

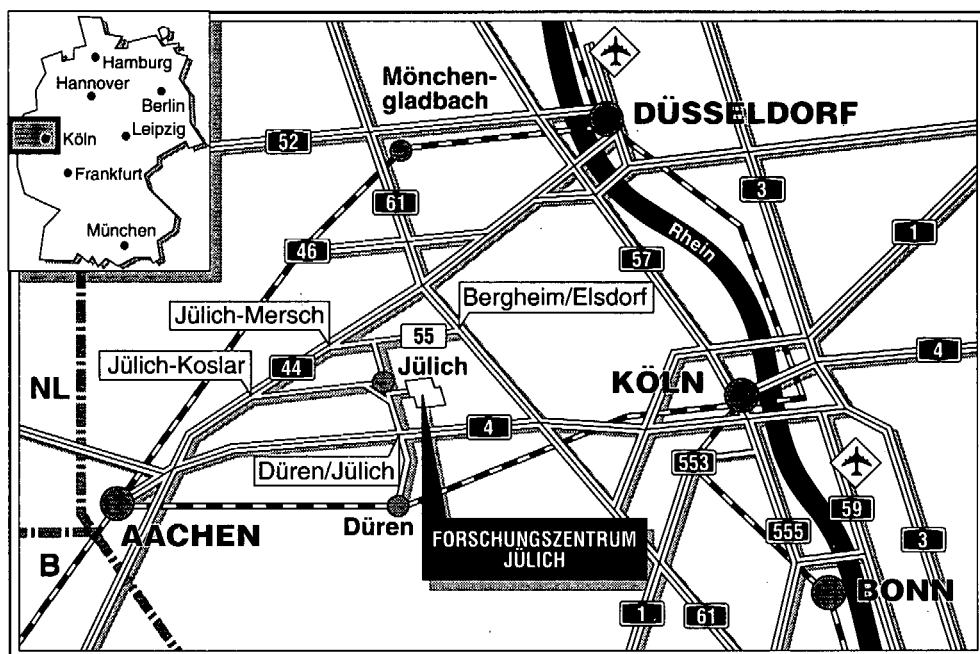
Institut für Reaktorwerkstoffe

2592

**Untersuchung des Aufbaus
von Oxidschichten auf
Hochtemperaturlegierungen
mit Hilfe der optischen
Glimmentladungsspektrometrie**

D.S. Guntur

W. Fischer M. Mazurkiewicz A.Naoumidis H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2592

ISSN 0366-0885

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül-2592

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Jül-2592
März 1992

ISSN 0366-0885

Untersuchung des Aufbaus von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen mit Hilfe der optischen Glimmentladungsspektrometrie

D.S. Guntur*

W. Fischer M. Mazurkiewicz A.Naoumidis H. Nickel

Investigation of the structure of oxide scales on high temperature alloys using the glow discharge optical spectrometry

by

D.S. Guntur
W. Fischer
M. Mazurkiewicz
A. Naoumidis
H. Nickel

Abstract

The depth profiles of the chemical composition of the oxide scales on the high temperature alloys INCONEL alloy 617, HASTELLOY alloy X and INCOLOY alloy 800H were investigated by means of glow discharge optical spectrometry (GDOS). Due to the bombardment of the sample surface with energetic Ar ions, the scale was removed layer by layer. The sputtered species were excited to optical emission in the discharge plasma. Qualitative intensity-time curves were measured by time resolved registration of the intensity of characteristic emission lines for all elements of interest. The quantification of these curves, i.e. the conversion of the intensity into the elemental concentration and of the time into the depth, was the focus of this work. Mathematical correlations between the intensity of an emission line and the corresponding number of atoms in the plasma and the electrical discharge parameters are discussed in detail. An equation for the conversion of the emission line intensity into the elemental concentration was derived on the base of a reference material of known composition. The calibration of the depth axis was provided by direct measurement of the crater geometry as well as by the determination of the sputtering rate.

It is shown that under identical discharge voltage and current the emission yield per atom does not depend on either the matrix from which it is sputtered or the bonding state of the atom.

The results of the quantitative GDOS depth analyses were compared with those obtained by means of SIMS, SNMS, EPMA, metallography and x-ray phase analyses. Differences were discussed.

Untersuchung des Aufbaus von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen mit Hilfe der optischen Glimmentladungsspektrometrie

von

D.S. Guntur *
W.Fischer
M. Mazurkiewicz
A. Naoumidis
H. Nickel

Kurzfassung

Mit der Methode der optischen Glimmentladungsspektrometrie (GDOS) wurden Oxidschichten auf den Hochtemperaturlegierungen INCONEL 617, HASTELLOY X und INCOLOY 800H bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung als Funktion der Schichttiefe untersucht. Bei der GDOS Schichtanalyse wird das Material durch Ar-Ionenbeschuß schichtweise eben abgetragen. Im Plasma der Glimmentladung werden die abgetragenen Atome zur optischen Emission angeregt. Durch zeitaufgelöste Registrierung der Intensität elementspezifischer Spektrallinien erhält man qualitative Intensitäts-Zeit-Verläufe, die durch Kalibrierung der Intensität in die Elementkonzentration und der Zeit in die Tiefe zu quantifizieren sind. Im Mittelpunkt der Arbeit steht diese Quantifizierung. Es werden mathematische Zusammenhänge zwischen der Intensität einer Emissionslinie einer Atomsorte, der Anzahl der Atome im Plasma und der elektrischen Entladungsbedingungen diskutiert. Es wird eine Beziehung zur Umrechnung der Intensität in eine Konzentration unter Benutzung einer Referenzprobe bekannter Zusammensetzung angegeben. Die Tiefenkalibrierung erfolgt durch direkte Vermessung der Sputterkratergeometrie sowie durch Bestimmung des Massenverlustes.

In der Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei identischen elektrischen Entladungsbedingungen die Lichtausbeute/Atom unabhängig davon ist, aus welcher Matrix und welchem Bindungszustand das Atom herausgelöst wurde.

Die Ergebnisse der quantitativen GDOS Schichtanalyse wurden mit Resultaten der SIMS, SNMS, ESMA, Metallographie und der Röntgenphasenanalyse verglichen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1.	1
1.1	3
2.	5
2.1	5
2.2	7
2.2.1	7
2.2.1.1	8
2.2.1.2	9
2.2.1.3	10
2.2.2	12
2.2.3	13
2.3	16
2.3.1	16
2.3.2	18
2.3.3	20
2.3.4	20
3.	22
3.1	22
3.1.1	22
3.1.2	23
3.2	26
3.3	28
4.	37
4.1	37
4.1.1	37
4.1.2	37
4.1.3	38
4.2	40
4.3	41
4.4	41

5.	Ergebnisse	42
5.1	Optimierung der Entladungsbedingungen	42
5.1.1	Einfluß der elektrischen Entladungsbedingungen auf die Sputterrate und die Intensität	42
5.1.1.1	Einfluß der Spannung ($i = \text{konstant}$)	43
5.1.1.2	Einfluß der Stromstärke ($U = \text{konstant}$)	45
5.1.1.3	Kratertopographie	48
5.1.2	Betriebsweise der Entladung	56
5.1.2.1	U-i Kennlinie	56
5.1.2.2	Tiefenprofile für verschiedene Betriebs- weisen der Entladung	57
5.1.3	Optimierte Untersuchungsbedingungen	61
5.2	Linienintensität, Konzentration und Entla- dungsbedingungen	61
5.2.1	Zusammenhang von Linienintensität und Analytkonzentration	61
5.2.2	Mathematischer Ansatz	63
5.3	Untersuchung des Matrixeinflusses	64
5.3.1	Ergebnisse für spannungskonstante Betriebsweise der Entladung	65
5.3.2	Ergebnisse für leistungskonstante Betriebsweise der Entladung	66
5.3.3	Bewertung des Matrixeinflusses	72
5.3.3.1	Sputterraten	72
5.3.3.2	Emissionsfaktoren	73
5.3.3.3	Spezifischer Emissionsfaktor im Falle leistungskonstanter Entladung	74
5.3.3.4	Spektrallinieüberlagerung	74
5.4	Intensitätskalibrierung im Falle der Durchschnittsanalyse	75
5.4.1	Legierungen als Probe und Referenz	76
5.4.2	Vergleichspreßlinge als Probe und Legierungen als Referenz	77
5.4.3	Zusammenhang von berechneter und tatsächlicher Konzentration	78
5.4.4	Bewertung der Ergebnisse der Intensitätskalibrierung	79
5.5	Umrechnung der Sputterzeit in Kratertiefe	80
5.6	Intensitätskalibrierung im Falle der Tiefenprofilanalyse	84

5.6.1	INCONEL 617	86
5.6.2	HASTELLOY X	89
5.6.3	INCOLOY 800 H	91
5.7	Schicht und Krateruntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop	94
5.7.1	Schichtuntersuchungen	94
5.7.2	Untersuchungen am Kraterboden	98
5.8	Vergleich von Tiefenprofilen verschiedener Analyseverfahren	103
5.9	Röntgenbeugungsuntersuchung an Oxidschichten	107
5.9.1	INCONEL 617	107
5.9.2	HASTELLOY X	109
5.9.3	INCOLOY 800 H	111
6.	Diskussion	113
7.	Zusammenfassung	125

Literaturverzeichnis	128
-----------------------------	------------

1. Einleitung und Problemstellung

Aufgrund der steigenden Anforderungen an Hochtemperaturlegierungen (HT-Legierungen) ist neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Ermüdung, Kriech- und Zugfestigkeit sowie Zähigkeit auch die Frage der Korrosionsstabilität von besonderer Bedeutung.

Hochtemperaturlegierungen auf Fe- und Ni-Basis werden für wärmeauskoppelnde Systeme und für die Nutzung der chemischen Prozeßwärme bei Temperaturen oberhalb 800 °C eingesetzt /1, 2/. Diese Legierungen enthalten über 13 Ma. % Cr. Dieser Cr-Gehalt ist mindestens erforderlich, damit sich auf der Bauteiloberfläche eine dichte, passivierende Chromoxidschicht ausbilden kann. Derartige Chromoxidschichten sollen als Diffusionsbarriere für Sauerstoff und Prozeßgase wirken, so daß der Grundwerkstoff gegen weitere Oxidation und eventuelle Aufkohlung geschützt wird.

Weitere Legierungsbestandteile wie Ti-, Mn- und geringe Al-Gehalte können die Korrosionsstabilität dieser Legierungen beeinflussen. So bewirkt z. B. Ti eine Erhöhung der Porosität der Cr-Oxidschicht /3/, so daß der Sauerstoffdurchtritt durch die Oxidschicht eine weitere Oxidation des Grundwerkstoffes zuläßt. Mn hat in dieser Hinsicht ebenfalls einen negativen Einfluß, weil bei der Oxidation ein kompliziertes Cr-Mn-Oxid mit Spinellstruktur gebildet wird. Dieser Spinell haftet oftmals schlecht auf dem Grundwerkstoff /4/. Bei geringen Al-Gehalten bilden sich Al_2O_3 -Ausscheidungen im Übergangsgebiet zwischen Oxidschicht und Grundwerkstoff (innere Oxidation) /5, 6, 7/. Diese Ausscheidungen bilden jedoch keine geschlossene Schicht und somit keine Diffusionsbarriere für den Sauerstoff.

Chemische Zusammensetzung, Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften dieser Korrosionsschichten bestimmen entscheidend ihre Schutzfunktion und die möglichen Betriebsstandzeiten. Ziel der Werkstoffentwicklung ist die Erhöhung der Einsatztemperatur und der Standzeiten der

Bauteile in einer korrosiven Umgebung. Daraus ergibt sich u. a. die Forderung nach der umfassenden Charakterisierung solcher Oxidschichten, wie der Ermittlung ihrer Dicke, der Elementverteilung, des Phasenbestandes und der Mikrostruktur.

Für die Ermittlung der Elementverteilung in Oxidschichten werden häufig folgende bekannte Analysenverfahren eingesetzt:

1. Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) am Querschliff der oxidierten Proben
2. Tiefenprofilanalyse mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)
3. Tiefenprofilanalyse mit Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)
4. Tiefenprofilanalyse mit Auger-Elektronenspektrometrie (AES)
5. Tiefenprofilanalyse mit Glimmentladungsspektrometrie (GDOS)

GDOS ist, aufgrund der geringen Anforderungen an die Probenvorbereitung (keine metallographische Präparation im Gegensatz zur ESMA erforderlich), der Schnelligkeit des Meßverfahrens (die Sputterrate in GDOS ist über zehnmal größer als bei SIMS und SNMS) und der Quantifizierbarkeit, ein günstigeres Verfahren im Vergleich zu den ersten drei o.g. Verfahren für Routineanalysen wie z. B. in der Industrie. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens (Nachweisgrenzen ca. 10 ppm, Erosionsrate einige 10 nm/s) ist mit der AES etwa vergleichbar.

Die Gleichstrom-Glimmentladung wurde als Anregungsquelle in der Spektralanalytik erstmalig durch GRIMM /8/ angewendet. Die Probe (z. B. Legierung mit Oxidschicht) wird hierbei als Kathode eingesetzt. Durch Kathodenzerstäubung wird die Probenoberfläche kontinuierlich abgebaut. Das abgestäubte Probenmaterial wird auf dem Weg in das Plasma der Glimmentladung atomisiert, teilweise auch ionisiert.

Im Plasma werden diese Atome und Ionen durch Stoßprozesse zur Lichtemission angeregt. Anhand der charakteristischen Atom- und Ionenspektren lassen sich die chemischen Elemente identifizieren und aufgrund der Spektrallinienintensität ihre Gehalte quantitativ bestimmen.

Eine prinzipielle Voraussetzung für die Anwendung der Gleichstrom-Glimmentladung besteht darin, daß die Probe einschließlich der Oberfläche elektrisch leitend sein muß, da sie als Kathode dient. Pulverförmige, nicht leitende Materialien können nicht direkt mit GDOS-Verfahren analysiert werden. Für die Analyse solcher Proben muß man sie mit leitendem, spektralreinem Metall-Pulver, wie z. B. Kupferpulver, mischen. Aus solchen Mischungen werden Preßlinge hergestellt, die dann wie eine kompakte Metallprobe analysiert werden können /9 - 11/. Die häufigsten Anwendungsgebiete der Glimmentladungsspektrometrie sind die Durchschnittsanalyse metallischer Werkstoffe /12 - 28/ und die Tiefenprofilanalyse von Oberflächen und Schichten /29 - 47/.

Neben den Arbeiten zur quantitativen GDOS-Durchschnittsanalyse /12, 14, 21, 22/ ist die quantitative Tiefenprofilanalyse nur vereinzelt Gegenstand systematischer Untersuchungen gewesen /42 - 48, 64 - 71, 74/. Für komplizierte Schichtsysteme ist die quantitative GDOS-Tiefenprofilanalyse noch nicht gelöst. Das Problem liegt in der gegenseitigen Verkopplung der Ionisierung des Entladungsgases, der Probenzerstäubung und der optischen Anregung.

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Im Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA Jülich werden umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der Korrosion von HT-Legierungen durchgeführt. Auf dem Weg zur Charakterisierung der bei der Oxidation gebildeten Oberflächenschichten sind verschiedene zerstörende und zerstörungsfreie Methoden eingesetzt worden /41, 56/. Zu diesem Zweck sollte die GDOS einen Betrag leisten.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, den chemischen Aufbau von Oxidschichten auf den HT-Legierungen INCONEL 617, HASTELLOY X und INCOLOY 800 H nach Hochtemperaturauslagerung an Luft mit Hilfe der Glimmentladungsspektrometrie zu bestimmen. Dabei ist ein Verfahren zur Quantifizierung der Tiefenprofile zu entwickeln und auf diese Realschichten anzuwenden. Es ist zu prüfen, in welchem Maße der Grundwerkstoff und/oder Vergleichspreßlinge als Referenzproben zur Intensitätskalibrierung verwendet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit werden insbesondere folgende Themen behandelt:

- 1) Untersuchung des Einflusses der elektrischen Entladungssparameter auf die Kraterform, die Sputterraten und die Linienintensität (Optimierung der Analysenbedingungen)
- 2) Untersuchung des Matrixeinflusses auf die Linienintensität der Analyten
- 3) Durchführung der quantitativen Tiefenprofilanalyse an Hochtemperaturoxidschichten auf den genannten Legierungen.

Interpretation, Bewertung und Absicherung der Ergebnisse der Glimmentladungsuntersuchungen erfordern den Einsatz weiterer Charakterisierungsverfahren für Schichten und oberflächennahe Gebiete. Zu diesem Zweck werden die Befunde der zerstörungsfreien Röntgenphasenanalyse, der metallographischen Untersuchungen, der Elektronenstrahlmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop und mit der Mikrosonde und der Tiefenprofilanalyse mit der Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie herangezogen.

2. Methodische Grundlagen der optischen Glimmentladungsspektrometrie (GDOS)

2.1 Prinzip der Gleichstrom-Glimmentladung

Das Prinzip der optischen Emissionsspektralanalyse beruht auf der Messung von Wellenlänge und Intensität der elektromagnetischen Strahlung, die von einem Analytatom bei der Rückkehr vom angeregten Zustand in den Grundzustand emittiert wird. Die Anregung eines Analytatoms kann man auf verschiedenste Weise erreichen, wie z. B. durch Einstrahlung von Lichtquanten geeigneter Energie (optischer Energie), durch Erhitzung (thermische Energie) oder durch ein elektrisches Feld (elektrische Energie). Demzufolge werden als Anregungsquellen intensive Lichtquellen (Laser), Flammen und Entladungsplasmen im elektrischen oder elektromagnetischen Feld, Funken,- Bogen- und auch Glimmentladungen angewendet.

In der vorliegenden Arbeit interessiert ausschließlich die Gleichstrom-Glimmentladung. Diese Glimmentladung als Anregungsquelle für die Emissionsspektralanalyse stellt eine Kondensatorentladung bei vermindertem Druck, z.B. einer Edelgasatmosphäre, dar. Der Ladungstransport im Gas erfolgt durch positive und negative Ionen sowie auch Elektronen. Abb. 1a zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik eines Entladungsrohres. Der interessierende Arbeitsbereich liegt zwischen 10^{-3} - 10^{-1} A. Wenn man dieses Entladungsrohr mit Stromstärken von wenigen Milliampere betreibt, wird nur ein Teil der Kathode von der Glimmhaut bedeckt; der restliche Teil leistet keinen Beitrag zur Entladung. Bei zunehmender Stromstärke vergrößert sich der von der Glimmhaut bedeckte Teil der Kathodenoberfläche. Die Spannung und die Stromdichte bleiben aber konstant. Diese Entladung bezeichnet man als normale Entladung. Wenn die gesamte Kathodenoberfläche von der Lichthaut bedeckt ist,

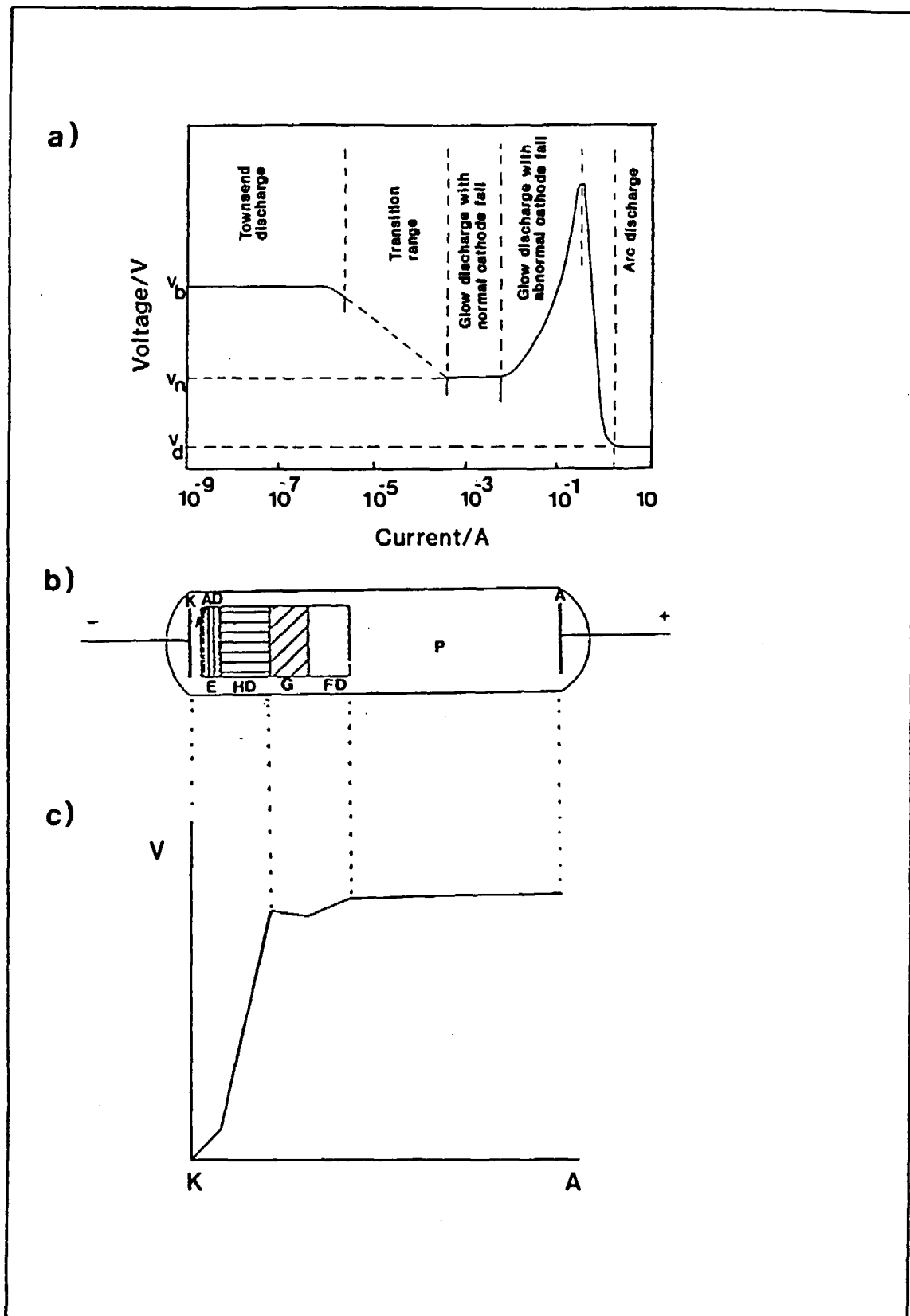


Abb. 1: a) Strom-Spannungs-Charakteristik einer Gleichstrom-Glimmentladung /77/
 b) Zonen in einer anormalen Gleichstromglimmentladung /49/
 c) Potentialverlauf in der Glimmentladung /49/

kann der Strom nur noch durch die Erhöhung der Entladungsspannung weiter gesteigert werden. Diese Betriebsweise wird als anormal bezeichnet. Sie wird wegen der hohen Intensität des Glimmlichtes in der Emissionsspektralanalyse verwendet.

In einer anormalen Glimmentladung können phänomenologisch verschiedene Zonen (Abb. 1b) unterschieden werden /49/: der schmale Dunkelraum an der Kathode (K), der Astonische Dunkelraum (AD), die Glimmhaut (E), der Kathoden- oder Hit-torfsche Dunkelraum (HD), das negative Glimmlicht (G), der Faradaysche Dunkelraum (FD), die leuchtende positive Säule (P) und der Anodendunkelraum (A).

Für die Aufrechterhaltung der Entladung sind die kathodennahen Teile der Entladung bis zum anodischen Ende des negativen Glimmlichts von besonderer Bedeutung. Auf den Kathodenfall (E + AD + HD) entfällt der Hauptteil des Abfalls der Entladungsspannung (Abb. 1c).

2.2 Physikalische Prozesse im Entladungsraum

2.2.1 Ionisation des Entladungsgases

Unter der Ionisation eines Atoms versteht man die völlige Ablösung des äußersten Elektrons aus dem Wirkungsbereich des Atomkernes, d. h. die Heraustrennung eines Elektrons aus der Elektronenhülle des Atomes.

In der Glimmentladung ist eine Vielzahl verschiedener Wechselwirkungen zwischen Photonen, Elektronen, Ionen mit dem Entladungsgas, z.B. Ar-Atome und -Ionen, möglich.

Tabelle 1 enthält in zusammengefaßter Form mögliche Ionisationsprozesse am Beispiel von Argon.

$h\nu + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e + \Delta E$	Photoionisation
$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e + \Delta E$	Elektronenstoß- ionisation
$e + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e + \Delta E$	Elektronenstoß- ionisation
$\text{Ar}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+$	Resonanzladungs- austausch
$\text{Ar}^+ + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + e + \Delta E$	Ionenstoß
$B + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + B' + e + \Delta E$	Penningionisation
$\text{Ar}^* + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e + \Delta E$	Stoß metastabiler Atome

Tab. 1: Wechselwirkungsprozesse zur Ionisation von Ar-Gas

(*): metastabiler Zustand

(B): Atom eines anderen Elementes

2.1.1 Photoionisation

Die Ionisation von Atomen in der Gasphase ist durch Absorption von Strahlungsquanten möglich. Dieser Effekt wird als Photoionisation oder Volumen-Photoeffekt in Gasen bezeichnet.

Der Volumen-Photoeffekt findet nicht nur unter Wirkung von kurzwelliger Strahlung statt, die von außen das Gas durchdringt, sondern gilt auch für die Strahlung, die im Inneren eines Gases erzeugt wird, in dem z.B. eine Entladung vor sich geht.

Für die Photoionisation muß folgende Beziehung erfüllt sein:

$$\frac{hc}{\lambda_0} \geq e U_i \quad (1)$$

mit:

h = Plancksches Wirkungsquantum ($6,623 \cdot 10^{-34}$ Js)

c = Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$)

λ_0 = Max. Wellenlänge der Primärstrahlung für einfache Ionisation

e = die Elementarladung des Elektrons ($1,6 \cdot 10^{-19}$ As)

U_i = Ionisationspotential des Atoms für einfache Ionisation

Aus Gleichung 1 wird deutlich, daß eine Photoionisation erst unterhalb eines Grenzwertes der Wellenlänge möglich ist. Für die einfache Ionisation eines Ar-Atoms beträgt diese 78,5 nm /48/.

2.2.1.2 Elektronenstoßionisation

Wird ein Atom durch Elektronenstoß ionisiert, so geschieht dies auf Kosten der kinetischen Energie des primären Elektrons. Daher kann die Ionisation eines Atoms beim Stoß mit einem Elektron nur dann eintreten, wenn seine kinetische Energie dafür genügend groß ist. Diese Energie erhält das Elektron beim Durchlaufen eines elektrischen Feldes, im vorliegenden Fall des Kathodenfalls. Für die Stoßionisation muß die folgende Beziehung erfüllt sein:

$$\frac{m v_e^2}{2} \geq eU_i \quad (2)$$

mit:

v_e = minimale Geschwindigkeit des primären Elektrons für die Auslösung der Ionisation,

m = Ruhemasse des Elektrons ($9 \cdot 10^{-31}$ kg),

Für Ionisation eines Ar-Atoms aus dem Grundzustand beträgt die minimale kinetische Energie des stoßenden Elektrons 15,76 eV /75/. Die Ionisation eines Atom aus dem metastabilen Zustand ist einfacher; dafür wird nur eine Energie von 4,21 eV benötigt /75/.

2.2.1.3 Ionen- und Atomstoß

Die Theorie der Gasentladung zieht auch die Ionisationsmöglichkeit von Atomen durch Atom- und, Ionenstoß in Betracht. Diesen Stoßprozeß kann man vereinfacht mit den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Mechanik beschreiben. Die Bewegung von zwei zusammenstoßenden Partikeln ist eine Bewegung von zwei Punktmassen in einem isolierten System. Die Bewegung dieses Systems besteht aus der Bewegung seines Schwerpunktes und der Bewegung jeder einzelnen Punktmasse in bezug auf das System. Die Ionisation eines Atoms durch den Stoß stellt eine Umwandlung von kinetischer in potentielle Energie innerhalb des Systems dar. Eine maximale Energieübertragung findet bei einem vollständig unelastischen Stoß statt. Für diesen Stoßprozeß gelten der Impuls- Gl.(3) und der Energieerhaltungssatz Gl.(4).

Man erhält:

$$m_1 v_1 = (m_1 + m_2) v' \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (v')^2 + E_{\text{pot.}} \quad (4)$$

mit:

- m_1 = stoßende Masse
- m_2 = gestoßene Masse
- v_1 = Geschwindigkeit der stoßenden Masse
- v' = Geschwindigkeit des Schwerpunktes
- $E_{\text{pot.}}$ = potentielle Energie nach dem Stoß

Führt man mit $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$ die kinetische Energie der stoßenden Masse ein, so ergibt sich aus Gl.(3) und Gl.(4):

$$E_{\text{pot.}} = \frac{1}{1 + m_1/m_2} E_{\text{kin}} \quad (5)$$

Ausschlaggebend für die Energieübertragung auf die gestos-
sene Masse m_2 ist also das Massenverhältnis der
Stoßpartner.

Bei einem Stoß eines Elektrons ($m_1 = m_e$) mit einem Atom
($m_2 = m_a$) ist das Verhältnis $1/(1 + m_e/m_a) \approx 1$, weil $m_e \ll m_a$
ist. Die kinetische Energie des Elektrons kann beim un-
elastischen Stoß also fast vollständig in potentielle En-
ergie des Systems übergehen. Beim Stoß zwischen einem Ion
($m_1 = m_i$) und einem Atom des gleichen Gases ($m_2 = m_a$) ist
dieses Verhältnis nur etwa $1/2$, so daß nur ein geringerer
Teil der kinetischen Energie des stoßenden Ions als poten-
tielle Energie übertragen werden kann.

Der unelastische Stoßprozeß eines Ions unterscheidet sich
von unelastischen Stoß eines Elektrons dadurch, daß bei
gleicher kinetischer Energie der Energieübertrag an das ge-
stoßene Atom beim Ionenstoß halb so groß wie beim Elektro-
nenstoß sein kann.

Beim Stoß eines Ions mit einem Atom wird der Hauptteil der
kinetischen Energie des stoßenden Ions in kinetische Ener-
gie des gestoßenen Atoms übergehen.

Mit dieser Erläuterung wird es deutlich, daß die Ionisation
eines Atoms durch Ionenstoß schwieriger als durch
Elektronenstoß ist. Am einfachsten ist die Ionisation, wenn
sich das gestoßene Atom in einem metastabilen Zustand be-
findet. Die Wahrscheinlichkeit dieser Art von Stoßprozessen
hängt von der Lebensdauer und der Dichte von metastabilen
Atomen im Plasma ab. Die meisten Atome haben mindestens
einen metastabilen Zustand; für Ar ist die Energie des
Atoms im metastabilen Zustand 11,5 eV höher als im
Grundzustand.

Da für die Ionisation eines Atoms im Grundzustand eine Energie von 15,76 eV gebraucht wird, wird also für die Ionisation eines Atoms im metastabilen Zustand nur eine Energie von 4,21 eV benötigt. Diese Energiedifferenz kann beim Stoß mit einem Atom der gleichen Art (Stoß metastabiler Atome) oder einer anderen Art (Penningionisation) /75/ geliefert werden.

2.2.2 Kathodenzerstäubung und Stoßprozesse im Entladungsraum

Im vorherigen Abschnitt wurde deutlich, daß in einer anormalen Gleichstrom-Glimmentladung durch Stoßprozesse Ionen (meist positiv geladen) und folglich auch Elektronen in Form eines lawinenartigen Vorganges erzeugt werden. Unter der Einwirkung des elektrischen Feldes werden die Ionen in Richtung der Kathode beschleunigt. Zwar ist ihre mittlere freie Weglänge bei den herrschenden Druckverhältnissen (ca. 1-10 hPa) nicht sehr groß (ca. 0,1 mm), aber dennoch erreicht ihre mittlere kinetische Energie Werte von einigen 100 eV. Infolge zahlreicher Stoßprozesse auf dem Weg zur Kathode weisen diese Ionen eine breite Energie- und Richtungsverteilung auf. Beim Auftreffen auf die Kathode wird diese Energie größtenteils auf die Atome im Kristallgitter des Kathodenmaterials übertragen. Die Gitteratome werden zu heftigen Schwingungen angeregt (Erwärmung der Kathode), insbesondere in den obersten Schichten aus ihren Gitterpositionen herausgeschlagen (Leerstellenbildung, Entstehung von Zwischengitteratomen, Stoßkaskaden, Implantation) oder nehmen sogar soviel Energie auf, daß ihre Bindungsenergie im Kristallverband (größenordnungsmäßig 1-10 eV) überschritten wird und sie die Kathode verlassen. Der letzte Prozeß - die Kathodenzerstäubung oder das Sputtern - wird in der Glimmentladungsspektrometrie für die Atomisierung des Probenmaterials ausgenutzt. Dafür wird

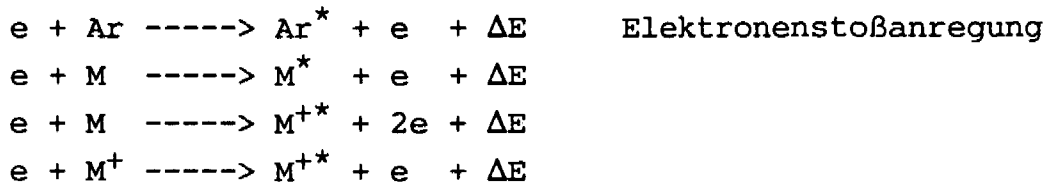
die Probe als Kathode der "Kondensatorentladung" eingesetzt. Um chemische Reaktionen des Probenmaterials mit den Beschüßionen auszuschließen, betreibt man die Entladung in Edelgasatmosphären. Um einen möglichst großen Energieübertrag zu erzielen, werden bevorzugt schwere Edelgasatome (meist Ar, selten Kr und Xe) verwendet.

Ein hoher Anteil (> 50 %) der abgestäubten Probenatome wird bei Zusammenstößen mit Beschüßionen auf die Kathode zurückgeschleudert (Redeposition). Die übrigen Probenatome gelangen nach zahlreichen Stoßprozessen mit Beschüßionen, Atomen des Entladungsgases, anderen Probenatomen und Elektronen auf diffusionsartigen Wegen in das negative Glimmlicht. Das negative Glimmlicht hat den Aggregatzustand eines Plasmas, d.h. es ist eine Gaswolke von Atomen, Ionen und Elektronen hoher Dichte, die nach außen elektrisch neutral ist. In diesem Plasma werden durch unterschiedlichste Prozesse die Probenatome zur optischen Emission angeregt (Atomspektren) oder auch ionisiert und danach angeregt (Ionenspektren). Dieses negative Glimmlicht, das hauptsächlich von Atomen und Ionen des Entladungsgases emittiert wird und je nach der Effektivität der Anregung der Probenatomen/-ionen nur einen geringe Lichtanteil von Probenatomen/-ionen enthält, ist die Informationsquelle für die Analyse. Dieses Licht wird für die Analyse spektral zerlegt. Die Intensität der elementtypischen Spektrallinien ist ein Maß für die Konzentration des jeweiligen Elementes in der Probe.

2.2.3 Optische Anregung und Emission

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik können die Hüllenelektronen eines Atoms oder eines Ions durch Aufnahme von Energie, z.B. durch Impulsübertragung beim Elektronenstoß

in einer Glimmentladung, auf höhere Energieniveaus "gehoben" werden. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung möglicher optischer Anregungsprozesse. Diese angeregten Zustände sind jedoch nicht stabil. Nach einer Verweilzeit von etwa 10^{-8} s, kehrt das Elektron auf das Ausgangsniveau (das Atom in den Grundzustand) zurück. Die dabei freiwerdende Energie, d.h. die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand wird in Form eines Photons der Energie ΔE (Gl. 6) abgestrahlt /50/.



Tab. 2: Elektronstoßprozesse mit optischer Anregung

$$\Delta E = E_a - E_e = h \nu \quad (6)$$

E_a = Elektronenenergie im angeregten Zustand

E_e = Elektronenenergie im Grundzustand

h = Plancksches Wirkungsquantum ($6,623 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν = Frequenz des emittierten Lichtquants

Mit Hilfe der bekannten Beziehung (Gl.7)

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (7)$$

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($3 \cdot 10^8$ m s $^{-1}$)

λ = Wellenlänge

erhält man den Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie des Atoms und der Wellenlänge der emittierten Strahlung:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (8)$$

Aufgrund des Vorliegens diskreter, elementspezifischer Energiezustände ist die emittierte Strahlung charakteristisch für das jeweilige Element im neutralen oder ionisierten Zustand. Eine weitere wichtige Information ist die Intensität einer Spektrallinie, die ein Maß für die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Energiezuständen ist. Diese Linienintensität ist proportional zum Emissionskoeffizienten k_i .

Der Emissionskoeffizient k_i einer Linie ist gegeben durch diejenige Energie, die infolge eines bestimmten Elektronenübergangs von der Volumeneinheit der Strahlungsquelle in die Raumwinkeleinheit je Zeiteinheit emittiert wird.

Unter der Voraussetzung, daß die Selbstabsorption vernachlässigt werden kann, gilt für den Emissionskoeffizienten k_i einer Spektrallinie /50/:

$$k_i = \frac{1}{4\pi} \cdot A_{lm} \cdot n_m \cdot h \cdot \nu \quad (9)$$

A_{lm} = Wahrscheinlichkeit des spontanen Elektronenübergangs vom Zustand m nach l (s^{-1})

n_m = Zahl der Atome oder Ionen im angeregten Zustand m pro Volumeneinheit (cm^{-3})

$h \cdot \nu$ = Energie des emittierten Lichtquants (J)

In der optischen Spektralanalyse wird die Intensität einer Spektrallinie für die quantitative Analyse benutzt.

2.3 Das Gleichstrom-Glimmentladungsspektrometer SPECTRUMAT-S1000

Das Gerät SPECTRUMAT-S1000 (Fa.LECO-Instrumente GmbH/Kirchheim) ist ein rechnergesteuertes Simultan-Emissions-spektrometer mit einem Gleichstrom-Glimmentladungsrohr nach GRIMM als Zerstäubungs- und Anregungsquelle. Das angeschlossene Vakuumspektrometer erfaßt den Spektralbereich von 150 bis 430 nm in erster Beugungsordnung. Die Hauptbaugruppen des Gerätes sind:

- das Glimmentladungsrohr
- das Simultanspektrometer
- der Steuer- und Auswerterechner

2.3.1 Das Glimmentladungsrohr

Für die Zerstäubung der Probe und die anschließende Anregung der Probenatome zur optischen Emission steht das Glimmentladungsrohr zur Verfügung. Das Glimmentladungsrohr (Abb. 2) besteht aus einer Anode in Form eines Hohlzylinders, der auf der einen Seite durch die zu analysierende Probe und auf der anderen Seite durch eine MgF_2 -Linse vakuumdicht abgeschlossen ist. Die Probe ist gleichzeitig die Kathode.

Im Glimmentladungsrohr wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe und einer Gasversorgung (Reinstargon) eine Unterdruckatmosphäre hergestellt. Über ein Nadelventil läßt sich ein stationärer Ar-Druck im Bereich von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ bis ca. 10 hPa einstellen. Wird an die Kathode eine negative Gleichspannung (Anode auf Massepotential) angelegt, so zündet zwischen beiden Elektroden eine Glimmentladung. Im elektrischen Feld werden positive Ar-Ionen zur Kathode hin beschleunigt. Durch Stoßionisation wird die Zahl der Ar-Ionen lawinenartig erhöht. Beim Aufprall der Ar-Ionen auf

die Probenoberfläche übertragen sie ihre kinetische Energie auf die Atome der obersten Schichten der Probe. Neben der Anregung von Phononen werden auch Atome aus dem Kristallverband herausgelöst und in die Entladungsatmosphäre überführt. Die kurze mittlere freie Weglänge der Spezies im Entladungsvolumen bewirkt eine große Zahl von Stoßprozessen zwischen Primärionen (Ar^+), Elektronen und Probenatomen.

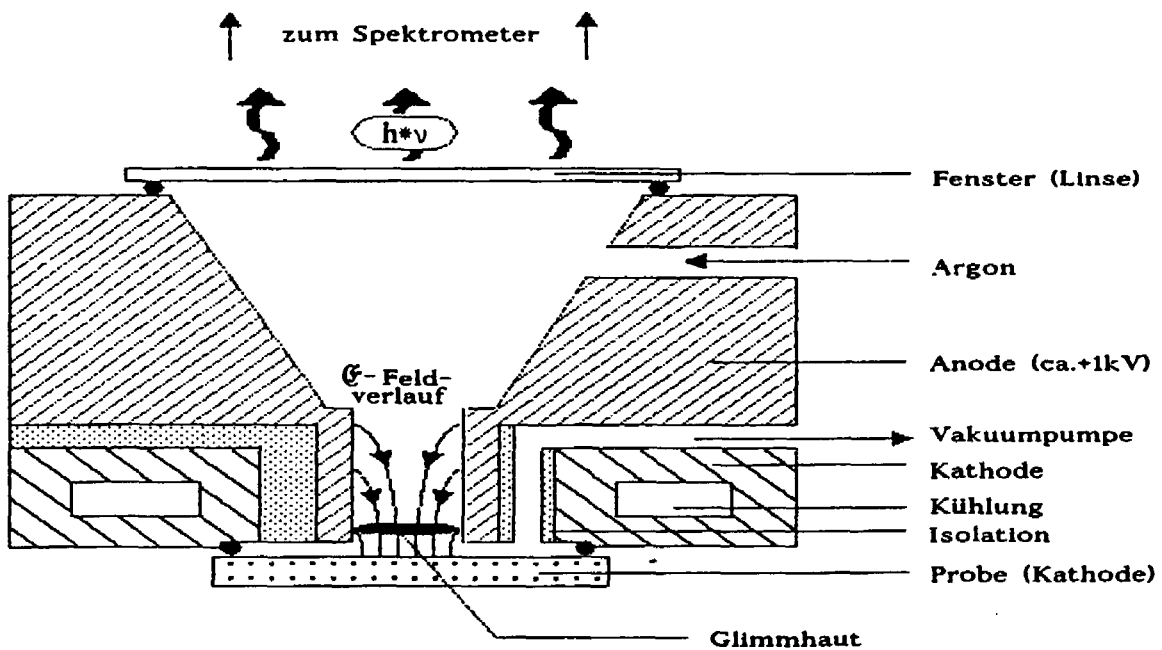


Abb. 2: Schematische Darstellung des Glimmentladungsrohres

Ein erheblicher Teil der herausgelösten Probenatome wird auf die Probenoberfläche zurückgeschleudert, ein kleiner Teil zur optischen Emission durch Elektronenstoß, durch den Penningprozeß oder andere Vorgänge angeregt. Wenige Millimeter über der Probe bildet sich innerhalb des Anodenrohres das negative Glimmlicht, dessen anodenseitige Stirnseite mit einer MgF_2 -Linse vergrößert auf das Beugungsgitter im Spektrometer abgebildet wird.

2.3.2 Das optische Simultanspektrometer

Das Spektrometer ist in einem temperaturstabilisierten, evakuierten Aluminium-Kessel aufgebaut. Im Inneren dieser Vakuumkammer befinden sich auf dem Rowland-Kreis der Eintrittsspalt, das Beugungsgitter und die Austrittsspalte, hinter denen die Photomultiplier (PMT) für die einzelnen Elementkanäle angeordnet sind (vgl. Abb. 3).

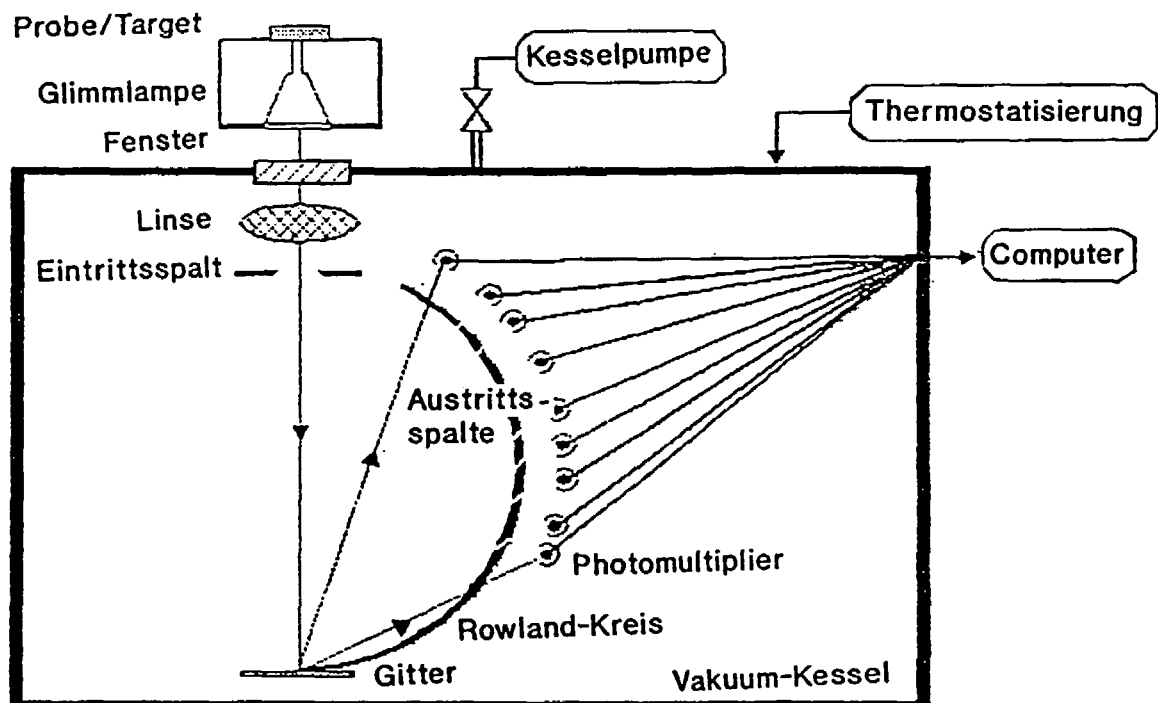


Abb. 3: Prinzipskizze des Glimmentladungsspektrometers, SPECTRUMAT-S1000

Das Glimmlicht wird mit der Linse und einem einstellbaren Eintrittsspalt auf dem Beugungsgitter vergrößert abgebildet. Dort wird die polychromatische Strahlung durch Beugung spektral zerlegt. Die Lage der Beugungsmaxima ist wellenlängenabhängig. Zwischen der Wellenlänge λ und dem Beugungswinkel θ besteht folgender Zusammenhang:

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (10)$$

d = Gitterkonstante (Abstand der Gitterlinien)

n = Beugungsordnung

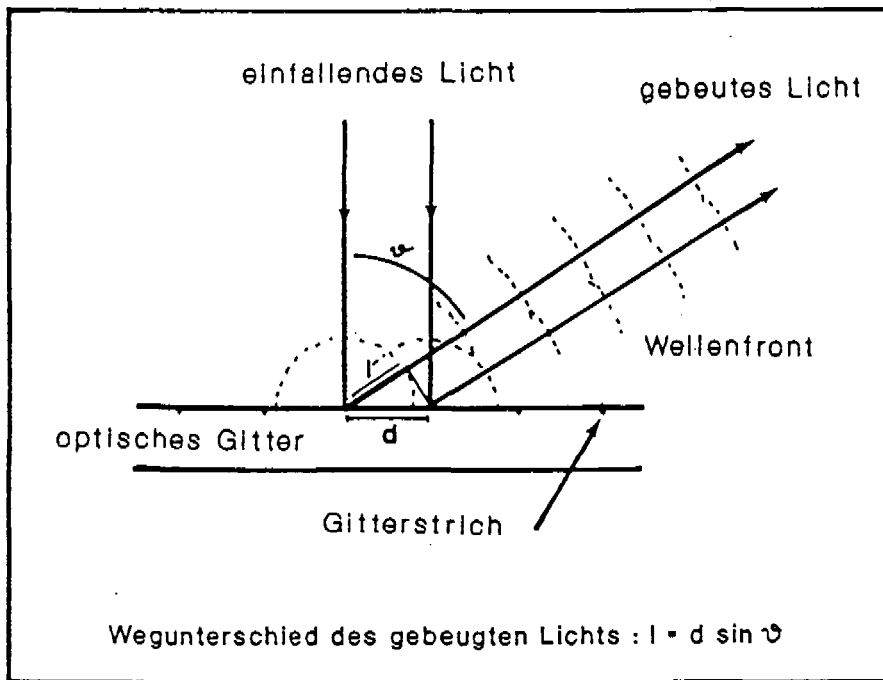


Abb. 4: Lichtbeugung am Gitter

Abb. 4 verdeutlicht schematisch den Beugungsvorgang an einem Strichgitter. Nach dem Huygensschen Prinzip ist jede Gitterlinie Ausgangspunkt für eine ebene Welle. Da zwischen diesen Wellen definierte Phasenbeziehungen bestehen, also das gebeugte Licht kohärent ist, kommt es durch Interferenz über bestimmten Beugungswinkel θ für bestimmte Wellenlängen λ zur Verstärkung.

Durch die Wahl der Lage eines Austrittsspalt auf dem Rowland-Kreis wird eine bestimmte Wellenlänge (= Spektrallinie) des Glimmlichtes selektiert. Die Intensität dieser Linie wird mit einem Photomultiplier gemessen. 56 Spektrallinien können mit dem SPECTRUMAT-S1000 quasi-simultan gemessen werden. Der Photostrom ist proportional zur Linienintensität.

2.3.3 Erfassung und Speicherung der Meßdaten

Der Meßwertaufnahmeteil besteht aus den Photomultipliern (PMT) und den Impedanzwandlern, die den Photostrom (0 - 147 mA) in eine Spannung (0-10 V) umwandeln.

Die Einstellung der Verstärkung der PMT erfolgt über ihre Betriebsspannung, die in 15 Stufen, den sogenannten Hochspannungsstufen, im Steuerprogramm eingestellt werden können.

Die Ausgänge der Impedanzwandler sind direkt mit dem internen Mikroprozessor verbunden. Über einen Multiplexer werden im 100 Mikrosekunden-Takt die nachgeschalteten A/D-Wandler, ausgelesen und über eine serielle Schnittstelle an den externen Auswerterechner (PC-AT) weitergegeben.

2.3.4 Betriebsweisen der Entladung und Meßmodi für die Durchschnitts- und Oberflächenanalyse

Unter Betriebsweise der Glimmentladung ist im Kontext die Auswahl des elektrischen Parameters (U, i oder P) der Entladung zu verstehen, die konstant gehalten wird. Das Gerät SPECTRUMAT-S1000 läßt 3 unterschiedliche Betriebsweisen zu:

- spannungsstabile Entladung ($U = \text{konstant}$)
- leistungsstabile Entladung ($P = U \cdot i = \text{konstant}$)
- stromstabile Entladung ($i = \text{konstant}$)

Das Gerät SPECTRUMAT S1000 erlaubt darüberhinaus die Durchführung von Durchschnitts- und Oberflächenanalysen. Diese beiden Möglichkeiten werden im weiteren als Meßmodi bezeichnet. Hat man es mit Proben konstanter Zusammensetzung zu tun, wählt man den Meßmodus "Durchschnittsanalyse". Bei veränderlicher Zusammensetzung mit der Tiefe arbeitet man im Modus "Oberflächenanalyse". Während bei der

Durchschnittsanalyse das gemessene Signal über ein bestimmtes Zeitintervall integriert und eine Dunkelstromkorrektur der PMT vorgenommen wird, erfolgt bei der Oberflächenanalyse die Ausgabe des unkorrigierten PMT-Signals als Intensität-Zeit-Kurve aller 100 μ s. Diese Abtastzeit verlängert sich bei der Erfassung mehrerer Kanäle. Die Zykluszeit beträgt dann Kanalanzahl x 100 μ s.

Die Realisierung der Betriebsweise und des Meßmodus erfolgt durch den Gerätemikroprozessor und den externen Steuer- und Auswerterechner (TANDON 286/12). Die Software dieses PC-AT ist ausgelegt für die Einstellung der Glimmentladungsbedingungen, den Datentransfer und die Auswertung der Meßdaten. Dafür stehen die Programme SETSPEC, SPEKTRUM, SURFACE und PSCAN20 zur Verfügung. Vor einer Glimmentladungsuntersuchung ist ein Meßprogramm zu erstellen, in dem die wichtigsten Meßbedingungen festgelegt werden. Diese Meßbedingungen werden als sogenannte Programm-Daten gespeichert und können bei Bedarf aufgerufen werden, um vergleichbare Untersuchungsbedingungen zu gewährleisten. Nach der Messung werden die Meßdaten gespeichert und der Analysenaufgabe entsprechend ausgewertet. Falls Eichproben vorhanden sind, können die Intensitätswerte einer Durchschnittsanalyse auch in Konzentrationen umgerechnet werden.

3. Literaturübersicht

3.1 Hochtemperaturlegierungen

Die Lebensdauer von Anlagenbauteilen, die bei hohen Temperaturen ($T > 800\text{ °C}$) betrieben werden, wird durch Reaktionen der verwendeten Materialien mit den umgebenden Medien (Luft, Prozeßgas) und durch die mechanische Belastung begrenzt. Um lange Standzeiten zu erreichen, müssen die eingesetzten Werkstoffe eine gute Korrosionsbeständigkeit und eine hohe Festigkeit gegenüber Kriechverformung und Ermüdung aufweisen. Für den Einsatz bei etwa $600 - 1000\text{ °C}$ kommen Legierungen auf Ni- und Fe-Basis in Frage /51/, die im weiteren als Hochtemperaturlegierungen bezeichnet werden sollen.

3.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Die Basismetalle dieser Legierungen weisen bei hohen Temperaturen eine unbefriedigende Korrosionsbeständigkeit auf, die für den technischen Einsatz im allgemeinen nicht ausreicht. Sie müssen daher durch Zulegierung geeigneter Elemente verbessert werden. Die erforderliche Korrosionsbeständigkeit wird in jedem Fall über die Bildung einer dichten, möglichst dünnen, festhaftenden Oxidschicht angestrebt. Diese Oxidschicht soll als Diffusionsbarriere für die Korrosion (Oxidation, Aufkohlung, Sulfidierung) wirken.

Bei ferritischen und austenischen Hochtemperaturlegierungen erreicht man dies durch einen Zusatz von 10 - 25 Ma. % Cr /51/. Chrom bildet in oxidierender Atmosphäre durch selektive Oxidation eine oberflächliche Schutzschicht aus Cr_2O_3 oder einem Cr-haltigen Spinell.

Ein Aluminiumgehalt, je nach Legierung zwischen 2 - 8 Ma. %, wirkt in entsprechender Weise durch Bildung einer

Al_2O_3 -Schicht /51, 52/. Der Vorteil gegenüber Cr_2O_3 besteht darin, daß die Al_2O_3 -Schicht oberhalb 1000 °C langsamer wächst, und keine flüchtigen Oxide bildet.

Für die mechanische Eigenschaften ist die Legierungsmodifizierung durch Ausscheidungs-, Dispersions- und Mischkristallhärtung von Bedeutung /51/.

In technischen HT-Legierungen auf Ni- und Fe-Basis werden mehrere Legierungselemente gleichzeitig zugegeben, um die erforderlichen mechanischen und chemischen Eigenschaften zu erreichen. Die Verwendung mehrerer Legierungselemente kann sich manchmal nachteilig auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken.

3.1.2 Oxidschichten auf HT-Legierungen

Bei der Oxidation von HT-Legierungen können verschiedene Oxide und Mischoxide, hauptsächlich aus leichtoxidierbaren Elementen, wie z.B. Cr, Mn, Ti gebildet werden. Über das Phasengleichgewicht von Oxiden dieser Elemente bei 1000 °C und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrucken wurde bereits in /53, 54/ berichtet. Abb. 5 zeigt die Gleichgewichtsphasendiagramme der Systeme Ti-Oxid/Cr-Oxid, Cr-Oxid/Mn-Oxid und Mn-Oxid/Ti-Oxid bei $T = 1000$ °C als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} . Für die vorliegende Arbeit ist das Gebiet um Cr_2O_3 von besonderem Interesse. Geringe Zulegerungen von Mn und Ti führen fast immer zur Mischung aus zwei oder mehreren Oxiden, wobei neben Cr_2O_3 der Spinell MnCr_2O_4 und das Cr-Ti-Mischoxid $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ auftreten können. Nur bei $p_{\text{O}_2} < 10^{-10}$ Pa wird eine Ti-Löslichkeit im Cr_2O_3 -Gitter festgestellt.

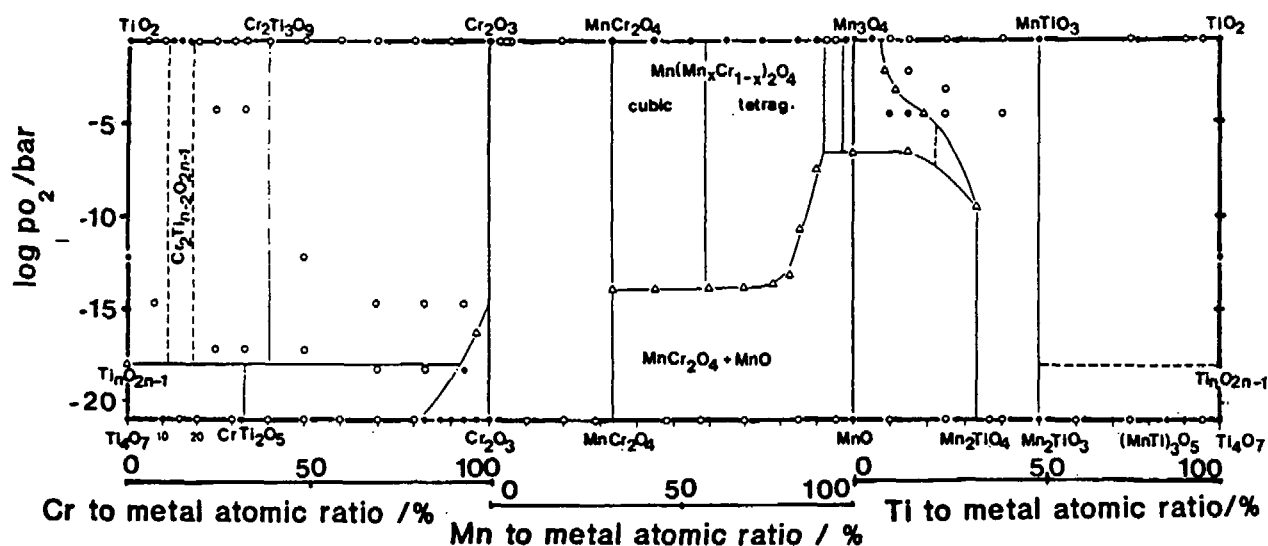


Abb. 5: Phasengleichgewichte in den quasi-binären Systeme Ti-Cr Oxid, Cr-Mn Oxid und Mn-Ti Oxid bei 1000 °C als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes /54/
 • einphasig
 o zweiphasig

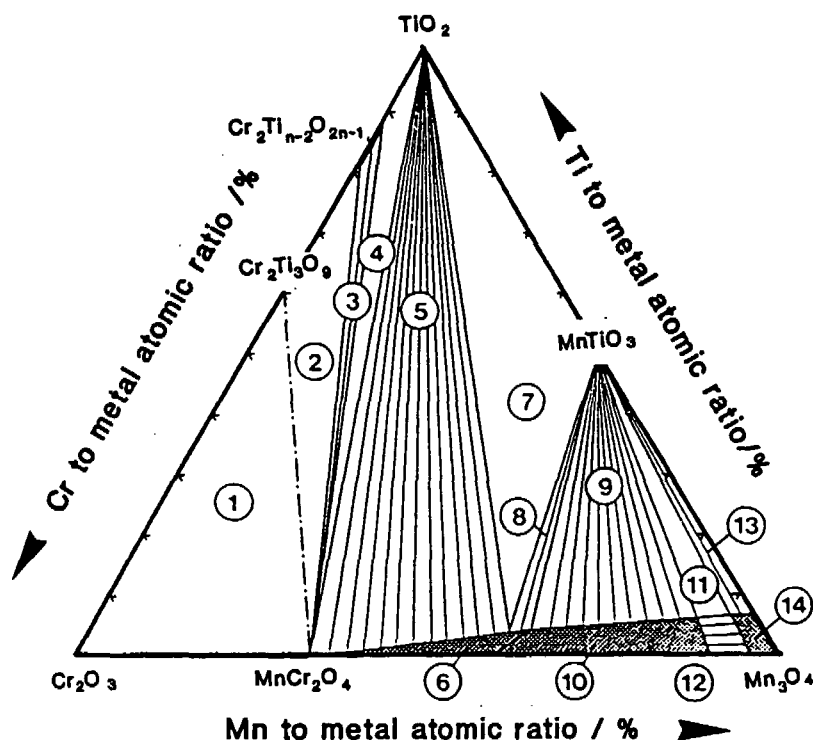


Abb. 6: Phasengleichgewichte im quasi-ternären System Cr_2O_3 - Mn_3O_4 - TiO_2 bei 1000 °C in Luft /54/
 • einphasig
 o zweiphasig
 □ dreiphasig

Für das Gleichgewicht im quasi-ternären System Cr-Oxid/ Mn-Oxid / Ti-Oxid interessiert in dieser Arbeit zunächst das Gleichgewichtsdiagramm an Luft (Abb.6), weil bei der

Oxidation der Oberfläche bzw. des oberflächennahen Bereiches ein hoher Sauerstoffpartialdruck herrscht.

Man findet Gebiete mit zwei oder drei Phasen im Gleichgewicht; Einphasigkeit liegt nur in den Gebieten 6, 10 und 14 vor. In Oxidschichten auf INCONEL 617- wird sich wegen der geringen Konzentration von Mn und Ti ein Phasengleichgewicht einstellen, das nahe an Cr_2O_3 liegt.

Die Oxidationsprodukte auf den HT-Legierungen INCONEL 617 und INCOLOY 800 H bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck ($p_{\text{O}_2} = 10^{-10} - 10^{-15}$ Pa) und bei Temperaturen oberhalb 800 °C wurden bereits von MAYER u.a. /55/ untersucht. Die Zusammensetzung solcher Oxide wurden nach ihrer Abtrennung von der Probenoberfläche und Auflösung in Säure mit der optischen Spektralanalyse mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES) als Anregungsquelle untersucht. Die Kristallstruktur der vorliegenden Phasen wurde röntgenografisch bestimmt. MALDONADO u.a. /56/ analysierten die chemische Zusammensetzung dieser Oxidationsprodukte durch Punktanalyse an Querschliffproben mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse und die Kristallstruktur ebenfalls durch Röntgenpulverdiffraktometrie direkt an Schichten.

Im allgemeinen bestehen die Oxidationsschichten dieser Legierungen aus einer Oxidschicht an der Oberfläche und Oxidausscheidungen im Übergangsgebiet zum Grundwerkstoff (innere Oxidation). Die Oxidschicht besteht aus zwei Lagen. Ein Spinell mit der Zusammensetzung $\text{Mn}_{(1+y)}\text{Cr}_{2(1-y)}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) bildet die Außenseite der Oxidschicht. Dieser Spinell tritt in INCONEL 617 erst bei Temperaturen oberhalb 850 °C und in INCOLOY 800 H bei Temperaturen oberhalb 800 °C auf. In INCOLOY 800 H wurde auch das Oxid MnTiO_3 mit Ilminit-Struktur gefunden, das sich bei 950 °C bildet /76/. Auf der inneren Seite der Oxidschicht dieser Legierungen folgt ein Bereich mit Cr_2O_3 als Hauptbestandteil. In diesem Bereich wurde auch eine erhöhte Ti-Konzentration nachgewiesen.

Im Übergangsgebiet zum nichtoxidierten Grundwerkstoff befinden sich Ausscheidungen von Aluminiumoxid. Diese Ausscheidungen werden besonders bei höheren Temperaturen (oberhalb 850 °C) deutlich. In diesem Bereich ist die Cr-Konzentration auf etwa 10 Ma. % abgereichert.

Auch auf HASTELLOY X besteht die Oxidschicht hauptsächlich aus Cr_2O_3 . Der gegenüber INCONEL 617 erhöhte Mn-Gehalt dieser Legierung bewirkt die Bildung einer dickeren MnCr_2O_4 -Schicht auf der Außenseite der Oxidschicht.

Oxidschichten auf HASTELLOY X, die bei 950 °C und einen Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-9}$ und 10^{-1} Pa hergestellt wurden, sind in /41/ mit verschiedenen Verfahren (SNMS, SIMS, GDOS und Röntgendiffraktometrie) untersucht worden. SNMS-, SIMS- und GDOS- Tiefenprofilanalysen an diesen Oxidschichten liefern gleiche qualitative Befunde über die Schicht:

- dünne Schicht mit einer Anreicherung von Mn und Cr auf der Außenseite, die röntgenographisch als Spinell identifiziert wurde
- dickere Schicht mit hauptsächlich Cr_2O_3 ,
- Übergangsgebiet mit Al- und Si-Anreicherung in oxidierter Form in der Matrix von HASTELLOY X.

3.2. Grundsätzliche Prinzipien der Kalibrierung analytischer Meßsignale

Im allgemeinen bedient man sich bei der Quantifizierung analytischer Methoden der Referenzverfahren. Dabei wird eine Reihe von Referenzproben bekannter Zusammensetzung, die der unbekannten Probe chemisch und mikrostrukturell möglichst ähnlich sein sollen, bei identischen Bedingungen analysiert. Die Zusammensetzung der unbekannten Probe wird durch Verhältnisbildung des Meßsignals zur Referenzprobe unter der Annahme direkter Proportionalität bzw. unter Verwendung einer Kalibrierungskurve berechnet. Die

Anforderung "Ähnlichkeit" bzw. "Vergleichbarkeit" wird deshalb an die Referenzproben gestellt, um eventuelle Matrixeffekte oder Einflüsse der Mikrostruktur (Korngröße, Porosität u.a.) auf das Analysensignal in der unbekannten wie in der Referenzprobe in gleicher Weise zu haben und damit nicht explizit berücksichtigen zu müssen. Die Quantifizierung von analytischen Methoden mit z.B. ausgeprägtem Matrixeinfluß bereitet große Schwierigkeiten, wenn keine theoretischen Gesetzmäßigkeiten für geeignete Korrekturrechnungen bekannt sind. Die ESMA ist ein Beispiel für ein analytisches Verfahren mit signifikantem Matrixeinfluß, der durch Korrekturverfahren gut mit einem "Rekursionsverfahren" erfaßt werden kann /73/. Die SIMS ist ein Beispiel in entgegengesetzter Richtung. Die Sekundärionenausbeute hängt sehr empfindlich von der Matrix / 58/ ab, aus der die Sekundärionen im Sputterprozeß herausgeschlagen werden.

Bisher wurde unbeachtet gelassen, daß im Falle von Analysenmethoden mit Probenabbau (zerstörende Analysenmethoden z.B. durch Abtrag mit Ionen- oder Laserstrahlen) sich die Zusammensetzung natürlich nicht wesentlich verändern darf. Bei Mikrobereichs- oder Schicht-/Oberflächenanalysen ist diese dreidimensionale Homogenitätsforderung in der Regel nicht erfüllt. In diesem Fall gestattet die beschriebene Verhältnisbildung der Meßsignale von Probe zu Referenz keine quantitative Analyse. Man versucht aber diese einfache Art der Quantifizierung beizubehalten, in dem man zusätzliche Korrekturen einführt, mit denen man die wesentlichen Rückwirkungen von Matrix und/oder Mikrostruktur berücksichtigen kann. Bei Methoden mit Abtrag durch Ionenbeschuß können dies Ausbeute-, Empfindlichkeits- oder Emissionsfaktoren oder auch Sputterraten sein. Als zusätzliche Aufgabe bei der Quantifizierung ergibt sich die Notwendigkeit, die Abhängigkeit solcher Korrekturfaktoren für unterschiedliche Matrices oder Mikrostrukturen zu untersuchen.

3.3 Quantitative Oberflächenanalyse mit GDOS

Bei der Tiefenprofilanalyse mit GDOS wird die Probenoberfläche durch Ionenbeschuß schichtweise eben abgebaut. Die pro Zeiteinheit abgetragene Probenmasse bezeichnet man als Sputterraterate; die für den Abbau benötigte Zeit heißt Sputterzeit. Die zeitaufgelöste Verarbeitung des Analysensignals (Intensität einer Spektrallinie) liefert bei der GDOS eine Intensitäts-Zeit-Kurve. Aufgabe des Analytikers ist es, diese Intensitäts-Zeit-Kurve in ein Konzentrations-Tiefen-Profil zu transformieren. Dafür bedarf es einer zweifachen Kalibrierung:

1. Ermittlung des Zusammenhanges von Intensität und Konzentration und
2. Umrechnung der Sputterzeit in die Kratertiefe.

Die Umrechnung der Sputterzeit in die Kratertiefe ist auf zweierlei Weise durchführbar: durch direkte Vermessung der Kratergeometrie oder durch Ermittlung des Massenverlustes und Berechnung der Tiefe über die Dichte des Schichtmaterials.

Für die Kalibrierung der Intensität sind bei der GDOS-Tiefenprofilanalyse i.a. keine Eich- oder Referenzproben verfügbar. Dies gilt insbesondere für reale Oxidschichten auf kompliziert zusammengesetzten Werkstoffen wie es bei HT-Legierungen der Fall ist. In der Literatur wurden verschiedene Herangehensweisen für die Kalibrierung der Intensität diskutiert /33, 38, 59, 60, 64 - 71/.

Für eine Routineanalyse wie z.B. in der Industrie muß ein Analysenergebnis schnell zur Verfügung stehen. Dafür haben GRUNENBERG und SOMMER /59,60/ vorgeschlagen, quantitative Vergleichsprofile an Referenzproben mit identischem Aufbau mit SNMS aufzunehmen, mit denen die GDOS-Tiefenprofile, die leichter und schneller gemessen werden können, kalibriert werden. Für die Produktionskontrolle bzw. die

quantitative Bewertung von Proben mit wenig veränderlichem Aufbau ist diese Verfahrensweise zweckmäßig, im allgemeinen Fall jedoch nicht anwendbar.

Für quantitative Aussagen aus GDOS-Tiefenprofilen ist die Kenntnis der Sputterraten zwingende Voraussetzung, da diese die Menge eines zu analysierenden Elementes und letztlich die Zahl der angeregten bzw. emittierenden Atome im Glimmentladungsraum bestimmt. KOCH u.a. /38/ studierten das Sputterverhalten verschiedener Proben mit der GDOS im Modellversuch. Bei identischen Entladungsbedingungen wurden die Sputterraten im Oxid und im Metall direkt gemessen. Ausgehend von den bekannten Konzentrationen des Eisens (z.B. Fe_2O_3 -Schicht auf Fe) wurde die im Oxid erwartete Fe Intensität mit der gemessenen verglichen. Dabei ergab sich, daß die gemessene Intensität in der Oxidschicht niedriger als der Erwartungswert war. Als die Ursache sehen die Autoren /38/ die Sputterratenunterschiede in der Oxidschicht und im Metall; hierbei ist die Sputterratenrate in der Oxidschicht niedriger als im Metall. Das Verhältnis der Sputterraten Oxid/Metall berechnet sich aus dem Intensitätsverhältnis Meßwert/Erwartungswert. Eventuelle Veränderungen des Emissionsfaktors bleiben dabei unberücksichtigt.

ROSE und MAYR versuchten diesen Sputterraten einfluß bei der Analyse von Nitridschichten /42/ sowie TiN_x und Ti(C,N) -Hartstoffschichten /43, 44/ auf Stahl durch die Berechnung von Intensitätsverhältnissen zu berücksichtigen. In /42/ und /43/ versuchten die Autoren das gemessene Analysensignal auf das Matrixsignal (Fe) zu beziehen. Als Referenzen benutzen sie Probenserien mit bekannter Zusammensetzung. Auf diese Weise konnten sie lineare Eichkurven für die Elemente C und N ermitteln, die dann für die Intensitätskalibrierung der Intensitäts-Zeit-Kurven benutzt wurden. Bei der Analyse von TiN_x und Ti(C,N) -Hartstoffschichten /44/ haben sie das Analysensignal auf die Intensität des Gesamtlichtes bezogen. Als Referenzproben benutzten sie Preßlinge. Sie fanden auch

hier lineare Eichkurven für die Intensitätskalibrierung. Physikalisch darf das Gesamtlichtsignal nicht für die Korrektur des Sputterrateninflusses benutzt werden, weil das Gesamtlichtsignal hauptsächlich durch die Entladungsatmosphäre (Ar) und nur zum geringen Teil durch die Analytatome bestimmt wird (die Anzahl Ar und Ar^+ im Plasma ist um Größenordnungen höher als die Anzahl der Analytatome). Außerdem ist während der Messung die Ar-Durchflußrate konstant.

Bei bisherigen Quantifizierungsmethoden wurde ausschließlich die Sputterratenänderung berücksichtigt. Mögliche Veränderungen der Emissionsausbeute bei wesentlichen Veränderungen der Zusammensetzung mit fortschreitender Krattertiefe blieben außer Acht. SUZUKI u. a. /64/ machten einen empirischen Ansatz für die Intensität einer Spektrallinie als Funktion der Anzahl der Analytatome im Plasma:

$$I_{\lambda,E}(t) = R_{\lambda,E} \cdot q(t) \cdot C_E(z(t)) \quad (11)$$

mit $I_{\lambda,E}$ = Intensität der Spektrallinie λ des Elements E
 $R_{\lambda,E}$ = Emissionsfaktor für die Spektrallinie λ des Elementes E
 $C_E(z(t))$ = Massenkonzentration des Elementes E (Funktion der Tiefe $z(t)$)
 $q(t)$ = Sputterratenrate ($\Delta m / \Delta t$)

Der Emissionsfaktor kann experimentell für bestimmte Analysenbedingungen (U, i, p) mit Hilfe von Referenzproben oder Vergleichspreßlingen bekannter Zusammensetzung bestimmt werden.

$$R_{\lambda,E} = \frac{I_{\lambda,E}}{q \cdot C_E} \quad (12)$$

Sind andererseits für gegebene Analysenbedingungen und Spektrallinien von Elementen die Emissionsfaktoren $R_{\lambda,E}$ bekannt, so kann mittels Gl. (13) die Masse jedes Ele-

menten (W_E), die sich pro Zeiteinheit im Plasma befinden, berechnet werden.

$$W_E = q \cdot C_E = \frac{I_{\lambda,E}}{R_{\lambda,E}} \quad (13)$$

Weiterhin gilt für die Massenkonzentration C_E des Elementes E im pro Zeiteinheit gesputterten Probenvolumen

$$C_E = W_E / \sum i. W_i \quad (14)$$

D.h. bei Kenntnis der Emissionsfaktoren für **alle** Elemente in einer Probe unter **gegebenen** Analysenbedingungen und der vollständigen Analyse - also Messung **aller** Haupt- und Nebenbestandteile einer Probe - kann auf diese Weise die Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden.

In der Praxis scheitert dieses Quantifizierungsverfahren für kompliziert zusammengesetzte Schichten, insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff in hoher Konzentration daran, daß wegen der Rückwirkung der Probenzerstäubung auf die Analysenbedingungen und damit auf den Anregungsprozeß die Emissionsfaktoren nicht konstant sind. Es muß also die Abhängigkeit der Emissionsfaktoren der Elemente von Analysenbedingungen ermittelt werden.

Diesen Weg beschreiten BENGTON u.a. /33, 67, 68/, indem sie auf die Beziehung (15) von BOUMANS /63/ für die Sputterrate (q) zurückgreifen.

$$q(i,U) = C_Q \cdot i (U - U_0) \quad (15)$$

wobei C_Q = Sputterausbeute der Probe
 i = Entladungsstromstärke
 U = Entladungsspannung
 U_0 = Einsatzspannung für den Sputterabtrag

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Linienintensität von den elektrischen Entladungsbedingungen, durchgeführt für

spezielle Ar-Linien, die sich wie Metalllinien verhalten, ergab den nachstehenden nichtlinearen Zusammenhang:

$$I_{\lambda,E}(i,U) = k_{\lambda,E} \cdot C_E \cdot C_{Q,E} \cdot i^2 (U - U_0)^x \quad (16)$$

worin $k_{\lambda,E}$ und x Konstanten sind. Für den in (11) eingeführten Emissionsfaktor bedeutet dies :

$$R_{\lambda,E}(i,U) \approx i (U - U_0)^{x-1} \quad (17)$$

Benutzt man wiederum Referenzproben zur Kalibrierung, so läßt sich die Konzentration aus der Verhältnisgleichung (18) berechnen, falls in Voruntersuchungen die material-spezifischen Parameter C_Q und U_0 sowie der Exponent x bestimmt worden sind. Weiterhin sind die Entladungsbedingungen sorgfältig auszuwählen, um die Auswirkungen unvermeidbarer Änderungen im Sputterprozeß infolge von Veränderung der Probenzusammensetzung minimal zu halten.

$$C_{E,P} = C_{E,Ref} \cdot \frac{I_{\lambda,E,P}}{I_{\lambda,E,Ref}} \cdot \frac{C_{Q,Ref}}{C_{Q,P}} \cdot \frac{i_{Ref}^2}{i_P^2} \cdot \frac{U_{Ref} - U_{0,Ref}}{U_P - U_{0,P}}^x \quad (18)$$

mit P = Probe

Ref = Referenz

Dieses Verfahren wurde erfolgreich zur analytischen Charakterisierung von Lotschichten und Lötverbindungen /45/ sowie auf Feuerzinkschichten und Oxidschichten auf Walzstahl /68/ angewendet.

In der Absicht, ein Verfahren zur Kalibrierung der Intensität für den Allgemeinfall auszuarbeiten, führten BENGTSOHN u.a. /69/ Messungen zur Abhängigkeit der Spektrallinienintensität von der Stromstärke und der Entladungsspannung für eine große Zahl von Elementen und verschiedene Spektrallinien durch. Sie fanden, daß

1. diese funktionellen Abhängigkeiten für jede Spektrallinie charakteristisch sind und praktisch keinem Matrixeinfluß unterliegen,
2. die Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke und von der Spannung unabhängig voneinander behandelt werden können,
3. die quadratische Stromstärkeabhängigkeit der Intensität für viele Spektrallinien eine gute Näherung ist, aber auch deutliche Abweichungen (Exponent 1.1 - 2.3) auftreten,
4. die Spannungsabhängigkeit der Intensität gemäß Gl. (16) annähernd parabolisch ($x = 0.3 - 0.5$) ist, wegen der Unsicherheit bezüglich U_0 jedoch besser durch ein Polynom $f(U)$ als mit einer Einsatzspannung U_0 beschrieben werden kann.

Als Ergebnis wird von BENGTON u.a. folgender analytischer Zusammenhang für die Intensität und die Entladungssparameter vorgeschlagen:

$$I_{\lambda,E}(i,U) = k_{\lambda,E} \cdot C_E \cdot C_Q \cdot i^A f(U) \quad (19)$$

$$\text{mit } f(U) = C_0 + C_1 \cdot U + C_2 \cdot U^2 + C_3 \cdot U^3 \quad (20)$$

Die Kalibrierung der Intensität ist für Tiefenprofile auf diese Weise möglich, wenn für die betrachteten Spektrallinien die funktionellen Abhängigkeiten i^A und $f(U)$ für die Elemente sowie die Sputterausbeuten C_Q bekannt sind. Diese Parameter können wegen des geringen Matrixeinflusses auf die Intensität einer Spektrallinie an den reinen Elementen oder einfachen Verbindungen/ Legierungen bestimmt werden /69/.

ANALYTIS /70/ hat für die Ermittlung der pro Zeiteinheit gesputterten Massen der Elemente aus Gleichung (13) unter Verwendung der Ergebnisse von BENGTON /69/ Gl.(21) abgeleitet. Er berücksichtigt den Einfluß der Entladungsbedingungen auf die Intensität in analoger Weise wie BENGTON. Für die im Zeitintervall dt abgetragene Masse gilt demnach:

$$W_E = I_{\lambda,E} \cdot \frac{(U - U_0)}{k \cdot g(i) \cdot f(U)} \cdot dt \quad (21)$$

mit k = Konstante; $g(i)$ und $f(U)$ beschreiben wiederum die funktionellen Abhängigkeiten der Linienintensität von den elektrischen Entladungsbedingungen. Für die Berechnung der Konzentration gilt die Gl.(14). Am Beispiel von Feuerzinkschichten auf Stahlblech zeigt ANALYTIS die Anwendbarkeit des Verfahrens für Zn I (330,3 nm) und FeI (372,0 nm). Dieses Verfahren scheitert aber in der Praxis, wenn nicht alle Elemente mitberechnet werden.

PONS-CORBEAU /66/ hat für die Ermittlung der Konzentration aus der Intensität einer Spektrallinie eine ähnliche Betrachtungsweise wie bei der Quantifizierung des SIMS-Signals vorgenommen. Die gemessene Intensität $I_{\lambda,E}$ der Spektrallinie λ eines Elementes E kann in folgender Weise aufgeschrieben werden:

$$I_{\lambda,E} = K_I \cdot h \cdot \nu \cdot N_E^* \quad (22)$$

$$= K_{II} \cdot N_E^* \quad (23)$$

N_E^* ist die Anzahl der pro Zeiteinheit im Plasma vorhandenen, angeregten Analytatome. K_{II} ist eine gerätespezifische Detektionsempfindlichkeit, die konstant ist. Die Emissionsausbeute $R_{\lambda,E}$ ist das Verhältnis von der Anzahl der emittierenden Analytatome N_E^* zur Gesamtzahl der gesputterten Analytatome N_E . Unter Verwendung der aus der SIMS bekannten Sputterausbeute Y_E ergibt sich für den Analyten E und die Primärionenzahl i_p/e :

$$R_{\lambda,E} = N_E^* / (Y_E \cdot i_p/e) = N_E^* / N_E \quad (24)$$

Da in einen stationären Sputtergleichgewicht die Sputterausbeute Y_E für die Analytatome als Produkt aus seiner Atomkonzentration und der Gesamtputterausbeute der Probe Y_{Probe} berechnet, und Primärionenstromstärke i_p genähert durch die Gesamtstromstärke i (Fehler von 10 % wird bei

der Verhältnisbildung teilweise kompensiert) ersetzt werden können, erhält man bei der Verhältnisbildung zwischen einer unbekannten Probe und einer Referenzprobe mit bekannter Analytkonzentration in At. % folgendes Ergebnis:

$$C_{E,P.} = C_{E,Ref.} \cdot \frac{I_{\lambda,E,P.}}{I_{\lambda,E,Ref.}} \cdot \frac{R_{\lambda,E,Ref.}}{R_{\lambda,E,P.}} \cdot \frac{Y_{Ref.}}{Y_{P.}} \cdot \frac{i_{Ref.}}{i_{P.}} \quad (25)$$

Die praktische Anwendung dieser Beziehung erfordert die Bestimmung der Sputterausbeuten über die Sputter- oder Erosionsraten sowie der Emissionsausbeuten; beide sind Größen, die in der Schichtanalyse schwer bestimmbar sind. Die Benutzung von Sputterausbeuten aus SIMS-Messungen ist wegen des grundsätzlichen Unterschiedes des Sputtervorgangs bei SIMS und GDOS nicht möglich. Außerdem setzt PONS-CORBEAU eine Glimmentladung bei konstanter Spannung voraus und beachtet die Auswirkung von Stromstärkeänderungen auf die Emissionsausbeute gar nicht.

Ausgehend von der Betrachtung der atomistischen Prozesse bei der Kathodenzerstäubung und der Glimmentladung machen PONS-CORBEAU u.a. in einer späteren Arbeit /74/ einen Quantifizierungsvorschlag, der z.B. für die Analyse von Korrosionsschichten auf Werkstoffe besser geeignet sein dürfte. Zu jedem Zeitpunkt des stationären Sputterprozesses gilt für ein Element E:

$$I_{\lambda,E} = k_E \cdot R_{\lambda,E} \cdot Y_{Probe} \cdot i \cdot C_E \quad (26)$$

$$= K_E \cdot Y_{Probe} \cdot i \cdot C_E \quad (27)$$

Schreibt man dies für alle Elemente (E1, E2, E3 ...) einer Probe auf und setzt es in die Gl. (28) ein, so erhält man nach geschickten Umformungen für die Atomkonzentration (X) eines Elementes die Beziehung (29).

$$X_{E1} = \frac{C_1}{C_1 + C_2 + C_3 + \dots} \quad (28)$$

$$x_{E1} = \frac{I_{\lambda,E1} \cdot K_{E2}/K_{E1}}{I_{\lambda,E2} + I_{\lambda,E1} \cdot K_{E2}/K_{E1} + I_{\lambda,E3} \cdot K_{E2}/K_{E3} + \dots} \quad (29)$$

worin $K_E = k_E R_{\lambda,E}$ bedeutet, d.h. die Emissionsausbeute mit einer Gerätekonstanten zusammengefaßt wurde.

Der wesentliche Gedanke von PONS-CORBEAU ist der, daß die Verhältnisse K_E für alle Haupt- und Nebenbestandteile einer Probe z.B. im Grundwerkstoff bestimmt und im Schichtgebiet für die Konzentrationsberechnung verwendet werden. Die Kritik von BENGTON /68/ an diesem Verfahren betrifft die Vernachlässigung der Stromstärkeabhängigkeit der "Emissionsausbeuteverhältnisse K_E/K_{En} " im Falle der vorgeschlagenen spannungsstabilen Entladung. PONS-CORBEAU demonstrierte die Anwendbarkeit dieser Konzentrationskalibrierung am Beispiel der Umverteilung (Anreicherung/Abreicherung) von Legierungselementen an der Oberfläche bei der Glühung von Stahlblech im Schutzgas. Das Verfahren kann versagen, wenn in der Schicht Elemente auftreten, die im Grundwerkstoff nicht vorhanden sind.

4. Experimentelle Durchführung

4.1 Probenmaterialien und -präparation

4.1.1 Ausgangslegierungen

Für die Untersuchungen wurden die Hochtemperaturlegierungen INCONEL 617, HASTELLOY X und INCOLOY 800 H verwendet. Die chemische Zusammensetzung dieser Legierungen ist in Tabelle 3 angegeben.

Element	INCONEL 617 (NiCr23Co12Mo)	HASTELLOY X (NiCr22Fe18Mo)	INCOLOY 800 H (X10NiCrAlTi32 20)
Ni	Rest	Rest	30,6 ± 0,6
Cr	22,0 ± 0,4	21,4 ± 0,4	20,3 ± 0,4
Fe	1,1 ± 0,1	19,6 ± 0,4	Rest
Co	12,1 ± 0,6	2,60 ± 0,05	0,17 ± 0,02
Mo	8,9 ± 0,9	8,6 ± 0,9	0,29 ± 0,03
Mn	0,03 ± 0,01	0,6 ± 0,1	0,70 ± 0,03
Ti	0,26 ± 0,06	0,005 ± 0,001	0,52 ± 0,05
Al	1,1 ± 0,1	0,24 ± 0,05	0,46 ± 0,03
Si	0,16 ± 0,03	0,29 ± 0,06	0,28 ± 0,03
W	0,08 ± 0,02	0,8 ± 0,2	0,03 ± 0,01
Nb	0,16 ± 0,03	0,36 ± 0,07	0,13 ± 0,02
C	0,071 ± 0,002	0,077 ± 0,002	0,072 ± 0,002

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung (Ma. %) der untersuchten Legierungen

4.1.2 Herstellung der Oxidschichten auf den HT-Legierungen

Aus ca. 8 mm dicken Platten dieser Legierungen wurden Proben von 30 mm x 50 mm geschnitten, die an das Glimmentladungsrohr angesetzt wurden. Vor der Oxidation wurden die Unter- und die Oberseite dieser Proben geläppt und gründlich entfettet. Die Einstellung einer definierten Oberflächenqualität vor der Oxidation war erforderlich, um guthaftende, gleichmäßige Oxidschichten zu erhalten und auch nach der Oxidation eine möglichst glatte Oberfläche zu erreichen, die eine gute Vakuumabdichtung beim Ansetzen an das Glimmentladungsrohr gewährleistet. Die Oxidation

der Proben erfolgte in einem elektrisch beheizten Ofen in normaler Luftatmosphäre bei 900 °C/1000 h.

4.1.3 Vergleichspreßlinge

Für Vergleichsuntersuchungen wurden Preßlinge nach einem von EL ALFY beschriebenen Verfahren /9/ (vgl. Abb. 7) aus Mischungen von Cu-Pulver mit Pulvern der zu untersuchenden Elemente hergestellt. Angaben zu den Ausgangspulvern enthält Tabelle 4.

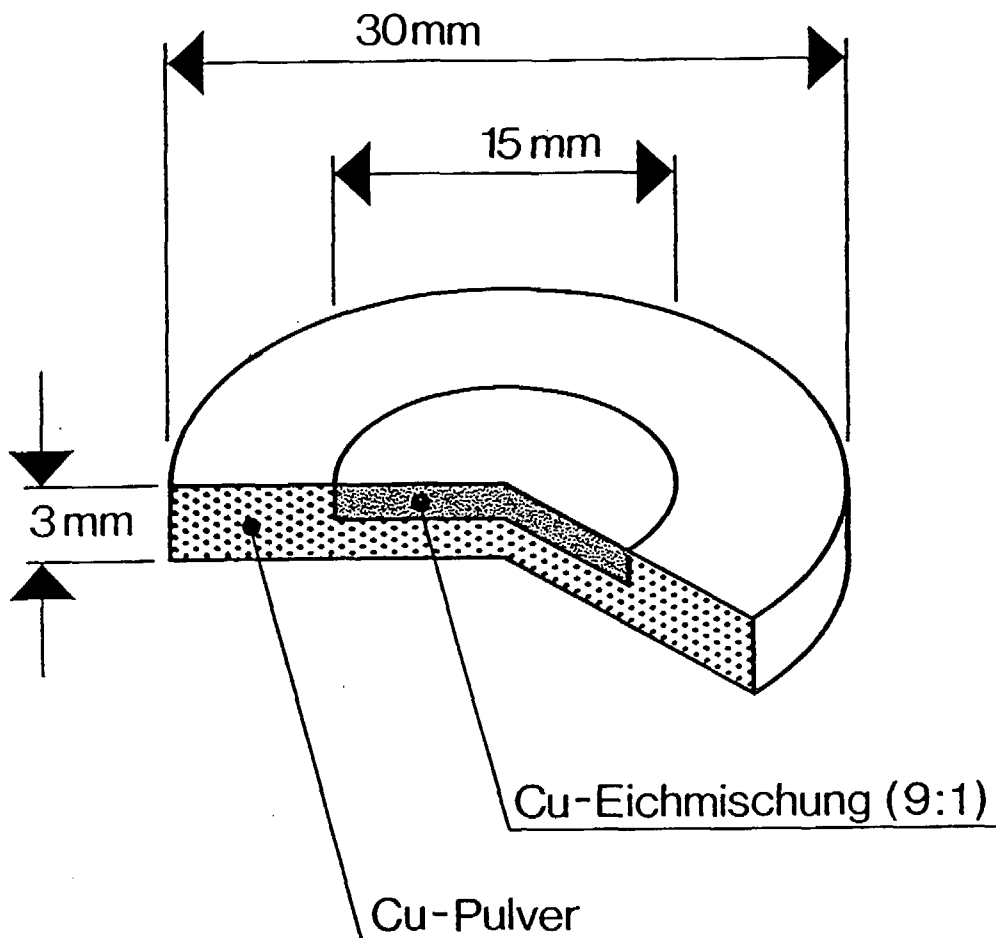


Abb. 7: Querschnitt durch einen Vergleichspreßling

Pulver	Hersteller	Korngröße/ μm	Konz./Ma. %
Cu	Fa. Merck	< 63	> 99,4
Cr	Fa. Merck	150	> 99,0
Mn	Fa. Johnson Matthey	80	> 99,3
Ti	Fa. Johnson Matthey	k.A.	> 99,0
Cr ₂ O ₃	Fa. Merck	< 40	> 95,0
MnO ₂	Fa. Merk	< 10	> 95,0
TiO ₂	Fa. Merck	k.A.	> 99,0
Ni	Fa. Merck	10	> 95
Fe	Fa. Merck	10	> 99
Co	Fa. Merck	1	> 95
Mo	Fa. Johnson Matthey	k.A.	> 99

Tab. 4: Analysenpulver für Preßlinge

Die Analysenmischungen in der Mitte der Preßlinge enthielten jeweils 90 Ma.% Cu-Pulver und 10 Ma.% Metall- bzw. Oxidpulvermischung. Diese Analysenmischungen wurden bei 800 MPa mit einer hydraulischen Presse (Fa. Herzog, Modell HTP 80) mit Cu-Pulver zu vakuumdichten Preßlingen verpreßt.

Tabelle 5 enthält Angaben zur chemischen Zusammensetzung der Analysenmischungen der Preßlinge. Die Gehalte dieser Mischungen an 3d-Metallen und ihren Oxiden wurden speziell gewählt, um sowohl den Einfluß des Bindungszustandes der Analyten (Metall, Oxid) als auch die gegenseitige Beeinflussung (Partnereffekt) erfassen zu können. Durch vergleichende Auswertung der Ergebnisse verschiedener Mischungen lassen sich die einzelnen Effekte getrennt oder in Kombination studieren. Allerdings muß bemerkt werden, daß auf diese Weise natürlich keine grundsätzliche Variation der Matrixzusammensetzung erfolgte, da nämlich 90 Ma.%, das Kupfer, unverändert blieben. Die Methode der Metallpulver-Vergleichspreßlinge verlangt Matrixpulvergehalte (Cu oder auch Ag, Zn) von mindestens 80 Ma.%, um stabile Preßlinge zu erhalten. Damit sind der Matrixvariation enge Grenzen gesetzt.

Mischung	Konz./Ma. %							
	Cr	Mn	Ti	Ni	Fe	Co	Mo	Cu
M1	10	-	-	-	-	-	-	Rest
M2	-	10	-	-	-	-	-	Rest
M3	-	-	10	-	-	-	-	Rest
M4	10 ¹⁾	-	-	-	-	-	-	Rest
M5	-	10 ²⁾	-	-	-	-	-	Rest
M6	-	-	10 ³⁾	-	-	-	-	Rest
M7	4	3	3	-	-	-	-	Rest
M8	4 ¹⁾	3 ²⁾	3 ³⁾	-	-	-	-	Rest
M9	2,2	0,1	0,1	5,4	1	1,2	0,9	Rest
M10	6,6 ¹⁾	0,1 ²⁾	0,1 ³⁾	-	-	-	-	Rest

Tab. 5: Zusammensetzung der untersuchten Vergleichspreßlinge
1) als Cr₂O₃, 2) als MnO₂, 3) als TiO₂

4.2 Entladungsbedingungen

Alle Glimmentladungsuntersuchungen erfolgten mit dem im Abschnitt 2.3 beschriebenen Gerät SPECTRUMAT S1000. Die wesentlichen Parametereinstellungen und Entladungsbedingungen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Arbeitsgas	Ar, reinst
p(Ar)	1-5 hPa
Entladungsbedingungen*	Spannung 500-1500V
	Leistung ca. 65 W
	Strom (30 - 150 mA)
Brennfleckdurchmesser	8 mm
Analysenlinien	λ/nm
Ni	349,296
Cr	425,433
Co	345,351
Mo	386,411
Fe	371,994
Al	396,152
Si	288,157
Ti	365,350
Mn	403,449
O	777,190 (Interferenzfilter)

Tab. 6: GDOS-Untersuchungsbedingungen
*) Eingestellt auf INCONEL 617.

4.3 Sputterratenbestimmung und Kratervermessung

Die Bestimmung der Sputterraten erfolgte durch Wägung jeder Probe vor und nach der Glimmentladungsuntersuchung. Zur Reduzierung des Wägefehlers bei geringen Masseverlusten (Oxidschichtbereich) wurden auf einer Probe unter identischen Bedingungen mindestens 6 Sputterkrater gesetzt. Die für den Oxidschichtbereich erforderlichen Sputterzeiten wurden durch Kombination der Glimmentladungs-Tiefenprofile mit metallografischen Querschliffuntersuchungen an Sputterkratern festgelegt. Die Querschliffe gestatteten die Bewertung der Lage des Kraterbodens in Bezug auf die Oxidschicht. Kraterprofile und Rauigkeiten wurden mit dem Tastschnittgerät DEKTAK II (Fa. Sloan / USA) aufgezeichnet. Es wurde mit einer Auflagekraft von 20 mN gearbeitet; die Spitzenverrundung der Abtastnadel betrug 12 µm.

4.4 Weitere Charakterisierung

Um Schlußfolgerungen über die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur der Untersuchungsobjekte ziehen zu können, bedurfte es der Anwendung weiterer Charakterisierungsverfahren. Hierzu wurden verschiedene Methoden eingesetzt:

- Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) am Querschliff der Oxidschicht und am Boden des Sputterkraters(*)
- Tiefenprofilanalyse mit der Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS)(**)
- Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) an Querschliffen senkrecht zur Oxidschicht(***)
- Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) an Oxidschichten(****)

Die Analysen wurden von Herrn Dr. Wallura (*), Herrn Dr. Skoda/Leybold AG(**), Herrn DP Grübmeier(***) und Herrn Lersch(****) durchgeführt.

5. Ergebnisse

5.1 Optimierung der Entladungsbedingungen

Um die Reproduzierbarkeit, die Präzision und die Nachweiserempfindlichkeit des Analysenverfahrens optimal ausnutzen zu können, müssen die Entladungsbedingungen optimiert werden. Einstellbare Parameter der Gleichstrom-Glimmentladung sind Spannung, Stromstärke und Ar-Druck. Nur zwei dieser Parameter sind frei wählbar; der Dritte stellt sich entsprechend ein.

Das Gerät SPECTRUMAT S1000 bietet 3 verschiedene Betriebsweisen für eine Optimierung. Alle 3 Betriebsweisen wurden im Hinblick auf ihre Eignung für die Tiefenprofilanalyse untersucht.

Zur Ermittlung optimaler Untersuchungsbedingungen wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- Untersuchung des Einflusses der Entladungsspannung und Stromstärke auf die Sputterraten und die Linienintensität,
- Untersuchung des Einflusses der Entladungsspannung und der Stromstärke auf die Kratertopographie,
- Ermittlung der optimalen Betriebsweise für die Tiefenprofilanalyse,
- Ermittlung der U-i Kennlinie der Entladung.

Diese Optimierungsuntersuchungen wurden nur für INCONEL 617 als exemplarisches Beispiel für die untersuchten HT-Legierungen durchgeführt.

5.1.1 Einfluß der elektrischen Entladungsbedingungen auf die Sputterraten und die Intensität

Wie erwähnt, sind von den 3 Parametern Spannung, Stromstärke und Ar-Druck nur zwei frei wählbar. Meist hält man

einen der beiden elektrischen Entladungsparameter durch eine elektronische Regelschaltung konstant. Durch Wahl eines bestimmten Ar-Arbeitsdruckes kann dann der zweite elektrische Parameter eingestellt werden. Dabei ist zu beachten, daß bei Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Abtragsrichtung sich diese Einstellung durch Rückwirkung des zerstäubten Probenmaterials bzw. des Zerstäubungsprozesses selbst im Laufe einer Messung verändern kann. Aufgrund der Physik der Gleichstrom-Glimmentladung bewirkt bei spannungsstabilem Betrieb eine Erhöhung des Entladungsdruckes eine Erhöhung der Stromstärke (Abnahme der mittleren freien Weglänge, Erhöhung der Stoßzahl, Erhöhung der Ladungsträgerdichte). Im stromstabilen Betrieb dagegen führt eine Erhöhung des Entladungsdruckes zu einer Erniedrigung der Entladungsspannung, um die Auswirkung der genannten Effekte zu kompensieren und die Stromstärke konstant zu halten.

5.1.1.1 Einfluß der Spannung ($i = \text{konstant}$)

Die Abhängigkeit der Sputterraten für INCONEL 617 und der Linienintensitäten für einige Elemente dieser Legierung von der Spannung bei stromstabiler Entladung (65 mA) sind in Abb. 8 und Abb. 9 dargestellt. Man sieht, daß mit zunehmender Spannung die Sputterraten und die Intensitäten ansteigen. Während die Sputterraten von 600 - 1400 V linear ansteigt, zeigen die Linienintensitäten eine deutliche Nichtlinearität mit Sättigungsverhalten.

Aus diesen beiden experimentellen Befunden lernt man für den stromstabilen Betrieb der Entladung folgendes:

Die Spannungserhöhung - erreicht durch Erniedrigung des Ar-Druckes und folglich Vergrößerung der mittleren freien Weglänge der Spezies im Entladungsvolumen - bewirkt eine Erhöhung der mittleren kinetischen Energie der primären Ar-Ionen. Im Zerstäubungsprozeß kann also mehr Energie an die Atome in der Probenoberfläche übertragen werden.

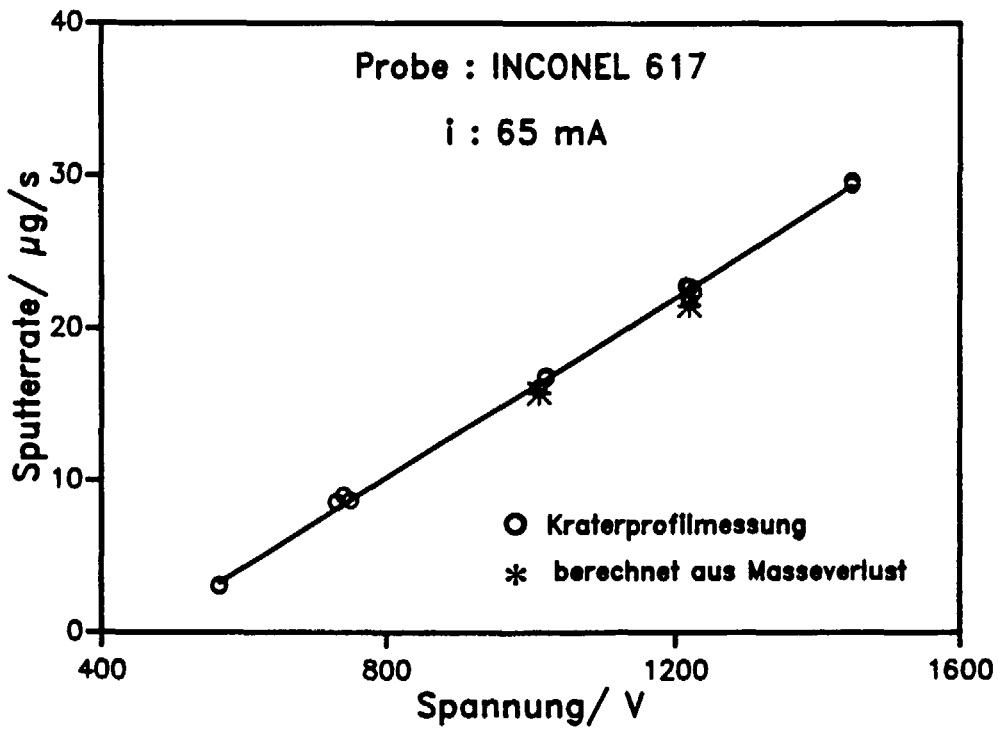


Abb. 8 : Abhängigkeit der Sputterrate von der Entladungsspannung

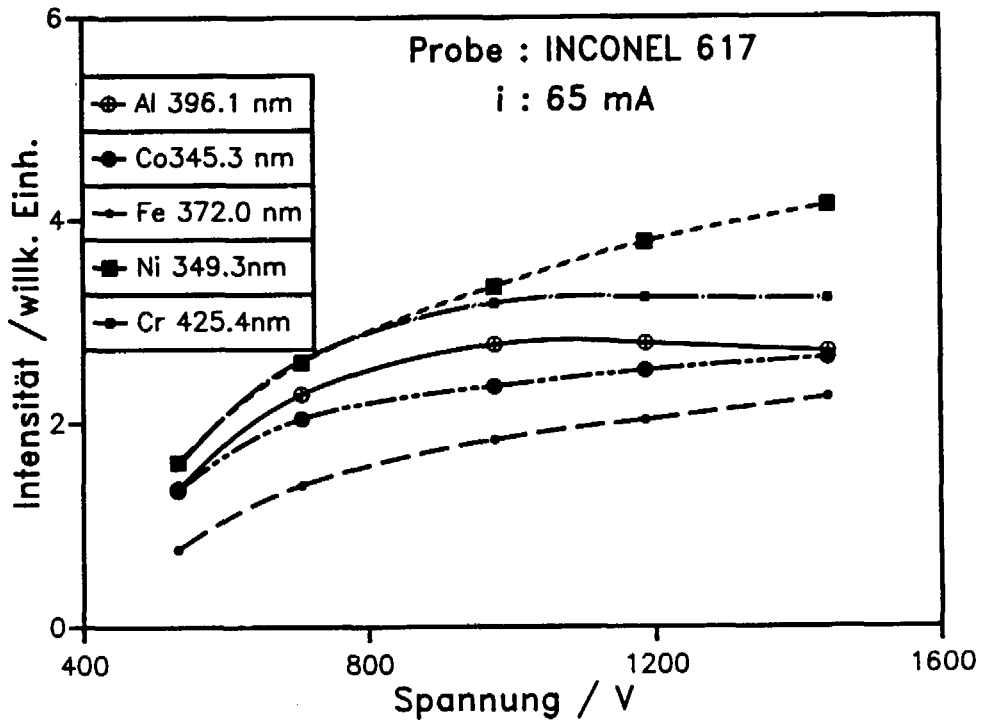


Abb. 9 : Abhängigkeit der Linienintensitäten von der Entladungsspannung

Dadurch und durch die Verringerung der Spezieedichte im Entladungsvolumen (Reduzierung der Redeposition) steigt die effektive Sputterrate an. Im zeitlichen Mittel stehen also mehr Probenatome/-ionen im Plasma zur optischen Anregung zur Verfügung. Tatsächlich steigt auch die Linienintensität an, aber geringer als durch die erhöhte Sputterrate zu erwarten wäre. Die geringere Zunahme der Linienintensität hat vermutlich zwei Ursachen:

- Erstens wird die Stromstärke konstant gehalten ($i = 65 \text{ mA}$), so daß die Anzahl der Ladungsträger für den Anregungsprozeß im Entladungsraum ($n_+ + n_- \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$) konstant bleibt. Durch mehr Analytatome im Plasma ($U = 600 \text{ V}$, $n_{\text{Analyt}} = 0,4 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ und $U = 1500 \text{ V}$, $n_{\text{Analyt}} = 3,6 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$) stehen für die Anregung, die hauptsächlich durch Elektronenstoß erfolgt, aber nicht mehr Elektronen zur Verfügung. Durch die höhere Anzahl von Probenatomen/-ionen im Plasma steigt lediglich die Stoßwahrscheinlichkeit an.
- Zweitens wird das Plasma dichter (Sputterrate steigt auf das 8 - 9-fache). Dadurch werden Absorptionseffekte stärker, insbesondere deshalb, weil die Lichtauskopplung auf der der Probe abgewandten Plasmaseite erfolgt. Die Anregung erfolgt bevorzugt auf der probenzugewandten Plasmaseite.

5.1.1.2 Einfluß der Stromstärke ($U = \text{konstant}$)

Wie theoretisch zu erwarten ist, steigen mit zunehmender Stromstärke bei $U = \text{konstant}$ (1040 V) sowohl die Sputterrate (Abb. 10) als auch die Linienintensitäten (Abb. 11) an. Von 30 bis ca. 80 mA besteht zwischen der Sputterrate und der Stromstärke ein linearer Zusammenhang. Die Abflachung des Anstieges oberhalb 80 mA kann als Ausdruck verstärkter Redeposition verstanden werden.

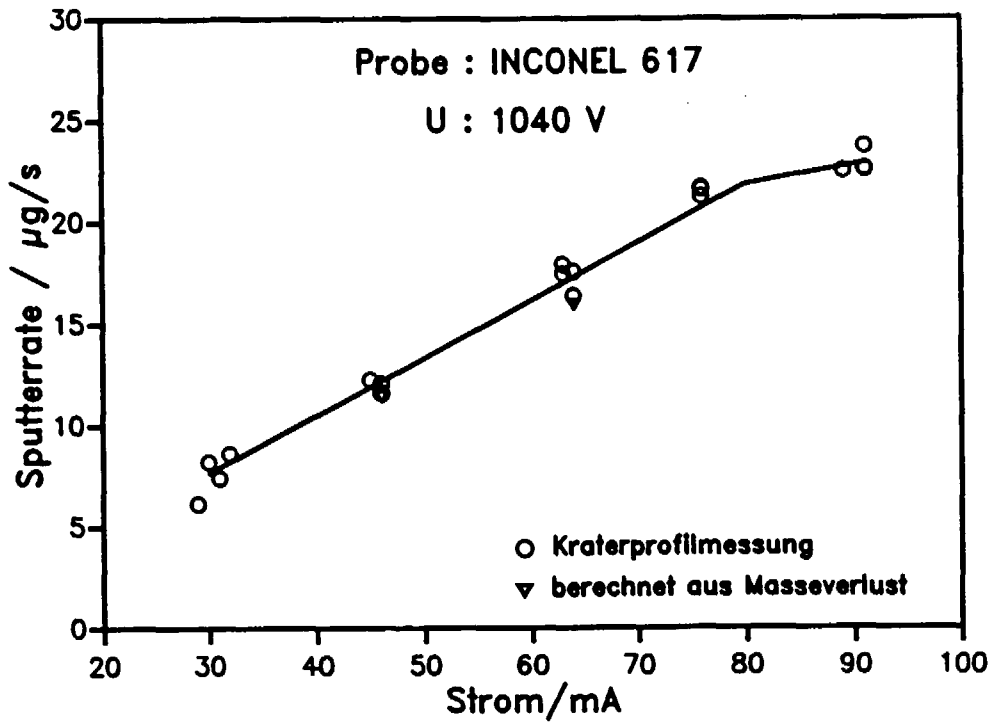


Abb. 10: Abhängigkeit der Sputterrate von der Stromstärke

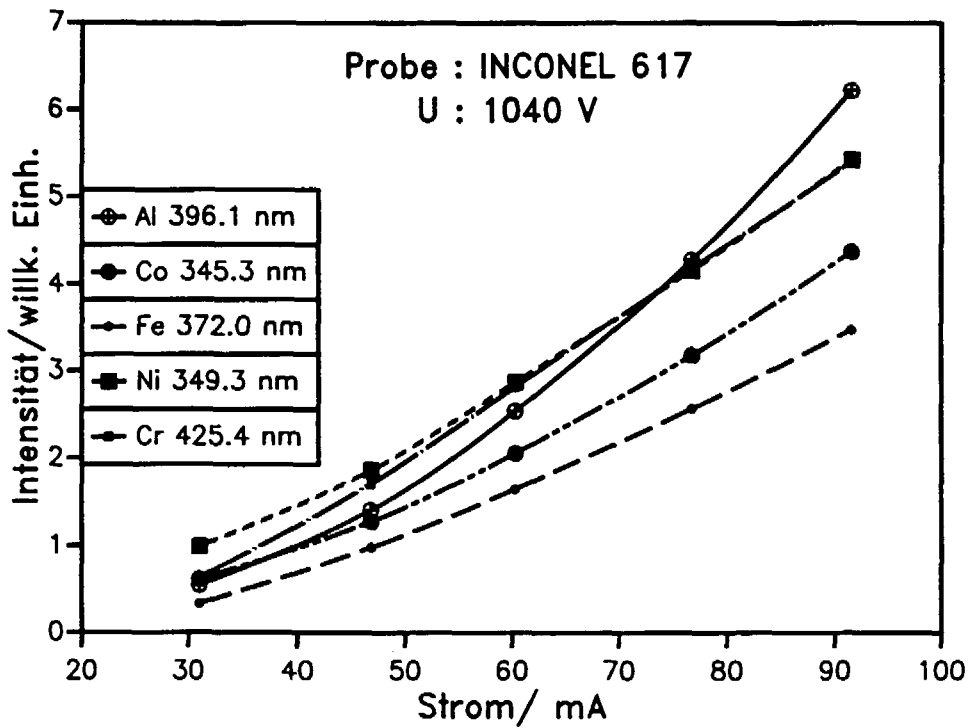


Abb. 11: Abhängigkeit der Linienintensitäten von der Stromstärke

Eine Erhöhung der Entladungsstromstärke bedeutet eine Erhöhung der Flußdichte primärer Ar-Ionen in Richtung Probe ($i = 30 \text{ mA}$, $n_+ + n_- = 2 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$; $i = 90 \text{ mA}$, $n_+ + n_- = 6 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$) .

Mit gleichzeitig ansteigender Flußdichte von zerstäubten Probenmaterial in Gegenrichtung ($i = 30 \text{ mA}$, $n_{\text{Analyt}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$; $i = 90 \text{ mA}$, $n_{\text{Analyt}} = 2,9 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$) steigt die Zahl der Kollisionen, so daß der Redepositionseffekt zunimmt.

Die nichtlineare Erhöhung der Linienintensitäten kommt im Gegensatz zu Abschnitt 5.1.1.1 nur dadurch zustande, daß durch Erhöhung der Stromstärke sowohl die Dichte der Probenatome/-ionen im Plasma erhöht wird als auch gleichzeitig mehr Elektronen für die optische Anregung zur Verfügung stehen.

Die Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke bei $U = \text{konstant}$ kann verallgemeinert wie folgt aufgeschrieben werden:

$$I_{\lambda,E} = k \cdot i^{A_{\lambda,E}}$$

(30)

- $I_{\lambda,E}$

=

Spektrallinienintensität
- i

=

Stromstärke
- $k, A_{\lambda,E}$

=

Konstanten

Element	$\lambda \text{ /nm}$	$A_{\lambda,E}$
Cr	425,433	$2,0 \pm 0,2$
Mn	403,449	$1,8 \pm 0,2$
Ti	365,350	$2,1 \pm 0,2$
Al	396,152	$2,2 \pm 0,2$
Ni	349,296	$1,7 \pm 0,2$
Co	345,351	$1,8 \pm 0,2$
Mo	386,411	$2,2 \pm 0,2$
Fe	371,994	$2,0 \pm 0,2$

Tab: 7: Exponent $A_{\lambda,E}$ der Abhängigkeit der Linienintensität von der Entladungsstromstärke für verschiedene Elemente (vgl. Gl. (30))

Wenn man die Gl.(30) logarithmiert, erhält man :

$$\log I_{\lambda,E} = \log k + A_{\lambda,E} \log i \quad (31)$$

Gl.(31) ist eine Geradengleichung. Der Exponent $A_{\lambda,E}$ ist der Anstieg der Geraden in der doppeltlogarithmischen Darstellung von $I_{\lambda,E}$ über i . In Tabelle 7 sind für die untersuchten Spektrallinien die durch lineare Regression ermittelten Exponenten $A_{\lambda,E}$ zusammengestellt.

Aus den Messungen mit dem Spektrometer erhält man die Intensitäten in willkürlichen Einheiten, d.h. diese Intensitätswerte können mit einem beliebigen konstanten Faktor multipliziert werden. Aufgrund dessen braucht der Proportionalitätsfaktor k nicht bestimmt zu werden. Bemerkenswert ist aus Tab. 7, daß für alle untersuchten Elemente die Linienintensität nahezu quadratisch von der Stromstärke abhängt. Es zeigt, daß der Intensitätsanstieg mit wachsender Stromstärke neben der Erhöhung der Sputterrate durch einen zweiten Faktor bewirkt wird. Vom mathematischen Standpunkt bedeutet das, wenn die Sputterrate linear von der Stromstärke abhängig ist (BOUMANS /63/), dann muß eine zweite lineare Abhängigkeit vorhanden sein, um den quadratischen Zusammenhang zwischen der Intensität und der Stromstärke zu erhalten. Diese zweite lineare Abhängigkeit wird durch die Generierung von Ladungsträgern, hier wahrscheinlich Elektronen, verursacht, die die optische Anregung hauptsächlich bewirken. Setzt man eine der Primärionenstromstärke i_p proportionale Sekundärelektronenstromstärke i_s voraus, dann ist die beobachtete quadratische Abhängigkeit zu verstehen.

5.1.1.3 Kratertopographie

Für eine unverfälschte Schichtanalyse ist der Abbau des Probenmaterials in ebenen Schichten parallel zur Oberfläche und somit die zylindrische Form des Sputterkraters von

Wichtigkeit. Deshalb wurde der Einfluß der elektrischen Entladungsbedingungen auf die Topographie des Kraterbodens untersucht.

Messungen an nichtoxidierten Proben aus INCONEL 617 ergaben eine eindeutige Abhängigkeit der Kratergeometrie und der Rauigkeit am Kraterboden von den elektrischen Entladungsparametern.

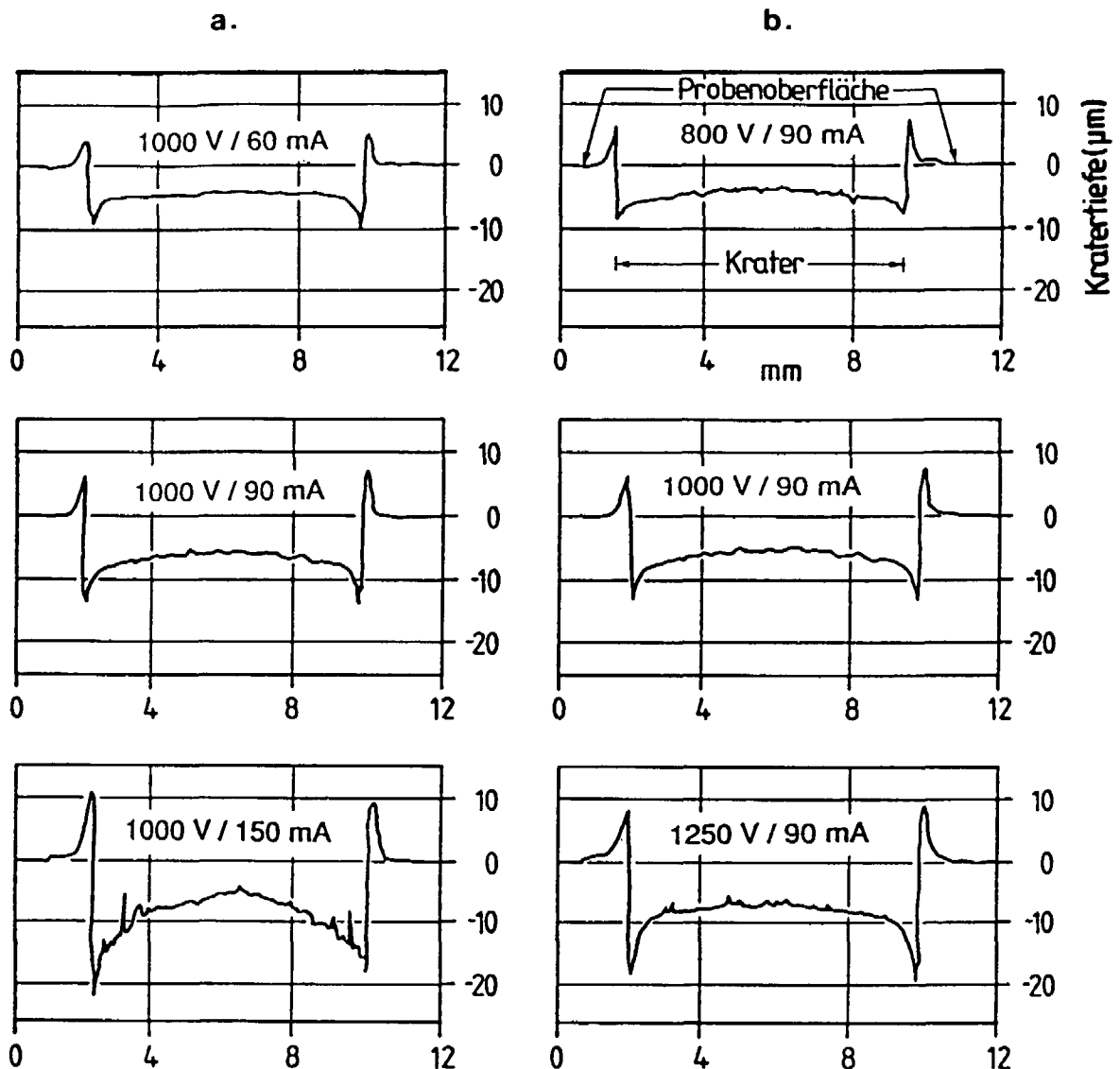


Abb. 12: Profilogramme durch INCONEL-Sputterkrater für verschiedene Betriebsweisen der Glimmentladung nach 120 s (Überhöhung 200 : 1)
 a) $U = \text{konstant}$
 b) $i = \text{konstant}$

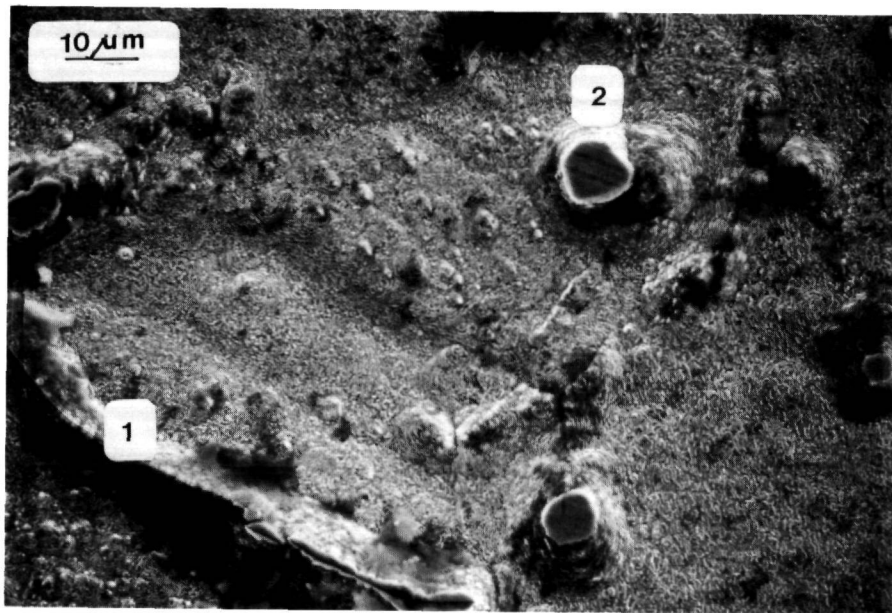


Abb. 13: Ausschnitt mit nichtabgetragenen Oberflächenbereichen aus der Mitte eines Sputterkraters bei hoher Leistung 1250 V/150 mA, (1) Wall, (2) Spike

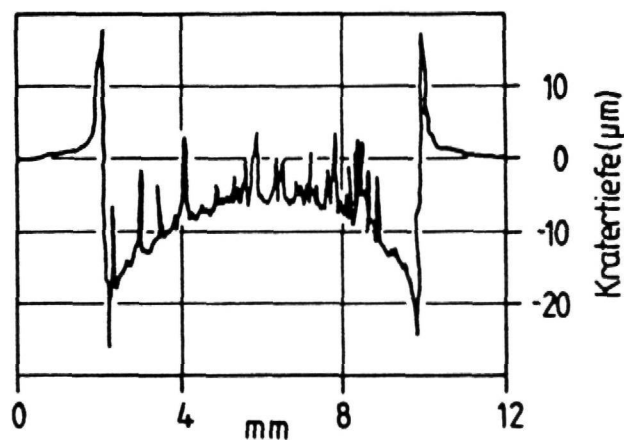


Abb. 14: Profilogramme durch einen Sputterkrater nach Anwendung hoher Leistung 1250 V/150 mA (Überhöhung 200:1)

Man erkennt aus Abb. 12, daß mit zunehmender Spannung bei $i = \text{konst.}$ oder zunehmender Stromstärke bei $U = \text{konst.}$ die konvexe Wölbung des Kraterbodens verstärkt wird. Eine Steigerung der Entladungsleistung durch Erhöhung der Stromstärke bei $U = \text{konst.}$ (Abb. 12a) liefert Kraterböden mit zunehmender Wölbung über den gesamten Durchmesser.

Im Unterschied dazu verursacht die Spannungserhöhung bei $i = \text{konst.}$ weniger eine Verstärkung der Wölbung als vielmehr einen tiefen Graben am Kraterrand (Abb. 12b).

Abb. 13 zeigt eine REM-Oberflächenabbildung aus der Mitte eines Kraterbodens auf INCONEL 617 bei hoher Leistung (1250 V/150 mA). Die Mikrorauigkeit ist gut zu erkennen; neben muldenartigen Vertiefungen sind Spikes und Wälle zu sehen, die bis über das Grundniveau herausragen (Abb. 14).

Die Erzielung einer möglichst guten Tiefenauflösung verlangt möglichst flache Kraterböden. Flache Kraterböden erhält man bei mittleren elektrischen Entladungsleistungen, im konkreten Fall zwischen 50 und 100 W.

Der tiefe Graben am Kraterrand ist durch die konstruktive Ausführung des Glimmentladungsrohres nach GRIMM /8/ verursacht. Er verschlechtert die Tiefenauflösung dadurch, daß gleichzeitig Material aus unterschiedlichen Tiefen in das Plasma gelangt. Dies bewirkt eine zusätzliche Abflachung der Intensitäts-Zeit-Kurven im Übergangsgebiet zwischen Schichten verschiedener Zusammensetzung.

Zur Abschätzung des relativen Fehlers der Intensität durch die Kraterbodengeometrie im Übergangsgebiet zwischen verschiedenen Schichten kann man das pro Zeiteinheit im gesamten Krater abgetragene Probenvolumen ins Verhältnis zum Grabenvolumen setzen. Dabei wird als Graben der Teil des Kraterbodens definiert, der $1,25 \mu\text{m}$ tiefer als die mittlere Kraterbodentiefe ist. Dieser Wert entspricht der mittleren Rauchweite von Kraterböden. Unter der Annahme einer konstanten Sputterraten im gesamten Krater und der stets vorausgesetzten direkten Proportionalität zwischen Intensität und Anzahl der Analytatom im Plasma reduziert

sich die Abschätzung des relativen Signalfehlers ϵ auf die Berechnung eines Flächenverhältnisses:

$$\epsilon = \frac{A_{\text{gesamt}} - A_{2,5 \mu\text{m}}}{A_{\text{gesamt}}} \quad (32)$$

mit A_{gesamt} = Gesamtquerschnittsfläche des Kraters und $A_{2,5 \mu\text{m}}$ = Querschnittsfläche des Kraterteiles mit zugelassener Abweichung (hier $\pm 1,25 \mu\text{m}$) von der mittleren Kratertiefe in der Mitte des Kraterbodens. Wendet man diese Fehlerabschätzung auf die Daten von Abb. 12 an, so ergibt sich für den relativen Fehler des Meßsignals in Abhängigkeit von der elektrischen Entladungsleistung die in Abb. 15 dargestellte Kurve.

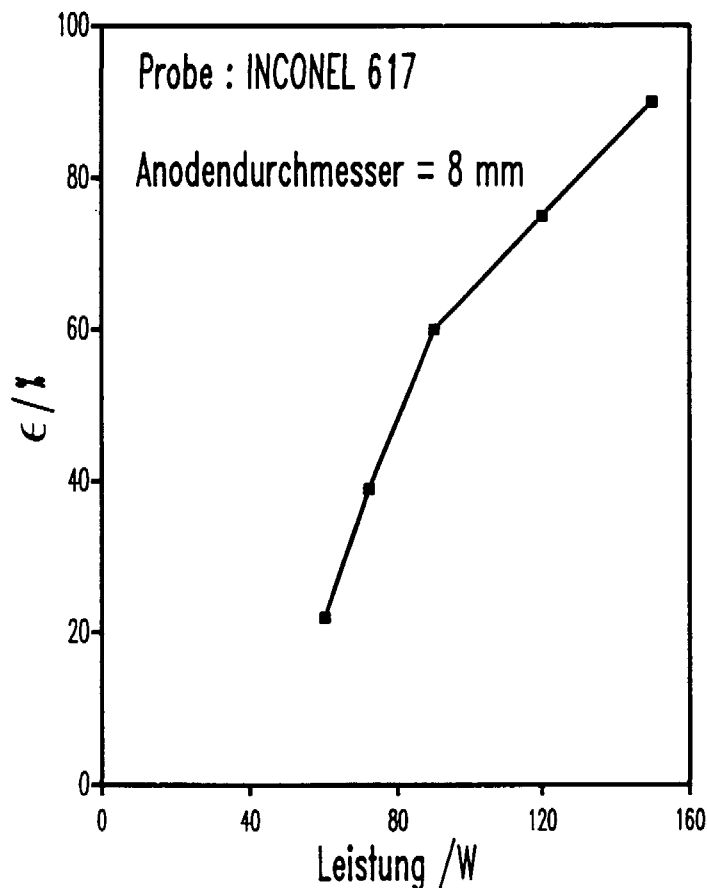


Abb. 15: Mittlerer Fehler der Intensität als Funktion der elektrischen Leistung bei einer zugelassenen Rauigkeit von $\pm 1,25 \mu\text{m}$

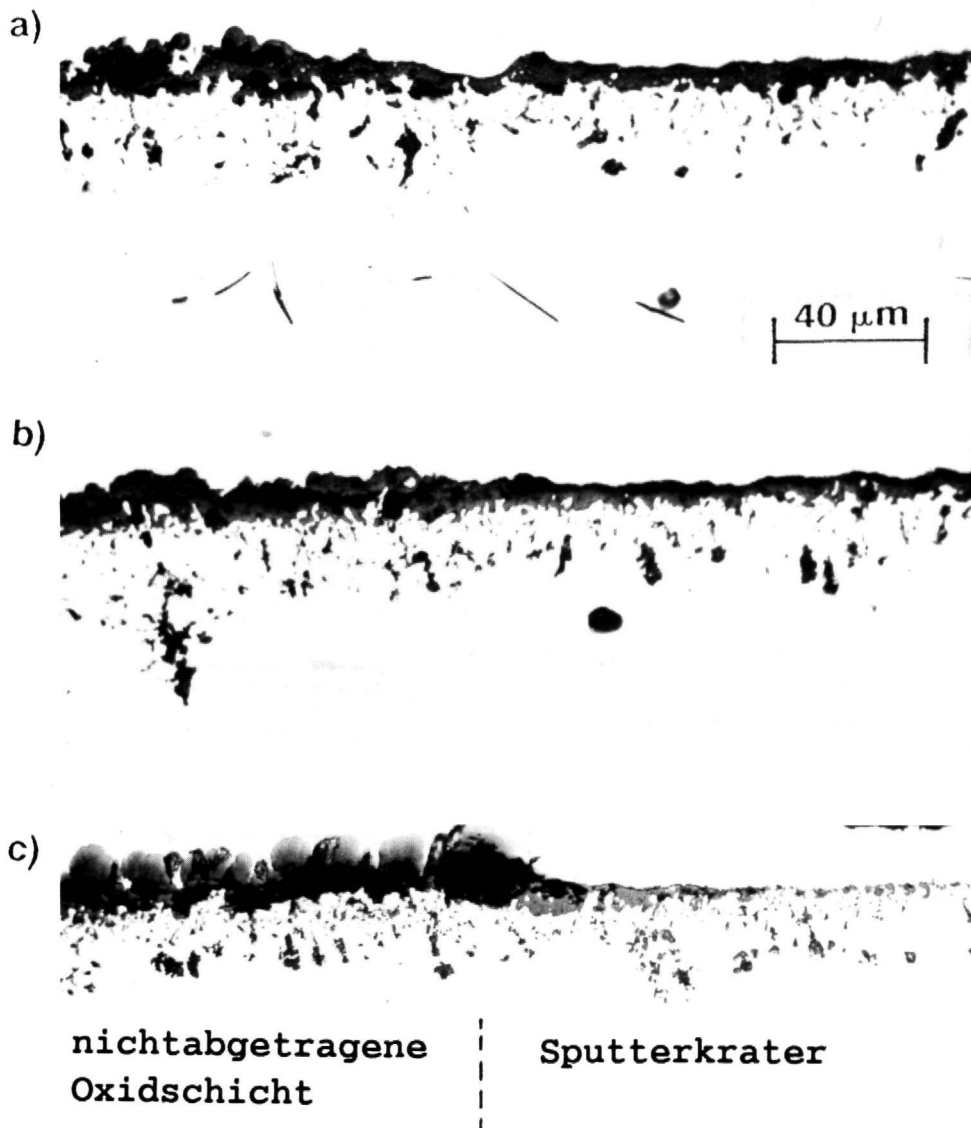


Abb. 16: Querschnitt durch den Rand von Sputterkratern auf oxidiertem INCONEL 617 ($U = 1040 \text{ V}$, $p_{\text{Ar}} = 0,9 \text{ hPa}$)

a) Sputterzeit = 120 s

b) Sputterzeit = 180 s

c) Sputterzeit = 240 s

Die gewählte Betriebsweise ($U = \text{konst.}$ od. $i = \text{konst.}$) scheint keine entscheidende Rolle zu spielen. Allerdings wurde mit den stromkonstanten Messungen nur der Leistungsbereich von 72 bis 112 W untersucht, wohingegen die

spannungskonstanten Messungen zwischen 70 und 150 W durchgeführt wurden.

Abb. 16 zeigt metallographische Schliffbilder der zeitlichen Entwicklung eines Sputterkraters am Rand im oxidierten INCONEL 617. Die Glimmentladung wurde nach 120, 180 bzw. 240 s abgebrochen und ein metallographischer Querschliff entlang eines Durchmessers durch den Krater angefertigt.

In diesen Bildern ist die Rauigkeit des Kraterbodens nicht erkennbar. Dagegen wird sichtbar, daß der Übergang zwischen Oxidschicht und Grundwerkstoff nicht eben ist. Den Übergang vom Oxid zum Grundwerkstoff erreicht man in diesem Fall nach 240 s. Man erkennt auch sehr gut den Einebnungseffekt mit fortschreitendem Sputterabtrag. Die Anfangsmikrorauigkeit nimmt dadurch ab, daß Spitzen als lokale Konzentratoren für das elektrische Feld wirken. Diese Spitzen werden dadurch bevorzugt abgetragen, so daß ihre Konzentratorwirkung allmählich abnimmt. Im Ergebnis bildet sich ein Kraterboden mit geringerer Mikrorauigkeit aus.

Am äußeren Kraterrand wachsen kleine Wälle auf (Abb. 12, 14). Diese Erscheinung ist strömungsbedingt. Über einem Ringspalt von ca. 0,2 mm zwischen dem Anodenstutzen und der Probe erfolgt die Evakuierung des Entladungsraumes. Mit der Gasströmung wird abgetragenes Probenmaterial in den Spalt hineingerissen und lagert sich dort teilweise unter Bildung solcher Wälle ab.

Die elektrische Leistung der Glimmentladung wirkt sich nicht nur auf die Kratertopographie aus, sondern hat auch eine erhebliche Probenerwärmung zur Folge, die ihrerseits Gefügeveränderungen und Diffusionsvorgänge auslösen kann /62/. Solche Vorgänge können Tiefenprofile grundsätzlich verfälschen. Um dies bei den vorliegenden Untersuchungen auszuschließen, wurde das Gefüge im Einflußgebiet von Sputterkratern untersucht. Der Vergleich der entspre-

chenden Gefügebilder (Abb. 17) erlaubt die Schlußfolgerungen, daß die gewählten Entladungsbedingungen ($P \leq 100 \text{ W}$) keine Veränderung des Grundgefüges auslösen.

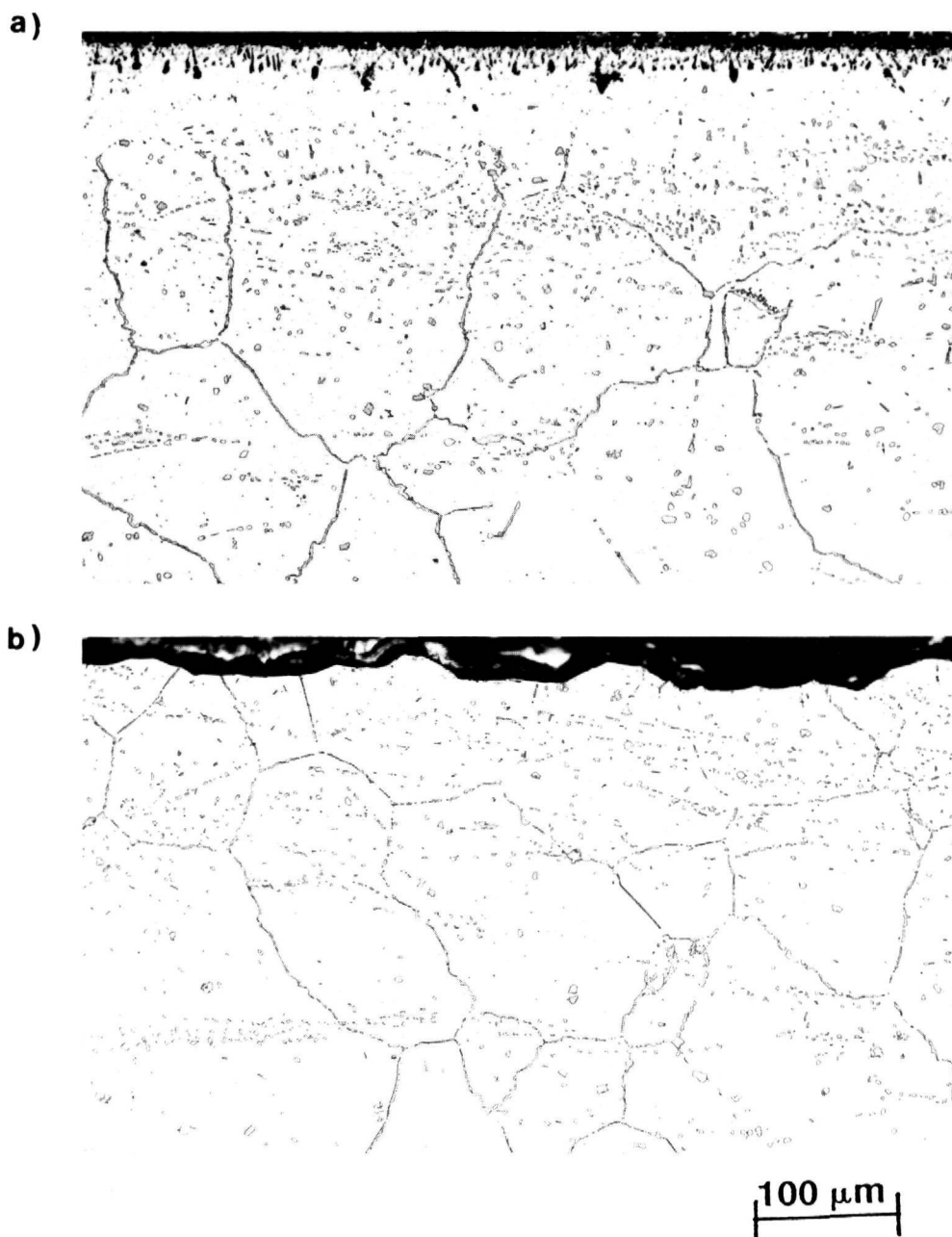


Abb. 17: Gefüge im oxidierten INCONEL 617
a) vor der Glimmentladungsuntersuchung
b) nach der Glimmentladungsuntersuchung,
Sputterzeit 2000 s

5.1.2 Betriebsweise der Entladung

5.1.2.1 U-i Kennlinie

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Entladung für INCONEL 617 im nichtoxidierten Zustand und für die oxidierte Oberfläche sind in Abb. 18 dargestellt. In beiden Fällen hat eine Spannungserhöhung (bei konstantem Druck) eine Stromerhöhung zur Folge. Die Entladung findet also im anormalen Gebiet statt (siehe Kap. 2.1) . Gleiche Spannungen ergeben unterschiedliche Stromstärken, je nachdem ob die Kathode aus metallischem INCONEL 617 oder Oxid besteht.

Das Oxid liefert bei gleicher Spannung grundsätzlich höhere Stromstärken. Das ist mit einer erhöhten Ladungsträgerdichte verbunden, die durch das gesputterte Kathodenmaterial verursacht sein muß. Dabei wird dem Sauerstoff des Oxides die wichtigste Bedeutung zugesprochen. Da der Ionisationsvorgang des Entladungsgases durch das Kathodenmaterial sicher nur unwesentlich beeinflusst wird (Spannung, Ar-Druck und damit mittlere freie Weglänge der Ar-Ionen konstant), kann dieser Effekt nur durch Bildung zusätzlicher negativer Ladungsträger bei der Oxidzerstäubung erklärt werden. Dafür kommen Elektronen und/oder negative Ionen in Frage.

Andererseits sind gleiche Stromstärken für metallisches INCONEL 617 und Oxid nur mit unterschiedlichen Spannungen erreichbar. Dies wiederum bedeutet unterschiedliche mittlere Energie der Primärionen und damit veränderte physikalische Bedingungen bei der Wechselwirkung mit der Probe beim Zerstäubungsprozeß.

Bei der Tiefenprofilanalyse von oxidierten HT-Legierungen ist man nun mit diesen Veränderungen unausweichlich konfrontiert. Die Auswirkungen der Veränderung eines der elektrischen Parameter der Glimmentladung auf die Sputter-

rate und die Intensität der Analytlinien beim Übergang aus der Oxidschicht in den Grundwerkstoff müssen deshalb bei der Tiefenprofilanalyse berücksichtigt werden.

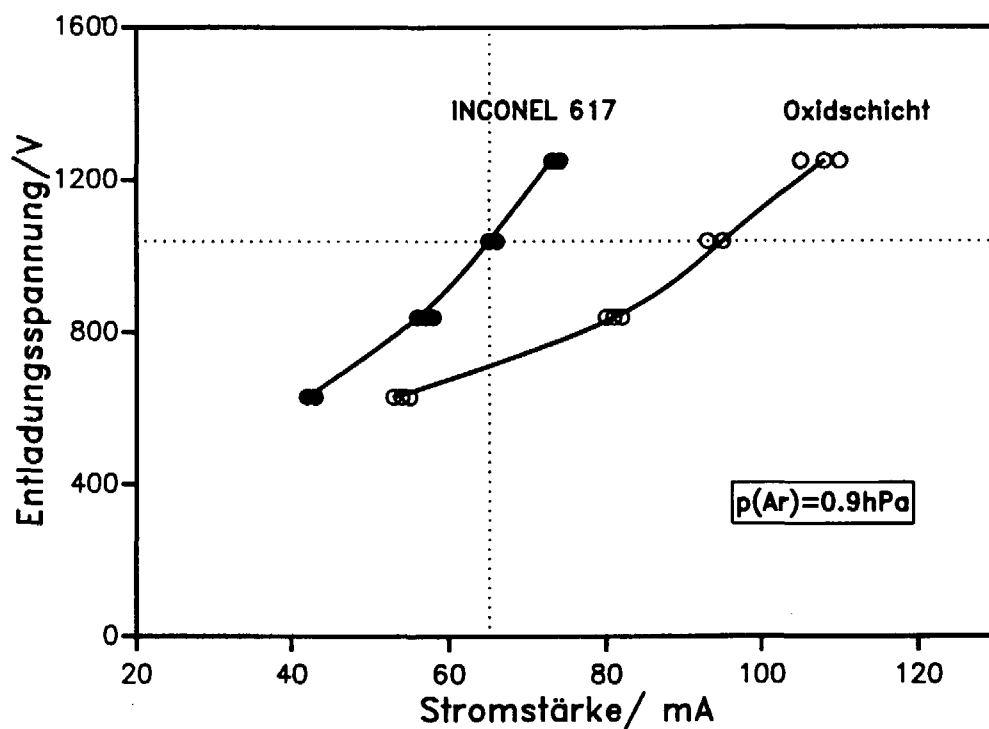


Abb. 18: U-i Kennlinie der Glimmentladung für INCONEL 617 und Oxidschicht

5.1.2.2 Tiefenprofile für verschiedene Betriebsweisen der Entladung

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich qualitative Tiefenprofile (Intensität-Zeit-Kurven) für die verschiedenen Betriebsweisen der Glimmentladung verändern. Zu diesem Zweck wurden Messungen an oxidierten INCONEL 617 bei $U = \text{konst.}$, $i = \text{konst.}$ und $P = U \cdot i = \text{konst.}$ durchgeführt. Für alle Messungen wurden identische Entladungsbedingungen mit Hilfe einer nichtoxidierten INCONEL 617-Probe bei $U = 1000 \text{ V}$, $i = 65 \text{ mA}$ und $p(\text{Ar}) = 0,9 \text{ hPa}$ eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 zu sehen.

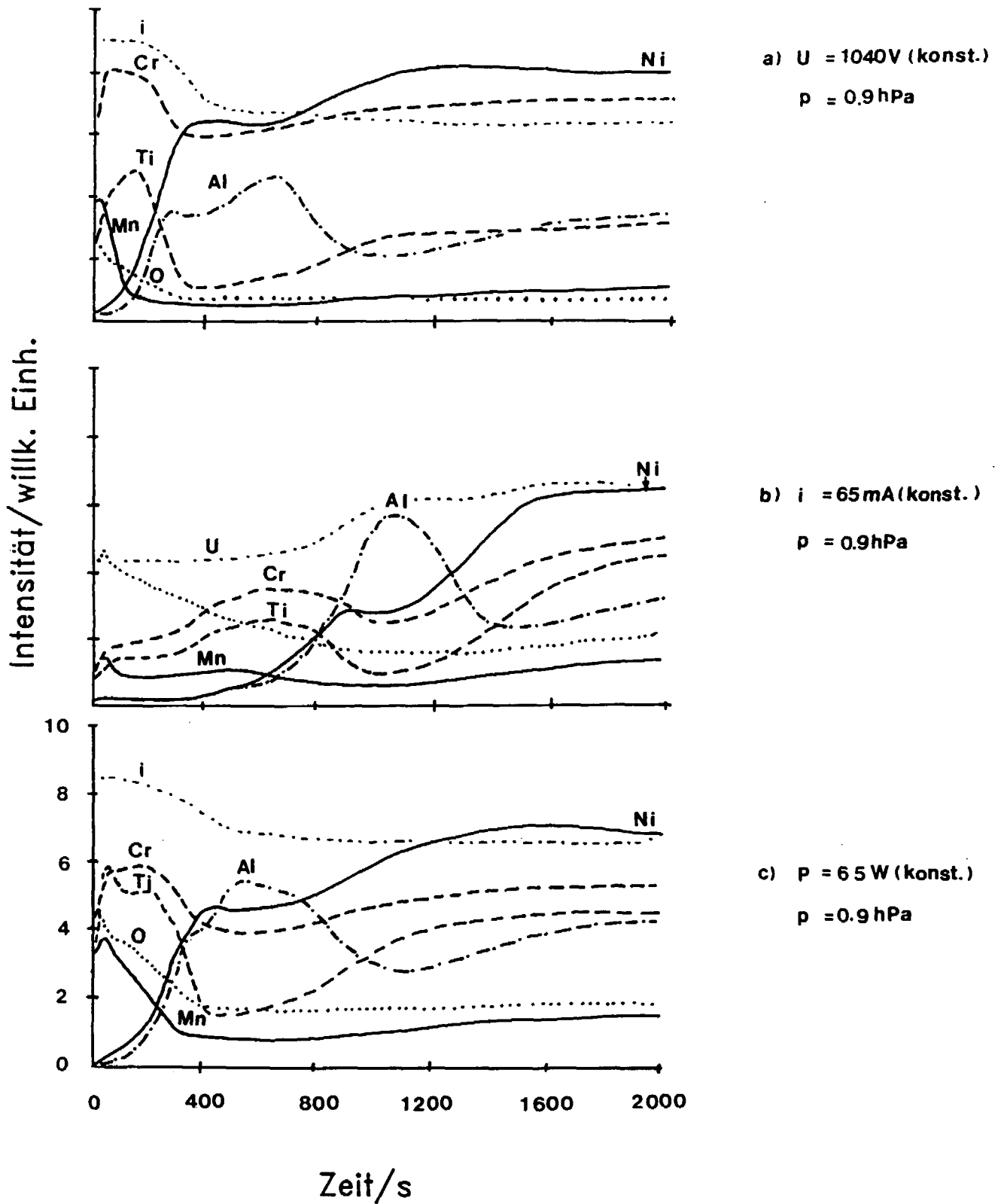


Abb. 19: Typische Intensitäts-Zeit-Kurven (qualitative Tiefenprofile) für oxidiertes INCONEL 617 bei unterschiedlichen Betriebsweisen der Entladung

Gleichzeitig wurden auch die Sputterraten im Oxidschichtgebiet und im Grundwerkstoff (INCONEL 617) bestimmt. Um den Wägefehler bei der Bestimmung des Masseverlustes im Oxidschichtgebiet niedrig zu halten, wurden auf einer Probe jeweils 6 Sputterkrater unter identischen Bedingungen gesetzt. Die Sputterrate wurde aus dem gemittelten Masseverlust berechnet. Außerdem wurde durch Veränderung der Meßzeit die abgetragene Oxidschichtdicke variiert. Sehr unterschiedliche Sputterraten (Tab. 8) bei gleicher Betriebsweise weisen auf eine Mittelung über mehrere, verschieden zusammengesetzte Schichten hin.

Entladungsparameter	Meßzeit (s)	Sputterrate ($\mu\text{g s}^{-1}$)	i (mA)	U (V)
U = 1040 V	120	$7,0 \pm 0,5$	95 ± 5	-
U = 1040 V	240	$8,0 \pm 0,6$	80 ± 5	-
i = 65 mA	300	$0,5 \pm 0,2$	-	700 ± 50
i = 65 mA	600	$2,3 \pm 0,2$	-	900 ± 80
p = 65 W	200	$3,6 \pm 0,3$	80 ± 5	820 ± 50
p = 65 W	300	$4,1 \pm 0,4$	70 ± 5	920 ± 50

Tab. 8: Sputterraten in der Oxidschicht auf Inconel 617
($p_{\text{Ar}} = 0,9 \text{ hPa}$)

Vergleicht man die Intensitäts-Zeit-Kurven der Abb. 19 miteinander, so wird deutlich, daß verschiedene Betriebsweisen trotz identischer Parametereinstellungen auf einer Referenzprobe von einundderselben Oxidschicht völlig verschiedene Tiefenprofile liefern. Alle Profile enden im Grundwerkstoff mit etwa gleichen Intensitäten, täuschen aber je nach Betriebsweise unterschiedliche Schichtdicken und Elementgehalte vor, wenn man die Meßzeit und die Intensität direkt als Abtragstiefe und Konzentration zu deuten versucht. Die wesentlichen Ursachen für die Unterschiede liegen im verschiedenen Sputterverhalten von Oxid und Metall und in der Rückwirkung des atomisierten Probenmaterials auf die Entladung.

Der Aufbau von Oxidschichten auf INCONEL 617 ist aus anderen Arbeiten /55, 56/ grundsätzlich bekannt. Überträgt man diese Kenntnisse auf die Profile der Abb. 19, so widerspiegelt der Intensitätsverlauf der spannungs-

konstanten Messung die Konzentrationsprofile für die einzelnen Elemente am besten .

Vom physikalischen Standpunkt aus scheint diese Betriebsweise auch die sinnvollste. Bei konstantem Ar-Druck und spannungstabiler Entladung bleibt die mittlere freie Weglänge der Primärionen angenähert konstant. Damit treffen die Primärionen mit etwa gleichbleibender mittlerer kinetischer Energie auf die Kathode unabhängig davon, ob die Oxidschicht oder Grundwerkstoff abgetragen wird. Die Sputterausbeute hängt damit hauptsächlich von der Bindungsenergie der Probenatome (genauer der Sublimationsenergie) ab. Die Primärbedingungen der Kathodenzerstäubung (Ionisation des Entladungsgases, Beschleunigung der Primärionen) werden so in etwa konstant gehalten. Die Änderung der Entladungsstromstärke i von Schicht zu Schicht in den Grundwerkstoff hinein ist ein Maß für die Generierung zusätzlicher Ladungsträger . Bei dieser Generierung überlagern sich die Erzeugung von Ionen und von Elektronen. Die Elektronendichte im Plasma bestimmt aber sehr stark die optische Anregung.

Bei einer Messung mit konstanter Stromstärke beträgt die Sputterrate in der Oxidschicht nur etwa ein Fünftel der des Grundwerkstoffes. Dadurch reduziert sich das Angebot von Probenatomen im Plasma. Anstatt der Anreicherung bestimmter Elemente in der Oxidschicht (z.B. Cr, Mn, Ti) wird deren Abreicherung vorgetäuscht.

Bei einer Messung mit konstanter Leistung ist die Ähnlichkeit der Tiefenprofile zur spannungskonstanten Betriebsweise der Entladung zu erkennen. Aufgrund geringerer Sputterraten im Vergleich $U = \text{konstant}$ (Tab.8) beobachtet man eine Verlängerung der Sputterzeit für die Oxidschicht.

5.1.3 Optimierte Untersuchungsbedingungen

Die in den vorherigen Abschnitten (Kap. 5.1.1 und 5.1.2) gewonnenen Erkenntnisse lassen sich bezüglich der Optimierung der Tiefenprofilanalyse folgendermaßen zusammenfassen:

1. Um eine möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit zu erzielen, muß das Angebot von Analytatomen im Plasma und deren optische Anregung möglichst groß sein. Dies wird durch hohe Sputterraten erreicht, die möglichst hohe Entladungsleistungen voraussetzen.
2. Eine hohe Entladungsleistung verschlechtert die Tiefenauflösung durch nicht ebenmäßigen Probenabtrag. Akzeptierbare Tiefenauflösungen (ca. 1 - 2 μm) sind für oxidiertes INCONEL 617 bei Leistungen unterhalb 100 W gegeben. Optimale Bedingungen liegen vor bei

$$1000 \text{ V} \leq U < 1200 \text{ V}$$

$$95 \text{ mA} \geq i > 60 \text{ mA}$$
3. Beim Übergang aus der Oxidschicht in den Grundwerkstoff sollen sich die Sputterraten und die elektrischen Bedingungen möglichst wenig ändern. Dies wird am besten bei spannungskonstanter Betriebsweise erreicht. Sie ist physikalisch sinnvoll und hat den praktischen Vorteil, daß Intensitäts-Zeit-Kurven halbquantitative als Konzentrations-Tiefen-Profile bewertet werden können.

5.2 Linienintensität, Konzentration und Entladungsbedingungen

5.2.1 Zusammenhang von Linienintensität und Analytkonzentration

Die quantitative Spektralanalyse beruht auf dem Zusammenhang zwischen der Linienintensität und der Konzentration. Um diesen Zusammenhang für die GDOS zu erhalten, müssen die Linienintensitäten kalibriert werden. Üblicherweise werden dafür Kalibrierungsstandards mit abgestuften Konzentrationen benutzt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit einer Intensitätskalibrierung auf Proben mit unbekannter

Zusammensetzung ist, daß die Kalibrierungsstandards in ihren physikalischen, chemischen und mikrostrukturellen Parametern mit der unbekannten Probe möglichst gut übereinstimmen und unter identischen Bedingungen analysiert werden. Aus solchen Messungen wird die Intensität-Konzentrationsabhängigkeit (Kalibrierungskurve) ermittelt und die Konzentration in der Analysenprobe bestimmt. Diese Bedingungen sind bei der Analyse von Oxidschichten auf HT-Legierungen nicht zu erfüllen. Deshalb wurde versucht, als Kalibrierungsstandards die Legierungen selbst und Vergleichspreßlinge mit geeigneten Kupfer-Metall bzw. Kupfer-Oxid-Mischungen zu verwenden. Da die Sputterraten der Vergleichspreßlinge und der Oxidschicht ganz unterschiedlich sind (wie später in Kap.5.3.1 und Kap 5.6 gezeigt), dürfen die erhaltenen Kalibrierungskurven nicht für die Kalibrierung der Intensität in der Oxidschicht auf HT-Legierungen benutzt werden. Gleiche Intensität bedeutet nicht zwangsläufig gleiche Konzentration. Die Sputterrate von Preßlingen ist bei identischen Parameterstellungen auf einer Referenzprobe ($U = 1040 \text{ V}$, $p(\text{Ar}) = 0,9 \text{ hPa}$) etwa fünfmal größer als in Oxidschichten, so daß das Probenangebot im Plasma trotz gleicher Konzentration unterschiedlich ist.

Um dennoch Linienintensitäten in Konzentrationen umrechnen zu können, müssen die wesentlichen Prozesse in einer Gleichstrom-Glimmentladung näher betrachtet werden, damit über die einer Messung zugänglichen Größen die Analytgehalte berechnet werden können. Dafür muß ein Zusammenhang zwischen den Meßgrößen und der Intensität gefunden werden.

Sicher kann man davon ausgehen, daß die Intensität einer Spektrallinie proportional zu der pro Zeiteinheit im Plasma vorhandenen Anzahl von Atomen eines Analyten und der Emissionsausbeute für die betrachtete Spektrallinie ist. Die Anzahl der Analytatome ist bei konstantem Druck im Entladungsvolumen und im stationären Gleichgewicht der Sputterrate (q) und der Analytkonzentration (C) proportional. Die Emissionsausbeute (R) wird als Proportionali-

tätsfaktor zwischen der Linienintensität und der Anzahl der Analytatome im Plasma eingeführt.

5.2.2 Mathematischer Ansatz

Die Glimmentladungsuntersuchungen erfolgten im vorliegenden Falle bei elektrischen Leistungen < 100 W und einem Ar-Druck von ca. 1 hPa. Es wird angenommen, daß unter diesen Bedingungen eine direkte Proportionalität zwischen der der Intensität einer Spektrallinie und der Anzahl der Atome eines bestimmten Elementes im Plasma besteht. Die Intensität $I_{\lambda,E}$ der Spektrallinie λ des Elementes E berechnet sich damit zu /64, 65/ :

$$I_{\lambda,E}(i,U) = R_{\lambda,E}(i,U) \cdot C_E \cdot q(i,U) \quad (33)$$

wobei $R_{\lambda,E}$ der Emissionsfaktor des Elementes E für die Spektrallinie λ , C_E die Masse-Konzentration des Elementes E im momentanen zerstäubten Oberflächenabschnitt und q die Sputterrate bedeuten. $R_{\lambda,E}(i,U)$ und $q(i,U)$ gelten jeweils für bestimmte Entladungsbedingungen, d.h. sie hängen von den elektrischen Entladungsparametern ab.

Die Abhängigkeit des Emissionsfaktors $R_{\lambda,E}$ von der Stromstärke i wird in erster Näherung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kap. 5.1.1.2 als linear angenommen. Damit läßt sich der Ansatz (33) in folgender Weise umformen, worin $r_{\lambda,E}(U)$ als spezifischer Emissionsfaktor eingeführt wird :

$$R_{\lambda,E}(i,U) = r_{\lambda,E}(U) \cdot i \quad (34)$$

Gl.(34) ist die Definitionsgleichung für den spezifischen Emissionsfaktor $r_{\lambda,E}(U)$, der nur noch von der Spannung abhängen soll.

Mit Gleichung (33) folgt:

$$I_{\lambda,E}(i,U) = r_{\lambda,E}(U) \cdot i \cdot C_E \cdot q(i,U) \quad (35)$$

Gleichung (35) gilt für eine Probe (P) mit unbekannter Zusammensetzung ebenso wie für eine Referenzprobe(Ref).

Gleichung (35) lautet für unbekannte Probe :

$$I_{\lambda,E,P} = r_{\lambda,E,P}(U) \cdot i_P \cdot C_{E,P} \cdot q_P(i,U) \quad (36)$$

Gleichung (35) lautet für die Referenz:

$$I_{\lambda,E,Ref.} = r_{\lambda,E,Ref.}(U) \cdot i_{Ref.} \cdot C_{E,Ref.} \cdot q_{Ref.}(i,U) \quad (37)$$

Dividiert man Gl.(36) durch Gl.(37) und löst sie nach der unbekannten Konzentration auf, so erhält man Gl.(38)

$$C_{E,P} = C_{E(Ref.)} \cdot \frac{I_{\lambda,E,P}}{I_{\lambda,E,Ref.}} \cdot \frac{r_{\lambda,E,Ref.}(U)}{r_{\lambda,E,P}(U)} \cdot \frac{q_{Ref.}(i,U)}{q_P(i,U)} \cdot \frac{i_{Ref.}}{i_P} \quad (38)$$

Nach Gleichung (38) kann man die unbekannten Konzentration des Elements E in der Analysenprobe bestimmen, vorausgesetzt der spezifische Emissionsfaktor ist für Probe und Referenzmaterial bekannt.

5.3 Untersuchung des Matrixeinflusses

Unter Matrixeinfluß versteht man in der Spektralanalytik die Auswirkung des chemischen und mikrostrukturellen Aufbaus einer Probe auf das Analysenergebnis. In der optischen Glimmentladungsspektrometrie werden nur geringe Materialmengen einer zu analysierenden Probe von der Oberfläche abgesputtert. Diese Probenatome gelangen erst nach zahlreichen Stoßprozessen durch Diffusion in hoher Verdünnung in das Plasma, indem das eigentliche Analysensignal

(Licht einer charakteristischen Spektrallinie des Analyten) erzeugt wird. Der Matrixeinfluß kann direkt nur bei der Zerstäubung der Probenoberfläche, der Konkurrenz-anregung, der Selbst- oder gegenseitigen Absorption im Plasma und/oder durch Intensitäts-Verfälschung infolge von Spektrallinienüberlagerung im Spektrometer zur Geltung kommen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Auswirkung eines möglichen Matrixeinflusses an Proben unterschiedlicher Beschaffenheit und Zusammensetzung untersucht. Einerseits wurden dafür die HT-Legierungen (mit und ohne Oxidschicht) verwendet, andererseits wurden Kupfer-Vergleichspreßlinge verschiedener Zusammensetzung benutzt. Die Zielgröße zur Bewertung des Matrixeinflusses ist der spezifische Emissionsfaktor (Gl. 34), weil nur er eventuelle Wechselwirkungseffekte der Analytatoome bei der optischen Anregung im Plasma widerspiegelt. Der Einfluß der Matrix auf die Sputterraten ist ebenso trivial wie mögliche Überlagerungen von Spektrallinien verschiedener Analyten; sie sind aber trotzdem Gegenstand der Untersuchungen gewesen.

Mit den verwendeten Probenmaterialien wurde ein breites Konzentrationsintervall der relevanten Analyten abgedeckt. Für die Berechnung vergleichbarer Emissionsfaktoren erwuchs daraus die Schwierigkeit, daß der jeweilige Detektionskanal nicht immer bei maximaler Empfindlichkeit betrieben werden konnte. Auf eine Umschaltung der Verstärkungsfaktoren der Photomultiplier (bestimmt durch ihre Betriebsspannung) wurde absichtlich verzichtet, um keine unnötigen Meßfehler einzuschleppen.

5.3.1 Ergebnisse für spannungskonstante Betriebsweise der Entladung

Diese Messungen wurden bei $U = 1040 \text{ V}$ und einem Ar-Druck von ca. $0,9 \text{ hPa}$ durchgeführt. Gemessen wurden die Strom-

stärke, die Intensitäten relevanter Analyten sowie die Sputterraten. Alle Werte wurden über die Meßzeit von $t = 500$ s gemittelt. Die Emissionsfaktoren wurden mittels der Gleichung (33) und (34) berechnet. In den Tabellen 9 - 14 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. In diesen Tabellen sind die untersuchten Elemente in der ersten Zeile, die verwendeten Probenmaterialien INCONEL 617 (INC.617), HASTELLOY X (HAS.X), INCOLOY 800 H (INC.800 H) und Vergleichspreßling M1 bis M10 (mit der Zusammensetzung wie in Tab. 5 in Kap.4.1.3) in der zweiten Zeile, die Bindungszustände der Analyten, d.h. ob sie als Metall (Met.), Oxid (Ox.) oder Legierung (Leg.) vorlagen, in der dritten Zeile die jeweiligen Analytkonzentrationen und darunter die gemessenen bzw. berechneten Daten zusammengefaßt.

5.3.2 Ergebnisse für leistungskonstante Betriebsweise der Entladung

Die Untersuchungen erfolgten bei einer elektrischen Leistung von $P = 65$ W und einem Ar-Druck von ca. 0,9 hPa. Unter diesen Bedingungen wurden Stromstärken, Intensitäten und Spannungen gemessen. Die Messung der Intensität und die Ermittlung der Sputterraten und Emissionsfaktoren erfolgten wie im Kap. 5.3.1. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 15 bis 17 zusammengestellt. Der Inhalt dieser Tabellen entspricht den Angaben im Kap.5.3.1.

Element	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
Probe	M1	M4	M7	M8	M9	M10	INC. 617
Zustand d. Analyten	(Met.)	(Ox.)	(Met.)	(Ox.)	(Met.)	(Ox.)	(Leg.)
C _E (Ma. %)	10	10	4	4	2,2	6,6	22
I (mA)	85 ± 3	95 ± 3	90 ± 5	107 ± 5	85 ± 4	100 ± 5	65 ± 3
I _λ E (willk. Einh.)	8,0 ± 0,1	7,2 ± 0,2	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,3	6,4 ± 0,4	6,8 ± 0,2
q (µg/s)	36,7 ± 0,3	27,2 ± 0,2	33 ± 2	26 ± 1	40 ± 1,0	33 ± 1,0	17,5 ± 0,9
R _λ E (willk. Einh.)	2,2 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,2 ± 0,2	4,1 ± 0,3	2,9 ± 0,2	1,8 ± 0,1
I _λ E (willk. Einh.)	0,026 ± 0,001	0,028 ± 0,001	0,029 ± 0,002	0,030 ± 0,003	0,048 ± 0,005	0,029 ± 0,002	0,027 ± 0,001

Element	Mn				Mn				Mn				Mn			
Probe	M9				M10				INC. 617				HAS. X			
Zustand d. Analyten	(Met.)				(Ox.)				(Leg.)				(Leg.)			
CE (Ma.%)	0,1 ± 0,0				0,1 ± 0,0				0,03 ± 0,01				0,61 ± 0,06			
i (mA)	85 ± 4				100 ± 5				65 ± 3				64 ± 3			
I _{λ,E} (willk. Einh.)	3,5 ± 0,2				2,8 ± 0,2				0,71 ± 0,02				7,3 ± 0,2			
q (μg/s)	40 ± 1				33 ± 1				17,5 ± 0,9				17,8 ± 0,8			
R _{λ,E} (willk. Einh.)	88 ± 6				85 ± 8				135 ± 45				67 ± 7			
r _{λ,E} (willk. Einh.)	1,04 ± 0,08				0,85 ± 0,09				2,1 ± 0,7				1,1 ± 0,1			

Tab. 11: Ergebnisse zum Matrixeinfluß für MnI 403,45 nm (U = 1040 V, Hs = 14)

Element	Ti				Ti				Ti				Al			
Probe	M9				M10				INC. 617				INC. 800 H			
Zustand d. Analyten	(Met.)				(Ox.)				(Leg.)				(Leg.)			
CE (Ma.%)	0,1 ± 0,0				0,1 ± 0,0				0,26 ± 0,03				0,52 ± 0,05			
i (mA)	85 ± 4				100 ± 5				65 ± 3				70 ± 3			
I _{λ,E} (willk. Einh.)	1,7 ± 0,1				1,6 ± 0,1				2,3 ± 0,1				3,2 ± 0,1			
q (μg/s)	40 ± 1,0				33 ± 1,0				17,5 ± 0,9				15,8 ± 0,9			
R _{λ,E} (willk. Einh.)	43 ± 3				49 ± 4				51 ± 6				38 ± 4			
r _{λ,E} (willk. Einh.)	0,51 ± 0,05				0,49 ± 0,05				0,8 ± 0,1				0,55 ± 0,07			

Tab. 12: Ergebnisse zum Matrixeinfluß für TiI 365,35 nm (U = 1040 V, Hs 14) und AlI 396,15 nm (U = 1040 V, Hs = 10)

Element	Ni		Ni		Co		Co	
Probe	INC. 617		HAS. X		INC. 800 H		HAS. X	
Zustand d. Analyten	(Leg.)		(Leg.)		(Leg.)		(Leg.)	
C _E (Ma.%)	54,0 ± 1		45 ± 1		30 ± 1		12,1 ± 0,2	
i (mA/s)	65 ± 3		64 ± 3		70 ± 3		65 ± 3	
I _{λ,E} (willk. Einh.)	3,1 ± 0,1		2,8 ± 0,1		1,8 ± 0,1		6,5 ± 0,3	
q (μ/s)	17,5 ± 0,9		17,8 ± 0,9		15,8 ± 0,9		17,5 ± 0,9	
R _{λ,E} (willk. Einh.)	0,33 ± 0,02		0,35 ± 0,02		0,37 ± 0,2		3,1 ± 0,3	
r _{λ,E} (willk. Einh.)	0,0050 ± 0,0004		0,0054 ± 0,0004		0,0053 ± 0,0004		0,047 ± 0,005	
							2,60 ± 0,05	
							64 ± 3	
							1,52 ± 0,07	
							17,8 ± 0,9	
							3,3 ± 0,3	
							0,051 ± 0,005	
							0,17 ± 0,02	
							70 ± 3	
							0,13 ± 0,01	
							15,8 ± 0,9	
							4,8 ± 0,7	
							0,069 ± 0,009	

Tab. 13: Ergebnisse zum Matrixeinfluß für NiI 349,30 nm (U = 1040 V, Hs = 7) und CoI 425,43 nm (U = 1040 V, Hs = 10)

Element	Mo		Mo		Mo		Fe	
Probe	INC. 617		HAS. X		INC. 800 H		HAS. X	
Zustand d. Analyten	(Leg.)		(Leg.)		(Leg.)		(Leg.)	
C _E (Ma.%)	8,9 ± 0,9		8,6 ± 0,9		0,29 ± 0,03		1,1 ± 0,1	
i (mA)	65 ± 3		64 ± 3		70 ± 3		65 ± 3	
I _{λ,E} (will. Einh.)	6,2 ± 0,1		5,6 ± 0,3		0,19 ± 0,01		0,18 ± 0,01	
q (μg/s)	17,5 ± 0,9		17,8 ± 0,9		15,8 ± 0,9		17,5 ± 0,9	
R _{λ,E} (willk. Einh.)	4,0 ± 0,5		3,7 ± 0,4		4,2 ± 0,6		1 ± 0,1	
r _{λ,E} (willk. Einh.)	0,062 ± 0,008		0,057 ± 0,006		0,059 ± 0,008		0,015 ± 0,002	
							19,6 ± 0,4	
							64 ± 3	
							3,66 ± 0,2	
							17,8 ± 0,9	
							1,03 ± 0,06	
							0,016 ± 0,01	
							45,9 ± 0,9	
							70 ± 3	
							7,1 ± 0,2	
							15,8 ± 0,9	
							0,97 ± 0,06	
							0,014 ± 0,01	

Tab. 14: Ergebnisse zum Matrixeinfluß für MoI 386,41 nm (U = 1040 V, Hs = 10) und FeI 372,0 nm (U = 1040 V, Hs = 10)

Element	Cr		Cr		Mn		Mn		Ti		Ti	
Probe	INC. 617		M1		M4		M2		M5		M3	
Zustand d. Analyten	(Leg.)		(Met.)		(Ox.)		(Met.)		(Ox.)		(Met.)	
C _E (Ma.%)	22		10		10		10		10		10	
U (V)	1040 ± 30		890 ± 30		860 ± 30		865 ± 30		785 ± 30		787 ± 30	
i (mA)	65 ± 3		73 ± 3		79 ± 4		74 ± 3		83 ± 4		82 ± 4	
I _{λ,E} (willk. Einh.)	6,80 ± 0,05		6,2 ± 0,2		4,90 ± 0,06		3,80 ± 0,05		2,35 ± 0,02		4,0 ± 0,1	
q (µg/s)	17,4 ± 0,9		25 ± 1		16,2 ± 0,3		28,2 ± 0,3		13,3 ± 0,1		13,9 ± 0,3	
R _{λ,E} (willk. Einh.)	1,64 ± 0,05		2,53 ± 0,07		3,02 ± 0,09		1,35 ± 0,02		1,77 ± 0,04		2,9 ± 0,2	
I _{λ,E} (willk. Einh.)	0,025 ± 0,003		0,035 ± 0,002		0,038 ± 0,002		0,018 ± 0,001		0,021 ± 0,002		0,034 ± 0,003	

Tab. 15: Ergebnisse zum Matrixeinfluß für CrI 425,4 nm (Hs = 6), MnI 403,4 nm (Hs = 8) und TiI 365,4 nm (Hs = 10), P = 65 W

Element	Cr		Cr		Mn		Mn		Ti		Ti	
Probe	M7		M8		M7		M8		M7		M8	
Zustand d. Analyten	(Met.)		(Ox.)		(Met.)		(Ox.)		(Met.)		(Ox.)	
C _E (Ma.%)	4		4		3		3		3		3	
U (V)	860 ± 30		796 ± 30		860 ± 30		796 ± 30		860 ± 30		796 ± 30	
i (mA)	75 ± 4		91 ± 4		75 ± 4		81 ± 4		75 ± 4		81 ± 4	
I _{λ,E} (willk. Einh.)	3 ± 0,13		1,89 ± 0,04		0,81 ± 0,03		0,72 ± 0,02		1,70 ± 0,16		1,00 ± 0,03	
q (µg/s)	21,2 ± 0,5		12,2 ± 0,5		21,2 ± 0,5		12,2 ± 0,5		21,2 ± 0,5		12,2 ± 0,5	
R _{λ,E} (willk. Einh.)	3,5 ± 0,2		3,7 ± 0,2		1,42 ± 0,08		1,86 ± 0,09		2,7 ± 0,1		2,6 ± 0,1	
I _{λ,E} (willk. Einh.)	0,046 ± 0,003		0,045 ± 0,003		0,019 ± 0,001		0,023 ± 0,002		0,035 ± 0,002		0,032 ± 0,002	

Tab. 16: Ergebnisse zum Matrixeinfluß für CrI 425,4 nm (Hs = 6), MnI 403,4 nm (Hs = 8) und TiI 365,4 nm (Hs = 10), P = 65 W

Element	Cr	Cr	Mn	Mn	Ti	Ti
Probe	M9	M10	M9	M10	M9	M10
Zustand d. Analyten	(Met.)	(Ox.)	(Met.)	(Ox.)	(Met.)	(Ox.)
C _E (Ma%)	2,2	6,6	0,1	0,1	0,1	0,1
U (V)	880 ± 30	820 ± 30	880 ± 30	820 ± 30	880 ± 30	820 ± 30
i (mA)	73 ± 4	90 ± 4	73 ± 4	80 ± 4	73 ± 4	80 ± 4
I _{λ₁} E (willk. Einh.)	1,12 ± 0,05	1,74 ± 0,03	2,4 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,5 ± 0,04	1,22 ± 0,02
q (µg/s)	26,6 ± 0,9	17,6 ± 0,4	26,6 ± 0,9	17,6 ± 0,4	26,6 ± 0,9	17,6 ± 0,4
R _{λ₁} E (willk. Einh.)	1,92 ± 0,09	1,50 ± 0,06	91 ± 1,5	98 ± 4	56 ± 3	69 ± 3
I _{λ₂} E (willk. Einh.)	0,026 ± 0,002	0,019 ± 0,001	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,77 ± 0,05	0,86 ± 0,05

Tab. 17: Ergebnisse zum Matrixeinfluß für CrI 425,4 nm (Hs = 5), MnI 403,4 nm (Hs = 14), TiI 365,4 nm (Hs = 14), P = 65 W

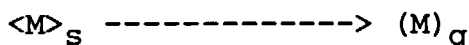
5.3.3 Bewertung des Matrixeinflusses

5.3.3.1 Sputterraten

Ein direkter Vergleich der Sputterraten in der Tabellen 9 bis 14 zwischen den Preßlinge verschiedener Zusammensetzung und den Legierungen ist wegen der sich einstellenden verschiedenen Stromstärken nicht möglich. Dennoch lassen sich Tendenzen erkennen:

1. Vergleichspreßlinge mit Mischungen ausschließlich aus metallischen Pulvern haben trotz niedrigerer Entladungsleistungen eine höhere Sputterrate als Preßlinge, die oxidische Pulver enthalten.
2. Vergleichspreßlinge mit 90 Ma.% Kupfer in der Mischung ergeben stets höhere Sputterraten als die Ni-Basislegierungen INCONEL 617 und HASTELLOY X sowie die Fe-Basislegierung INCOLOY 800 H.
3. die Legierung INCOLOY 800 H auf Fe-Basis zeigt im Vergleich zu INCONEL 617 und HASTELLOY X auf Ni-Basis eine niedrigere Sputterrate.

Diese Befunde lassen sich aufgrund grober thermodynamischer Abschätzungen erklären. Für die Zerstäubung eines Metalles, d.h. für seine Überführung in den "gasförmigen" Zustand, ist die entsprechende Sublimationsenergie aufzubringen:



$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{(M)} - \Delta H^{\circ}_{\langle M \rangle} \quad (39)$$

Bei der Zerstäubung eines Metalloxids ist zusätzlich die chemische Bindungsenergie des Metalls mit dem Sauerstoff aufzubringen. Die Zerstäubung eines Metalloxids erfordert also grundsätzlich mehr Energie als die des jeweiligen Metalls. Diese Energien haben die Primärionen zu liefern. Da der Energieeintrag pro Zeiteinheit in die Probenoberfläche bei spannungskonstanter Entladung jedoch etwa

konstant ist, beobachtet man für Oxide eine geringere Sputterraterate.

Die Sputterratenunterschiede zwischen einem Cu-Vergleichspreßling und einer HT-Legierung lassen sich durch unterschiedliche Sublimationsenergien /36, 72/ verstehen. Bereits BENGTON /67/ bestimmte für die Sputterkonstanten C_0 (Sputterraterate/Entladungsleistung) von Cu, Ni und Fe Werte, die sich wie 4:2:1 verhalten.

5.3.3.2 Emissionsfaktoren

Bei der Bewertung der Emissionsfaktoren muß auf die Definitionsgleichung (34) Bezug genommen werden. In Übereinstimmung mit BENGTON /69/ ist experimentell gesichert, daß Spannungs- und Stromabhängigkeit des Emissionsfaktors unabhängig voneinander behandelt werden können.

$$R_{\lambda,E}(i,U) = r_{\lambda,E}(U) \cdot i \quad (34)$$

Bei spannungskonstanter Glimmentladung ist $r_{\lambda,E}$ eine Konstante, vorausgesetzt, die in ihr enthaltenen Eigenschaften des Spektrometerkanals (Primär- und Sekundärspaltposition und -größe, erfaßter Raumwinkel, Verstärkungsfaktor des Photomultipliers usw.) bleiben unverändert. Wegen des untersuchten Konzentrationsintervalls kann die Forderung an die Kanalverstärkung nur teilweise erfüllt werden. Die Ergebnisse sind deshalb in Gruppen zusammengefaßt, innerhalb derer die Vergleichbarkeit der spezifischen Emissionsfaktoren gewährleistet ist. Der Vergleich innerhalb der Gruppen der Tabellen 9 - 14 erlaubt die folgenden Schlußfolgerungen:

1. der spezifische Emissionsfaktor $r_{\lambda,E}$ ist im Fehlerbereich unabhängig von der Analytkonzentration, der Matrixzusammensetzung und dem Bindungszustand des Analyten,

2. die benutzte lineare Stromabhängigkeit des Emissionsfaktors $R_{\lambda,E}$ erweist sich als praktikabler Ansatz, falls der tatsächliche Exponent $A_{\lambda,E}$ (Gl.30) für die gemessene Abhängigkeit der Spektrallinie des Analyten von der Stromstärke nicht bekannt ist,
3. die verfügbare Meß- und Auswertetechnik gestattet die Bestimmung des spezifischen Emissionsfaktors für Analytkonzentration $\geq 0,5 \text{ Ma.}\%$ mit einer relativen Genauigkeit von etwa 10 % .

Vereinzelte Ausreißerwerte für $r_{\lambda,E}$ (z.B. Vergleichspreßlinge der Mischung M9 für Cr in Tab.9) konnten trotz Wiederholungsmessungen nicht verbessert werden. Die Ursachen für diese Abweichungen sind noch unklar.

5.3.3.3 Spezifischer Emissionsfaktor im Falle leistungs- konstanter Entladung

Spezifische Emissionsfaktoren, die aus leistungskonstanten Messungen berechnet worden sind, haben einen sehr engen Gültigkeitsbereich. Dies zeigt schon die Streubreite für ein Element. Bei dieser Betriebsweise der Entladung sind Stromstärke und Spannung Regelgrößen, also veränderlich. Gemäß Ansatz (34) gilt aber $R_{\lambda,E} = r_{\lambda,E}(U) \cdot i$ d.h. in diesem Fall ist der spezifische Emissionsfaktor nicht mehr konstant. Der mathematische Zusammenhang von $r_{\lambda,E}$ und U wurde aber in dieser Arbeit nicht untersucht und muß Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

5.3.3.4 Spektrallinienüberlagerung

Optische Emissionsspektren von Atomen und Ionen weisen im Wellenlängenbereich $150 \text{ nm} < \lambda < 430 \text{ nm}$, d.h. im Dispersionsbereich des Polychromators im SPECTRUMAT S1000, eine Vielzahl von Linien sehr unterschiedlicher Intensität auf. Trotz sorgfältiger Linienauswahl des Spektrometerherstellers und guter spektraler Auflösung sind partielle Li-

nienüberlagerungen bei bestimmten Elementkombinationen und Konzentrationsverhältnissen nicht auszuschließen. Die Überprüfung der in den vorliegenden Untersuchungen benutzten Spektrallinien ergab keine direkten Überlagerungen.

Bei niedrigem Gehalt z.B. Im Falle von Mn (Mn I 403,4 nm) in INCONEL 617 ist zu beachten, daß die rechte Flanke der Cr-Linie (Cr I 403,3 nm), deren Intensität bei niedrigem Mn-Gehalt die Intensität der Mn I- Linie um ein Vielfaches übertrifft, die Mn I- Linie systematisch verfälscht. Wegen des hohen Verstärkungsfaktors für den Mn-Kanal des Spektrometers (PMT-Hochspannungstufe ist 14; 15 ist max.) und der im Vergleich zu Mn hohen Cr-Konzentration bringt die rechte Flanke der Cr I-Linie an der Stelle der Mn-Analysenlinie einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu deren Intensität.

Bei der Ermittlung der Intensitäten von Elementen mit hoher Konzentration in der Probe wird es anders; hier ist das Störsignal im Vergleich zum gemessenen Signal klein.

Man lernt daraus: auf die (partielle) Überlagerung von Spektrallinien ist besonders bei solchen Analyten zu achten, deren Konzentration in der Probe gering ist oder mit anderen Worten, für die ein großer Verstärkungsfaktor (Hochspannungsstufe des Photomultipliers) im Detektionskanal gewählt werden muß.

5.4 Intensitätskalibrierung im Falle der Durchschnittsanalyse

An sich - so behaupten zumindest die Hersteller von optischen Glimmentladungsspektrometern - ist das Kalibrierungsproblem der Intensitätsachse dadurch gelöst, daß man bei gleichen Entladungsbedingungen Referenzproben bekannter Zusammensetzung mißt, die der unbekannten Probe chemisch und mikrostrukturell möglichst ähnlich sind. Diese

Voraussetzung kann i.a. nicht erfüllt werden. Deshalb hat bei spannungskonstanter Betriebsweise eine Korrektur bzgl. des Sputterraten- und Stromstärkenverhältnisses entsprechend Gl. (38) zu erfolgen. Die Anwendung dieser Korrektur auf die Konzentrationsbestimmung bei der GDOS-Durchschnittsanalyse soll im folgenden an einigen Beispielen demonstriert werden.

5.4.1 Legierungen als Probe und Referenz

Für die Erprobung der Konzentrationsbestimmung entsprechend der Ausführungen in den vorherigen Abschnitten wurden Proben der Legierungen INCONEL 617, HASTELLOY X und INCOLOY 800 H verwendet. HASTELLOY X wurde willkürlich als Referenzprobe bekannter Zusammensetzung gewählt und die Elementgehalte der beiden anderen Legierungen wurden damit ermittelt. Aus Tabelle 18 können die für die Quantifizierung der Intensitäten (Tab. 19) wichtigen Korrekturwerte i und q entnommen werden. Die berechneten und die zertifizierten Konzentrationen sind in Tabelle 20 einander gegenübergestellt. Vergleicht man diese Werte miteinander, so stellt man im allgemeinen eine gute quantitative Übereinstimmung fest.

Probe	i /mA	$q/\mu\text{g/s}$
M1	85 ± 3	$36,7 \pm 0,3$
M2	95 ± 3	$42,5 \pm 0,8$
M3	93 ± 3	$26,2 \pm 0,4$
M4	90 ± 5	$27,2 \pm 0,2$
M5	107 ± 4	$28,2 \pm 0,3$
M6	94 ± 3	$19,5 \pm 0,4$
M7	90 ± 5	33 ± 2
M8	107 ± 5	26 ± 1
M9	85 ± 4	40 ± 1
M10	100 ± 5	33 ± 1
INCONEL 617	65 ± 3	$17,5 \pm 0,9$
HASTELLOY X	64 ± 3	$17,8 \pm 0,9$
INCOLOY 800 H	70 ± 3	$15,8 \pm 0,9$

Tab. 18: Entladungsstromstärke und Sputterraten für die Quantifizierung von Intensitäten
($U = (1040 \pm 30)$ V)

Analyt	Linienintensität/willk. Einh.		
	HAS. X (Referenz)	INC. 617 (Analysenprobe)	INC. 800 H (Analysenprobe)
Ni	2,8 ± 0,2	3,07 ± 0,05	1,72 ± 0,05
Co	1,52 ± 0,07	6,5 ± 0,1	0,14 ± 0,01
Mo	5,6 ± 0,3	6,2 ± 0,1	0,19 ± 0,01
Fe	3,6 ± 0,2	0,19 ± 0,01	7,1 ± 0,2
Cr	2,6 ± 0,4	2,73 ± 0,04	2,71 ± 0,06
Mn	7,4 ± 0,16	0,72 ± 0,02	8,4 ± 0,3
Al	0,57 ± 0,04	2,43 ± 0,05	0,99 ± 0,04

Tab. 19: Linienintensitäten für verschiedene Elemente

Analyt	Analytkonzentration / Ma.%			
	berechnet INC. 617	zertifiziert INC. 617	berechnet INC. 800 H	zertifiziert INC. 800 H
Ni	51 ± 4	54 ± 1	29 ± 2	30,6 ± 0,6
Co	11,4 ± 0,9	12,1 ± 0,6	0,24 ± 0,02	0,17 ± 0,02
Mo	9,7 ± 0,8	8,9 ± 0,9	0,31 ± 0,03	0,29 ± 0,03
Fe	1,03 ± 0,08	1,1 ± 0,1	40 ± 3	45,9 ± 0,9
Cr	23 ± 2	22,0 ± 0,4	23 ± 2	20,3 ± 0,4
Mn	0,06 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,73 ± 0,06	0,70 ± 0,03
Al	1,03 ± 0,08	1,1 ± 0,1	0,44 ± 0,04	0,46 ± 0,03

Tab. 20: Vergleich berechneter und zertifizierter Konzentrationen in HT-Legierungen für verschiedene Elemente

5.4.2 Vergleichspreßlinge als Probe und Legierung als Referenz

Die Verfahrensweise ist wie im vorhergehenden Abschnitt, als "unbekannte" Proben fanden jetzt jedoch Vergleichspreßlinge Verwendung. Als Referenzprobe diente die Fe-Legierung INCOLOY 800H. Die an die einfache Kalibrierung geknüpfte Bedingung möglichst guter Identität von Probe und Referenz ist sicher nicht erfüllt. Die Matrices (Cu und Fe) sind chemisch sehr unterschiedlich. Die Gefüge (Preßling und Legierung) sind ebenfalls grundverschieden.

Die entsprechenden Meß- und Korrekturdaten können aus den Tabellen 18 und 21 entnommen werden. Tabelle 22 enthält wiederum die Gegenüberstellung von berechneten und gemäß Einwaage vorgegebenen Elementgehalten; in dieser Tabelle ist die quantitative Übereinstimmung zwischen den

berechneten und den vorgegebenen Konzentrationen im allgemeinen gut.

	INC. 800 H Referenz	M9 Analysenprobe	M10 Analysenprobe
Cr	$7,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,4$
Mn	$8,4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$
Ti	$3,2 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$

Tab. 21: Linienintensitäten für verschiedene Elemente in Vergleichspreßlingen und der Referenzlegierung INCOLOY 800 H

Analyt	Analytkonzentration / Ma. %			
	berechnet M9	gegeben M9	berechnet M10	gegeben M10
Cr	$3,3 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,3$
Mn	$0,09 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$
Ti	$0,09 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$

Tab. 22: Vergleich berechneter und gegebener Konzentrationen in Vergleichspreßlingen für verschiedene Elemente

5.4.3 Zusammenhang von berechneter und tatsächlicher Konzentration

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Korrekturverfahrens nach Gl.(38) werden in diesem Abschnitt die berechneten und die tatsächlichen Konzentrationen am Beispiel von Cr miteinander verglichen. Aufgetragen wird die tatsächliche Konzentration auf der Abzisse und die berechnete Konzentration auf der Ordinate. Im Idealfall müßten alle Punkte auf einer Geraden mit dem Anstieg 1 liegen, die durch den Ursprung geht. Aus der Abbildung 20 ist zu sehen, daß alle Punkte in der Nähe dieser Gerade liegen.

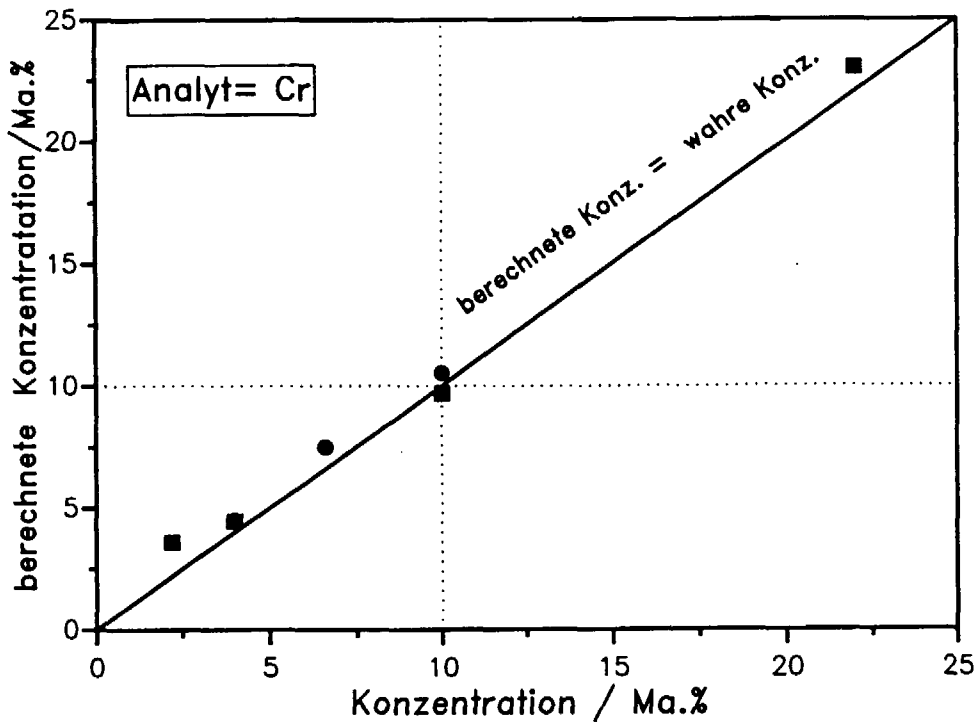


Abb. 20: Zusammenhang zwischen der tatsächlichen und den berechneten Konzentration;
Cr als Metall,
Cr als Oxid

5.4.4 Bewertung der Ergebnisse der Intensitätskalibrierung

Verallgemeinert man die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen für Vergleichspreßlinge und Legierungen, so kann festgestellt werden:

1. die Richtigkeit der berechneten Konzentrationswerte beträgt für Analytkonzentrationen bis ca. 0,3 Ma.% etwa 10 %; für kleinere Konzentrationen treten signifikante Abweichungen zwischen den berechneten und den tatsächlichen Werten auf; meist werden zu hohe Konzentrationen berechnet.
2. die Bedingung der chemischen und mikrostrukturellen Ähnlichkeit von Analysen- und Referenzprobe braucht bei der beschriebenen Art und Weise der Quantifizierung von Durchschnittsanalysen nicht erfüllt zu sein, d.h.

Vergleichspreßlinge aus Pulvermischungen sind als Referenzproben geeignet.

3. die Bestimmung niedriger Analytgehalte in Analysenproben bedarf einer sorgfältigen Kontrolle der Linienüberlagerung und des Untergrundverlaufes in einem Spektralfenster von $\pm 0,2$ nm um die Analytlinie.

5.5 Umrechnung der Sputterzeit in Kratertiefe

Zwei Wege erweisen sich für die Kalibrierung der Zeitachse von Tiefenprofilen als geeignet. Die direkte Vermessung der Kratertiefe mit einem Tastschnittgerät und die Tiefenermittlung über die Bestimmung des Masseverlustes.

Die direkte Vermessung der Kratertiefe erfolgte an Sputterkratern mit verschiedener Sputterzeit. Aus solchen Messungen kann eine Zeit-Tiefen-Zuordnung getroffen werden.

Aus dem Masseverlust läßt sich die Tiefe durch einfache geometrische Betrachtungen berechnen. Erleidet eine Probe in der Sputterzeit Δt den Massenverlust Δm , so berechnet sich dieser in der Annahme eines kreiszylindrischen Sputterkraters (Durchmesser d) mit ebenen Boden und Deckfläche zu:

$$\Delta m = \rho(z) \cdot \Delta V \quad (40)$$

$$\Delta m = \rho(z) \cdot \pi/4 d^2 \cdot \Delta z \quad (41)$$

Aufgelöst nach der Tiefe Δz des Sputterkraters erhält man:

$$\Delta z = \frac{4 \cdot \Delta m}{\pi d^2 \cdot \rho(z)} \quad (42)$$

Die Berechnung der Kratertiefe aus dem Masseverlust setzt die Kenntnis der Tiefenabhängigkeit von der Dichte ρ voraus.

Der Zusammenhang zwischen Kratertiefe und Sputterzeit ist für das Gebiet der Oxidschicht auf HT-Legierungen in den Abbildungen 21 bis 23 dargestellt.

Die Gerade a) wurde durch Vermessung der Kratergeometrie bestimmt; die Gerade b) aus dem Masseverlust berechnet, wobei folgende Werte für die Dichte eingesetzt wurden:

- für INCONEL 617 (Sputterzeit = 0 bis 240 s), HASTELLOY X (Sputterzeit = 120 bis 240 s) und INCOLOY 800 H (Sputterzeit = 200 bis 600 s) : Cr_2O_3 , $\rho = 5,2 \text{ g/cm}^3$
- für HASTELLOY X (Sputterzeit = 0 bis 120 s) und INCOLOY 800 H (Sputterzeit = 0 bis 200 s) : MnCr_2O_4 , $\rho = 4,96 \text{ g/cm}^3$

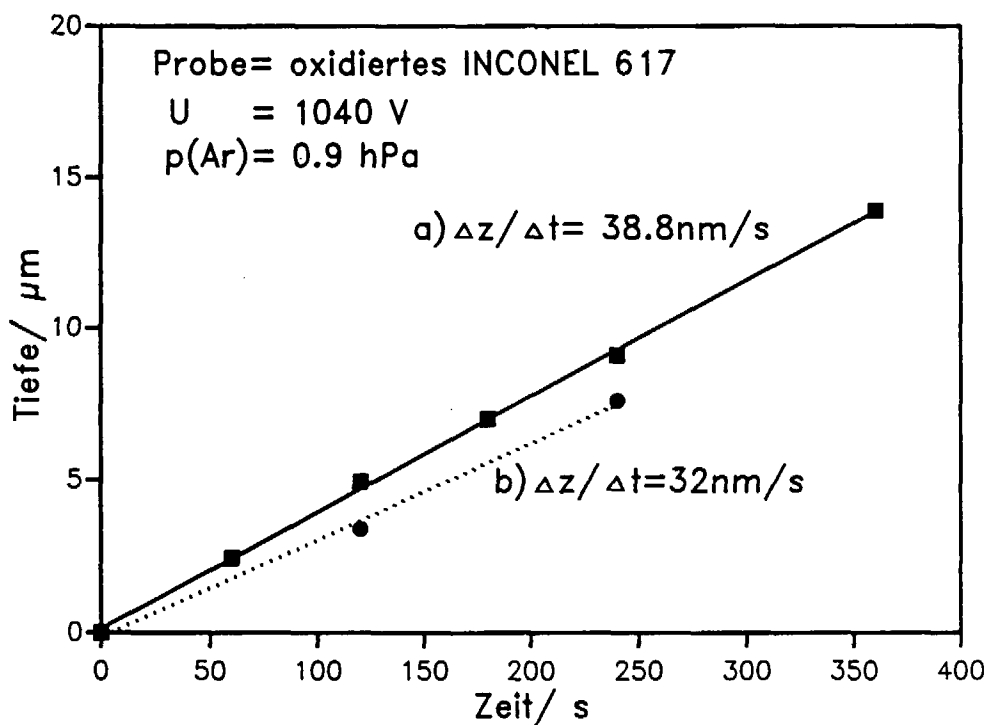


Abb. 21: Kratertiefe in der INCONEL-Oxidschicht als Funktion der Sputterzeit
 a) aus Kraterprofilmessung
 b) berechnet aus Masseverlust

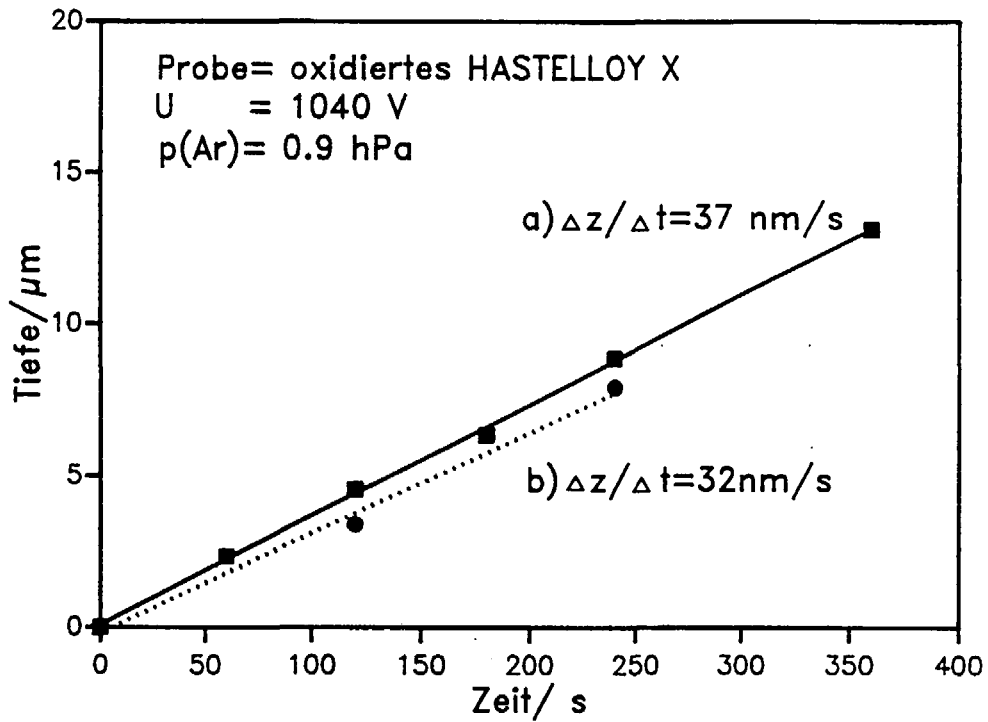


Abb. 22: Kratertiefe in der HASTELLOY-Oxidschicht als Funktion der Sputterzeit
 a) aus Kraterprofilmessung
 b) berechnet aus Masseverlust

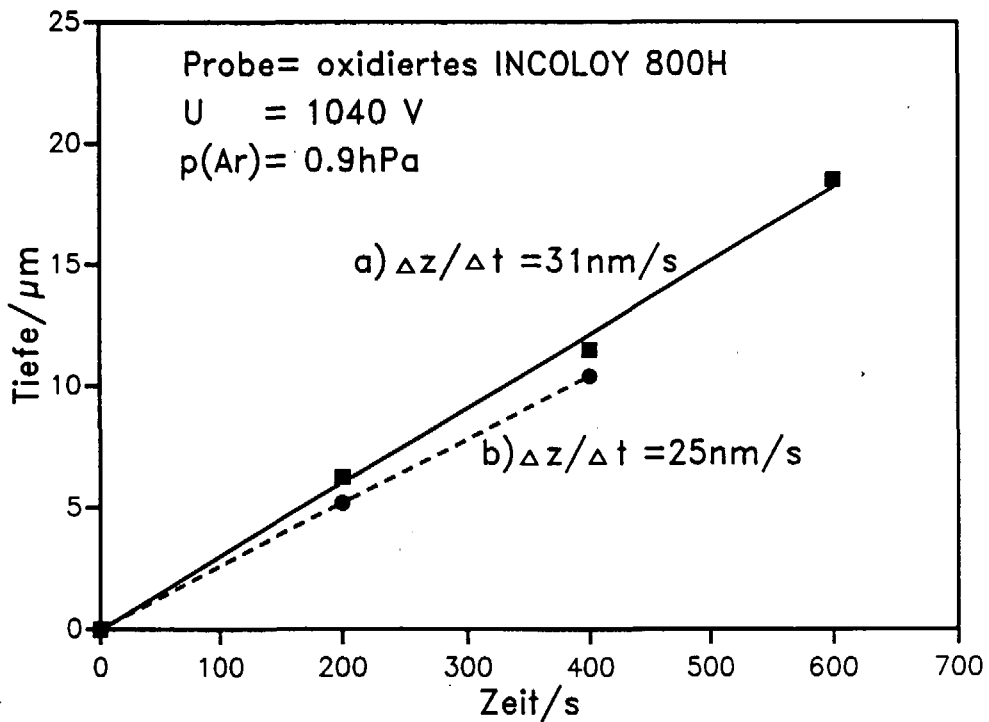


Abb. 23: Kratertiefe in der INCOLOY-Oxidschicht als Funktion der Sputterzeit
 a) aus Kraterprofilmessung
 b) berechnet aus Masseverlust

Die Genauigkeit der Tiefenangabe hängt von der Gleichmäßigkeit der Abtragung ab. Bei optimierten Anregungsbedingungen wird die Tiefenauflösung besonders durch die Bodengeometrie und dessen Rauigkeit begrenzt. In Abbildung 24 sind die Kraterbodenprofile zu sehen, die noch in der Oxidschicht liegen. In INCONEL 617 und HASTELLOY X beträgt der Mittenrauhwert (Rauigkeit) des Kraterbodens $1\text{ }\mu\text{m}$ in INCOLOY 800 H $1,3\text{ }\mu\text{m}$.

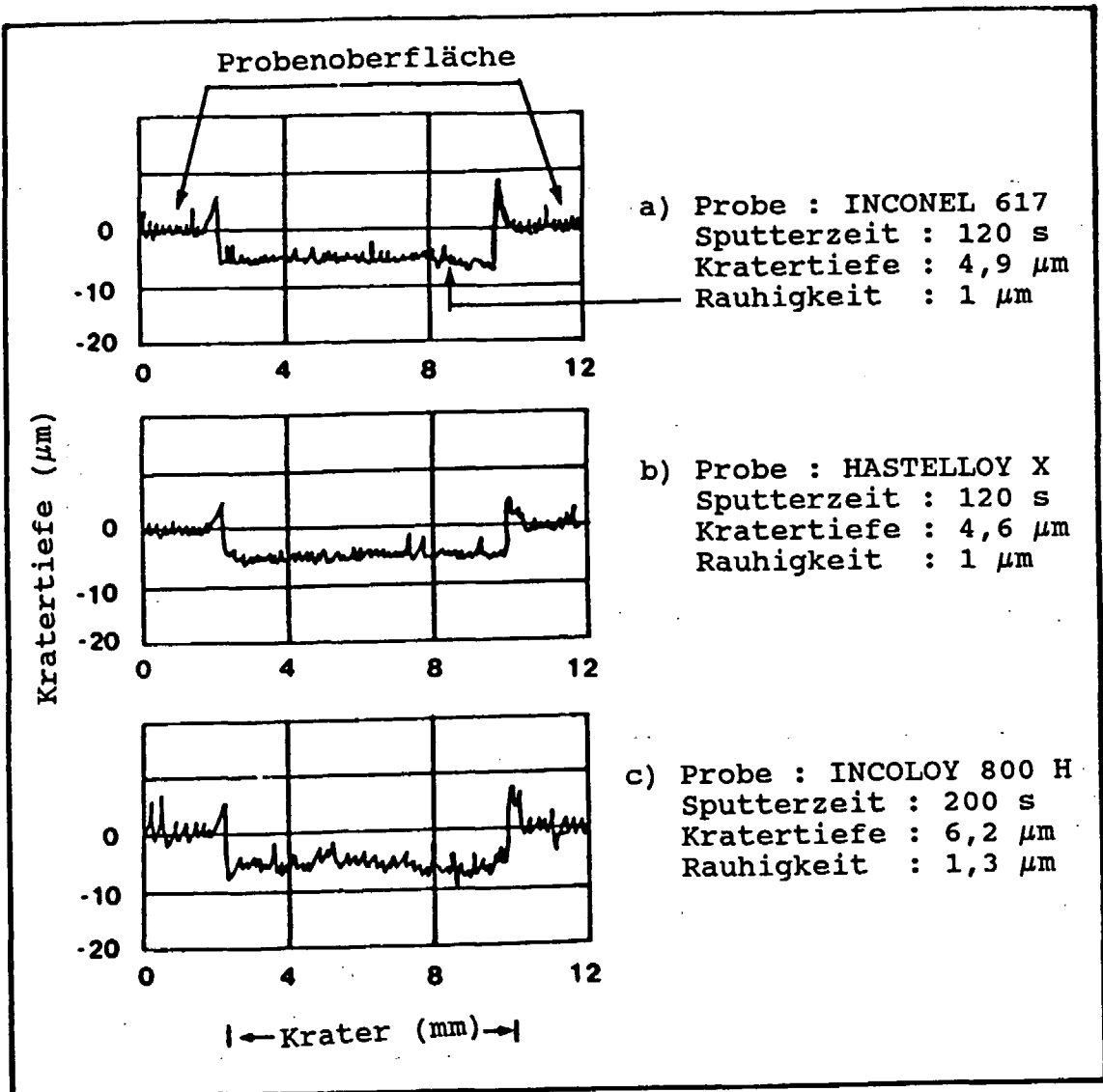


Abb. 24: Profilogramme von Kraterboden in der Oxidschicht Überhöhung (150:1)

5.6 Intensitätskalibrierung im Falle der Tiefenprofilanalyse

Die Tiefenprofilanalyse ist nichts anderes als eine zeit-aufgelöste Durchschnittsanalyse mit extrem kurzen Integrationszeiten (ca. 10 ms). Die Kalibrierungsprozedur gemäß Gl.(38) muß damit theoretisch für jedes Integrationsintervall durchgeführt werden. Für die Stromstärkenkorrektur ist das kein Problem; die Sputterraterate ist in dieser hohen Zeitauflösung bei sich ständig verändernder momentaner Probenzusammensetzung nicht meßbar. Ein Referenzsignal, das der Sputterraterate proportional ist, ist in der Schichtanalyse nicht verfügbar. Deshalb mußten geeignete Integrationsgebiete für die Sputterratenbestimmung festgelegt werden. Diese Gebiete müssen eine ausreichende Tiefenausdehnung haben, damit der Masseverlust durch Wägung mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Tiefenprofile von oxidiertem INCONEL 617 , HASTELLOY X und INCOLOY 800 H wurden bei folgenden optimierten Bedingungen je zehnmal aufgenommen:

1. spannungskonstante Entladung
2. $U = 1040 \text{ V}$
3. $p_{\text{Ar}} = 0,9 \text{ hPa}$

Für Analyten geringer Konzentration wurden die Intensitäten der Intensitäts-Zeit-Kurven bezüglich des Untergrundes korrigiert.

Um die Reproduzierbarkeit der Tiefenprofilmessung in dem Oxidbereich beurteilen zu können, wurden die Intensitäten dieser zehn Intensität-Zeit-Kurven für die einzelnen Analyten an drei definierten Stellen (in der Spinellschicht, der Chromoxidschicht und an der Grenze zum Übergangsbereich (innere Oxidation)) über ein Intervall von 10 s gemittelt. Aus verschiedenen Messungen an gleichen Legierungen wurden dann die relativen Standardabweichungen berechnet . Die Angaben in Tabelle 23 gelten für den Oxidschichtbereich der einzelnen Legierungen. Diese Werte können als relative Fehler der Intensitäts-

messung verwendet werden. Danach ergibt sich, daß der Intensitäten für Analyten mit hoher Konzentration ca. 10 % betaägt, mit abnehmender Analytkonzentration steigt der relative Fehler an.

Element	INCONEL 617	HASTELLOY X	INCOLOY 800 H
Cr	6	7,0	7,8
Mn	15	12	16
Ti	10	-	20
Ni	8,4	9,4	9,2
Co	8,5	-	-
Fe	-	9	10
Mo	9	9	-

Tab. 23: Relative Fehler (in %) der Linienintensitäten der Analyten in der Oxidschicht.

Die Unterteilung der Intensität-Zeit-Kurven in 3 bzw. 4 Bereiche (Abb. 25, 27 und 29) für die Bestimmung der Tiefenabhängigkeit der Sputterraten ist eine erste Näherung. Insbesondere im Gebiet der Bereichsgrenzen (Grenze zwischen zwei unterschiedlichen Sputterraten) ergeben sich aus dieser Näherung Ungenauigkeiten für die Intensitätskalibrierung, an der Bereichsgrenze sogar Unstetigkeiten. Es wurde versucht, diese grafisch auszugleichen, in dem die Form des Intensitätsprofils auf das Konzentrationsprofil übertragen wurde.

Die Voraussetzungen für die Transformation qualitativer Intensitäts-Zeit-Kurven in quantitative Konzentrations-Tiefen-Profile sind damit gegeben. Die Berechnung der Konzentration erfolgte schrittweise Punkt für Punkt anhand der Intensitäten, mittleren Sputterraten und Stromstärken mit der Gl.(38). Die Umrechnung der Sputterzeit in einen Tiefenwert erfolgte in der Korrosionsschicht und dem Gebiet der inneren Oxidation mit Hilfe der Geraden a) aus den Abbildungen 21 bis 23.

Für die Ermittlung der Tiefe im Grundwerkstoff wurde die Erosionsrate ($\Delta z/\Delta t$) der Legierung in Tabelle 24 verwendet.

Legierung	Erosionsrate nm/s	i/mA
INCONEL 617	45 ± 5	65 ± 3
HASTELLOY X	40 ± 4	65 ± 3
INCOLOY 800 H	38 ± 4	70 ± 3

Tab. 24 : Erosionsrate der nichtoxidierten Legierungen bei optimierten Bedingungen ($U = 1040V$, $p(Ar) = 0,9hPa$)

Da die Al-Konzentration in der Oxidschicht für alle Legierungen sehr niedrig ist, wurde sie in diesem Gebiet nicht quantifiziert. Im Gebiet der inneren Oxidation, in dem Al angereichert ist, wurde die Al-Intensität anhand der Durchschnittsanalysen quantifiziert.

5.6.1 INCONEL 617

Die Intensitätskalibrierung für die Oxidschicht auf INCONEL 617 wurde für die Analyten Cr, Mn, Ti, Ni, Co und Mo durchgeführt. Als Referenz wurde der Grundwerkstoff mit seiner zertifizierten Zusammensetzung benutzt. Für die Quantifizierung der Intensitäten wurden die Sputterraten aus Tabelle 25 sowie die Referenzparameter aus Tabelle 26 verwendet. Die benutzten Intensitäts-Zeit-Kurven sind in Abbildung 25 gezeigt.

Bereich	Sputterrate µg/s
1	7,0 ± 0,7
2	8,8 ± 0,9

Tab. 25: Sputterraten der Oxidschicht auf INCONEL 617

Analyt (zertif.)	Referenz	C /Ma.%	I /willk.Einh.	i /mA	q /mg/s
Cr	INC. 617	22,0 ± 0,4	45,20 ± 0,16	65 ± 3	17,5 ± 0,9
Mn	INC. 617	0,03 ± 0,01	0,53 ± 0,01	65 ± 3	17,5 ± 0,9
Ti	INC. 617	0,26 ± 0,06	1,70 ± 0,05	65 ± 3	17,5 ± 0,9
Ni	INC. 617	54,0 ± 1,2	5,8 ± 0,2	65 ± 3	17,5 ± 0,9
Co	INC. 617	12,1 ± 0,6	3,6 ± 0,1	65 ± 3	17,5 ± 0,9
Mo	INC. 617	8,9 ± 0,9	1,87 ± 0,06	65 ± 3	17,5 ± 0,9
Al	INC. 617	1,1 ± 0,1	1,53 ± 0,05	65 ± 3	17,5 ± 0,9

Tab. 26: Referenzparameter für INCONEL 617

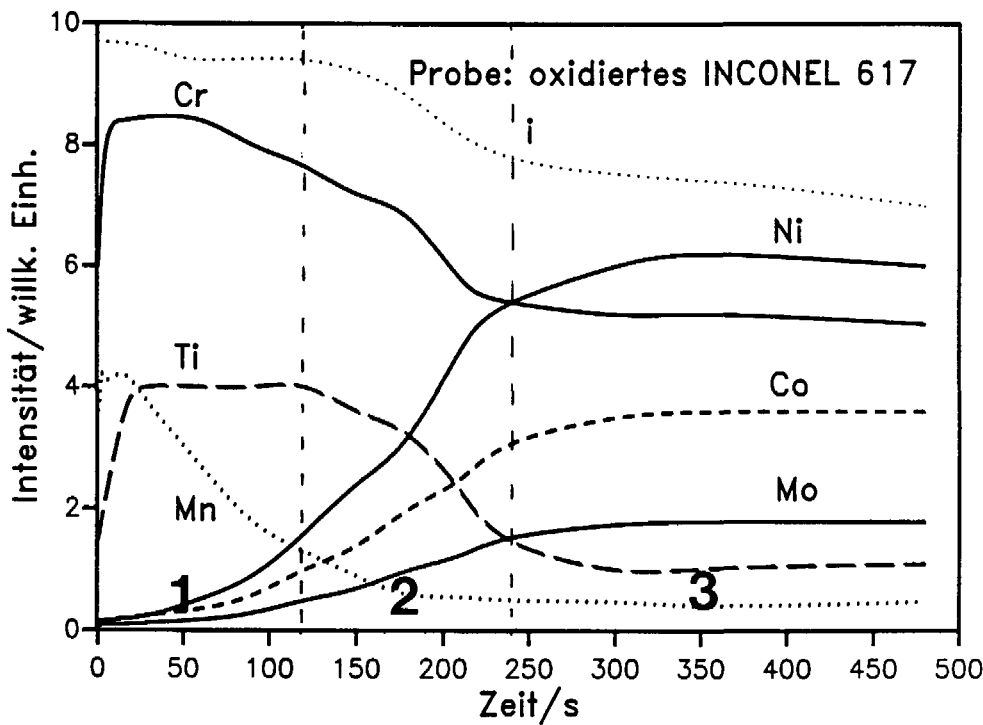


Abb. 25: GDOS Intensitäts-Zeit-Kurven für Cr, Mn, Ti, Ni, Co und Mo im oxidierten INCONEL 617

Die Konzentrations-Tiefen-Profile für oxidiertes INCONEL 617 sind in Abb. 26 dargestellt. Die Oxidschicht erkennt man in diesem Tiefenprofil am hohen Cr-Gehalt. Die maximale Cr-Konzentration beträgt (58 ± 6) Ma.%. Dieser Cr-Wert ist mit der Cr-Konzentration in Cr_2O_3 ($C_{\text{Cr}} = 68$ Ma.%) zu vergleichen. Der erniedrigte Wert der Cr-Konzentration in oxidiertem INCONEL 617 deutet darauf hin, daß Chromoxid in INCONEL 617 nicht rein ist. In diesem Gebiet beträgt die Ti-Konzentration ca. 1 Ma.%. Cr und Ti zeigen einen fast parallelen Verlauf. Das Mn ist im äußeren Teil der Oxidschicht mit einer maximalen Konzentration etwa 0,5 Ma.% angereichert. Ni, Mo, Co liegen in der Oxidschicht mit Konzentrationen unter 3 Ma.% vor. Ihre Konzentrationen steigen in dem Übergangsgebiet an. Die Al-Konzentration wurde im inneren Oxidationsgebiet zu ca. 2,2 Ma.% bestimmt.

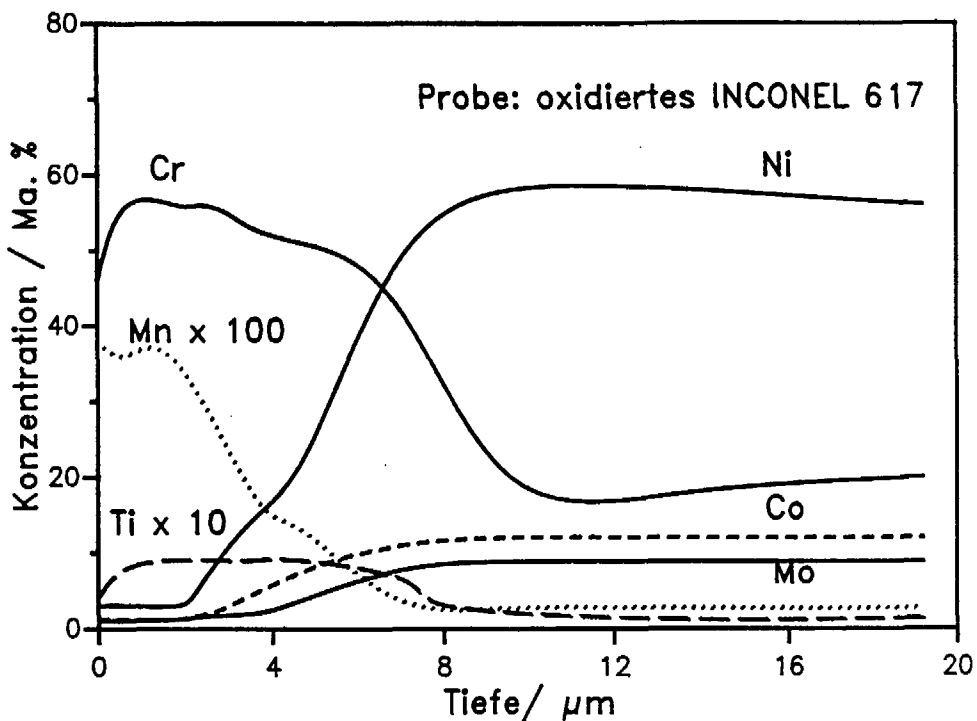


Abb. 26: Konzentrations-Tiefen-Profile im oxidierten INCONEL 617

5.6.2 HASTELLOY X

In der Oxidschicht auf HASTELLOY X wurden die Intensitäten von Cr, Mn, Ni, Fe und Mo quantifiziert. Auch hier wurde der zertifizierte Grundwerkstoff als Referenz benutzt. Eine Ausnahme macht Mn, das relativ zu einem Vergleichspreßling aus der Mischung M6 berechnet wurde. Dies war nötig, weil der Mn-Gehalt in HASTELLOY X nur etwa 1/20 des Wertes in der Oxidschicht beträgt. Sputterraten und Referenzparameter sind in den Tabellen 27 und 28 angegeben. Die benutzten Intensitäts-Zeit-Kurven sind in Abb. 27 dargestellt.

Bereich	Sputterrate µg/s
1	7,1 ± 0,7
2	10,1 ± 0,9

Tab. 27: Sputterraten der Oxidschicht auf HASTELLOY X

Analyt (zertif.)	Referenz	C /Ma.%	I /willk.Einh.	i /mA	q /µg/s
Cr	HAS. X	21,4 ± 0,4	5,1 ± 0,2	64 ± 3	17,8 ± 0,9
Mn	M6	10,0 ± 0,1	24 ± 0,72	94 ± 3	19,5 ± 4
Ni	HAS. X	45,0 ± 0,9	5 ± 0,2	64 ± 3	17,8 ± 0,9
Fe	HAS. X	19,6 ± 0,4	3,7 ± 0,1	64 ± 3	17,8 ± 0,9
Mo	HAS. X	8,6 ± 0,9	3,5 ± 0,1	64 ± 3	17,8 ± 0,9
Al	INC. 617	1,1 ± 0,1	1,53 ± 0,05	65 ± 3	17,5 ± 0,9

Tab. 28: Referenzparamter für HASTELLOY X

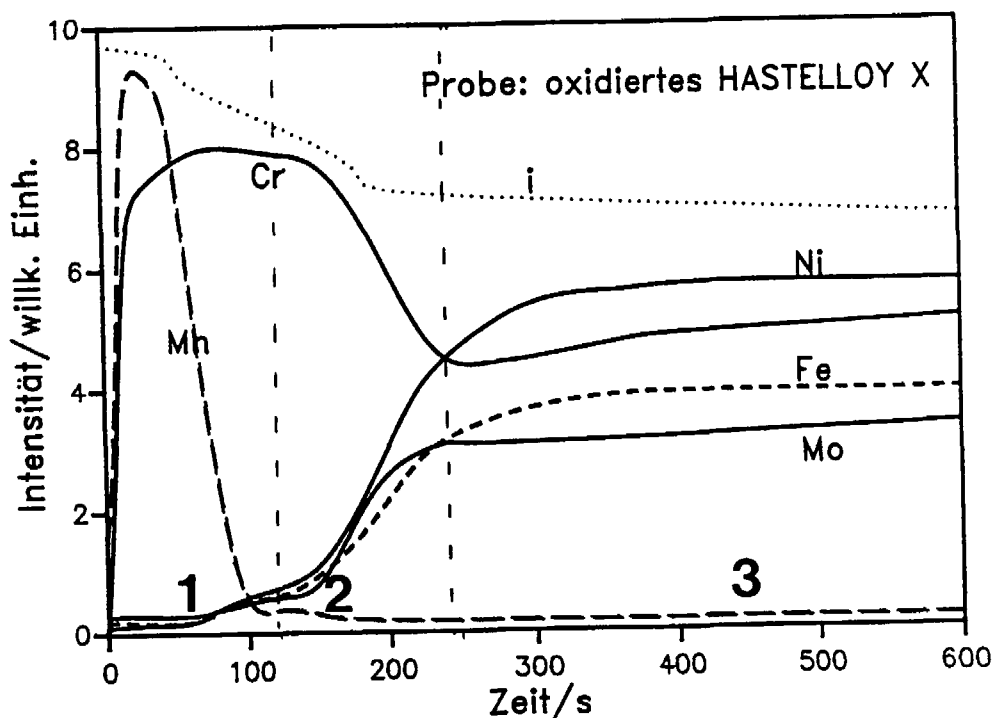


Abb. 27: GDOS Intensitäts-Zeit-Kurven für Cr, Mn, Ni, Fe und Mo im oxidierten HASTELLOY X

Die Konzentrations-Tiefen-Profile im oxidierten HASTELLOY X sind für verschiedene Elemente in Abb. 28 dargestellt.

Das Cr ist wie bei INCONEL 617 in der Oxidschicht angereichert. Im Vergleich zu INCONEL 617 hat Cr in der HASTELLOY-Oxidschicht eine andere Profilform. Wo Mn bereits seinen Maximalwert erreicht, steigt die Cr-Konzentration noch an. Die Cr-Konzentration erreicht ihren maximalen Wert (64 ± 6) Ma.% in einer Tiefe von etwa $4 \mu\text{m}$. Mn ist auch wie bei INCONEL 617 im äußeren Bereich angereichert. Seine maximale Konzentration beträgt jedoch bei oxidiertem HASTELLOY X (17 ± 2) Ma.% . Die Konzentrationen von Ni, Fe und Mo betragen in der Oxidschicht weniger als 3 Ma.%. Im inneren Oxidationsgebiet wurde Al mit 0,43 Ma.% gefunden.

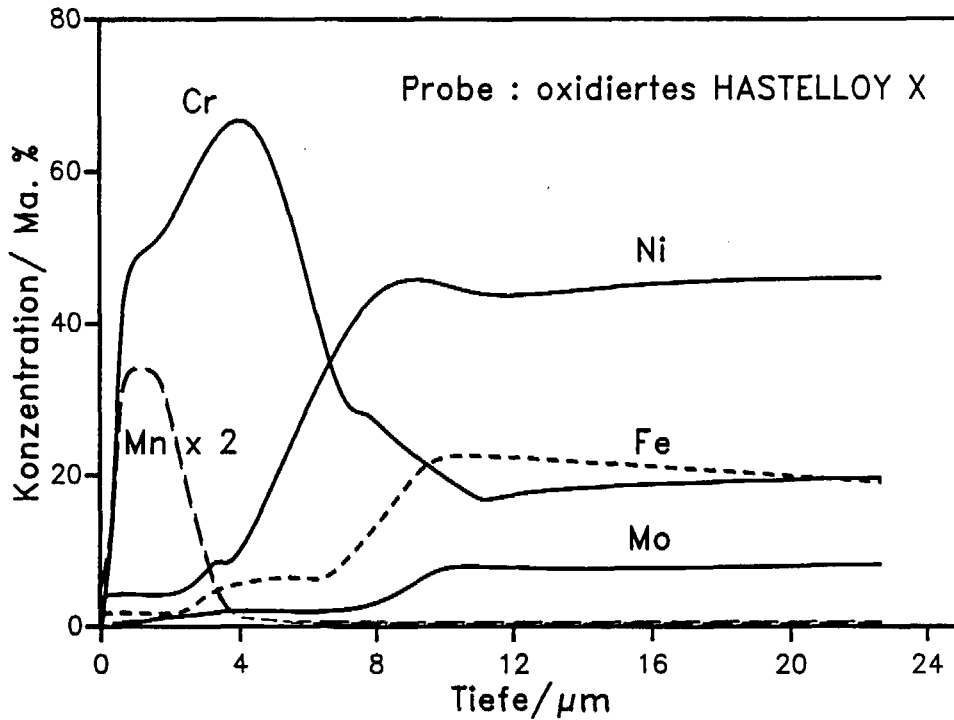


Abb. 28: Konzentrations-Tiefen-Profile im oxidierten HASTELLOY X

5.5.3 INCOLOY 800 H

In der Oxidschicht der Fe-Basislegierung INCOLOY 800H wurden die Intensitäten der Analyten Cr, Mn, Ti, Fe und Ni kalibriert. Wiederum wurde der Grundwerkstoff als Referenz benutzt. Wegen der Anreicherung von Mn in der Oxidschicht erfolgte seine Kalibrierung in gleicher Weise für HASTELLOY X. Für die Quantifizierung der Intensitäten wurden die Sputterraten der Tab. 29 und die Referenzparameter der Tab. 30 verwendet. Die benutzten Intensitäts-Zeit-Kurven sind in Abb. 29 gezeigt.

Bereich	Sputterrate µg/s
1	6,7 ± 0,7
2	6,7 ± 0,7
3	11,3 ± 1,1

Tab. 29: Sputterraten in der Oxidschicht auf INCOLOY 800H

Analyt	Referenz	C /Ma.8	I /willk.Einh.	i /mA	q /µg/s
Cr	INC. 800 H	20,3 ± 0,4	4,8 ± 0,2	70 ± 3	15,8 ± 0,9
Mn	M6	10,0 ± 0,1	24 ± 0,72	94 ± 3	19,5 ± 0,4
Ti	INC. 800 H	0,52 ± 0,05	2,1 ± 0,10	70 ± 3	15,8 ± 0,9
Fe	INC. 800 H	45,9 ± 0,9	6,3 ± 0,2	70 ± 3	15,8 ± 0,9
Ni	INC. 800 H	30,6 ± 0,6	2,98 ± 0,08	70 ± 3	15,8 ± 0,9
Al	INC. 617	1,1 ± 0,1	1,53 ± 0,05	65 ± 3	17,5 ± 0,9

Tab. 30: Referenzparameter für INCOLOY 800H

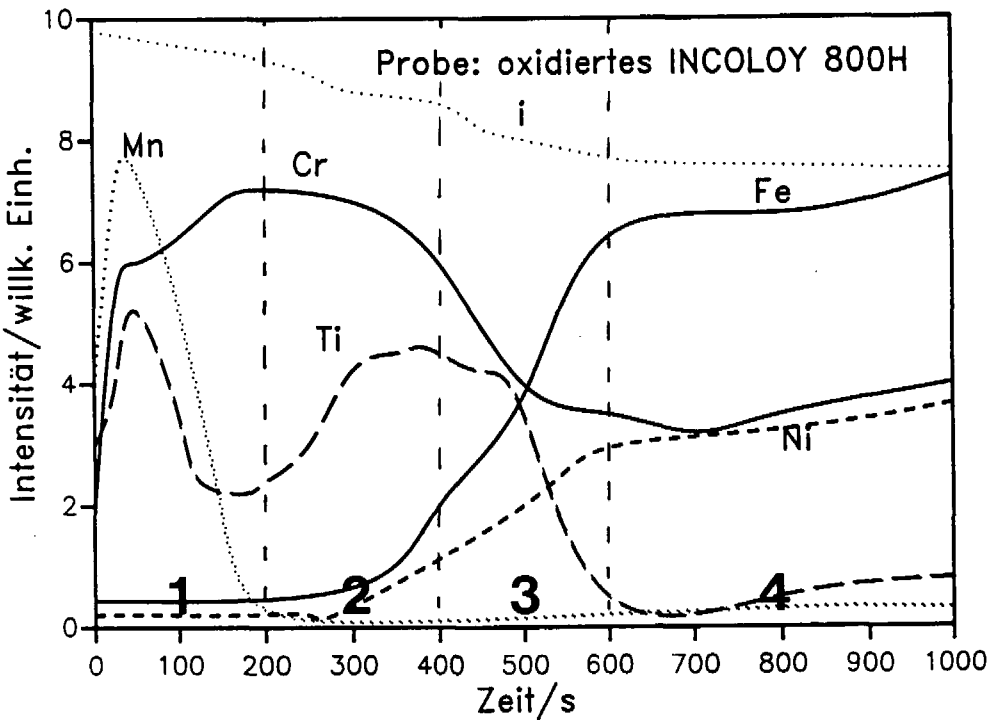


Abb. 29: GDOS Intensitäts-Zeit-Kurven für Cr, Mn, Ti, Fe und Ni im oxidierten INCOLOY 800H

Die Konzentrations-Tiefen-Profile im oxidierten INCOLOY 800 H sind für verschiedene Elemente in Abb. 30 zu sehen. Die Oxidschicht auf INCOLOY 800H ist dicker als bei den beiden anderen Legierungen, obwohl identische Glühbedingungen vorlagen. Der Cr-Verlauf in INCOLOY 800H entspricht dem in HASTELLOY X, jedoch mit einem ausgeprägten Plateau zwischen 7 und 11 μm . In dem Bereich, in dem die Mn Konzentration bereits ihr Maximum durchlaufen hat und wieder abnimmt, steigt die Konzentration von Cr noch an. Der maximale Wert von Cr ist in einer Tiefe von ca. 7 μm mit (58 ± 6) Ma.% gefunden worden. Die höchste Mn-Konzentration wurde auf der Außenseite der Oxidschicht mit 16 Ma.% bestimmt. Anders als in der INCONEL 617-Oxidschicht sind der Ti- und Cr-Verläufe nicht parallel. Der Ti-Gehalt durchläuft zwei Maxima, nämlich im äußeren Bereich ($z = 2 \mu\text{m}$) und im inneren Bereich ($z = 10 \mu\text{m}$) mit jeweils etwa 2 Ma.%. Der Al-Gehalt beträgt im inneren Oxidationsgebiet 0,9 Ma.% .

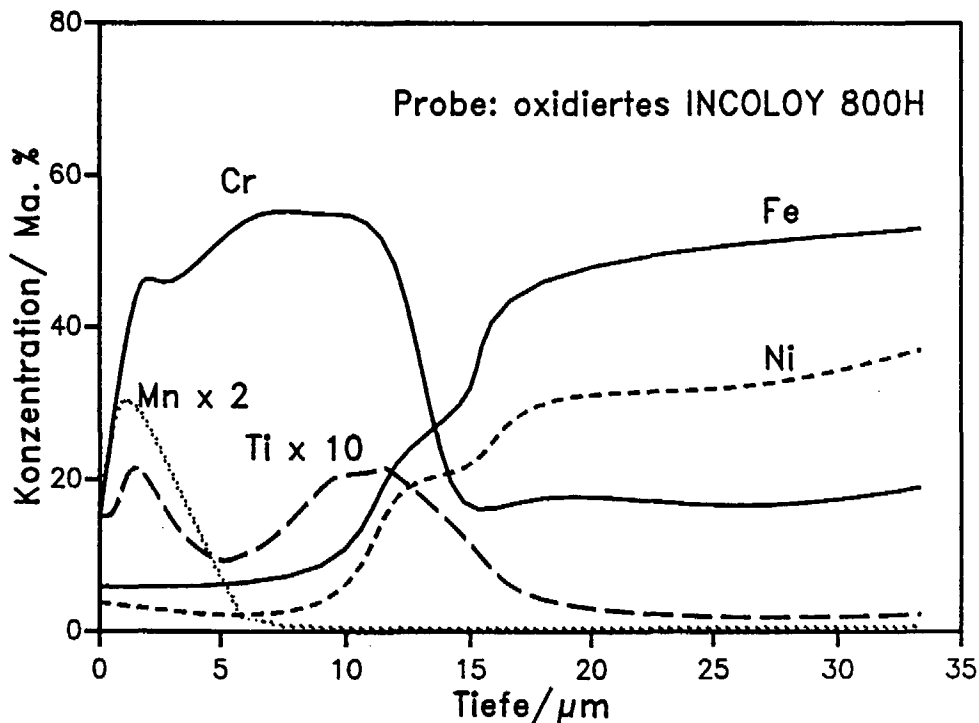


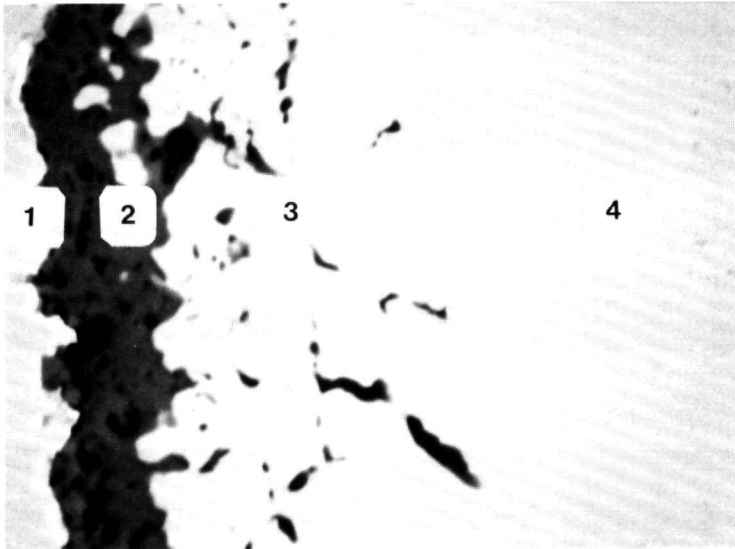
Abb. 30: Konzentrations-Tiefen-Profile im oxidierten INCOLOY 800H

5.7 Schicht- und Krateruntersuchungen im Rasterelektronen- mikroskop

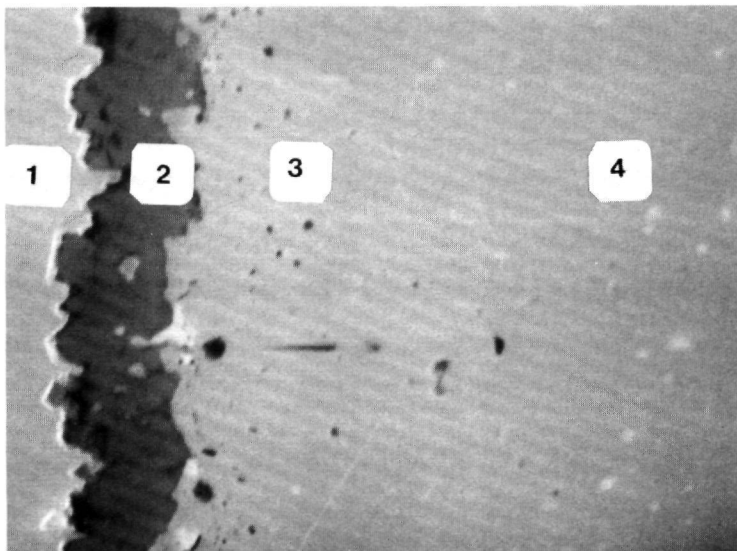
5.7.1 Schichtuntersuchungen

Die Schichtuntersuchungen im REM wurden an polierten Querschliffen durchgeführt. Um das Abplatzen der spröden und schlecht haftenden Oxidschicht vom Grundmaterial zu verhindern, wurden die Proben vor der Einbettung in Epoxidharz mit Nickel beschichtet. Beim Aushärten des Einbettmittels löste sich diese Nickelschicht von der Oxidschicht an manchen Stellen infolge von Schrumpfspannungen. Ein Spalt zwischen Nickel- und Oxidschicht war teilweise nicht vermeidbar.

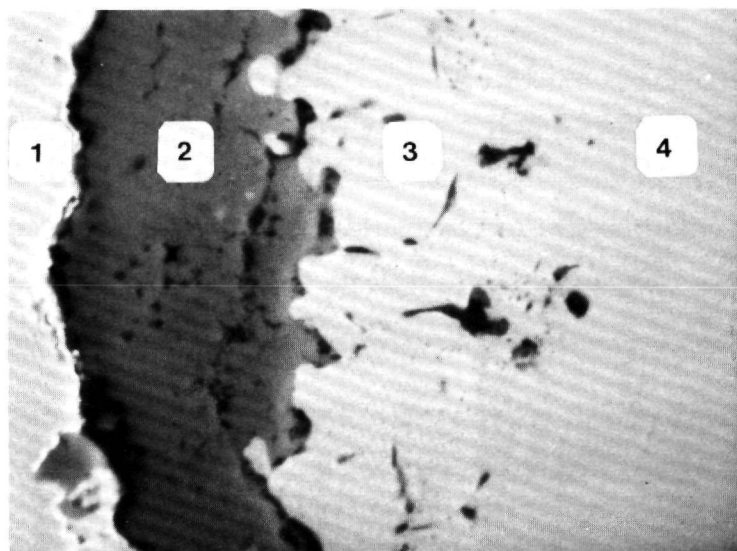
Abb. 31 zeigt REM-Aufnahmen von Querschliffen oxidierteter Proben. Diese Abbildungen wurden mit dem Signal der Rückstreuelektronen (RE) aufgenommen. Das RE-Signal trägt hauptsächlich Informationen über die mittlere Ordnungszahl Z im Wechselwirkungsvolumen der Primärelektronen mit der Probe. Helle Gebiete sind charakteristisch für höhere Z , dunkle entsprechen niedrigem Z . Die drei Bereiche Oxidschicht, Gebiet der inneren Oxidation und Grundwerkstoff lassen sich gut trennen. Eine Unterscheidung zwischen der äußeren Spinellschicht und der Cr_2O_3 -Schicht ist nicht möglich, weil die mittlere Ordnungszahl der Spinellschicht ($Z = 14,4$) und der Cr_2O_3 -Schicht ($Z = 15$) fast gleich ist. Die Oxidschichten auf INCONEL 617 und INCOLOY 800 H sind über die gesamte Dicke hinweg gestört (Poren, Einschlüsse). Weniger Störungen und eine geringere Schichtdicke trotz identischer Oxidationsbedingungen charakterisieren die HASTELLOX X-Oxidschicht. Bemerkenswert ist ferner die Rauigkeit des Übergangs Oxidschichtinneres Oxidationsgebiet, die 1 μm und mehr beträgt.



INCONEL 617



HASTELLOY X



INCOLOY 800H

10 μ m

Abb. 31: Aufbau der Oxidschichten;
(1) Nickelbeschichtung, (2) Oxidschicht,
(3) innere Oxidation, (4) Grundwerkstoff

Diese Rauhigkeit führt im Übergangsgebiet in Tiefenprofilen, die mit lateral integrierenden Methoden gemessen wurden, zu breiten Übergangszonen, innerhalb derer Phasengemische analysiert werden.

Um quantitative Informationen über die Oxidschichtzusammensetzung zu erhalten, wurden energiedispersive Röntgenanalysen (EDXS) im REM an der Oberfläche der Oxidschichten durchgeführt. Eine laterale Integration wurde durch Abrastern einer Fläche von ca. 2 mm^2 erreicht. Durch Variation der Primärelektronenenergie zwischen 12 und 30 keV wurde die mittlere Informationstiefe zwischen 0,8 und $2 \mu\text{m}$ geändert. Die quantitative Auswertung der Röntgenintensitäten mit einem Rechenprogramm zur standardfreien Konzentrationsberechnung einschließlich der Korrekturen bezüglich Ordnungszahl (Z), Röntgenabsorption (A) und Fluoreszenzanregung (F) ist als Abschätzung zu betrachten. Die zugrunde gelegten physikalischen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere für die ZAF-Korrektur /73/, setzen homogene, isotrope Proben mit ebener Oberfläche voraus. Sie gelten nur in grober Näherung für Proben, die Elemente niedriger Ordnungszahl ($Z < 10$) in höher Konzentration enthalten.

Die standardfrei bestimmten, ZAF-korrigierten Konzentrationswerte wurden in der Abb. 32 zusammengestellt. Die Fehlerangaben in diesen Abbildungen berücksichtigen nur den Fehler aus der statistischen Unsicherheit der energiedispersiven Röntgenspektren. Sie lassen keine Aussage zu über die Präzision der Konzentrationsbestimmung bei Wiederholungsmessung bzw. die Richtigkeit der Konzentrationswerte .

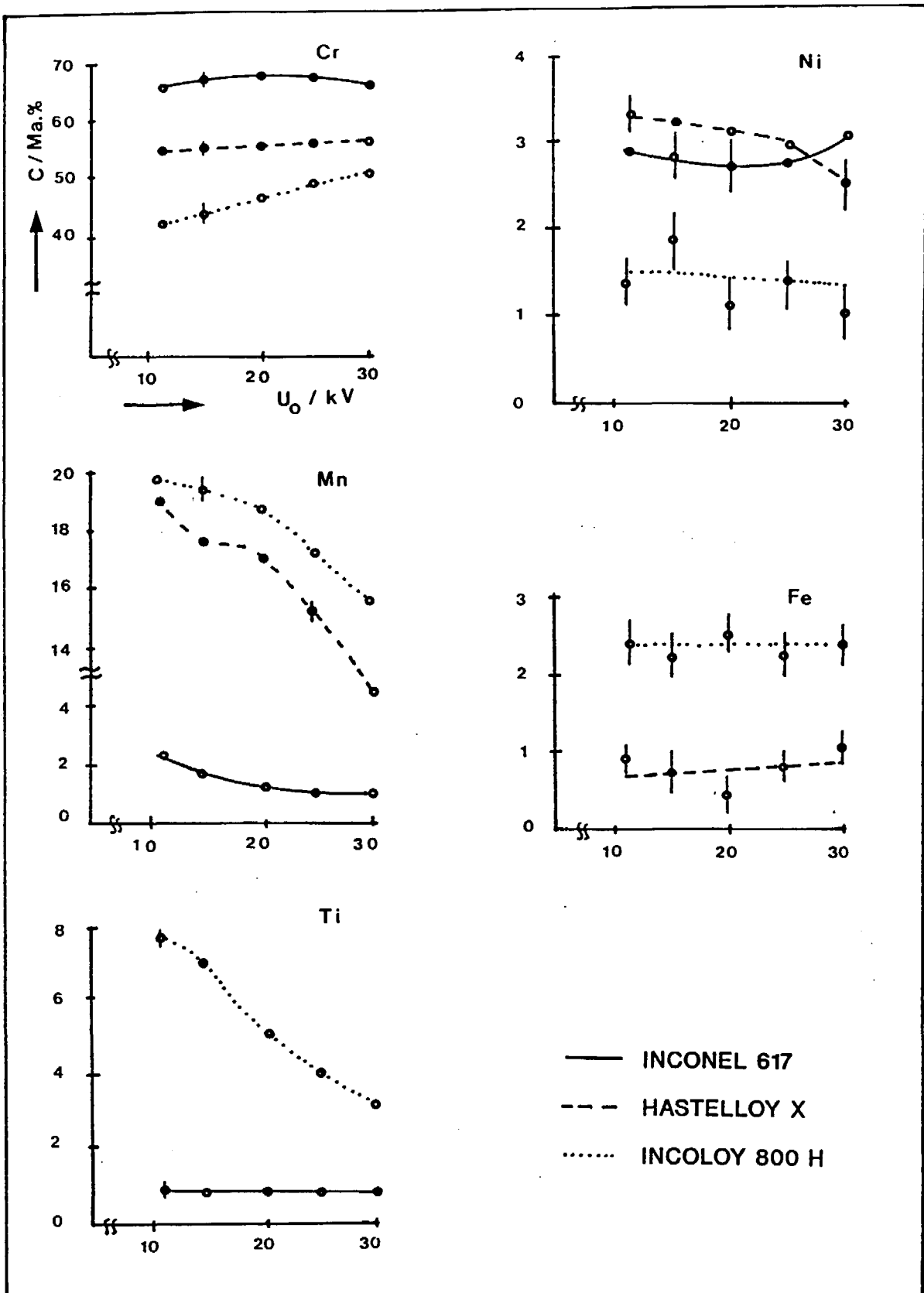


Abb. 32: Abhängigkeit der Konzentration von der Beschußenergie

Folgende verallgemeinernde Feststellungen können getroffen werden :

1. in HASTELLOY X und INCOLOY 800H findet man mit zunehmender Primärelektronenenergie zunehmende Cr-Gehalte; in INCONEL 617 dagegen bleibt der Cr-Gehalt annähernd konstant;
2. der Mn-Gehalt zeigt eine entgegengesetzte Tendenz; er nimmt in den Oxidschichten aller Legierungen mit zunehmender Primärelektronenenergie ab;
3. in der Oxidschicht auf INCONEL 617 bleibt die Ti-Konzentration mit zunehmender Primärelektronenenergie annähernd konstant, dagegen nimmt die Ti-Konzentration in INCOLOY 800H von ca. 8 Ma.% auf weniger als 4 Ma.% ab;
4. in den Oxidschichten auf HASTELLOY X und INCOLOY 800H nimmt der Ni-Gehalt mit zunehmender Primärelektronenenergie nur wenig ab; in der Oxidschicht auf INCONEL 617 findet man ab 25 keV eine leichte Erhöhung der Ni-Konzentration;
5. die Fe-Konzentration bleibt in den Oxidschichten auf HASTELLOY und INCOLOY unabhängig von der Primärelektronenenergie annähernd konstant.

5.7.2 Untersuchungen am Kraterboden

Zweck der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung von Kraterböden mit Sekundär- und Rückstreuelektronen ist es, Informationen über die Topographieveränderung durch den Sputterabtrag zu bekommen. Die Oberflächenabbildung des Kraterbodens mit Sekundärelektronen (SE) zeichnet sich durch hohe Tiefenschärfe aus, durch die z.B. ein selektiver Abtrag einzelner Phasen oder eine Porosität erkennbar wird. Durch Verwendung von mehreren Detektoren für Rückstreuelektronen in einer bestimmten Geometrie und elektronischen Schaltung kann alternativ der Topographie- oder der Ordnungszahlkontrast hervorgehoben werden. Aus

RE-Abbildungen mit Ordnungszahlkontrast lassen sich bei Kenntnis der Zusammensetzung und der vorhandenen Phasen Zuordnungen von Körnern bzw. Probengebieten zu Elementen bzw. Phasen vornehmen, die durch EDX-Spektren präzisiert werden können.

Die Bildserie Abb. 33 a (SE-Abbildung) zeigt die Topographieveränderung am Kraterboden von oxidiertem INCONEL 617 nach 120, 180, 240 und 360 s Sputterabtrag. Dabei ist z.B. die vorhandene Porosität (1) auf der Fläche des Kraterbodens erkennbar. Die zugehörigen RE-Abbildungen derselben Probenausschnitte sind in Abb. 33 b zusammengestellt. Folgende Beobachtungen wurden gemacht :

- nach 120/240 s: gleichmäßiger Abtrag bei Ausbildung zahlreicher kleiner Grübchen (2);
- nach 240 s: Reste der Oxidschicht mit gleichmäßig ebenem Abtrag;
- nach 360 s: gleichmäßig abgetragene Matrix mit aufliegenden Kügelchen $d < 1 \mu\text{m}$ (3);

Die RE-Abbildungen lassen unter bestimmten Bedingungen zusätzlich Aussagen über die mittlere Ordnungszahl an der Kraterbodenoberfläche zu; helle Stellen weisen auf signifikant höhere mittlere Ordnungszahl als in ihrer Umgebung hin. Das EDX-Spektrum heller Stellen entspricht dem von INCONEL 617. Die Flächendichte dieser hellen Stellen nimmt bis 240 s zu. Nach 360 s verschwinden fast alle dunklen Stellen. Der gleichmäßige Grauwert (außer an lokalen Durchbrüchen und Kanteneffekte) ist ein Zeichen für eine einheitliche mittlere Ordnungszahl. Es kann festgestellt werden, daß die Oxidschicht nach 360 s vollständig abgetragen ist; es kommt das Gebiet der inneren Oxidation zum Vorschein.

Die Bildserie der Abb. 34 a zeigt die Topographie am Kraterboden von oxidiertem HASTELLOY X nach 120, 180, 240 und 360 s. Im Vergleich zu INCONEL 617 ist die Kraterbodenfläche von HASTELLOY X wesentlich stärker strukturiert.

a) SE

b) RE

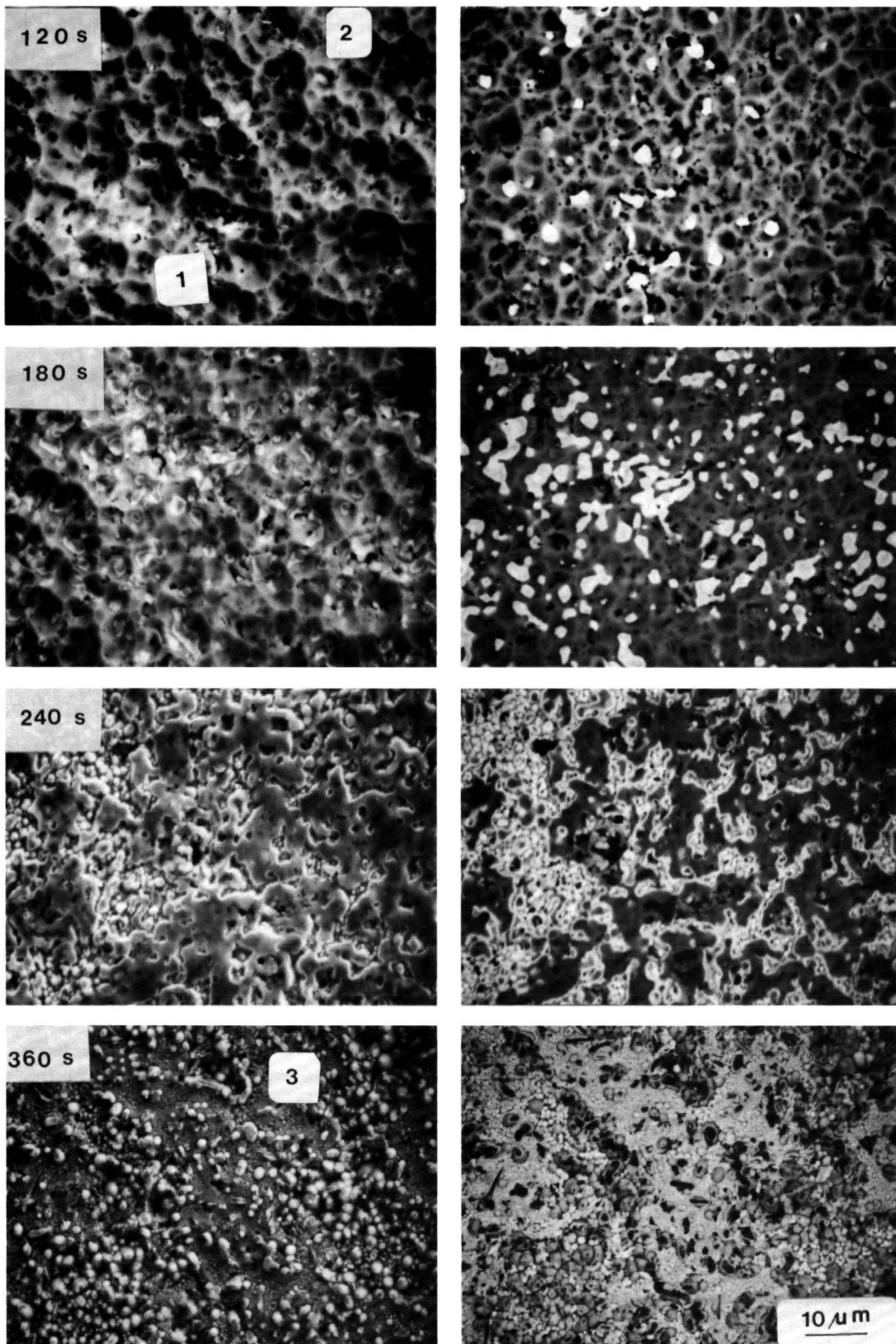


Abb. 33: REM-Aufnahme des Kraterbodens von oxidiertem INCONEL 617; (1) Porosität, (2) Gröbchen, (3) Kegelchen .
 a) mit Sekundärelektronen (SE)
 b) mit Rückstreuelektronen (RE)

a) SE

b) RE

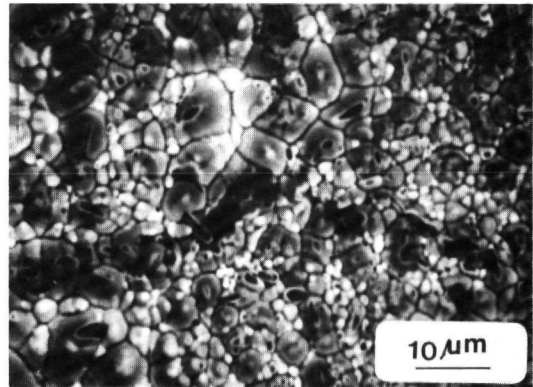
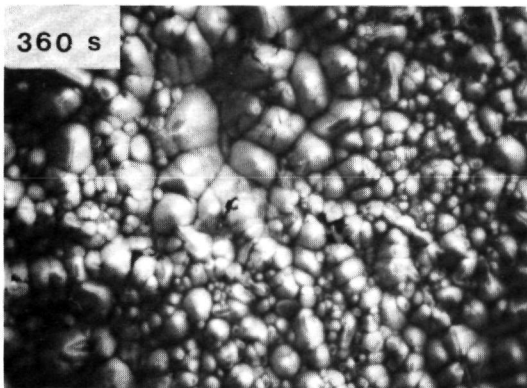
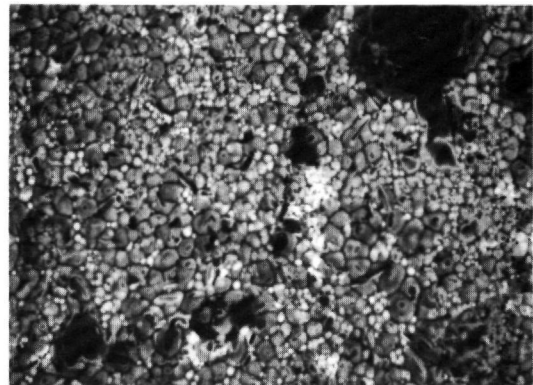
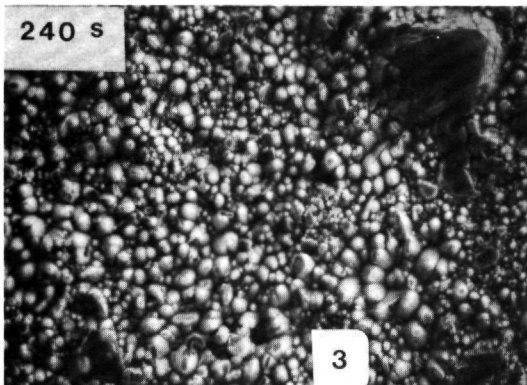
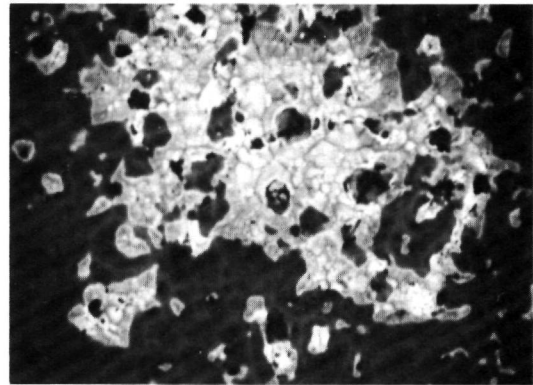
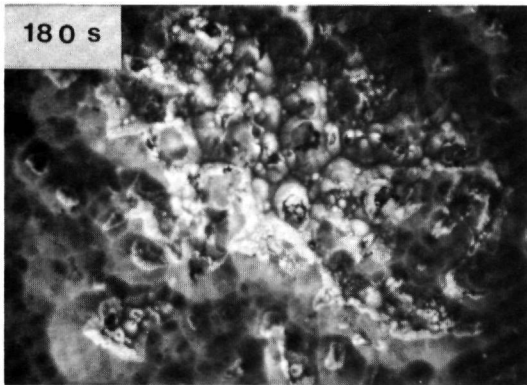
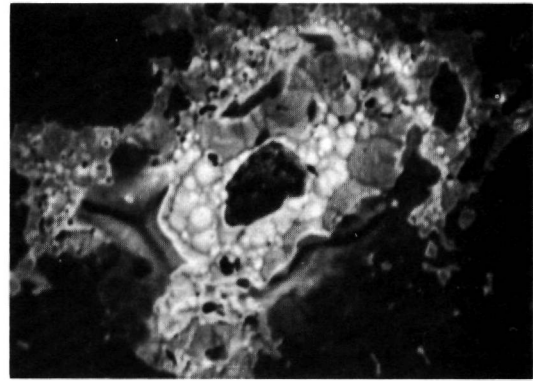
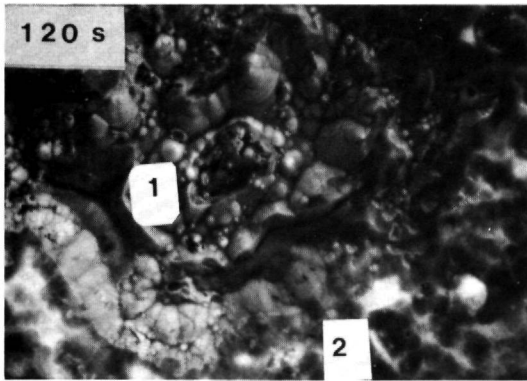


Abb. 34: REM-Aufnahme des Kraterbodens von oxidiertem HASTELLOY X; (1) Porosität, (2) Grübchen, (3) Kegelchen .
 a) mit Sekundärelektronen (SE)
 b) mit Rückstreuelektronen (RE)

a) SE

b) RE

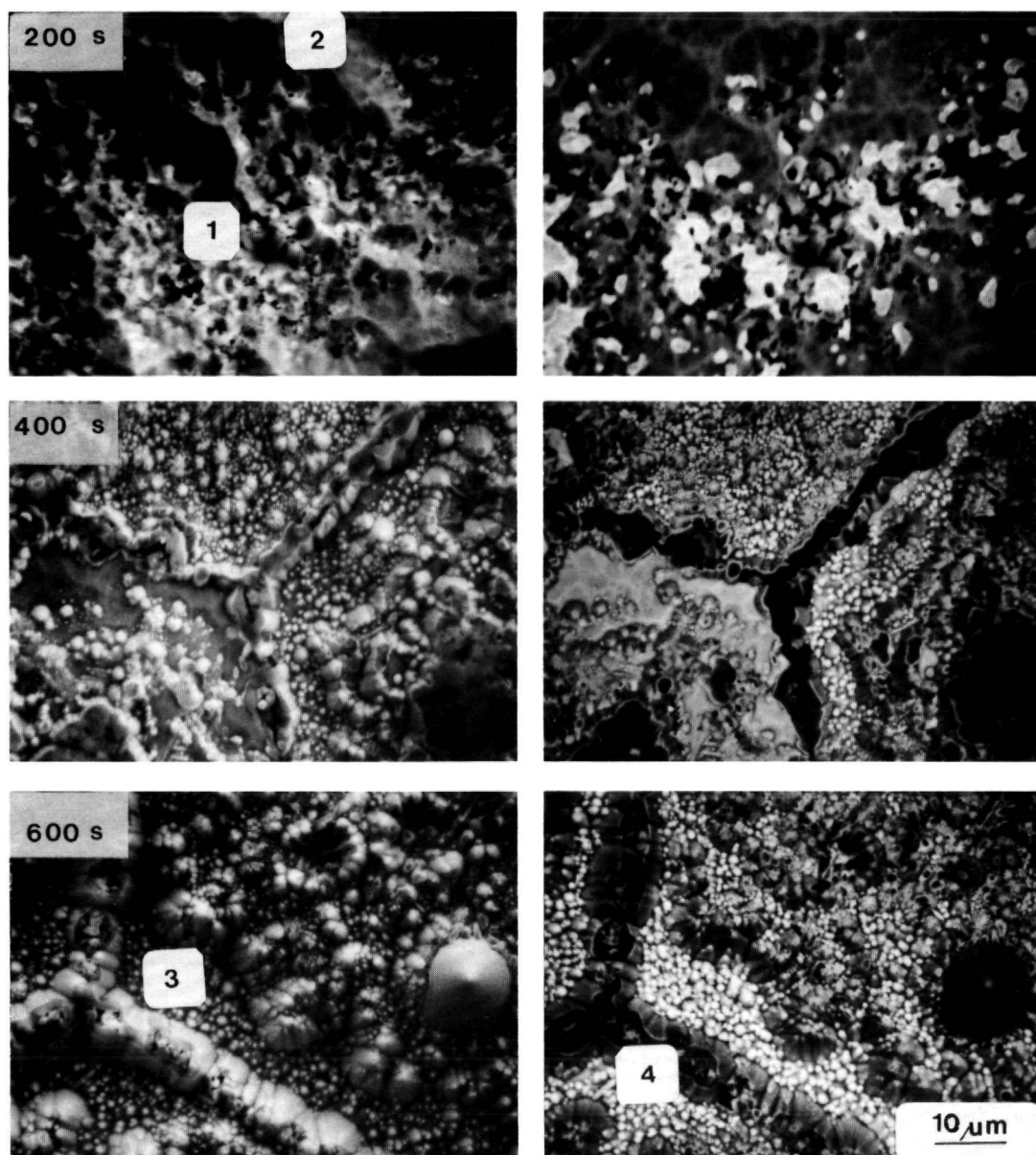


Abb. 35: REM-Aufnahme des Kraterbodens von oxidiertem INCOLOY 800H; (1) Porosität, (2) Grübchen, (3) Kegelchen, (4) Korngrenze
 a) mit Sekundärelektronen (SE)
 b) mit Rückstreuelektronen (RE)

Die Porosität (1) der Oxidschicht auf HASTELLOY X ist auch hier erkennbar. Beim Sputterabtrag während der ersten 180 s bilden sich kleine Grübchen(2); später findet man kegelartige Gebilde (3), deren mittlere Größe mit der Sputterzeit zunimmt. Die zugehörigen RE-Abbildungen (Abb. 34 b) machen deutlich, daß schon nach 120 s die

Oxidschicht niedriger mittlerer Ordnungszahl (dunkles Gebiet) lokal durchbrochen wird. In der Oxidschicht findet man Cr, aber kein Ti. Das EDX-Spektrum heller Gebiete entspricht dem von HASTELLOY X.

Die Bildserie der Kraterböden in der Oxidschicht auf INCOLOY 800H (SE: Abb. 35 a, RE: Abb. 35 b) überdeckt die Abtragszeiten von 200 - 600 s. Die Porosität (1) der Oxidschicht ist auch hier erkennbar. Man beobachtet wiederum den Übergang von Grübchen (2) zu kegelartigen Gebilden (3). Korngrenzen(4) werden als stehengebliebene Wälle markiert; im EDX-Spektrum dieser Wälle dominiert Al.

5.8 Vergleich von Tiefenprofilen verschiedener Analyseverfahren

Aufgrund der Kompliziertheit der Quantifizierung von GDOS Intensitäts-Zeit-Kurven und der dafür erforderlichen Vereinfachungen erfolgt die Absicherung der Ergebnisse durch Vergleichsanalysen mit anderen festkörperphysikalischen Methoden. Dafür wurden die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie als Verfahren mit Sputterabtrag der Schicht und die Elektronenstrahl Mikroanalyse an Querschliffen als "zerstörungsfreies" Verfahren gewählt. Für den Vergleich ist es ausreichend, die Oxidschicht auf einer der drei untersuchten HT-Legierungen, hier INCONEL 617, mit den verschiedenen Methoden zu untersuchen.

Die SNMS-Untersuchungen wurden mit dem Gerät INA-3 (Leybold AG) im "Direct Bombardement Mode" (DBM) durchgeführt. Die DBM- Technik der SNMS hat den Vorteil, daß die mittlere kinetische Energie der Primärionen wie bei der Glimmentladung gering ist (ca.200- 500 eV), so daß vergleichbare Wechselwirkungsmechanismen vorliegen . Die Beschleunigungsspannung der Primärionen (Ar) betrug 900 V; die Analysenfläche hatte 3 mm Durchmesser. Die Registrierung des vollständigen Massenspektrums des abgetragenen

Probenmaterials bietet den Vorteil leichter Quantifizierbarkeit. Allerdings muß die Nachweiseffektivität der gesputterten Neutralteilchen bekannt sein. Sie wird durch Messung der Empfindlichkeitsfaktoren verschiedener Elemente bestimmt. Diese Empfindlichkeitsfaktoren wurden mit einem Eisen standard bestimmt. In der SNMS gilt wie in der GDOS: es gibt keinen ausgeprägten Matrixeffekt /57,58/, so daß für Zwecke der Kalibrierung keine besonderen Referenzproben benötigt werden. Die erhaltenen Tiefenprofile für verschiedene Elemente sind in Abb. 36 zu sehen.

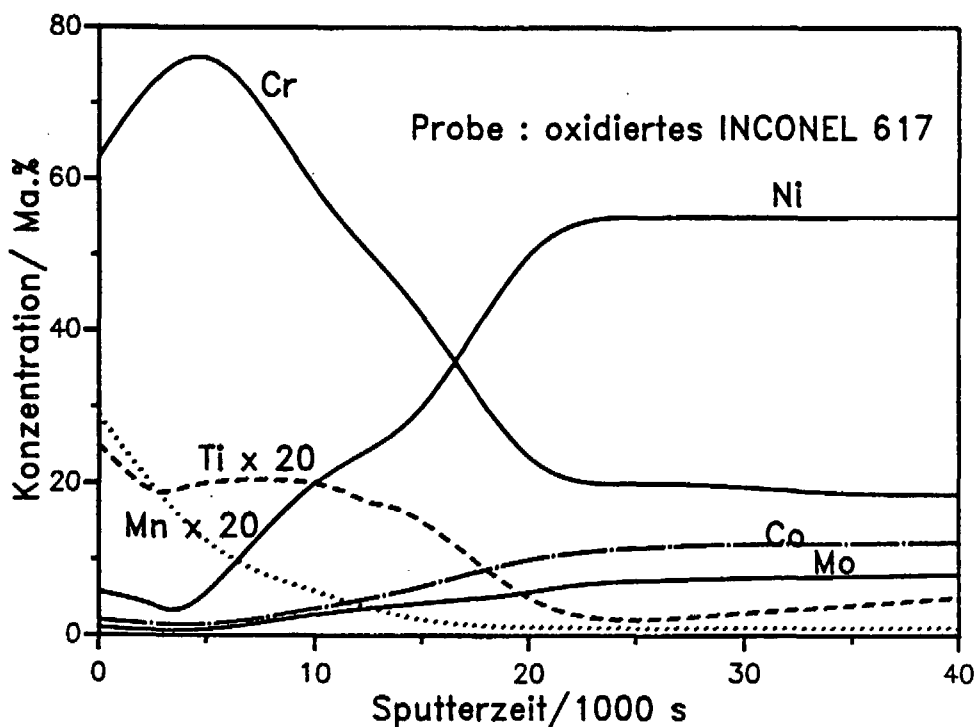


Abb. 36: SNMS-Konzentrations-Zeits-Profile für Cr, Mn, Ti, Co und Mo im oxidierten INCONEL 617

Die ESMA-Konzentrations-Tiefenprofile wurden an Querschliffen gemessen. Die Beschleunigungsspannung der Primärelektronen betrug 15 kV; gemessen wurden die Intensitäten der K_{α} -Linien der Analyselemente. Um die erforderliche Auflösung in Profilrichtung zu erreichen, wurde der Primärstrahl fokussiert.

In Anbetracht der Topographie an der Oxidschichtoberfläche und im Übergangsgebiet zur inneren Oxidation ist klar, daß die Tiefenprofile mit fokussiertem Primärstrahl nur Aussagen über die lokale Zusammensetzung im Mikrobereich liefern können, die mit den lateral gemittelten GDOS- und SNMS-Profilen nicht unbedingt vergleichbar sind. Deshalb wurde eine spezielle Step-Scan-Technik angewendet, bei der der fokussierte, Primärelektronenstrahl mit hoher Frequenz senkrecht zur Profilrichtung ausgelenkt wurde. Die Amplitude der lateralen Auslenkung betrug $125\text{ }\mu\text{m}$, die Schrittweite der Steps in Profilrichtung $1\text{ }\mu\text{m}$.

Der Versuch, die ESMA-Untersuchungen quantitativ durchzuführen, scheiterte an der Inhomogenität der Oxidschicht und der Nichterfüllung der Voraussetzungen für die Anwendung der ZAF-Korrektur. Eine weitere Schwierigkeit bereitete der Sauerstoff, da die ZAF-Korrekturrechnung bei gleichzeitigem Vorhandensein von leichten Elementen ($Z < 10$) und Elementen mittlerer Ordnungszahl ($Z = 20 - 40$) im Anregungsvolumen unbefriedigend arbeitet. Um dennoch quantitative Ergebnisse zu bekommen, wurden die ZAF-korrigierten Intensitätsverhältnisse in Masseverhältnisse umgerechnet, in dem die Summe aller analysierten Elemente (alle metallischen Haupt- und Nebenbestandteile) gleich Eins gesetzt und darauf bezogen wurde.

Um einen quantitativen Vergleich der Tiefenprofile aller drei Methoden vornehmen zu können, müssen die Ergebnisdarstellungen sowohl bezüglich der Schichtdicke als auch der Konzentration der Elemente einander angepaßt werden. Hierzu wurden die Konzentrations-Tiefen-Profile der GDOS- und der SNMS-Analyse in relative Masseanteile umgerechnet. Da der Zusammenhang zwischen Sputterzeit und Abtragungstiefe für die SNMS-Analyse nicht bekannt ist, wurde in diesem Fall die Zeitachse beibehalten und die Kurvenverläufe graphisch an die übrigen Diagramme angepaßt. Die zu vergleichenden normierten Tiefenprofile der Elemente Cr, Mn, Ti und Ni sind in Abb. 37 zu sehen. Die möglichen

Ursachen für die Unterschiede in diesen Ergebnissen werden in Kap. 6 diskutiert.

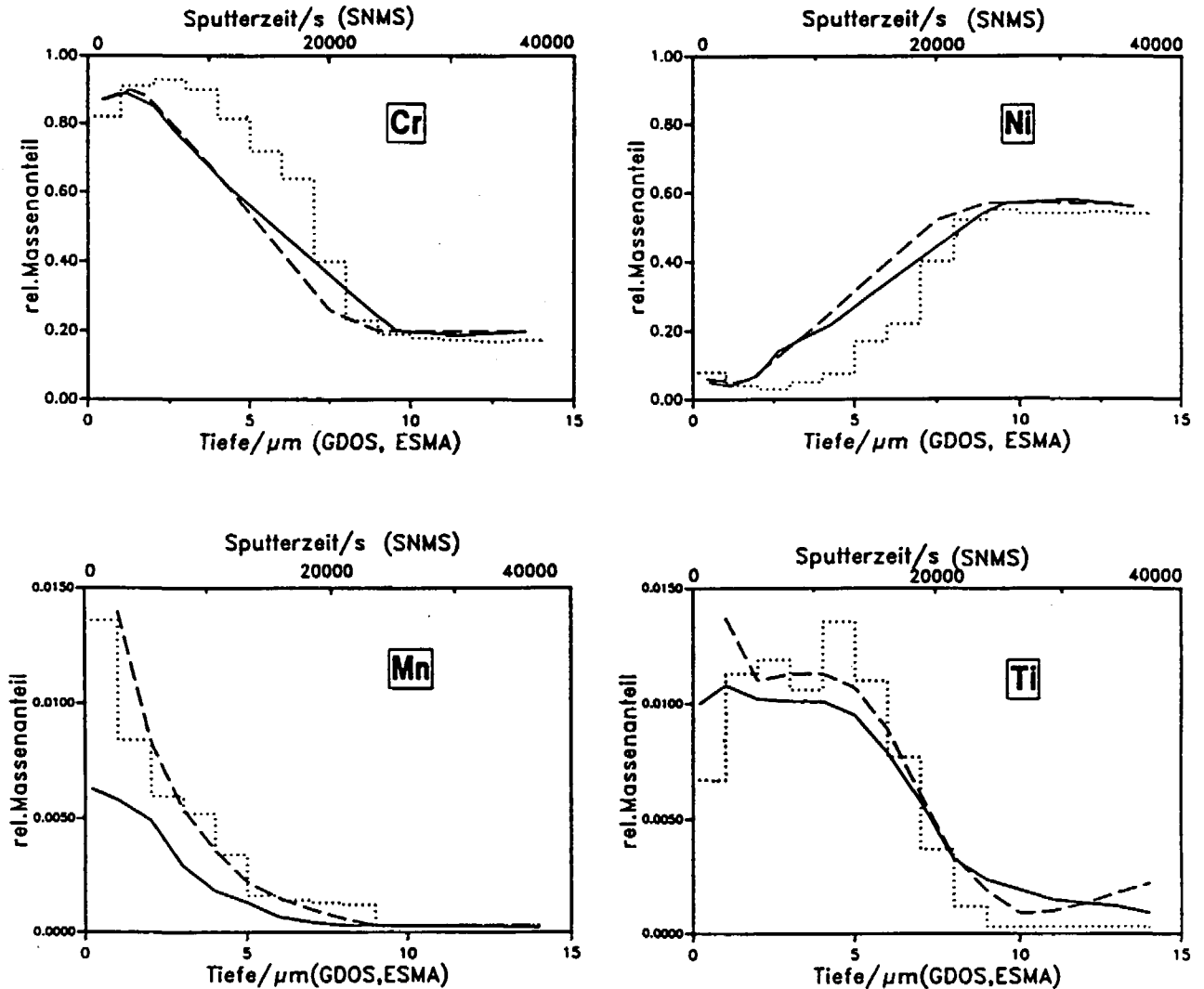


Abb. 37: Vergleich der normierten Konzentrationsprofile von oxidiertem INCONEL 617 mit verschiedenen Analysenverfahren.

— GDOS
 ---- SNMS
 ESMA

5.9 Röntgenbeugungsuntersuchungen an Oxidschichten

Zur Klärung des Phasenbestandes in Oxidschichten auf HT-Legierungen wurden diffraktometrische Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Dafür wurden die oxidierten Proben ohne irgendwelche vorherige Präparationen auf ein θ - 2θ -Diffraktometer montiert und mit Cu- K_{α} -Strahlung (Cu-Röhre, 40 kV/40 mA) untersucht. Wegen der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Oxidschicht von ca. 10 μm sind Beugungsdiagramme zu erwarten, die durch Überlagerung der Beugungsdiagramme der einzelnen Kristallgitter der in den verschiedenen Schichten vorhandenen Phasen entstehen. Die integrale Intensität des Reflexsatzes jeder Phase ist ein Maß für den Atomanteil dieser Phase im Phasengemisch.

Die Auswertung dieser Beugungsdiagramme erfolgte in diesem Fall in 2 Stufen:

1. qualitative Phasenanalyse, d.h. Zuordnung der Beugungsreflexe zu den entsprechenden Phasen durch Vergleich der gemessenen Netzebenenabstände mit den Archivwerten aus der "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" -Datei (JCPDS-Datei). Dabei ist zu beachten, daß eine ideale Übereinstimmung infolge einer Mischkristallbildung bzw. durch Realstruktureinflüsse der Ausnahmefall sein wird.
2. Bestimmung der Gitterparameter der identifizierten Phasen durch "Refinement" ausgehend von den Angaben der JCPDS-Datei.

5.9.1 INCONEL 617

Abb. 38 zeigt das Beugungsdiagramm einer Oxidschicht auf INCONEL 617 im 2θ -Winkelbereich 10 - 60°. Es konnten die Reflexsätze von 3 Phasen identifiziert werden:

1. Spinell mit der Kristallstruktur von NiCr_2O_4 (kub. Gitter) und einem Gitterparameter $a = 836 \text{ pm}$; dieser Reflexsatz hat nur eine geringe integrale Intensität.
2. hexagonales Cr_2O_3 (Korundtyp) mit den Gitterparametern $a = 498 \text{ pm}$ und $c = 1362 \text{ pm}$; dieser Reflexsatz ist sehr intensiv.
3. Kubischer Austenit (Matrix INCONEL 617), der vom Grundwerkstoff unter der Oxidschicht stammt.

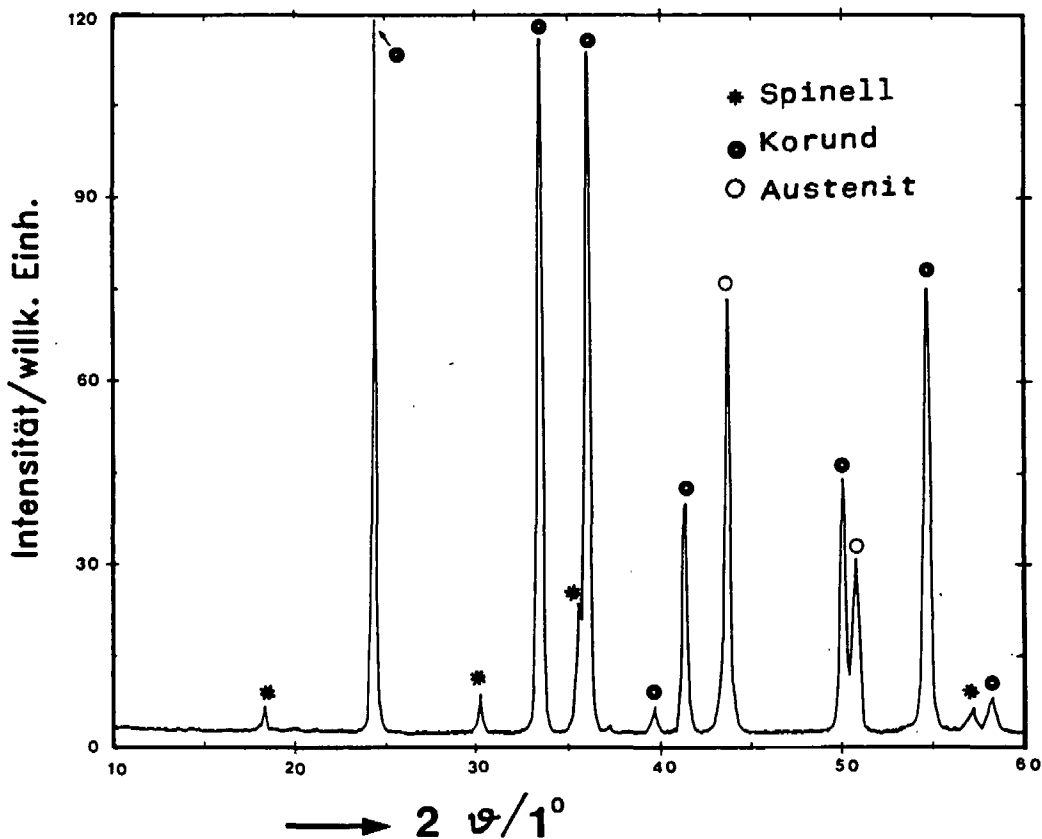


Abb. 38: Ausschnitt aus dem Röntgenbeugungsdiagramm einer oxidierten Oberfläche von INCONEL 617

Aus GDOS-Tiefenprofilanalysen ist bekannt, daß in der Oxidschicht auf INCONEL 617 etwa 3 Ma. % Ni und 0,4 Ma. % Mn vorhanden sind. Weiterhin ist bekannt, daß NiCr_2O_4 und MnCr_2O_4 das gleiche Kristallgitter haben. In diesem Spinellgitter können also die zweiwertigen Ni-Ionen ($r = 72 \text{ pm}$) durch die etwas größeren Mn-Ionen ($r = 80 \text{ pm}$) ersetzt werden. Diese Möglichkeit macht die Ergebnisse der rönt-

genographischen Gitterparametermessung verständlich; der Gitterparameter des Spinells im oxidierten INCONEL 617 hat einen Wert zwischen $a = 843,6 \text{ pm}$ (MnCr_2O_4) und $a = 831,6 \text{ pm}$ (NiCr_2O_4). Da das MnCr_2O_4 nur eine dünne Schicht an der Probenoberfläche bildet, ist sein Anteil am gesamten Streuvolumen, d.h. die Intensität seines Reflexsatzes, gering.

Chromoxid bildet den Hauptbestandteil der Schicht. Die gegenüber dem Cr_2O_3 erhöhten Werte der Gitterparameter sind eine Folge der Gitteraufweitung durch Austausch eines Teils der Cr-Ionen ($r = 70 \text{ pm}$) gegen Ti-Ionen ($r = 80 \text{ pm}$) /53/. GDOS-Tiefenprofile zeigen im Bereich der Chromoxidschicht einen erhöhten Ti-Gehalt.

5.9.2 HASTELLOY X

Das Beugungsdiagramm einer Oxidschicht auf HASTELLOY X ist in Abb. 39 gezeigt. In diesem Beugungsdiagramm werden die Reflexsätze folgender Phasen gefunden:

1. Spinell mit NiCr_2O_4 -Struktur (Ni wird durch Mn ersetzt) und einem Gitterparameter $a = 842 \text{ pm}$. Dieser Reflexsatz ist intensiv.
2. Hexagonales Cr_2O_3 (Korundtyp) mit den Gitterparametern $a = 498 \text{ pm}$ und $c = 1364 \text{ pm}$, was gegenüber den JCPDS-Archivwerten eine Aufweitung von 0,4 % in a- und 0,3 % in c-Richtung bedeutet. Dieser Reflexsatz ist auch intensiv.
3. Kubischer Austenit (Matrix HASTELLOY X), der vom Grundwerkstoff unter der Oxidschicht stammt.

Wie die Tiefenprofiluntersuchungen gezeigt haben, bildet der Spinell die obere Lage der Oxidschicht. Sein in Bezug auf reines MnCr_2O_4 ($a = 843,6 \text{ pm}$) kleinerer Gitterparameter deutet darauf hin, daß zweiwertige Mn-Ionen ($r = 80 \text{ pm}$) im Kristallgitter partiell durch zweiwertige Fe-Ionen ($r = 76 \text{ pm}$) und/oder Ni-Ionen ($r = 72 \text{ pm}$) ersetzt werden. Die GDOS Tiefenprofilanalyse ergibt für

die obere Lage der Oxidschicht die folgenden Atomverhältnisse: $\text{Mn:Cr} = 0,69:2$, $\text{Ni:Cr} = 0,04:2$ und $\text{Fe:Cr} = 0,02:2$. Da das Spinellgitter eine solche Stöchiometrieabweichung nicht zuläßt, kann der GDOS-Befund nur dadurch erklärt werden, daß der erhöhte Cr-Gehalt der Tiefenprofilanalyse durch die darunterliegende Chromoxidschicht, die bereits lokal abgetragen wird, hervorgerufen wird.

Da das GDOS-Tiefenprofil im Bereich der Chromoxidschicht einen erhöhten Ti-Gehalt zeigt, kann die Gitteraufweitung als Folge des Austauschs eines Teils der Cr- Ionen gegen Ti-Ionen erklärt werden.

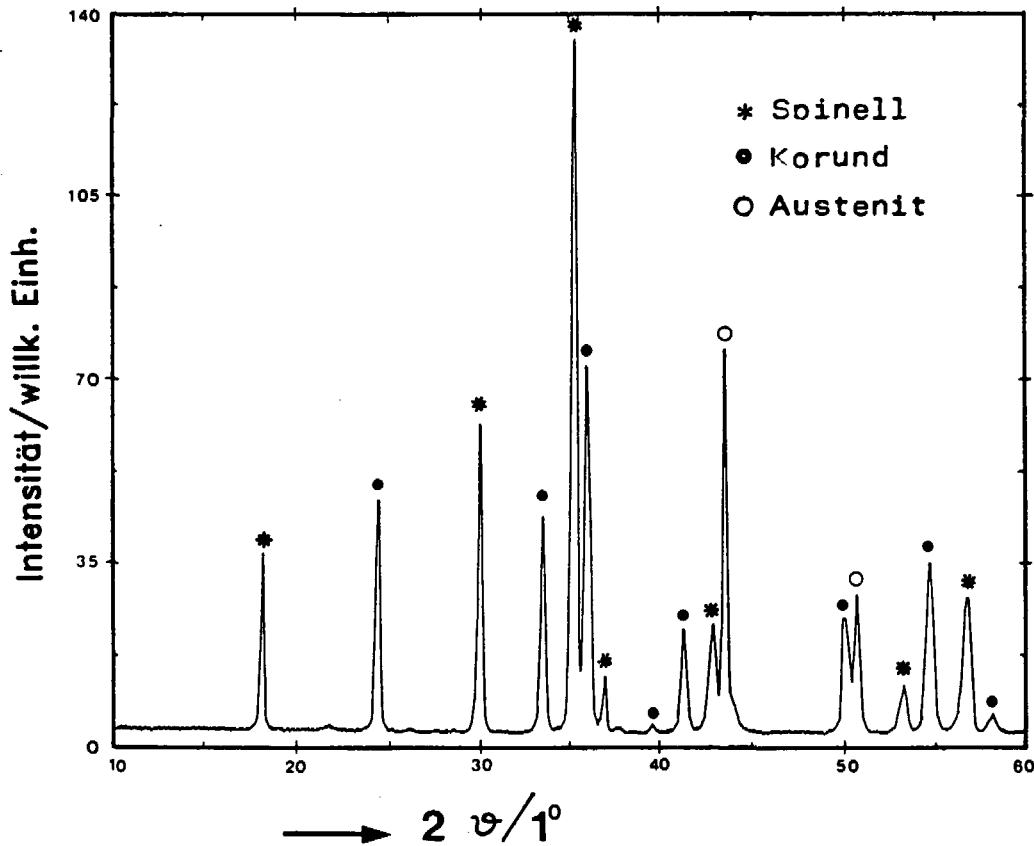


Abb. 39: Ausschnitt aus dem Röntgenbeugungsdiagramm einer oxidierten Oberfläche von HASTELLOY X.

5.9.3 INCOLOY 800 H

Die Reflexe im Beugungsdiagramm von oxidiertem INCOLOY 800H (Abb. 40) lassen sich 4 Phasen zuordnen:

1. Spinell mit der Kristallstruktur von NiCr_2O_4 und den tetragonalen Gitterparametern $a = 844 \text{ pm}$, $c = 855 \text{ pm}$. Dieser Reflexsatz ist intensiv.
2. Hexagonales Cr_2O_3 (Korundtyp) mit den Gitterparametern $a = 499 \text{ pm}$ und $c = 1365 \text{ pm}$, was gegen über den JCPDS-Archivwerten eine Aufweitung von 0,6% in a-Richtung und 0,44% in c-Richtung bedeutet. Dieser Reflexsatz ist auch intensiv.
3. TiO_2 (Rutil).
4. Kubischer Austenit (Matrix INCOLOY 800 H), der vom Grundwerkstoff unter der Oxidschicht stammt.

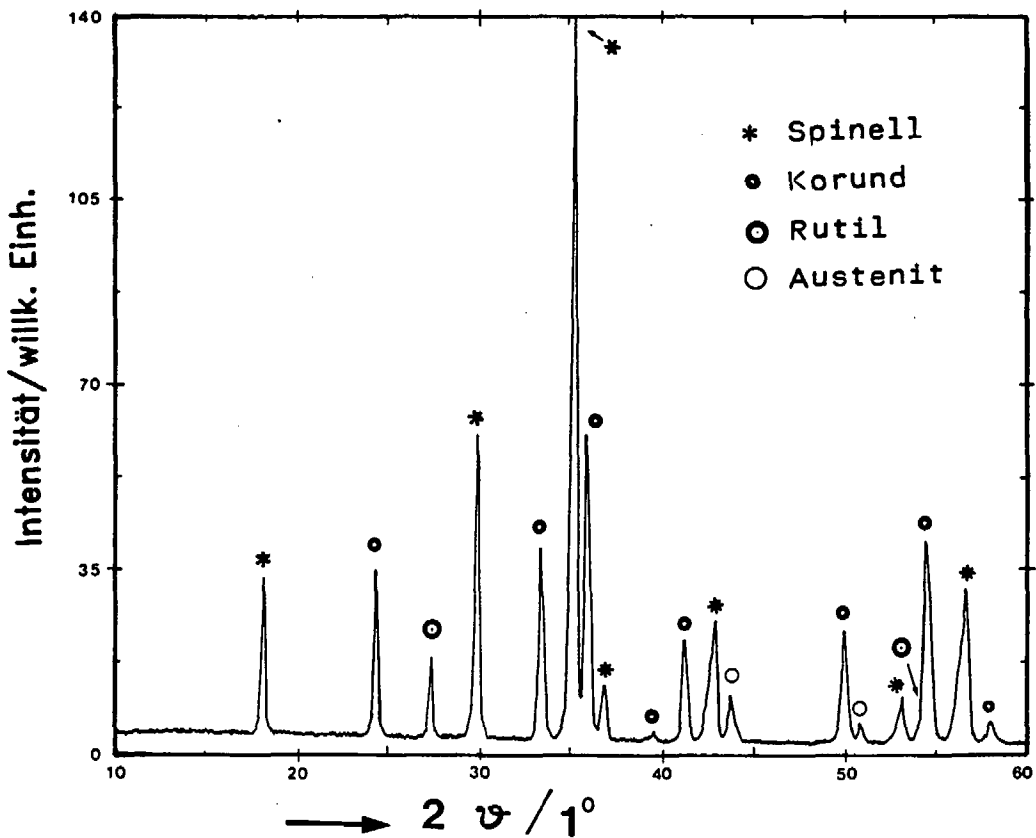


Abb. 40: Ausschnitt aus dem Röntgenbeugungsdiagramm einer oxidierten Oberflächen von INCOLOY 800H

Das GDOS-Tiefenprofil zeigt im äußeren Gebiet der Oxidschicht erhöhte Cr-, Mn- und Ti-Konzentrationen. Im quasiternären Oxidsystem Cr-Mn-Ti findet man bei Bedingungen, die den Oxidationsbedingungen für INCOLOY 800H etwa entsprechen, das kubische Gitter eines Cr- und Mn-haltigen Spinells mit $843,5 \text{ pm} \leq a \leq 847 \text{ pm}$ bzw. das tetragonale Gitter eines Cr-, Mn- und Ti-haltigen Spinells der Formel $\text{Mn}^{2+}_{1+y}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})^{3+}_{2-2y}\text{Ti}^{4+}_y\text{O}_4$ mit $x > 0,4$ und $y \approx 0,15$ je nach der Menge der Mn^{3+} und Ti^{4+} /53/. Im Falle eines Ti-Überschusses befindet man sich im Zweiphasengebiet Spinell - TiO_2 . Die qualitative Röntgenphasenanalyse der Oxidschicht auf INCOLOY 800H deutet daraufhin, daß bei der Oxidation dieser Legierung Cr-, Mn- und Ti-haltiger Spinell und TiO_2 gebildet wird.

Im Cr_2O_3 auf INCOLOY 800H werden wiederum ein Teil der Cr-Ionen im Kristallgitter durch Ti-Ionen wie auf INCONEL 617 und HASTELLOY X ersetzt.

6. Diskussion

Die Quantifizierung von Oxidschichten auf HT-Legierungen mit einem Glimmentladungsspektrometer erforderte die Bearbeitung von zwei Teilaufgaben:

1. Ermittlung optimaler Meßbedingungen,
2. Transformation der Intensitäts-Zeit-Kurven in Konzentrations-Tiefen-Profile durch:
 - Umrechnung der Zeitachse in eine Tiefenangabe und
 - Umrechnung der Intensität in Konzentrationswerte auf der Basis einer empirischen Beziehung zwischen Intensität einer Spektrallinie und der Konzentration des Analyten in der Probe.

Die Optimierung der Meßbedingungen ergab eine gegenläufige Tendenz für hohes Nachweisvermögen und gute Tiefenauflösung. Hohes Nachweisvermögen und gute Zündbarkeit der Gleichstrom-Glimmentladung wurden bei hohen Leistungsdichten ($> 1,4 \text{ W/mm}^2$) erreicht; dagegen verlangte ein möglichst ebener Schichtabtrag eine über den Querschnitt des Entladungsrohres homogene Primärionenflußdichte, die am besten bei niedrigen Entladungsleistungen ($< 1,0 \text{ W/mm}^2$) erreicht wird. Die quantitative Auswertung der Topographie der Kraterböden mit einer zugelassenen Abweichung von der mittleren Kraterbodentiefe von $\pm 1,25 \mu\text{m}$ zeigte am Beispiel von INCONEL 617, daß bei Entladungsleistungen von ca. 1.2 W/mm^2 ein maximaler Analysenfehler von 20 % durch Verschlechterung der Tiefenauflösung zu erwarten ist. Höhere Leistungsdichten bewirkten eine Verstärkung der konvexen Wölbung des Kraterbodens und somit eine Erhöhung des tiefenaufhebungsbedingten Analysenfehlers. Der Hauptbeitrag zu diesem Fehler kommt aus der Randzone des Kraters, an der mit zunehmender Entladungsleistung ein tiefer Graben entsteht. Gerade dieser Teil des Kraters kann aber durch seinen hohen Volumenanteil am insgesamt abgetragenen Material wesentlich zum Analysensignal beitragen. Eine gewisse Kompensation dieses Fehlers können die Strömungsverhältnisse bewirken, die im

Entladungsrohr herrschen. Infolge der hohen Strömungsgeschwindigkeit am 0,2 mm Ringspalt zwischen der Stirnfläche des Anodenrohres und der Probe (an dieser Stelle wird abgepumpt), wird das am Kraterrand abgetragene Material möglicherweise sofort abgesaugt, ohne vorher in das Plasma gelangt zu sein.

Dieses Material bildet am äußeren Kraterrand einen Wall (vgl. z.B. Abb. 12). Dieser Wall hat in Hinsicht auf die Quantifizierung eine Auswirkung, daß diese Materialdeposition die gravimetrisch bestimmte Sputterraten $\Delta m/\Delta t$ systematisch verfälscht. Die in der Arbeit gegebenen Sputterraten sind also stets zu niedrig. Für den spezifischen Emissionsfaktor $r_{\lambda,E}$ resultieren daraus überhöhte Werte. Dieser systematische Fehler bei der Konzentrationsberechnung wird durch die Verhältnisbildung zwischen der Analysenprobe und der Referenzprobe teilweise kompensiert.

Die Gegenüberstellung der Intensitäts-Zeit-Kurven für unterschiedliche Betriebsweisen der Glimmentladung (Abb. 19) macht deutlich, daß eine semiquantitative Bewertung der Spektrallinienintensitäten als Analytkonzentrationen i.a. nicht zulässig ist. Die Ursache dafür ist, daß die Intensität einer Spektrallinie das Ergebnis zahlreicher komplexer, miteinander verkoppelter physikalischer Vorgänge ist. Je nachdem welcher Parameter der Entladung konstant gehalten wird, spielen unterschiedliche Prozesse - die Primärionisation, die Probenzerstäubung oder die optische Anregung - die dominierende Rolle. Ziel des Analytikers ist es, die Vergleichbarkeit der Spektrallinienintensitäten zu beliebigen Zeitpunkten einer Profilmessung, also i.a. bei unterschiedlicher Probenzusammensetzung zu erreichen. Dafür müssen die mittlere kinetische Energie und die Richtungsverteilung der Primärteilchen (Ar^+ , Ar), die Sputterraten und die Ladungsträgerdichte im Entladungsraum konstant gehalten werden. Die erste Forderung ist durch die Entladung bei konstanter Spannung und Druck erfüllbar. Bei Drucken um 1 hPa Ar beträgt die mittlere freie Weglänge der Spezies im

Entladungsvolumen ca. 100 μm ; auf ihrem Weg zur Kathode von einigen Millimetern erleiden sie zahlreiche Stöße, die zu einer breiten Energie- und Richtungsverteilung führen. Die weiteren Forderungen, konstante Sputterrate und Ladungsträgerdichte, lassen sich wegen der unterschiedlichen Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe grundsätzlich nicht erfüllen.

Im Falle oxidischer Schichten auf Ni- oder Fe-Legierungen findet man die beste qualitative Übereinstimmung zwischen Intensitäts-Zeit-Kurven und Konzentrations-Tiefen-Profilen bei spannungskonstanter Entladung. Die Ursache liegt darin, daß das Sputterratenverhältnis $q_{\text{Ref.}}/q_p$ und das Entladungsstromverhältnis $i_{\text{Ref.}}/i_p$ beim Übergang von der Oxidschicht in den Grundwerkstoff einen entgegengesetzten Gang zeigen. Im Produkt der Gl.(38) kompensieren sich beide Änderungen teilweise. Im Oxid(P) ist die Sputterrate etwa halb so groß wie in der Legierung (Ref.); die Entladungsstromstärke ist im Oxid dafür etwa 40 % höher als in der Legierung.

Die höhere Stromstärke im Oxid bei sonst konstanten elektrischen Entladungsbedingungen muß auf die Erzeugung zusätzlicher Ladungsträger infolge des Abtrages der Oxidschicht zurückgeführt werden. Die Gesamtstromstärke ergibt sich als Summe des positiven Ionenstromes i^+ (hauptsächlich Ar^+) und des negativen Elektronen- und ggf. Ionenstromes i^- . Da es keinen Anlaß für eine gravierende i^+ -Erhöhung (verstärkte Primärionisation) gibt, kommt nur die Erzeugung zusätzlicher negativer Ladungsträger in Frage. Dafür bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Elektronenerzeugung (Sekundärelektronen, Augerelektronen)
2. Zerstäubung der Probe in ionischer Form

Wahrscheinlich spielen beide Möglichkeiten eine Rolle. SUZUKI u.a. [64] diskutierten die Erzeugung zusätzlicher Sekundärelektronen als Ursache für die Erhöhung des Entla-

dungsstromes bei der Glimmentladung mit einer TiO_2 -Kathode im Vergleich zu Ti. Allerdings läßt sich damit sicher nicht eine Stromerhöhung von 40 % erklären, da die Sekundärelektronenkoeffizienten bei Ionenbeschuß ($E \leq 1 \text{ keV}$) nur eine geringe Materialabhängigkeit zeigen und etwa 0,1 betragen.

Die Zerstäubung der Probe in ionischer Form (Oxide haben hauptsächlich ionische Bindung) erscheint möglich. Negative Sauerstoffionen werden zur Anode hin beschleunigt. Bei Stößen mit Ar-Atomen (der Ar-Ionisierungsgrad im Entladungsraum beträgt nur ca. 1 %) können die Sauerstoffionen ihre nur leicht gebundenen beiden zusätzlichen Elektronen verlieren, die nun zum Gesamtstrom beitragen können. Für diesen Mechanismus spricht die Tatsache, daß die Abhängigkeit der O I-Intensität ($\lambda = 777.19 \text{ nm}$) von der Stromstärke /78/ durch $i^{1.1}$ im Gegensatz zur quadratischen Abhängigkeit für andere Elemente beschrieben werden kann.

Die lineare Abhängigkeit des Emissionsfaktors von der Stromstärke in Kap.5.2.2 ist als Näherung zu verstehen. Diese Näherung ist für Spektrallinien von Elementen, die eine quadratische Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke zeigen, gut geeignet. Für Elemente, deren Intensität nicht quadratisch von der Stromstärke abhängt wie O, muß die Definitionsgleichung (34) für den spezifischen Emissionsfaktor in folgender Weise umgeschrieben werden:

$$R_{\lambda,E}(i,U) = r_{\lambda,E}(U) \cdot i^{A_{\lambda,E} - 1} \quad (43)$$

wobei $A_{\lambda,E}$ der Exponent für die Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke ist.

Um unterschiedliche Sputterraten zu verstehen, muß man sie mit den Atomisierungsenergien korrelieren. Hohe Atomisierungsenergie müßte mit niedriger Sputttrate korrelieren und umgekehrt. Unter Zugrundelegung der tabellierten Bildungsenergien aus /61/ und der Tatsache, daß die Energiedifferenz einer Reaktion unabhängig vom Prozeßweg ist, d.h. nur durch Anfangs- und Endzustand bestimmt wird, können die Atomisierungsenergien in Tabelle 32 berechnet werden. Aus Tabelle 32 läßt sich die Tendenz erkennen, daß die Sputttrate von Metallen größer als die ihrer Oxide ist.

Prozeß	ΔH^*_{298K} / kcal/mol
< Ti > -----> (Ti)	43,31
< Mn > -----> (Mn)	67,7
< Cu > -----> (Cu)	80,5
< Cr > -----> (Cr)	95,0
< Fe > -----> (Fe)	99,3
< Ni > -----> (Ni)	102,8
< TiO ₂ > -----> (Ti) + 2 (O)	274,5
< MnO ₂ > -----> (Mn) + 2 (O)	311
< Cr ₂ O ₃ > ----> 2(Cr) + 3(O)	579,2

Tab. 31: Atomisierungsenergien von Metallen und Oxiden;
< > = fest, () = gasf.)

Die Ergebnisse dieser thermodynamischen Abschätzung bestätigen qualitativ die experimentellen Befunde zum Sputterverhalten unterschiedlicher Proben. Der Energiebedarf für die Zerstäubung von Oxiden ist erheblich größer als für die nichtoxidierten Metalle. Es besteht jedoch keine quantitative Übereinstimmung, da die benutzten Standardenthalpien nicht für technische Legierungen bzw. Pulverpreßlinge gelten. Diese Werte müßten experimentell bestimmt werden.

Das experimentelle Ergebnis, daß der spezifische Emissionsfaktor $r_{\lambda,E}$ einer Spektrallinie eines Analyten bei spannungskonstanter Entladung unabhängig von der Probenmatrix und dem Bindungszustand ist, bringt zum Ausdruck:

1. Die Analytatome liegen im Ar-Plasma in sehr hoher Verdünnung vor; Matrix und Bindungszustand haben keine wesentliche Wirkung auf die Plasmaeigenschaften ,
2. Die Analytatome haben während ihrer Diffusion in das Ar-Plasma ihre Hülle im Bereich der Valenzelektronen weitgehend "normalisiert"; der ursprüngliche Bindungszustand hat keinen Einfluß mehr auf die Besetzung der Energieniveaus .

Dieses Ergebnis vereinfacht nicht nur die Korrektur gemäß Gl.(38), sondern erschließt gleichzeitig eine breite Materialpalette als Referenzproben für die GDOS-Quantifizierung. Insbesondere werden dafür Vergleichspreßlinge aus einer homogenen Mischung mit Kupferpulver favorisiert.

Im übrigen ist die Sputterratenbestimmung der Schwachpunkt der beschriebenen GDOS-Quantifizierungsprozedur, wenn es sich um dünne Schichten handelt. Die Ermittlung der effektiven Sputterrate aus dem Massenverlust durch Wägung setzt voraus, daß die Sputterrate über Schichtdicken hinweg konstant bleibt, die zulassen, die Massendifferenz mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Läßt man einen Sputterratenfehler von 10 % zu und nimmt 0,2 mg als Wägefehler an, dann verlangt dies bei Proben mit einer Dichte von $5 - 7 \text{ g/cm}^3$ für eine 8 mm-Glimmentladungsquelle einen Schichtabtrag von ca. 5 μm . Schichten dieser Dicke lassen sich aber gut mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse untersuchen. Um die spezifischen Vorteile der GDOS trotz dieser Schwierigkeit nutzen zu können, bietet es sich an, mehrere Krater unter identischen Bedingungen im gleichen Tiefenbereich auf dieselbe Probe an verschiedenen Stellen zu setzen oder die Kratergeometrie mit einem Tastschnittgerät zu vermessen. Die Verwendung eines Tastschnittgerätes ist zwar vorteilhaft für die Tiefenkalibrierung der Zeitachse, verlangt aber für die Sputterratenberechnung die Kenntnis der Materialdichte der abgetragenen Schicht, die meist auch nur ungenau oder gar nicht bekannt ist. Die Kalibrierungsgeraden für die Tiefenachse in Abb. 21 bis 23 verdeutlichen die Differenzen beider Verfahrens-

weisen. Diese Differenzen resultieren aus dem Wägefehler, der Materialredeposition am äußeren Kraterrand und der Verwendung der theoretischen Dichtewerte für die äußere Cr-Mn-Spinellschicht und die darunterliegende Chromoxidschicht.

Die GDOS-Tiefenprofilanalyse ist eine Methode, die im Komplex mit anderen festkörperphysikalischen Oberflächenanalysenverfahren eingesetzt werden muß, um gesicherte Ergebnisse zu erhalten. In dieser Arbeit wurden gleiche Oxidschichten mit der ESMA (Querschliff), dem REM/EDXS - Analyse (Oberfläche) und der SNMS ("Direct Bombardement Mode") untersucht. Beim Vergleich der Ergebnisse und eventueller Unterschiede müssen die Besonderheiten der einzelnen Methoden, insbesondere ihre Informationstiefen bzw. -volumina unbedingt beachtet werden. Bei der EDXS an Oxidschichten durch senkrechten Elektroneneinschuß, wie im Abschnitt 5.7 beschrieben, wird charakteristische Röntgenstrahlung in einer dünnen Schicht von 2 mm x 2 mm x ca. 1 µm erzeugt, deren Tiefenposition und Dicke nur geringfügig durch Veränderung der Primärelektronenenergie (12-30 keV) variiert werden kann. Vergleicht man also die EDXS-Ergebnisse mit den GDOS-Tiefenprofilen, so muß man die GDOS-Konzentrationswerte im jeweiligen Tiefenbereich über ca. 1 µm integrieren. Führt man dies für alle drei Legierungen durch, so erhält man bei beiden Methoden vergleichbare Ergebnisse. Dabei werden die Unterschiede bis zu 30 % relativ als normal betrachtet. Diese Unterschiede werden durch die zufälligen Fehler der Methoden und die Streubreite der Proben hervorgerufen.

Gravierende Differenzen ergeben sich für Mn in der Oxidschicht auf INCONEL 617:

- EDXS 2,4 Ma.%,
- GDOS 0,4 Ma.%,
- SNMS (DBM) und ESMA (Querschliff) ca. 1 Ma.%,

sowie für Ti in der Oxidschicht auf INCOLOY 800H:

- EDXS 6,8 Ma.%,
- GDOS 2,2 Ma.%.

Diese Unterschiede haben methodische Ursachen. Um die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung bei der EDXS in die Elementkonzentration umrechnen zu können, bedarf es der sehr komplexen, iterativ arbeitenden ZAF-Korrekturrechnung. Dieser Korrekturformalismus setzt voraus, daß im Anregungsvolumen alle Elemente homogen und isotrop verteilt sind, daß die Probenoberfläche poliert und daß die Probe im Analysenvolumen porenfrei ist. Praktisch alle Voraussetzungen sind im vorliegenden Fall nicht erfüllt.

Die Mn-Überhöhung bei EDXS-Analyse wird vermutlich auf die geringere Absorption als auf dem Austrittsweg berechnet zurückzuführen sein (Mn ist oberflächennah angereichert). Dasselbe gilt für Ti in INCOLOY 800H bei EDXS-Analyse, wobei hier zusätzlich verstärkte Fluoreszenzanregung eine Rolle spielt. Die Cr- K_{α} Strahlung, die mit hoher Intensität in der Chromoxidschicht (hohe Cr-Konzentration) erzeugt wird, löst in der Ti-haltigen Oberflächenschicht eine starke Ti- K_{α} Fluoreszenzstrahlung aus. Dadurch wird Ti- K_{α} stark überhöht, wohingegen der anteilige Verlust an Cr- K_{α} -Strahlung prozentual kaum spürbar ist.

Ein direkter quantitativer Vergleich der GDOS-, SNMS(DEM)- und ESMA (Querschliff)-Tiefenprofile von Oxidschichten ist nicht möglich, da z.B. Sauerstoff mit GDOS und ESMA nicht zuverlässig bestimmt werden konnte. Da eine vollständige Analyse also nicht möglich war, wurden für alle 3 Methoden die bestimmten Elemente auf 100 % normiert und die jeweiligen relativen Massenanteile in Abhängigkeit von der Tiefe berechnet. Auf diese Weise wurden relative Tiefenprofile erhalten, die eine befriedigende Übereinstimmung der verschiedenen Methoden ergeben. Doch wegen der erforderlichen Umrechnungen und Mittelungen zeigen diese Profile keine

Einzelheiten mehr, sondern nur noch den sehr breiten Übergang von der Cr_2O_3 -Schicht in den Grundwerkstoff. Der Informationsgehalt dieser Kurven ist gering.

Einer besonderen Erwähnung bedarf der mit GDOS in der Oxidschicht von INCONEL 617 bestimmte Mn-Gehalt. Er ist nur halb so groß wie die entsprechenden ESMA (Querschliff)- und SNMS(DBM)-Werte. Diese Unterbestimmung ist durch Verwendung einer ungeeigneten Referenzprobe für die GDOS-Quantifizierung verursacht. INCONEL 617 mit $C_{\text{Mn}} = 0,03 \text{ Ma.}\%$ ist als Referenz ungeeignet wegen partieller Überlagerung der intensitätschwachen Linie mit der intensiven Cr-Linie, wenn mehr als 10 mal höhere Gehalte bestimmt werden sollen.

Die bisher diskutierten Analysenmethoden lieferten Informationen über die chemische Zusammensetzung als Funktion der Tiefe mit unterschiedlicher Tiefenauflösung. Aussagen über die Kristallstruktur und damit über die vorliegende Phasen lassen sich z.B. aus Röntgenbeugungsuntersuchungen ableiten. Führt man diese aber direkt an den Schichten mit konventionellen Beugungstechniken durch, dann erhält man integrale Ergebnisse zum Phasenbestand in der Oberflächenschicht ca. 10-20 μm Dicke. Dieser Sachverhalt ist beim Vergleich mit tiefenauflösenden Profilmethoden zu beachten.

Grundsätzlich ist festzustellen, daß sich der Aufbau der Oxidschichten auf HT-Legierungen bei Oxidation an Luft (900°C/1000 h) und bei Oxidation unter vermindertem Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-11} - 10^{-15} \text{ hPa}$ (800°C - 1000°C) /39,55,56/ nicht unterscheidet. Das Oxidschichtsystem auf den untersuchten HT-Legierungen besteht im Prinzip aus der Oxidschicht und aus Aluminiumoxid-Ausscheidungen im Übergangsgebiet zum Grundwerkstoff. Die Oxidschicht ist zweiteilig:

- Die Außenseite besteht aus Oxiden, die Cr, Mn, teilweise Ti enthalten, und im Kristallgitter eines Spinells

(AB_2O_4) kristallisieren. Ein Teil der zweiwertigen Mn-Ionen im Kristallgitter kann durch zweiwertige Fe- oder Ni-Ionen ersetzt werden,

- Darunter befindet sich eine dickere Cr_2O_3 -Schicht, in der Ti als dreiwertige Ion gelöst sein kann.

Die Zusammensetzung der Oxidschicht an der Außenseite ändert sich je nach Legierung. Im Falle von INCONEL 617 ist ein Teil der Mn-Gitterplätze ist durch Ni-Ionen besetzt. Bei HASTELLOY X werden aber Mn-Gitterplätze partiell durch Ni- und Fe-Ionen besetzt. Die äußere Oxidschicht auf INCOLOY 800H enthält alle drei Elemente Mn, Cr und Ti.

Das Gleichgewichtsphasendiagramm für die quasi-binären und das quasi-ternäre System Cr-Mn-Ti Oxid bei $1000^\circ C$ und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrucken ist bekannt /51, 52/. Bei der Oxidation von HT-Legierungen reagieren hauptsächlich die Elemente Cr, Mn und Ti mit Sauerstoff, so daß die genannten Phasendiagramme teilweise für die Erklärung möglicher Phasenbildungen verwendet werden können.

Die Bildung des Mn-haltigen Spinells auf INCONEL 617 kann nicht mit den Phasendiagrammen der quasi-binären und/oder des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti Oxid erklärt werden, weil Mn und Ti in diesem Spinell in Summe mit weniger als 1 Ma.%, Ni aber mit etwa 3 Ma.% vorhanden sind. Dieser Ni-Gehalt darf gegenüber Mn und Ti nicht vernachlässigt werden.

Der Spinell auf HASTELLOY X enthält hauptsächlich Mn und Cr; Ti und andere metallische Legierungselemente sind im Vergleich zu dem Mn- und Cr Gehalt vernachlässigbar. Damit kann der Spinell in HASTELLOY X in erster Näherung als $MnCr_2O_4$ betrachtet werden. Die GDOS-Analyse liefert im Gebiet der äußeren Schicht (z.B. in $1\ \mu m$ Tiefe) ein Mn:Cr-Atomverhältnis von 1:2,9. Nach dem quasi-binären Phasendiagramm Cr-Mn-Oxid (Kap. 3.2.1) soll bei diesem

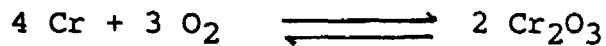
Mn:Cr-Verhältnis das Oxidgemisch aus Cr_2O_3 und MnCr_2O_4 bestehen. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Tiefenauflösung der GDOS nicht ausreicht, oder die Mikrostruktur des Schichtsystems nicht erlaubt zwischen den beiden Bereichen sauber zu unterscheiden.

Die GDOS-Analyse an INCOLOY 800H ergibt für die äußere Schicht neben Mn, Ti und Cr auch Ni und Fe. Wegen ihrer geringen Konzentration können die beiden letzten Elemente für die Phasenbildung zunächst unbeachtet bleiben. Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen neben dem Spinell auch das Vorhandensein von TiO_2 an. Die GDOS-Analyse liefert im betrachteten Bereich (z. B. in $1\ \mu\text{m}$ Tiefe) ein Mn:Cr:Ti-Atomverhältnis von 1:2:0,16. Dieser Punkt liegt im Bereich 5 des quasi-ternären Phasendiagrammes von Abbildung 6 (Kap. 3.1.2); danach liegen nebeneinander im Gleichgewicht Mn,Cr,Ti haltiger Spinell und TiO_2 vor. Es ist jedoch anzunehmen, daß Gitterplätze des zweiwertigen Mn partiell durch Ni und/oder Fe besetzt sind.

Unter der äußeren Oxidschicht bildet sich die eigentliche Diffusionsbarriere aus Cr_2O_3 . Die Gitterparameterbestimmung für dieses Oxid liefert immer höhere Werte als für reines Cr_2O_3 . Nach GDOS- und ESMA-Ergebnissen enthält diese Schicht auch Ti, das Ti wahrscheinlich im Cr_2O_3 gelöst ist.

Das Phasendiagramm des quasi-binären Systems Cr-Ti Oxid (Kap.3.1.2) zeigt aber, daß bei der Oxidation an Luft ($p_{\text{O}_2} = 210\ \text{hPa}$) keine Ti-Löslichkeit in Cr_2O_3 besteht; Ti kann in Cr_2O_3 nur bei der Oxidation unter geringen Sauerstoffangebot ($p_{\text{O}_2} < 10^{-12}\ \text{hPa}$) gelöst sein. Den Ti-Einbau in die Cr_2O_3 kann man folgendermaßen erklären: Bei der Oxidation von Cr an Luft erfolgt der Prozeß bei einem Sauerstoffpartialdruck von 210 hPa. Nach der Bildung einer dünnen, dichten Cr_2O_3 -Schutzschicht ist der Grundwerkstoff von dem Umgebungssauerstoff isoliert. Der Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche Oxid-Grundwerkstoff sinkt

auf einen sehr niedrigen Wert, der durch das Gleichgewicht



bestimmt wird. Dieser Gleichgewichtsdruck beträgt etwa 10^{-21} Pa bei 1000° C . Die weitere Oxidation des Grundmetalls erfolgt dann bei geringerem Sauerstoffangebot. Nach dem Phasendiagramm kann dann eine Löslichkeit von Ti in Cr_2O_3 vorliegen.

Die durchgeführte Arbeit zeigt, daß das GDOS-Verfahren einen Beitrag in Kombination mit anderen oberflächenanalytischen Methoden zur Charakterisierung von Oxidschichten auf HT-Legierungen leisten kann. Die Ergebnisse sind mit den bisherigen Kenntnisstand über den Aufbau der Oxidschichten auf der HT-Legierungen konsistent.

7.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Oxidschichten, die sich durch Oxidation bei hoher Temperatur auf den Legierungen INCONEL 617, HASTELLOY X und INCOLOY 800H bilden, mit Hilfe der optischen Glimmentladungsspektrometrie quantitativ zu analysieren. Es war die Aufgabe zu lösen, ein Verfahren für die Quantifizierung von Tiefenprofilen zu entwickeln.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1. Zur Optimierung der Bedingungen für die GDOS-Tiefenprofilanalyse wurden der Einfluß der elektrischen Entladungsparameter (U , i) auf die Linienintensität und die Kratergeometrie untersucht. Nach der Optimierung dieser Parameter für einen ebenmäßigen Abtrag wurden verschiedene Betriebsweise der Entladung untersucht. Die spannungsstabile Betriebsweise der Glimmentladung ist für die Tiefenprofilanalyse der untersuchten Oxidschichten am besten geeignet, weil sich gegenläufige Tendenzen von Sputterrate und Stromstärke im Oxid und in der Legierung teilweise kompensieren. Die gemessenen Intensitäts-Zeit-Kurven können halbquantitativ als Konzentrations-Tiefen-Profile interpretiert werden.
2. Bei der Tiefenprofilanalyse von oxidierten HT-Legierungen ändern sich die elektrischen Entladungsbedingungen, die Sputterraten und die optische Anregung mit der Zeit infolge der Veränderung der Zusammensetzung mit der Tiefe, so daß für die Quantifizierung der Intensität ein empirischer Ansatz gemacht werden muß. Es wird angenommen, daß die Intensität(I) der Spektrallinie (λ) eines Analyten(E) proportional zur Anzahl seiner Atome im Plasma ist. Der Emissionsfaktor ($R_{\lambda,E}$) wird als Proportionalitätsfaktor zwischen der Intensität und der Anzahl der Analytatome im Plasma eingeführt. Als Näherung wird angenommen, daß der Emissionsfaktor bei spannungskonstanter Entladung

linear abhängig von der Stromstärke(i) mit dem spezifischen Emissionsfaktor ($r_{\lambda,E}$) als konstanter Proportionalitätsfaktor ist. Das Experiment zeigt, daß diese Näherung für die Spektrallinien der Elemente gut geeignet ist, deren Intensität quadratisch von der Stromstärke abhängt.

3. Der spezifische Emissionsfaktor erweist sich bei spannungsstabiler Betriebsweise als unabhängig von der Matrix und dem Bindungszustand des Analyten. Dieses Ergebnis ermöglicht die Berechnung der Konzentration (C) unter Verwendung von Referenzproben bekannter Zusammensetzung bei identischen Entladungsbedingungen (U , $p_{Ar} = \text{konst.}$) anhand der Intensität ($I_{\lambda E}$) unter Berücksichtigung der Stromstärke (i) und der Sputterrate (q) durch die Beziehung:

$$C_{E,P} = C_{E,Ref.} \cdot \frac{I_{\lambda,E,P}}{I_{\lambda,E,Ref}} \cdot \frac{q_{Ref.}}{q_P} \cdot \frac{i_{Ref.}}{i_P}$$

Die Anwendung dieses Ansatzes auf Proben bekannter Zusammensetzung ergab eine gute quantitative Übereinstimmung.

4. Die Transformation der Intensitäts-Zeit-Kurven konnte mit Erfolg durch zweifache Kalibrierung durchgeführt werden :
 - die Umrechnung der Zeitachse in eine Tiefenangabe durch Kratervermessung
 - die Umrechnung der Intensität in Konzentrationen anhand von Gl.(38)
5. Zur Bewertung der Genauigkeit der GDOS-Analysenergebnisse wurden Vergleichsanalysen mit ESMA, EDXS und SNMS durchgeführt. Die Ergebnisse wurden verglichen und mögliche Ursachen für Unterschiede diskutiert.
6. Zur Phasenidentifizierung in den Oxidschichten wurden zusätzlich Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt.

Aus dem Vergleich mit der GDOS-Analyse konnte festgestellt werden, daß die Oxide dieser Legierungen aus einer äußeren, dünnen Schicht (Cr-Mn-haltiger Spinell), einer darunterliegenden, dickeren Cr_2O_3 -Schicht (teilweise mit Ti versetzt) bestehen. Weiterhin zeigen die GDOS-Tiefenprofile im Übergang von Oxidschicht zum Grundwerkstoff einen erhöhten Al- Gehalt, der durch Al_2O_3 -Ausscheidungen (in metallographischen Querschliff zu sehen) verursacht ist.

Literaturverzeichnis

- /1/ Nickel, H.; Schubert, F. und Schuster, H.:
Nuclear Engineering and Design 94, 1986, p. 37
- /2/ Nickel, H.:
Mikrochim. Acta [Wien], Suppl.1, 1987, p. 5
- /3/ Quadackers, W.J.:
Werkstoffe und Korrosion 36, 1985, S. 335
- /4/ Shindo, M. and Kondo, T.:
Nucl. Techn. 66, 1984, p. 429
- /5/ Hindam, H. and Witle, D.P.:
Oxidation of Metals 18, 1982, p. 245
- /6/ Christ, H.J.; Berchtold, L. and Sockel, H. G.:
Oxidation of Metals 26 , 1986 , p. 45
- /7/ Abe, F.; Araki, H.; Yoshida, H.; and Okadi, M.:
Oxidation of Metals 27, 1987, p.21
- /8/ Grimm, W.:
Spectrochim. Acta 23B, 1968, S. 443
- /9/ El Alfy, S.; Laqua, K. und Massmann, H.:
Z. Anal. Chem. 263, 1973, S. 1
- /10/ Dogan, M.; Laqua, K. und Massmann, H.:
Spectrochim. Acta 27B, 1972, S. 65
- /11/ El Alfy, S.:
Dissertation der Universität Dortmund, 1978
- /12/ Koch, K.H.; Kretschmer, M. und Grunenberg, D.:
Arch. Eisenhüttenwes. 54, 1983, S. 395
- /13/ Krüger, R.A.; Butler, L.R.P.; Liebenberg, C.J. and
Böhmer, R.G.:
Analyst 102, 1977, p. 949
- /14/ Jäger, H.:
Anal. Chim. Acta 71, 1974, p. 43
- /15/ Ko, J.B. und Laqua, K.:
12. Spektrometertagung, Salzburg, Kurzfassungen,
1979, S. 65
- /16/ Jäger, H.:
Anal. Chim. Acta, 58, 1972, p. 57

- /17/ Ko, J.B. and Laqua, K.:
Abstracts of the XVIIIth Colloquium Spectroscopicum
Internationale, Grenoble, 1975, p. 543
- /18/ Ko, J.B. und Laqua, K.:
Tagungsbericht der 13. Spektrometertagung, Walter de
Gruyter & Co, Berlin, New York, 1981, S. 53
- /19/ Krüger, R.A.; Bombelka, R.M. and Laqua, K.:
Spectrochim. Acta 35B, 1980, p. 589
- /20/ Klockenkämper, R. und Laqua, K.:
Spectrochim. Acta 35 B, 1980, S. 527
- /21/ Dogan, M.:
Spectrochim. Acta 36B, 1981, S. 103
- /22/ Bubert, H. und Hagenah, W.D.:
Spectrochim. Acta, 36B, 1981, S. 489
- /23/ Ehrlich, G. und Scholze, H.:
Einsatz der Glimmentladungstechnik in der
Spektroskopie, PTB-Bericht W-41, 1989, S. 141
- /24/ Dogan, M. und Ülgen, A.:
Einsatz der Glimmentladungstechnik in der
Spektroskopie, PTB-Bericht W-41, 1989, S. 156
- /25/ Hoffmann, V.; Jakubowski, V.; Stahlberg, U. und
Stüwer, D.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 51
- /26/ Brits, J.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie ,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 189
- /27/ Berneron, R. :
Spectrochim. Acta 33B, 1978, p. 665
- /28/ Wagatsuma, K. and Hirokawa, K.:
Surf. Interf. Anal. 8, 1986, p. 37
- /29/ Berneron, R. and Charbonnier, J.C.:
Surf. Interf. Anal. 3, 1981, p. 134
- /30/ Quentmeier, A.; Bubert, H.; Garten, R.P.H.;
Heinen, H.J.; Puderbach, H. und Storp, S.:
Mikrochim. Acta [Wien], Suppl. 11, 1985, S. 89

- /31/ Naganuma, K.; Kubota, U. and Kashima, J.:
Anal. Chim. Acta 98, 1978, p. 77
- /32/ Greene, J.E. and Whelan, J.M.:
J. Appl. Phys. 44, 1973, p. 2509
- /33/ Bengtson, A.:
Spectrochim. Acta 40B, 1985, p. 631
- /34/ Jansen, E.:
Materials Science and Engineering, 42, 1980, p. 309
- /35/ Schreinlechner, I. und Schulze, P.:
Fresenius Z. Anal. Chem., 319, 1984, S. 798
- /36/ Grunenberg, D.; Sommer, D. und Koch, K.H.:
Fresenius Z. Anal. Chem., 319, 1984, S. 665
- /37/ Koch, K.H.; Kretschmer, M. und Grunenberg, D.:
Mikrochim. Acta[Wien] II, 1983, S. 225
- /38/ Koch, K.H.; Sommer, D. und Grunenberg, D.:
Mikrochim. Acta [Wien] Suppl.11 , 1985, S. 137
- /39/ Förster, O.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 161
- /40/ Burger, W.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 174
- /41/ Naoumidis, A.; Beske, B.; Holzbrecher, H. und
Schulze, H.:
Fresenius Z. Anal. Chem. 329, 1987, S. 278
- /42/ Rose, E. und Mayr, P.:
Analytische Glimmentladung-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 119
- /43/ Rose, E. und Mayr, P.:
Verschleiß-und Korrosionsschutz durch Ionen- und
plasmagestützte Vakuumbeschichtungstechnologie,
Bericht der 2. Internationalen Tagung an der TH
Darmstadt, THD-Schriftenreihe Wissenschaft und
Technik 30, 1986, S. 71

- /44/ Rose, E. and Mayr, P.:
Mikrochim. Acta [Wien] I, 1989, p. 197
- /45/ Steen, H.A. and Bengtson, A.:
Brazing and Soldering 13, 1987, p. 28
- /46/ Nickel, H.; Guntur, D.S.; Mazurkiewicz, M. and
Naoumidis, A.:
Spectrochim. Acta 46B, 1991, p. 125
- /47/ Nickel, H.; Guntur, D.S.; Mazurkiewicz, M. and
Schulze, H.A.:
XXVIth Colloquium Spectroscopicum Internationale,
Sofia 1989, Poster
- /48/ Kapzow, N.A.:
Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum,
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1955
- /49/ Laqua, K.:
Einsatz der Glimmentladungstechnik in der Spektros-
kopie, PTB-Bericht W-41, 1989, S. 3
- /50/ Schrön, W. und Post, L.:
Atom-Spektralanalyse, Deutscher Verlag für Grund-
stoffindustrie, Leipzig, 1969
- /51/ Dienst, W.:
Hochtemperaturwerkstoffe, Werkstofftechnische Ver-
lagsgesellschaft mbH., Karlsruhe, 1978
- /52/ Giggins, C.S. and Pittit, F.S.:
J. Electrochem. Soc., 118, 1971, p. 1782
- /53/ Naoumidis, A.; Schulze, H.A.; Jungen, W. and
Lersch, P.:
J. Europ. Ceram. Soc. 7, 1991, p. 55
- /54/ Rosales, C.G.:
Der Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes auf das
quasi-ternäre-System Cr-Mn-Ti-Oxid
Dissertation der RWTH Aachen, 1991
- /55/ Mayer, W.; Mazurkiewicz, M. und Nickel, H.:
Spektralanalytische und metallkundliche Untersuchen-
gen an Korrosions- und Ausscheidungsprodukten von
Hochtemperatur-Legierungen, Bericht der KFA-Jülich,
1985, Nr. 1975

- /56/ Maldonado-Lopez, L.A.; Grübmeier, H.; Naoumidis, A.
und Nickel, H.:
Quantitative Mikrosondenuntersuchungen zur Oxidation
von Hochtemperaturlegierungen bei niedrigen Sauer-
stoffpotentialen, Bericht der KFA-Jülich, 1987,
Nr. 2120
- /57/ Oechsner, H.:
European Winterconference on Plasma Spectrochemistry,
Abstracts, Dortmund, 1991, Paper IL 5
- /58/ Oechsner, H.:
Topics in Current Physics 37th, Springer-Verlag
Berlin Heidelberg , 1984, p.63
- /59/ Sommer, D.:
European Winterconference on Plasma Spectrochemistry,
Abstracts, Dortmund, 1991, Paper OR 7
- /60/ Grunenberg, D. und Sommer, D.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens ,1990, S.100
- /61/ Kubaschewski, O. and Alcock, C.B.:
Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition, Pergamon
Press, Oxford, 1979
- /62/ Scholze, H. and Mai, H.:
Spektrochim. Acta 42 B, 1987, p. 1187
- /63/ Boumans, P.W.J.M.:
Anal. Chem. 44, 1972, p. 1219
- /64/ Suzuki, K.; Ohtsubo, T. and Watanabe, T.:
Nippon Steel Technical Report 33, 1987, p. 36
- /65/ Takimoto, K.; Suzuki, K. Nshizaka, K. and
Ohtsubo, T.:
Nippon Steel Technical Report 33, 1987, p. 28
- /66/ Pons-Corbeau, J.:
Surf. Interf. Anal. 7, 1985, p. 169
- /67/ Bengtson, A. and Danielson, L.:
Thin Solid Films 124, 1985, p. 231
- /68/ Bengtson, A. and Lundholm M.:
J. Anal. Atom. Spectrom. 3, 1988, p. 879

- /69/ Bengtson, A.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 17
- /70/ Analytis, M.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 154
- /71/ Naoumidis, A.; Guntur, D.S.; Mazurkiewicz, M.;
Nickel, H. und Fischer, W.:
Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie,
Tagungsbericht des 3. Anwendertreffens, Jülich, 1990,
S. 138
- /72/ Andersen, H.H.:
Appl. Phys. 18, 1979, p. 131
- /73/ Heinrich, K.F.J.:
Electron beam X-ray microanalysis, van Nostrand
Reinhold Comp., New York, 1981
- /74/ Pons-Corbeau, J.; Cazet, J.P.; Berneron, R. and
Charbonnier, J.C.:
Surf. Interf. Anal. 9, 1986, p. 21
- /75/ Chapman, B.:
Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons,
New York, 1980
- /76/ Grübmeier, H. B.; Naoumidis, A. and Schulze, H. A.:
J. Vac. Technol. A 4, 6, 1986, p. 2565 .
- /77/ Broekaert, J. A. C.:
J. Anal. Atom. Spectrom. 2, 1987, p. 537
- /78/ Analytis, M;
LECO- Instrumente GmbH, Kirchheim bei München ,
persönliche Mitteilung

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Reaktorwerkstoffe des Forschungszentrums Jülich GmbH.

Wir danken allen Mitarbeitern des Instituts für die hilfreiche Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit .