etwa eine Stunde nach Erhöhung der Temperatur kann keine Veränderung im Auger-Spektrum festgestellt werden, dann findet eine schnelle Anreicherung von Antimon und Nickel an der Oberfläche statt. Dieser unterschiedliche Verlauf in der Kinetik ist im Einklang mit den Befunden aus den LEED-Untersuchungen der Chrom-Stickstoff-Schicht: Die Ausbildung eines scharfen LEED-Bildes bedeutet eine Stabilisierung der Schicht, die sich auch in einer stärkeren kinetischen Hemmung bei ihrer Verdrängung wiederspiegelt. Eine weitere Untersuchung der Kinetik bei 620°C mit höherer Auflösung ist in Abb. 6.9 dargestellt. Hierin soll das Anreicherungsverhalten von Nickel, das wegen der geringeren Messgenauigkeit im Varian Auger-System nicht genau beobachtet werden kann, untersucht werden. Obwohl die Nickelsegregation nicht sehr stark ist, ist deutlich zu sehen, dass die Nickel- und die Antimonsegregation gleichzeitig stattfinden. Dieses Verhalten ist ein Beweis dafür, dass in diesem System tatsächlich Kosegregation auftritt.

Das LEED-Bild einer Oberfläche, die mit Antimon und Nickel bedeckt ist, ist in Abb. 6.10 (b) gezeigt. Die komplexe Struktur des LEED-Bildes kann von einer c(2×2)-Struktur, deren Reflexe aufgespalten sind, abgeleitet werden. Es sind sowohl die Substrat- als auch Überstrukturreflexe vierfach aufgespalten, wobei für die Überstrukturreflexe die Reflexe entlang der Diagonalen einen deutlich höheren Abstand aufweisen. Eine Aufspaltung von Reflexen bedeutet das Vorliegen einer Domänenstruktur. Dabei werden bei Bildung kleinerer Domänen zunächst nur die Überstrukturreflexe aufgespalten. Die Tatsache, dass auch die Substratreflexe aufgespalten sind, bedeutet, dass die Bildung von Domänen bereits

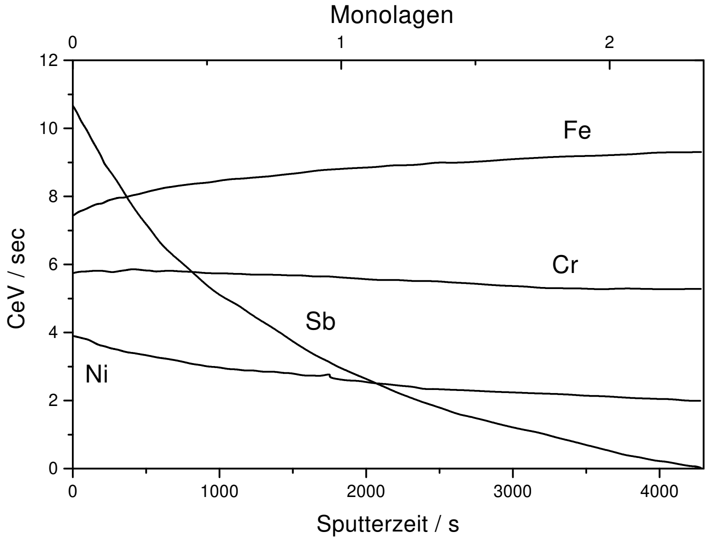


Abbildung 6.11: *Tiefenprofil der Sb-Ni-Segregationsschicht*

sehr weit fortgeschritten ist und ein erheblicher Grad von Unordnung an der Oberfläche vorliegt. Der Bedeckungsgrad mit Antimon liegt im Bereich von 0.5, da das LEED-Bild sich von einer $c(2 \times 2)$-Struktur ableitet.

Abb. 6.11 zeigt das Tiefenprofil für die nur mit Antimon und Nickel bedeckte Oberfläche. Hier hat die Schwefelsegregation noch nicht eingesetzt. Nach dem Absputtern von nur einer Monolage ist der größte Teil des angereicherten Antimons und des angereicherten Nickels von der Oberfläche verschwunden. Im Fall der Antimon- und Nickelsegregation kommt es also nicht - wie bei der Kosegregation von Chrom und Stickstoff - zur Bildung von dreidimensionalen Ausscheidungen. Es liegen keine dreidimensionalen Antimonide vor, wie sie bei der Korngrenzensegregation von Antimon bei höheren Antimongehalten im Volumen beobachtet wurden [6]. Zu beobachten ist auch, dass Antimon sich leichter von der Oberfläche entfernen lässt als das kosegregierte Nickel.

Die Menge an Chrom, die an der Oberfläche nachzuweisen ist, unterscheidet sich nur geringfügig von der Menge im Volumen. Dieser geringe Betrag ist auf das Vorhandensein von Ausscheidungen von CrN zurückzuführen. Eine darüber hinausgehende Chromanreicherung lässt sich nicht feststellen.

Auch die mit Nickel und Antimon gesättigte Oberfläche wurde mit XPS untersucht. Für die zu den Elementen Eisen und Chrom gehörigen Peaks ist gegenüber der gesputterten Oberfläche keine Veränderung festzustellen. Auch das Ni2p1-Signal erscheint weiterhin bei 870.0 eV. Das leicht asymmetrische Antimon-Signal erscheint bei einer Bindungsenergie

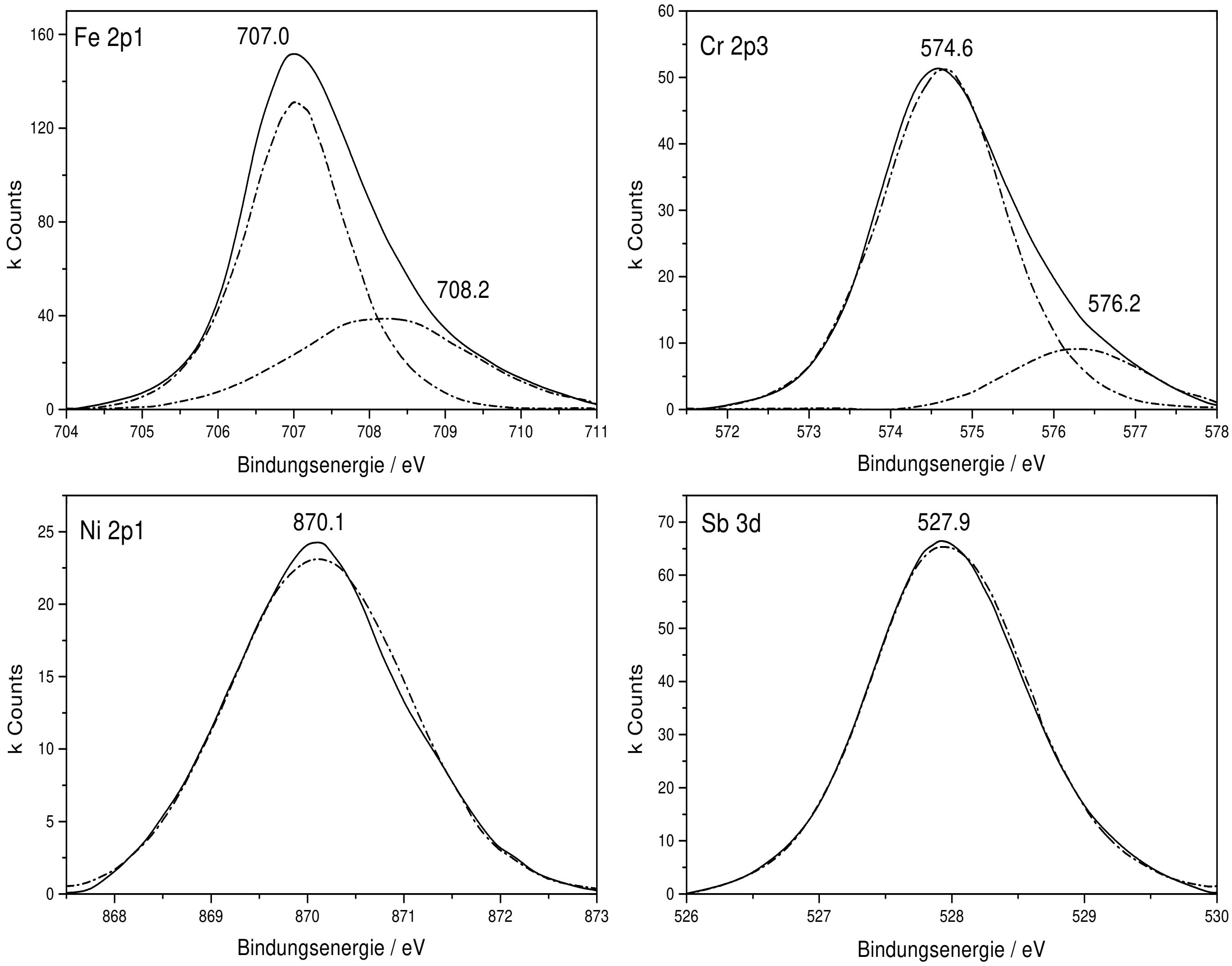
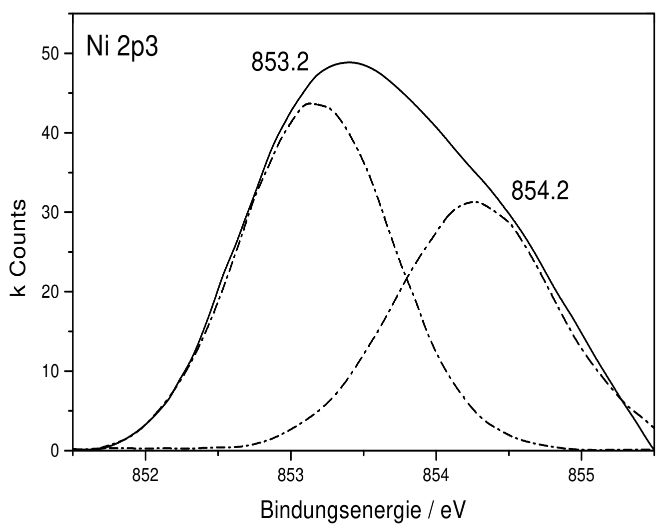


Abbildung 6.12: *XPS nach Sättigung der Oberfläche mit Sb und Ni bei 620°C*

von 527.9 eV. Dieser Wert ist nahezu identisch mit der Bindungsenergie von segregiertem Antimon auf reinen Eisen-Antimon-Einkristallen, die von Rüsenberg [7] zu 528.1 eV bestimmt wurde. Die Bindungsenergie des elementaren Antimons beträgt nach [7] 528.5 eV. Dies zeigt, das ein Ladungstransfer von Antimon auf die Legierungselemente stattfindet. Weiterhin ist dieser Transfer durch die Anwesenheit von Nickel und auch durch die Anwesenheit von Chrom unbeeinflusst. Es gibt keine bevorzugte Wechselwirkung von Antimon mit kosegregiertem Nickel, die sich durch XPS nachweisen lässt. In Abb. 6.13 sind die Ni2p3-Signale einmal für die gesputterte Oberfläche, (a), und einmal für die mit Antimon



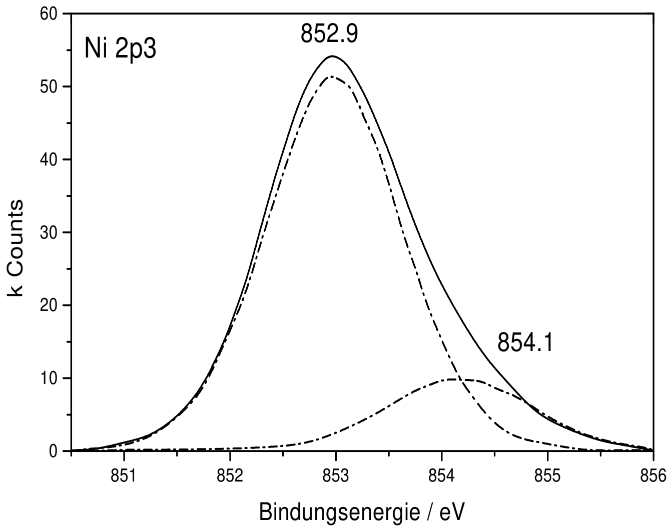


Abbildung 6.13: *XPS: Ni2p3-Signal für die gesputterte Oberfläche (a) und für die mit Sb und Ni gesättigte Oberfläche (b)*

und Nickel gesättigte Oberfläche, (b), dargestellt. Das Ni2p3-Signal, das intensiver ist als das Ni2p1-Signal, soll hier zur Abschätzung der an der Oberfläche vorhandenen Nickelmenge benutzt werden. Durch einen Vergleich der Nickel-Signale vor und nach der Nickelsegregation kann die Menge an segregiertem Nickel in der folgenden Weise abgeschätzt werden: Man geht davon aus, dass etwa 60 % der Elektronen - und damit der Intensität des Signals - aus der obersten Schicht stammen. Betrachtet man die relativen Intensitäten, die 20.18 bzw. 28.20 betragen, so erhält man eine Intensität von 12 für einen Nickelgehalt von 2% in der obersten Schicht. Geht man nun davon aus, dass das gesamte segregierte Nickel sich in der obersten Schicht befindet, was nach dem Tiefenprofil als gerechtfertigt erscheint, so erhält man eine Konzentration von etwa 3.2% Nickel in der obersten Schicht. Dies stellt die untere Grenze für die Menge an segregiertem Nickel dar.

Der Zustand der vollständig mit Schwefel bedeckten Oberfläche ist in Abb. 6.14 gezeigt. Das LEED-Bild weist die typische c(2×2)-Struktur auf. Diese Struktur wird auch bei Segregation von Schwefel auf reinem Fe(100) beobachtet [79]. Das zugehörige Auger-Spektrum zeigt, dass die Verdrängung von Antimon durch Schwefel hier vollständig ist, d.h. Antimon ist auf der Oberfläche nicht mehr nachweisbar. Neben der Schwefelsegregation ist auch eine leichte Kosegregation von Chrom zu beobachten.

Von der Oberfläche, an der Antimon teilweise durch Schwefel verdrängt ist, wurden ein Tiefenprofil sowie XP-Spektren aufgenommen. Das Tiefenprofil ist in Abb. 6.15 ge-

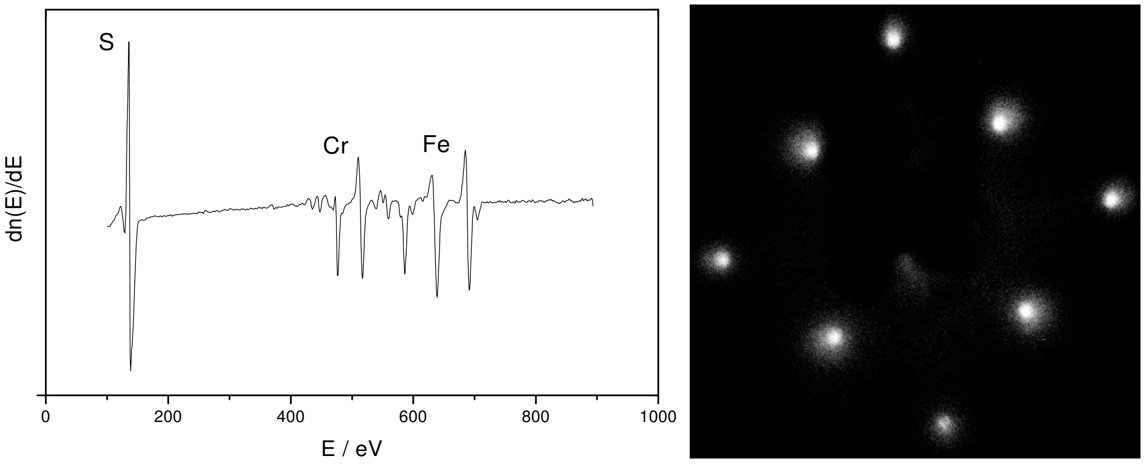
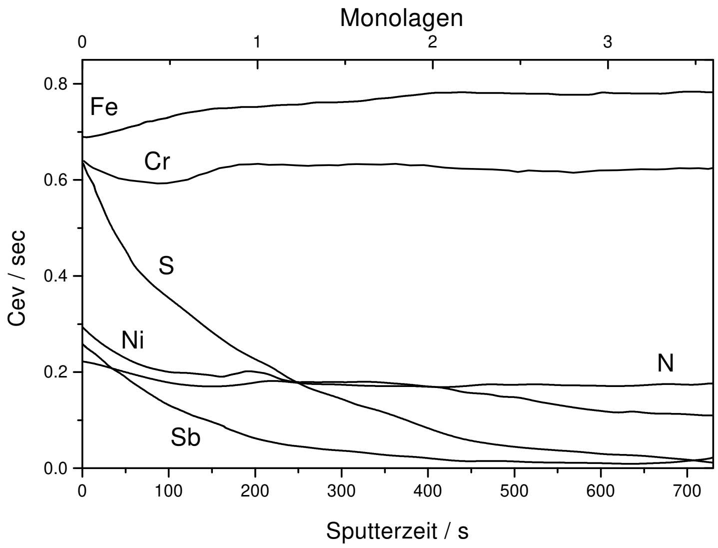


Abbildung 6.14: *Segregierter Schwefel an der Oberfläche: (a) Auger-Spektrum, (b) LEED, E = 44 eV*



mm

Abbildung 6.15: *Tiefenprofil nach teilweiser Verdrängung von Antimon durch segregierenden Schwefel*

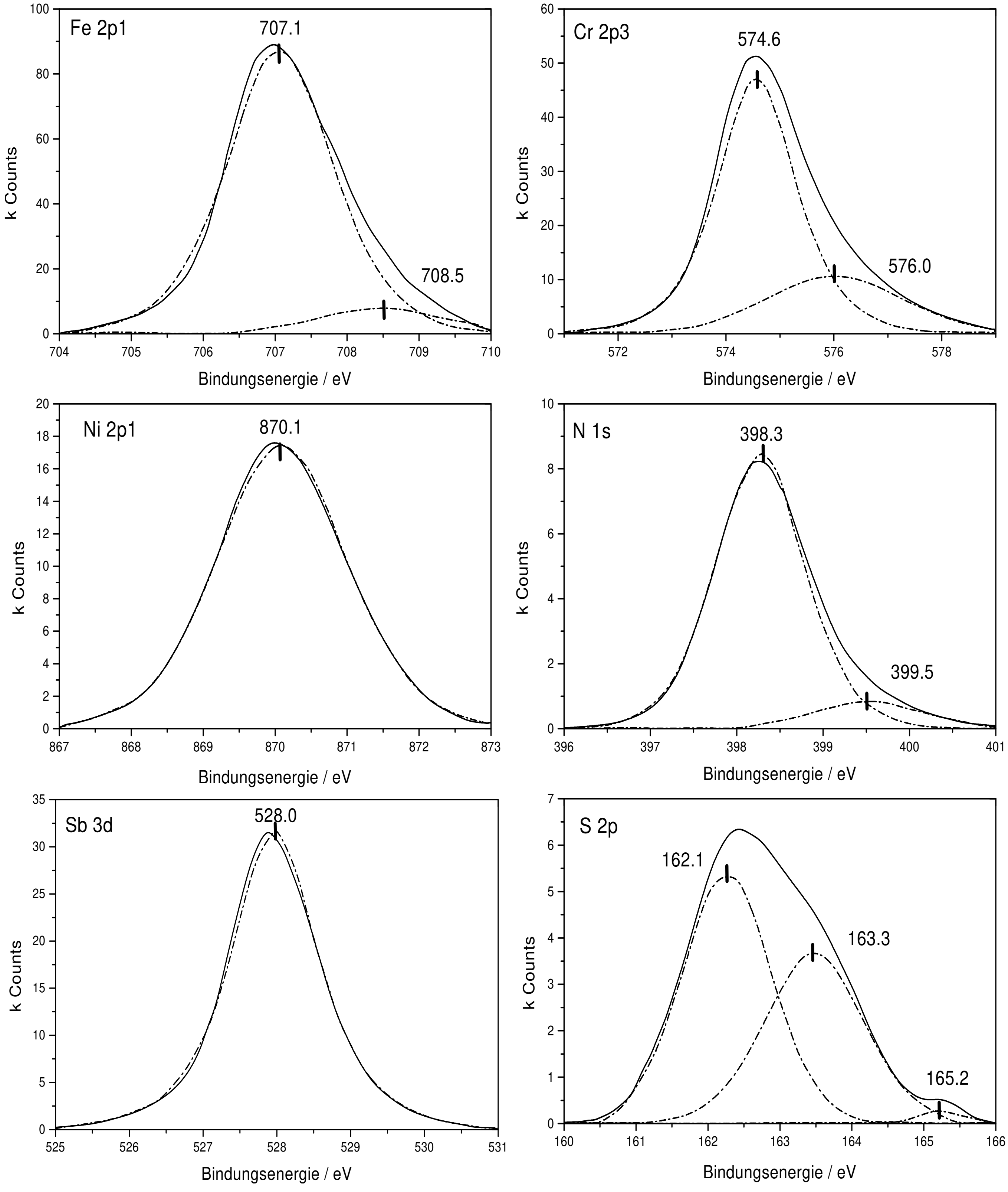


Abbildung 6.16: *XPS: Antimon teilweise durch Schwefel verdrängt bei 700°C*

zeigt. Schwefel befindet sich hiernach - wie auch Antimon - nur in den oberflächennahen Schichten. Die XP-Spektren für diesen Oberflächenzustand sind in Abb. 6.16 gezeigt. Das S2p-Signal des Schwefels ist asymmetrisch und zeigt zwei - wenn auch nicht vollständig aufgelöste - Peaks bei 162.1 eV und 163.3 eV. Der erste, intensivere Peak ist hier dem segregierten Schwefel an der Oberfläche zuzuordnen, für den auf Fe (100) eine Bindungsenergie von 162.2 eV bestimmt wurde [80]. Der zweite Peak ist noch nicht identifiziert. Möglicherweise ist er Schwefelatomen in Lagen unter der Oberfläche zuzuordnen. Es könnte hier bevorzugt zur Besetzung dieser Plätze kommen, da Antimon einen großen Teil der für den Schwefel vorgesehenen tetraederförmigen Plätze an der Oberfläche [81] besetzt. Um diese Vermutung zu unterstützen, kann auch ein Vergleich mit Untersuchungen zur Phosphorsegregation herangezogen werden: Bei einer Untersuchung der Phosphorsegregation auf (100) orientierten Eisenkristallen [82] wurde festgestellt, dass zunächst die Plätze an der Oberfläche und bei steigender Bedeckung auch oberflächennahe Plätze besetzt werden. Dies geht einher mit einer Verschiebung der P2p-Bindungsenergie um 1.0 eV. Darüberhinaus zeigen die XP-Spektren, dass die Anwesenheit von Schwefel keinen Effekt auf die Peaklage des Antimons hat. Auch die XP-Peaks für Eisen, Chrom und Nickel werden durch die Segregation von Schwefel nicht merklich beeinflusst.

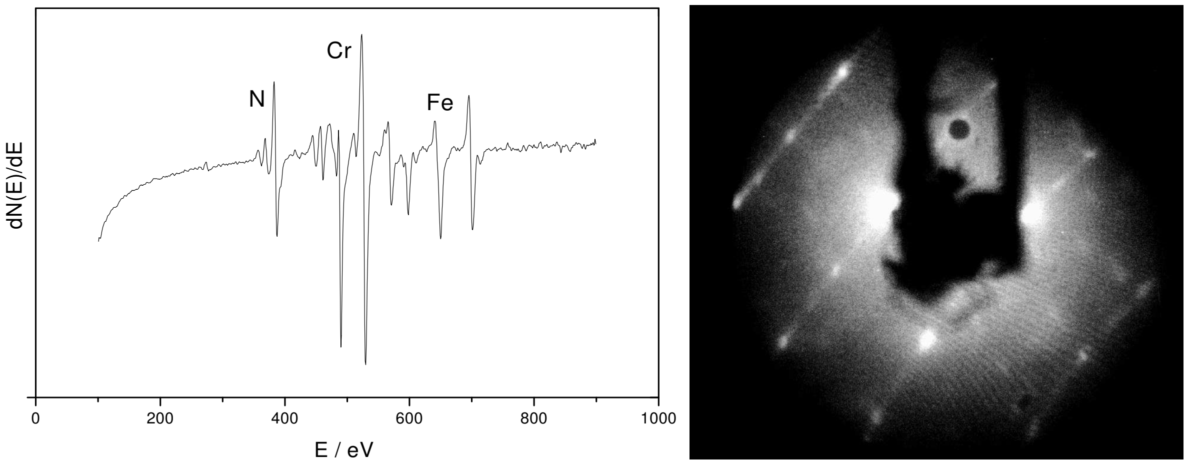


Abbildung 6.17: *(a) Auger-Spektrum der bei 500° C mit Chrom und Stickstoff gesättigten Oberfläche; (b) zugehöriges LEED-Bild, E = 52 eV*

6.2 Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb, (110)-Orientierung

Für die (110) orientierte Oberfläche wurde die gleiche Temperaturabhängigkeit des Segregationsverhaltens beobachtet wie für die (100) orientierte Oberfläche. Für geringere Temperaturen bis zu 500°C wird Segregation von Chrom und Stickstoff beobachtet, bei höheren Temperaturen segregieren Antimon und Nickel. Eine weitere Temperaturerhöhung auf über 650°C führt zur Segregation von Schwefel, die hier aber nicht näher untersucht wurde.

Abb. 6.17 zeigt das Auger-Spektrum der bei 500°C mit Chrom und Stickstoff gesättigten Oberfläche und das zugehörige LEED-Bild. Auch auf dieser Orientierung wird eine Sättigung mit Chrom und Stickstoff sowie eine sehr starke Chromanreicherung beobachtet. Man erreicht typische Peakhöhenverhältnisse von 1.3 für N/Fe und von 2.65 für Cr/Fe. Im LEED-Bild ist zu erkennen, dass in einer Raumrichtung Fehlordnung vorliegt: Hier sind die Reflexe in einer Richtung zu Streifen entartet, was bedeutet, dass die Atome entlang einer Richtung statistisch verteilt sind. Langes Ausheilen der Oberfläche bei 500°C bringt keine Verbesserung des LEED-Bildes. Ein Ausheilen bei höheren Temperaturen ist nicht möglich, da es in diesem Fall zur Segregation von Antimon kommen würde. Ein Vergleich des erhaltenen LEED-Bildes mit Untersuchungen von Uebing [83] lässt darauf schließen, dass es sich hier um eine nicht vollständig ausgeheilte (4×1)-Struktur handelt, wie sie auf Fe-15%Cr-Oberflächen erhalten wurde.

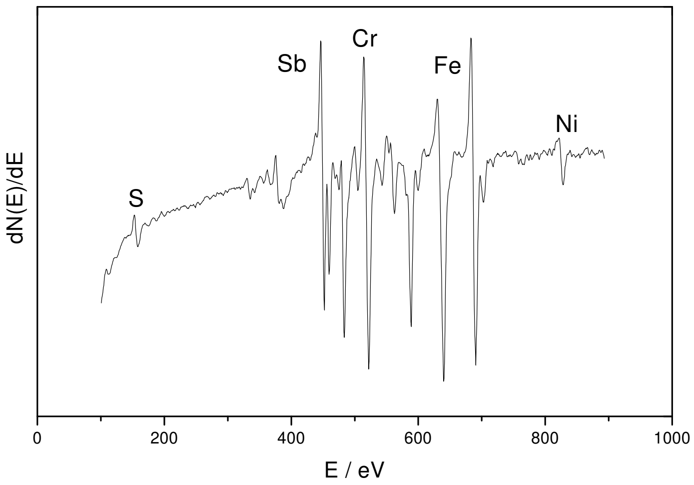


Abbildung 6.18: *Sättigung mit Ni und Sb*

Abb. 6.18 zeigt das Auger-Spektrum einer mit Antimon gesättigten Oberfläche. Die Peakhöhenverhältnisse Sb/Fe von 1.2, Ni/Fe von 0.2 und Ni/Sb von 0.15 sind sehr ähnlich wie auf der (100) orientierten Oberfläche. Es wird eine Sättigung mit Antimon beobachtet. Auch die Bedeckung mit Nickel ist im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

LEED-Untersuchungen an der mit Antimon gesättigten Oberfläche ergeben, dass hier eine Facettierung stattgefunden hat. Dies erkennt man daran, dass die Reflexe sich mit steigender Einschussenergie nicht zur Mitte des LEED-Bildes hin, sondern entlang einer Schar von parallelen Linien bewegen. Diese Bewegung wird in Abb. 6.19 anhand von vier LEED-Bildern, deren Einschussenergien (45-60 eV) nahe beieinander liegen, verdeutlicht. Vergleiche mit dem LEED-Bild der Matrix ergeben, dass die Bewegung der Reflexe parallel zur [001]-Richtung der ursprünglichen Oberflächenorientierung verläuft. Es handelt sich hier um eine Rekonstruktion der Oberfläche in (111) und ($11\overline{1}$)-Facetten, wie sie am binären System Eisen-Antimon gefunden wird. Auf (110) orientierten Oberflächen ist die Oberflächenenergie bei Sättigung mit Antimon so groß, dass selbst die Vergrößerung der Oberfläche bei der Ausbildung von (111)-Facetten von einer Verringerung der Oberflächenenergie begleitet wird. Diese energetischen Verhältnisse werden anscheinend durch die Anwesenheit von Chrom und Nickel nicht wesentlich geändert. Im binären System findet die Facettierung erst nach der Sättigung mit Antimon statt; dieses Verhalten wird auch hier beobachtet. Dies spricht dafür, dass die Oberfläche mit Antimon gesättigt ist,

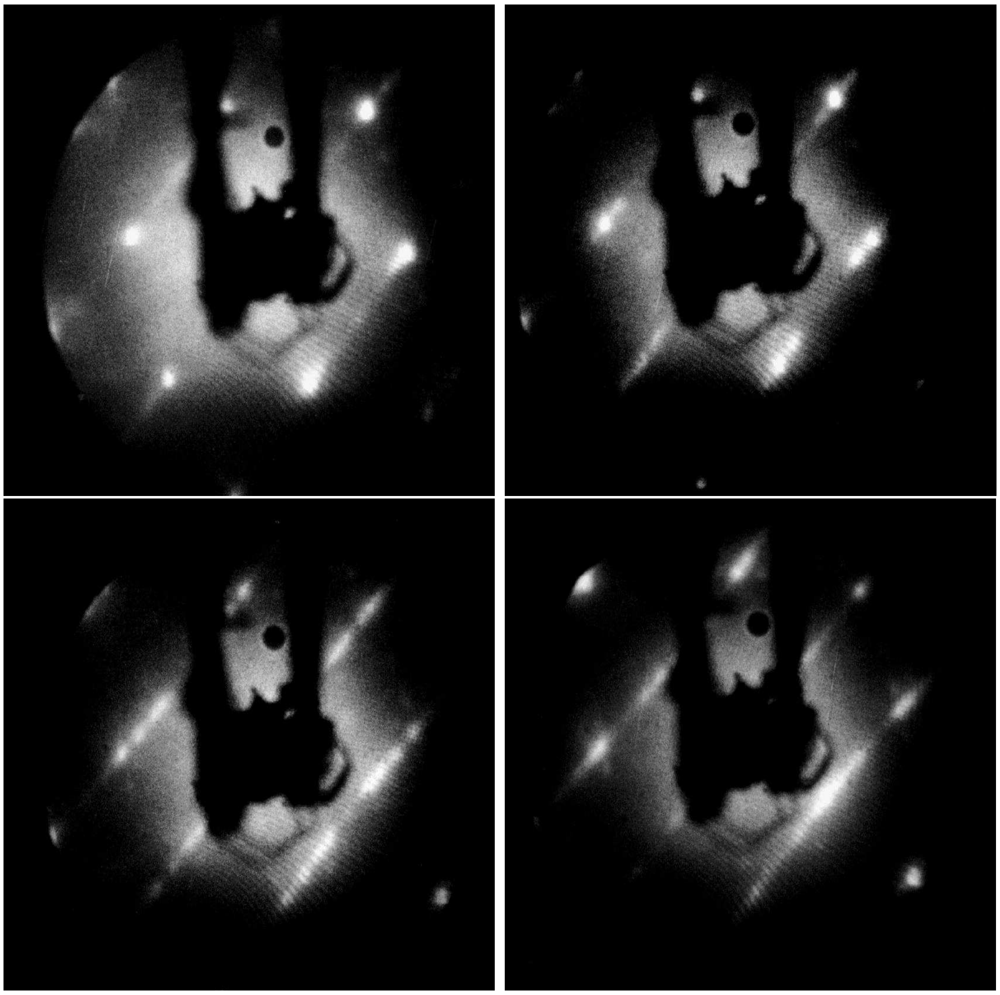


Abbildung 6.19: *Sättigung mit Ni und Sb: LEED (a) bis (d) der facettierten Oberfläche; E = 47 eV, 50 eV, 54 eV und 60 eV*

also dass eine Monolage und damit ein Bedeckungsgrad von 1 vorliegt. Dies ist dem Auger-Spektrum nicht zu entnehmen, da hier weder Empfindlichkeitsfaktoren noch die Kalibrierung angewendet werden können. Zudem ist das Vorhandensein der dreidimensionalen Chrom-Stickstoff-Ausscheidungen, die hier zwar nicht nachgewiesen werden können, aber bestimmt auch auf diesen Orientierungen vorhanden sind, ein weiteres Problem bei der Bestimmung von Oberflächenkonzentrationen.

Auf (110) orientierten Oberflächen ist die Verdrängungsreaktion Cr-N durch Sb-Ni im Gegensatz zur (100) orientierten Oberfläche nicht reversibel. Die durch Kosegregation entstandene Chrom-Stickstoff-Verbindung ist hier also weniger stabil. Auch die durch die Antimonsegregation induzierte Rekonstruktion der Oberfläche bedeutet im Vergleich zu

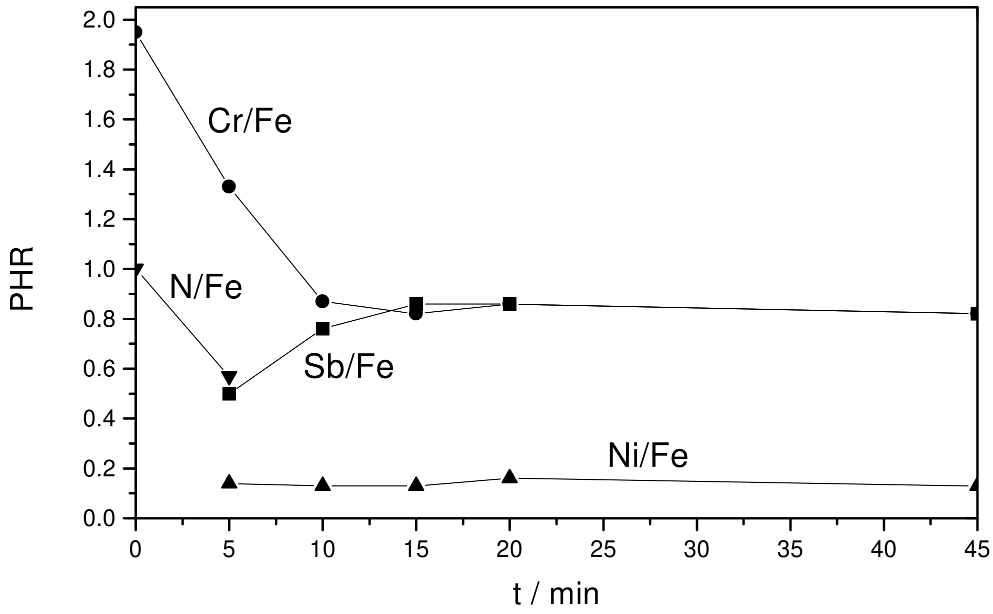


Abbildung 6.20: *Kinetik des Austauschs bei 620°C*

den Verhältnissen auf der (100)-Oberfläche eine kinetische Hemmung, die bei geringeren Temperaturen schwer zu überwinden ist.

Auf der (110) Oberfläche ist der Verlauf der Kinetik der Verdrängungsreaktion eindeutig festgelegt und hängt nicht von der Vorbehandlung der Probe ab. Ein Alterungsprozess von CrN und eine damit verbundene Stabilisierung der Schicht wird auf dieser Orientierung nicht beobachtet. Die Kinetik der Austauschreaktion bei 620°C ist in Abb. 6.20 dargestellt. Auch auf der (110) orientierten Probe wurde ein Tiefenprofil der mit Antimon und Nickel bedeckten Oberfläche aufgenommen, das in Abb. 6.21 gezeigt ist. Die Anreicherung von Antimon und besonders von Nickel reicht hier etwas tiefer in das Material hinein als auf der (100) orientierten Oberfläche. Dieser Effekt ist wahrscheinlich mit der Aufrauhung der Oberfläche durch die stattgefundene Facettierung zu erklären. Wie schon für die (100) orientierte Oberfläche festgestellt wurde, ist dabei Antimon leichter von der Oberfläche zu entfernen als Nickel. Auch auf dieser Orientierung ist also die Anreicherung von Nickel und Antimon auf die oberflächennahen Schichten begrenzt. Es gibt keine Hinweise dafür, dass sich dreidimensionale Antimonide bilden.

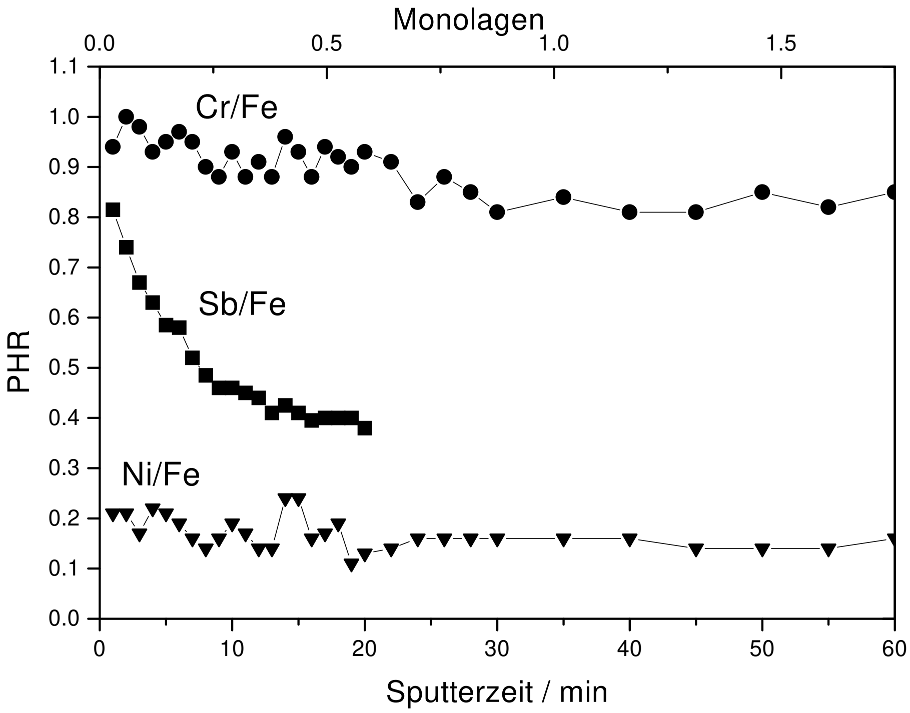


Abbildung 6.21: *Tiefenprofil der Sb-Ni-Segregationsschicht*

6.3 Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb, (111)-Orientierung

Auch für diese Orientierung findet man im Bereich niedriger Temperaturen Kosegregation von Chrom und Stickstoff und für höhere Temperaturen Segregation von Antimon und Nickel. Die Temperaturabhängigkeit der Segregation der verschiedenen Spezies ist also auf allen untersuchten Orientierungen sehr ähnlich.

Abb. 6.22 zeigt das Auger-Spektrum und LEED-Ergebnisse für die mit Chrom und Stickstoff gesättigte Oberfläche. Man beobachtet in den LEED-Bildern eine ungewöhnliche Bewegung der Reflexe mit steigender Einschussenergie. Dies weist auf eine Facettierung der Oberfläche hin. Anstatt sich auf die Mitte des Schirmes und damit auf den (0,0)-Reflex hin zu bewegen, erfolgt die Bewegung entlang verschiedener Linien. Sehr ähnliche LEED-Bilder wurden an Fe-15%Cr-Einkristallen beobachtet [83]. Aus der Bewegung der Reflexe lässt sich ableiten, dass auf der Oberfläche (100)-Facetten entstanden sind. Da auf dieser Orientierung die CrN-Verbindung ungewöhnlich stabil ist, wird dadurch eine Verringerung der Oberflächenenergie bewirkt. Es findet sich auch auf der (111) Orientierung eine

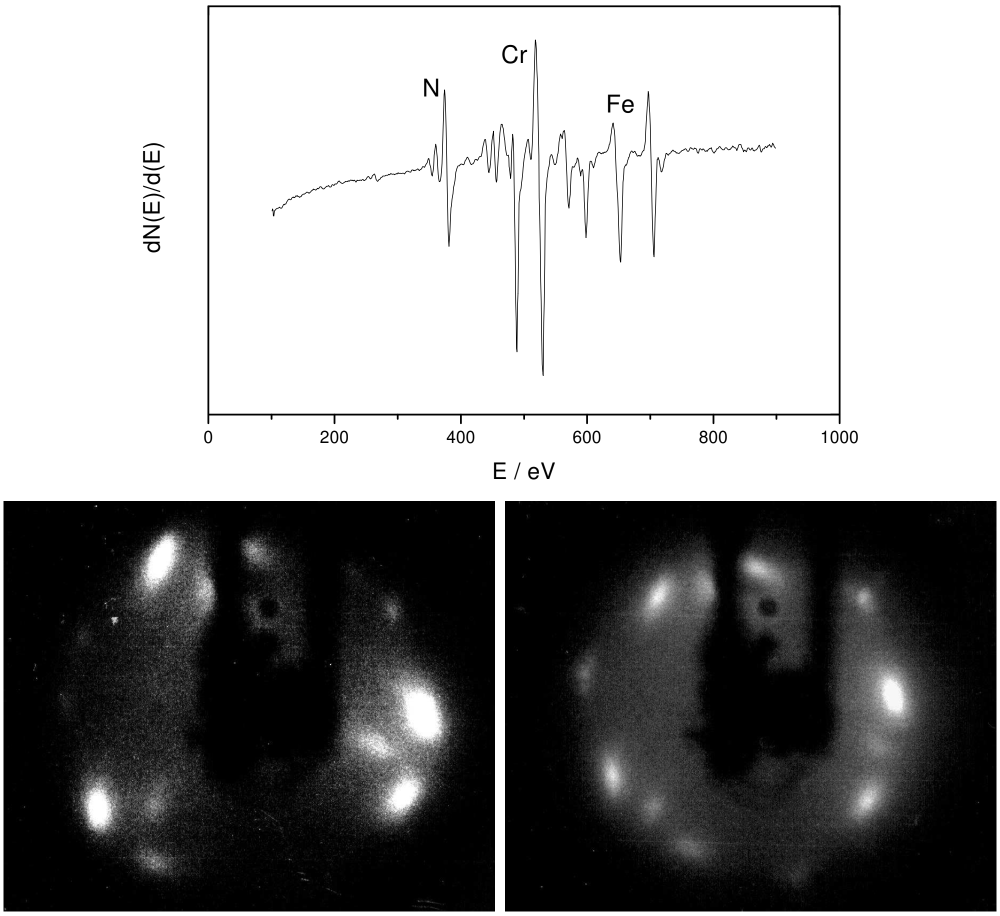


Abbildung 6.22: *Sättigung mit Cr und N bei 500°C (a) Auger-Spektrum; (b) und (c) LEED-Bilder: Ungewöhnliche Bewegung der Reflexe, E = 20 eV und 29 eV*

Sättigung der Oberfläche mit Chrom und Stickstoff; die erreichten Peakhöhenverhältnisse betragen 2.25 für Cr/Fe, 1.15 für N/Fe und 0.5 für N/Cr. Damit sind die erreichten Peakhöhenverhältnisse auf allen drei Orientierungen in einem ähnlichen Bereich.

LEED-Bild und Auger-Spektrum der mit Antimon gesättigten Oberfläche sind in Abb. 6.23 dargestellt. Auch hier liegt eine Sättigung mit Antimon und Nickel vor, die Peakhöhenverhältnisse sind ähnlich wie auf der (100) orientierten Oberfläche. Es werden die Verhältnisse Sb/Fe von 0.8, Ni/Fe von 0.18 und Ni/Sb von 0.2 erreicht. Das LEED-Bild zeigt eine klare (1×1)-Struktur. Diese Struktur entspricht bei Besetzung aller Plätze einem Bedeckungsgrad von 1. Die (1×1)-Struktur zeigt keine zusätzlichen Reflexe, die

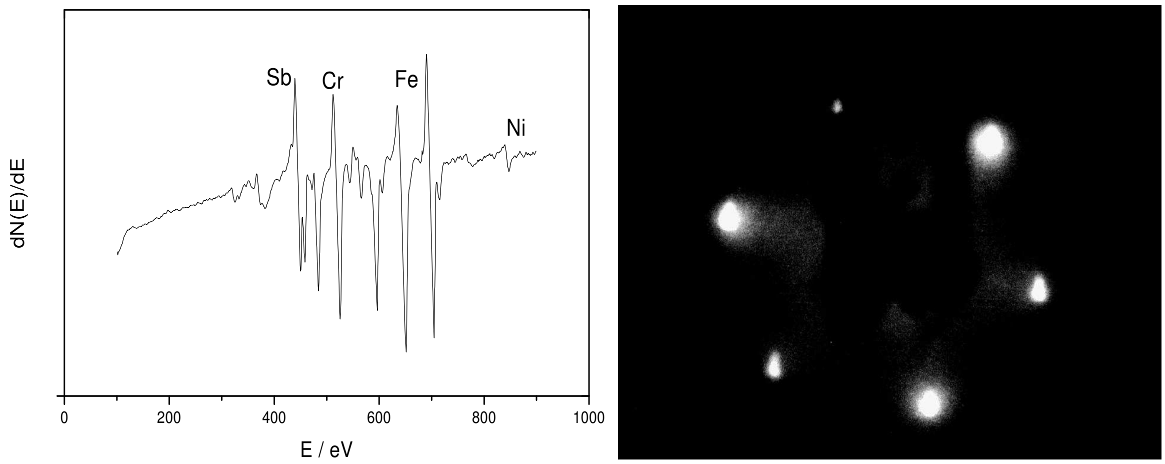


Abbildung 6.23: *Sättigung mit Ni und Sb: (a) Auger-Spektrum; (b) LEED-Bild, E = 44 eV*

auf das Vorhandensein einer Überstruktur hindeuten. Es ist daher anzunehemn, dass alle Plätze in der (1×1)-Struktur besetzt sind. Bei der Größe der Antimonatome wäre es sonst zu erwarten, dass Wechselwirkungen zwischen den segregierten Atomen auftreten und dass daher die Besetzung der Plätze nicht statistisch verteilt ist. Ein Tiefenprofil der mit Antimon und Nickel gesättigten Schicht ergibt einen sehr ähnlichen Verlauf wie für die (100) Orientierung: Nach der Entfernung einer Monolage sind die Auger-Signale sowohl von Nickel als auch von Antimon unter die Nachweisgrenze gefallen. Auf der (111) Orientierung wurden keine Besonderheiten bzgl. der Kinetik des Austausches von Chrom und Stickstoff gegen Antimon und Nickel festgestellt. Es kann keine Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Probe festgestellt werden. Auch auf der (111) Orientierung ist die Verdrängungsreaktion nicht reversibel.

6.4 Fe-2.5%Si-2%Ni-0.15%Sb, (100)-Orientierung

Die Oberflächensegregation wurde auf dieser Legierung für Temperaturen bis zu 650°C untersucht. Im Temperaturbereich zwischen 550°C und 650°C segregiert Antimon. Es kommt zu einer Sättigung der Oberfläche mit Antimon, was sich durch das Erreichen eines konstanten Peakhöhenverhältnisses Sb/Fe von 0.8 zeigt. Es wird Kosegregation von Nickel und Antimon beobachtet. Allerdings ist die Kosegregation von Nickel hier schwächer als auf der chromhaltigen Legierung. Abb. 6.24 zeigt verschiedene charakteristische Auger-Spektren, die die Segregationsphänomene im System Fe-2.5%Si-2%Ni-0.15%Sb darstellen.

Spektrum (a) zeigt eine für zwei Stunden, entsprechend der Entfernung von etwa 6 Monolagen, bei Raumtemperatur gesputterte Probe. Hier findet man ein Peakhöhenverhältnis Si/Fe von 0.25 für die homogen zusammengesetzte Probenoberfläche, d. h. das Sputtern bewirkte keine erkennbare Veränderung im Auger-Spektrum der Oberfläche mehr. Durch das Sputtern induzierte Verunreinigungen durch Argon und Kohlenstoff sind nachweisbar. Nickel ist in diesem Spektrum unterhalb seiner Nachweisgrenze. Beim Aufheizen kommt es zunächst zur Segregation von Silizium, auf die kurz darauf die Segregation von Antimon folgt, wobei das segregierte Silizium durch Antimon bis auf einen kleinen Anteil, der unter dem für die gesputterte Oberfläche liegt, verdrängt wird. Spektrum (b) zeigt die Probenoberfläche während der beginnenden Segregation von Antimon. Silizium ist noch deutlich angereichert. Hier betragen die gemessenen Peakhöhenverhältnisse Si/Fe 0.53 und Sb/Fe 0.26. Das Spektrum wurde nach 10 min Heizen bei 620°C aufgenommen. In Spektrum (c) schließlich ist die mit Antimon und Nickel gesättigte Oberfläche gezeigt. Hier erreicht man Sättigungswerte von 0.80 für Sb/Fe, 0.10 für Ni/Fe und 0.12 für Si/Fe. Das Spektrum wurde nach 60 min Heizen bei 620°C aufgenommen. Die beginnende Segregation von Schwefel ist erkennbar. Bei weiterem Aufheizen auf 650°C erhält man nach 60 min das in Abb. 6.24 (d) gezeigte Spektrum, auf dem die Schwefelsegregation weiter fortgeschritten ist. Es kommt hier - wie schon im chromhaltigen System - zu einer Abnahme des Antimonpeaks an der Oberfläche mit fortschreitender Segregation von Schwefel. Es liegt also auch hier Platzkonkurrenz zwischen Antimon und Schwefel vor.

Die gezeigten Auger-Spektren machen deutlich, dass Antimon das Silizium bis auf einen geringen Restanteil von der Probenoberfläche verdrängt. Dies bedeutet, dass die Segregationsenthalpie von Antimon in diesem System höher ist als die des Siliziums von $\Delta H_{seg} =$ -48 kJ/mol [23], da das in deutlich größerer Konzentration vorliegende Silizium von Antimon verdrängt wird. Damit ergibt sich auch, dass die Segregationsenthalpie von Antimon auf Oberflächen zwischen der des Siliziums und der des Schwefels, die zu -190 kJ/mol bestimmt wurde [79], liegt, da Schwefel seinerseits Antimon von der Oberfläche verdrängt.

Für Antimon wird eine Sättigung der Oberfläche im Bereich zwischen 550°C und 650°C beobachtet. Höhere Temperaturen wurden nicht untersucht, da die untersuchten Proben an den Rändern Korngrenzen enthielten und nicht durch unnötiges Heizen belastet werden sollten. Die kosegregierte Nickelmenge ist im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Sie ist geringer als die Menge an Nickel, die auf dem der Legierung Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb kosegregiert ist. Eine Quantifizierung ist nicht möglich, da Nickel im nicht angereicherten Zustand nicht an der Oberfläche nachzuweisen ist, so dass dieses Spektrum zur Kalibrierung benutzt werden könnte. Ein Vergleich mit den Auger-Spektren der chromhaltigen Probe, Abb. 6.10, zeigt aber deutlich, dass auf der Fe-Si-Ni-Sb (100) Oberfläche weniger Nickel

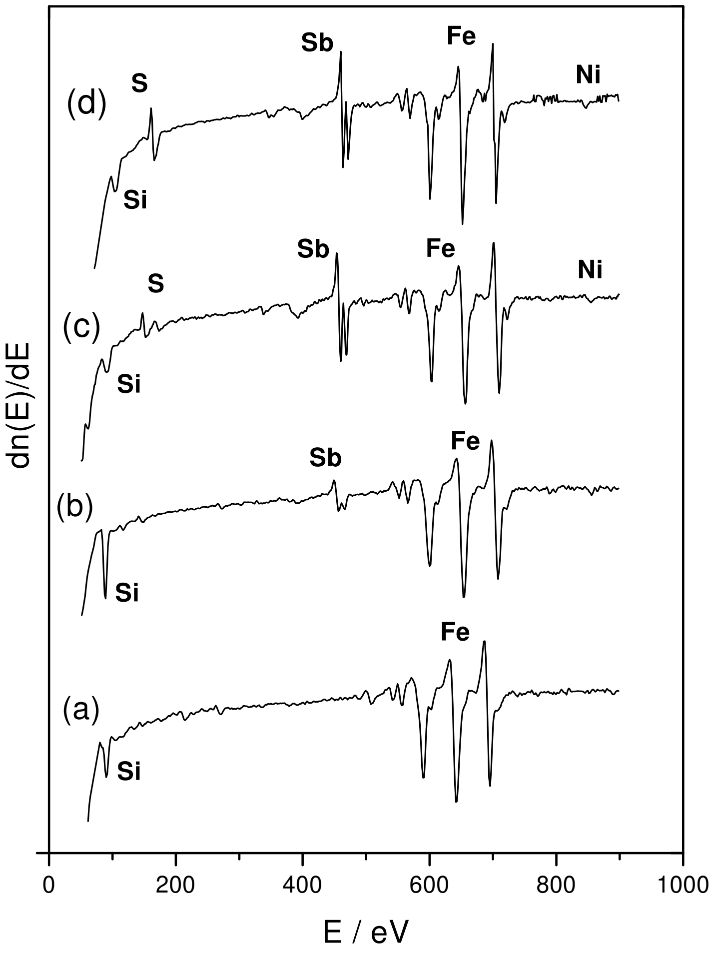


Abbildung 6.24: *Temperaturabhängigkeit der Segregation: Auger-Spektren; (a) Nach Sputtern bei Raumtemperatur; (b) Anreicherung von Si und beginnende Segregation von Sb nach 10 min bei 620°C; (c) Sättigung mit Sb und Ni nach 60 min bei 620°C; (d) Segregation von S, 700°C*

kosegregiert. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Nickelaktivität in diesem System trotz gleicher Volumenkonzentration geringer ist, denn die Anwesenheit von Chrom erhöht die Aktivität von Nickel in Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen [84]. Das bedeutet, dass in den beiden untersuchten ferritischen Legierungen die Menge des kosegregierten Nickels von der Aktivität des Nickels abhängt und nicht durch die Einstellung eines festgelegten Konzentrationsverhältnisses an der Oberfläche bestimmt wird, wie das bei der Bildung einer Verbindung durch Kosegregation der Fall wäre.

Die Menge an Antimon, die auf der gesättigten Oberfläche vorhanden ist, kann näherungsweise mit der von Rüsenberg und Viefhaus [7] durchgeführten Kalibrierung für reine Eisen-Antimon-Einkristalle bestimmt werden, da die Menge der zulegierten Elemente relativ gering ist. Es gilt für die reine Eisen-Antimon-Legierung bei (100) orientierter Oberfläche:

$$\theta_{Sb} = 0.766(PHR)_{Sb} \tag{6.2}$$

Damit erhält man für das Peakhöhenverhältnis Sb/Fe von 0.8 einen Bedeckungsgrad von 0.61. Dieser Bedeckungsgrad entspricht ungefähr dem auf der reinen Eisen-Antimon-Oberfläche, für die θ zu 0.55 bestimmt wurde [7].

In Abb. 6.25 ist die Kinetik der Anreicherung von Nickel und Antimon bei 620°C dargestellt. Die Nickel- und Antimonsegregation laufen gleichzeitig ab. Allerdings kann die Anreicherung des Nickels mit dem verwendeten Auger-System nicht mit hinreichender Genauigkeit verfolgt werden. Unter allen hier untersuchten experimentellen Bedingungen, z.B. auch nach Sputtern bei höheren Temperaturen, kann Nickel nur dann auf der Oberfläche nachgewiesen werden, wenn segregiertes Antimon vorhanden ist. Man kann also davon ausgehen, dass hier tatsächlich Kosegregation auftritt.

Ein Tiefenprofil der mit Antimon und Nickel gesättigten Oberfläche ist in Abb. 6.26 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Anreicherung von Nickel und Antimon auf die oberflächennahen Schichten begrenzt ist. Es gibt keine Anzeichen für die Ausscheidung von dreidimensionalen Antimoniden. Damit ist sichergestellt, dass die oben verwendete Kalibrierung, die nur für Segregation an die oberste Atomlage gilt, zumindest näherungsweise angewendet werden kann. Darüber hinaus zeigt das Tiefenprofil auch deutlich die Verarmung der Oberfläche an Silizium.

LEED-Untersuchungen der mit Nickel und Antimon gesättigten Oberfläche wurden nach verschiedenen Anreicherungsbedingungen und verschieden langen Heizzeiten durchgeführt. Abb. 6.27 zeigt verschiedene LEED-Bilder: (a) und (b) wurden nach Sättigung der Oberfläche bei 580°C aufgenommen, (c) nach Sättigung der Oberfläche bei 620°C. Nach Sättigung der Oberfläche bei 620°C erhält man ein LEED-Bild, gezeigt in Abb.

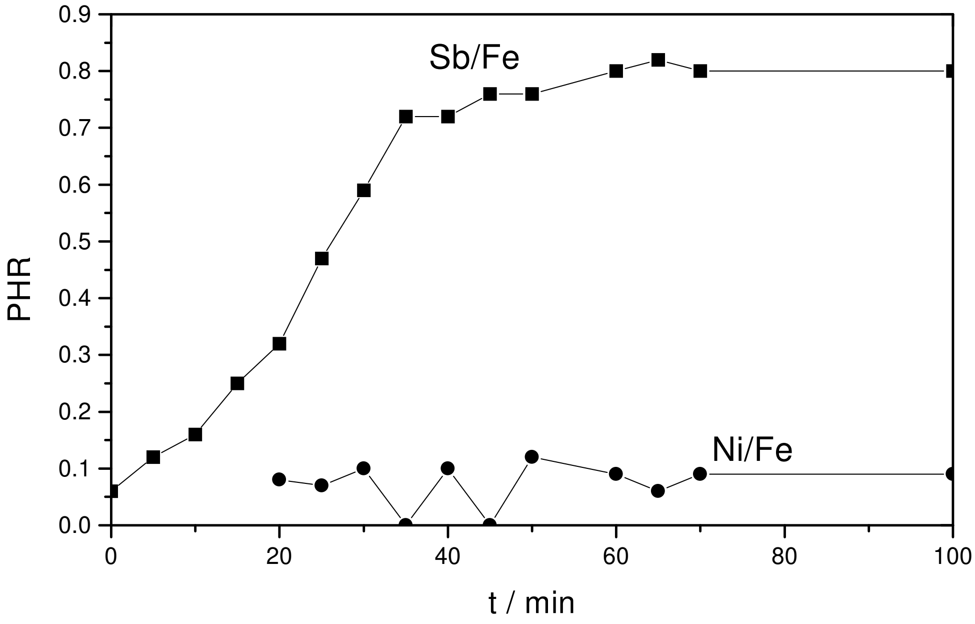


Abbildung 6.25: *Kinetik der Antimon- und Nickelsegregation bei 620° C*

6.27 (c), das dem auf der (100)-Oberfläche erhaltenen Bild des chromhaltigen Kristalls sehr ähnlich ist. Auch hier liegt eine Aufspaltung der Reflexe in jeweils vier neue Reflexe vor. Es werden sowohl die Substrat- als auch die Überstrukturreflexe der entstandenen c(2×2)-Struktur aufgespalten. Dabei ist der Abstand von der Lage des ursprünglichen Reflexes für die aufgespaltenen Substratreflexe gleichmäßig, während bei den aufgespaltenen Überstrukturreflexen der Abstand entlang der Diagonalen größer ist als senkrecht dazu. Nach Anreicherung von Nickel und Antimon bei geringeren Temperaturen, hier bei 580°C, erhält man zunächst die in Abb. 6.27 (a) und (b) dargestellten LEED-Bilder. Bei höheren Primärenergien ist das LEED-Bild sehr unscharf. Es zeigen sich Anzeichen für die Bildung von Domänen, aber die entsprechenden Reflexe sind noch nicht aufgespalten, sondern verschmiert. Dies bedeutet, dass die Domänenbildung noch nicht zu Domänen von einheitlicher Größe geführt hat. Auch zeigt sich eine Aufspaltung der Reflexe für kleine Primärenergien, dargestellt in 6.27 (b). Wird eine bei einer geringeren Temperatur gesättigte Oberfläche nach der Sättigung noch deutlich länger, z.B. über Nacht, bei

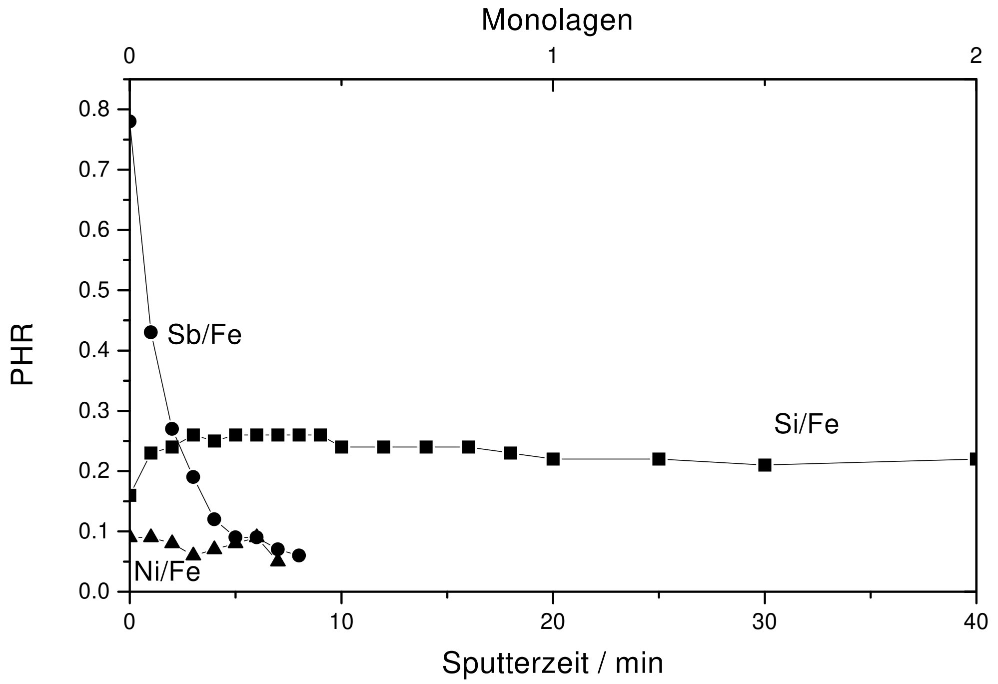


Abbildung 6.26: *Tiefenprofil der mit Antimon und Nickel gesättigten Oberfläche*

dieser Temperatur geheizt, so verwandelt sich das LEED-Bild in das für höhere Anreicherungstemperaturen erhaltene Bild, Abb. 6.27 (c). Es kommt es also durch Alterung der Oberflächenstruktur zur Ausprägung einer einheitlichen Domänengröße.

Die Vermutung liegt nahe, dass die beobachtete Domänenbildung ein Effekt des Nickels ist. Zwar wurde auch auf der binären Legierung Fe-Sb Domänenbildung beobachtet [7], aber die Aufspaltung der Reflexe betrifft nur die Überstrukturreflexe und ist deutlich schwächer ausgeprägt. Nickel ist außer Antimon das einzige Element, das in beiden Legierungen vorhanden ist. Außerdem segregiert Nickel in beiden Systemen gleichzeitig mit Antimon zur Oberfläche. Da auf der chromhaltigen Legierung mehr Nickel kosegregiert, ist der Effekt auf die Oberflächenstruktur größer: Das LEED-Bild ist schärfer, und seine Ausbildung erfolgt schon bei geringeren Anreicherungstemperaturen ohne zusätzliches Heizen.

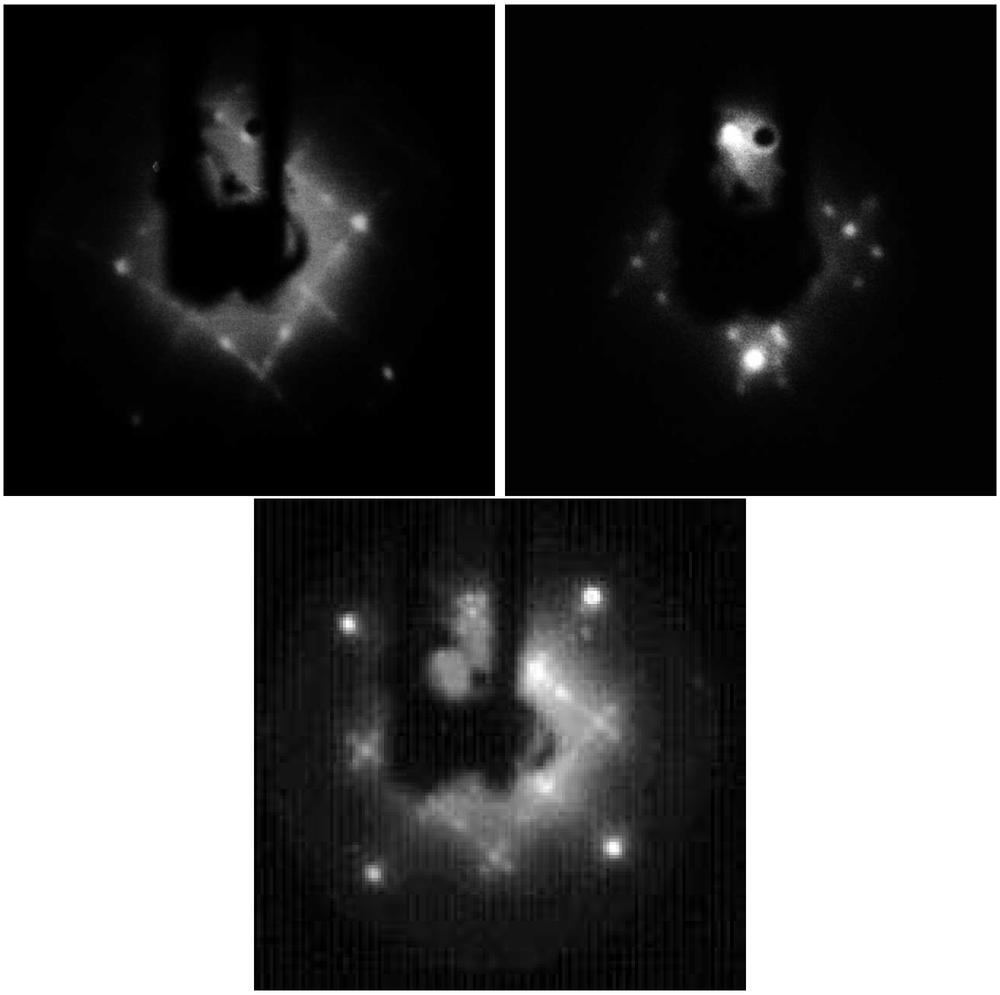


Abbildung 6.27: *LEED: (a) und (b) nach Sättigung bei 580° C, E = 80 eV und 23 eV; (c) nach Sättigung bei 620° C, E = 86 eV*

6.5 Fe-25%Cr-2%Ni, (100)-Orientierung

Da die Segregation von Antimon besonders in chromhaltigen Materialien von Bedeutung ist, wurde zum Vergleich mit dem antimonhaltigen Material auch ein reiner Fe-25%Cr-2%Ni-Einkristall untersucht. Dadurch soll die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass Nickel im untersuchten Temperaturbereich auch bei Abwesenheit von Antimon an die Oberfläche segregiert.

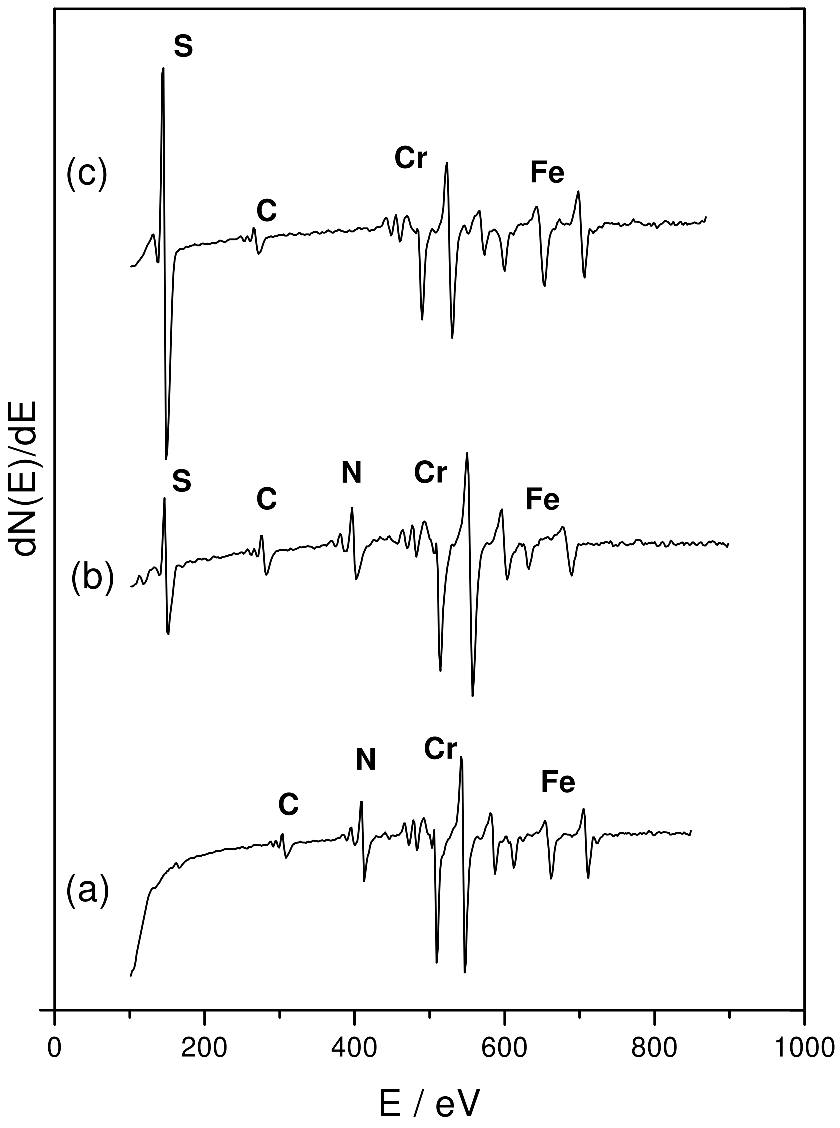


Abbildung 6.28: *Auger-Spektren verschiedener Oberflächenbedeckungen: (a) Sättigung mit Chrom und Stickstoff sowie Kohlenstoff nach 60 min bei 500°C; (b) beginnende Schwefelsegregation nach 120 min Heizen bei 620°C; (c) starke Schwefelsegregation nach 120 min Heizen bei 700°C*

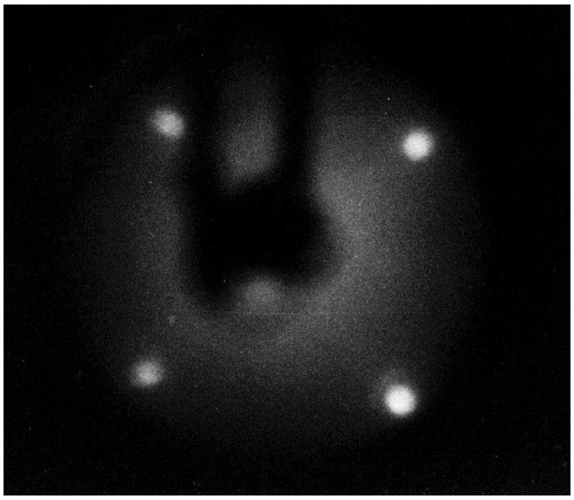


Abbildung 6.29: *LEED-Bild der mit Chrom-Nitrid-Karbid bedeckten Oberfläche nach 15 h Heizen bei 500°C*

Die Untersuchungen wurden an der (100) orientierten Oberfläche im Temperaturbereich zwischen 450°C und 700°C durchgeführt, also von niedrigen Temperaturen ausgehend bis zu dem Bereich, in dem man die Kosegregation von Nickel auf der antimonhaltigen Probe beobachtet. Abb. 6.28 zeigt Auger-Spektren der verschiedenen Oberflächenbedeckungen, die im untersuchten Temperaturbereich auftreten. Bei niedrigeren Temperaturen beobachtet man Kosegregation von Stickstoff und Chrom, wie auch auf Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb. Die Oberfläche nach Sättigung mit Chrom und Stickstoff ist in Abb. 6.28 (a) gezeigt. Die Sättigung wird bei einer Temperatur von 500°C innerhalb von 30-40 Minuten erreicht. Im Unterschied zu der antimonhaltigen Legierung ist auch segregierter Kohlenstoff nachweisbar. Der Grund für die zusätzliche Segregation des Kohlenstoffs ist der geringere Stickstoff- (25 ppm) und der deutlich höhere Kohlenstoffgehalt (35 ppm) der Legierung. Da sowohl Stickstoff als auch Kohlenstoff mit Chrom kosegregieren, bildet sich ein gemischtes Chrom-Nitrid-Karbid, wie es auch in [83] für Fe-15%Cr-(100)-Oberflächen beschrieben ist. Da sowohl CrN wie auch CrC NaCl-Struktur aufweisen, kann sich eine gemischte Oberflächenverbindung bilden. Man erhält eine Sättigung der Oberfläche mit N, C und Cr, die durch die Peakhöhenverhältnisse Cr/Fe 3.0, N/Fe 1.46, N/Cr 0.42 und C/Fe 0.5 charakterisiert ist. Da die Chromanreicherung sehr stark ist, existieren wahrscheinlich auch dreidimensionale Anteile des gemischten Chrom-Nitrid-Karbids, so wie es für das reine Chromnitrid gezeigt wurde.

Wie schon für das reine Chromnitrid auf der (100) Oberfläche der entsprechenden antimonhaltigen Legierung, so ist auch für das Chrom-Nitrid-Karbid direkt nach erfolgter Sättigung der Oberfläche kein scharfes LEED-Bild zu erkennen. Das LEED-Bild einer Oberfläche, die 15 h bei 500°C geheizt wurde, ist in Abb. 6.29 gezeigt. Die (1×1)-Struktur ist zwar klar zu erkennen, aber die Punkte sind nicht so scharf und die Intensität ist nicht so gleichmäßig wie für das reine Chromnitrid.

Bei einer Erhöhung der Temperatur findet eine Verdrängung des Chrom-Nitrid-Karbids durch segregierenden Schwefel statt. Dies ist in den Auger-Spektren in Abb. 6.28 (b) und (c) gezeigt. Spektrum (b) zeigt die Oberfläche nach 120 min Heizen bei 620°C, Spektrum (c) zeigt die Probenoberfläche nach 120 min Heizen bei 700°C. Die Schwefelsegregation erfolgt hier bei geringeren Temperaturen als auf der antimonhaltigen Legierung, da die Antimonsegregation die Schwefelsegregation nicht durch die Platzkonkurrenz hemmen kann.

Nickel kann zu keiner Zeit an der Probenoberfläche nachgewiesen werden. Nickel allein ist also im System Fe-25%Cr-2%Ni im untersuchten Temperaturbereich nicht oberflächenaktiv. Dies beweist, das in der antimonhaltigen Legierung Nickel wirklich durch Kosegregation mit Antimon an der Probenoberfläche anreichert wird.

6.6 Fe-44%Ni-0.16%Sb, (100)-Orientierung

Die Frage, ob Kosegregation zwischen Nickel und Antimon auftritt, wurde auch an einem austenitischen Fe-44%Ni-0.16%Sb-Einkristall untersucht. Die Oberflächensegregation in austenitischen Systemen kann sich stark von der in ferritischen Systemen unterscheiden. Allerdings gibt es bislang nur wenige systematische Untersuchungen zur Oberflächensegregation in austenitischen Einkristallen, so dass die Untersuchung dieses Systems auch von großem theoretischem Interesse ist.

Abb. 6.30 zeigt Auger-Spektren von verschiedenen Zuständen der Oberfläche, die im untersuchten Temperaturbereich auftreten. Spektrum (a) zeigt die Oberfläche nach Sputtern bei Raumtemperatur. Nur Eisen- und Nickelpeaks sind an der Oberfläche nachweisbar, das Verhältnis der Peakhöhen Ni/Fe beträgt 0.74. Spektrum (b) wurde nach 70 h Heizen bei 550°C aufgenommen. Schwefel und Antimon sind deutlich an der Oberfläche angereichert. Die Peakhöhenverhältnisse betragen 0.74 für Sb/Fe, 0.8 für Ni/Fe, 0.85 für S/Fe und 1.05 für Sb/S. Die Sättigung mit beiden Elementen ist in Spektrum (c) dargestellt, aufgenommen nach 5 h Heizen bei 700°C. Hier haben sich feste Peakhöhenverhältnisse S/Fe von 1.3, Sb/Fe von 0.85, Ni/Sb von 0.8 und Sb/S von 0.65 eingestellt. Längeres Heizen führt nicht zu einer weiteren Erhöhung der segregierten Antimon- oder Schwefel-menge. Diese Sättigung wird für Temperaturen von etwa 600°C bis 750°C beobachtet. Bei geringeren Temperaturen ist die Segregation von Antimon und Schwefel so langsam, dass zum Erreichen der Sättigung Heizzeiten weit über 100 h nötig sind.

Die Segregation von Antimon und Schwefel erfolgt hier nicht - wie bei den untersuchten ferritischen Systemen - in voneinander getrennten Temperaturbereichen, sondern es findet eine gleichzeitige Anreicherung beider Elemente an der Oberfläche statt. Es scheint sich aber dennoch nicht um ein typisches Kosegregationsverhalten zu handeln, da die Anreicherung an der Oberfläche nicht im gleichen Verhältnis erfolgt, sondern sich mit fortschreitender Segregation zu Gunsten des Schwefels verschiebt. Dabei kommt es aber trotzdem nicht zur Verdrängung von segregiertem Antimon durch Schwefel, sondern zu einer weiteren gemeinsamen Anreicherung. In Abb. 6.31 wird die Kinetik der Segregation sowohl von Schwefel als auch von Antimon bei 700°C gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anreicherung von Schwefel und Antimon gleichzeitig stattfindet und dass die Schwefelsegregation für längere Heizzeiten schneller erfolgt als die des Antimons. Auch nach Sputtern bei höheren Temperaturen ist dieser Verlauf unverändert. Antimon und Schwefel segregieren gemeinsam an die Oberfläche und sind nicht voneinander zu trennen.

Insgesamt fällt auf, dass die Segregation des Antimons sehr langsam ist, vergleichbar mit der des Schwefels, und dass Antimon im Vergleich zu den ferritischen Systemen erst bei deutlich höheren Temperaturen mit nennenswerter Geschwindigkeit segregiert. Im Allgemeinen sind die Diffusionskoeffizienten in austenitischen Systemen deutlich geringer als in ferritischen Systemen, so dass es zu erwarten ist, dass bekannte Segregationsphänomene sich zu höheren Temperaturen hin verschieben. Jedoch ist hier anscheinend nur noch ein geringerer Unterschied in der Tendenz zur Segregation zwischen Antimon und Schwefel zu beobachten. Antimon diffundiert nur noch geringfügig schneller an die Oberfläche; dafür kann der segregierende Schwefel Antimon nicht verdrängen, sondern reichert sich nur für längere Heizzeiten wesentlich schneller an. Der Schwefelgehalt ist mit 9 ppm im gleichen Bereich wie in den ferritischen Proben.

Die kinetischen Messungen zeigen deutlich, dass sich der Nickelgehalt der Oberfläche während der Segregation des Antimons und des Schwefels nicht ändert. Eine Kosegregation von Nickel und Antimon tritt hier nicht auf.

Von einer mit Sb und S gesättigten Oberfläche wurde ein Tiefenprofil, das in Abb. 6.32 gezeigt ist, aufgenommen. Schwefel wird deutlich leichter von der Oberfläche entfernt als Antimon. Geringe Mengen von Antimon sind auch nach der Entfernung einer Monolage noch vorhanden. Entweder reicht die Anreicherung hier tiefer als eine Monolage in das Material hinein oder es handelt sich um einen Effekt, der auf die Aufrauhung der Oberfläche zurüchzuführen ist. Das Ni/Fe-Peakhöhenverhältnis bleibt während des Sputterns

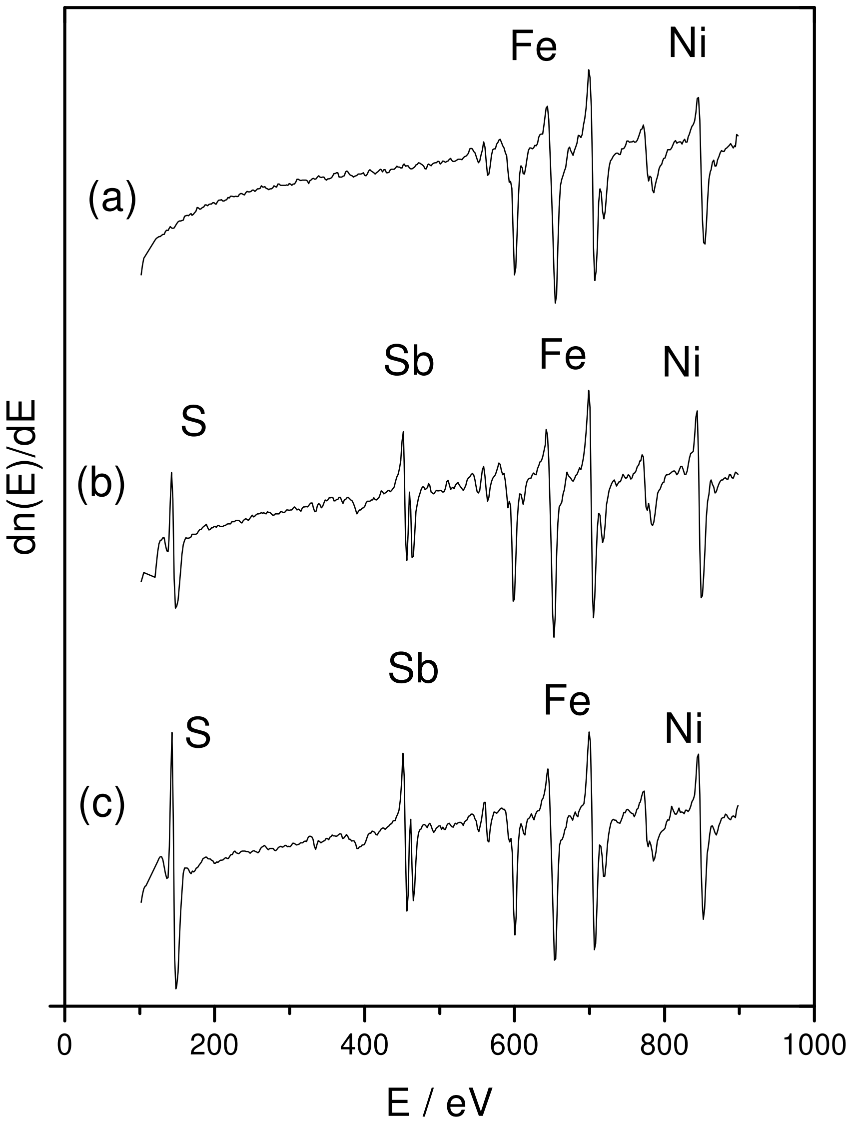


Abbildung 6.30: *Auger-Spektren: (a) Nach Sputtern bei RT, (b) Anreicherung von S und Sb nach 70h Heizen bei 550° C, (c) Sättigung mit Sb und S nach 5 h Heizen bei 700° C*

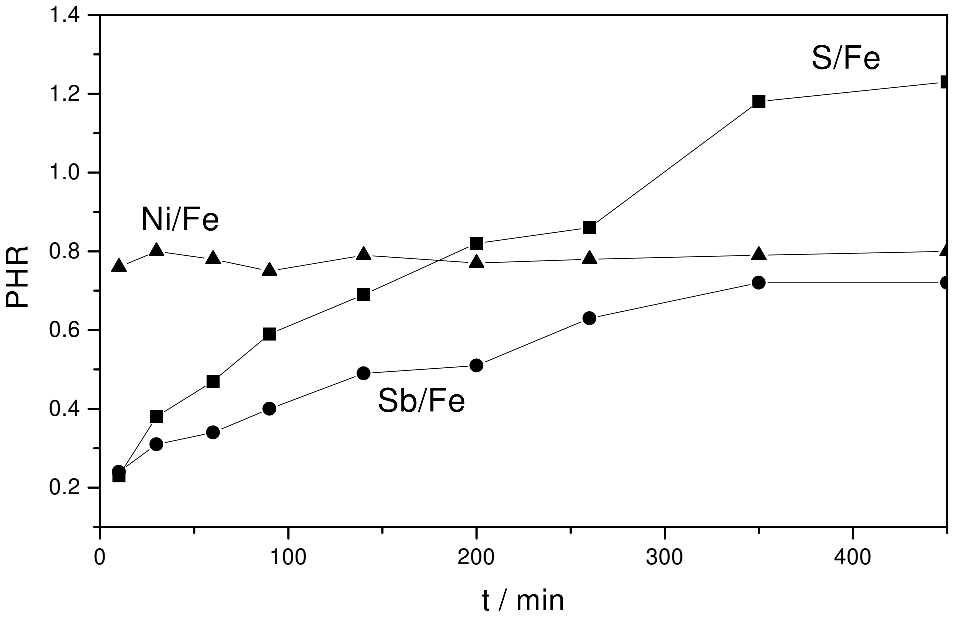


Abbildung 6.31: *Kinetik der Anreicherung von S und Sb bei 700° C*

im Bereich der Messgenauigkeit konstant, was bedeutet, dass an der Oberfläche keine Anreicherung von Nickel durch Kosegregation mit Antimon stattgefunden hat.
LEED-Untersuchungen von verschiedenen Oberflächenzuständen brachten leider keine klaren Ergebnisse. Dies ist ein häufiges Problem bei der Untersuchung von austenitischen Legierungen. Austenitische Oberflächen weisen einen hohen Unordnungsgrad auf und ergeben häufig keine oder nur sehr schwache und unscharfe LEED-Bilder. Auch im hier untersuchten System war unter keinen Umständen ein scharfes LEED-Bild zu erkennen. Auch nach langen Heizzeiten bei hohen Temperaturen, die in Ferriten ein Ausheilen der Oberfläche ermöglichen, war das LEED-Bild sehr diffus.

6.7 Diskussion

Die Oberflächensegregation wurde an den ferritischen Systemen Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb, Fe-2.5%Si-2%Ni-0.15%Sb und Fe-25%Cr-2%Ni sowie an dem austenitischen System Fe-44%Ni-0.16%Sb untersucht. Auf der Fe-Cr-Ni-Sb-Legierung wurde auf den betrachteten

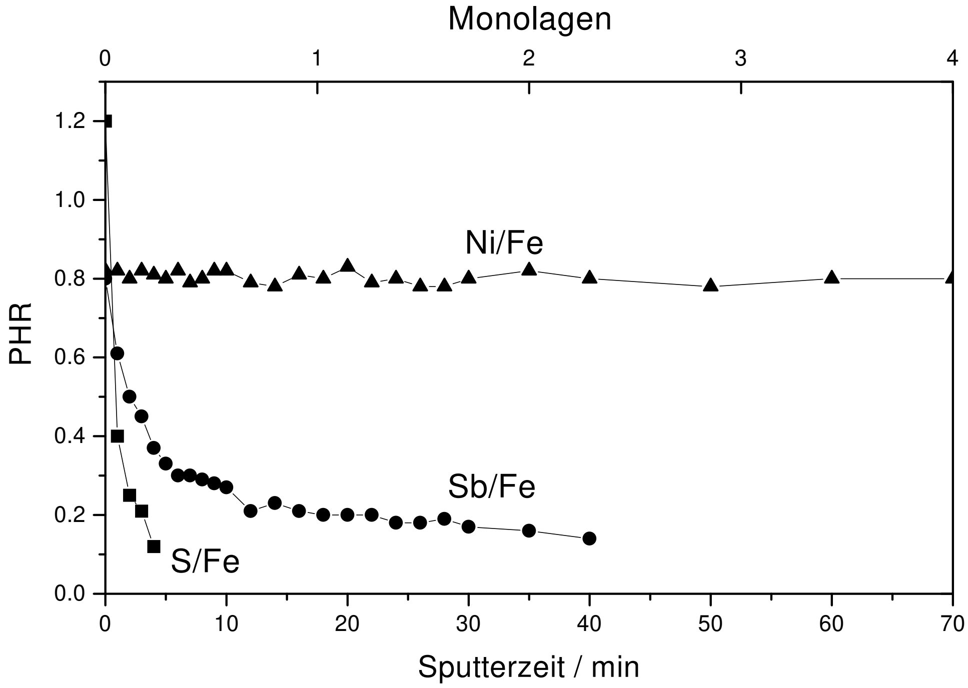


Abbildung 6.32: *Tiefenprofil der mit Sb und S gesättigten Oberfläche*

Orientierungen (100), (110) und (111) Kosegregation von Antimon und Nickel beobachtet. Dabei wurden auf allen gesättigten Oberflächen ähnliche Peakhöhenverhältnisse Sb/Fe, Ni/Fe und Ni/Sb festgestellt. Aus den LEED-Bildern erhält man für die mit Antimon gesättigten Oberflächen einen Bedeckungsgrad von etwas über 0.5 für die (100) orientierte Oberfläche und einen Bedeckungsgrad von 1 für die (110) und (111) orientierten Oberflächen. Dies bedeutet, dass die erreichten konstanten Peakhöhenverhältnisse auch mikroskopisch einer Sättigung der Oberfläche, d. h. der Besetzung aller verfügbaren Plätze, entsprechen. Daraus folgt, dass über den Einfluss von Nickel und auch von Chrom auf die Segregation des Antimons hier keine Aussagen getroffen werden können, da ohnehin eine Sättigung der Oberfläche mit Antimon auftritt. Die durch die Segregation von Antimon verursachte Anreicherung von Nickel ist gering: Der Nickelgehalt an der Oberfläche wird maximal verdoppelt, obwohl sich große Mengen von Antimon an der Oberfläche befinden. Es gibt auf keiner Orientierung Hinweise auf das Vorliegen von dreidimensionalen Ausscheidungen, da die Anreicherung von Nickel und Antimon auf die oberflächennahen Schichten begrenzt ist. Eine Anreicherung von Chrom auf den mit Antimon gesättigten Oberflächen tritt nicht auf. Dies spricht dafür, dass zwischen Antimon und Chrom keine bevorzugten Wechselwirkungen auftreten.

Auch auf der Fe-Si-Ni-Sb-Legierung wird Kosegregation von Nickel und Antimon beobachtet. Die Oberfläche ist auch hier mit Antimon gesättigt. Die kosegregierte Nickelmenge ist allerdings - trotz gleicher Konzentration - geringer als auf der chromhaltigen Legierung. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass Chrom die Aktivität des Nickels erhöht.

In den beiden untersuchten ferritischen Legierungen hängt die Menge des kosegregierten Nickels also von der Aktivität des Nickels ab und wird nicht durch die Einstellung eines festgelegten Konzentrationsverhältnisses an der Oberfläche bestimmt, wie das bei der Bildung einer Verbindung durch Kosegregation der Fall wäre.

In beiden ferritischen Legierungen reichern sich Antimon und Nickel gleichzeitig an der Oberfläche an, was beweist, dass Kosegregation auftritt. Die Anwesenheit von Nickel an der Oberfläche hat einen ähnlichen Effekt auf die Struktur der beiden (100) orientierten, gesättigten Oberflächen: Es kommt in beiden Fällen zur Bildung einer spezifischen Domänenstruktur.

Eine Untersuchung der gesättigten Fe-Cr-Ni-Sb (100) Oberfläche mit XPS ergab keine Änderung der Bindungsenergie des Antimons, verglichen mit der Bindungsenergie von segregiertem Antimon auf reinem Eisen. Eine bevorzugte Wechselwirkung von Antimon und Nickel an der Oberfläche kann nicht nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen an der Legierung Fe-Cr-Ni ergaben, dass Nickel allein im betrachteten Temperaturbereich nicht oberflächenaktiv ist. Damit ist sichergestellt, dass sich auf der entsprechenden antimonhaltigen Legierung Nickel nur durch Kosegregation mit Antimon an der Oberfläche anreichert.

Auf der austenitischen Legierung Fe-44%Ni-0.16%Sb findet dagegen keine Kosegregation von Nickel und Antimon statt. Da in den ferritischen Legierungen die Kosegregation von Nickel und Antimon eindeutig bewiesen ist, bedeutet dies, dass die Kosegregation nur bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen bzw. in bestimmten Systemen auftritt. Offenbar ist die Betrachtung von Guttmann [18,17], die starke Wechselwirkungen von Ni und Sb und damit Kosegregation vorhersagt, nicht allgemein anwendbar. Vielmehr scheint es nur schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden Segreganten zu geben. Dafür spricht die geringe Menge an kosegregiertem Nickel und der nicht nachweisbare Einfluss von Nickel auf die Bindungsenergie von Antimon im XPS.

Auf den Legierungen, auf denen Kosegregation beobachtet wird, reichert sich bei einer hohen Bedeckung der Oberfläche mit Antimon nur wenig Nickel an. Möglicherweise treten die bevorzugten Wechselwirkungen nur in diesem Konzentrationsbereich auf. Dies würde erklären, warum auf der austenitischen Legierung, die sehr viel Nickel enthält, keine Kosegregation von Nickel und Antimon auftritt. Für diese Erklärung spricht auch, dass auf Korngrenzen, auf denen nur wenig Antimon segregiert ist, keine Kosegregation von Nickel beobachtet wird [6]. Außerdem ergeben quantenmechanische Berechnungen an einem Fe_2Ni_2Sb-Cluster keine Hinweise auf eine starke Ni-Sb-Wechselwirkung [85].

Kapitel 7

Korngrenzensegregation in Legierungen

Wie bereits in der Literaturübersicht dargestellt wurde, sind zahlreiche Untersuchungen zur Aufklärung der Anlassversprödung in antimonhaltigen Stählen durchgeführt worden. Dabei wurden auch die Auswirkungen verschiedener Legierungs- und Begleitelemente auf die Korngrenzensegregation des Antimons untersucht. Diskutiert wurden insbesondere die Kosegregation von Nickel und Antimon an die Korngrenzen und das verstärkte Auftreten dieses Phänomens in Chrom-Nickel-Stählen.

Von Mast [6] wurden bereits grundlegende Legierungen bezüglich der Korngrenzensegregation des Antimons untersucht. Aufgeklärt wurden der Einfluss des Kohlenstoffs, des Nickels und des Mangans. Eine Kosegregation von Antimon und Nickel konnte in seinen Arbeiten nicht festgestellt werden. Diese Arbeiten werden hier durch eine Untersuchung des Einflusses von Chrom, Chrom und Nickel sowie Chrom, Nickel und Kohlenstoff ergänzt.

7.1 Einfluss von Chrom

Untersucht wurden die in Tab. 7.1 aufgelisteten Schmelzen mit unterschiedlichen Chrom- und Antimongehalten.

In Abb. 7.1 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Chromgehalte in Abhängigkeit von der Konzentration des Antimons dargestellt. Es zeigt sich, dass die Korngrenzensegregation des Antimons nur von dessen Konzentration im Volumen abhängt. Der unterschiedliche Chromgehalt der Schmelzen hat keinen systematischen Einfluss auf die Antimonsegregation. Auch ist die Menge an segregiertem Antimon insgesamt im Vergleich zu Untersuchungen an reinen Eisen-Antimon-Proben [6] nicht erhöht.

Tabelle 7.1: *Zusammensetzung der untersuchten chromhaltigen Legierungen*

Zusammensetzung			
Schmelze	Cr	Sb	Mn
1	1.84	0.137	0.024
2	1.88	0.092	0.02
3	0.473	0.087	0.0234
4	0.453	0.045	0.024
5	0.095	0.085	0.0220
6	0.093	0.065	0.0236

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass aufgrund der Sprödigkeit des chromhaltigen Materials ein hoher Anteil von transkristallinem Bruch auftritt. Daher konnten an jeder Probe nur etwa 5 interkristalline Bruchflächen untersucht werden. Eine Ausnahme bildeten nur die Proben mit dem höchsten Antimongehalt, die durch die Korngrenzensegregation des Antimons bedingt mehr interkristallinen Bruch aufwiesen. Hier wurden mindestens 10 interkristalline Bruchflächen analysiert. Auf allen interkristallinen Bruchflächen finden sich auch stark voneinander abweichende Mengen an segregiertem Antimon, was der Grund für die hohen Standardabweichungen ist, die in Abb. 7.1 eingezeichnet sind. Große Unterschiede zwischen den auf verschiedenen Korngrenzen gefundenen Antimonmengen sind typisch für die Segregation von Antimon.

Die Umrechnung der beobachteten Peakhöhenverhältnisse Sb/Fe in Atom-% kann näherungsweise nach der von Viefhaus [7] aufgestellten Kalibrierungsformel erfolgen, da die zulegierten Elemente nur in relativ geringen Mengen vorhanden sind. Die so erhaltenen Werte für die Korngrenzenkonzentration des Antimons sind ebenfalls in Abb. 7.1 eingetragen. Die Berechnung der Antimonbedeckung der Korngrenzen erfolgt nach

$$\theta = 1.14 \cdot 2 \cdot I(Sb)/I(Fe) \cdot 100(Atom - \%) \qquad (7.1)$$

Für die Anwendung auf die Korngrenzensegregation wird vorausgesetzt, dass sich das segregierte Antimon gleichmäßig auf beide Bruchflächen verteilt.

Die Segregation von Antimon an die Korngrenzflächen ist bei den Schmelzen mit höheren Antimongehalten deutlich zu erkennen, wie die Auger-Spektren in Abb. 7.2 zeigen. Spektrum (a) zeigt eine transkristalline Bruchfläche, hier ist kein Antimon nachweisbar.

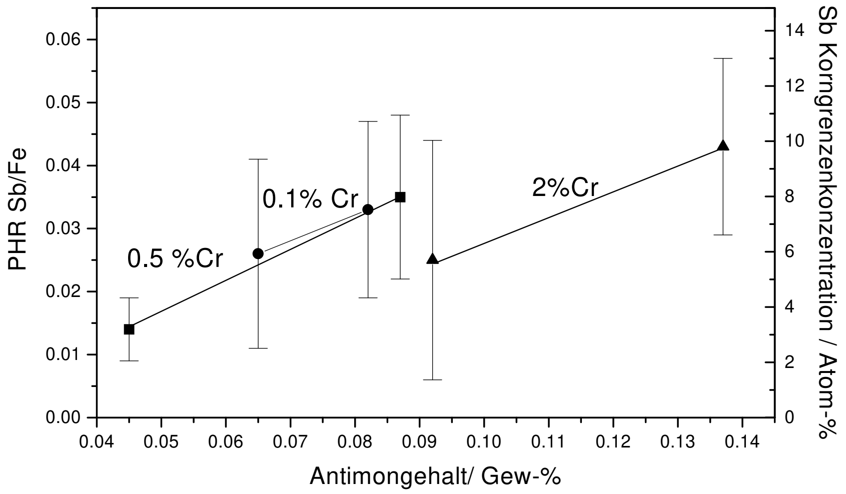


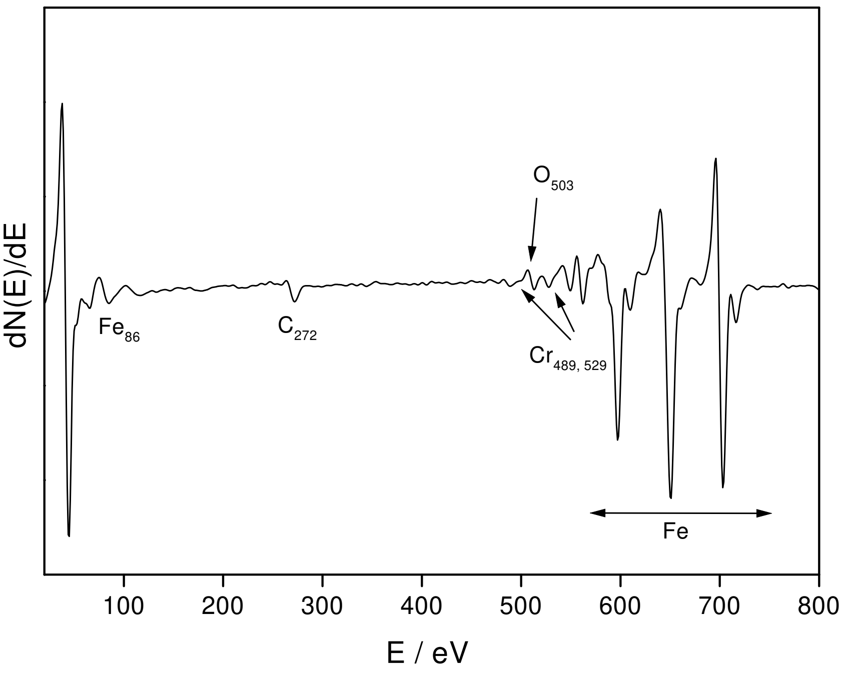
Abbildung 7.1: *Abhängigkeit der Menge des segregierten Antimons vom Antimongehalt der Schmelze*

Spektrum (b) zeigt dagegen eine interkristalline Bruchfläche, hier ist das segregierte Antimon deutlich zu sehen. Auch eine leichte Segregation von Chrom ist zu erkennen. Es gibt jedoch keine Hinweise darauf, dass diese die Segregation des Antimons beeinflußt.

7.2 Einfluss von Chrom und Nickel

Die in Tabelle 7.2 angegebenen Schmelzen mit variierenden Chrom- und Nickelgehalten wurden untersucht. Die Proben brachen fast ausschließlich interkristallin. Dies ist durch die korngrenzenverfeinernde Wirkung des Nickels bedingt, die zur Erhöhung der Duktilität führt. Daher konnten hier für jede Probe mindestens 10 Korngrenzen analysiert werden.

Die Antimonsegregation in Abhängigkeit vom Antimongehalt ist in den Abb. 7.3 und 7.4 gezeigt, wobei einmal der Chrom- und einmal der Nickelgehalt der Proben angegeben ist. Insgesamt ist die Menge des segregierten Antimons nicht höher als bei der entsprechenden binären Legierung bzw. als bei den Schmelzen, die zusätzlich nur Nickel enthielten [6]. Ein gemeinsamer, die Korngrenzensegregation des Antimons verstärkender Einfluß von Chrom und Nickel kann nicht festgestellt werden. Die voneinander getrennte Betrachtung des Chrom- und des Nickelgehaltes bestätigt die Ergebnisse, die bei der Untersuchung von



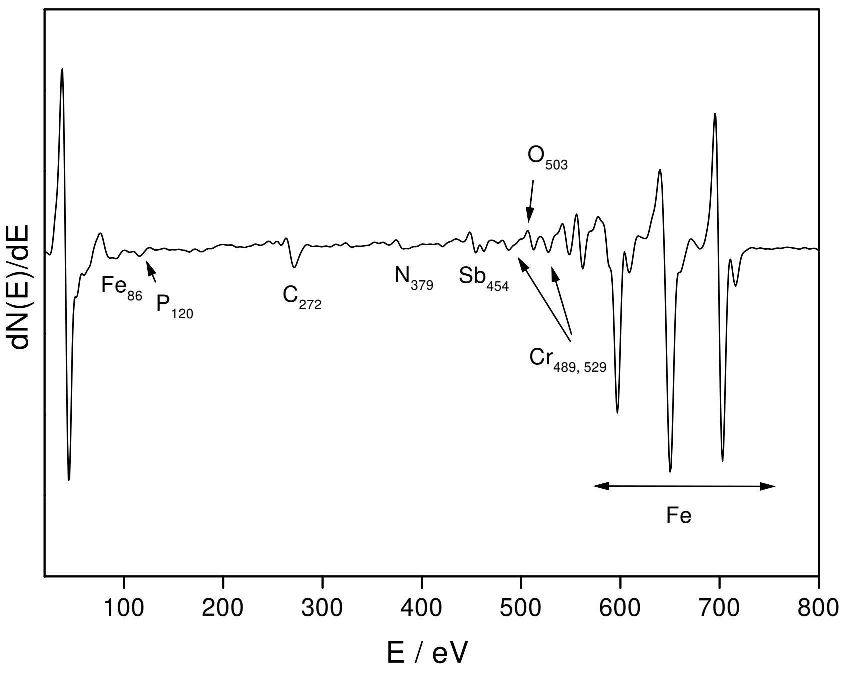


Abbildung 7.2: *Transkristalline Bruchfläche (a) und interkristalline Bruchfläche (b) der Legierung Fe-1.84%Cr-0.137%Sb-0.024%Mn*

Tabelle 7.2: *Zusammensetzung der chrom- und nickelhaltigen Schmelzen*

Zusammensetzung				
Schmelze	Cr	Ni	Sb	Mn
7	1.79	2.66	0.039	0.0280
8	0.1	2.72	0.045	0.0209
9	1.96	0.45	0.064	0.0192
10	0.098	0.45	0.090	0.0211

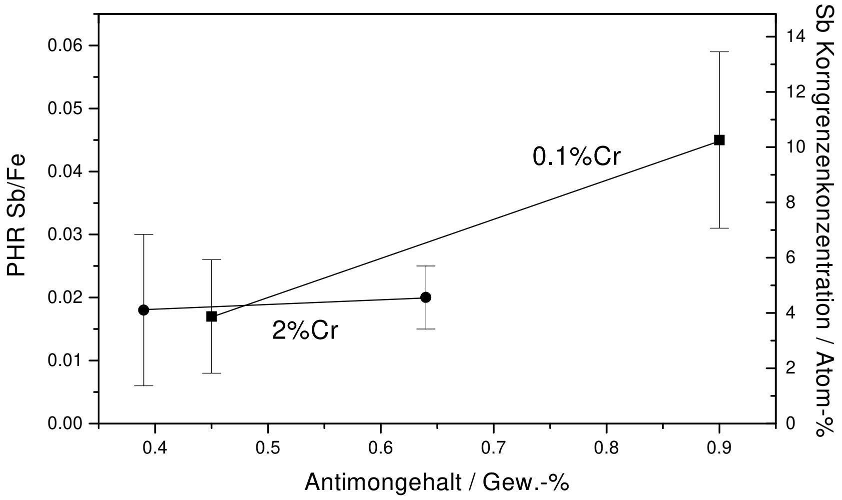


Abbildung 7.3: *Abhängigkeit der Sb-Segregation vom Sb-Gehalt für chrom- und nickelhaltige Legierungen*

nur nickel- oder chromhaltigen Legierungen erhalten wurden: Keines der beiden Elemente hat einen systematischen Einfluß auf die Korngrenzensegregation des Antimons.

Damit ist gezeigt, dass auch die Kombination von Chrom und Nickel in den hier untersuchten Modellegierungen die Segregation von Antimon nicht erhöht. Das gemeinsame Vorhandensein von Chrom und Nickel ist damit nicht ausreichend, um die bevorzugte Segregation des Antimons in Chrom-Nickel-Stählen zu erklären.

Wie schon für die Proben, denen nur Chrom zulegiert ist, so findet auch hier für höhere

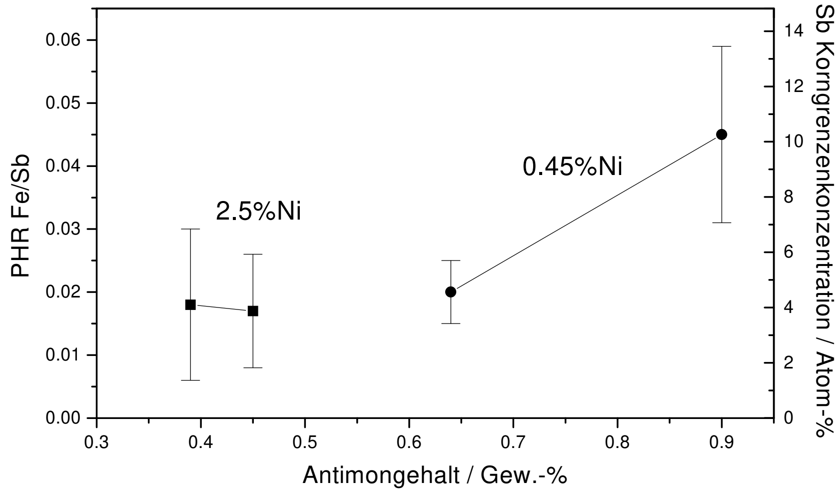
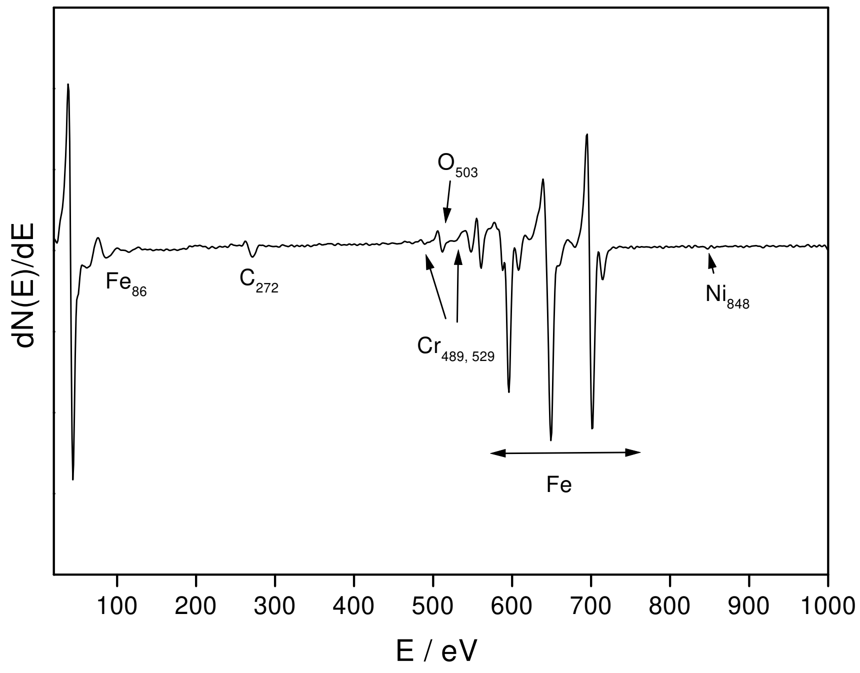


Abbildung 7.4: *Abhängigkeit der Sb-Segregation vom Sb-Gehalt für chrom- und nickelhaltige Legierungen*

Antimongehalte eine deutliche Anreicherung an den Korngrenzen statt. Dies ist in Abb. 7.5 für eine transkristalline und eine interkristalline Bruchfläche gezeigt.



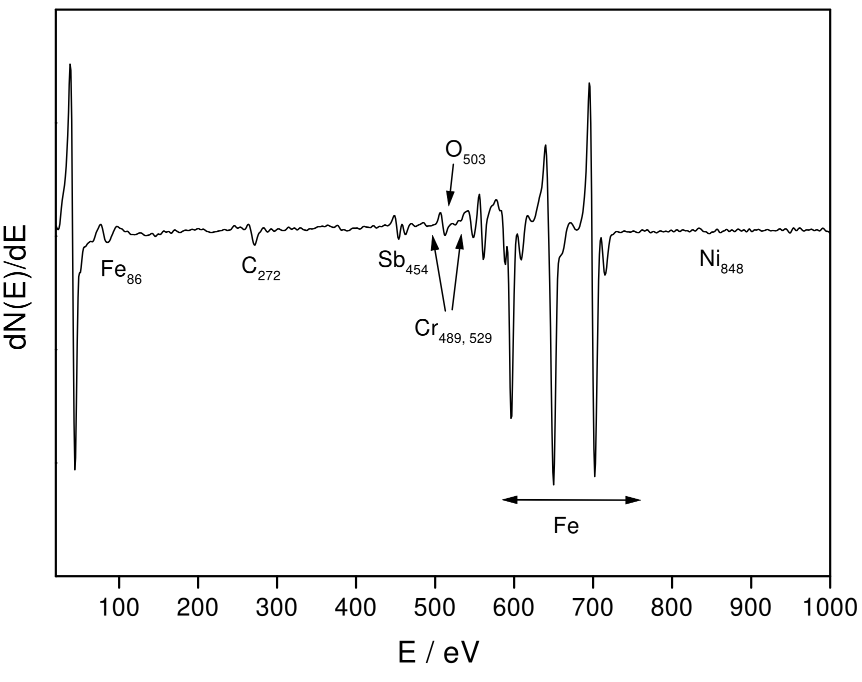


Abbildung 7.5: *Transkristalline und interkristalline Bruchfläche der Legierung Fe-0.098%Cr-0.45%Ni-0.09%Sb-0.0211%Mn*

Tabelle 7.3: *Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Legierungen*

Zusammensetzung					
Schmelze	Cr	Ni	Sb	Mn	C
11	1.99	2.94	0.055	0.0221	0.221
12	-	2.93	0.064	0.026	0.207

7.3 Einfluss von Kohlenstoff, Chrom und Nickel

Da über die Anlassversprödung als Ergebnis der Antimonsegregation besonders in Chrom-Nickel-Stählen, die auch größere Mengen von Kohlenstoff enthielten, berichtet wurde, wurden zwei Schmelzen untersucht, die einmal Nickel und etwa 0.25%C und einmal Nickel, Chrom und etwa 0.25%C enthielten.

Durch den Zusatz von Kohlenstoff werden Karbide ausgeschieden. Um diese Karbide zu identifizieren und ihre Verteilung zu ermitteln, wurden die Proben nach der Wärmebehandlung und der Auslagerung sowohl lichtmikroskopisch als auch mit TEM untersucht. Die lichtmikroskopischen Bilder des jeweiligen Gefüges sind in Abb. 7.6 zu sehen. Eine lichtmikroskopische Untersuchung ist erforderlich, da im TEM nur ein kleiner Bereich der Probe untersucht wird und die hier beobachtete Struktur des Gefüges möglicherweise nicht typisch für die gesamte Probe ist. Die chromhaltige Probe zeigt ein wesentlich feineres Gefüge als die Probe, die nur Nickel enthält. Die TEM-Aufnahmen vom Gefüge der beiden Proben in Abb. 7.7 zeigen deutlich die Ausscheidungen entlang der Korngrenzen. In der Schmelze ohne Chrom zeigen sich Teilchen der verschiedenen Größen 2000 nm, 800 nm und 300 nm. Alle Teilchen haben die gleiche chemische Zusammensetzung. Es handelt sich also um verschiedene Stadien des Teilchenwachstums. Die kristallographische Untersuchung ergab, dass es sich bei den ausgeschiedenen Karbiden um Zementit handelt. Der Zementit enthält als karbidbildendes Metall fast ausschließlich Eisen. In der chromhaltigen Schmelze haben die ausgeschiedenen Karbide dagegen die Zusammensetzung $M_7\mathrm{C}_3$, wie es das Beugungsbild und die Elementaranalyse der ausgeschiedenen Teilchen ergaben. Diese Karbide enthalten Chrom und Eisen fast in gleichen atomaren Anteilen, wobei das Chrom geringfügig überwiegt. Zudem wurden hier wesentlich mehr Karbide ausgeschieden (die Vergrößerung dieser TEM-Aufnahme ist deutlich geringer).

Bei der Untersuchung der Bruchproben wurde festgestellt, dass in beiden kohlenstoffhaltigen Schmelzen duktiler Bruch erfolgt. Für die chromhaltige Probe wurde bei der Untersuchung der Bruchfläche auch eine Karbidgrenzfläche gefunden, an der eine extrem

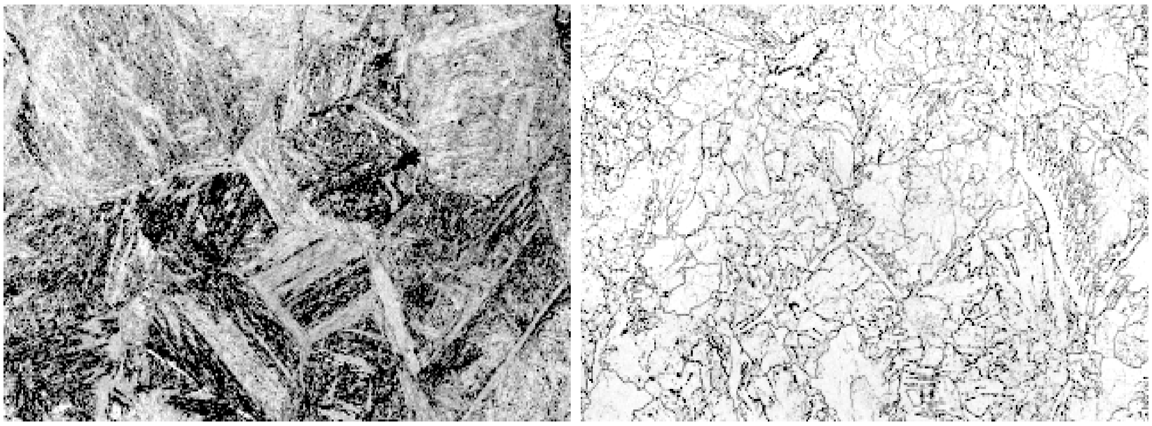


Abbildung 7.6: *Lichtmikroskopische Untersuchung des Gefüges der beiden kohlenstoffhaltigen Legierungen: (a) Schmelz ohne Chrom, (b) Schmelze mit Chrom, jeweils 500fache Vergrößerung*

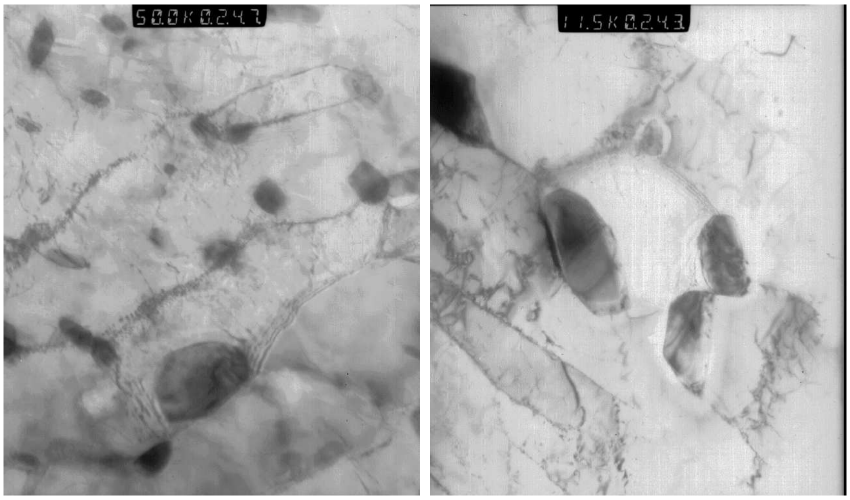


Abbildung 7.7: *TEM-Aufnahmen des Gefüges: (a) Schmelze ohne Chrom, 50000fach vergrößert,* Fe_3C*-Ausscheidungen; (b) chromhaltige Schmelze, 11500fach vergrößert,* $(Fe,Cr)_7C_3$*-Ausscheidungen*

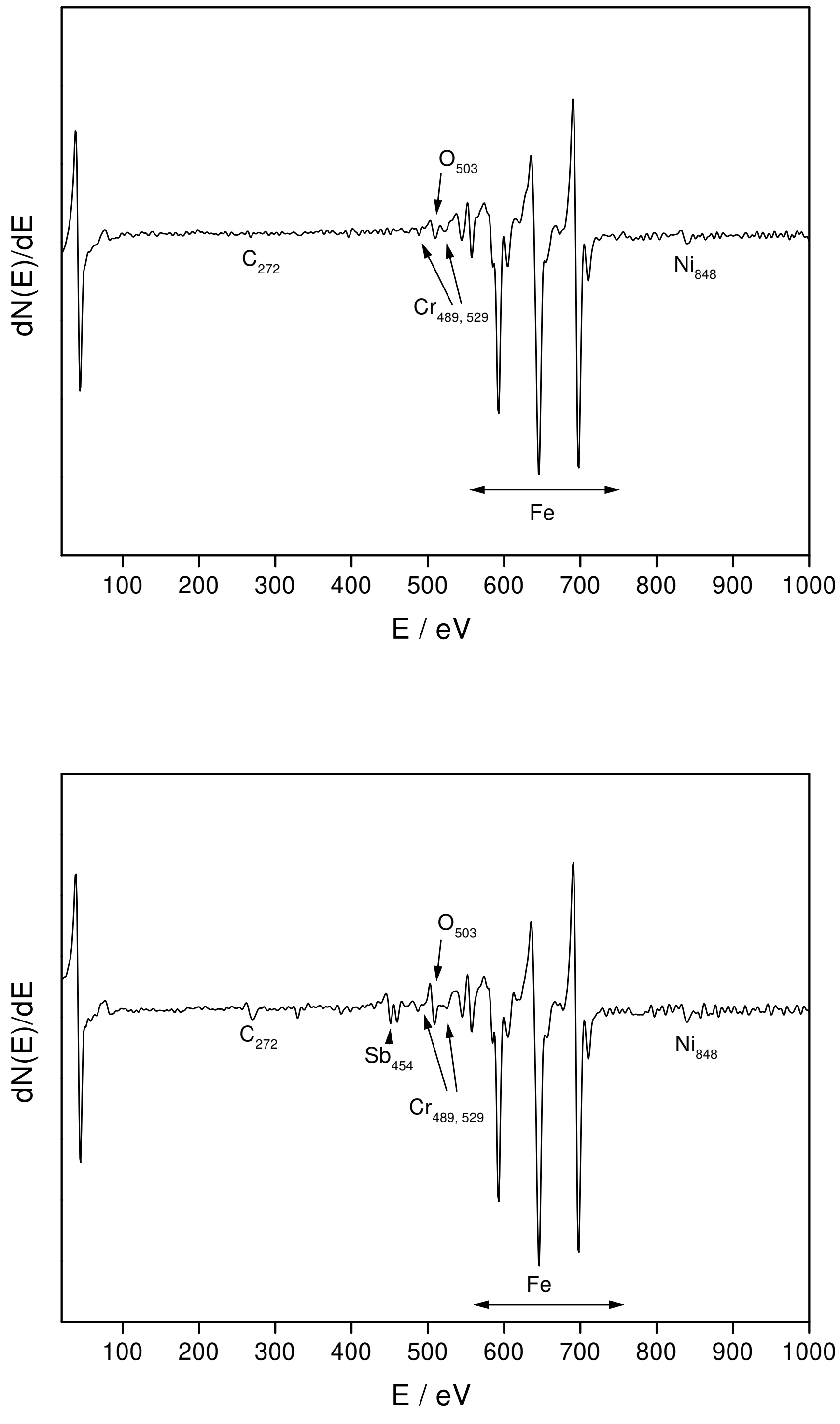


Abbildung 7.8: *Auger-Spektren der duktilen Bruchfläche (a) und einer Bruchfläche entlang einer Karbidausscheidung (b) in der Legierung Fe-1.99%Cr-2.94%Ni-0.055%Sb-0.022%Mn-0.22%C*

starke Antimonanreicherung vorliegt. Dies ist ein Indiz dafür, dass es an Karbidausscheidungen tatsächlich zu einer starken Versprödung durch die Anreicherung von Antimon kommen kann. Die Anwesenheit von Chrom und Nickel begünstigt bei einer entsprechenden Wärmebehandlung die Ausscheidung von zahlreichen Karbiden des Typs $M_7\mathrm{C}_3$ entlang der Korngrenzen. Antimon kann sich an den Ferrit-Karbid-Grenzflächen anreichern, und es kommt zur Versprödung des Materials. Dies erklärt, warum in kohlenstofffreien Schmelzen weder ein Effekt von Chrom noch ein Effekt von Nickel auf die Anreicherung von Antimon nachzuweisen ist, denn hier ist keine Ausscheidung von Karbiden möglich.

7.4 Diskussion

Der Einfluss von Chrom, von Chrom und Nickel und der Einfluss von zusätzlichem Kohlenstoff auf die Korngrenzensegregation von Antimon wurden untersucht. Der Chromgehalt beeinflusst die Korngrenzensegregation des Antimons nicht. In der Literatur wurde über eine erhöhte Antimonsegregation in der Anwesenheit von Chrom meist in kohlenstoffhaltigen Legierungen berichtet. Hier kann Chrom als starker Karbidbildner den Kohlenstoff binden. Da Kohlenstoff mit Antimon um die Plätze an den Korngrenzen konkurriert, ist der Effekt des Chroms wahrscheinlich nur auf die Bindung des gelösten Kohlenstoffs zurückzuführen.

Auch die gemeinsame Anwesenheit von Chrom und Nickel verstärkt die Antimonsegregation nicht. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen von Briant [46] an entkohlten, sowohl Chrom wie auch Nickel enthaltenden Legierungen überein. Auch hier macht sich in nicht entkohlten Legierungen die Verringerung der Kohlenstoffaktivität durch die Anwesenheit von Chrom bemerkbar.

Die in dieser Arbeit beobachtete starke Anreicherung an einer Karbidgrenzfläche spricht dafür, dass die Karbide wesentlichen Einfluß auf den Verspödungsmechanismus in Chrom-Nickel-Stählen nehmen. Es kommt zur Ausscheidung zahlreicher Karbide, deren Grenzflächen zum Ferrit durch die Anreicherung von Antimon stark verspröden. Ein solches Phänomen wurde bereits in [47] beschrieben. Die Ergebnisse zeigen die Wichtigkeit der Untersuchung von Modelllegierungen, da in kommerziellen Stählen die Einflüsse verschiedener Elemente auf die Versprödung nicht voneinander zu trennen sind. Daneben ist zu beachten, das außer der Korngrenzensegregation auch andere Faktoren Einfluss auf die Versprödung haben. Diese sind z.B. Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Korngrenzen [86], die Korngröße [87] und die Bildung zusätzlicher Phasen [88].

Kapitel 8

Oxidation von Eisen-Antimon-Einkristallen

Zur Untersuchung des Einflusses von Antimon auf die Oxidation wurden saubere Oberflächen, die vor der Oxidation bei 500°C gesputtert wurden, und mit Antimon gesättigte Oberflächen oxidiert. Die Sättigung der Oberfläche mit Antimon erfolgte im Anschluss an das Sputtern bei 600°C. Danach wurden die Proben auf 500°C bzw. 300°C abgekühlt und bei der jeweiligen Temperatur oxidiert. Die Segregation von Antimon in Fe-4%Sb-Einkristallen führt im untersuchten Temperaturbereich von 500°C bis 650°C zu einer Sättigung der hier untersuchten (110) und (111) orientierten Oberflächen mit Antimon.

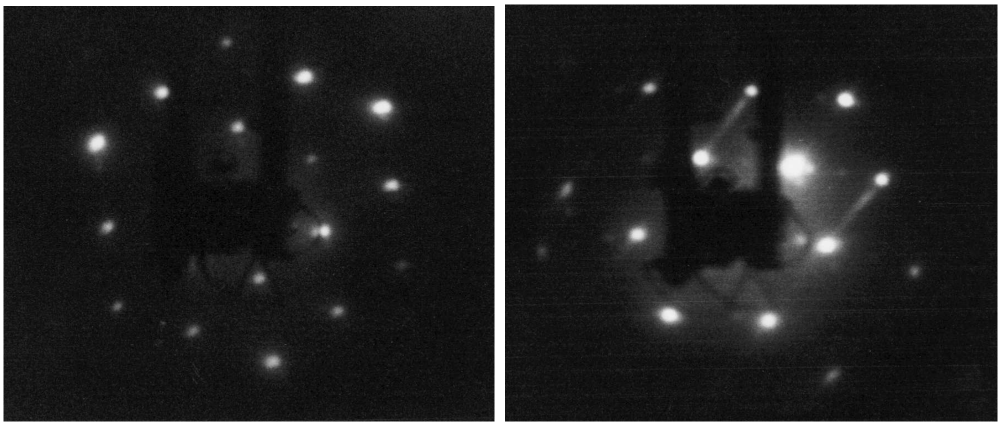


Abbildung 8.1: *LEED-Bilder der mit Antimon gesättigten Oberflächen: a) (111) orientierte Oberfläche, E=113 eV; b) facettierte (110) Oberfläche nach Sättigung und zusätzlichem Heizen, E=86 eV*

Tabelle 8.1: *Zusammenfassung der Ergebnisse zur Oxidation von Eisen-Antimon-Einkristallen*

Exp. Parameter	saubere Oberfläche	Sb gesättigte Oberfläche
Vorbehandlung der Oberflächen	Sputtern bei 500°C	Sputtern bei 500°C, Sättigung mit Antimon bei 600°C
Einfluss des Sauerstoff-drucks	Oxidation nachweisbar für $p_{O_2} \geq 1 \times 10^{-8}$ mbar für (110) Oberfläche und $p_{O_2} \geq 1 \times 10^{-7}$mbar für (111) Oberfläche	Oxidation nachweisbar bei $p_{0_2} \geq 1 \times 10^{-6}$mbar
Einfluss der Dosierung von Sauerstoff	Endzustand der Oxidation nach etwa 20 min erreicht	Antimon nach 60-90 min von der Oberfläche entfernt
Einfluss der Orientierung	Oxidation beginnt für (110) orientierte Oberfläche bei geringeren Drucken	Beginn der Oxidation bei gleichem Sauerstoffdruck
LEED-Ergebnisse für schwache Oxidation der Oberflächen	komplexe Überstrukturen	keine zusätzlichen Reflexe im Vergleich zum LEED-Bild der Matrix
Temperaturabhängigkeit	(111) Orientierung: Oxidation schneller bei 300°C; (110) Orientierung: Oxidation schneller bei 500°C	gleiche Tendenz wie für saubere Oberflächen, aber schwächerer Effekt

Auf der mit Antimon gesättigten (110) Oberfläche wird Rekonstruktion in (111)- und $(11\bar{1})$-Facetten beobachtet. Die LEED-Bilder beider gesättigter Oberflächen sind in Abb. 8.1 dargestellt.

In Tabelle 8.1 sind die im Folgenden diskutierten Ergebnisse in einer kurzen Übersicht zusammengefasst. Die Anwesenheit von segregiertem Antimon auf der Oberfläche verhindert die Oxidation für kleine Sauerstoffdrucke ($\leq 10^{-6}$mbar) und verlangsamt den Oxidationsprozess bei höheren Drucken ($\geq 10^{-6}$mbar). Dieses Verhalten wird für beide untersuchten Orientierungen, (110) und (111), und bei beiden Oxidationstemperaturen,

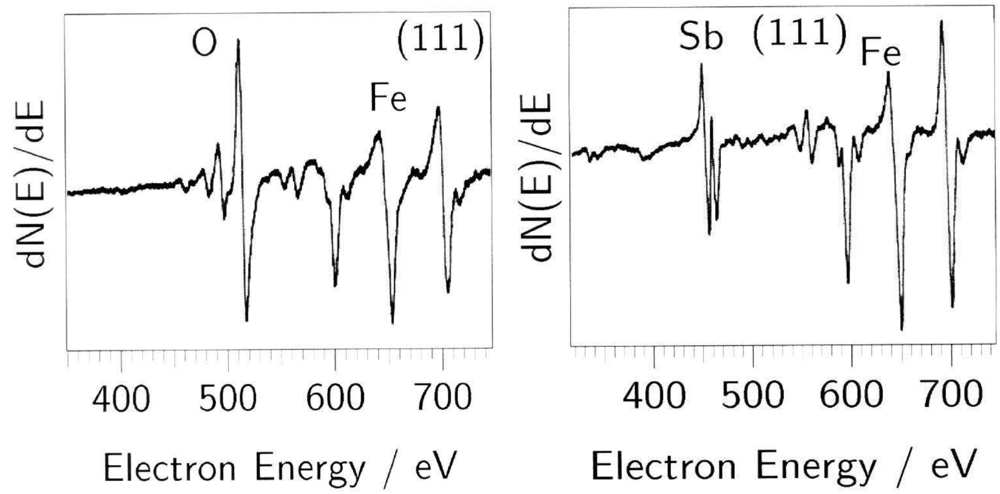


Abbildung 8.2: *Auger-Spektren der (111) orientierten Oberfläche nach 30 min Dosierung von 1×10^{-6} mbar Sauerstoff bei 300°C; a) gesputterte Oberfläche, b) mit Antimon gesättigte Oberfläche*

300°C und 500°C, beobachtet.

Abb. 8.2 zeigt das unterschiedliche Oxidationsverhalten für eine frisch gesputterte (111) orientierte Oberfläche und eine mit Antimon gesättigte (111) Oberfläche. Nachdem beide Oberflächen für je 30 Minuten einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-7} mbar ausgesetzt wurden, ist die gesputterte Oberfläche stark oxidiert, während auf der mit Antimon gesättigten Oberfläche mittels AES kein Sauerstoff nachweisbar ist.

Weitere Experimente zeigen, dass im Bereich geringer Sauerstoffdrucke das Ausmaß der Oxidation einer sauberen Oberfläche vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Lange Oxidationszeiten haben dagegen keinen Einfluss. Auch für die mit Antimon gesättigten Oberflächen zeigt sich bei niedrigen Sauerstoffdrucken kein Einfluss längerer Oxidationszeiten. Es ist dann weiterhin keine Oxidation bzw. Sauerstoffadsorption nachweisbar. Werden mit Antimon gesättigte Oberflächen aber höheren Sauerstoffdrucken ausgesetzt, so erhält man stark oxidierte Oberflächen, auf denen kein Antimon mehr nachgewiesen werden kann. Abbildung 8.3 veranschaulicht den Ablauf der Oxidation an einer mit Antimon gesättigten (110) orientierten Oberfläche, die bei 500°C einem Sauerstoffdruck von 5×10^{-6}mbar ausgesetzt wurde. Spektrum (a) zeigt die mit Antimon gesättigte Oberfläche, bevor mit der Dosierung von Sauerstoff begonnen wird. Spektrum (b) wurde nach 30 min. Oxidation aufgenommen. Sauerstoff ist im Augerspektrum zu erkennen, und die Menge des an der Oberfläche nachgewiesenen Antimons ist deutlich vermindert. In Spektrum (c), das nach

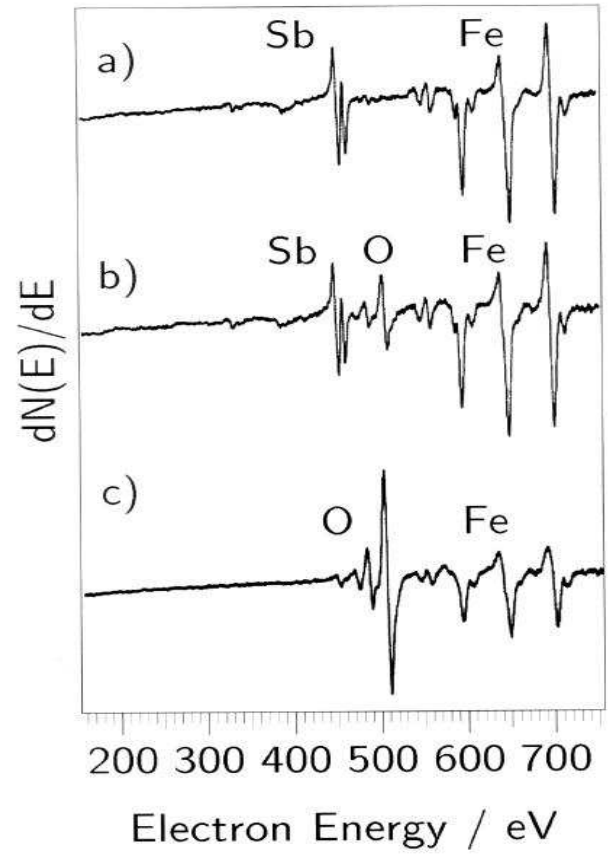


Abbildung 8.3: *Auger-Spektren währen der Oxidation der (110) orientierten Oberfläche, 500° C, $5{\times}10^{-6}$mbar Sauerstoff (a) Sb gesättigte Oberfläche vor der Oxidation; b) nach 30 min Oxidation; c) nach 90 min Oxidation*

90 Minuten Oxidation aufgenommen wurde, ist kein Antimon mehr an der Oberfläche nachweisbar. Die Oberfläche ist stark oxidiert, nur noch die Sauerstoff- und Eisen-Signale sind erkennbar.

Der Ablauf der Oxidation zeigt für die mit Antimon gesättigte Oberfläche einen deutlichen Unterschied zum Ablauf der Oxidation an gesputterten Oberflächen: Nach 30 Minuten, einer Zeit, die mehr als ausreicht, um auf sauberen Oberflächen einen stationären Zustand der Oxidation bei einem bestimmten Sauerstoffdruck zu erreichen, ist die Oxidation erst teilweise abgelaufen. Die Menge an Sauerstoff, die an der Oberfläche nachgewiesen werden kann, ist klein im Verhältnis zur nachgewiesenen Sauerstoffmenge nach 90 Minuten. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die Oxidation der mit Antimon gesättigten Oberflächen nach einem anderen Mechanismus abläuft bzw. dass ein anderer Schritt die Geschwindigkeit der Oxidation bestimmt.

Die Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens von der Orientierung ist bei gesputterten Oberflächen stärker ausgeprägt als bei den mit Antimon gesättigten Oberflächen. Für die gesputterte (111) Oberfläche wird ein höherer Druck, und zwar 1×10^{-7}mbar, zum Erreichen einer nachweisbaren Oxidation benötigt als für die (110) orientierte Oberfläche. Hier ist die Oxidation bereits bei einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-8}mbar feststellbar. Für die gesättigten Oberflächen dagegen beginnt die Oxidation für beide Orientierungen beim gleichen Sauerstoffdruck, 1×10^{-6}mbar, und die Geschwindigkeit der Oxidation ist vergleichbar. Da eine Sättigung der (110) orientierten Oberfläche mit Antimon zur Facettierung der Oberfläche in (111) und $(11\bar{1})$ orientierte Flächen führt, erscheint es verständlich, dass diese Oberfläche sich ähnlich wie eine nicht modifizierte (111) orientierte Oberfläche verhält.

Die Temperaturabhängigkeit der Oxidation zeigt die gleiche Tendenz für saubere und gesättigte Oberflächen. Der Effekt ist allerdings bei den sauberen Oberflächen stärker ausgeprägt. Für die (111) orientierte Oberfläche ist die Oxidation bei 300°C schneller, während die (110) orientierte Oberfläche bei 500°C schneller oxidiert wird. Die gleiche Tendenz findet man auch bei den gesättigten Oberflächen. Allerdings wird hier nur die Geschwindigkeit der Oxidation bei gleichem Druck halbiert bzw. verdoppelt.

LEED Untersuchungen an einer stark oxidierten Oberfläche, wie sie in Abb. 8.2, Spektrum (c), gezeigt ist, ergaben kein erkennbares LEED-Bild. Dies bedeutet, dass die entstandene Oxidschicht polykristallin ist. Das gleiche Ergebniss erhält man für die Oxidation von (111) orientierten Proben. Für weitere LEED-Experimente wurden daher antimongesättigte Oberflächen bei hohen Sauerstoffdrucken für eine kurze Zeit oxidiert. Der Oxidationszustand der Oberfläche wird dabei durch das Peakhöhenverhältnis O/Fe im Auger-Spektrum charakterisiert. Der Oxidationsgrad wurde dann so gewählt, dass ein Vergleich mit gesputterten und dann oxidierten Oberflächen möglich ist (ähnliches Peakhöhenverhältnis). Die LEED-Untersuchungen ergeben für teilweise oxidierte gesättigte Proben die gleichen LEED-Bilder, die auch für die nicht oxidierte, gesättigte Probe beobachtet werden. Saubere Oberflächen, die in etwa den gleichen Oxidationsgrad aufweisen, (ähnliches Peakhöhenverhaeltnis O/Fe), zeigten dagegen im LEED komplexe Überstrukturen. In Abb. 8.4 sind die Ergebnisse für die (111) orientierte Oberfläche dargestellt. Abb. 8.4 (a) zeigt das Ergebnis nach Oxidation einer sauberen (111) Oberfläche für 60 Minuten bei 300°C. Das zugehörige Auger-Spektrum zeigt ein Peakhöhenverhältnis O/Fe von 0.61. Auf der Abbildung ist eine komplexe Überstruktur von hexagonaler Symmetrie zu erkennen. Die Anwesenheit von schwachen Reflexen, die sich bei einer Erhöhung der Einschussenergie nicht einfach zur Mitte hin bewegen, deutet darauf hin, dass eine Rekonstruktion der Oberfläche stattgefunden hat. Das LEED-Bild in Abb.8.4 (b) dagegen wurde erhalten, nachdem eine gesättigte (111) Oberfläche bei 300°C mit 5×10^{-6} mbar Sauerstoff oxidiert wurde. Im (1×1) LEED-Bild können keine zusätzlichen Reflexe festgestellt werden, obwohl das Peakhöhenverhältnis O/Fe mit 0.55 vergleichbar ist mit dem O/Fe-Verhältnis auf der zuvor sauberen Oberfläche.

Die LEED-Ergebnisse, die für die saubere (110) Oberfläche erhalten wurden, sind in Abb. 8.5 und 8.6 dargestellt. Nach 100 min Oxidation bei 1×10^{-8}mbar Sauerstoff und 300°C erhält man das in Abb. 8.5 (a) gezeigte LEED-Bild. Das O/Fe-Peakhöhenverhältnis beträgt 0.42. Die entstandene Überstruktur zeigt eine Facettierung der Oberfläche an. Dies erkennt man an den zusätzlichen Reflexen, die sich bei Änderung der Einschussenergie entlang einer Schar von parallelen Linien bewegen. Um diese Bewegung näher zu untersuchen, wurden LEED-Bilder bei kleinen Einschussenergien betrachtet. In Abb. 8.6 (a) und (b) sind LEED-Bilder der Probe bei 17 eV bzw. 23 eV gezeigt. Die Reflexe bewegen sich parallel zur [001]-Richtung der ursprünglichen Orientierung der Oberfläche; dies ist die gleiche Richtung wie bei der mit Antimon gesättigten Probe. (Die Probe in Abb. 8.6 ist im Bezug auf die Probe in Abb. 8.1 (b) um 45° gedreht.) Anscheinend ist die durch Oxidation verursachte Facettierung der Oberfläche ähnlich der Ausbildung von (111)- und $(11\overline{1})$-Facetten, die durch die Antimonsegregation hervorgerufen wird. In Abb. 8.6 (c) ist das LEED-Bild einer (110) orientierten sauberen Oberfläche, die für nur 30 min einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-8}mbar bei 300°C ausgesetzt wurde, abgebildet. Das Peakhöhenverhältnis O/Fe ist ähnlich wie nach 100 min Oxidation, aber eine Facettierung der Oberflähe hat noch nicht stattgefunden. Die intensiven Reflexe sind die Substratreflexe, und die entstandene Überstruktur hat kubische Symmetrie.

Das LEED-Bild einer oxidierten, zuvor mit Antimon gesättigten (110) Oberfläche, Abb. 8.5 (b), zeigt keinen Unterschied zum LEED-Bild der gesättigten Oberfläche. Das O/Fe-Verhältnis beträgt 0.41. Damit ist der Oxidationsgrad ebenso groß wie der der sauberen Oberfläche in Abb. 8.5 (a). Wie schon auf der (111) orientierten Oberfläche gibt es auch hier keine Änderung im LEED-Bild der mit Antimon gesättigten Oberfläche durch partielle Oxidation.

Zusammengefasst beobachtet man, dass eine Sättigung der Oberfläche mit Antimon die Oxidation für geringere Sauerstoffdrucke vollständig verhindert und für höhere Sauerstoffpartialdrucke die Oxidation stark verlangsamt. Wenn die Oxidation einer gesättigten Oberfläche stattfindet, kann nach der Oxidation kein Antimon mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden. LEED-Untersuchungen ergeben, dass bei der Oxidation sauber-

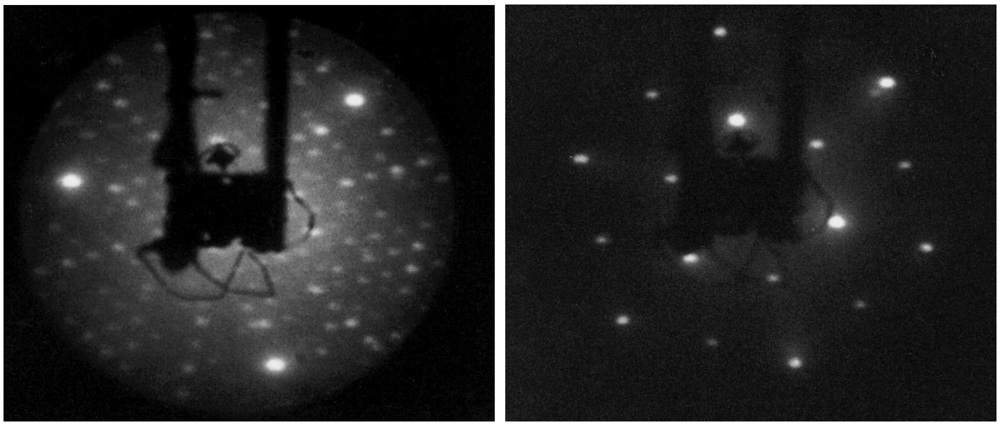


Abbildung 8.4: *a) LEED-Bild nach Oxidation der gesputterten Oberfläche, (111) Orientierung, nach 60 min* 5×10^{-7}*mbar Sauerstoff, E=117 eV b) LEED-Bild nach Oxidation der mit Sb gesättigten Oberfläche, 60 min* 5×10^{-6}*mbar Sauerstoff bei 300°C, E=117 eV*

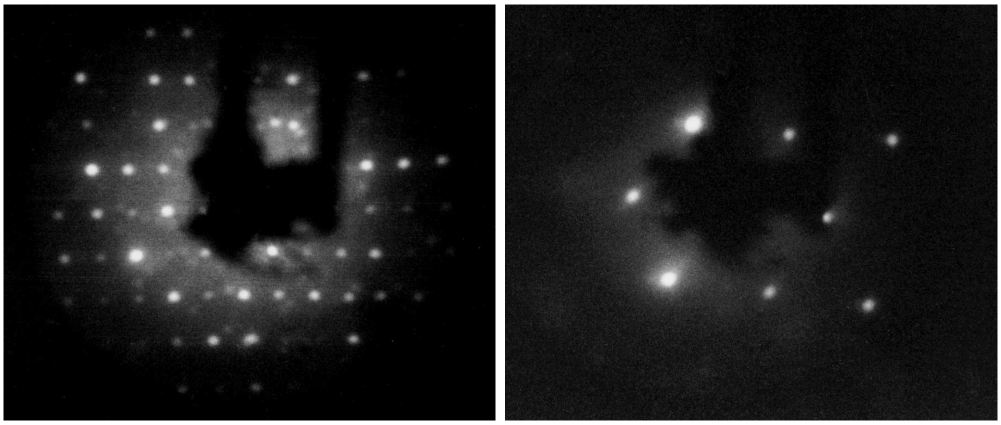


Abbildung 8.5: *a) LEED-Bild nach Oxidation der gesputterten (110) Oberfläche, 100 min* 1×10^{-8} *mbar Sauerstoff bei 300°C, E=118 eV; b) Oxidation der gesättigten Oberfläche, 60 min* 5×10^{-6}*mbar Sauerstoff bei 300°C, E=81 eV*

er Oberflächen komplizierte Überstrukturen auftreten, während bei schwacher Oxidation gesättigter Oberflächen keine zusätzlichen Reflexe im LEED-Bild auftreten.

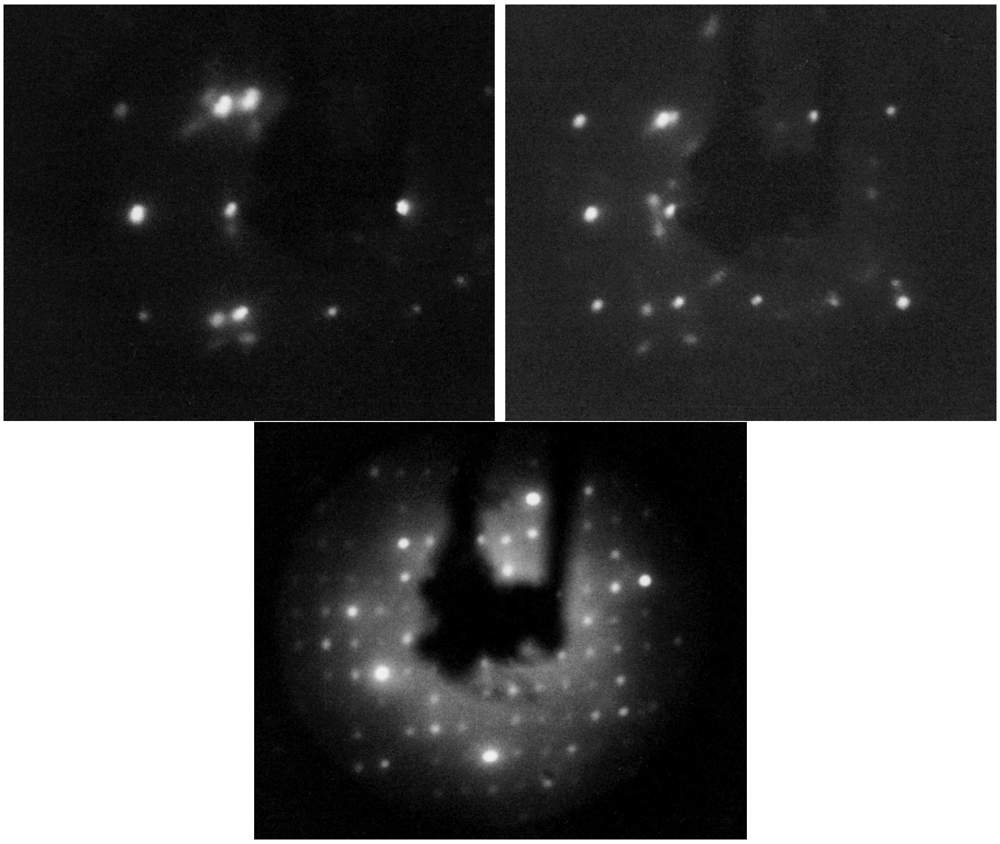


Abbildung 8.6: *a) und b) Bewegung der Reflexe auf der (110) orientierten Oberfläche nach 100 min Oxidation, 1×10^{-8}mbar Sauerstoff bei 300°C, E=17 eV bzw. 23 eV; c) LEED-Bild der sauberen(110) orientierten Oberfläche nach 30 min Dosierung von 1×10^{-8} mbar Sauerstoff, E=118 eV*

8.1 Diskussion

Zur Interpretation der beschriebenen Ergebnisse sollten zuerst die LEED-Bilder diskutiert werden. Bei den gesättigten Oberflächen konnten nach der Oxidation weder das Auftreten zusätzlicher Reflexe noch eine erhöhte Hintergrundintensiät festgestellt werden. Es entstehen hier also weder zusätzliche geordnete Strukturen noch ein ungeordneter Oberflächenzustand. Die gleiche Menge adsorbierten Sauerstoffs, charakterisiert durch das gleiche Auger-Peakhöhenverhältnis, führt auf der sauberen Oberfläche zum Auftreten einer klaren Überstruktur. Die entsprechenden Auger-Spektren zeigen eine verminderte Intensität des Antimonpeaks; so fällt z.B. auf der (111) orientierten Oberfläche das Verhältnis

Sb/Fe von 0.7 auf 0.55 nach der Oxidation. Für dieses Verhalten gibt es zwei mögliche Erklärungen: Man kann annehmen, dass der adsorbierte Sauerstoff einen Teil der Antimonatome von der Oberfläche verdrängt hat oder dass der Sauerstoff spezifisch auf den segregierten Antimonatomen adsorbiert wird. Die erste Möglichkeit hat die Konsequenz, dass ein Teil der Antimonatome von den Plätzen an der Oberfläche entfernt werden muss. Dies kann entweder durch Diffusion des Antimons zurück in das Material oder durch Desorption bzw. Verdampfen von Antimonoxid von der Oberfläche geschehen. Elementares Antimon verdampft unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen nicht in wahrnehmbaren Mengen. Die Oxide des Antimons sind aber für ihre hohe Flüchtigkeit bekannt. Daher erscheint es möglich, dass die Oxide direkt nach ihrer Bildung von der Oberfläche abdampfen. Bei der zweiten Möglichkeit zur Interpretation der LEED-Ergebnisse, der Annahme, dass die Sauerstoffatome ungeordnet spezifisch auf den Antimonatomen adsorbiert werden, werden die Sb-Atome durch den adsorbierten Sauerstoff partiell abgeschirmt, so dass die Intensität des Antimonsignals im Auger-Spektrum verringert wird.

Die Ergebnisse, die für den Einfluss des Antimons auf die Geschwindigkeit der Oxidation und den nach der Oxidation erreichten Zustand der Oberfläche erhalten wurden, erlauben es nicht, zwischen diesen beiden Erklärungen zu unterscheiden. Die Tatsache, dass Antimon die Oxidation verlangsamt oder sogar verhindert, kann erwartet werden, falls Antimon und Sauerstoff um die gleichen Plätze an der Oberfläche konkurrieren. In der Literatur wird beschrieben, dass Antimon tatsächlich durch Belegung von potentiellen Adsorptionsplätzen Gasphasenreaktionen, hier die Aufkohlung, verhindert. Aber auch falls Sauerstoff auf den segregierten Antimonatomen adsorbiert wird, ist dieser Prozess möglicherweise langsamer als die Adsorption auf einer sauberen Oberfläche. Auch der beobachtete Unterschied in der Kinetik passt zu beiden Erklärungen. Der erste Schritt des Oxidationsprozesses kann entweder die Entfernung von Antimon von ausgewählten Oberflächenplätzen oder die Adsorpion auf den Antimonatomen, beides im Unterschied zur Adsorption auf sauberen Oberflächen, sein.

Wenn nach der Oxidation ein stationärer Zustand erreicht ist, kann kein Antimon mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Auch dies kann entweder bedeuten, dass tatsächlich kein Antimon mehr auf der urspünglichen Oberfläche vorhanden ist, oder dass die auf der Segregationsschicht vorhandene Oxidschicht so dick ist, dass Antimon durch mehrere Monolagen Oxid vollständig abgeschirmt wird.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ergab, wie oben bereits erwähnt, gegensätzliche Ergebnisse für die beiden Orientierungen (111) und (110). Für die mit Antimon gesättigten Oberflächen ist die Temperaturabhängigkeit schwächer als für die sauberen Oberflächen: Die Geschwindigkeit wird bei einer Temperaturänderung von 300°C auf 500°C nur verdoppelt bzw. halbiert. Wenn die Diffusion von segregiertem Antimon der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion wäre, würde man erwarten, dass die Reaktion bei 500°C deutlich schneller ist als bei 300°C aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Diese exponentielle Abhängigkeit sollte die bei geringeren Temperaturen höhere Adsorptionswahrscheinlichkeit des Sauerstoffes deutlich überkompensieren. Daher kann man ausschließen, dass Antimon durch Diffusion von der Oberfläche entfernt wird.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es aufgrund der experimentellen Ergebnisse nicht möglich ist zu entscheiden, ob die Oxidation mit Antimon gesättigter Oberflächen durch Abdampfen von Antimonoxid oder durch spezifische Adsorption von Sauerstoff auf segregiertem Antimon erfolgt.

In der Literatur existieren zahlreiche Untersuchungen über den Effekt anderer Begleitelemente auf die Oxidation. Besonders das Verhalten von Schwefel ist hier von Interesse, da Antimon und Schwefel ein ähnliches Segregationsverhalten zeigen. Beide Elemente haben eine hohe Segregationsenthalpie bzgl. der Oberflächensegregation und besetzten auf ferritischen Oberflächen die gleichen Plätze. Die Oxidation von mit Schwefel bedeckten Oberflächen wurde in [89–91] untersucht. Es wurde gefunden, dass segregierter Schwefel - genau wie Antimon - die Oxidation verlangsamt. Untersuchungen an (111) orientierten Einkristalloberflähen [90] ergaben, das auf einer vollständig mit Schwefel bedeckten Oberfläche ($\theta = 1$) die adsorbierten Sauerstoffatome auf den Schwefelatomen sitzen. Das Eisenoxid wächst auf der Schwefelschicht, und das Schwefelsignal verschwindet. In [89] wird das Tiefenprofil einer Oxidschicht, die auf einer (110) orientierten, mit Schwefel bedeckten Oberfläche gewachsen ist, beschrieben. Hier kann die Schwefelschicht noch unter dem gebildeten Oxid nachgewiesen werden. Das Schwefelsignal ist aber so schwach, das ein ähnliches Antimonsignal weit unter der Nachweisgrenze des in dieser Arbeit verwendeten Auger-Systems liegt. Die Ähnlichkeit des Verhaltens von Antimon und Schwefel lässt aber vermuten, dass auch Antimon sich unter der gebildeten Oxidschicht befindet.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Oberflächensegregation und zur Korngrenzensegregation in komplexen antimonhaltigen Legierungen sowie zum Einfluss einer Segregationsschicht von Antimon auf die Oxidation durchgeführt.

Die Oberflächensegregation wurde an den ferritischen einkristallinen Legierungen Fe-25%Cr-2%Ni-0.15%Sb, Fe-2.5%Si-2%Ni-0.15%Sb und Fe-25%Cr-2%Ni und an der austenitischen einkristallinen Legierung Fe-44%Ni-0.16%Sb untersucht. In beiden antimonhaltigen ferritischen Systemen wird Kosegregation von Antimon und Nickel beobachtet. Man erreicht eine Sättigung der Oberfläche mit Antimon, so dass nicht beurteilt werden kann, ob Nickel die Antimonsegregation erhöht. Die Menge an kosegregiertem Nickel ist dagegen gering. Auf der chromhaltigen Legierung segregiert mehr Nickel, da Chrom die Nickelaktivität erhöht. Die Nickelmenge an der Oberfläche wird aber auch hier durch die Kosegregation weniger als verdoppelt. Eine Kosegregation von Chrom mit Antimon tritt nicht auf. Eine XPS-Untersuchung der mit Nickel und Antimon gesättigten (100) Oberfläche zeigt keinen Einfluss von Nickel auf die Bindungsenergie des Antimons, verglichen mit der Bindungsenergie von segregiertem Antimon auf reinem Eisen. Es gibt also keinen Hinweis darauf, dass tatsächlich starke Wechselwirkungen zwischen Antimon und Nickel auftreten. Kinetische Studien, in denen sich auf beiden Legierungen Antimon und Nickel gemeinsam anreichern, beweisen aber, dass es sich um wirkliche Kosegregtion handelt. Auch ist Nickel allein in der Legierung Fe-25%Cr-2%Ni nicht oberflächenaktiv. Somit geschieht die Anreicherung auf der antimonhaltigen Legierung eindeutig durch Kosegregation. Auf der austenitischen Legierung Fe-44%Ni-0.16%Sb tritt dagegen keine Kosegregation auf. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass zwischen Antimon und Nickel nur schwache Wechselwirkungen auftreten. Daher tritt eine Kosegregation von Nickel und Antimon nur bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen bzw. in bestimmten Systemen auf.

Neben den Untersuchungen zur Antimonsegregation sind an den einkristallinen Legierungen eine Vielzahl verschiedener Segregationsphänomene zu beobachten, wobei sich die Bedeckung und damit die Eigenschaften der Oberflächen in relativ engen Temperaturbereichen stark verändern.

Die Korngrenzensegregation wurde an Proben untersucht, die verschiedene Mengen Chrom, verschiedene Mengen Chrom und Nickel und zusätzlich auch Kohlenstoff enthielten. Bei den chromhaltigen Proben wird die Menge an segregiertem Antimon durch die Anwesenheit von Chrom nicht erhöht. Auch die Anwesenheit von Chrom und Nickel verstärkt die Korngrenzensegregation des Antimons nicht. In beiden Fällen ist die Antimonsegregation nur vom Volumengehalt an Antimon abhängig. Der in der Literatur beschriebene Einfluss des Chroms erklärt sich wahrscheinlich durch die Bindung von gelöstem Kohlenstoff, der mit Antimon um Plätze an der Korngrenze konkurriert, in Form von Karbiden. In der Legierung, die Chrom, Nickel und Kohlenstoff enthielt, wurde eine sehr starke Anreicherung von Antimon an einer Karbidgrenzfläche gefunden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Versprödung von Chrom-Nickel-Stählen zumindest teilweise durch Antimonanreicherung an den Karbidgrenzflächen bedingt ist.

Eine Segregationsschicht von Antimon auf Fe-4%Sb-Einkristallen behindert die Oxidation der Oberfläche. Bei geringeren Sauerstoffdrucken unter 10^{-6}mbar wird die Oxidation durch die Sättigung der Oberfläche mit Antimon vollständig verhindert. Bei höheren Sauerstoffdrucken ist die Oxidation im Vergleich zu gesputterten Oberflächen merklich verlangsamt. Antimon besetzt die Plätze an der Oberfläche, die sonst für die Adsorption von Sauerstoff zur Verfügung stehen, und die Oxidschicht wächst wahrscheinlich auf der Segregationsschicht von Antimon.

Literaturverzeichnis

[1] H. J. Grabke, *ISIJ International* 29, 529 (1989).

[2] R. Möller, H. Erhardt und H. J. Grabke, *Arch. Eisenhüttenwesen* 52, 451 (1981).

[3] M. P. Seah, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 295, 265 (1980).

[4] M. P. Seah, *Surf. Sci.* 53, 168 (1975).

[5] H. J. Grabke, R. Mast und H. Viefhaus, *Steel Research* 6/99, 239 (1999).

[6] R. Mast, Dissertation, Universität Dortmund (1997).

[7] H. Viefhaus und M. Rüsenberg, *Surf. Sci.* 172, 615 (1986).

[8] R. A. Mulford et al., *Metal. Trans. A* 7A, 1269 (1976).

[9] H. Ohtani et al., *Met. Trans. A* 7A, 87 (1976).

[10] J. Bernardini, P. Gas und M. Guttmann, *Acta Met.* 30, 1309 (1982).

[11] A. M. Ritter und C. L. Briant, *Acta Met.* 32, 2031 (1984).

[12] H. Viefhaus, H. J. Grabke und V. Leroy, *ISIJ International* 35, 95 (1995).

[13] H. J. Grabke, *Oberflächenanalytik in der Metallkunde.* DGM, Oberursel, 1983.

[14] L. Northcott und D. McLean, *J. Iron Steel Inst.* 158, 169 (1948).

[15] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals.* Oxford, 1956.

[16] E. A. Guggenheim und R. A. Fowler, *Statistical Thermodynamics.* Cambridge University Press, London, 1939.

[17] M. Guttmann, *Mat. Sci. Eng.* 42, 227 (1980).

[18] M. Guttmann et al., *Met. Trans.* 5, 167 (1974).

[19] M. Guttmann, *Surf. Sci.* 53, 213 (1975).

[20] M. Guttmann et al., *Metall. Trans.* 5, 167 (1974).

[21] D. McLean und M. Guttmann, *Interfacial Segregation.* Society for Metals, Ohio, 1977.

[22] H. Viefhaus und C. Uebing, *Surf. Sci.* 236, 29 (1990).

[23] H. Viefhaus und H. de Rugy, *Surf. Sci.* 173, 418 (1986).

[24] M. Guttmann und P. Dumoulin, *Mat. Sci. Eng.* 42, 249 (1980).

[25] C. Uebing, V. Scheuch, M. Kiskinova und H. P. Bonzel, *Surface Reviews and Letters* 3, 1721 (1996).

[26] D. P. Woodruff und G. Rowlands, *Phil. Mag.* A 40, 459 (1997).

[27] W. R. Tyson, *Acta Met.* 26, 1471 (1978).

[28] H. Viefhaus, K. Hennesen und H. Keller, *Scripta Met.* 18, 1319 (1984).

[29] A. Ruck, Dissertation, Universität Dortmund, 1994.

[30] A. Ruck, D. Monceau und H. J. Grabke, *Steel Res.* 67, 240 (1996).

[31] H. J. Grabke und W. Hartweck, *Scripta Met.* 15, 653 (1981).

[32] H. J. Rack, S. M. Myers und D. M. Follstaedt, *Met. Trans.* 11A, 1465 (1980).

[33] H. J. Rack, S. M. Myers und D. M. Follstaedt, *Met. Trans. A* 11A, 1465 (1980).

[34] M. Jenko, F. Vodopivec, B. Bracek, M. Godec und D. Steiner, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* 133, 229 (1994).

[35] G. Lyudkovsky, *IEEE Trans. Mag. Mag.* 22, 508 (1986).

[36] J. M. Shapiro, G. Lyudkovsky und A. G. Preban, *J. Appl. Phys.* 53, 2419 (1982).

[37] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams.* ASM International, Ohio, 1990.

[38] Jr. H. Herman, N. Nageswararao und J. C. McMahon, *Met. Trans.* 5, 1061 (1974).

[39] M. Frebel und B. Predel, *Arch. Eisenhüttenwesen* 42, 42 (1971).

[40] T.Nishizawa, T. Takayama und M. Y. Wey, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 22, 315 (1981).

[41] H. Wada, M. Hillert und T. Wada, *J. Iron Steel Inst.* 205, 539 (1967).

[42] J. Friedt, M. C. Cadeville und M. Maurer, *Mat. Sci. Eng.* 51, 147 (1981).

[43] G. T. Burstein und J. Q. Clayton, *Met. Sci.* 172, 530 (1979).

[44] R. H. Jones et al., *Met. Trans. A* 19A, 2005 (1988).

[45] J. Wieting, A. V. Krajnikov und M. Militzer, *Mat. Sci. Tech.* 13, 877 (1987).

[46] C. L. Briant, *Met. Trans.* 20A, 2170 (1989).

[47] J. R. Rellick und J. C. McMahon, *Met. Trans.* 5, 2439 (1974).

[48] L. A. Harris, *J. Appl. Phys.* 39, 1419 (1968).

[49] L. A. Harris, *Surf. Sci.* 15, 77 (1969).

[50] R. E. Weber, *J. Appl. Phys.* 38, 4355 (1968).

[51] T. N. Rodin und P. W. Palmberg, *J. Appl. Phys.* 39, 2425 (1968).

[52] K. D. Kenton et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy.* Physical Electronics, Minnesota, 1995.

[53] J. Küppers und G. Ertl, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry.* VCH, Weinheim, 1985.

[54] W. A. Dench und M. P. Seah, *Surf. and Interface Anal.* 1, 2 (1979).

[55] H. Viefhaus, *Oberflächenanalytik in der Metallkunde.* DGM, Oberursel, 1983.

[56] S. Hofmann, *Appl. Surf. Sci.* 70/71, 9 (1993).

[57] H. J. Grabke, K. Hoffmann und K.-H. Sauer, *Steel Research* 59, 139 (1988).

[58] H. L. Marcus, P. W. Palmberg, J. R. Rellick und C. J. McMahon, *Met. Trans.* 2, 1492 (1971).

[59] C. J. McMahon, M. Menyhard und B. Rothmann, *Scripta Met.* 29, 1005 (1993).

[60] L. M. Brown und A. M. Donald, *Acta Met.* 27, 59 (1979).

[61] K. Siegbahn et al., *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy.* Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967.

[62] G. Panzner und B. Egert, *Oberflächenanalytik in der Metallkunde.* DGM, Oberursel, 1983.

[63] A. Zangwill, *Physics at Surfaces.* Cambridge University Press, Cambridge, 1983.

[64] A. B. Christie, *Methods of Surface Analysis.* Cambridge University Press, Cambridge, 1990.

[65] C. Uebing, *Surf. Sci.* 22, 97 (1990).

[66] H. J. Grabke, C. Uebing und H. Viefhaus, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93, 1363 (1990).

[67] K. Maeda, Y. Imai und T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A* 19A, 21 (1967).

[68] K. Maeda, Y. Imai und T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A* 19A, 35 (1967).

[69] S. Ignatiowitz und E. T. Turkdogan, *JISI* 188, 242 (1958).

[70] E. T. Turkdogan und S. Ignatiowicz, in *Physical chemistry of process metallurgy.* Edited by G. R. St. Pierre, Interscience Publishers, New York, 1961.

[71] J. Agren, *Met. Trans. A* 10A, 1847 (1979).

[72] B. Sundmann und S. Hertzmann, *CALPHAD* 6, 67 (1982).

[73] M. Jarl und S. Herzmann, *A thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-N-System.* TRIT-AMAC, Stockholm.

[74] C. Uebing, *Progr. in Solid State Chemistry* 16, 157 (1999).

[75] V. Scheuch et al., *Phys. Rev. B* 51, 1973 (1995).

[76] C. Uebing et al., *Surface Review and Letters* 3, 1721 (1996).

[77] Ch. Müller et al., *Surf. Sci.* 400, 87 (1998).

[78] H. J. Grabke, C. Uebing und H. Viefhaus, *Appl. Surf. Sci.* 32, 363 (1988).

[79] G. Tauber, H. Viefhaus, H. J. Grabke und W. Paulitschke, *Surf. Sci.* 63, 377 (1977).

[80] B. Egert und G. Panzner, *Surf. Sci.* 144, 651 (1984).

[81] H. Viefhaus und R. Feder, *J. Iron Steel Inst.* 200, 922 (1962).

[82] G. Panzner und B. Egert, *Surf. Sci.* 118, 345 (1982).

[83] C. Uebing, Dissertation, Universität Dortmund, 1989.

[84] O. Kubaschewski, W. Slough und P. J. Spencer, *J. Chem. Thermodynamics* 2, 117 (1970).

[85] R. P. Messmer und C. L. Briant, *Acta Met.* 32, 2043 (1984).

[86] R. C. Pond und D. J. Dingley, *Acta Metall.* 27, 667 (1979).

[87] J. M. Capus, *J. Iron Steel Inst.* 200, 922 (1962).

[88] B. Richarz, Dissertation, Universität Dortmund, 1995.

[89] G. M. Michal, W. D. Jennings und G. S. Chottiner, *Surf. Interface Anal.* 11, 377 (1988).

[90] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, K. Kalucki und E. Freidenberg, *Appl. Surf. Sci.* 72, 45 (1993).

[91] A. Mosser und M. Es-Souni, *Appl. Surf. Sci* 35, 219 (1988).