



KfK 4704
März 1990

**Untersuchungen zum
Korrosionsverhalten des
Si-haltigen Edelstahl 1.4361
durch Kombination von
Oberflächenanalytik,
Elektrochemie und
Radionuklidtechnik**

**M. Maar-Stumm
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kfk 4704
PWA 3/90

Untersuchungen zum Korrosionsverhalten des
Si-haltigen Edelstahl 1.4361
durch Kombination von
Oberflächenanalytik, Elektrochemie und Radionuklidtechnik

Margit Maar-Stumm

von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Der korrosive Angriff von Salpetersäure stellt besondere Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit von Konstruktionswerkstoffen. Es ist bekannt, daß ein Zusatz von ca. 4 % Si zu einer 18/15 Cr/Ni-Legierung (Werkstoff-Nr. 1.4361) den Massenabtrag dieses Stahls bei Korrosion in hochkonzentrierter Salpetersäure vermindert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten detaillierte Informationen über das Korrosionsverhalten und insbesondere den Korrosionsmechanismus des Stahls 1.4361 in konzentrierter Salpetersäure durch Kombination von elektrochemischen Methoden (EC), Radionuklidtechnik (RNT) und Oberflächenanalytik (XPS/AES) erhalten werden. Mit anderen Methoden korrodierte Stahlproben wurden als Vergleich oberflächenanalytisch untersucht.

Die Methodenkombination machte die Erarbeitung einer Prozedur zur Herstellung definierter und reproduzierbarer Probenauszustände erforderlich. Durch XPS-Messungen wurde nachgewiesen, daß - unabhängig von der vorausgegangenen Probenvorbehandlung - der jeweils letzte Schritt der Behandlung reproduzierbar die Zusammensetzung der Probenoberfläche bestimmt. Es wurden keine Auswirkungen durch unterschiedliche Probenvorbehandlungsschritte auf den durch die anschließende Korrosion erreichten Zustand der Passivschicht festgestellt.

In Salpetersäure lösen sich zu Beginn der Korrosion bevorzugt Fe und Ni. Cr reichert sich ebenso wie Si an der Oberfläche an. Es bildet sich eine primäre Korrosionsschicht, die der Deckschicht der luftoxidierten Proben aus oxidischem Chrom und Eisen mit eingelagertem glasartigem SiO_2 entspricht. Ni ist am Deckschichtaufbau nicht beteiligt. Auf der primären Korrosionsschicht befindet sich eine mehr oder weniger dicke isolierende SiO_2 -Schicht mit gelartigem Charakter, die mit zunehmender Dicke mechanisch instabiler wird. Die Dicke dieser Schicht hängt im wesentlichen vom aufgeprägten Potential und der Korrosionsdauer ab.

Im Grenzbereich zur primären Korrosionsschicht ist diese Gelschicht geschlossen und stabil und besitzt leitenden Kontakt zum Substrat. Die im Huey-Test korrodierten Proben wiesen einen qualitativ ähnlichen Schichtaufbau auf, jedoch bestand die primäre Korrosionsschicht nur aus glasartigem SiO_2 .

Die Kombination mehrerer Methoden lieferte detaillierte Informationen über Massenabtrag und Deckschichtaufbau bei verschiedenen Elektrodenpotentialen und es wurde gezeigt, daß insbesondere die oberflächenanalytischen Methoden notwendig waren, um die erforderlichen Aussagen zu erhalten.

Abstract

Investigations of the Corrosion Behaviour of the Si-containing Stainless Steel 1.4361 with Combined Surface Analysis, Electrochemistry and Radionuclide Technique

The corrosive attack of nitric acid to exposed structural parts necessitates a high corrosion resistance of the materials used. As it is well-known a content of about 4% Si in a 18/15 Cr/Ni-alloy (material-no. 1.4361) reduces markedly the mass loss of this steel during corrosion in highly concentrated nitric acid.

The present work aimed at detailed information on the corrosion behaviour and particularly the corrosion mechanism of the steel 1.4361 in concentrated nitric acid by use of a combination of electrochemical methods, radionuclide technique and surface analysis. For comparison steel samples corroded by other methods were investigated by surface analysis, too.

To ensure comparable results for the combination of these methods the development of a standard procedure for sample preparation was prerequisite in order to guarantee well-defined and reproducible surface states at the beginning of the corrosion process. It could be proved by means of XPS-measurements that the last step of the sample treatment determines the status and composition of the sample surface independent of the previous sample treatment. Different sample pretreatments did not show any effect on the formation of the oxidic overlayer produced by the subsequent corrosion.

At the beginning of the corrosion in nitric acid Fe and Ni are dissolved preferentially. Cr and Si are enriched in the surface region. A primary corrosion layer is formed which is equivalent to the oxidic overlayer of atmospherically oxidized samples. It consists of the oxides of chromium and iron mixed up with glass-like SiO_2 . Ni does not contribute to the formation of the oxidic overlayer. On top of this primary corrosion layer there is an isolating gel-like SiO_2 -layer with a thickness depending on strength and duration of the corrosive attack. Its mechanical stability decreases with increasing layer thickness. At the boundary to the primary corrosion layer this gel-like SiO_2 -layer is closed, mechanically stable and conducting. Samples corroded under the standardized conditions of the Huey-test show a similar structure of the overlayer with the exception that the primary corrosion layer consists only of glass-like SiO_2 .

The combination of several methods revealed detailed information about mass loss and structure of the overlayer at different electrode potentials. Especially it could be shown that surface analytical methods were necessary to obtain a deeper insight into the corrosion mechanism and reliable results.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Grundlagen der Korrosion	5
2.1.1 Allgemeine Beschreibung der Korrosion	5
2.1.2 Korrosionsreaktionen	6
2.2 Elektrochemie	11
2.2.1 Diskussion der Stromspannungskurve	11
2.2.2 Passivierung und Deckschichtbildung von Metallen	14
2.2.3 Passivierung und Deckschichtbildung von hochlegierten austenitischen Stählen	16
2.3 Methoden zur Bestimmung von Massenabtragsraten	20
2.3.1 Gravimetrische Bestimmung (Huey-Test)	20
2.3.2 Selektive Bestimmung (Radionuklidtechnik)	21
2.4 Oberflächenanalytik	28
2.4.1 Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	28
2.4.1.1 Grundlegende Prozesse	28
2.4.1.2 Die chemische Verschiebung	30
2.4.1.3 Strukturen von XPS-Spektren	32
2.4.1.4 Quantifizierung	38
2.4.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)	40
2.4.3 Informationstiefe	41
2.4.4 Tiefenprofile	43
2.5 Kombination von Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik	45
3. Experimenteller Teil	47
3.1 Vorgehensweise	47
3.2 Probenmaterialien	48
3.2.1 Edelstahl 1.4361	48
3.2.2 Referenzsubstanzen	49
3.2.3 Huey-Test-Proben	50

3.3 Elektrochemische Einflußgrößen und experimentelle Bedingungen	51
3.3.1 Beschreibung der Meßapparatur	51
3.3.2 Experimentelle Bedingungen für Korrosionsuntersuchungen	53
3.4 Nomenklatur der verwendeten Proben des Stahls 1.4361	53
3.5 Bestimmung des Massenabtrags durch RNT	54
3.5.1 Beschreibung der Meßapparatur	54
3.5.2 Experimentelle Bedingungen	55
3.5.3 Fehlerbetrachtung	55
3.6 Oberflächenanalytische Meßbedingungen	56
3.6.1 Beschreibung der Meßapparatur	56
3.6.2 Spezielle Betriebsbedingungen	60
3.7 Bedingungen für die Anwendung der Kombination von Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik	65
3.7.1 Versuchsaufbau der Methodenkombination	65
3.7.2 Standardisierung des Ausgangszustands der Probenoberfläche für Korrosionsuntersuchungen	66
4. Charakterisierung des Stahls 1.4361 im Anlieferungszustand	71
4.1 Experimentelle Befunde	71
4.2 Diskussion der Ergebnisse	77
5. Charakterisierung des Stahls 1.4361 nach Korrosion im Huey-Test	81
5.1 Experimentelle Befunde	81
5.2 Diskussion der Ergebnisse	88
6. Kombination von Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik	93
6.1 Standardverfahren zur Probenvorbehandlung für Korrosionsuntersuchungen	93
6.1.1 Experimentelle Befunde	93
6.1.2 Diskussion der Ergebnisse	104

6.2 Anwendung der Methodenkombination	107
6.2.1 Ergebnisse	107
6.2.1.1 Elektrochemie und Radionuklidtechnik	107
6.2.1.2 Oberflächenanalytik	110
6.2.2 Diskussion der Ergebnisse	118
7. Diskussion des Deckschichtaufbaus von 1.4361 nach unterschiedlichen Korrosionsprozeduren	123
8. Schlußbemerkungen	129
9. Literatur	133

1. EINLEITUNG

Korrosionsvorgänge spielen in vielen Bereichen eine große Rolle, wobei neben dem Wertverlust Standzeiten und Zuverlässigkeit von Werkstücken von erheblicher Bedeutung sind. Die dabei ablaufenden Vorgänge sind dynamische Oberflächenprozesse /1.1-1.3/, die je nach Werkstoff, Werkstoffvorbehandlung und umgebendem Medium aus einer Vielzahl verschiedener chemischer Einzelreaktionen bestehen können. Um ein Werkstück gegen Korrosion zu schützen, werden heute entsprechend dem Einsatzbereich verschiedene Methoden angewandt. Dabei stehen - neben den immer aktueller werdenden Beschichtungsmethoden - spezielle Werkstofflegierungen im Vordergrund. Von besonderem Interesse sind die häufig als Konstruktionswerkstoffe verwendeten Cr/Ni-Stähle mit weiteren Elementen als Legierungszusätzen /1.4-1.6/, die unter Korrosionsbedingungen passivierende, oxidische Deckschichten ausbilden.

Salpetersäure stellt als Korrosionsmedium durch die Komplexität der beim Zerfall der Säure ablaufenden Reaktionen besonders hohe Anforderungen an Behälter- und Anlagenmaterialien. Bisherige Untersuchungen /1.7/ zeigen, daß bei Beanspruchung durch konzentrierte Salpetersäure bei nichtrostenden Cr/Ni-Stählen selektive Korrosion stattfindet. Dabei ist insbesondere die interkristalline Korrosion, bei der die Zusammensetzung und das Gefüge des Werkstoffs eine wesentliche Rolle spielen, bestimmend für die Beständigkeit des Werkstoffs in Salpetersäure /1.7/. Durch Zulegieren von etwa 4% Si zu einer 18/15-Cr/Ni-Legierung (Werkstoff-Nr. 1.4361) kann der korrosive Angriff der Salpetersäure vermindert werden /1.7-1.15/.

Die Beurteilung der Einsatzmöglichkeit eines Werkstoffs erfolgt durch geeignete Korrosionsprüftechniken. Für die Bestimmung des Korrosionsverhaltens in Lösungen gibt es unterschiedliche methodische Ansätze und daraus folgend verschiedene Verfahren für Korrosionsuntersuchungen /1.16-1.19/. Je nach Methode wird dabei allgemein zwischen industriellen Prüfverfahren und den Prüftechniken im Bereich der Grundlagenforschung unterschieden. Das Ziel der in-

dustriellen Verfahren ist es, mit möglichst geringem Zeitaufwand reproduzierbare und repräsentative Ergebnisse über das Standzeitverhalten eines Werkstoffs zu liefern, das wesentlich die Wirtschaftlichkeit des Materials bestimmt. Dagegen sollen die grundlegenden Untersuchungen zusätzlich Einblick in Korrosionsmechanismen geben, da Extrapolationen von Labormesswerten auf längere Standzeiten in der Regel nur nach Kenntnis der während der Korrosion ablaufenden chemischen Prozesse zuverlässige Angaben ermöglichen. Eine Methode allein kann die geforderten umfassenden Aussagen nicht geben. Die Kombination mehrerer Methoden ist dann sinnvoll, wenn die angewandten Techniken zu Ergebnissen führen, die durch einander ergänzende Aussagen den Informationsgehalt jeder Einzelmethode übertreffen.

Zur Untersuchung des Standzeitverhaltens von Stählen bei Salpetersäurebeanspruchung werden in der Industrie Gesamtabtragsraten mittels Huey-Test /1.20-1.22/ als standardisierter Abnahme-Norm bestimmt. Der Abtrag wird dabei durch periodische Gewichtsverlustmessungen an mehreren Proben mit zunehmender Expositionszeit ermittelt. Unter Huey-Test-Bedingungen stellt sich an der Stahloberfläche ein Potential im Bereich des Übergangs zwischen passiv und transpassiv ein, so daß auch die jeweilige Anfälligkeit gegenüber interkristallinem Angriff mitberücksichtigt wird /1.21/. Dieser Test kann jedoch keine Aussagen zum Mechanismus liefern, da aufgrund von Differenzwägungen nicht zwischen korrosivem Abtrag und Passivschichtaufbau unterschieden werden kann. Darüber hinaus besteht die Gefahr, daß durch diese Massenbilanzierung auch zu geringe Abtragsraten vorgetäuscht werden können. Außerdem ist bei der Bewertung der Ergebnisse zu beachten, daß als Folge der periodischen Eingriffe in den Korrosionsprozeß möglicherweise Veränderungen im Korrosionsablauf auftreten.

Von großem Vorteil bei Korrosionsuntersuchungen sind "in-situ"-Meßmethoden, die es ermöglichen, praxisrelevante Bedingungen einzuhalten, ohne in das Korrosionssystem eingreifen zu müssen. Zu den klassischen Verfahren zählt die Elektrochemie (EC). Aber auch diese Methode kann nur globale Informationen liefern, da z.B. der

gemessene Korrosionsstrom sich aus den Beiträgen des Elektrolyten, des Massenabtrags und des Schichtaufbaus zusammensetzt. Ebenfalls zu den "in-situ"-Methoden zählt die Radionuklidtechnik (RNT), bei der der Anteil des durch Korrosion gelösten Elektrodenmaterials, das durch Bestrahlung mit Neutronen oder geladenen Teilchen radioaktiv markiert wurde, aus der jeweiligen Aktivitätskonzentration des betreffenden radioaktiven Isotops im Elektrolyten ermittelt werden kann. Die entwickelte Kombination aus elektrochemischen Methoden und der Radionuklidtechnik /1.23-1.25/ zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit, Selektivität, Genauigkeit und Schnelligkeit aus. Es läßt sich bereits zwischen der durch Korrosion gelösten und der zum Oxidschichtaufbau benötigten Substanzmenge differenzieren. Allerdings zeigt sich, daß nur dann Anteile des elektrochemisch bestimmten Ladungsumsatzes dem Schichtaufbau exakt zuzuordnen sind, wenn die mittleren Äquivalentgewichte der Schichtkomponenten bekannt sind. Hierzu muß man die Zusammensetzung und den chemischen Zustand der Schicht kennen, was nur mit Hilfe oberflächensensitiver Analysemethoden möglich ist.

Mittels röntgenstrahlinduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Augerelektronenspektroskopie (AES) können Oberflächenschichten - wie sie Korrosionsschichten darstellen - im Tiefenbereich weniger Nanometer (≤ 5 nm) analysiert werden. XPS erlaubt nicht nur den Nachweis verschiedener, nebeneinander vorliegender Elemente in der Oberflächenschicht der Probe, sondern auch die Charakterisierung jedes einzelnen Elements in seiner chemischen Umgebung. Die Unterscheidbarkeit zwischen verschiedenen chemischen Spezies des gleichen Elements beruht auf der Existenz geringer, aber häufig gut meßbarer Unterschiede in den Bindungsenergien kernnaher Elektronen. Die Augerelektronenspektroskopie liefert aufgrund der guten Fokussierbarkeit des anregenden Elektronenstrahls Informationen über die Zusammensetzung der Oberfläche mit einer lateralen Ortsauflösung im μm -Bereich. Durch Kombination der beiden genannten oberflächenanalytischen Methoden mit einem materialabtragenden Verfahren (Sputtern mit Edelgasionen) werden Informationen über Deckschichtaufbau und An- bzw. Abreicherungen von Stahlkomponenten in oberflächennahen Bereichen erhalten. Die Ober-

flächenanalytik stellt somit eine hervorragende Möglichkeit dar, nicht nur chemische Veränderungen in der Oberfläche anzuzeigen und zu untersuchen, die sich durch die experimentellen Bedingungen ergeben, sondern auch ungewollte Einträge aus der Korrosionslösung nachzuweisen, die das Korrosionsverhalten merklich beeinflussen können.

Das Ziel dieser Arbeit war es, durch Kombination von Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik weiterreichende Beiträge zur Aufklärung mechanistischer Details zum Korrosionsverhalten von Legierungen zu erhalten. Gleichzeitig sollten praxisbezogene Fragestellungen beantwortet werden. Die Erprobung der Methodenkombination erfolgte an dem Stahl 1.4361, wobei der Schwerpunkt dieser Arbeit auf dem oberflächenanalytischen Aspekt lag.

Beiträge zur Aufklärung des Korrosionsmechanismus können allerdings nur dann erhalten werden, wenn ein Standardverfahren zur Probenvorbehandlung vorliegt. Die Untersuchungen schliessen deshalb ein Verfahren zur Herstellung definierter und reproduzierbarer Probenauszustände vor der Korrosion ein, wobei die Oberflächenanalytik zur Erfassung der Auswirkung der verschiedenen Probenvorbehandlungsmethoden auf die Probenoberfläche eingesetzt wird.

Zunächst wird - nach Behandlung der theoretischen Grundlagen und der experimentellen Details - auf die Charakterisierung korrodierter und nichtkorrodierter Proben eingegangen. Daran schließen sich ausführliche Untersuchungen zur Herstellung standardisierter, reproduzierbarer Probenoberflächen an, und schließlich wird das Verhalten des Stahls 1.4361 in konzentrierter Salpetersäure anhand der üblichen Klassifizierungsbereiche Passivbereich (Ruhepotential), Übergangsbereich passiv/transpassiv und Transpassivbereich untersucht.

2. GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden neben den Grundlagen der drei angewandten Methoden, ihren Möglichkeiten und Grenzen einige wichtige Aspekte der Korrosion von Metallen diskutiert.

2.1 Grundlagen der Korrosion

2.1.1 Allgemeine Beschreibung der Korrosion

Unter Korrosion versteht man die Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, wodurch eine meßbare Veränderung und Schädigung des Materials bewirkt werden kann /2.1-2.3/. Ihre Ursache liegt z.B. in der Tendenz der meisten Metalle, aus dem energiereichen, metastabilen metallischen Zustand unter Energieabgabe in den energieärmeren, stabilen Zustand der Metallverbindung überzugehen, d.h. in diesem Fall, Oxide zu bilden.

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Typen von Korrosionsangriffen, nämlich den Angriff aus der Gasphase (Verzunderung) und den aus der flüssigen Phase (elektrochemische Korrosion), wobei auch atmosphärische Korrosion der letzteren zuzurechnen ist /2.1/. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der elektrochemischen Korrosion, d.h. der heterogenen Reaktion an der Phasengrenze Metall (Stahl) zu einer Elektrolytlösung (Salpetersäure).

Nach den grundlegenden thermodynamischen Gesetzen korrodieren Werkstoffe, wenn sich dadurch die Gibbs-Energie des Systems, bestehend aus Werkstoff und umgebendem Medium, vermindert /2.1, 2.4-2.6/. Das Metall geht dabei unter Abgabe von Elektronen als positiv geladenes Ion in Lösung. Die an der Metalloberfläche zurückbleibenden Elektronen führen zu einer negativen Aufladung des Metalls, und die in Lösung gegangenen Metallionen ordnen sich durch die Anziehungskräfte der Elektronen in einem Abstand an, der dem

Radius der solvatisierten Ionen entspricht /2.7/. Durch diese sog. elektrische Doppelschicht wird das elektrische Potential in der Nähe der Elektrode modifiziert.

Für die Geschwindigkeit, mit der Ladungen übertragen werden können, spielt die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt eine wichtige Rolle. Bei dem Bestreben des Korrosionssystems, die Ladungstrennung auszugleichen, treten meist kinetische Hemmungen auf, die bedingt sein können durch Transportvorgänge, chemische Teilreaktionen, Kristallisationsvorgänge oder Durchtrittsreaktionen von Ladungen, wobei letztere - durch die Art, wie Elektrodenreaktionen ablaufen, - stets auftreten (s. Kap. 2.1.2).

Da Metalle in aller Regel keinen völlig homogenen Aufbau besitzen, gibt es für Korrosionsprozesse unterschiedliche Angriffsmöglichkeiten. Nach den Erscheinungsformen der hierbei auftretenden Werkstoffänderungen unterscheidet man zwischen gleichmäßigem und ungleichmäßigem Flächenabtrag wie Lochfraß, interkristalliner Korrosion oder Spannungsrißkorrosion. Für die Praxis besitzen die Fälle ungleichmäßiger Korrosion die größere Bedeutung, jedoch können die dabei ablaufenden komplizierten Reaktionsmechanismen nur auf der Basis einer Theorie der gleichmäßigen Korrosion verstanden werden /2.1/.

2.1.2 Korrosionsreaktionen

Die während der Korrosion ablaufenden Vorgänge können unterteilt werden in den anodischen Teilvorgang der Oxidation und den kathodischen Teilvorgang der Reduktion /2.1/. Die anodische Teilreaktion besteht bei der Metallkorrosion aus der Metallauflösung, die kathodische Teilreaktion bei Säuren im allgemeinen aus der Wasserstoffabscheidung (Säurekorrosion) oder in der Reduktion von Sauerstoff (Sauerstoffkorrosion). Einen Sonderfall der kathodischen Reaktion stellen oxidierende Säuren wie Salpetersäure dar. Verdünnte Salpetersäure zeigt die übliche Säurekorrosion, während

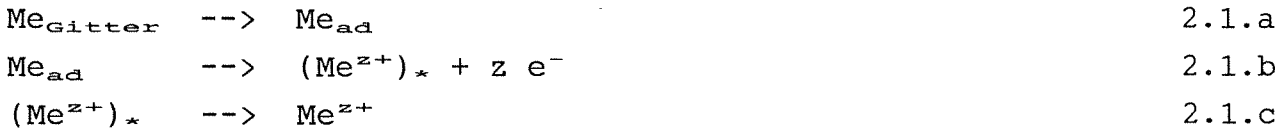
sich konzentrierte Salpetersäure aufgrund der stärker oxidierenden Eigenschaften wie eine Redoxelektrode verhält /2.5/, d.h. konzentrierte Salpetersäure enthält mindestens zwei Spezies, die gegenseitig durch Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen vom bzw. an das Metall ineinander übergehen können.

Anodische Reaktion (Metallauflösung)

Die an der Elektrode ablaufenden Vorgänge der Metallauflösung



kann man sich im Detail folgendermaßen vorstellen /2.1/:



Beim ersten Reaktionsschritt lösen sich die festgebundenen Metallatome $\text{Me}_{\text{Gitter}}$ aus dem Gitterverband und verbleiben als bewegliche, adsorbierte Metallatome Me_{ad} an der Oberfläche (Abb. 2.1). Es folgt die Durchtrittsreaktion der adsorbierten Atome durch die elektrische Doppelschicht $(\text{Me}^{z+})_{*}$. Die adsorbierten Atome können bereits teilweise hydratisiert sein. Es kann jedoch ein Durchtritt auch direkt vom Gitterplatz erfolgen, und die Hemmung des Gitterabbaus geht direkt in die Durchtrittsreaktion ein. Beim Übergang in die Doppelschicht erfolgt dann die vollständige Hydratation. In dem der Durchtrittsreaktion folgenden Schritt werden die Kationen von der Lösungsseite der Doppelschicht in das Innere der Lösung (Me^{z+}) transportiert.

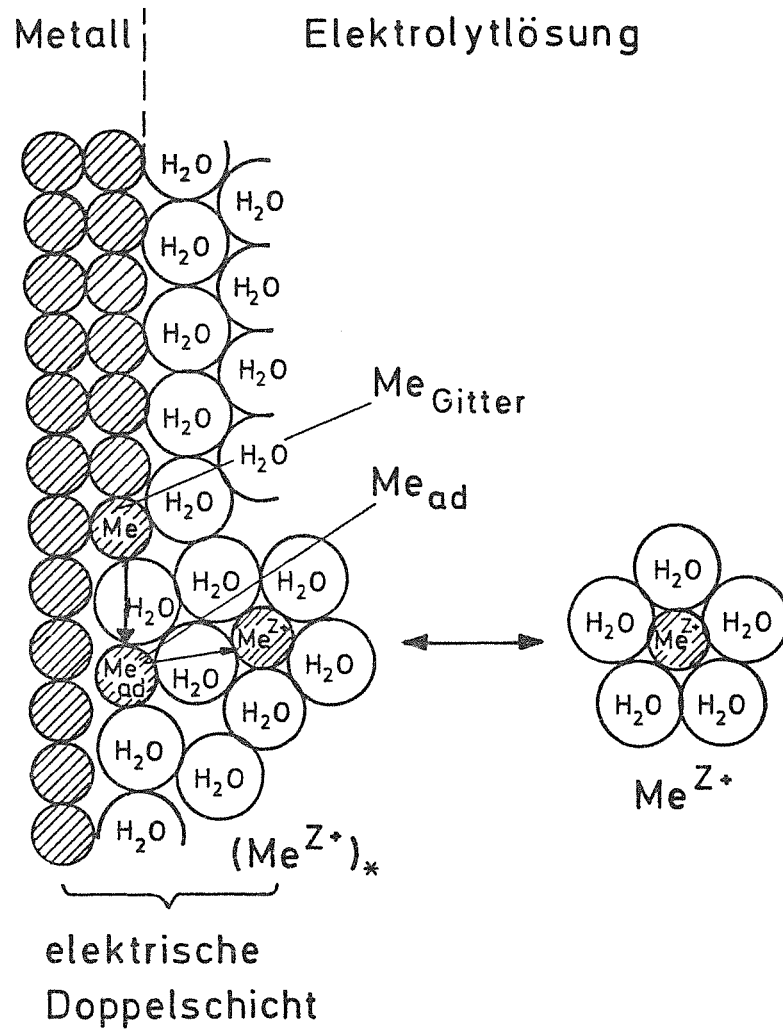
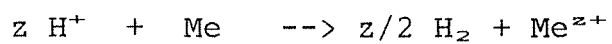


Abb. 2.1: Vereinfachtes Schema des Übergangs von Metallionen in die Lösung /2.1/

Kathodische Reaktion

a) Säurekorrosion

Deckschichtfreie Metalle werden in nichtoxidierenden, sauerstofffreien Säuren unter Wasserstoffentwicklung angegriffen:



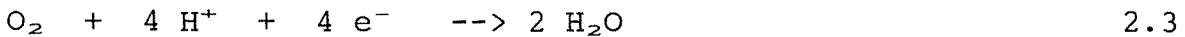
2.2

Die kathodische Teilreaktion ist dabei:



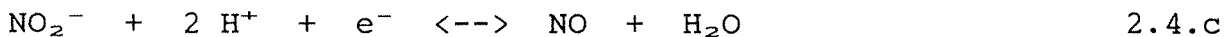
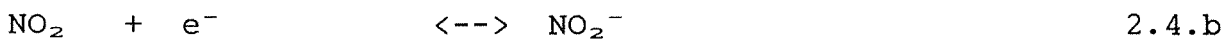
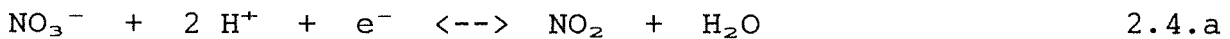
b) Sauerstoffkorrosion

In Gegenwart von Sauerstoff im Elektrolyten erfolgt die Reduktion in Säuren nach:

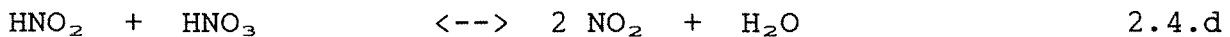


c) Korrosion in konzentrierter Salpetersäure

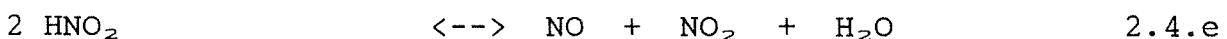
Die kathodische Reduktion der Salpetersäure verläuft in mehreren Teilschritten /2.8/



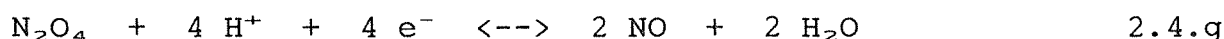
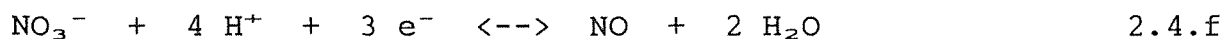
Da Gleichung 2.4.b nur zwei Reaktionspartner enthält, sollte diese Reaktion leichter und häufiger ablaufen als die Reaktionen mit mehreren Partnern. In Anwesenheit von Protonen bildet sich aus NO_2^- (2.4.b) salpetrige Säure, die wiederum mit Salpetersäure zu zwei Molekülen NO_2 komproportionieren kann.



Reagieren diese beiden Stickstoffdioxid-Moleküle dann erst nach Gleichung 2.4.b und anschließend nach 2.4.d, ergibt sich nach jedem Kreislauf eine Verdoppelung an NO_2 , was bei ungehinderter Reaktion zu einem autokatalytischen Effekt führt. Eine Möglichkeit der Unterbrechung dieser autokatalytischen Reaktion stellt die Reduktion (Gl. 2.4.c) oder die Zersetzung (Gl. 2.4.e) von salpetriger Säure dar.



Da sowohl die Nitration als auch das Nitritieren mit verschiedenen Stickoxiden wie NO, N₂O₃ zusätzlich zu NO₂ und N₂O₄ in salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure im chemischen Gleichgewicht stehen, können für das Redox-System Salpetersäure noch weitere Elektrodenreaktionen in Betracht gezogen werden /1.7, 2.8/ wie z. B.



In konzentrierter Salpetersäure werden Reaktionen, die zur Bildung von NO führen, bevorzugt, in hochkonzentrierter, wasserfreier Säure (HOKO) solche, die zur Bildung von NO₂ führen /1.10, 2.9/.

Die Vielfältigkeit der ablaufenden Reaktionen im Korrosionsmedium Salpetersäure erschwert - außer im Fall der Säurekorrosion bei verdünnter Salpetersäure - die Aufstellung einer Gleichung für einen eindeutigen Korrosionsmechanismus. Bei bestimmten Potentialen werden spezifische Reaktionen begünstigt. So bestimmt z.B. bei der Korrosion von 1.4361 in HOKO die Durchtrittsreaktion (Gl. 2.4.b) den Korrosionsprozeß /2.10/. Es stellt sich allerdings die Frage, welche Reaktionen bei anderen Konzentrations- und Temperaturbedingungen bevorzugt sind und wie sich der Werkstoff dann unter diesen Bedingungen verhält.

2.2 Elektrochemie

2.2.1 Diskussion der Stromspannungskurve

Das Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen lässt sich durch die Stromspannungskurve beschreiben, bei der die Änderung des Elektrodenstroms als Funktion des Elektrodenpotentials wiedergegeben wird /2.1/. Anodische Stromdichten werden definitionsgemäß positiv gerechnet, kathodische Teilstromdichten negativ. Die Darstellung erfolgt oft als Summenstrom-Spannungskurve (Abb. 2.2), wobei der anodische und der kathodische Teilstrom zum Gesamtstrom

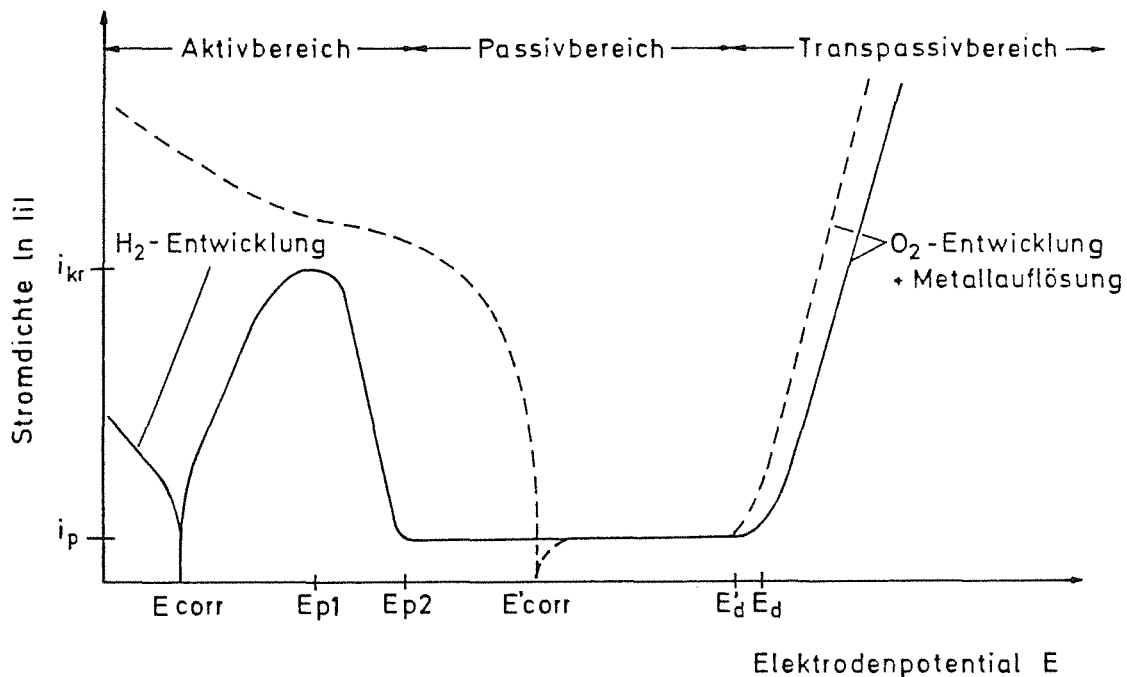


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Stromspannungsdiagramms einer passivierbaren Elektrode mit elektronenleitendem Passivoxid /2.1/

— Summenstrom-Spannungskurve in O₂-freier, nichtoxidierender Säure

- - Summenstrom-Spannungskurve einer oxidierenden Säure

zusammengefaßt wird. Die potentiodynamischen Messungen dienen dabei zur Charakterisierung und Abgrenzung der Bereiche aktiv/passiv/transpassiv des jeweiligen Werkstoffs und liefern somit Auswahlkriterien für geeignete Potentiale bei potentiostatischen Halteversuchen. Für das Korrosionsverhalten von besonderem Interesse ist die Passivität eines Werkstoffs, worunter man eine Erniedrigung der nach thermodynamischen Gesichtspunkten zu erwartenden Korrosionsgeschwindigkeit meist durch das Vorliegen dünner, oxidischer Deckschichten versteht.

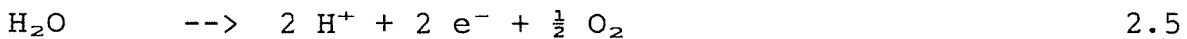
Während der Korrosion stellt sich durch die Überlagerung mehrerer, gleichzeitig ablaufender Teilvorgänge im Gleichgewichtszustand ein Potential ein, das zwischen den Gleichgewichtspotentialen der Teilreaktionen liegt. Da im Gleichgewicht der anodische Strom gleich dem Betrag des kathodischen Stroms ist, findet ein Stoffumsatz ohne äußerlich meßbaren Strom statt. Dieses Gleichgewichtspotential wird als Ruhepotential oder auch freies Korrosionspotential E_{corr} bezeichnet /2.1/. Der Stoffumsatz beim Ruhepotential bewirkt eine Stromdichte, die ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit eines Werkstoffs ist, wenn kein äußeres Potential aufgeprägt ist.

Bei passivierbaren Metallen in nichtoxidierenden Säuren kann man im Aktivbereich zwei Potentialbereiche unterscheiden (vgl. Abb. 2.2): Potentiale, die niedriger als das Ruhepotential sind, wobei der Beitrag des kathodischen Teilstroms (Säurereduktion, H_2 -Abscheidung) größer ist als der anodische Strom, und Potentiale, die höher als das Ruhepotential sind, wobei der anodische Teilstrom (Metallauflösung) gegenüber dem kathodischen Strom überwiegt. Die Metallauflösung nimmt bis zum Passivierungspotential E_{p1} mit der kritischen Passivierungsstromdichte i_{kr} zu. Es bildet sich ein dichter, gleichmäßiger Oxidfilm, aufgrund dessen die Korrosionsgeschwindigkeit sinkt, was durch den Abfall der Stromspannungskurve angezeigt wird.

Beim Aktivierungspotential (oder auch Flade-Potential) E_{p2} fängt der Passivbereich an, der sich durch eine minimale Korrosions-

stromdichte i_p auszeichnet, die über einen weiten Potentialbereich nahezu potentialunabhängig ist und durch das dynamische Gleichgewicht der langsamen Auflösung und der ständigen Neubildung des Passivfilms bestimmt wird /2.3/. Das Metall kann nur noch in dem Maße mit dem Elektrolyten reagieren, wie Bestandteile des Werkstoffs oder des Elektrolyten durch die Oxidschicht diffundieren /1.25/.

Nach dem Durchlaufen des Passivbereichs wird ab dem Durchbruchpotential E_a ein erneuter Anstieg der Stromspannungskurve beobachtet, wobei die Stromdichte der verstärkten Metallauflösung im transpassiven Bereich von der anodischen Stromdichte der Sauerstoffabscheidung an der Oxidschicht nach Gl. 2.5 überlagert wird.



Als notwendige Bedingung für eine spontane, andauernde Passivierung, die entscheidend für die Beständigkeit eines Metalls in einem bestimmten Korrosionsmedium ist, muß das Gleichgewichtspotential E_{redox} des Oxidationsmittels größer sein als das Aktivierungspotential E_{p2} ,

$$E_{\text{redox}} > E_{p2}, \quad 2.6$$

denn nur dann kann sich aufgrund der Additivität der Stromdichten der Einzelvorgänge das Ruhepotential E_{corr} bei einem positiveren Wert als dem Aktivierungspotential E_{p2} einstellen.

Zusätzlich gelten folgende Randbedingungen:

- a) beim Passivierungspotential E_{p1} muß der Betrag der kathodischen Stromdichte i_{kath} größer sein als die kritische passivierende Stromdichte i_{kr}

$$| i_{\text{kath}} (E_{p1}) | > i_{kr} \quad 2.7$$

- b) bei ungehemmter Reduktion des Oxidationsmittels und stark positivem Redoxpotential muß die Passivstromdichte i_p beim Durch-

bruchspotential größer sein als i_{kath} , sonst würde sich das Ruhepotential im Bereich der Transpassivität einstellen.

$$i_p(E_d) > i_{kath} \quad 2.8$$

Handelt es sich bei dem Elektrolyten um ein Oxidationsmittel, das mit geringer Überspannung reduziert wird, dann stellt sich das Ruhepotential in der Nähe des Gleichgewichtspotentials des Redoxsystems ein oder kann ihm sogar entsprechen /1.25, 2.1/. Als Beispiele für spontane Passivierung in konzentrierter HNO_3 sind Eisen, Chrom, Nickel sowie Silicium zu nennen.

Im Salpetersäuresystem verschiebt sich mit Erhöhung der Konzentration und mit steigender Temperatur das Ruhepotential E'_{corr} durch die zunehmend oxidierende Eigenschaft der Säure in den Passivbereich (konzentrierte Salpetersäure) (Abb. 2.2) bzw. bis in den zuvor transpassiven Bereich (HOKO), wo erhöhte Metallauflösung erfolgt. Der Wert des Durchbruchspotentials E'_d verringert sich dagegen in oxidierenden Säuren. Aufgrund der oxidierenden Eigenschaften der Salpetersäure wird der Strom der Metallauflösung im Aktivbereich durch den erheblich höheren kathodischen Strom der HNO_3 überdeckt (Abb. 2.2).

2.2.2 Passivierung und Deckschichtbildung von Metallen

Zum besseren Verständnis des Korrosionsmechanismus wird im folgenden das allgemeine Verhalten der im Stahl 1.4361 enthaltenen Komponenten in Säuren diskutiert.

In verdünnter Salpetersäure ($c \leq 1,3$ n) /1.7/ überwiegen die Säureeigenschaften gegenüber den Oxidationseigenschaften, so daß z.B. Fe, Cr oder Ni in sauerstofffreier, verdünnter HNO_3 -Lösung ein analoges Verhalten zeigen wie in H_2SO_4 (Abb. 2.2, Summenkurve nichtoxidierende Säure). Sie korrodieren unter gleichzeitiger H_2 -

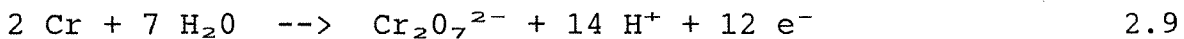
Entwicklung.

Eisen

Fe geht im Aktivbereich als Fe^{2+} in Lösung. Ab dem Passivierungspotential E_{p1} bilden sich zusätzlich Fe^{3+} -Ionen. Im Passivbereich lösen sich ausschließlich Fe^{3+} -Ionen. Im Transpassivbereich wird der Strom der Metallauflösung durch den größeren Strom der Sauerstoffentwicklung überdeckt. Die Dicke der Oxidschicht beträgt nach ellipsometrischen Messungen ungefähr 5 nm und steigt mit dem Elektrodenpotential /2.1/. Nach Wagner /2.11/ handelt es sich bei dem Passivoxid um Magnetit $\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$, wobei der Eisenunterschub über die Schicht verteilt ist. An der Metalloberfläche liegt Fe_3O_4 ($x = 0$) vor und an der elektrolytseitigen Oxidoberfläche $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.33$).

Chrom

Die Passivstromdichte i_p ebenso wie die kritische passivierende Stromdichte i_{kr} sind bei Cr im Vergleich zu Fe im gleichen Elektrolyten geringer. Mit steigendem pH-Wert verschiebt sich das Aktivierungspotential E_{p2} zu niedrigeren Potentialwerten, so daß bei hoher Säurekonzentration ein schnellerer Eintritt der Passivität zu beobachten ist. Als Passivoxid wird Chrom³⁺-oxid mit hydroxidischen Anteilen angenommen /2.12/. Die Schichtdicke ist mit 1-2 nm /2.13/ gering. Deutlich vor dem Potential der O_2 -Abscheidung wird Cr zum Dichromat oxidiert und geht vermehrt in Lösung



Im Transpassivbereich wird Cr sukzessive über alle 6 Wertigkeitsstufen oxidiert, jedoch ausschließlich als Cr^{6+} desorbiert /2.14/. Dieses Verhalten tritt auch bei hochlegierten Cr-Ni-Stählen auf und hat somit große praktische Bedeutung für das Standzeitverhalten des Werkstoffs.

Nickel

Ni verhält sich in sauren Lösungen qualitativ ähnlich wie Eisen. Es löst sich in Bereichen steigender Stromdichten zweiwertig im Elektrolyten. Im Passivbereich bildet sich eine im Vergleich zum Eisensystem dünne Passivschicht von NiO auf Ni /2.1/.

Silicium

Si wird in allen Säuren trotz seines stark negativen Normalpotentials ($-0,857$ V vs. SHE) durch die Ausbildung einer SiO₂-Deckschicht nur wenig angegriffen /2.9/. Im Gegensatz zu Fe, Cr und Ni gehört es zu den Elementen, die isolierende, kaum elektronenleitende Deckschichten bilden /2.15/. Letztere besitzen teilweise glasartigen Charakter /2.16/. Obwohl auch bei Si bei höheren Potentialen merkliche Sauerstoffentwicklung beobachtet wird, zeigt es doch Ventilmittel-ähnliches Verhalten /2.17/ und ist anodisch oxidierbar /2.16/. Daraus folgt, daß Si in Säuren einen im Vergleich zu Fe, Cr und Ni ausgedehnteren Passivbereich besitzt.

2.2.3 Passivierung und Deckschichtbildung von hochlegierten austenitischen Stählen

Durch Legieren von Fe mit weiteren Elementen erhält der entstehende Werkstoff oft spezielle korrosionshemmende Eigenschaften. Von besonderer Bedeutung sind dabei die austenitischen Stähle, deren Gefügestruktur durch dicht gepackte kubisch-flächenzentrierte Gitterzellen gekennzeichnet ist /1.4/. Im Gegensatz zu ferritischen Stählen mit kubisch raumzentrierter Elementarzelle sind die austenitischen Stähle duktil und damit mechanisch gut bearbeitbar. Je nach Legierungselement bildet sich bevorzugt einer der beiden Gittertypen aus. Durch geschickte Kombination verschiedener Elemente können die Vorzüge des austenitischen Werkstoffs gegenüber dem ferritischen bei gleichzeitig erwünschten anderen Eigenschaften erhalten bleiben. So ist z.B. eine Erhöhung des Ni-Gehalts von acht auf fünfzehn Gewichtsprozent notwendig, um das Austenitgitter

beizubehalten, wenn etwa vier Gewichtsprozent Si (Ferritbildner) als korrosionshemmendes Element einem Stahl zulegiert werden.

In Abb. 2.3 /2.18/ sind die Auswirkungen verschiedener Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten von Edelstahl wiedergegeben. Die meisten Legierungselemente können je nach vorliegenden Material- und Elektrolytbedingungen sowohl günstige als auch ungünstige Einflüsse auf das Korrosionsverhalten zeigen. So besteht z.B. der Einfluß von Chrom auf die Passivität von Fe in einer Erniedrigung der kritischen Passivierungsstromdichte i_{kr} , einer Ver-

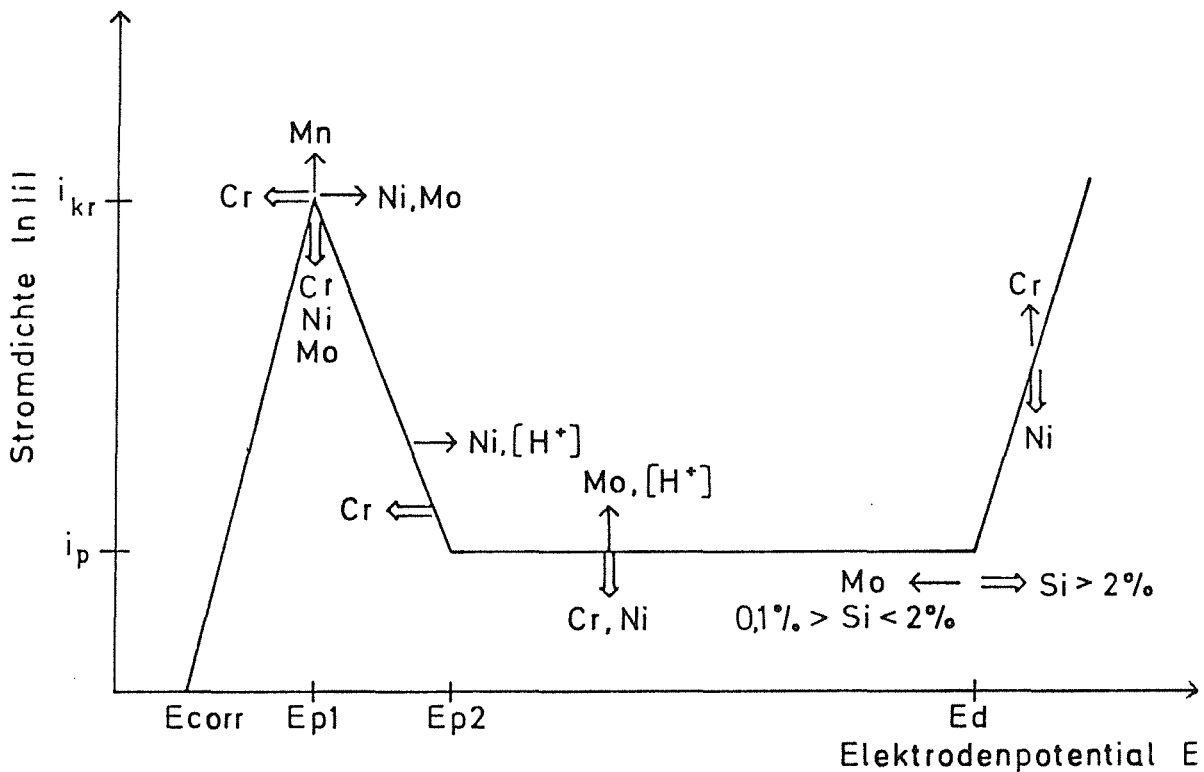


Abb. 2.3: Einfluß von Legierungsbestandteilen auf die Stromspannungskurve passivierbarer Stähle /2.18/; Doppelpfeil bedeutet: positiver Effekt, einfacher Pfeil bedeutet: negativer Effekt auf die Passivität des Werkstoffs

schiebung des Passivierungspotentials E_{p1} zu niedrigeren Werten und in einem geringeren Passivierungsstrom i_p , andererseits aber auch in einer Verstärkung der Metallauflösung im Transpassivbereich. Das Überwiegen von günstigen oder ungünstigen Eigenschaften hängt unter anderem von der Konzentration der zulegierten Komponente ab. Um die für den Korrosionsschutz günstigen Eigenschaften zu erreichen, müssen z.B. mindestens 12 % Cr in der Stahlmatrix gelöst sein /1.4/. Die Passivierung erfolgt bei der Legierung wie bei den entsprechenden Einzelelementen (Fe, Cr, Ni) durch Ausbildung elektronenleitender Oxidschichten. Mit weiter steigendem Cr-Gehalt nimmt die Beständigkeit gegenüber oxidierenden Angriffsmitteln zu. Dieser Einfluß von Cr auf die Eisenpassivität wird auch bei ternären Fe-Cr-Ni-Legierungen nachgewiesen.

Weiterhin kann die Passivität eines Werkstoffs durch folgende Elemente verbessert werden:

- Nickel verringert die Korrosionsgeschwindigkeit im Aktivbereich und damit verbunden die kritische Passivierungsstromdichte i_{kr} (vgl. Kap. 2.2.2).
- Ein Zusatz von Molybdän zu Cr-Ni-Stählen senkt ebenfalls i_{kr} , allerdings wird die Passivstromdichte i_p geringfügig erhöht.

Die Passivität wird durch folgende Bedingungen verschlechtert:

- Mn führt als Legierungselement zu einer kleinen Erhöhung der kritischen Passivierungsstromdichte i_{kr} .
- Mit steigendem pH-Wert steigt das Passivierungspotential E_{p1} und die Passivstromdichte i_p .

Rostfreie, austenitische Stähle zeigen in oxidierenden Säuren bei Potentialen vom Übergangsbereich passiv/transpassiv bis in den Transpassivbereich interkristalline Korrosion /1.7/. Ein Si-Gehalt von kleiner als 0,1 Gewichtsprozent im Stahl beeinflusst das Korrosionsverhalten eines austenitischen Stahls unter diesen Bedingungen nicht. Jedoch verschieben Si-Gehalte zwischen 0,1 und 2 % das Durchbruchpotential E_a zu niedrigeren Werten (Abb. 2.3), da infolge einer Korngrenzensegregation des Si die interkristalline Korrosion stark forciert wird, wobei das Maximum der Korrosions-

rate bei einem Si-Gehalt von ungefähr einem Gewichtsprozent liegt /1.8/. Bei Si-Gehalten oberhalb von 2 % verschiebt sich E_a dagegen zu höheren Werten und die Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion nimmt zu. In der Praxis hat sich ein Gehalt von etwa 4 % Si als ausgezeichneter Korrosionsschutz für austenitische Stähle in oxidierenden Medien wie Salpetersäure bewährt /1.8, 1.9, 1.13/. Si ist immer an der Deckschichtbildung beteiligt, wobei jedoch die Zusammensetzung und Struktur des Oxidfilms und der prozentuale Anteil von Si in der Deckschicht vom Si-Gehalt abhängen /1.8/. Infolgedessen wird das Korrosionsverhalten beeinflusst. Die Erhöhung des Si-Anteils im Stahl führt in Salpetersäure zu einem einheitlichen und dichten Oxidfilm /1.7, 1.8/.

Die Passivierung der gewöhnlich verwendeten rostfreien Stähle erfolgt in Säuren durch Ausbildung einer chromreichen Oxidschicht, während Fe selektiv gelöst wird /2.27/. Ni findet sich nur in sehr geringem Maß in der Oxidschicht, in manchen Fällen jedoch angereichert an der Grenzschicht zwischen Substrat und Deckschicht /1.15, 2.20/. Die Oxidschicht ist allgemein an der Phasengrenze Substrat/Oxidschicht metallhaltiger und elektrolytseitig durch einen größeren Gehalt an Hydroxid und Wasser gekennzeichnet /2.21/. Die Anteile an Hydroxid und chemisorbiertem Wasser im Oxidfilm erreichen ein Maximum beim Passivierungspotential unter Bildung einer Chromoxidhydroxid-Verbindung ($CrO_x(OH)_y \cdot nH_2O$) /2.22/. Mit steigendem Potential nimmt der Gehalt an Hydroxid und Wasser in der chromreichen Oxidschicht ab.

Durch Zulegieren von ungefähr 4% Si zu einem rostfreien Stahl bildet sich in Salpetersäure eine Korrosionsschicht mit Doppelstruktur aus. Substratseitig ist die Schicht der üblichen oxidischen Deckschicht rostfreier Stähle vergleichbar, elektrolytseitig dominiert eine SiO_2 -Schicht /1.15/.

2.3 Methoden zur Bestimmung von Massenabtragsraten

2.3.1 Gravimetrische Bestimmung (Huey-Test)

Der Standard-Huey-Test /1.20/ ist ein genormter Korrosionstest zur Ermittlung der Beständigkeit nichtrostender, austenitischer Stähle gegen oxidierende Säuren. Stahlproben mit vorgegebener Abmessung, wobei die Länge der Proben das Doppelte der Breite betragen soll, werden für die Dauer von 5 Perioden zu je 48 h in 65 - 67%iger Salpetersäure bei 120°C korrodiert. Die Abtragsraten werden aus den durch Differenzwägung vor und nach jeweils einer Testperiode ermittelten Gewichtsverlusten bestimmt. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diesen Test zu modifizieren, wobei in Abhängigkeit von der Fragestellung der Test entweder verschärft (a,b), was zu einem erhöhten Massenabtrag führen kann, oder gemildert (c) wird:

- a) Erhöhung der Kochperiodenzahl auf mehr als 5
- b) Zusatz oxidierender Metallionen z.B. Ce^{4+} , Mn^{7+} , Cr^{6+}
- c) Abtrennen der während der einzelnen Kochperioden in Lösung gehenden Korrosionsprodukte wie Cr^{6+} durch Erneuern der Korrosionslösung

Da in oberflächennahen Bereichen Zusammensetzung und Struktur und damit das Korrosionsverhalten des Stahls vom Zustand im Volumen abweichen können, ist es sinnvoll, die verschärften Bedingungen anzuwenden (z.B. 15 statt 5 Perioden), um den Korrosionsangriff weiter in das Volumen voranzutreiben. Dadurch sind exaktere Aussagen zum Standzeitverhalten einer Stahlsorte möglich. Durch die Erweiterung des Huey-Tests auf 15 Perioden ohne Austausch der HNO_3 vor jeder Kochperiode können in Lösung gegangene, elektroaktive Korrosionsprodukte (Cr^{6+} , Fe^{3+}) den Korrosionsangriff bei vergleichsweise langer Verweildauer des Werkstoffs im Prüfmedium unkontrolliert intensivieren, jedoch entsprechen diese Verhältnisse den realen Einsatzbedingungen des Werkstoffs. Der Zusatz oxidierender Ionen ändert das Redoxpotential des Elektrolyten und führt

zu einer Verschiebung des Ruhepotentials zu höheren Werten, so daß durch Zusätze zur azeotropen Säure die Verhältnisse in wasserfreier, hochkonzentrierter Salpetersäure simuliert werden können.

Der Huey-Test ist apparativ wenig aufwendig und kann generell die für den Werkstoffanwender erforderliche Information über den Gesamtmassenabtrag und damit das Standzeitverhalten des Stahls liefern. Der große Nachteil dieses Verfahrens liegt in dem enormen Zeitaufwand. Es ist zu bedenken, daß die Qualität eines Werkstoffs unterschätzt werden kann, da es sich um eine diskontinuierliche Meßmethode handelt. Durch wiederholte Verletzungen der Passivschicht (Entfernung aus dem Elektrolyten, Trocknung, Wägung, etc.) können höhere Abtragsraten vorgetäuscht werden. Dies muß für die Anwender nicht nachteilig sein, zeigt aber deutlich, daß der Test für grundlegende Aussagen zum Korrosionsmechanismus nicht geeignet ist.

2.3.2 Selektive Bestimmung (Radionuklidtechnik)

Das Prinzip der RNT beruht auf der radioaktiven Markierung des Werkstoffmaterials durch Bestrahlung mit Neutronen oder geladenen Teilchen (z.B. Protonen) und der anschließenden Bestimmung des durch Korrosion gelösten Werkstoffmaterials aus der jeweiligen Aktivitätskonzentration des betreffenden radioaktiven Tracers im Korrosionsmedium /2.23-2.25/. Der Vorteil der RNT liegt in der separaten Erfassung der radioaktiv markierten Stahlkomponenten, so daß Aussagen zur selektiven Korrosion von Legierungen möglich werden. Voraussetzung für die Anwendung der RNT ist, daß aus den Legierungsbestandteilen Radionuklide erzeugt werden können, die zum Nachweis geeignete γ -Strahlung emittieren und eine ausreichend lange Halbwertszeit für die Untersuchungen besitzen.

Während bisher vorwiegend Aktivierungen mit Neutronen durchgeführt

wurden, da hierbei meist isotope Tracer erzeugt werden, wurde kürzlich nachgewiesen, daß die bei Protonenaktivierungen produzierten nicht-isotopen Tracer ebenfalls das korrosive Verhalten der verschiedenen Werkstoffkomponenten beschreiben, obwohl sie andere chemische bzw. elektrochemische Eigenschaften besitzen /2.26/. Im folgenden wird jedoch nur auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Bestrahlung mit Neutronen eingegangen.

Die Wechselwirkung von Neutronen mit Materie besteht neben der Abbremsung durch elastische und inelastische Stöße im Einfangen der Neutronen durch die Atomkerne des abbremsenden Materials, wodurch die Kernreaktionen induziert werden /2.28, 2.29/. Die bei diesen Kernreaktionen entstehenden, meist angeregten Produktkerne geben ihre Anregungsenergie in Form von charakteristischer γ -Strahlung ab, die zur Identifizierung der jeweiligen Isotope dienen kann. Da die Aktivierung wegen des erforderlichen hohen Neutronenflusses in einem Kernreaktor durchgeführt wird, stehen Neutronen aus allen Energiebereichen (thermisch, epithermisch, schnell) zur Verfügung, die jeweils unterschiedliche Kernreaktionen mit deutlich verschiedenen Wirkungsquerschnitten auslösen:

- thermische Neutronen und epithermische Neutronen bewirken überwiegend (n, γ) -Reaktionen. Die Wirkungsquerschnitte für diese Reaktionen sind meist hoch. Allerdings können die Reaktionen bei mehrisotopigen Elementen häufig nur am schwersten Isotop mit oft geringer Häufigkeit (z.B. ^{58}Fe) ausgenutzt werden. Es werden isotope Tracer erzeugt.
- schnelle Neutronen führen hauptsächlich zu (n,p) -, (n,α) - und $(n,2n)$ -Reaktionen mit häufig kleinen Wirkungsquerschnitten, wobei meist nichtisotope Tracer entstehen.

Aufgrund der in Tab. 2.1 aufgeführten Kernreaktionen und der zugehörigen Parameter bestehen für Abtragsmessungen an 1.4361 folgende analytische Möglichkeiten:

Die selektive Korrosion des Legierungsbestandteils Fe wird durch den durch eine (n, γ) -Reaktion an ^{58}Fe entstandenen ^{59}Fe -Tracer angezeigt. ^{56}Fe besitzt zwar eine größere Häufigkeit als ^{58}Fe ,

bildet jedoch bei Neutronenbestrahlung durch (n,p)-Reaktion ^{56}Mn , das durch seine geringe Halbwertszeit von nur 2,58 h für Korrosionsuntersuchungen ungeeignet ist.

Tab. 2.1: Kernphysikalische Parameter für die Neutronenaktivierung /2.30, 2.31/ und induzierte Aktivitäten sieben Tage nach Bestrahlungsende

Isotop	Häufigkeit [%] [#]	Reaktion	Wirkungsquerschnitt [barn]	Halbwertszeit $t_{1/2}$	Aktivität [Bq] nach 7 d
* ^{56}Fe	0,31	$^{56}\text{Fe} (n, \gamma) ^{59}\text{Fe}$	lang: 1,15	44,6 d	$1,89 \cdot 10^7$
^{54}Fe	5,80	$^{54}\text{Fe} (n, p) ^{54}\text{Mn}$	schn: $8,25 \cdot 10^{-2}$	312,5 d	$2,17 \cdot 10^6$
^{54}Fe	5,80	$^{54}\text{Fe} (n, \alpha) ^{51}\text{Cr}$	schn: $6,00 \cdot 10^{-4}$	27,71 d	$1,48 \cdot 10^{15}$
* ^{50}Cr	4,35	$^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$	lang: 15,9	27,71 d	$1,60 \cdot 10^9$
^{52}Cr	83,79	$^{52}\text{Cr} (n, 2n) ^{51}\text{Cr}$	schn: $2,80 \cdot 10^{-5}$	27,71 d	$2,87 \cdot 10^4$
* ^{58}Ni	68,27	$^{58}\text{Ni} (n, p) ^{58}\text{Co}$	schn: 0,113	70,78 d	$3,49 \cdot 10^7$
^{55}Mn	100,00	$^{55}\text{Mn} (n, 2n) ^{54}\text{Mn}$	schn: $2,58 \cdot 10^{-4}$	312,5 d	$1,44 \cdot 10^3$

Isotopenhäufigkeit; die ebenfalls berücksichtigten Elementkonzentrationen stehen in Tab. 3.1

* kennzeichnet die zur Auswertung benutzten Radionuklide mit folgenden γ -Linien: ^{59}Fe (1099 keV), ^{51}Cr (320 keV), ^{58}Co (811 keV)
 lang: langsame Neutronen ($\Phi = 7 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$)
 schn: schnelle Neutronen ($\Phi = 4 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$)

Eine Schwierigkeit ergibt sich beim Nachweis von Cr über ^{51}Cr , da dieses sowohl aus ^{50}Cr als auch aus ^{52}Cr und aus ^{54}Fe gebildet wird. Während die (n,2n)-Reaktion am ^{52}Cr die Aktivität des isoto- pen Tracers erhöht, ist die Bildung von ^{51}Cr aus ^{54}Fe eine potentielle Störung. Unter der Annahme gleicher Flußdichten für thermische und schnelle Neutronen kann jedoch die Reaktion $^{54}\text{Fe} (n, \alpha) ^{51}\text{Cr}$ gegenüber der $^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$ -Reaktion vernachlässigt werden.

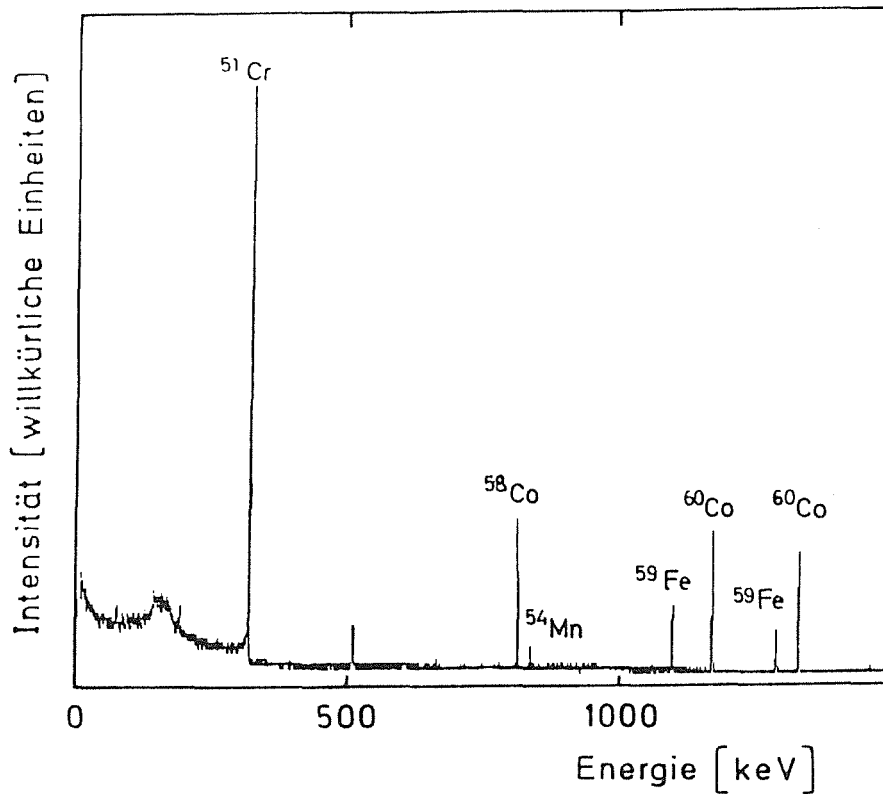


Abb. 2.4: γ -Spektrum des neutronenaktivierten Stahls 1.4361

Die Erzeugung eines isotopen Tracernuklids hat den Vorteil, daß dieses das gleiche Redoxpotential besitzt wie der entsprechende Legierungsbestandteil, so daß das Korrosionsverhalten der interessierenden Komponente dadurch wiedergegeben wird. Für die in der Tabelle 2.1 markierten Fe- und Cr-Reaktionen (*) ist diese Voraussetzung erfüllt. Ni bildet jedoch auch bei Neutronenbestrahlung einen nicht-isotopen Tracer. Wie im γ -Spektrum (Abb. 2.4) zu sehen ist, wurde neben ^{58}Co auch ^{60}Co in vergleichbarer Intensität produziert. Sowohl ^{58}Co als auch ^{60}Co entstehen durch (n,p)-Reaktionen an ^{58}Ni bzw. ^{60}Ni . Da jedoch die Häufigkeit von ^{60}Ni und der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion ^{60}Ni (n,p) ^{60}Co deutlich geringer sind als die Häufigkeit von ^{58}Ni und der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion ^{58}Ni (n,p) ^{58}Co , kann die Intensität der ^{60}Co -Linie nicht nur durch die Reaktion an ^{60}Ni

bedingt sein. Dies läßt vermuten, daß der Stahl 1.4361 geringe Mengen an Co enthält - wie auch bereits in anderen Chargen mittels RNT nachgewiesen wurde /1.23/ -, wobei ein großer Teil des ^{60}Co durch die (n,γ) -Reaktion an ^{59}Co entsteht. Die hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß Co ein Reinelement ist und gleichzeitig über einen sehr hohen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen verfügt.

Radioaktive Mn-Isotope werden sowohl aus Mn als auch durch (n,p) -Reaktionen am Fe gebildet. Durch Abschätzen der induzierten Aktivitäten von ^{54}Mn aus der (n,p) -Reaktion am Fe und aus der $(n,2n)$ -Reaktion an ^{55}Mn bei der für die Bestrahlung verwendeten Neutronenflußdichte ergibt sich, daß der Hauptanteil von ^{54}Mn aus ^{54}Fe produziert wird. Somit steht für Mn kein verwendbarer Tracer zur Verfügung.

Für Si können aufgrund der kurzen Halbwertszeiten der entstehenden Radionuklide keine für Korrosionsuntersuchungen geeigneten Tracer erzeugt werden. Es ist deshalb nicht in der Tabelle aufgeführt.

Zur Bestimmung der Massenabtragsraten wurde eine spezielle Software von der Fa. Canberra Elektronik, Frankfurt, entwickelt, in die das Standard-Programm zur Analyse von γ -Spektren (Spectran F) integriert ist. Das Spectran F-Programm besitzt sowohl eine Peak-suchroutine als auch eine Funktion zur Bestimmung der Peakflächen. Der Massenabtrag wird anhand der durch Korrosion in die Lösung eingetragenen Aktivität - korrigiert für die Zerfallszeit nach dem Bestrahlungsende - der einzelnen Elemente ermittelt, wobei zu jedem Zeitpunkt der Messung die integrierte Aktivitätsmenge bestimmt wird. Durch die Messung des kumulativen Abtrags werden neu einsetzende Effekte, wie z.B. die Korrosion des Werkstoffs gemäß seiner Volumenzusammensetzung, erst dann sichtbar, wenn diese Effekte - wie der stöchiometrische Abtrag - deutlich überwiegen. Der Massenabtrag M_i der Komponente i zum Zeitpunkt der Messung t_M wird entsprechend den geometrischen Verhältnissen des Korrosionsloops (s. Kap. 3.3.1) und des γ -Meßplatzes (s. Kap. 3.5.1) berechnet nach

$$M_i = (B_i - N_{B_i}) \cdot E_i \cdot \frac{V_K}{V_{BM}} \cdot \frac{10^4}{F} \cdot \frac{\{(t_M - t_E) / t_i\}}{2} \quad 2.10$$

- M_i [mg/m²] = Massenabtragsrate der i-ten Komponente
 B_i [1/s] = Peaknettofläche der i-ten Komponente, auf die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors korrigiert
 N_{B_i} [1/s] = Nulleffekt der Komponente i
 E_i [mg·s] = Eichfaktor der Komponente i
 V_K [cm³] = Korrosionsvolumen
 V_{BM} [cm³] = vom Detektor erfaßtes Korrosionsvolumen
 F [cm²] = Fläche der korrodierten Probe
 t_M [h] = Zeitpunkt der Messung, d.h.: Mittelpunkt der Meßperiode
 t_E [h] = Zeitpunkt der Eichung, d.h.: Mittelpunkt der Eichperiode
 t_i [h] = Halbwertszeit der Komponente i

Der zur Berechnung der Korrosionsraten notwendige Eichfaktor E_i (s. Kap. 3.5.2) ist gegeben durch

$$E_i = \frac{a_i \cdot M_E \cdot V_{AM}}{(A_i - N_{A_i}) \cdot T_{A_i} \cdot V_E} \quad 2.11$$

- E_i [mg·s] = Eichfaktor der Komponente i
 a_i = Komponentenhäufigkeit, $\Sigma a_i = 1$
 M_E [mg] = Masse der Eichprobe
 V_{AM} [cm³] = vom Detektor erfaßtes Eichvolumen
 A_i [1/s] = Peaknettofläche der i-ten Komponente, auf die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors korrigiert
 N_{A_i} [1/s] = Nulleffekt der Komponente i
 T_{A_i} = Zerfallszeitkorrektur für die Komponente i, Bezugspunkt: Bestrahlungsende
 V_E [cm³] = Volumen der Eichlösung

Damit zu verschiedenen Zeiten aufgenommene γ -Spektren verglichen und der Eichfaktor exakt bestimmt werden kann, ist die Kenntnis der Zerfallszeitkorrektur T_{Ai} für die jeweilige Komponente bezogen auf das Bestrahlungsende notwendig.

$$T_{Ai} = \exp\left\{-\frac{\ln 2}{t_i} (t_E - t_B)\right\} \quad 2.12$$

- T_{Ai} = Zerfallszeitkorrektur für die Komponente i , Bezugspunkt: Bestrahlungsende
- t_E [h] = Zeitpunkt der Eichung, d.h.: Mittelpunkt der Eichperiode
- t_B [h] = Bestrahlungsende
- t_i [h] = Halbwertszeit der Komponente i

Bei der hier beschriebenen RNT handelt es sich um eine Methode mit hoher Nachweisempfindlichkeit. Die Nachweisgrenzen liegen je nach Nuklid zwischen 10^{-5} bis 10^{-8} g/l /1.23/. Außerdem lassen sich die Massenabträge mit hoher Genauigkeit in relativ kurzen Versuchszeiten (2 bis 250 Stunden) bestimmen. Allerdings kann die RNT durch die Handhabung z.T. recht hoher Aktivitäten nur in entsprechend ausgestatteten Labors eingesetzt werden.

2.4 Oberflächenanalytik

Bei oberflächenanalytischen Verfahren werden - wie bei allen spektroskopischen Methoden - die Bestandteile der Probe durch Strahlung (z.B. elektromagnetische oder Teilchenstrahlung) zur Emission einer Sekundärstrahlung angeregt. Dabei ergibt sich die Oberflächensensitivität aus der jeweiligen Reichweite der Sekundärstrahlung im Probenmaterial. Aus diesem Grund sind elektronenspektroskopische Methoden mit kinetischen Energien von einigen 100 eV besonders zur Analyse von Oberflächenphänomenen geeignet.

2.4.1 Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

2.4.1.1 Grundlegende Prozesse

Die Anregung einer Probe erfolgt mit charakteristischer Röntgenstrahlung. Durch den Photoeffekt werden Elektronen aus inneren und äußeren Atomschalen herausgeschlagen.

Die emittierten Photoelektronen verlassen die Probe mit einer bestimmten kinetischen Energie (E_{kin}) /2.19/:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi \quad 2.13$$

E_B gibt die Bindungsenergie des betreffenden Photoelektrons an, die als charakteristische Größe zum Elementnachweis benutzt wird, $h\nu$ die Energie der anregenden charakteristischen Röntgenstrahlung und $e\Phi$ die Elektronenaustrittsarbeit, die aufgebracht werden muß, um ein Elektron aus einem Festkörper ins Vakuum zu bringen. Befindet sich eine metallische Probe in leitendem Kontakt mit dem Spektrometer, so daß vollständiger Ladungsausgleich stattgefunden hat, sind die Ferminiveaus der beiden identisch. Es ist üblich, die kinetischen bzw. Bindungsenergien auf das Fermi-niveau des Spektrometers statt auf das Vakuumniveau zu beziehen, um spektrometerunabhängige Daten zu erhalten und dadurch die an

verschiedenen Spektrometern gemessenen Energiewerte vergleichen zu können.

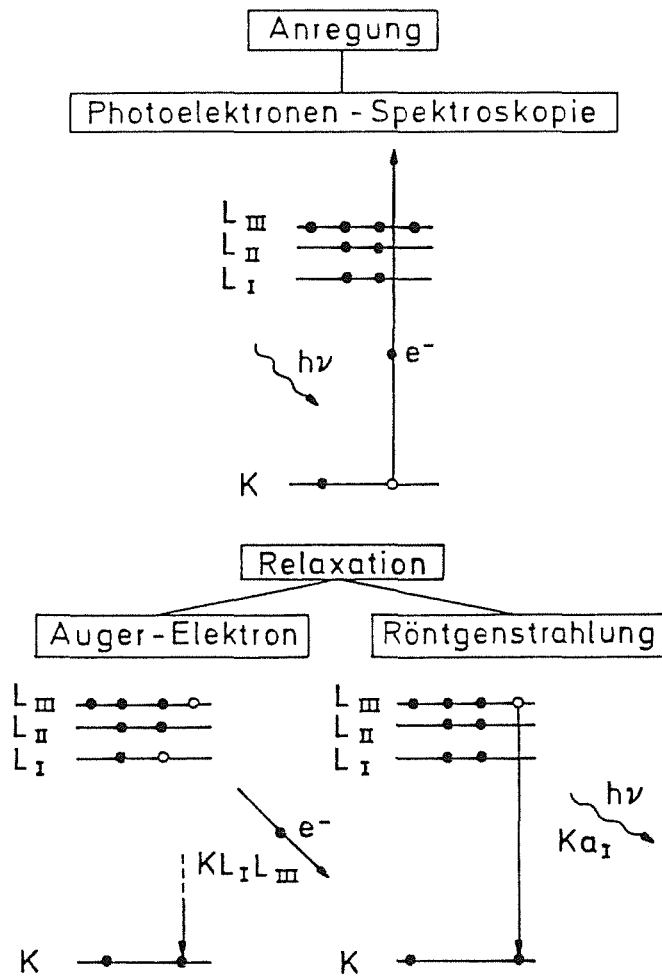


Abb. 2.5: Anregung und Relaxationsprozesse bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Das zurückbleibende einfach ionisierte Atom gibt seine Anregungsenergie durch Emission eines charakteristischen Röntgenfluoreszenzquants ab. Ein mit der Röntgenfluoreszenz konkurrierender Prozeß ist die Emission eines Augerelektrons (Abb. 2.5), wobei das angeregte einfach geladene Ion durch Emission eines Elektrons zu einem zweiwertigen Ion im Grundzustand relaxiert. Bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl findet die Relaxation bevorzugt durch

den Augerprozeß statt, bei Elementen höherer Ordnungszahl durch Aussendung eines Röntgenquants. Augerelektronen besitzen eine kinetische Energie $E_{kin,AE}$, die sich aus den Bindungsenergien der beteiligten Schalen (z.B. K, L, M), modifiziert durch die Austrittsarbeit des Spektrometers, ergibt zu:

$$E_{kin,AE} = E_{B,K} - E_{B,L} - E_{B,M}^* - e\phi \quad 2.14$$

Da der Augerprozeß zu einem Grundzustand des zweifach geladenen Ions führt, ist die Bindungsenergie $E_{B,M}^*$ des zuletzt emittierten Elektrons gegenüber der im neutralen Atom $E_{B,M}$ erhöht. $E_{kin,AE}$ ist charakteristisch für die einzelnen Elemente und kann ebenfalls zur Analyse herangezogen werden.

2.4.1.2 Die chemische Verschiebung

Anhand der Bindungsenergie der Photoelektronen können nicht nur Elemente mit Ordnungszahlen > 2 , sondern in vielen Fällen auch deren Verbindungen nachgewiesen werden. Eine unterschiedliche chemische Umgebung eines Elements bewirkt durch eine Änderung der Ladungsverteilung eine veränderte Abschirmung der Elektronen in inneren Atomshalen. Dies führt zu einer Änderung der kinetischen Energien der Photoelektronen im Vergleich zur Energielage des reinen Elements /2.32/. Diese sogenannte chemische Verschiebung ist bei gleichem Reaktionspartner für einige Verbindungen proportional zur Oxidationsstufe des betreffenden Elements. So wird für Sili- cium-Sauerstoff-Verbindungen ein Energieunterschied von etwa 1 eV pro Oxidationsstufe des Si angegeben /2.33/. Außer vom Oxidations- zustand des Elements wird die chemische Verschiebung noch von der Art der Matrix beeinflußt, die durch die Kristallstruktur, die Probedichte, die Polarität kovalenter Bindungen und die chemische Umgebung des Elements charakterisiert ist.

Eine über die empirische Beschreibung der die Bindungsenergie be-

einflussenden Parameter (Gln. 2.13 und 2.14) hinausgehende Betrachtungsweise /2.34, 2.35/ zeigt, daß nach der Ionisation Ladungsverschiebungen zur entstandenen Elektronenlücke hin stattfinden, wodurch die positive Ladung abgeschirmt wird. Durch diesen Vorgang wird die Energie des zurückgelassenen Elektronenlochs erniedrigt und die kinetische Energie der emittierten Elektronen erhöht /2.36/. Daraus folgt, daß zur chemischen Verschiebung sowohl Effekte des Grundzustands, wiedergegeben durch die Orbitalenergie, als auch Vorgänge nach der Ionisation beitragen, die zur Relaxationsenergie des angeregten Atoms beitragen.

Durch Einführung des Augerparameters α' /2.34/ wird eine Beziehung zwischen den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von Photo- und Augerlinien hergestellt. α' wird aus der Differenz der kinetischen Energien eines ausgewählten Augerübergangs $E_{kin}(XYZ)$ und eines Photoelektrons $E_B(X)$ gebildet, für die die jeweils primäre Ionisation im gleichen Orbital stattfindet.

$$\alpha' = E_{kin}(XYZ) - [h\nu - E_B(X)] \quad 2.15$$

Da der so definierte Augerparameter α' noch von der Anregungsenergie abhängt, wurde ein modifizierter Augerparameter α definiert:

$$\alpha = E_{kin}(XYZ) + E_B(X) \quad 2.16$$

Ein besonderer Vorteil dieses Ansatzes ergibt sich daraus, daß α unabhängig von einer Aufladung der Proben ist. Bei schlecht leitenden Proben oder Isolatoren läßt sich die Probenoberfläche durch die Elektronenemission auf. Das durch die Ladungen erzeugte Potential führt zu einer Verringerung der kinetischen Energie der Photo- und Augerelektronen und damit zu einer scheinbaren Erhöhung der Bindungsenergie der Photoelektronen (s. Gl. 2.13). Da die Energieverschiebungen von Photolinien (E_B) und Augerlinien (E_{kin}) entgegengesetzt und dem Betrag nach gleich sind, bleibt α von Aufladungserscheinungen unbeeinflusst. Durch Aufladungseffekte werden jedoch unabhängige Parameter wie z.B. der Absolutwert der Bin-

dungsenergie von Photoelektronen verloren.

Wenn Aufladungen nicht vermieden werden können, müssen sie korrigiert werden. Dafür gibt es unterschiedliche Verfahren /2.37/:

- Verwendung der Kohlenstoffkontamination von Probenoberflächen, die in Kontakt mit der Atmosphäre waren bzw. auf der Oberfläche Kohlenwasserstoffe aus dem Restgas adsorbiert haben. Die Bindungsenergie der zugehörigen C 1s-Linie liegt ohne Aufladung bei 285,0 eV. Von Nachteil bei dieser Methode ist die Schwankung der Bindungsenergie je nach Quelle des Kohlenstoffs und Probenmaterials, insbesondere wenn letzteres mit Kohlenwasserstoffen reagieren kann /2.38/.
- Inerte Edelmetalle wie Gold können durch Aufdampfen oder Aufkleben mit Leitsilber auf die Probenoberfläche oder als Pulvermischung mit dem zu untersuchenden Material zur Aufladungskorrektur benutzt werden. Die Bindungsenergie der Au 4f_{7/2}-Photolinie beträgt ohne Aufladung 84,0 eV.
- Gelegentlich können bestimmte Probenkomponenten als interne Standards verwendet werden. Das setzt voraus, daß der chemische Zustand und damit die absolute Bindungsenergie dieser Komponente bekannt sind.
- Elektronenquellen, die niederenergetische Elektronen emittieren, können zur Ladungsneutralisation benutzt werden.

2.4.1.3 Strukturen von XPS-Spektren

Bei der Analyse von XPS-Spektren müssen neben den eigentlichen Photolinien eine Reihe von Primär- und Sekundärstrukturen berücksichtigt werden, die teils durch den physikalischen Prozeß, teils apparativ bedingt sind und die in einigen Fällen die Intensitäts-

bestimmung der Übergänge beeinflussen. Dabei sind insbesondere röntgeninduzierte Augerübergänge sowie der durch inelastische Streuung der Elektronen bewirkte kontinuierliche Untergrund zu diskutieren, daneben jedoch auch eine Reihe von Satellitenstrukturen zu den einzelnen Photolinien. Die nachfolgende Diskussion wird anhand der als Referenz verwendeten Ni-Probe vorgenommen. Photo- und Augerlinien sind deutlich in Abb. 2.6 zu erkennen.

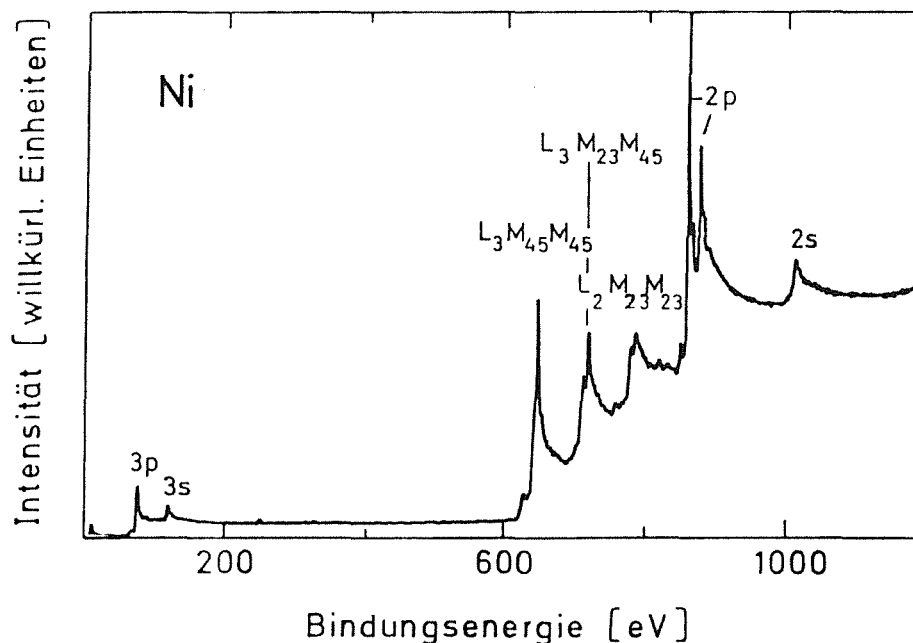


Abb. 2.6: XPS-Übersichtsspektrum von Ni-Metall (Anregung: Al K α -strahlung)

Die Photoelektronenlinien geben die elektronische Struktur des untersuchten Elements wieder. Durch die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation in den einzelnen Orbitalen sind die Intensitäten der Linien unterschiedlich /2.39/. Die Photolinien bestehen bei Emission von Photoelektronen aus Niveaus mit einem Bahndrehimpuls $l > 0$ durch Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls aus zwei energetisch unterschiedlichen Komponenten (Abb. 2.7), die durch die Quantenzahl $j = l \pm s$ charakterisiert sind. Die Angabe des Gesamtdrehimpulses j wird zur Bezeichnung der Übergänge benutzt. Jedes Niveau ist $(2j + 1)$ -fach entartet. Diese Ent-

artung bestimmt die relativen Intensitäten der Dublettlinien.

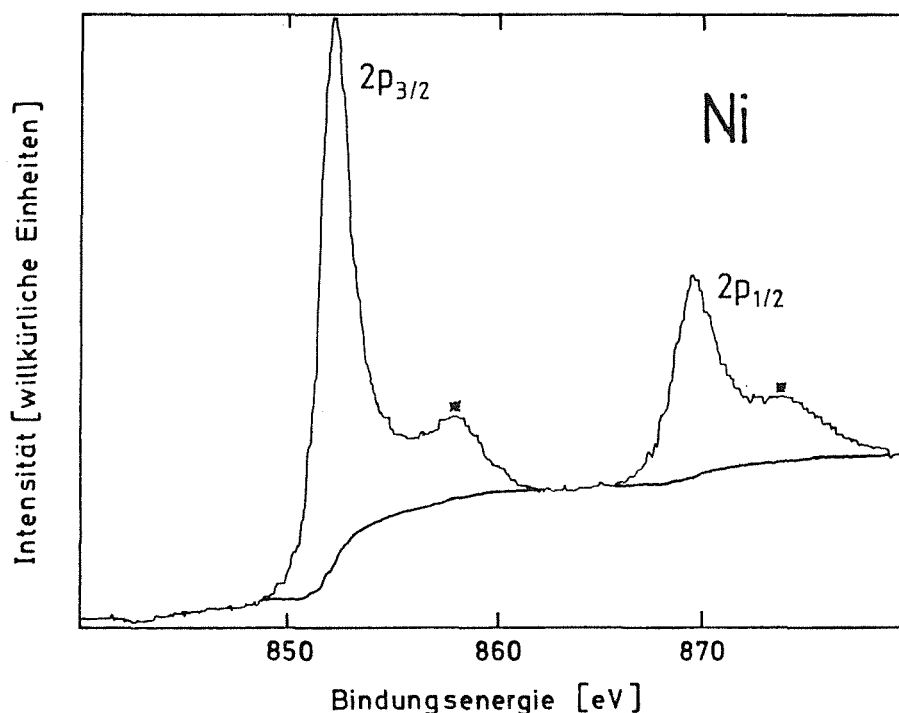


Abb. 2.7: Ni-2p-Photolinien (nach Abzug der Röntgensatelliten); * kennzeichnet Plasmonpeaks /2.40/; der Verlauf des Untergrunds nach Shirley /2.41/ ist miteingezeichnet

Augerlinien, die im XPS-Spektrum ebenfalls deutlich zu beobachten sind, stammen aus der Relaxation der nach der Photoionisation angeregten Atome. Sie können ebenfalls zu analytischen Zwecken herangezogen werden. Die Nomenklatur für die Augerlinien ist der Röntgenspektroskopie entnommen (Abb. 2.6). Der Augerübergang wird durch eine Folge von drei Großbuchstaben beschrieben, die hintereinander die Elektronenschale, in der die primäre Ionisation stattfand, die Elektronenschale, von der aus Relaxation einsetzt und das Orbital, aus dem das Augerelektron emittiert wird, kennzeichnet. Numerische Indices bezeichnen die jeweiligen Unterniveaus.

Die Halbwertsbreite (HWB) von Photo- und Augerlinien, die definiert ist als die Peakbreite in halber Peakhöhe, setzt sich zusam-

men aus Beiträgen der natürlichen Linienbreite des Elektronenniveaus, der Unschärfe der zur Anregung verwendeten Röntgenstrahlung und der Auflösung des Spektrometers. Da in der XPS häufig chemische Informationen aus Linienverschiebungen im Bereich zwischen 1 bis 2 eV bestimmt werden sollen, werden aufgrund der geringen Halbwertsbreite der anregenden $K\alpha$ -Strahlung bevorzugt Mg (HWB: 0,7 eV) und Al (HWB: 0,85 eV) als Anodenmaterial verwendet. Augerpeaks sind oft durch mehrere Übergänge bedingt. Dies führt neben der grösseren Unschärfe durch die Beteiligung von drei Energieniveaus beim Augerprozeß zu einer Verbreiterung der Augerlinien im Vergleich zu Photolinien.

Der Untergrund eines XPS-Spektrums hat folgende Beiträge:

- a) Sekundärelektronen, die durch den Energieverlust der Photoelektronen durch inelastische Streuung auf ihrem Weg vom Entstehungsort zum Analysator resultieren, bestimmen im wesentlichen die Intensität und den Verlauf des Peakuntergrunds besonders im Bereich geringer kinetischer Energie. An den Stellen in einem XPS-Spektrum, an denen ein Photopeak auftritt, können vermehrt Photoelektronen durch inelastische Streuung Energie verlieren. Dies führt zu einem stufenförmigen Anstieg des Untergrunds zu geringerer kinetischer Energie hin, weil der Untergrund an einer bestimmten Stelle des Spektrums proportional zur integralen Elektronenintensität oberhalb von dieser Stelle ist. Die Untergrundsubtraktion erfolgt in der Praxis meist nach diesem von Shirley /2.41/ angegebenen Verfahren (Abb. 2.7). Als Randbedingung wird gefordert, daß die Intensität des Untergrunds auf der Seite höherer kinetischer Energie gleich Null ist.
- b) Elektronen, die durch das kontinuierliche Bremsstrahlungsspektrum der Röntgenquelle angeregt werden. Ihr Anteil am Untergrund dominiert im Bereich niedriger Bindungsenergie.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Auswertung von XPS-Spektren ist die Berücksichtigung der sekundären Strukturen, die abhängig von experimentellen Bedingungen oder spezifischen Probeneigen-

schaften auftreten und teilweise in die Intensitätsbestimmung für einen Übergang eingehen.

Röntgensatelliten

Da die zur Anregung benutzte Röntgenquelle nicht monochromatisiert ist, entstehen Photo- und Augerlinien durch Absorption von Quanten aus dem gesamten, von der Röntgenröhre emittierten Spektrum. Außer den beiden intensivsten, nicht aufgelösten Röntgenlinien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ treten noch Röntgenlinien höherer Energie, aber geringerer Intensität auf. Neben den extrem schwachen Übergängen aus höheren Schalen (K β) handelt es sich dabei um Übergänge im mehrfach ionisierten Atom ($K\alpha_{3,4}$) /2.42/. Die letzteren führen im Spektrum zu intensitätsschwächeren Peaks (5-10 % von $K\alpha_{1,2}$) bei höherer kinetischer Energie.

Neben diesen apparativ bedingten Satellitenpeaks beobachtet man weitere Satelliten in Form von probenmaterialabhängigen Energieverlustpeaks auf der Seite geringerer kinetischer Energie einer Photolinie.

Shake-up-Linien

Durch Emission eines Elektrons aus einem Atom entsteht eine plötzliche Störung des Coulomb-Potentials am Ort der Valenzelektronen, wodurch diese in diskrete, unbesetzte Energieniveaus angehoben werden /2.43/. Dadurch ergibt sich eine Verringerung der kinetischen Energie der Photoelektronen, und der zugehörige Satellitenpeak erscheint um den für diesen Übergang benötigten Energiebetrag zu höherer Bindungsenergie hin verschoben. Die Distanz zu der entsprechenden Photolinie beträgt etwa 5 bis 10 eV. Die Wahrscheinlichkeit für solche Prozesse ist abhängig von der Valenzbandstruktur. Für organische Verbindungen und Verbindungen von Übergangs- und Seltenerdmetallen werden häufig Shake-up-Satelliten registriert /2.44/. Ihre Auswertung gibt Aufschlüsse über die elektronische Struktur und Geometrie von Komplexen. Da die Intensität der Shake-up-Satelliten bei der Intensität der Photolinie fehlt, muß die Intensität der Satelliten bei Konzentrationsbestimmungen berücksichtigt werden.

In metallischen Festkörpern existiert eine Anzahl unbesetzter Ein-elektronenniveaus oberhalb der Fermi-Energie, die für Shake-up-Prozesse zur Verfügung stehen /2.19/. In diesem Fall tritt im Spektrum statt eines wohldefinierten Satellitenpeaks ein Peak mit starker Asymmetrie zu höherer Bindungsenergie hin auf.

Shake-off-Prozesse

Bei diesen Prozessen werden Valenzelektronen ähnlich wie bei der Shake-up-Anregung, jedoch ins Kontinuum, angeregt. Die auftretenden Energieverluste sind nicht diskret und äußern sich im Spektrum als Schulter bzw. schwach ausgeprägte Satellitenstruktur, die sich in den Bereich der inelastisch gestreuten Elektronen erstreckt. Der analytische Wert von Shake-off-Prozessen ist gering, ihr Auftreten kann aber bei Konzentrationsbestimmungen zu Fehlern führen.

Plasmonverlustlinien

In gut leitenden Proben wie z.B. Ni können durch Wechselwirkung der emittierten Elektronen mit dem quasifreien Elektronengas Kollektivschwingungen angeregt werden. Die Schwingungen besitzen für den Festkörper spezifische Frequenzen und benötigen daher charakteristische Energiebeträge zur Anregung. Im XPS-Spektrum (Abb. 2.7) führt das auf der Seite geringerer kinetischer Energie zu Energieverlustpeaks, deren Intensität bei der zugehörigen Photoelektronenlinie fehlt.

Multipllett-Splitting

Ein weiterer Einfluß auf die Photoelektronen-Spektren resultiert daraus, daß das nach der Photoionisation in kernnahen Orbitalen verbleibende Elektron mit ungepaarten Valenzelektronen in Wechselwirkung treten kann. Es resultieren zwei energetisch unterschiedliche Zustände, da die Spins sowohl parallel als auch antiparallel koppeln können. Die daraus folgende Aufspaltung, die geringer ist als die von der Spin-Bahn-Kopplung induzierte, macht sich häufig nur in einer Verbreiterung der Photolinien bemerkbar /2.45-2.47/. Multipllett-Splitting ist aufgrund der ungepaarten Elektronen in nicht vollständig besetzten d-Orbitalen oft bei Übergangsmetallen und deren Verbindungen wie z.B. Cr_2O_3 oder Fe_2O_3 anzutreffen.

Ein weiterer ebenfalls bei Übergangsmetallen wie Fe, Cr und Ni auftretender Prozeß sind sogenannte Coster-Kronig-Übergänge. Das sind Augerübergänge, bei denen die Elektronenlücke des zweifach geladenen Ions in der gleichen Schale ist, in der die primäre Ionisation stattfand /2.48/. Coster-Kronig-Übergänge sind durch die große Überlappung ihrer Wellenfunktionen um eine Größenordnung schneller als normale Augerübergänge und haben als Relaxationsprozesse nach einer Photoionisation Auswirkungen auf die Linienbreite der Photolinien. Der genaue Beitrag zur Linienverbreiterung ist schwierig festzustellen. Er ist für das $2p_{1/2}$ -Niveau deutlich größer als für das $2p_{3/2}$ -Niveau /2.49/.

2.4.1.4 Quantifizierung

Die Intensität eines Photoelektronenpeaks ist ein Maß für die Atomkonzentration des Probenbestandteils. Bei der Bestimmung von Atomkonzentrationen müssen daher folgende die Intensität der Photoelektronen beeinflussenden Parameter (vgl. Abb. 2.8) berücksichtigt werden:

* apparative Faktoren:

- Fluß I_0 (Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) der anregenden Röntgenquelle
- Transmission T (Energie(E), Probengeometrie) des Elektronenspektrometers
- Detektoreffizienz $D(E)$ des Elektronenvervielfachers

* geometrische Faktoren:

- bestrahlte Probenfläche A (cm^2)
- Asymmetriefunktion $L(\delta)$, die die räumliche Intensitätsverteilung der emittierten Photoelektronen beschreibt

* probenspezifische Eigenschaften:

- Wirkungsquerschnitt für Photoelektronenemission σ (barn)
- Atomdichte n_A (Teilchen cm^{-3})
- mittlere freie Weglänge $\lambda(E, \text{Matrix})$ (nm)

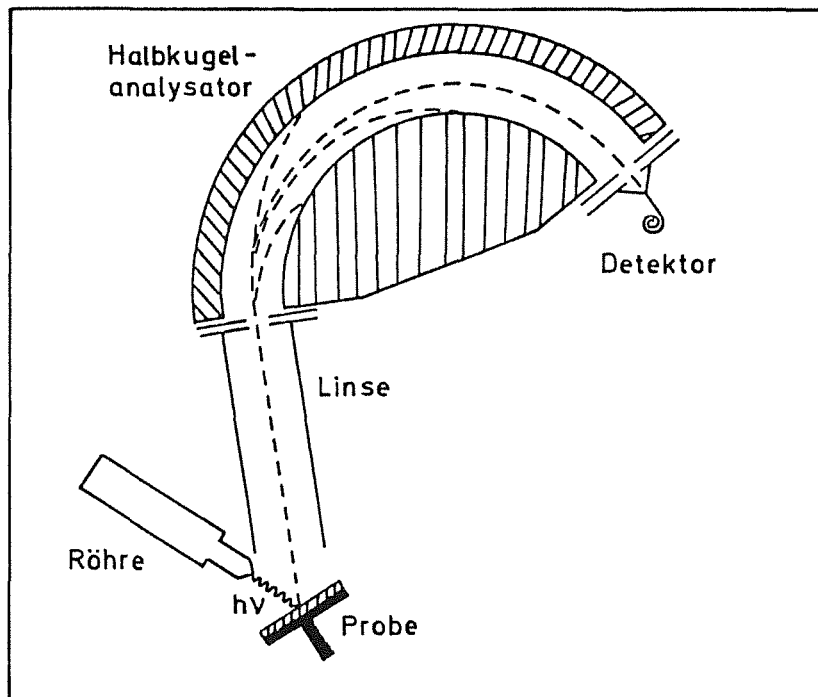


Abb. 2.8: Schematische Darstellung eines XPS-Spektrometers

Für die an einer homogenen Probe gemessene Photoelektronenintensität ergibt sich damit folgende Beziehung /2.19/:

$$I = I_0 \cdot A \cdot D(E) \cdot L(\delta) \cdot \sigma \cdot \lambda(E) \cdot T(E) \cdot n_A \quad 2.17$$

Einige dieser Faktoren wie Röntgenfluß oder bestrahlte Probenfläche sind experimentell schwer zugänglich. Man schafft Abhilfe, indem statt des Absolutansatzes Relativverfahren eingesetzt werden, bei denen man sich auf eine für jedes Element spezifische Referenzsubstanz bezieht oder alle Elemente auf eine einzige, geeignete Referenzsubstanz normiert /2.50/.

Die Oberflächenrauigkeit sowie die elastische Streuung von Photoelektronen, die ebenfalls die Intensität eines Photopeaks verändern können, sind in Gl. 2.17 nicht berücksichtigt. Für die Untersuchungen von technischen Proben ist die Vernachlässigung der

Oberflächenrauigkeit allerdings nicht sinnvoll, und der Ansatz von Gl. 2.17 muß entsprechend modifiziert werden /2.51, 2.52/. Bei Proben mit inhomogener Tiefenverteilung der Komponenten muß die Variation der Intensität der Photolinien der untersuchten Elemente mit der Tiefe zusätzlich berücksichtigt werden.

2.4.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die Anregung bei AES erfolgt im Gegensatz zu XPS mit Elektronen im keV-Bereich /2.53, 2.54/. Mit AES ist durch die Fokussierbarkeit der Elektronen eine laterale Auflösung im Sub- μm -Bereich erreichbar. Die Atome werden durch den Elektronenbeschuß zunächst in den inneren Schalen ionisiert. Dadurch werden als Relaxationsprozesse (Abb. 2.5) die Emission eines Röntgenquants oder eines Augerelektrons ausgelöst. In AES-Spektren tragen die primär freigesetzten Elektronen nur zum Untergrund bei, da der Energiebetrag, der über die Bindungsenergie hinaus übertragen wird, wegen der breiten Energieverteilung der anregenden Elektronen quasi beliebig ist. Gestreute Primärelektronen erhöhen den Untergrund zusätzlich, so daß die Auswertung von AES-Spektren bei Aufnahme der Spektren im Impulszählmodus durch den hohen Untergrund erheblich erschwert wird. Deshalb werden AES-Spektren häufig mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers elektronisch differenziert. Die Intensität der bei diesem Verfahren bipolaren Augerlinien wird aus der Höhendifferenz zwischen Peak-Maximum und Peak-Minimum bestimmt, wobei gegebenenfalls auftretende z.B. apparativ bedingte Auflösungsverschlechterungen (Peakverbreiterungen) diese sogenannte "Peak-to-Peak"-Höhen merklich beeinflussen können.

Auch in Augerspektren werden Energieverlustpeaks und chemische Verschiebungen beobachtet. Augerlinien besitzen oft eine im Vergleich zu Photolinien größere Halbwertsbreite bedingt durch die Beteiligung von drei Energieniveaus beim Augerprozeß, was zu einer größeren Energieunschärfe führt. Aufgrund der relativ großen Halb-

wertsbreite können chemische Verschiebungen häufig nicht durch eine Linienverschiebung, sondern allenfalls als Feinstruktur der Augerlinien nachgewiesen werden. Eine Ausnahme stellen niederenergetische Augerübergänge mit Beteiligung des Valenzbands wie z.B. der $L_{2,3}VV$ -Übergang von Si dar. Sie zeigen wegen des starken Einflusses chemischer Bindungen auf das Valenzband häufig drastische Veränderungen in Lage und Form und sind daher für Charakterisierung und Speziation von Oberflächen von großem analytischem Nutzen.

2.4.3 Informationstiefe

Die Oberflächensensitivität von XPS und AES ergibt sich durch die geringe Wegstrecke der emittierten Elektronen, die sie ohne Energieverlust durch inelastische Stöße zurücklegen. Diese Bedingung wird nur von Elektronen erfüllt, die innerhalb der oberen Atomlagen der Probe erzeugt werden. Als mittlere freie Weglänge λ wird diejenige Entfernung vom Entstehungsort bezeichnet, nach der der Anteil der Elektronen, die noch ihre ursprüngliche kinetische Energie besitzen, auf $1/e$ abgefallen ist. Sie ist sowohl von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen als auch von der physikalischen und chemischen Struktur der Probe abhängig, was die Gewinnung von zuverlässigen und auf verschiedene Proben übertragbaren Werten erschwert. In der Literatur existieren eine Anzahl theoretischer Ansätze /2.55-2.57/ ebenso wie experimentelle Datensätze /2.58, 2.59/ bzw. an sie angepaßte Funktionen /2.60/ zur Interpolation von λ -Werten. Typische Werte von λ in dem für XPS und AES interessanten Energiebereich zwischen 100 und 1500 eV liegen zwischen 0,5 und 2 Nanometern. Als Informationstiefe definiert man die Dicke der Schicht, die $3 \cdot \lambda$ entspricht, da aus diesem Bereich 95 % der nachgewiesenen Gesamtintensität kommen.

Die anregende Strahlung (bei XPS und AES) dringt erheblich tiefer in den Festkörper ein, als es der mittleren freien Weglänge der

Sekundärelektronen entspricht. Deshalb kann deren Zahl über den Bereich der Informationstiefe als konstant angenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit eines Energieverlusts nimmt mit der Entfernung der emittierten Elektronen von ihrem Entstehungsort zu. Damit folgt für die Signalintensität I senkrecht zur Probenoberfläche als Funktion der Tiefe d

$$I(d) = I_0 \cdot \exp \{-d / \lambda(E)\} \quad 2.18$$

$I(d)$: Intensität in Abhängigkeit von der Entfernung vom Entstehungsort
 I_0 : Intensität ohne Abschwächung
 d : Entfernung vom Entstehungsort der Elektronen
 $\lambda(E)$: mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper

Die Informationstiefe ist gleich der Austrittstiefe der Sekundärelektronen, sofern die Beobachtung in Richtung der Probennormalen erfolgt. Weicht jedoch der Emissionswinkel β von der Probennormalen ab, dann ändert sich die Informationstiefe zu $3 \cdot \lambda \cdot \cos \beta$, denn die Elektronen aus einer bestimmten Tiefe z müssen eine größere Strecke ($z / \cos \beta$) bis zur Oberfläche zurücklegen, während die Austrittstiefe der Elektronen unverändert bleibt.

$$I = I_0 \cdot \exp \{-z / \lambda(E) \cos \beta\} \quad 2.19$$

Mit Gl. 2.19 kann abgeschätzt werden, daß 95% der maximal erreichbaren Intensität aus einer Schicht der Dicke $3 \cdot \lambda \cdot \cos \beta$ stammen (s. oben). Sie zeigt an, daß Signale aus oberflächennahen Schichten begünstigt sind. Dieser Effekt wird zur Steigerung der Oberflächenempfindlichkeit von XPS durch Vergrößerung des Winkels β genutzt.

2.4.4 Tiefenprofile

Tiefenprofile, zu deren Messung ein oberflächenanalytisches Verfahren mit einer materialabtragenden Methode (z.B. Sputtern mit Edelgasionen) kombiniert wird, können Aufschluß über Abweichungen zwischen Oberflächen- und Volumenzusammensetzung sowie über die Verteilung einzelner Komponenten senkrecht zur Oberfläche geben. Abweichungen zwischen Oberflächen- und Volumenzusammensetzung in Feststoffproben können folgende Ursachen haben:

- Kontaminationsschicht
- Anreicherung einer Spezies an der Oberfläche (Segregation)
- Probenvorbehandlung mechanischer, chemischer oder elektrochemischer Art.

Bei der Messung von Tiefenprofilen wird für einen gleichmäßigen Materialabtrag durch Edelgasionenbeschuß (Sputtern) je nach Problemstellung eine rasterbare Ionenkanone bzw. eine Ionenkanone mit homogenem Strahlprofil eingesetzt. Da der Primärelektronenstrahl auch in das Zentrum kleiner Sputterflecke fokussiert werden kann, werden insbesondere für inhomogene Probenoberflächen AES-Tiefenprofile wegen der guten lateralen Auflösung bevorzugt. XPS-Tiefenprofile werden hauptsächlich dann gemessen, wenn Aussagen über den Bindungszustand der Elemente in Abhängigkeit von der Sputtertiefe erwünscht sind.

Die Geschwindigkeit des Abtrags ist gegeben durch die Sputterrate dz/dt , aus der sich die Sputtertiefe z berechnet /2.61/

$$z(t) = (j_p \cdot Y \cdot M \cdot t) / (N_A \cdot e_o \cdot \rho) \quad 2.20$$

- j_p : Primärionenstromdichte [A/cm²]
- Y : Sputterkoeffizient
- M : Molekulargewicht des Substrats [g/mol]
- N_A : Avogadro-Konstante [Teilchen/mol]
- e_o : Elementarladung [A·s]
- t : Sputterzeit [s]
- ρ : Dichte [g/cm³]

Im zeitlichen Verlauf des Sputtervorgangs können sich, wenn Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, Parameter wie Dichte, Molekulargewicht und Sputterkoeffizient ändern. Die Sputterkoeffizienten von einkomponentigen Systemen sind abhängig von der Energie, der Masse und dem Einfallswinkel der Primärionen /2.62, 2.63/ sowie von der Masse der Targetatome, der Oberflächenbindungsenergie, der Kristallstruktur und Kristallorientierung. Sie lassen sich häufig durch Ausmessen des Sputterkraters (optisch, mechanisch oder durch geeignete analytische Verfahren) bestimmen /2.61/. Andernfalls müssen sie entweder der Literatur entnommen oder aus Werten ähnlicher Materialien abgeschätzt werden.

Der Sputtervorgang selbst greift auf unterschiedliche Art in das Probensystem ein. Bei mehrkomponentigen Systemen kann durch präferentielles Sputtern einer Komponente, die einen höheren Sputterkoeffizienten besitzt als die übrigen Elemente der Probe, eine falsche Zusammensetzung der analysierten Schicht vorgetäuscht werden /2.64/. Weiterhin können probenabhängige Reduktionen (z.B. beim Sputtern von Oxiden) /2.65, 2.66/, induzierte Reaktionen zwischen Restgas und Targetatomen (z.B. Carbidbildung) oder Diffusions- und Segregationsvorgänge stattfinden. Für technische Proben sind diese Prozesse oft nicht quantifizierbar, so daß über das Ausmaß ihres Beitrags zu einer Änderung der Elementkonzentration wenig bekannt ist.

2.5 Kombination von Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik

Die elektrochemischen Methoden sind "in-situ"-Methoden, um Korrosionsbedingungen zu simulieren. Ein direkter Schluß auf praxisrelevante Größen, wie Massenabtragsraten oder Korrosionsschichtdicken, ist jedoch häufig - vor allem bei komplexen Legierungen - nicht möglich, da diese Methoden nur den integralen Ladungsumsatz messen. Zur Differenzierung zwischen Materialabtrag und Korrosionsschichtaufbau sind zusätzliche Informationen notwendig, z.B. über die genaue Zusammensetzung der Deckschicht, um mit den Äquivalentgewichten der Deckschichtkomponenten aus elektrochemisch bestimmtem Ladungsumsatz Abtragsraten zu ermitteln. Zusätzliche Probleme treten in Korrosionsmedien mit hohem Redoxpotential, wie z.B. Salpetersäure, auf, da hier der Elektrolytbeitrag nicht vernachlässigt werden kann. Daraus folgt, daß die nur über den registrierten Strom berechneten Massenabtragsraten fehlerhaft sein können und das Werkstoffverhalten nicht korrekt wiedergeben.

Eine "in-situ"-Methode, die den Stofftransport differenziert und direkt selektive Massenabtragsraten liefert, ist die RNT. Dabei wird das radioaktiv markierte, abgetragene Material unabhängig von Schichtaufbau und Korrosionsmedium direkt nachgewiesen. Ein weiterer Vorteil der RNT liegt darin, daß sie mit elektrochemischen Methoden kombinierbar ist, ohne sie zu beeinflussen. Durch eine solche Kombination von elektrochemischen Methoden und RNT läßt sich bereits zwischen den Vorgängen an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt wie Schichtaufbau und Eintrag der Korrosionsprodukte in die Lösung in Abhängigkeit von der Zeit differenzieren.

Ein weiterer wichtiger Beitrag zu den gemessenen Korrosionsströmen kommt von dem Ladungsumsatz beim Passivschichtaufbau. Aussagen dazu liefert die Oberflächenanalytik (XPS/AES). Die Speziation der in der Passivschicht vorliegenden Komponenten gibt Informationen über den Oxidationszustand, den Aufbau und die Zusammensetzung der Schicht. Mit Hilfe von Tiefenprofilen können Passivschichtdicken und -strukturen bestimmt werden. Zusätzlich bietet diese Methode

eine hervorragende Möglichkeit, Kontaminationseinträge aus dem Korrosionsmedium anzuzeigen, die möglicherweise das Korrosionsverhalten beeinflussen. Bei den oberflächenanalytischen Messungen handelt es sich um "ex-situ"-Methoden, die in einem separaten UHV-Gerät durchgeführt werden, so daß bei den Ergebnissen noch Wechselwirkungen der korrosionsbedingten Deckschicht mit der Atmosphäre in Betracht gezogen werden müssen.

Bei der Kombination mehrerer Methoden lassen sich Nachteile der Einzelverfahren kompensieren. Man erhält sich ergänzende Aussagen, z.B. die zur elektrochemischen Bestimmung des Massenabtrags notwendigen Äquivalentgewichte durch oberflächenanalytische Bestimmung des Oxidationszustands. Dadurch ergeben sich detaillierte Aussagen zum Korrosionsverhalten eines Werkstoffs sowie in vielen Fällen zuverlässigere Aussagen durch Vergleich der Resultate aus unterschiedlichen Methoden (z.B. Massenabtrag, Passivschichtdicken).

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Vorgehensweise

Um die Einsatzfähigkeit des Stahls 1.4361 für Anlagenteile, die konzentrierter Salpetersäure ausgesetzt sind, zu untersuchen und detaillierte Informationen zum Korrosionsverhalten zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Kombination der Methoden Oberflächenanalytik, Elektrochemie und Radionuklidtechnik angewandt. Der Schwerpunkt der Methodenkombination lag dabei auf den oberflächenanalytischen Verfahren, da erst durch Kenntnisse über den Passivschichtaufbau Aussagen zum Korrosionsmechanismus möglich sind.

Zum besseren Verständnis der Eigenschaften von Passivfilmen und des Einflusses einzelner Legierungselemente ist die Speziation der in der Passivschicht vorliegenden Elemente unumgänglich. Da die in der Literatur /vgl. Tab. 4.1/ veröffentlichten Werte von Bindungsenergien für Elemente und Verbindungen wie z.B. Cr° oder Fe_2O_3 stark streuen, wurden Messungen an Referenzsubstanzen (Kap. 3.2.2) durchgeführt. Neben den Standardproben liefert auch die Charakterisierung einer unkorrodierten Stahlprobe von 1.4361 geeignete Bezugswerte (Kap. 4), um durch Korrosion bedingte Veränderungen in der Passivschicht anzuzeigen.

Einen weiteren Bezug stellt der in der Industrie häufig benutzte Huey-Test (Kap. 2.3.1, Kap. 3.2.3, Kap. 5) dar, der eine globale Information über die für das Standzeitverhalten eines Stahls ausschlaggebende Massenabtragsrate liefert. Daher wurden mehrere Stahlproben nach unterschiedlicher Korrosionsdauer unter Huey-Test-Bedingungen charakterisiert und die entstandenen Passivschichten untersucht.

Aussagen zum Korrosionsverhalten eines Stahls sind nur dann zuverlässig und sinnvoll, wenn von definierten und reproduzierbaren Probenzuständen vor der Korrosion ausgegangen werden kann. Zur Erzeugung und Kontrolle solcher Ausgangszustände wurde ein Standardverfahren erarbeitet (Kap. 6.1), das die für die drei Methoden unterschiedlichen Anforderungen an Probengröße und Oberflächenbe-

schaffenheit berücksichtigt.

Schließlich wurde in drei charakteristischen Potentialbereichen (Ruhepotential (passiv), Übergang passiv/transpassiv, transpassiv) der Stahl 1.4361 elektrochemisch korrodiert (s. Kap. 3.3 und Kap. 6.2). Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen im Übergangsbereich, da hier die Korrosion in dem Bereich der Stromspannungskurve stattfindet, der dem Huey-Test entspricht. Dadurch sind Vergleiche und Rückschlüsse zum Huey-Test möglich. Die Vergleichsmöglichkeiten beziehen sich jedoch nicht auf die direkt gemessenen Daten wie die Massenabtragsraten, sondern auf die durch die verschiedenen Korrosionsmethoden entstandenen Endzustände der Korrosionsschicht und die mikroskopische Beschreibung der Oberflächen und oberflächennahen Schichten durch XPS/AES.

3.2 Probenmaterialien

3.2.1 Edelstahl 1.4361

Der austenitische Sonderstahl 1.4361 (A 610 ESU, Chargen-Nr. B 57377) besitzt nach Angaben des Herstellers Vereinigte Edelstahlwerke (VEW AG, Kapfenberg, Österreich) die in Tab. 3.1 angegebene Zusammensetzung. Zusätzlich ist dort das Ergebnis einer im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) durchgeführten Analyse der Stahlprobe im Anlieferungszustand angegeben.

Die Stahlproben waren betrieblich lösungsgeglüht (1120°C/Wasser) und abgeschliffen. Die weitere Behandlung der Proben erfolgte im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF II) des KfK. Die Oberflächen wurden durch Schmirgeln geglättet und die Proben auf die für oberflächenanalytische Untersuchungen geforderten Maße von 10 * 10 * 5 mm³ gefräst. Anschließend wurden die Proben mit Wasser abgespült. Unter Anlieferungszustand wird im folgenden die Beschaffenheit einer unkorrodierten Probe nach der geschilderten Vorbehandlung im IMF II verstanden. Diese Probe diente zur Charak-

Tab. 3.1: Zusammensetzung des Stahls 1.4361 (Gew.%)

Element	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	P	S	C
VEW	bal.	17,3	15,5	4,1	0,74	0,15	0,02	0,001	0,007
KfK	bal.	16,71	14,89	5,12	0,78	0,13	0,02	0,005	0,01

terisierung der Stahloberfläche und der Volumenzusammensetzung im Anlieferungszustand. Die übrigen Proben wurden elektropoliert und dem Huey-Test unterzogen. Für die XPS-Untersuchungen wurden alle Proben ohne weitere Behandlung mit Leitsilber auf Standard-ESCALAB-Probenträger aufgeklebt.

3.2.2 Referenzsubstanzen

Die Auswahl der untersuchten Referenzsubstanzen (Tab. 3.2) beschränkte sich auf solche Verbindungen und Elemente, die nach der Korrosion des Stahls in Salpetersäure in der Passivschicht mit großer Wahrscheinlichkeit auftreten können, unter besonderer Berücksichtigung oxidischer Si-Verbindungen. Die metallischen Proben wurden mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und anschließend unter einer Rotlichtlampe getrocknet. Alle Proben wurden mit Leitsilber auf Probenträgern befestigt; lediglich die Si-Probe wurde wegen ihrer Maße auf einen speziellen Probenträger geklemmt. Bei den untersuchten oxidischen Proben handelt es sich mit Ausnahme von NiO um Isolatoren. Die daher erforderliche Aufladungskorrektur erfolgte nach Aufkleben von ca. 1 mm² großen Gold-Plättchen auf die kompakten Proben bzw. Einpressen von Au-Pulver in die gepreßten Pulverproben durch die Normierung auf die dann ebenfalls aufladungsverschobene Au 4f_{7/2}-Photoelektronenlinie.

Tab. 3.2: Übersicht über die verwendeten Referenzsubstanzen

Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
Fe	99,5%	Goodfellow GmbH, Eschborn, BRD
Cr	99,99%	Goodfellow GmbH, Eschborn, BRD
Ni	99,99%	Goodfellow GmbH, Eschborn, BRD
Si	99,9%	Fluka GmbH, Buchs, Schweiz
Fe ₂ O ₃	99,999%	Ventron GmbH, Karlsruhe, BRD
Cr ₂ O ₃ ^{a)}	-	-
CrO ₃	>99%	E. Merck, Darmstadt, BRD
NiO	99,998%	Ventron GmbH, Karlsruhe, BRD
SiO ₂ : Glas	-	Berliner Glas KG, Schwäbisch Hall, BRD
Quarzglas	-	Heraeus GmbH, Hanau, BRD
Kieselgur	99%	Fluka GmbH, Buchs, Schweiz
Kieselgel	-	Nimbuchem SA, Jodoigne, Belgien

a) luftoxidiertes Cr-Blech

3.2.3 Huey-Test-Proben

Der modifizierte Huey-Test /3.1/ (vgl. Kap. 2.3.1) wurde im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF II) des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Alle 15 Proben wurden gleichzeitig im selben Gefäß unter Einhaltung der in Tab. 3.3 zusammengefaßten Bedingungen korrodiert. Nach jeder Kochperiode wurde jeweils eine der Proben entnommen, gespült, getrocknet und gewogen und stand anschließend für oberflächenanalytische Untersuchungen zur Verfügung.

Tab. 3.3: Spezielle Huey-Test-Bedingungen

Probenabmessung	: 10 * 10 * 5 mm ³
Probenvorbehandlung	: elektropoliert
Testdauer	: 1-15 Perioden à 48 h
Prüflösung	: 65% HNO ₃
Temperatur	: 120°C
Oberflächen/Volumenverhältnis	: 1 cm ² Oberfläche/20 ml HNO ₃

3.3 Elektrochemische Einflußgrößen und experimentelle Bedingungen

3.3.1 Beschreibung der Meßapparatur

Die elektrochemischen Korrosionsversuche wurden in Glaszellen durchgeführt. Die Meßzellen besitzen einen Doppelmantel zur Durchfluß-Thermostatisierung (Umwälzthermostate Mod. WK-14 und WK-15D, Fa. Colora, Lorch, BRD). Normschliffe dienen zur Aufnahme von:

- Arbeits- und Gegenelektrode,
- Rückflußkühler,
- Thermometer,
- Stopfen mit Teflonschläuchen zur Meßküvette am Ge(Li)-Detektor und zurück zur Korrosionszelle; zwischengeschaltete Kühler thermostatisieren die Lösung vor der Meßküvette auf 25°C und vor der Korrosionszelle wieder auf die jeweilige Korrosionstemperatur,
- Gaseinleitungsrohr zum Spülen der Lösung mit Inertgas.

Die extern auf 25°C temperierte Referenzelektrode ist über eine Haber-Luggin-Kapillare mit dem Elektrolyten verbunden. Der Abstand ihrer Spitze zur Arbeitselektrode ist möglichst klein. Über ein Magnetventil am Boden der Meßzelle können nach beendeter Messung die aktiven Lösungen abgelassen werden. Die Korrosionszelle ist nach allen Seiten mit 5 cm dicken Bleiziegeln abgeschirmt.

Der Transport der Lösung zum radiochemischen Meßplatz erfolgte mit einer peristaltischen Schlauchpumpe (Mod. 101 U/R, Fa. Watson-Marlow, Cornwall, UK). Da der Elektrolyt ständig umgepumpt wird, sind Transportphänomene als mögliche die Korrosion beeinflussende Parameter nicht zu erwarten.

Die Stahlproben wurden als runde Proben mit einem Durchmesser von 12,0 mm in eine Teflonhalterung* eingesetzt /1.25/. Dem Elektrolyten wird dann eine Fläche von 78 mm² exponiert. Die Dicke der Elektrode betrug 0,5 mm. Die Arbeitselektrode ist mit der Gegenelektrode aus Glassy Carbon und der Ag/AgCl/3m KCl-Referenzelektrode der Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz, in einer 3-Elektrodenanordnung über das Elektrometer mit dem Potentiostaten/Galvanostaten (M273, Fa. EG&G PARC, Princeton, USA) verbunden.

Die Steuerung der Messungen, Speicherung und Auswertung der Daten erfolgt durch einen Computer IBM/PC AT 03 (IBM Corp., San José, USA) unter Verwendung kommerzieller Software (M347 bzw. Headstart) der Fa. EG&G PARC.

Speziell für den eine SiO₂-Deckschicht ausbildenden Stahl 1.4361 mußte geklärt werden, ob Materialabträge aus den Wänden des Korrosionsloops in den Passivschichtaufbau eingreifen. Das konnte für Silicium aus der Glaszelle im vorliegenden Fall experimentell durch zusätzliche Korrosionsversuche in einer Teflonzelle ausgeschlossen werden. Dagegen ließ sich bei den Untersuchungen in konzentrierter Salpetersäure wiederholt Fluorid auf der Stahloberfläche nachweisen. Es erfolgte jedoch kein Angriff der Säure auf die Elektrodenhalterung bzw. das Leitungssystem aus PTFE (Polytetrafluorethen), sondern die korrosiven F⁻-Ionen wurden ausschließlich nach langen Standzeiten durch Ausbluten des Viton-Schlauchs der Peristaltikpumpe freigesetzt. Dieser wurde daher durch ein geeigneteres, halogenfreies Material ersetzt (Marpren, Verder Deutschland GmbH, Düsseldorf, BRD).

* Die Elektrodenhalterung wurde in modifizierter Form nach einer Konstruktion der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Marx, Inst. für Anorg. und Anal. Chemie, FG Radiochemie, FU Berlin, angefertigt.

3.3.2 Experimentelle Bedingungen für Korrosionsuntersuchungen

Zur Beschreibung des Korrosionsverhaltens wurden für die anodische Polarisation Potentiale im Passivbereich, im Übergangsbereich passiv/transpassiv und im Transpassivbereich gewählt (Tab. 3.4). Die Korrosionsdauer wurde so festgesetzt, daß jeweils der Gleichgewichtszustand, d.h. konstante Abtragsraten, erreicht wurde.

Tab. 3.4: Spezielle Bedingungen für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

HNO ₃ -Konzentration:	14,4 n
Temperatur:	30°C
Elektrodenpotential ^{a)} :	1100 ± 10 [mV] (Ruhepotential, passiv)
	1370 ± 10 [mV] (passiv/transpassiv)
	1500 ± 10 [mV] (transpassiv)
Korrosionszeit:	250 h (passiv)
	5 h (passiv/transpassiv)
	2 h (transpassiv)

a) Die Angaben sind bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE).

3.4 Nomenklatur der verwendeten Proben des Stahls 1.4361

Zur Unterscheidung der bei den folgenden Messungen und Diskussionen beschriebenen Stahlproben werden alle bisher erwähnten Proben gekennzeichnet (Tab. 3.5).

Tab. 3.5: Bezeichnung der unterschiedlich korrodierten Proben des Stahls 1.4361

Name	Probenbeschreibung
Lox:	luftoxidiert, im Anlieferungszustand
Huey1 bis Huey15:	unter Huey-Test-Bedingungen korrodiert, die Zahlenangaben entsprechen der zyklischen Entnahme nach je 48 h (Huey1) bis zu 15 * 48 h (Huey15)
Ecorr:	beim Ruhepotential (1100 mV) in 14,4 n HNO ₃ bei 30°C für 250 h korrodiert
E 1370:	bei 1370 mV vs. SHE in 14,4 n HNO ₃ bei 30°C für 5 h korrodiert
E 1500:	bei 1500 mV vs. SHE in 14,4 n HNO ₃ bei 30°C für 2 h korrodiert

3.5 Bestimmung des Massenabtrags durch RNT

3.5.1 Beschreibung der Meßapparatur

Der radiochemische Meßplatz besteht aus einem Ge(Li)-Detektor (Fa. EG&G ORTEC, Tennessee, USA; Efficiency: 15%, Auflösung: 2,0 keV bei 1332 keV) in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator (S35 PLUS, Fa. Canberra Elektronik, Frankfurt, BRD). Datenerfassung und -auswertung erfolgt mittels einer speziell entwickelten Software (Fa. Canberra Elektronik, Frankfurt) durch einen IBM/PC AT 03 (s. Kap. 2.3.2). Der Detektorkopf befindet sich in einer Bleiburg (5 cm Wandstärke), die zur Verringerung der Rückstreustrahlung mit Cu- und Cd-Folie ausgekleidet ist. Vor dem Detektor ist im Abstand von 5 mm die Durchflußküvette aus Glas (Volumen: 11,4 ml, Durchmesser: 40 mm, Wandstärke: 1 mm) angebracht, durch die kontinuierlich die Korrosionslösung gepumpt wird. Die geometrische Anordnung von Küvette und Detektorkopf ist für alle Messungen gleich.

3.5.2 Experimentelle Bedingungen

Die mechanisch polierte Stahlprobe von 1.4361 wurde zusammen mit der Eichprobe (1.4361) in einer Al-Umhüllung im FRG 2-Reaktor des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht mit Neutronen der Flußdichte $\Phi_{\text{therm}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ n/s}\cdot\text{cm}^2$ und $\Phi_{\text{schnell}} = 4 \cdot 10^{13} \text{ n/s}\cdot\text{cm}^2$ für 48 h bestrahlt. Die runde Probe hatte einen Durchmesser von 12 mm, eine Dicke von 0,5 mm und ein Gewicht von 388,78 mg. Das Gewicht der Eichprobe betrug 4,64 mg.

Die Eichprobe wurde in ca. 15 ml Königswasser gelöst und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde so weit verdünnt, daß optimale Bedingungen für die γ -spektroskopische Messung erreicht wurden. In einem Volumen von 11,4 ml Lösung in der Durchflußküvette wurde die Aktivität der Tracer bestimmt und mit den bekannten Konzentrationen der Stahlkomponenten in der Lösung korreliert. Der resultierende Eichfaktor wird für alle Abtragsbestimmungen verwandt (s. Kap. 2.3.2).

Die Meßzeiten pro γ -Spektrum bei den Korrosionsuntersuchungen waren durch den unterschiedlichen Massenabtrag in Abhängigkeit vom jeweiligen Potential verschieden und betragen für E_{corr} eine Stunde, für E 1370 dreißig Minuten und für E 1500 fünf Minuten.

3.5.3 Fehlerbetrachtung

In den Fehler bei der Berechnung der Abtragsraten (vgl. Kap. 2.3.2, Gl. 2.10) gehen Faktoren wie statistische Fehler, Fehler bei der Kalibration der Nachweisempfindlichkeit des Ge(Li)-Detektors, Fehler bei der Eichprobenmessung sowie apparative Faktoren ein. Als Gesamtfehler wird eine Unsicherheit von $\pm 15 \%$ angenommen.

3.6 Oberflächenanalytische Meßbedingungen

3.6.1 Beschreibung der Meßapparatur

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden in einem Multi-methoden-Gerät vom Typ ESCALAB 5 und in einem zweiten Gerät generell gleicher Bauart für die Messungen radioaktiver Proben (Spektrometertyp: CLAM 100) der Fa. Vacuum Generators (VG, East Grinstead, UK) durchgeführt. Die Geräte besitzen, soweit nicht anders erwähnt, die gleichen Komponenten.

Jedes Gerät ist unterteilt in (vgl. Abb. 3.1):

- Probeneinlaßschleuse
- Präparationskammer
- Analysenkammer

In Präparations- und Analysenkammer wird ein Druck von $p < 10^{-9}$ mbar aufrecht erhalten. Die Durchführung der XPS- und AES-Messungen im UHV erfolgt im wesentlichen aus zwei Gründen:

- Da die Oberflächensensitivität der eingesetzten Meßtechniken auf der Messung der kinetischen Energie von sekundären niederenergetischen Photo- und Augerelektronen (5-1300 eV) beruht, muß die Anzahl der elastischen und inelastischen Stöße der emittierten Elektronen mit den Restgasmolekülen möglichst klein gehalten werden.
- Im Vakuum wird eine gereinigte Probenoberfläche durch Wechselwirkung mit dem Restgas mit einer Kontaminationsschicht belegt. Dabei wächst bei einem Druck von 10^{-6} mbar in ca. einer Sekunde eine Monolage auf, was zur Vortäuschung einer anderen Oberflächenzusammensetzung und zur Reduzierung der Informationstiefe im zu untersuchenden Material führt.

Beide UHV-Kammern werden durch eigene Pumpsysteme, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers, Liechtenstein) mit einer zweistufigen Drehschiebervorpumpe, evakuiert. Zur weiteren Verbesserung des Vakuums enthält jede Kammer eine Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle und eine Titan-Sublimationspumpe. Die Röntgenröhre auf

der Analysenkammer kann zusätzlich mit einer Ionengetterpumpe differentiell gepumpt werden. Die Proben werden nach Fluten der Probeneinlaßschleuse und anschließendem Evakuieren auf ein Vorvakuum von 10^{-2} mbar innerhalb kurzer Zeit in die Apparatur eingeschleust. Das Vorvakuum der Turbomolekularpumpen und der Proben-

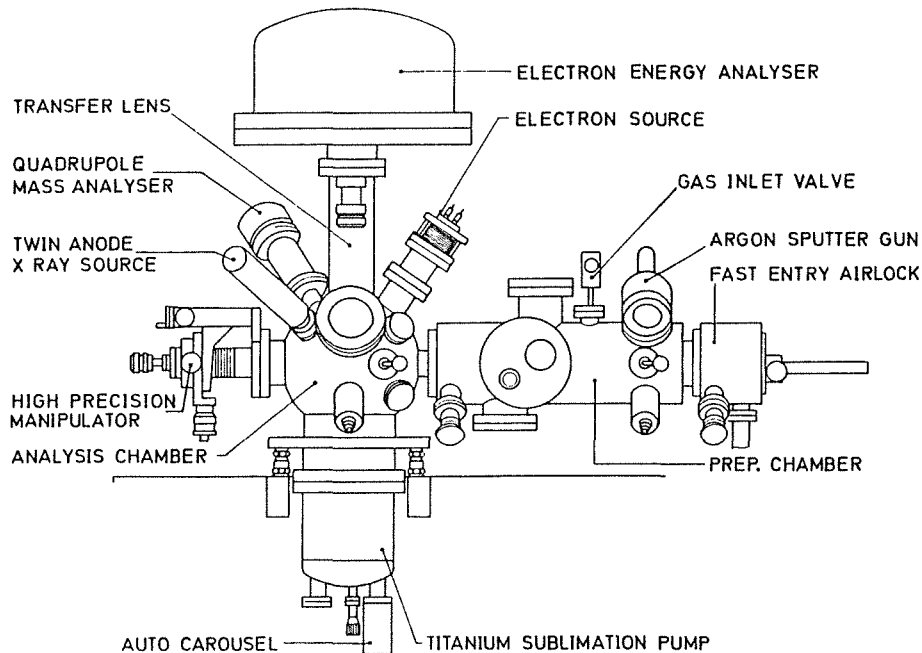


Abb. 3.1: Skizze der Außenansicht des ESCALAB 5

schleuse wird durch Pirani-Meßfühler überwacht, der Druck in beiden UHV-Kammern wird mit Bayard-Alpert-Ionisationsmanometern gemessen. Das gesamte System kann bei maximal 250°C ausgeheizt werden.

Beschreibung der Rezipienten

In der Präparationskammer können die Proben für die anschließenden oberflächenanalytischen Messungen vorbereitet werden. Sie dient unter anderem zum Ausgasen und zum Sputtern der Proben. Letzteres wird sowohl zur Reinigung der Probenoberflächen als auch zum Mate-

rialabtrag bei der Aufnahme von XPS-Tiefenprofilen herangezogen. Die für XPS-Tiefenprofile notwendige Forderung eines großflächigen, homogenen Abtrags ist durch die Penning-Ionenquelle IQP 10/63 (Fa. Leybold, Köln, BRD) mit homogenem Strahlprofil erfüllt. Der homogene Strahlbereich nimmt etwa 65 % der Gesamtfläche ein. Der Durchmesser des homogenen Strahls wird durch die Beschleunigungsspannung geregelt, die zwischen 1 und 5 kV eingestellt werden kann. Der maximal erreichbare Ionenstrom liegt bei 60 μ A.

Die Analysenkammer ist aus Mu-Metall, um den störenden Einfluß von Magnetfeldern auf die Sekundärelektronen auszuschalten. Im folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit benutzten, an der Analysenkammer angeflanschten Komponenten zur Anregung der Proben und zur Spektroskopie der Sekundärelektronen beschrieben.

Röntgenröhre mit Doppelanode

Die Proben können mit Photonen unterschiedlicher Energie angeregt werden (Mg K α : 1253,6 eV; Al K α : 1486,6 eV). Die kinetische Energie der Photoelektronen hängt im Gegensatz zur kinetischen Energie der Augerelektronen von der Energie der Röntgenstrahlung ab. Um bei einer Überlagerung von Auger- und Photolinie zwischen den beiden Linientypen unterscheiden zu können, werden Doppelanoden eingesetzt, da die Photolinie bei geänderter Anregungsenergie energiewerschieben ist. Der Durchmesser der analysierten Probenoberfläche beträgt 7 bis 8 mm. Eine Röntgenröhren-Leistung von bis zu 600 W ist erreichbar.

Rasterbare Elektronenkanone (LEG 100)

Augerelektronen entstehen durch Bestrahlung der Probe mit Elektronen mit Energien bis zu 10 keV und Strömen von mehreren μ A. Der Elektronenstrahl kann auf einen minimalen Durchmesser von 0,5 μ m fokussiert werden, was eine entsprechende laterale Auflösung bei physikalischer (Rückstreuelektronen) oder chemischer (spezifische Augerelektronen) Abbildung der Probenoberfläche erlaubt.

Rasterbare Argonionenkanone (AG 61)

Die Argonionenkanone dient zum Abtragen von Probenmaterial während der Aufnahme von AES-Tiefenprofilen. Der Ionenstrom kann auf einen minimalen Strahldurchmesser von 150 μm fokussiert werden. Die maximale Energie der Ionen beträgt 5 keV bei einer maximalen Stromstärke von 500 nA.

Szintillator

Der Szintillator mit Photomultiplier dient durch den Nachweis inelastisch gestreuter Elektronen zur Abbildung der Probenoberfläche. Sein Ausgangssignal steuert synchron mit den Ablenksignalen der Rastereinheit der Elektronen- und Ionenkanone den Elektronenstrahl eines TV-Schirms an, um eine Abbildung der Probenoberfläche zu erzeugen.

Manipulator

Die Positionierung der Probe erfolgt mit Hilfe eines hochpräzisen XYZ-Manipulators, der Bewegungen in alle Raumrichtungen einschließlich einer Drehung um die Spektrometerachse ermöglicht.

Elektrostatischer hemisphärischer 150°-Sektorfeldanalysator

Der Analysator besteht aus zwei Hemisphären, deren Querschnitt einem Kreissektor von 150° entspricht und deren mittlerer Radius 150 mm (ESCALAB 5) oder 100 mm (CLAM 100) beträgt, woraus beim Spektrometertyp CLAM 100 eine geringere Empfindlichkeit als beim ESCALAB 5 resultiert. Die zwischen den beiden Hemisphären angelegte Spannung ermöglicht es, daß nur Elektronen einer bestimmten Energie den Analysator auf einer Kreisbahn passieren. Zwischen dem Eintrittsspalt des Analysators und der Probenposition befindet sich eine elektrostatische Linse, die die von der Probe emittierten Elektronen auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Am Ausgang des Analysators werden die Elektronen in einem Einzelkanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) gezählt.

Zur Aufnahme von XPS-Spektren wird der Analysator mit konstanter Durchlaßenergie (CAE = constant analyzer energy), zur Aufnahme von AES-Spektren mit konstantem Verzögerungsverhältnis (CRR = constant retard ratio) betrieben. In beiden Fällen werden die Elektronen durch ein auf einem entsprechenden Potential liegendes Gitter vor dem Eintrittsspalt des Analysators auf die jeweils erforderliche Durchlaßenergie bzw. einen festen Bruchteil ihrer Energie gebremst. Bei der Betriebsweise im CAE-Modus wird über den gesamten Energiebereich eine konstante Energieauflösung erreicht, im CRR-Modus mit einer schlechteren Auflösung zugunsten einer höheren Nachweisempfindlichkeit gearbeitet. Übersichtsspektren werden mit einem CAE-Wert von 50 eV gemessen, sogenannte Elementspektren (± 20 eV um die Lage einer Photolinie) mit einem CAE-Wert von 20 eV. Das Verzögerungsverhältnis zur Aufnahme von AES-Spektren betrug 4.

Die Messung, Speicherung und Auswertung der XPS- und AES-Spektren sowie ein Teil der Steuerung des Spektrometers erfolgt mit einem Computer vom Typ PDP 11/03 (Digital Equipment Corporation, Massachusetts, USA) unter Verwendung der vom Hersteller des ESCALAB 5 gelieferten Software (DS 4025). Das Software-Paket enthält unter anderem Routinen für die Subtraktion der Röntgensatelliten bzw. der verschiedenen Untergrundsbeiträge, sowie ein Programm, mit dem mehrere Gauß-Linien variabler Lage, Höhe und Halbwertsbreite an nicht aufgelöste Multipletts angepaßt werden können.

3.6.2 Spezielle Betriebsbedingungen

Zur Überprüfung experimenteller Einflußgrößen (s. Kap. 2.4.1.4, Gl. 2.17), wie z.B. der Konstanz des Röntgenflusses, wurde zwischen den XPS-Untersuchungen der Stahloberfläche jeweils eine gesputterte Gold-Probe als Referenzsubstanz gemessen. Gold wird wegen seiner inerten Eigenschaften gegenüber einer Reaktion der Probenoberfläche mit Restgasmolekülen bevorzugt als Standard eingesetzt. Die jeweils vor und nach einer XPS-Messung des Stahls

gemessenen Gold-Intensitäten wurden gemittelt und die Intensität der Stahlkomponenten auf diesen Mittelwert normiert. Dadurch sind unabhängig von instrumentellen und experimentellen Einflußgrößen die relativen Intensitätswerte der einzelnen Stahlmessungen vergleichbar und quantifizierbar /2.50/.

Parameter für die XPS- und AES-Messungen und experimentelle Bedingungen sind in den Tab. 3.6 und 3.7 zusammengestellt.

Tab. 3.6: Instrumentelle Parameter und experimentelle Bedingungen für XPS-Messungen

Anregung	: AlK α , nicht monochromatisiert
Anregungsleistung	: 10 kV Beschleunigungsspannung, 10 mA Emissionsstrom
analysierte Fläche	: $\approx 50 \text{ mm}^2$
Analysatorbetriebsweise:	konstante Durchlaßenergie (CAE) am hemisphärischen Sektorfeldanalysator
Elementfelder	: CAE = 20 eV
Übersichtsspektren:	CAE = 50 eV
Energieauflösung	: 1,3 eV HWB für Au 4f $_{7/2}$ bei CAE = 20 eV
Energiestandard	: Au 4f $_{7/2}$ = 84,0 eV Bindungsenergie

Tiefenprofile:

Typ der Ionenkanone	: Penning-Ionenquelle (IQP10/63, Leybold, Köln, BRD)
Arbeitsgas	: Argon (99,9999 %)
Primärionenenergie	: $\approx 2 \text{ kV}$ oder $\approx 4 \text{ kV}$
Ionenstromdichte	: maximal $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. maximal $27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Sputterzeit	: bis zum Erreichen der Volumenzusammen- setzung des Stahls

Die Intensität der Photolinien wurde aus der Peakfläche nach Abzug der K $\alpha_{3,4}$ -Röntgensatelliten und des inelastischen Untergrunds (s. Kap. 2.4.1) bestimmt. Bei Fe, Cr und Si wurden zur Intensi-

tätsbestimmung die jeweils nicht vollständig getrennten Flächen der Dubletts der 2p-Photoelektronenlinien ausgewertet. Bei Ni (s. Abb. 2.7) sind die beiden Linien des 2p-Dubletts so gut getrennt, daß die Fläche der $2p_{3/2}$ -Linie separat ausgewertet werden konnte. Die Intensitäten der Photoelektronenlinien der Stahlkomponenten sind jeweils auf die Intensität der Au 4f-Dublettlinien normiert. Das höchste Intensitätsverhältnis wurde gleich eingesetzt. Die Normierung erfolgte ohne Korrektur auf die die Intensität beeinflussenden Parameter /2.19/, wie z.B. Wirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge, da nicht alle zur Berechnung der Parameter notwendigen Faktoren bekannt sind und nur die Berücksichtigung aller Parameter eine sinnvolle Korrektur ermöglicht. Dadurch sind in den Abbildungen 4.3, 5.2, 5.4 und 6.11 nur die Werte für das jeweilige Element untereinander vergleichbar.

Der zur Bestimmung der Sputtertiefe erforderliche Ar-Ionenstrom kann auf den nichtleitenden SiO_2 -Deckschichten korrodierter Proben infolge der Aufladung der Proben nicht exakt gemessen werden. Auf einer leitenden Stahlprobe wurde deshalb der Ionenstrom durch Beschuß mit niederenergetischen Elektronen (500 eV) vollständig kompensiert. Unter Beibehalten derselben Parameter von Ionen- und Elektronenkanone wurde dann die nichtleitende Probe gesputtert. Der tatsächliche Sputterstrom ergab sich durch den Argon-Ionenstrom, verringert um den zur Ladungsneutralisation notwendigen Elektronenstrom.

Zur Bestimmung der Sputtertiefen aus den Zeiten und den Stromdichten benötigt man den Sputterkoeffizienten des jeweiligen Materials (Gl. 2.20). Da dieser für Vielkomponenten-Systeme wie Legierungen oder Mischoxide in der Regel nicht bekannt ist, wurde für den hier untersuchten Stahl eine Abschätzung durch Mittelung der Sputterkoeffizienten der Elemente Si, Cr, Fe und Ni /2.63/ unter Berücksichtigung der jeweiligen Anteile der Legierung in Atomprozent durchgeführt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß einige Legierungsbestandteile sowohl in metallischer als auch oxidischer Form vorliegen. Da die Sputterkoeffizienten für Metalle und Oxide sehr unterschiedlich sein können, ist ein bevorzugter Abtrag der Komponente mit dem größeren Sputterkoeffizienten möglich ("präferen-

tielles Sputtern"), was eine Änderung des Verhältnisses Metall zu Oxid in den nachfolgenden XPS-Messungen bewirkt. Nach der Literatur /2.62, 2.63/ differieren jedoch die Sputterkoeffizienten von z.B. SiO_2 ($Y = 1,2$) und Si ($Y = 1,14$) unter den in dieser Arbeit eingehaltenen Sputterbedingungen nur geringfügig. Wenn an der Oberfläche nur eine einzige Verbindung, z.B. SiO_2 , nachgewiesen wurde, konnten zur Ermittlung der Sputtertiefe die aus der Literatur bekannten Sputterkoeffizienten eingesetzt werden /2.62/. Die Sputterkoeffizienten von Metallen sind ebenfalls nicht ohne Einschränkung auf ihre Legierungen übertragbar, denn je nach Anzahl der Komponenten eines Systems und in Abhängigkeit von der jeweiligen Elementkonzentration können sie sich ändern. Allerdings zeigen Oxide in ihren Eigenschaften mehr Unterschiede zu metallischen Elementen als Legierungen. Daher kann der Fehler bei der Bestimmung der Sputtertiefen in einer mehrkomponentigen oxidischen Deckschicht auf der Basis eines mittleren Sputterkoeffizienten größer sein als bei einer Legierung. Deshalb ist das Mittelungsverfahren in dem vorliegenden Fall mit größeren Unsicherheiten behaftet.

AES-Tiefenprofile (Kap. 2.4.4) können innerhalb sehr kleiner lateraler Bereiche aufgenommen werden, weshalb sie insbesondere für Informationen über die Inhomogenität von Probendeckschichten benutzt wurden. Dabei erfolgten Materialabtrag und Spektrenaufnahme gleichzeitig, so daß erneute Kontamination der Probenoberfläche durch Restgasmoleküle während der Messung weitgehend vermieden werden konnte. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß der Materialabtrag während der Meßdauer des Spektrums vergleichsweise klein bleiben muß, da sonst nur integrale Informationen aus mehreren Schichten erhalten werden. Unter den vorgegebenen Bedingungen wurden bei einer Ionenstromdichte von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei AES-Tiefenprofilen ca. $0,1 \text{ nm}/\text{min}$ der Legierung abgetragen.

Materialabtrag und Spektrenaufnahme erfolgten bei den XPS-Tiefenprofilen diskontinuierlich, was einerseits auf den apparativen Bedingungen, andererseits auf längeren Meßzeiten der XPS-Spektren beruht, da die zur genauen Bestimmung der Linienlagen erforderlichen Elementspektren die Meßzeit verlängern. Die mittlere pro Zeiteinheit durch Sputtern abgetragene Substanzmenge ist bei glei-

cher Ionenstromdichte bei den XPS-Tiefenprofilen durch die verwendete Ionenkanone (IQP 10/63, Leybold, Köln) etwa um eine Größenordnung (ca. 1 nm/min) höher als bei den AES-Tiefenprofilen. Der Zeitaufwand für XPS-Tiefenprofile ist durch die Diskontinuität zwischen Sputtern und XPS-Messung und die Dauer der Aufnahme von XPS-Spektren erheblich größer als bei AES-Tiefenprofilen. Trotzdem wurden in erster Linie XPS-Tiefenprofile als Informationsquelle für die Korrosionsuntersuchungen benutzt, weil zur Beschreibung der während der Korrosion ablaufenden Reaktionen und der daraus sich aufbauenden Deckschicht die Kenntnis des Bindungszustands der vorliegenden Elemente notwendig ist.

Tab. 3.7: Instrumentelle Parameter und experimentelle Bedingungen der AES-Messungen

Anregungsquelle	: rasterbare Elektronenkanone (VG, LEG 100)
Anregungsenergie	: 5 keV
Elektronenstrom	: 1 μ A
Elektronenstromdichte	: $\approx 4 \mu\text{A}/\text{mm}^2$
Analysatorbetriebsweise:	konstantes Verzögerungsverhältnis (CRR) = 4

Tiefenprofile:

Typ der Ionenkanone	: rasterbare Ionenkanone (VG, AG 61)
Arbeitsgas	: Argon (99,9999 %)
Primärionenenergie	: 5 kV
Ionenstrom	: 50 nA
Ionenstromdichte	: $\approx 1,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Sputterzeit	: bis zum Erreichen der Volumenzusammensetzung des Stahls

3.7 Bedingungen für die Anwendung der Kombination von Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik

Im folgenden wird zunächst der Versuchsaufbau der für die Korrosionsuntersuchungen eingesetzten Methodenkombination dargestellt. Es schließt sich eine Beschreibung über die durchgeführten systematischen Untersuchungen zur Erstellung der Standardisierung des Ausgangszustands für Korrosionsuntersuchungen an.

3.7.1 Versuchsaufbau der Methodenkombination

Abb 3.2 zeigt das Blockschema des eingesetzten Korrosionsmeßplatzes, bestehend aus elektrochemischer und radiochemischer Teilapparatur in Kombination mit dem separaten Oberflächenanalytensystem.

Die Datenerfassung und -auswertung ist bei den beiden "in-situ" Methoden vollständig automatisiert. Da der Potentiostat einen internen Speicher hat, der nach beendeter Messung abgerufen werden kann, kann die Datenerfassung der γ -Spektren simultan mit den potentiostatischen Halteversuchen bzw. den Ruhepotentialmessungen ablaufen.

Beim Transfer von Proben aus der Korrosionszelle in das Elektronenspektrometer (vgl. Abb. 3.2) ist zu beachten, daß durch Atmosphärenkontakt die entstandene Korrosionsschicht beeinflußt bzw. verändert werden kann. Ein Einbau der Zelle in die Vakuumapparatur, z.B. als zusätzliche Kammer des UHV-Systems, ist bei dem verwendeten Korrosionsmedium (HNO_3) nicht möglich. Stattdessen wurde die Probe in möglichst kurzer Zeit nach Entnahme aus dem Elektrolyten mit dest. Wasser abgespült und mit einem die zu untersuchende Oberfläche schützenden Wasserfilm ins UHV eingeschleust. Der Abspülvorgang war nicht zu vermeiden, da ohne diese Maßnahme die untersuchte Probenoberfläche durch eine auskristallisierte Nitratschicht bedeckt war. Es wird angenommen, daß

durch dieses Verfahren der erreichte Oberflächenzustand weitgehend erhalten bleibt.

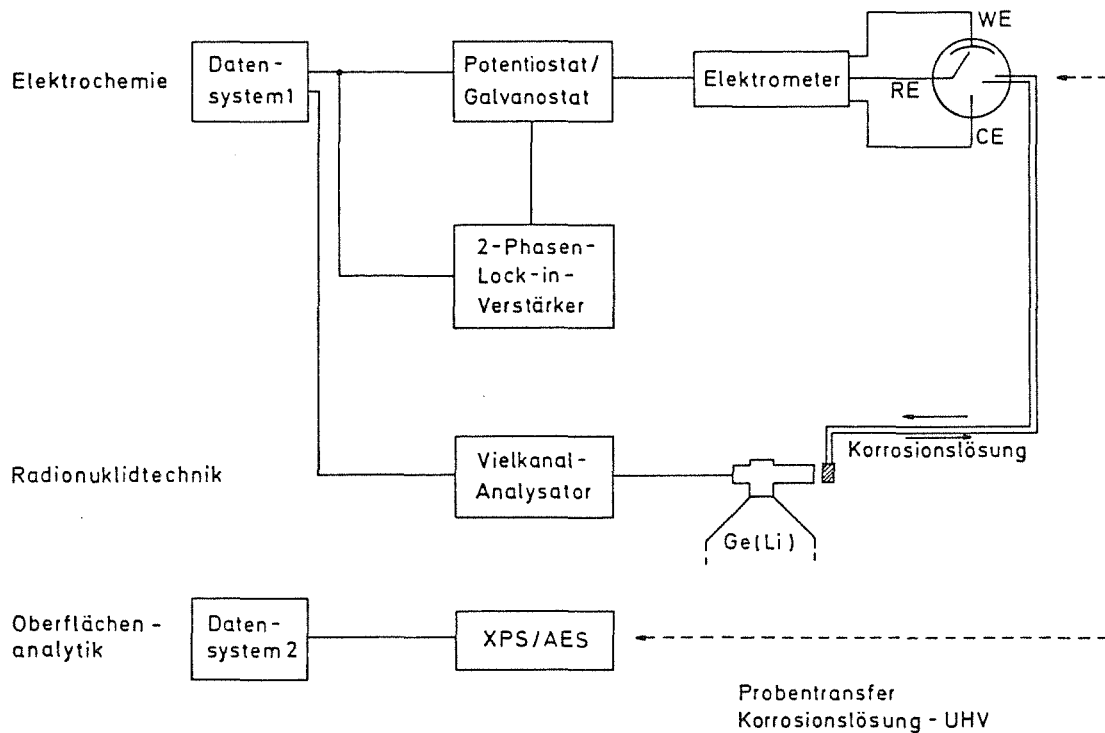


Abb. 3.2: Blockscha der für Korrosionsuntersuchungen eingesetzten Methodenkombination Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik
(WE: Arbeits-, RE: Referenz-, CE: Gegenelektrode)

3.7.2 Standardisierung des Ausgangszustands der Probenoberfläche für Korrosionsuntersuchungen

Eine Voraussetzung für Korrosionsuntersuchungen sind definierte Ausgangszustände, d.h. jeder Probenvorbehandlungsschritt muß zu reproduzierbaren Probenoberflächen führen. Durch die Kombination mehrerer Methoden werden bestimmte Anforderungen an die Proben gestellt, die bei der Probenherstellung und -vorbereitung zu berücksichtigen sind (Abb. 3.3).

Die Probenausmaße werden durch zwei Faktoren bestimmt:

- Die korrodierte Fläche sollte mindestens 50 mm^2 betragen, was der bei der XPS erfaßten Probenoberfläche entspricht.
- Für die Neutronenaktivierung bei der RNT müssen zur Begrenzung der Gesamtaktivität aus dem zur Verfügung stehenden Stahlblech ca. 0,5 mm dünne Folien geschnitten werden.

Die Herstellung solch dünner Proben gelingt durch Funkenerosion, wobei ein Schneiddraht aus Messing verwendet wurde. Da dabei Temperaturen bis zum Sensibilisierungsbereich des Stahls auftreten können, der je nach Legierungszusammensetzung zwischen 400°C und 1000°C liegt, ist mit Gefügeveränderungen zu rechnen. Die Sensibilisierung eines Werkstoffs führt zu einer verstärkten Ausscheidung von Carbiden (z.B. Chromcarbid), Nitriden oder ähnlichen Verbindungen an den Korngrenzen. Diese Inhomogenität des Materials bewirkt eine höhere Korrosionsgeschwindigkeit, weil durch die Ausscheidungen das Korn an Passivschichtbildnern zur Kornmitte hin verarmt.

Gefügeveränderungen werden durch Lösungsglügen rückgängig gemacht. Der Werkstoff wird dabei auf Temperaturen erhitzt, bei denen er als homogener Mischkristall, d.h. ohne Ausscheidungen, vorliegt. Durch rasches Abkühlen bleibt die Homogenität der Probe auch bei Raumtemperatur erhalten. Die Proben wurden im vorliegenden Fall für drei Minuten auf 1050°C erhitzt und mit destilliertem Wasser abgeschreckt.

Da die Stahlproben nach dem Funkenerodieren an den Oberflächen stark verunreinigt waren, mußten sie vor dem Lösungsglügen gereinigt werden, um eine Diffusion der Verunreinigungen in das Volumen auszuschließen. Im Reinigungsschritt wurden sie entweder mechanisch geschliffen oder in einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung elektropoliert. Nach dem Lösungsglügen wurden die Proben erneut durch mechanisches oder elektrochemisches Polieren gereinigt bzw. die Probenoberfläche geglättet, wobei das Elektropolieren im Vergleich zur Reinigung nach der Funkenerosion mit höherer Stromdichte vorgenommen wurde. Das mechanische Polieren erfolgte ausgehend von Schleifpapier mit der Körnung 600 sukzessive bis zu Diamantpaste

mit der Körnung 1 μm .

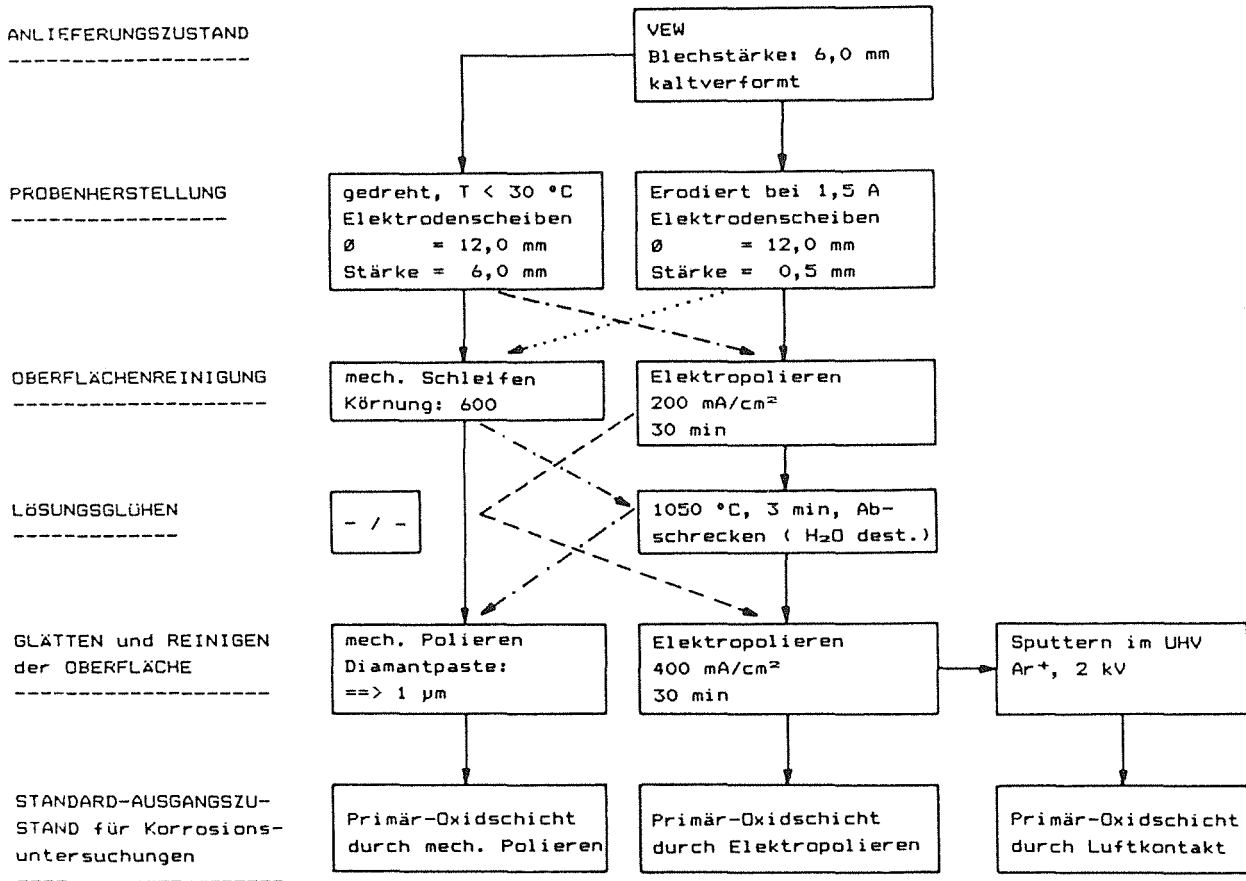


Abb. 3.3: Experimentell untersuchte Wege zur Probenvorbehandlung für die Erarbeitung eines Verfahrens zur Standardisierung des Ausgangszustands für Korrosionsuntersuchungen

Alternativ wurden elektropolierte Proben zusätzlich gesputtert und die durch Luftkontakt entstandene Primäroxidschicht zum Vergleich mit den polierten Proben für Korrosionsuntersuchungen benutzt. Stahlscheiben mit einer Dicke von 6 mm, die keiner Wärmebehandlung ausgesetzt waren, wurden parallel zu den 0,5 mm dicken, funken-erodierten Proben untersucht, um eventuelle Einflüsse der Wärmebehandlungen auf den Zustand der Probenoberflächen nach mechanischem oder elektrochemischem Polieren bzw. Korrodieren festzustellen. Der definierte Ausgangszustand für die nachfolgenden Korrosionsuntersuchungen war die hochpolierte Oberfläche mit einer bezüglich

ihrer Zusammensetzung und Dicke vom Polierverfahren abhängigen Primäroxidschicht.

Abb. 3.3 gibt die möglichen Wege zur Probenvorbehandlung schematisch wieder. Jeder Zwischenzustand, der gemäß den vorgegebenen Pfeilen erreichbar ist, wurde oberflächenanalytisch erfaßt. Um den Einfluß der verschiedenen Schritte auf das Korrosionsverhalten des Stahls zu bestimmen, schloß sich an die auf unterschiedlichen Wegen erreichten Standard-Ausgangszustände jeweils für 120 h eine Säurekorrosion unter Potentialkontrolle in 14,4n HNO₃ bei 30°C an.

Alle Untersuchungen zur Probenvorbehandlung wurden mit inaktivem Material durchgeführt.

4. CHARAKTERISIERUNG DES STAHLS 1.4361 IM ANLIEFERUNGSZUSTAND

Um Veränderungen in der oxidischen Deckschicht aufgrund von Probenvorbehandlung oder Korrosion anzuzeigen, wurde zunächst eine Stahlprobe im Anlieferungszustand untersucht (s. dazu Kap. 3.2.1).

4.1 Experimentelle Befunde

Das XPS-Übersichtsspektrum der luftoxidierten Probe Lox (Abb. 4.1) zeigt eine starke Kontamination der Probenoberfläche durch Kohlenstoff und Sauerstoff.

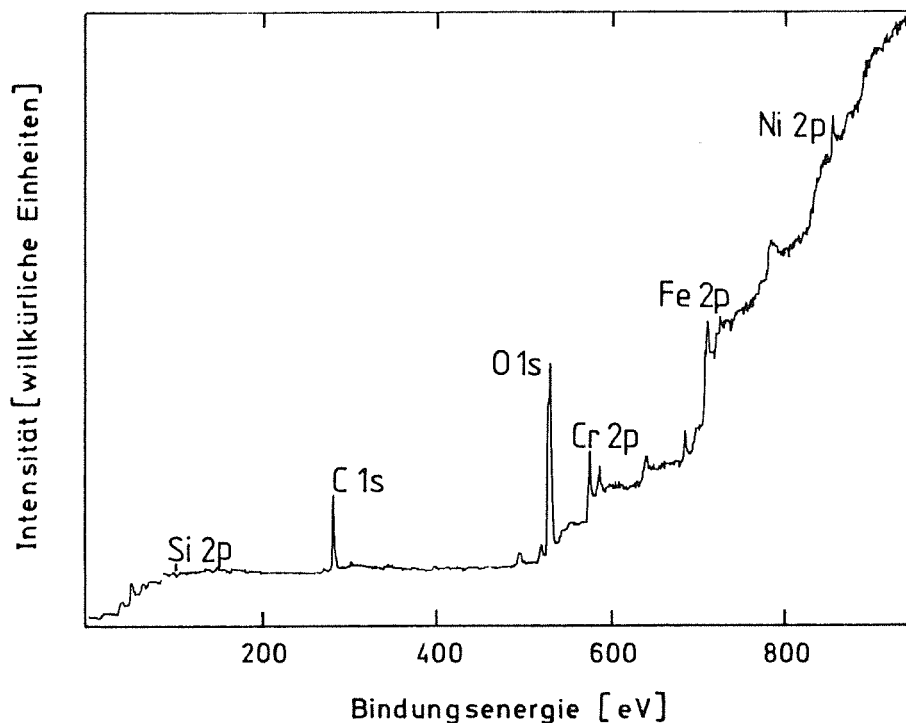


Abb. 4.1: XPS-Übersichtsspektrum der ungesputterten Probe Lox

Tab. 4.1: Bindungsenergien [eV]^{a)} der 2p_{3/2}-Photoelektronen der Elemente und Verbindungen des luftoxidierten Stahls 1.4361 im Vergleich zu Daten von Referenzsubstanzen (s. Tab. 3.2) und Literaturwerten

Substanz	Probe Lox	Eichprobe	Literaturwerte	Referenz
Fe ^o	707,0	706,9	706,5-707,3	/2.47, 2.66, 4.1-4.4/
Cr ^o	574,6	574,6	573,4-574,4	/2.65, 4.1, 4.2, 4.5/
Ni ^o	853,0	852,8	852,5-852,9	/2.19, 2.32, 4.6, 4.7/
Si ^o ^{b)}	99,4	99,4	99,3-99,6	/2.19, 2.32/
Fe ₂ O ₃	711,4	711,2	710,5-711,4	/2.47, 2.65, 4.2-4.4/
Cr ₂ O ₃	577,4	577,1	576,4-576,8	/2.32, 2.65, 4.2, 4.8/
SiO ₂ ^{b)}	102,3	102,4 ^{c)}	102,95-103,6	/4.9 - 4.11/
		102,5 ^{d)}	-	
		102,6 ^{e)}	-	
		103,4 ^{f)}	103,6-104,1	/2.19, 4.10/

- a) Die Bindungsenergien sind bezogen auf den Wert von Au 4f_{7/2} = 84,0 eV ± 0,1 eV. Die Unsicherheit der Werte für die Metalle beträgt ± 0,2 eV, die für die Oxide ± 0,4 eV.
 b) Dublett der 2p-Photolinie ist nicht aufgelöst.
 c) Glas d) Quarzglas e) Kieselgur f) Kieselgel

Um die Kontaminationsschicht zu entfernen und um in eine Probentiefe vorzudringen, in der die Volumenzusammensetzung der Probe erwartet werden kann, wurde die Stahloberfläche wiederholt abgesputtert. Hierbei wurden zur Minimierung der durch Sputtern hervorgerufenen Artefakte sehr milde Sputterbedingungen gewählt (vgl. Kap. 3.6.2). Das Erreichen der Volumenzusammensetzung ist ein Indiz für das Entfernen der korrosiven Deckschicht. Obwohl das Sputtern zu Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung führen kann,

bietet es doch bei den gegebenen Bedingungen die einzige Möglichkeit, Aussagen über die Tiefenverteilung einzelner Probenelemente zu erhalten. Winkelabhängige XPS-Messungen können zwar Auskunft über die Verteilung der Elemente in den obersten Atomlagen (ca. 5 bis 7 nm) einer Probe geben, aber sie erlauben nur bei Schichten mit annähernd homogener Dicke eine zuverlässige Interpretation der gemessenen Werte und konnten deshalb bei den untersuchten Proben nicht eingesetzt werden.

Tab. 4.2: In verschiedenen Sputtertiefen gemessene Bindungsenergien [eV]^{a)} der $2p_{3/2}$ -Photoelektronen der Probe Lox

Sputter- tiefe [nm]	Zuord- nung	Si ^{b)}	Cr	Fe	Ni
0	Oxid	102,3	577,4	711,4	-
	Metall	99,8	574,8	707,2	853,1
2	Oxid	102,5	577,0	-	-
	Metall	99,4	574,4	707,0	853,0
7	Oxid	102,1	576,8	-	-
	Metall	99,4	574,6	707,0	853,0
11	Metall	99,4	574,6	707,0	853,0
27	Metall	99,4	574,6	707,0	853,0
90	Metall	99,4	574,6	707,0	853,0

a) Die Bindungsenergien sind bezogen auf die Lage der Au $4f_{7/2}$ -Photoelektronen von 84,0 eV [2.19]. Die Unsicherheit der Werte beträgt $\pm 0,2$ eV.

b) Das Spin-Bahn-Dublett der $2p$ -Photoelektronenlinien ist nicht aufgelöst.

Mit Ausnahme von Ni, das in der untersuchten Probe nur metallisch vorliegt, treten die anderen Hauptbestandteile Fe, Cr und Si in der oberflächennahen Schicht sowohl in metallischer als auch in oxidischer Form auf (Tab. 4.1, Tab. 4.2).

Zum Vergleich mit der ungesputterten Probe Lox (Abb. 4.1) ist in Abb. 4.2 das Übersichtsspektrum derselben Probe nach dem Sputtern dargestellt. Die Dicke der abgesputterten Schicht beträgt ungefähr 90 nm. Da in dieser Sputtertiefe bereits die Volumenzusammensetzung erreicht wird /2.50/, kann man ausschließen, daß präferentielles Sputtern einzelner Komponenten eine wesentliche Rolle spielt. Außer den Legierungselementen Si, Cr, Fe und Ni sind in dieser Tiefe noch ein Restgehalt an Sauerstoff, Kohlenstoff sowie durch Sputtern implantiertes Argon nachweisbar.

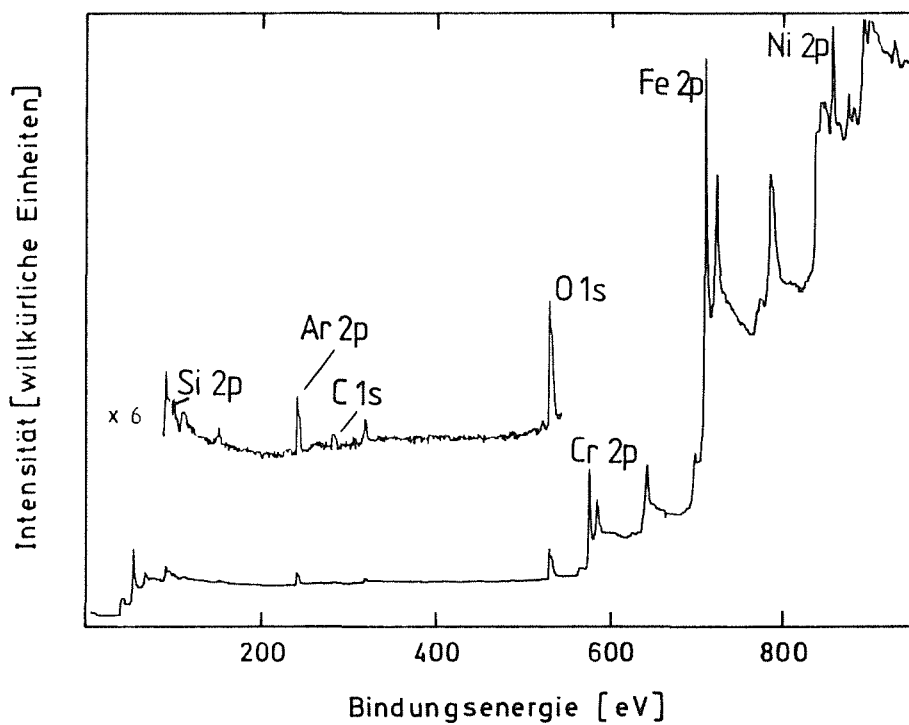


Abb. 4.2: XPS-Übersichtsspektrum der gesputterten Probe Lox in einer Sputtertiefe von etwa 90 nm

In Abb. 4.3 ist das XPS-Tiefenprofil der Probe Lox dargestellt. Die Intensitäten zeigen für Si und Cr eine Anreicherung im Bereich der obersten 10 nm. Zusätzlich beobachtet man hier eine relative Verarmung an Fe und Ni gegenüber der Volumenzusammensetzung. Der Sauerstoffanteil (Oxid, Kontamination) nimmt beim Sputtern bis zu

einer Tiefe von etwa 17 nm ständig ab. Der weitgehend nur auf Kontamination zurückzuführende Kohlenstoff-Anteil ist bereits nach 2 nm konstant und liegt gerade über der Nachweisgrenze von XPS.

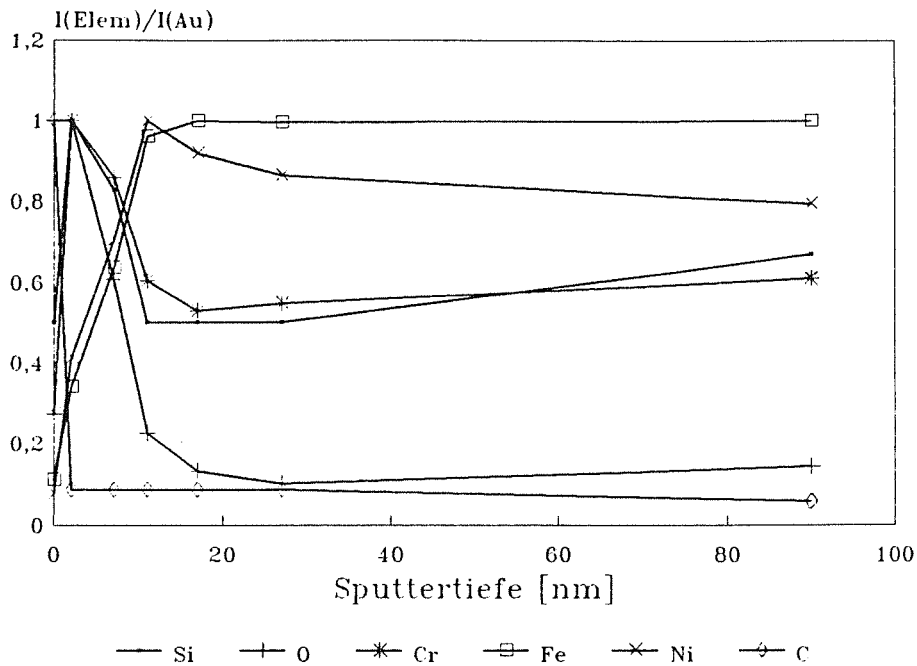


Abb. 4.3: XPS-Tiefenprofil der Probe Lox; die Intensitäten der Photoelektronenlinien sind auf die Intensität der Au 4f-Photoelektronenlinien bezogen und das Intensitätsverhältnis jeweils auf eins normiert (vgl. Kap. 3.6.2)

Si tritt an der Stahloberfläche sowohl elementar als auch in gebundener Form auf. Mit Hilfe des Augerparameters α (vgl. Kap. 2.4.1.2) wurde eine Speziation versucht /4.12/. In Tab. 4.3 sind Literaturwerte für α für verschiedene Si-Spezies angegeben.

Der in der vorliegenden Arbeit für die Si-Spezies auf der ungesputterten Probe Lox neben dem metallischen ($1716,5 \pm 0,4$ eV) gemessene Wert für α beträgt $1713,5 \pm 0,4$ eV. Da weder carbidischer Kohlenstoff noch Stickstoff auf der Probenoberfläche nachgewiesen wurden, kann es sich nur um eine oxidische Si-Komponente handeln.

Tab. 4.3: Literaturwerte von Augerparametern für verschiedene Si-Spezies /2.19/

Substanz	Augerparameter [eV]
Silicide	1716,8-1717,2
Si	1716,0
SiC	1714,1
Si ₃ N ₄	1713,7-1714,1
Silikate	1711,7-1712,5
SiO ₂	1711,9-1712,2
SiO ₂ -Gel	1711,5

Die Bindungsenergie der Si 2p-Photoelektronen dieser oxidischen Si-Verbindung liegt bei $102,3 \pm 0,2$ eV. In den als Referenzsubstanzen gemessenen Gläsern beträgt die Bindungsenergie der Si 2p-Photoelektronen ebenfalls $102,4 \pm 0,4$ eV (Tab. 4.1). Jedoch weicht der Augerparameter von Glas mit einem Wert von 1712,0 eV (Tab. 4.4) von dem Wert für α für die gemessene Si-Komponente ab.

Tab. 4.4: Augerparameter α [eV] der gemessenen SiO₂-Referenzsubstanzen (Unsicherheit der Werte $\pm 0,4$ eV)

Substanz	α_{silicium}	$\alpha_{\text{sauerstoff}}$
Glas	1712,0	1040,1
Quarzglas	1712,0	1040,1
Kieselgur	1711,6	1039,6
Kieselgel	1711,5	1039,3

4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die XPS-Spektren zeigen bereits auf der Oberfläche metallische und oxidische Spezies nebeneinander, und nach dem Sputtern wurde ab einer Tiefe von 11 nm nur noch die metallische Form der Legierungsbestandteile mittels XPS nachgewiesen. Daher kann man davon ausgehen, daß sich die durch Luftoxidation entstandene oxidische Deckschicht gleichmäßig auf dem metallischen Substrat ausgebildet hat und dünner ist, als es der Austrittstiefe der Photoelektronen des Substrats (≤ 5 nm) entspricht. Das Maximum der Ni-Intensität im Bereich von 11 bis 17 nm im XPS-Tiefenprofil (Abb. 4.3) bedeutet eine Anreicherung von Ni an der Substratoberfläche gegenüber der Volumenzusammensetzung. Cr und Si besitzen eine höhere Sauerstoffaffinität als Ni und Fe und können wegen des höheren chemischen Potentials bevorzugt durch die Grenzschicht diffundieren und Oxide bilden. Die Diffusion erfolgt vor allem aus oberflächennahen Bereichen, was durch das Minimum der Cr-Intensität um 17 nm in Abb. 4.3 belegt ist.

Eisen

Fe liefert nur einen geringen Beitrag zur Deckschicht. Es wird eine Zunahme der Fe-Intensität mit zunehmender Sputtertiefe bis etwa 11 nm beobachtet. Daraus folgt, daß das Eisen nicht oder nur äußerst langsam aus dem Volumen an die Oberfläche diffundiert. Durch Sputtern wird dreiwertiges Eisenoxid über die zweiwertige Zwischenstufe bis zum Metall reduziert /2.65, 2.66/. Dies kann eine Erklärung dafür sein, daß Fe nur in den ersten 2 nm in oxidischer Form nachgewiesen werden konnte. An Luft bildet Fe bevorzugt Fe_2O_3 /4.13/. Die gemessene Energiedifferenz von 4,2 eV zwischen Fe^0 und Fe^{3+} (Tab. 4.2) stimmt mit Literaturdaten überein /4.3, 4.13/.

Chrom

Cr wurde in der oberflächennahen Schicht in metallischer und in oxidischer Form nachgewiesen. In der oxidierten Form liegt es als Cr^{3+} vor. Es ist bekannt, daß sich sowohl auf Cr-Blech als auch auf Stählen eine Cr_2O_3 -haltige Schicht an der Atmosphäre ausbildet

/4.5, 4.14/. Die Differenz der Cr 2p-Bindungsenergie zwischen Cr^0 und Cr_2O_3 beträgt 2,6 eV (Tab. 4.2) und ist damit in Übereinstimmung mit den Werten für die gemessenen Referenzsubstanzen und mit Literaturangaben /2.65, 4.2/.

Nickel

Ni beteiligt sich, wie erwartet /2.20, 2.21/, nicht am Aufbau der Passivschicht, da es im metallischen Zustand im Vergleich zu Si, Cr und Fe die größere thermodynamische Stabilität aufweist. Das führt zu einer Ni-Anreicherung in der Grenzschicht zwischen Substrat und Deckschicht.

Silicium

Si zeigt gegenüber der Volumenzusammensetzung eine Anreicherung in der Oxidschicht. Die oxidische Si-Spezies tritt ebenso wie die oxidische Chromkomponente bis zu einer Sputtertiefe von 11 nm auf. In größeren Tiefen (zwischen ca. 10 und 30 nm) liegt eine Verarmung an Si vor.

Zusätzlich zu Cr und Fe liefert Si einen wichtigen Beitrag zur Passivschicht. Über die Struktur, Bildung und Bildungsmechanismen von SiO_2 -Deckschichten auf Si ebenso wie über oberflächenanalytische Untersuchungen an SiO_2 -Substanzen ist in der Literatur ausführlich berichtet worden /4.9-4.11, 4.15-4.19/. Durch die vielfältigen strukturellen Möglichkeiten, die sich sowohl bei kristallinem SiO_2 als auch bei Silicaten, Glas und wasserhaltigen SiO_2 -Verbindungen ergeben, sind eindeutige Aussagen über die Lage der Si 2p-Bindungsenergie und den zugehörigen Augerparameter einer bestimmten SiO_2 -Substanz nur schwer der Literatur zu entnehmen (vgl. Tab. 4.1). Nach den Referenzen /4.15, 4.16/ kann die SiO_2 -Deckschicht auf Si aus nicht vollständig verknüpften SiO_4 -Tetraedern aufgebaut sein. Die Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder zu einem SiO_2 -Netzwerk verläuft über mehrere Stufen /2.9/. Den höchsten Verknüpfungsgrad besitzt Si in einem SiO_2 -Netzwerk, in dem SiO_4 -Tetraeder über alle Tetraederecken miteinander verknüpft sind, den geringsten bei der Verknüpfung über eine Ecke /4.9/. Die Si 2p-Bindungsenergie und der Augerparameter können sich in Abhängigkeit

vom jeweiligen Verknüpfungsgrad ändern /4,9, 4.15/. Der Augerparameter gibt empfindlich Struktureffekte wieder /4.9/. So kann z.B. eine geringere strukturelle Ordnung der gleichen Substanz in dünnen Schichten im Vergleich zu einer kompakten Probe zu einer Erhöhung von α führen /4.20/.

Auf der Stahloberfläche wird im Anlieferungszustand - wie bereits erwähnt - Si in elementarer und oxidischer Form nachgewiesen (vgl. Tab. 4.2), wobei der Anteil der oxidischen Komponente an der Gesamtintensität überwiegt (vgl. Abb. 6.4b). Die Differenz der Bindungsenergie der Si 2p-Photolinie zwischen der elementaren (99,8 eV) und der oxidischen Form (102,3 eV) beträgt 2,5 eV. Die zur Speziation der oxidischen Si-Komponente erforderlichen Messungen an Referenzsubstanzen zeigen eine Abweichung der Si 2p-Bindungsenergie von den Literaturwerten (Tab. 4.1); z.B. beträgt der gemessene Wert der Si 2p-Bindungsenergie für Glas $102,4 \pm 0,4$ eV, während nach der Literatur /4.9-4.11/ der Wert dieser SiO₂-Verbindung zwischen 102,95 und 103,6 eV liegt. Diese Abweichungen können sowohl durch unterschiedliche Möglichkeiten der Aufladungskorrektur für die Si 2p-Bindungsenergie der nichtleitenden SiO₂-Substanzen als auch durch strukturelle Unterschiede zwischen den in der Literatur beschriebenen und den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Substanzen bedingt sein. Die Übereinstimmung der Bindungsenergie der Si 2p-Photoelektronen der oxidischen Si-Komponente auf der Stahloberfläche mit derjenigen der gemessenen Gläser weist jedoch darauf hin, daß es sich hierbei um eine glasartige Komponente handelt. Allerdings weichen die Werte der Si-Augerparameter für Glas (α : 1712,0 eV) und der Wert für die oxidische Si-Spezies in der Passivschicht (α : 1713,5 eV) voneinander ab. Dies kann jedoch - in Anlehnung an die Literatur /4.20/ - mit Struktureffekten zusammenhängen, da die Anordnung der miteinander verknüpften SiO₄-Tetraeder in einer wenige Nanometer dicken Oxidschicht wahrscheinlich anders ist, als es der Struktur von makroskopischem Glas entspricht. Zusätzlich muß beachtet werden, daß es sich nicht um eine geschlossene SiO₂-Schicht handelt, denn wie der gleichzeitige Nachweis von Chromoxid und Siliciumdioxid bis zum Erreichen des metallischen Zustands bei 11 nm anzeigt, liegt die SiO₂-Komponente

in der gleichen Oxidschicht wie Chromoxid vor. Eine oxidische Verbindung zwischen Cr und Si in der Art eines Silikates kann aufgrund der vorliegenden Intensitätsverhältnisse ausgeschlossen werden.

Bei Luftoxidation zeigt auch der Sonderstahl 1.4361 die für Edeltähle typische Passivschicht aus Cr_2O_3 und Fe_2O_3 , wobei der Hauptbestandteil der Oxidschicht Cr_2O_3 (vgl. Tab.4.1) ist. Zusätzlich liegt eine oxidische Si-Komponente vor. Geringe Anteile hydroxidischer Cr-, Fe- und Si-Spezies wurden ebenfalls an der Oberfläche nachgewiesen. Aufgrund der erwähnten Sputtereffekte ist keine Aussage darüber möglich, ob Fe nach den obersten 2 nm metallisch in der Oxidschicht vorliegt oder, was wahrscheinlicher ist, bis zur Grenzschicht oxidisch auftritt und durch Sputtern reduziert wird. Die oben genannten Überlegungen führen zu der Annahme, daß es sich bei der oxidischen Si-Verbindung in der Passivschicht um glasartige SiO_2 -Bereiche handelt, die in einer Chrom- und Eisenoxidschicht vorliegen. Diese Bereiche können als Vorstufe der in konzentrierter Salpetersäure entstehenden, geschlossenen, passivierenden SiO_2 -Schicht interpretiert werden.

5. CHARAKTERISIERUNG DES STAHLS 1.4361 NACH KORROSION IM HUEY-TEST

5.1 Experimentelle Befunde

Zur Bestimmung von Dicke und Aufbau der Korrosionsschichten wurden - wie bei der luftoxidierten Probe Lox - Tiefenprofile aufgenommen. Dabei wurden XPS-Profile wegen der zusätzlichen Information über Oxidations- und chemische Bindungszustände bevorzugt. Da die XPS-Tiefenprofilmessungen sehr langwierig sind, wurden zunächst die Probe Hueyl (s. Tab. 3.5) mit der geringsten Korrosionszeit und die Probe Hueyl5 mit der längsten Expositionszeit untersucht, um eine globale Information über das Korrosionsverhalten zu gewinnen.

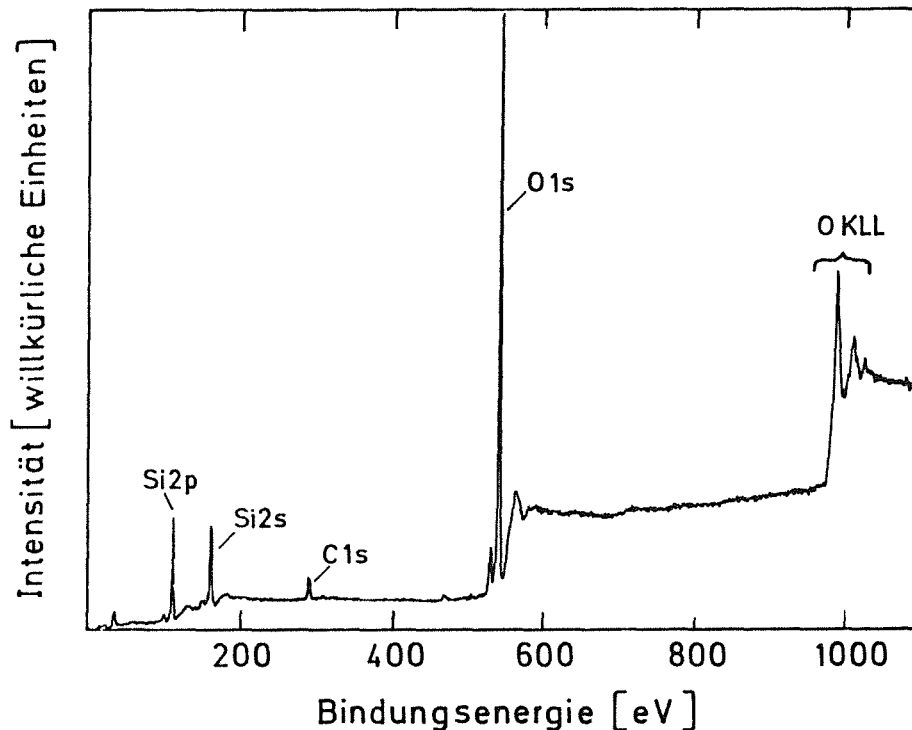


Abb. 5.1: XPS-Übersichtsspektrum der Probe Hueyl1

Bereits nach der ersten Huey-Test-Periode ließ sich auf der Oberfläche von den Legierungsbestandteilen nur noch Si (Abb. 5.1) in Form von SiO_2 ($\alpha = 1711,9 \pm 0,4 \text{ eV}$) mit deutlicher Aufladungsver-schiebung nachweisen.

Im XPS-Tiefenprofil (Abb. 5.2) ist zu sehen, daß die Fe-, Cr- und Ni-Gehalte, die nach kurzem Sputtern in ca. einem Nanometer Tiefe in geringer Intensität und ausschließlich in elementarer Form nachgewiesen wurden, mit zunehmender Sputtertiefe anfangs leicht zunehmen, ab etwa 100 nm ein Plateau erreichen und ab 1100 nm erneut ansteigen. Sauerstoff und Silicium nehmen mit nahezu konstantem Verhältnis zueinander ab. Cr und Ni zeigen eine leichte Diskontinuität im Anstieg in einem Tiefenbereich um 1750 nm. Ab einer Sputtertiefe von ungefähr 2200 nm ist die Volumenzusammensetzung des Stahls erreicht.

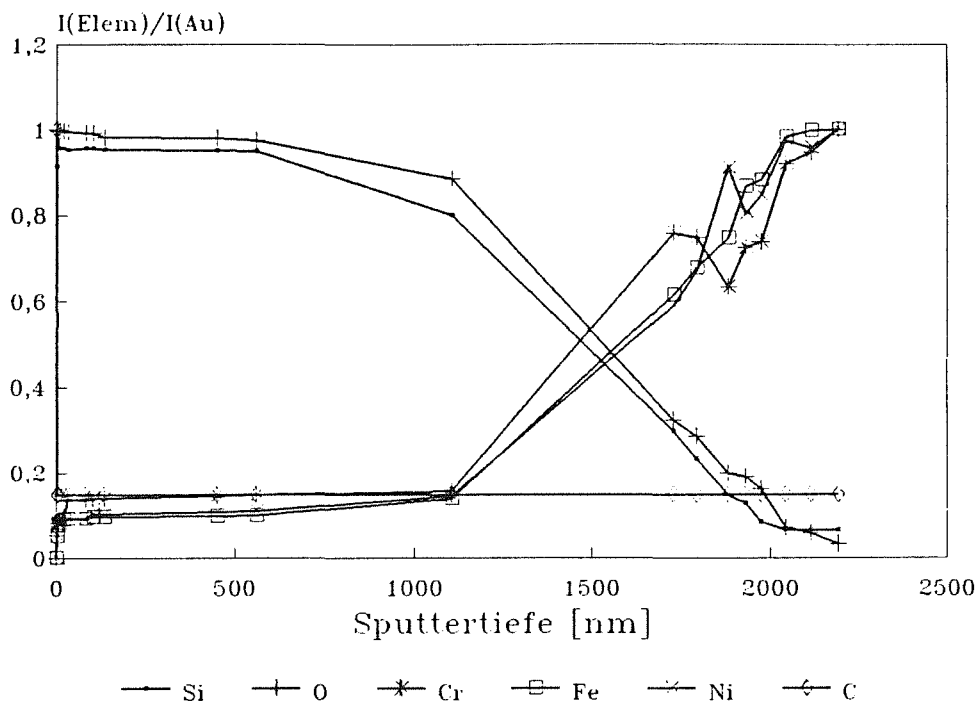


Abb. 5.2: XPS-Tiefenprofil der Probe Huey1; die Intensitäten der Photoelektronenlinien sind auf die Intensität der Au 4f-Photoelektronenlinien bezogen und das Intensitätsverhältnis jeweils auf eins normiert (vgl. Kap. 3.6.2)

Die 2p-Photolinie von Si ist aufladungsverschoben, die der Elemente Fe, Cr und Ni jedoch nicht. Der Si-Augerparameter der Probe Hueyl beträgt $1711,9 \pm 0,4$ eV. Die geringfügige Zunahme auf $\alpha = 1712,1 \pm 0,4$ eV nach dem Sputtern der Proben bleibt während der Aufnahme des Tiefenprofils bis zur Grenzschicht konstant. An der Grenzschicht ändert sich der Augerparameter zu $\alpha = 1713,3 \pm 0,4$ eV.

Die Tatsache, daß bereits in den ersten 100 nm Fe, Cr und Ni in metallischer Form nachgewiesen wurden, wobei sich die Intensität der 2p-Photolinien bei weiterem Sputtern über einen Tiefenbereich von ca. 1 μm nicht ändert, legt die Vermutung nahe, daß es sich entweder bei der Deckschicht um eine Schicht mit unterschiedlicher Dicke handelt oder daß die Elemente inhomogen in der isolierenden SiO_2 -Deckschicht verteilt sind. Letzteres kann als Begründung ausgeschlossen werden, weil die 2p-Photolinien von Fe, Cr und Ni im Gegensatz zu derjenigen von Si nicht aufladungsverschoben sind. Da die Intensität der Metalle bis in eine Tiefe von 1100 nm gering ist, können allerdings nur sehr kleine Bereiche so mit einer dünnen SiO_2 -Schicht bedeckt sein, daß das darunterliegende Substrat zu sehen ist, während der Hauptteil der Oberfläche mit einer dicken SiO_2 -Schicht überzogen sein muß (Abb. 5.3).

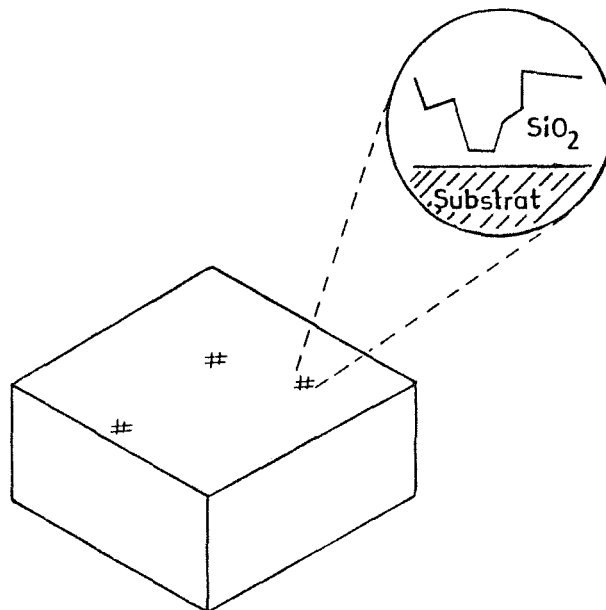


Abb. 5.3: Vorstellung der Deckschichttopographie der Probe Hueyl

Die Probe Huey15 zeigte fast die gleiche Massenabtragsgeschwindigkeit wie die Probe Huey1 /5.1/. Dies ließ trotz der 15-fachen Prüfzeit zunächst vergleichbare Dicken der SiO₂-Schichten vermuten. In der Tat ist der Aufbau der Deckschicht ähnlich: an der Oberfläche liegt ebenfalls SiO₂ vor; Fe, Cr und Ni wurden ab einer Sputtertiefe von 4 nm in metallischer Form nachgewiesen. Wie das Tiefenprofil (Abb. 5.4) zeigt, ist jedoch die Dicke der Deckschicht trotz der längeren Korrosionszeit deutlich geringer. Bereits ab ungefähr 30 nm Tiefe ist die SiO₂-Deckschicht gestört, und nach 520 nm wird die Stahl-Volumenzusammensetzung erreicht. Die sowohl bei der unkorrodierten Probe als auch bei der Probe Huey1 beobachteten An- bzw. Abreicherungen von Cr und Ni werden

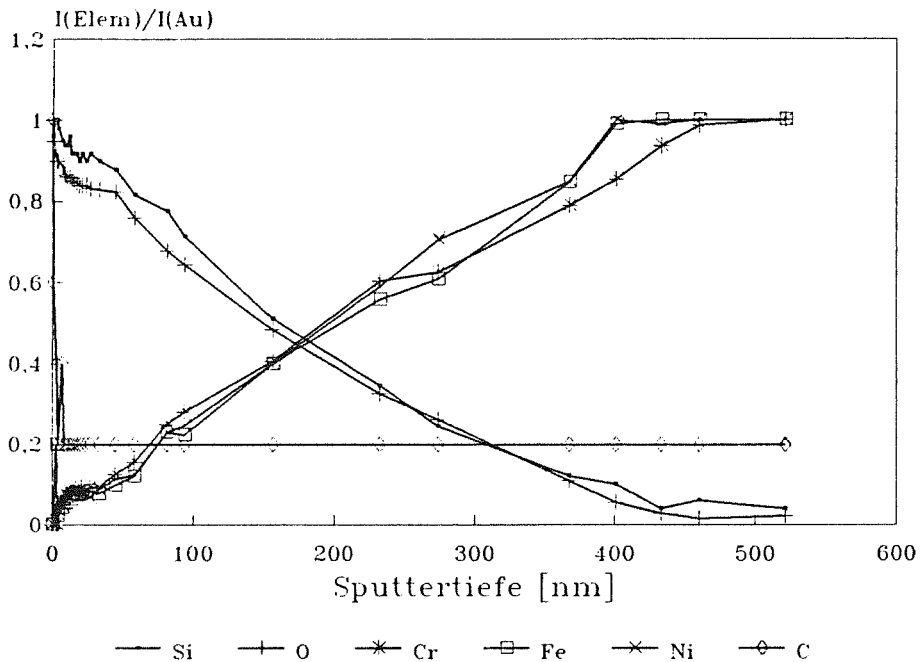


Abb. 5.4: XPS-Tiefenprofil der Probe Huey15; die Intensitäten der Photoelektronenlinien sind auf die Intensität der Au 4f-Photoelektronenlinien bezogen und das Intensitätsverhältnis jeweils auf eins normiert (vgl. Kap. 3.6.2)

bei der Probe Huey15 nicht gefunden. Dies bedeutet aber nicht, daß

der Stahl gemäß seiner Volumenzusammensetzung korrodiert, sobald keine An- oder Abreicherungen mehr nachgewiesen werden. Denn auch wenn bereits die Volumenzusammensetzung in der Lösung mit RNT nachweisbar ist, werden noch An- und Abreicherungseffekte an der Stahloberfläche beobachtet (vgl. Kap. 6.2.1.2).

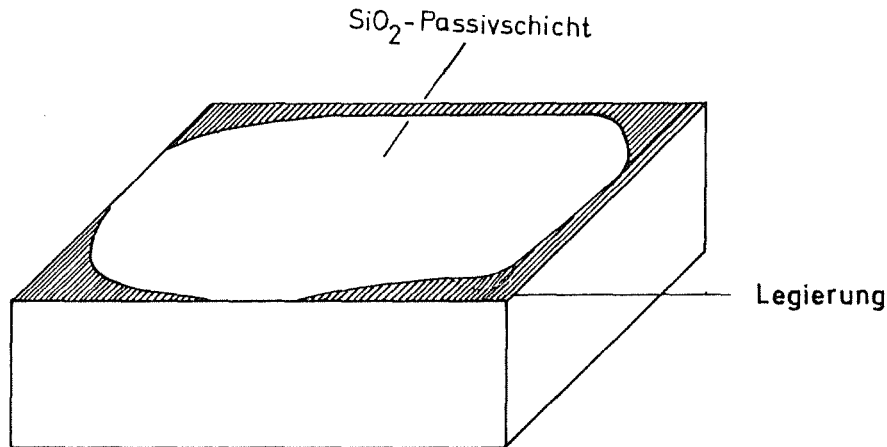


Abb. 5.5: Schematische Skizze der Probe Huey15 nach mehrfachem großflächigem Sputtern;

Vor dem Beginn der sehr zeitaufwendigen XPS-Tiefenprofilmessungen wurde zunächst die Dicke der SiO_2 -Schicht auf der Probe Huey15 an einer Seite des Probenkörpers anhand von Auger-Tiefenprofilen bestimmt, um zu sehen, ob die Probe gleichmäßig von allen Seiten mit SiO_2 bedeckt war. Nach ungefähr vier Nanometern konnte kein SiO_2 mehr nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu war beim XPS-Tiefenprofil (Abb. 5.4) an der Probenoberseite auch in 30 nm Sputtertiefen noch SiO_2 vorhanden. Aufgrund dieser Inkonsistenz wurden die XPS-Messungen abgebrochen und punktuell AES-Messungen an mehreren Stellen der Probenoberseite durchgeführt, da die Möglichkeit einer inhomogenen Verteilung der Deckschicht nicht ausgeschlossen war. Während dieser AES-Messungen wurden auch Abbildungen der Oberfläche aufgenommen, die durch Rückstreuелеktronen erzeugt werden,

die auf einen Sekundärelektronendetektor treffen. Abb. 5.5 stellt schematisch eine solche Abbildung der Probenoberfläche nach 15 Perioden Korrosionsdauer in ungefähr 30 nm Sputtertiefe des XPS-Tiefenprofils dar. In den schraffierten Bereichen liegen die Elemente Fe, Cr, Ni und Si entsprechend der Stahlzusammensetzung vor (Abb. 5.6).

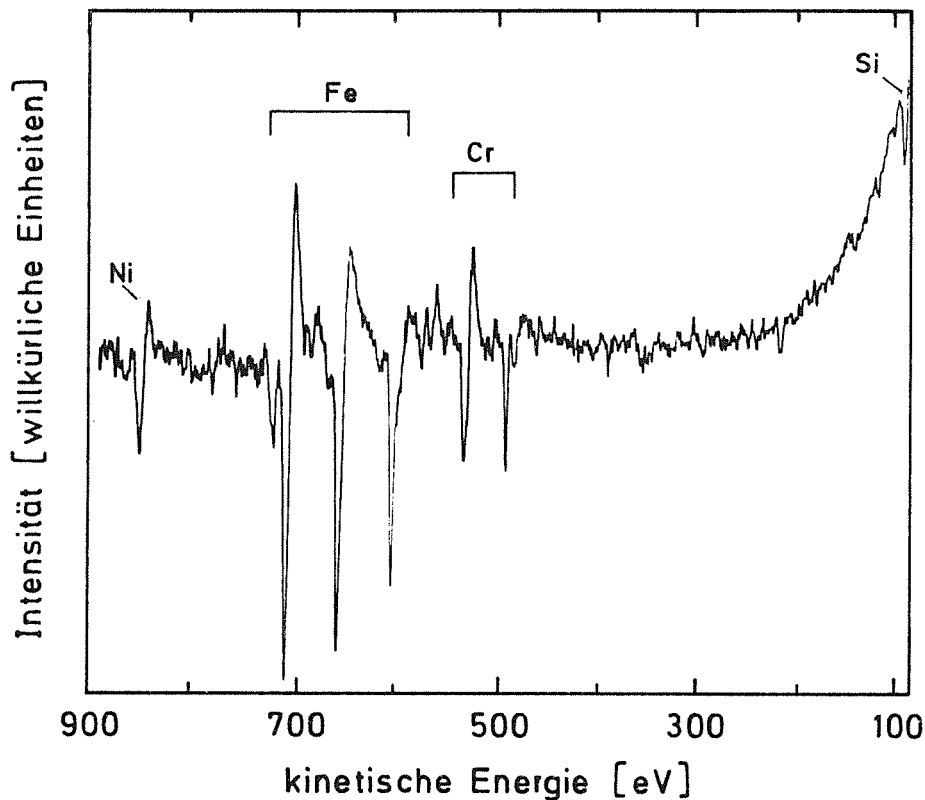


Abb. 5.6: AES-Spektrum der Probe Huey15 nach mehrfachem großflächigem Sputtern, aufgenommen in einem der in Abb. 5.5 schraffierten Bereiche

Im Gegensatz zu den in Abb. 5.5 schraffierten Bereichen konnte in der Probenmitte nur SiO_2 nachgewiesen werden (Abb. 5.7). Anschließend wurde die XPS-Tiefenprofil-Messung an der Probe Huey15 fortgesetzt, und erst ab einer Tiefe von ungefähr 400 nm wurde an der Probenoberseite kein SiO_2 mehr beobachtet. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß die SiO_2 -Schicht die Topo-

graphie der unkorrodierten Probenoberfläche nachbildet. Es waren mehrere abgeplatzte Stufen einer als SiO_2 -Schicht identifizierten Schicht zu erkennen.

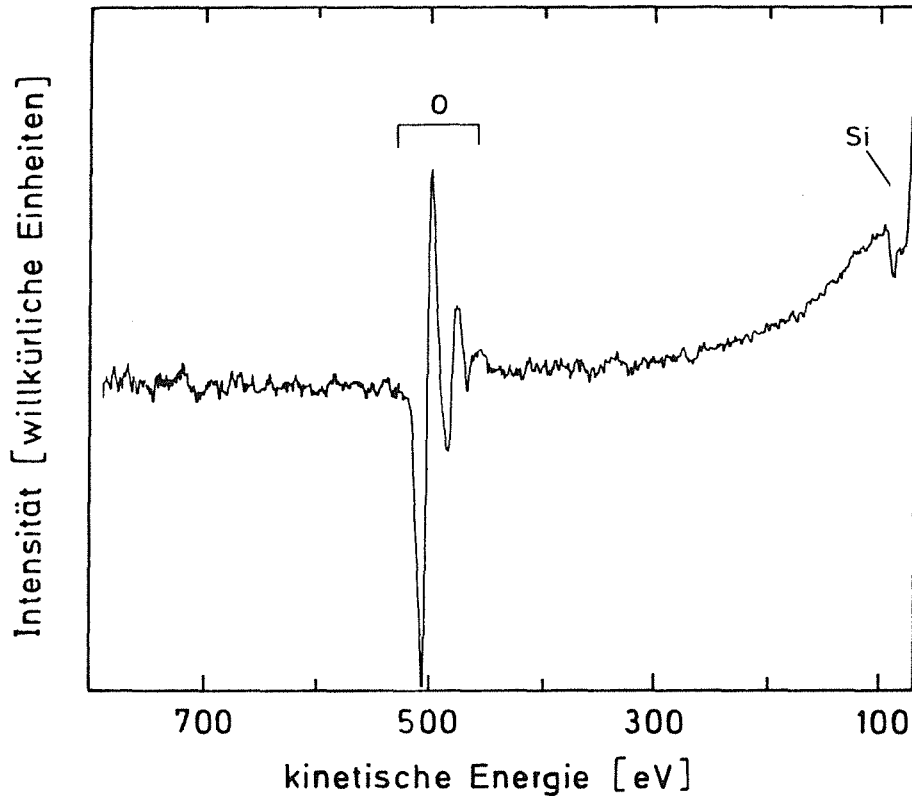


Abb. 5.7: AES-Spektrum der Probe Huey15 nach mehrfachem großflächigem Sputtern, aufgenommen in der Mitte der Probe (vgl. Abb. 5.5)

Bei der Präparation einer weiteren Probe (Huey14) für die XPS-Messungen platzten durchsichtige, schuppenartige Plättchen von der Oberfläche ab, die mittels XPS-Analyse und Röntgenbeugungsaufnahmen als reines, röntgenamorphes SiO_2 identifiziert wurden. Abgesehen vom Unterschied in der SiO_2 -Schichtdicke (270 nm) wurden im XPS-Tiefenprofil dieser Probe keine weiteren Unterschiede zu den Profilen der anderen Proben festgestellt.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Das Potential, das sich beim Huey-Test an der Stahlprobe einstellt, liegt beim Übergang vom passiven in den transpassiven Bereich. Die dadurch bedingte höhere Metallauflösung kann genügend Si freisetzen, um im Gegensatz zur Luftoxidation eine substratbedeckende SiO_2 -Schicht aufzubauen /5.2/.

Entgegen den Literaturangaben /1.14/ wurden Fe und Cr bei den untersuchten Huey-Test-Proben nur in metallischer Form nachgewiesen. Dieser Befund kann drei Ursachen haben:

- a) Reduktion der Oxide zum Metall durch Sputtern;
 - b) Einlagerung der Metalle in der SiO_2 -Schicht;
 - c) SiO_2 -Schichtdicke zumindest stellenweise ≤ 5 nm (Informationstiefe von XPS).
- ad a) Sputterinduzierte Effekte können zumindest im Fall von Cr ausgeschlossen werden, da unter den gewählten Sputterbedingungen in Übereinstimmung mit der Literatur /4.8/ an Chromoxid-Proben keine Reduktion zum Metall beobachtet wird.
- ad b) Gegen eine Einlagerung von Fe und Cr in die Passivschicht spricht, daß ihre Photoelektronenlinien im Gegensatz zu den Si-Photolinien nicht aufladungsverschoben sind (vgl. Kap. 5.1) und daß diese Elemente im allgemeinen in ionischer Form durch die Oxidschicht zum Elektrolyten diffundieren /2.1/.
- ad c) Nur wenn die SiO_2 -Schichtdicke an einigen Stellen geringer ist als die Informationstiefe von XPS, können die Substratbestandteile in metallischer Form nachgewiesen werden. Zusätzlich muß es sich um eine geschlossene, dichte Passivschicht handeln, denn es bildet sich, wie Versuche zum Repassivierungsverhalten zeigten, bei Atmosphärenkontakt sofort eine Chrom- und Eisenoxidschicht auf Bereichen des Substrats ohne Deckschicht. Das Vorliegen von Fe und Cr in metallischer Form wird somit erklärbar, wenn man eine dünne

und dadurch noch leitende, substratbedeckende und für das Korrosionsmedium undurchlässige SiO_2 -Schicht annimmt, auf der teilweise eine dicke, isolierende SiO_2 -Schicht aufliegt.

Aufgrund der geschilderten Ergebnisse (Kap. 5.1) wird folgendes Modell zum Deckschichtaufbau während der Korrosion unter Huey-Test-Bedingungen (Abb. 5.8) vorgeschlagen:

Die Passivschicht besteht aus zwei SiO_2 -Komponenten, einer glasartigen und einer gelartigen. Direkt an der Substratoberfläche liegt die glasartige SiO_2 -Schicht vor (vgl. Kap. 4), deren SiO_4 -Tetraeder einen geringen Verknüpfungsgrad aufweisen. Diese Spezies wurde in der Grenzschicht zwischen Substrat und Deckschicht nachgewiesen. Die glasartige SiO_2 -Schicht ist dünn, leitend und geschlossen. Durch die hohe Intensität der dominierenden gelartigen SiO_2 -Komponente an dem Si 2p-Peak ist ein Nachweis der glasartigen SiO_2 -Spezies zu Beginn der XPS-Messungen nicht möglich, obwohl es aufgrund der zu beobachtenden Metallkomponenten einige Bereiche der Probenoberfläche geben muß, die nicht von der gelartigen Schicht bedeckt sein können. Die Tatsache, daß unter der glasartigen SiO_2 -Schicht die reinen Metalle und nicht deren Oxide vorliegen, zeigt, daß unter den genannten Bedingungen die festhaftende, glasartige SiO_2 -Schicht die eigentliche Schutzschicht für den Stahl darstellt.

Auf dieser glasartigen Schicht bildet sich das gelartige SiO_2 -System aus, wobei anzunehmen ist, daß der Wassergehalt zum Elektrolyten hin zunimmt. Die SiO_2 -Schicht quillt durch die Wasseraufnahme auf und vermindert durch die Volumenzunahme die effektive Diffusionsgeschwindigkeit sowohl der Metallionen als auch der angreifenden Säure, so daß die Korrosion des Werkstoffs dadurch zusätzlich verlangsamt wird.

Das Trocknen nach den Huey-Test-Perioden bewirkt eine Kondensation der Polykieselsäure sowie eine Kontraktion der gelartigen Schicht, was zu großen mechanischen Spannungen und damit zur Ribbildung führen kann /5.3/. Die durch das Trocknen verursachten strukturel-

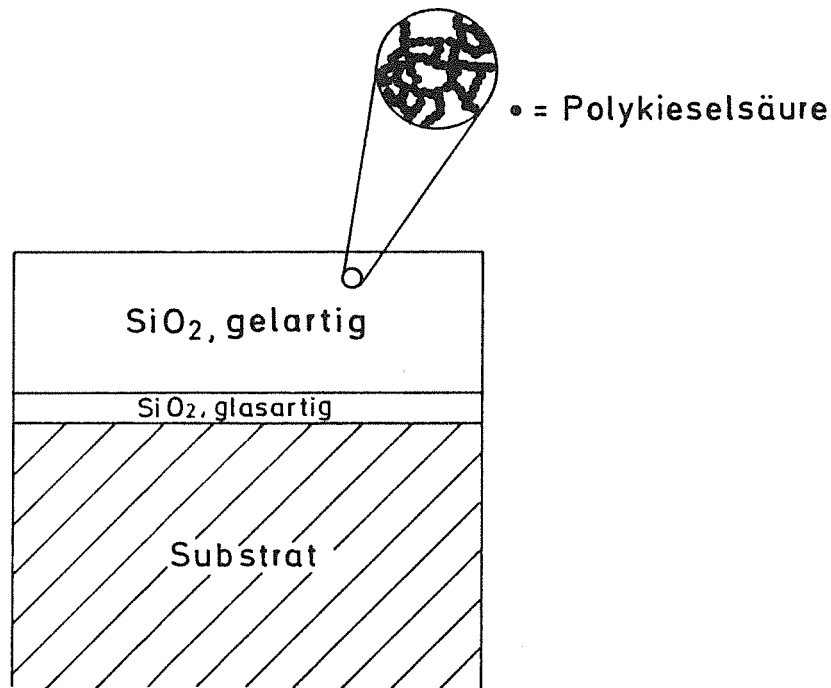


Abb. 5.8: Modell des Deckschichtaufbaus von 1.4361 unter Huey-Test-Bedingungen

len Änderungen wirken sich auch auf den Si-Augerparameter aus. Dieser ist jetzt dem von reinem SiO_2 /2.19/ vergleichbar. Da die gelartige SiO_2 -Schicht lockerer haftet und poröser ist als die darunterliegende glasartige SiO_2 -Schicht, kann sie durch mechanische Beanspruchung leicht abplatzen. Wegen der zusätzlich vorhandenen strukturellen Spannungen am Übergang von der fester haftenden glasartigen Deckschicht zum getrockneten Gel erfolgt das Abplatzen der Schicht vermutlich bevorzugt an dieser Stelle. An den Ecken und Kanten der Huey-Test-Proben kann diese Schicht aufgrund der dort vorhandenen größeren Oberflächenenergie besonders leicht abplatzen.

Der Eingriff in das Korrosionssystem durch die Entnahme der einzelnen Proben, Trocknung, Wägung und das erneute Einbringen in den Elektrolyten hat Auswirkungen auf die Homogenität der Deckschicht

und damit auf das Korrosionsverhalten. Aus diesen Überlegungen folgt, daß der Huey-Test für den Stahl 1.4361 aufgrund der erneuten Angriffsmöglichkeiten des Elektrolyten nach teilweiser Entfernung der porösen Deckschicht zu hohe Massenabtragsraten vortäuschen kann.

6. KOMBINATION VON ELEKTROCHEMIE, RADIONUKLIDTECHNIK UND OBERFLÄCHENANALYTIK

Wie die XPS-Messungen an der luftoxidierten Probe und den im Huey-Test korrodierten Proben gezeigt haben, ist die Kombination mehrerer Methoden notwendig, um detaillierte Informationen über den Korrosionsmechanismus zu erhalten. Neben der Beantwortung praxisbezogener Fragestellungen soll die Kombination aus Elektrochemie, RNT und XPS/AES auch Beiträge zur Aufklärung mechanistischer Details im Rahmen der Grundlagenforschung liefern (s. Kap. 2.5).

6.1 Standardverfahren zur Probenvorbehandlung für Korrosionsuntersuchungen

Eine wesentliche Voraussetzung für den Vergleich der Resultate der verschiedenen Methoden ist ein Standardverfahren zur Herstellung definierter Proben-Ausgangszustände. Dieses Verfahren muß Veränderungen am Stahlgefüge beseitigen, die bei den notwendigen Vorbehandlungen (Schneiden durch Funkenerosion, etc.) auftreten können. Außerdem muß sichergestellt sein, daß die durch die empfindlichste Methode (XPS/AES) festgelegten Anforderungen an die Reproduzierbarkeit des Oberflächenzustands erfüllt werden.

6.1.1 Experimentelle Befunde

Die einzelnen Schritte zur Erzeugung standardisierter Probenoberflächen sind in Kap. 3.7.2 beschrieben (vgl. auch Abb. 3.3). Zur Charakterisierung der Probenoberflächen nach den einzelnen Vorbehandlungsschritten wurden XPS-Spektren im Energiebereich der 2p-Photoelektronenlinien der Hauptkomponenten Eisen, Chrom, Nickel und Silicium gemessen. In den Abb. 6.1 bis 6.4 sind die für ver-

schiedene Oberflächenzustände erhaltenen Spektren jeweils für ein Element einander gegenübergestellt. Die genauen Energielagen der Photolinien sind Tab. 6.1 zu entnehmen. Zur Speziation der Oxide wurden ebenfalls XPS-Spektren im Energiebereich der O 1s-Photolinie aufgenommen.

Durch Sputtern mit Ar⁺-Ionen erhält man eine reine Metalloberfläche, in der die Komponenten in elementarer Form vorliegen und die Konzentrationsverhältnisse etwa der Volumenzusammensetzung entsprechen. Die an diesen Proben aufgenommenen XPS-Spektren (Spektren a) in Abb. 6.1 bis 6.4) dienen als Standards in Bezug auf die Bindungsenergielage und die Linienform für die nachfolgenden Interpretationen. Da nach mehrfachem Sputtern die Volumenzusammensetzung des Stahls erreicht wird (vgl. Kap. 4), können mögliche Sputtereffekte wie Ar-Implantation und präferentielles Sputtern oder Nachoxidation durch Restgas-O₂ vernachlässigt werden. Nebenbestandteile (z.B. Mangan) lassen sich nur dann nachweisen, wenn in einem der Vorbehandlungsschritte eine entsprechende Anreicherung an der Oberfläche erfolgt, so daß die Konzentration dort deutlich über der Nachweisgrenze von 0,1-1 Atom% liegt.

Am Beispiel des Eisens können stellvertretend für die übrigen Komponenten die Reaktionen des Stahls auf die jeweilige Art der Vorbehandlung beschrieben werden, so daß bei letzteren nur Abweichungen vom generellen Verhalten gesondert behandelt werden.

Eisen

Auf der Probe im Anlieferungszustand war außer elementarem auch oxidisches Eisen nachzuweisen, erkennbar am Peak bei höherer Bindungsenergie im XPS-Spektrum (Abb. 6.1b). Unter der Annahme, daß die Oxidschicht das Substrat gleichmäßig bedeckt, muß ihre Dicke weniger als ≤ 5 nm (Austrittstiefe der Photoelektronen) betragen. Dagegen beobachtet man bei der erodierten Probe kein elementares Eisen mehr, sondern nur noch oxidische Komponenten (Abb. 6.1c), was auf eine dickere Passivschicht hinweist. Die für die nachfolgenden Verfahrensschritte notwendige Reinigung der Probe - es wurden z.B. nach der Funkenerosion Cu und Zn vom Schneiddraht gefun-

den - kann sowohl durch mechanisches als auch durch elektrochemisches Polieren erfolgen. Die jeweils erreichten Oberflächenzustände werden für Fe durch die XPS-Spektren in Abb. 6.1e bzw. 6.1f beschrieben. In beiden Fällen war die Deckschicht dünner als 5 nm, da auch hier elementares Eisen nachweisbar ist.

Tab. 6.1: In Abhängigkeit von der Vorbehandlung^{a)} gemessene Bindungsenergien [eV]^{b)} der $2p_{3/2}$ -Photoelektronen von Fe, Cr, Ni und Si

Probenvorbehandlung ^{a)}	Zuordnung	Si ^{c)}	Cr	Fe	Ni
a) gesputtert	Metall	99,4	574,6	707,0	853,0
b) Anlieferungszustand	Metall	99,8	574,8	707,2	853,1
	Oxid	102,3	577,4	711,4	-
c) erodiert	Oxid	101,9	577,3	711,7	-
d) lösungsgeglüht	Oxid	**	576,8	711,6	**
e) mechanisch poliert	Metall	99,4	574,6	707,3	853,1
	Oxid	101,9	577,0	710,6	-
f) elektropoliert	Metall	99,6	574,6	707,3	853,1
	Oxid	102,2	577,3	711,2	-
	Oxid	103,8			
g) korrodiert	Metall	99,4	574,5	707,3	853,1
	Oxid	102,2	577,4	711,8	-

a) Die Bezeichnung der Vorbehandlung a) - g) folgt der in Abb.6.1 getroffenen Zuordnung. Es ist jeweils der letzte Vorbehandlungsschritt angegeben.

b) Die Bindungsenergien sind bezogen auf die Lage der Au $4f_{7/2}$ -Photoelektronenlinie von 84,0 eV. Die Unsicherheit der Werte beträgt $\pm 0,2$ eV

c) Das Spin-Bahn-Dublett der 2p-Photolinien ist nicht aufgelöst.

** zu geringe Intensität
- unterhalb der Nachweisgrenze

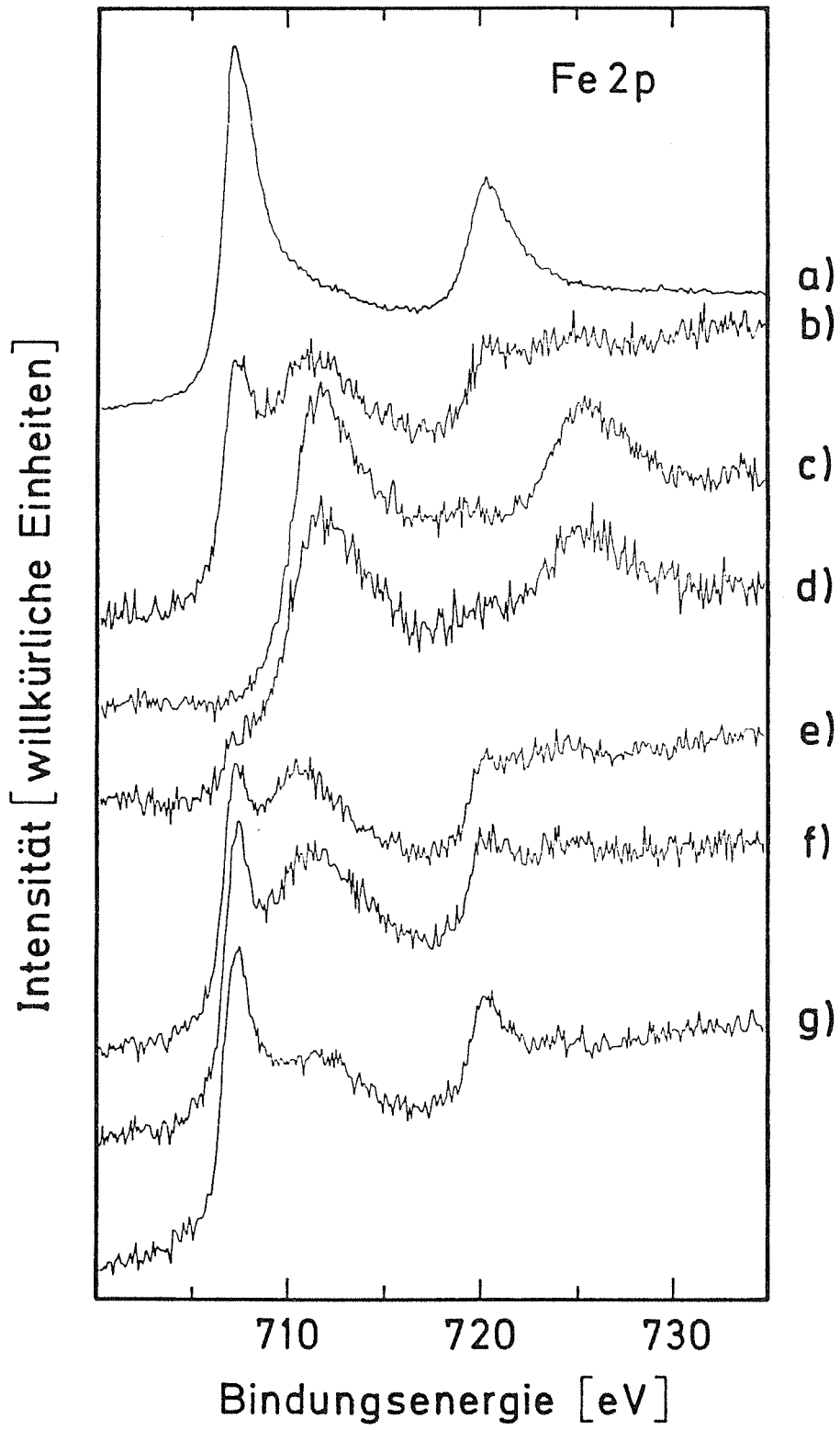


Abb. 6.1: Fe 2p-Spektren des Stahls 1.4361 in Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung (vgl. Abb.3.3); die nach dem abschließenden Vorbehandlungsschritt (unterstrichene Angaben) aufgenommenen XPS-Spektren sind unabhängig von der jeweils vorangehenden Vorbehandlung (numerische Unterpunkte)

- a) reine Metalloberfläche nach Sputtern
(Volumenzusammensetzung)
- b) Probenoberfläche im Anlieferungszustand
- c) Probenoberfläche nach Schneiden durch Funkenerosion
bei 1,5 A
- d) Probenoberfläche nach Lösungsglühen (1050°C, 3 min,
dest. Wasser) und vorangehender Vorbehandlung durch
 - 1] Schneiden durch Funkenerosion
Reinigen: Elektropolieren (200 mA/cm², 30 min)
 - oder
 - 2] Drehen von runden Scheiben (T < 30°C),
Reinigen: Elektropolieren (200 mA/cm², 30 min)
- e) Probenoberfläche nach mechanischem Polieren (Diamant-
paste 1 µm) und vorangehender Vorbehandlung durch
 - 1] Drehen von runden Scheiben (T < 30°C)
 - oder
 - 2] Drehen von runden Scheiben (T < 30°C),
Lösungsglühen
 - oder
 - 3] Schneiden durch Funkenerosion
 - oder
 - 4] Schneiden durch Funkenerosion,
mechanischem Reinigen (Papier 600er Körnung),
Lösungsglühen
- f) Probenoberfläche nach den unter e) beschriebenen Vor-
behandlungsschritten, jedoch statt mechanischem nach
elektrochemischem Reinigen (200 mA/cm², 30 min) bzw.
Polieren (400 mA/cm², 30 min)
- g) Probenoberfläche nach den unter b), d) bis f) aufge-
führten Vorbehandlungsschritten und jeweils an-
schließendender Säurekorrosion (120 h) in 14,4 n Salpe-
tersäure bei 30°C

Das Verhalten des Stahls an Luft ist prinzipiell anders als in einem Elektrolyten. Im Elektrolyten wird Fe selektiv gelöst, und es bildet sich eine chromreichere Oxidschicht aus, während sich an der Atmosphäre bei mechanischer Beanspruchung entsprechend der höheren Fe-Konzentration im Stahl zuerst eine eisenhaltigere Deckschicht bildet, die Fe^{2+} und Fe^{3+} aufweist. Dieser Unterschied im Stahlverhalten wird sichtbar an den etwas unterschiedlichen Deckschichten zwischen mechanisch polierter und elektropolierter Probe. Ein Vergleich der Peakintensitäten in beiden Spektren ergibt, daß die Oxidschicht der mechanisch polierten Probe etwas dicker ist, und die Peaks sind gegenüber denen im Spektrum der elektropolierten Probe durch einen kleinen Anteil von Fe^{2+} geringfügig zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben (Tab. 6.1). Erwartungsgemäß wurde nach dem Lösungsglühen erneut eine deutlich ausgeprägte Oxidschicht (Dicke > 5 nm) festgestellt (vgl. Abb. 6.1d). Auch diese Proben wurden entweder mechanisch oder elektrochemisch poliert. Durch die registrierten XPS-Spektren (vgl. Abb. 6.1e und 6.1f) wurde nachgewiesen, daß - unabhängig von der vorangehenden Wärmebehandlung - durch das jeweilige Reinigungsverfahren reproduzierbare Oberflächenzustände erzeugt werden. Um den Einfluß der einzelnen Behandlungsschritte auf das Korrosionsverhalten des Stahls zu studieren, wurden nach jeder Vorbehandlungsprozedur Korrosionsuntersuchungen durchgeführt. Danach aufgenommene XPS-Spektren zeigen eindeutig, daß der nach 120 h Säurekorrosion erreichte Oberflächenzustand für alle Proben identisch ist (s. Abb. 6.1g). Dies gilt insbesondere auch für Proben, die keiner Wärmebehandlung unterzogen, sondern nur mechanisch oder elektropoliert worden sind.

Chrom

Die Spektren in Abb. 6.2 zeigen für Cr qualitativ das gleiche Verhalten, wie es bei Eisen beobachtet wurde. Chrom bildet jedoch leichter oxidische Deckschichten als das Eisen aus. Im Gegensatz zu Eisen ist Chrom nach dem Elektropolieren (vgl. Abb. 6.2f) mit höherem Anteil am Oxidschichtaufbau beteiligt als nach dem mechanischen Polieren (vgl. Abb. 6.2e).

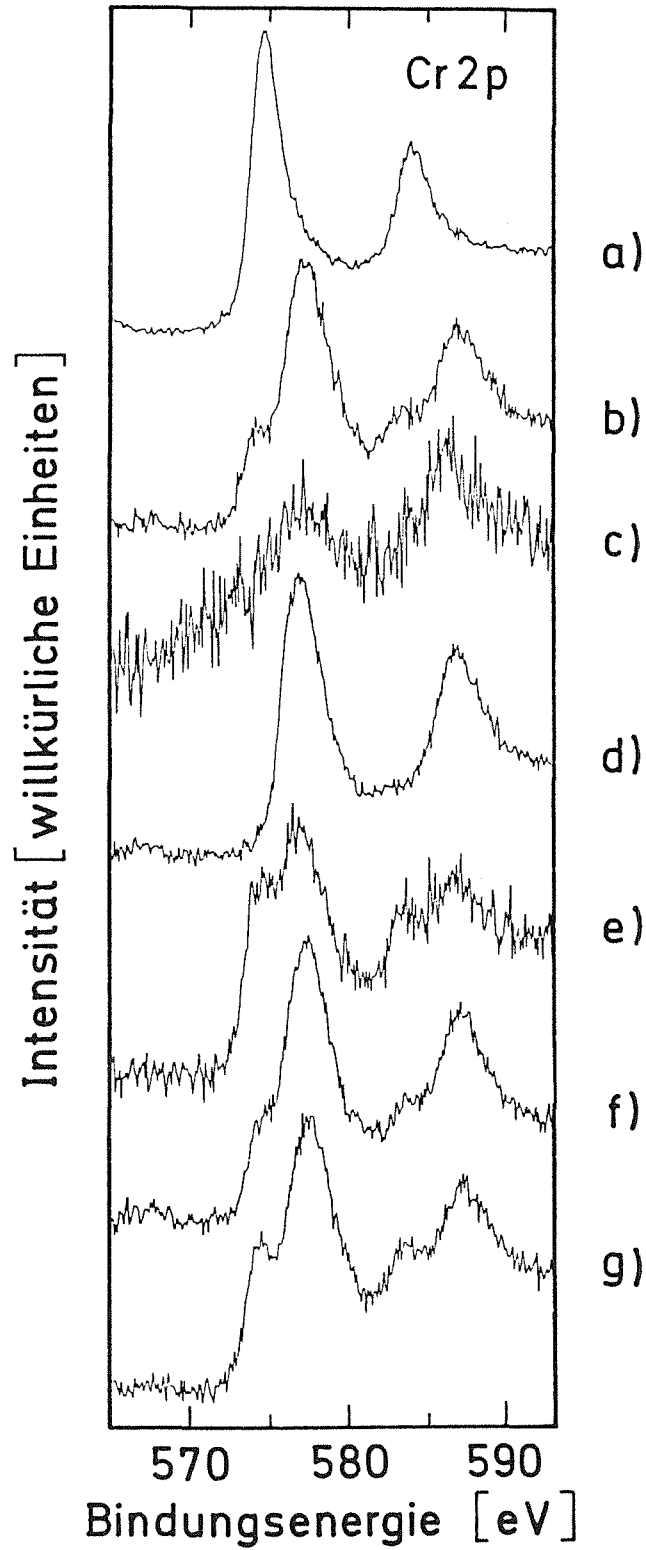


Abb. 6.2: Cr 2p-Spektren des Stahls 1.4361 in Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung (vgl. Legende zu Abb. 6.1)

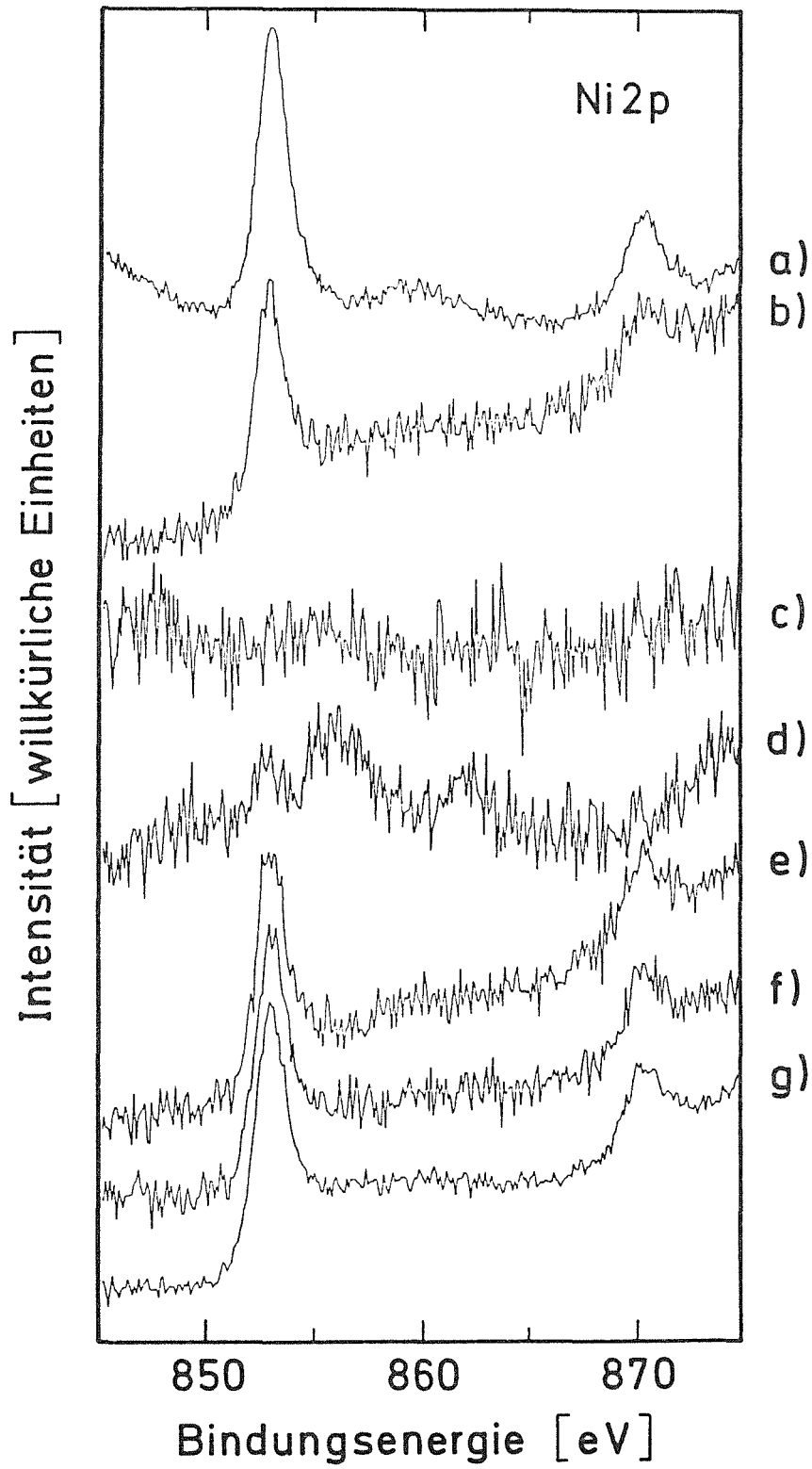


Abb. 6.3: Ni 2p-Spektren des Stahls 1.4361 in Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung (vgl. Legende zu Abb. 6.1)

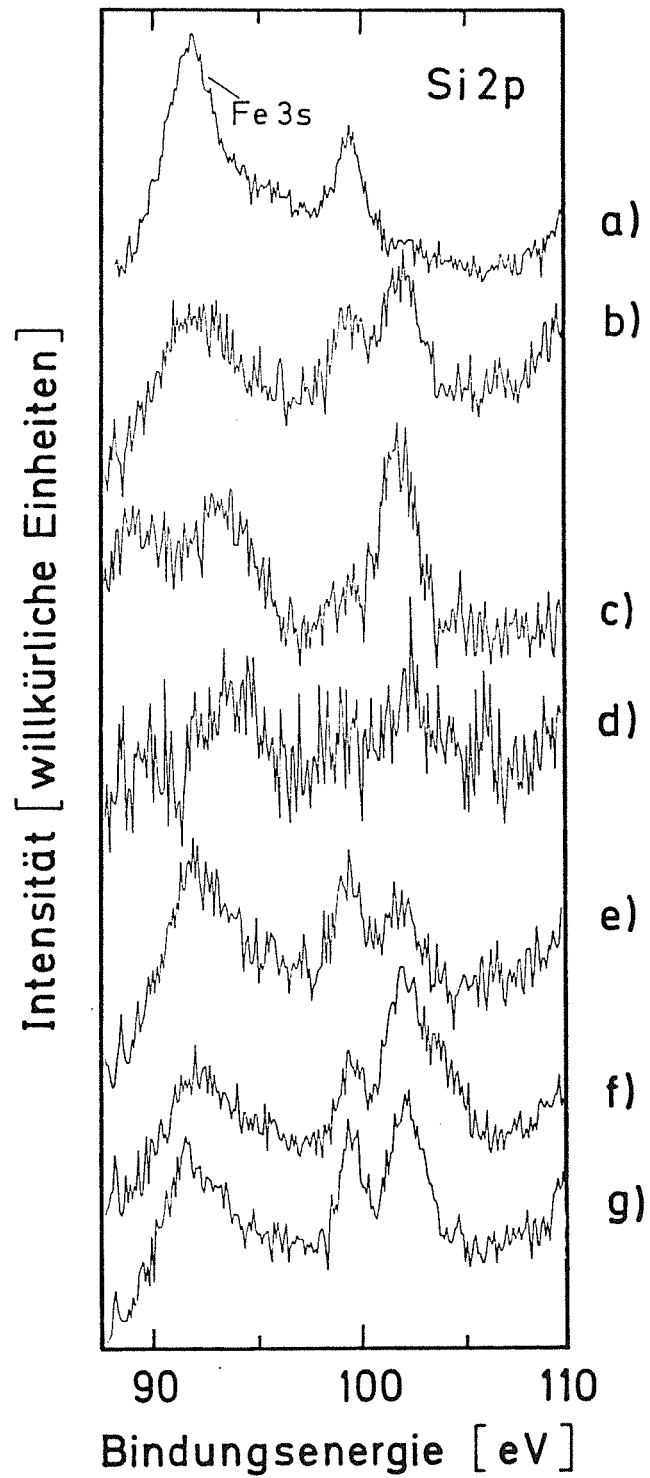


Abb. 6.4: Si 2p-Spektren des Stahls 1.4361 in Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung (vgl. Legende zu Abb. 6.1). Der Peak im Bereich um 91,0 eV entspricht dem Fe 3s-Übergang.

Nickel

Da die Oxidschichtdicke nach fast allen Verfahrensschritten kleiner als fünf Nanometer ist, wird Ni als Substratbestandteil in metallischer Form nachgewiesen (Abb. 6.3). Nach der Funkenerosion wird es aufgrund der dickeren Oxidschicht nicht beobachtet.

Silicium

Es lassen sich je nach Vorbehandlung drei verschiedene Si-Spezies unterscheiden (Abb. 6.4). Neben der metallischen Komponente (vgl. Abb. 6.4a, Tab. 6.1) tritt die bereits in Kap. 4.2 beschriebene glasartige SiO₂-Komponente (102,3 ± 0,2 eV) auf. Zusätzlich wurde nach Elektropolieren der Probe eine dritte oxidische Si-Spezies nachgewiesen (103,8 ± 0,2 eV; Tab. 6.1). Das Fehlen dieser dritten Si-Spezies auf der Oberfläche der korrodierten Probe (Abb. 6.4g) ist wahrscheinlich auf das Vorliegen von F⁻-Ionen auf der Probenoberfläche zurückzuführen, die aus dem Pumpenschlauch freigesetzt wurden (vgl. Kap. 3.3.1). Nach Ersatz durch halogenfreies Schlauchmaterial wurde diese oxidische Si-Komponente ebenfalls nachgewiesen (vgl. 6.2.1.2).

Mangan

Zunächst unerwartet war der deutliche Nachweis von oxidischem Mangan auf der Oberfläche der lösungsgeglühten Probe (Abb. 6.5), denn sein Legierungsanteil von etwa 0,74 Gew.% liegt im Bereich der Nachweisgrenze von XPS. Mn muß demnach bei hohen Temperaturen in relativ kurzer Zeit an die Oberfläche diffundieren, wobei nach den Referenzen /6.1, 6.2/ eine Wanderung entlang der Korngrenzen bevorzugt ist.

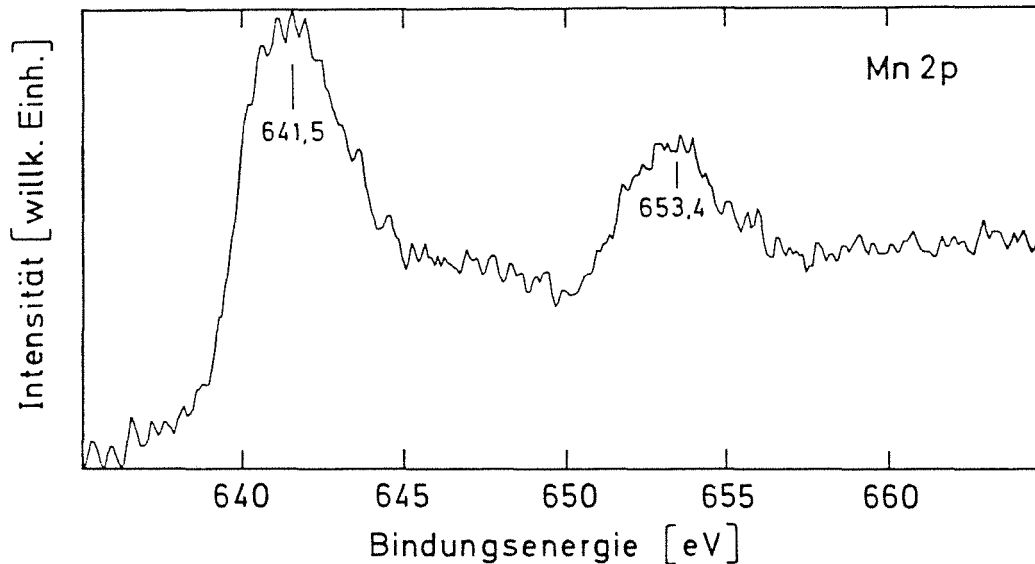


Abb. 6.5: Mn 2p-Spektrum des Stahls 1.4361 nach Vorbehandlungsschritt d) Lösungsglühen (vgl. Legende zu Abb. 6.1)

Sauerstoff

Aus dem Sauerstoffpeak der XPS-Spektren nach der jeweiligen Vorbehandlung lassen sich wegen des Multikomponentengemisches des Stahls keine Zuordnungen des Sauerstoffanteils zu einer definierten Verbindung treffen. Deshalb erfolgt die Multipllett-Analyse des O 1s-Peaks durch Zuordnung gemeinsamer Energielagen für Oxid ($530,3 \pm 0,4$ eV), Hydroxid ($531,5 \pm 0,4$ eV) und Wasser ($533,5 \pm 0,5$ eV) für die in der Deckschicht enthaltenen Elemente Cr und Fe /4.2, 6.3/. Die Bindungsenergie der dem Si zugeordneten Sauerstoff-Komponente beträgt $532,5 \pm 0,4$ eV für die oxidische Komponente. Die Bindungsenergie der hydroxidischen bzw. wasserhaltigen Komponente, die - aufgrund der speziellen Fähigkeit von SiO_2 , diese Komponenten in besonderem Maß zu binden - beide nicht separat erfaßt werden können, liegt bei $534,5 \pm 0,5$ eV.

6.1.2 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird nicht nur der Einfluß der Probenvorbehandlung auf die Passivschicht der korrodierten Proben diskutiert, sondern auch die einzelnen Auswirkungen der jeweiligen Schritte auf die Deckschicht.

Eisen

Die oxidische Fe-Komponente tritt außer auf der mechanisch polierten Probe nur im dreiwertigen Zustand auf. Bei dieser Probe ist die chemische Verschiebung für Fe in der Oxidschicht mit 3,3 eV geringer als die für reines Fe_2O_3 (Tab. 4.1), d.h. daß Fe sowohl in zweiwertiger als auch in dreiwertiger Form an der Oberfläche vorliegt. Bei einer chemischen Verschiebung für Fe in der Deckschicht, die größer ist als die zwischen den Referenzsubstanzen Fe^\ominus und Fe_2O_3 gemessenen 4,3 eV, liegen nach Ref. /4.2, 6.4/ hydroxidische und wasserhaltige Anteile an Fe^{3+} vor.

Chrom

Cr tritt in der oxidischen Komponente immer in dreiwertiger Form auf. In Übereinstimmung mit der Literatur /1.4, 6.5/ wird nach dem Lösungsglühen bei 1050°C eine deutliche Anreicherung nachgewiesen (Abb. 6.2d). Ebenso wie im Fall des Fe sind für eine Abweichung der Bindungsenergie der Cr 2p-Photolinie zu höheren Werten im Vergleich zu Cr_2O_3 ($577,1 \pm 0,4$ eV; Tab. 4.1) hydroxidische und wasserhaltige Anteile in der obersten Schicht anzunehmen /2.21/.

Nickel

Auch bei diesen Untersuchungen zeigte Ni - wie bereits bei der luftoxidierten Probe (Kap. 4) - keine Beteiligung am Deckschichtaufbau.

Silicium

Si baut zusammen mit Fe und Cr nach den Probenvorbehandlungen die primäre oxidische Deckschicht auf. Es liegt in den meisten Fällen als glasartige SiO_2 -Komponente vor (Kap. 4.2). Auf der Primäroxidschicht bildet sich bei längerer Korrosionszeit eine gelartige

SiO₂-Spezies (vgl. Kap. 6.2.1.2).

Die Ergebnisse der XPS-Messungen nach den einzelnen Vorbehandlungsschritten können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- a) Jeder Bearbeitungsschritt führt zu einem reproduzierbaren Oberflächenzustand.
- b) Die einzelnen Bearbeitungsschritte erzeugen Probenoberflächen, die sich in ihrer Zusammensetzung und Dicke deutlich unterscheiden.
- c) Der jeweils letzte Schritt bestimmt den Oberflächenzustand unabhängig von der vorangehenden Probenvorbehandlung.
- d) Die als definierter Ausgangszustand benutzten Primäroxidschichten (s. Abb. 3.3) führen reproduzierbar nach der Korrosion - unabhängig von den vorherigen Bearbeitungsschritten - zu einer Korrosionsschicht gleicher Dicke und Zusammensetzung.

Obwohl die oberflächenanalytischen Untersuchungen eindeutig darauf hinweisen, daß die durch Funkenerosion verursachten Gefügeschäden durch das Lösungsglühen beseitigt wurden, bleibt eine endgültige Bestätigung hierfür einer Abtragsratenbestimmung mittels RNT vorbehalten.

Die vorliegenden Ergebnisse führen zu der Aufstellung der in Abb. 6.6 schematisch wiedergegebenen Prozedur zur Durchführung von Korrosionsuntersuchungen an Edelstählen. Für die Probenvorbehandlung (Abb. 6.6a) wird für jeden erforderlichen Reinigungsschritt das Elektropolieren gewählt, da hier die Handhabung aktivierter Proben die geringsten Strahlenschutzmaßnahmen erfordert. Ausgehend von der nach erneutem Elektropolieren als Standardzustand vorliegenden Primäroxidschicht können die einzelnen Proben unter Einhaltung des in Abb. 6.6b vorgegebenen Weges mehrfach untersucht werden.

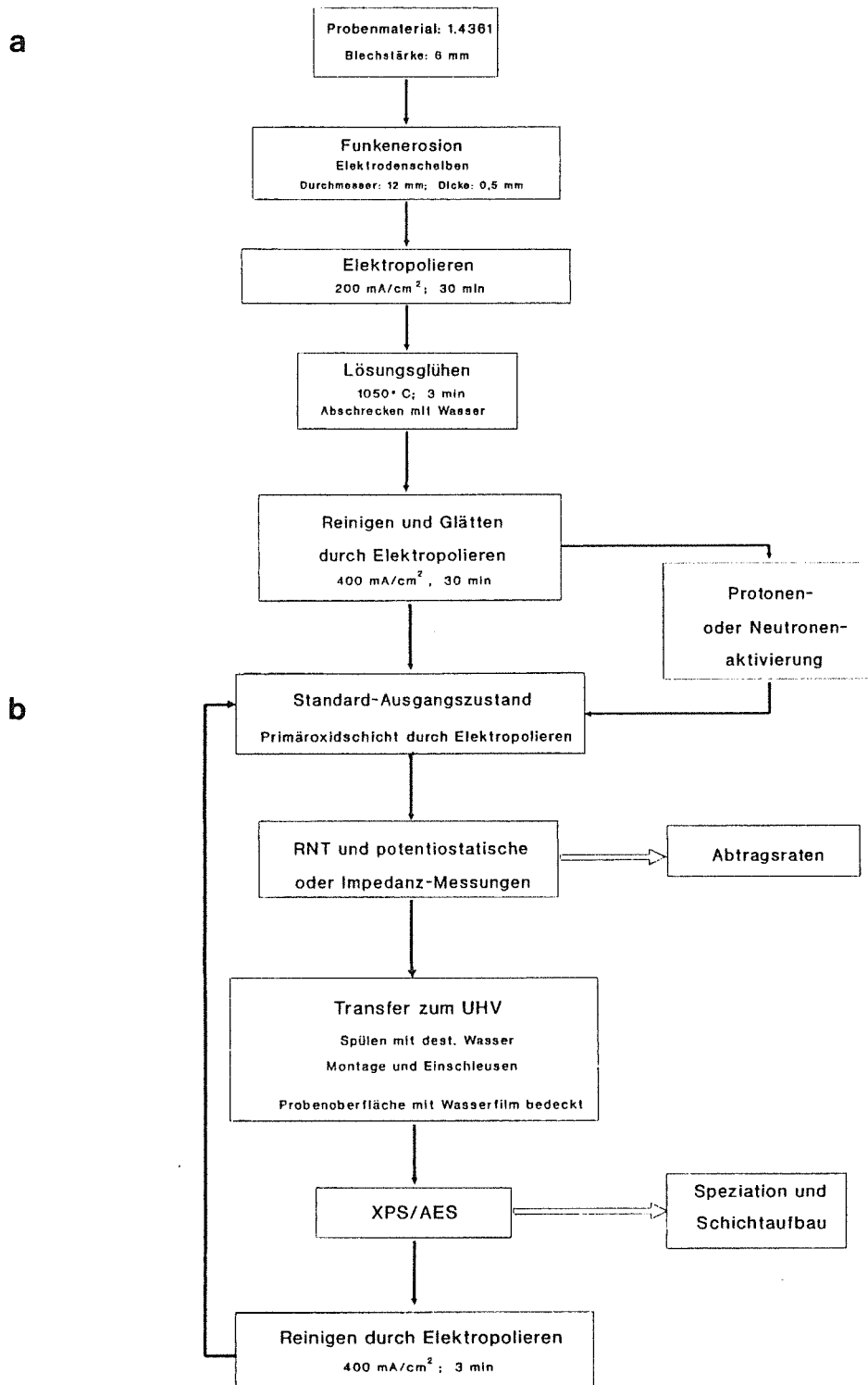


Abb. 6.6: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Korrosionsuntersuchung von Edelstählen

a) Standard-Probenvorbehandlung

b) Elektrochemische Korrosion und Analytik

6.2 Anwendung der Methodenkombination

6.2.1 Ergebnisse

6.2.1.1 Elektrochemie und Radionuklidtechnik

Die elektrochemischen Methoden wurden - wie bereits erwähnt - im Rahmen dieser Arbeit im wesentlichen zur Simulation verschiedener Korrosionsbedingungen benutzt. In Abb. 6.7 ist eine Stromspannungskurve von 1.4361 in konzentrierter Salpetersäure dargestellt. Der Verlauf der Kurve entspricht dem in Kap. 2.2.1 besprochenen Verhalten eines rostfreien Stahls in oxidierendem Medium. Bei den gekennzeichneten Potentialen (*) wurden potentiostatische Halteversuche und gleichzeitig bzw. anschließend RNT- und XPS-Messungen durchgeführt.

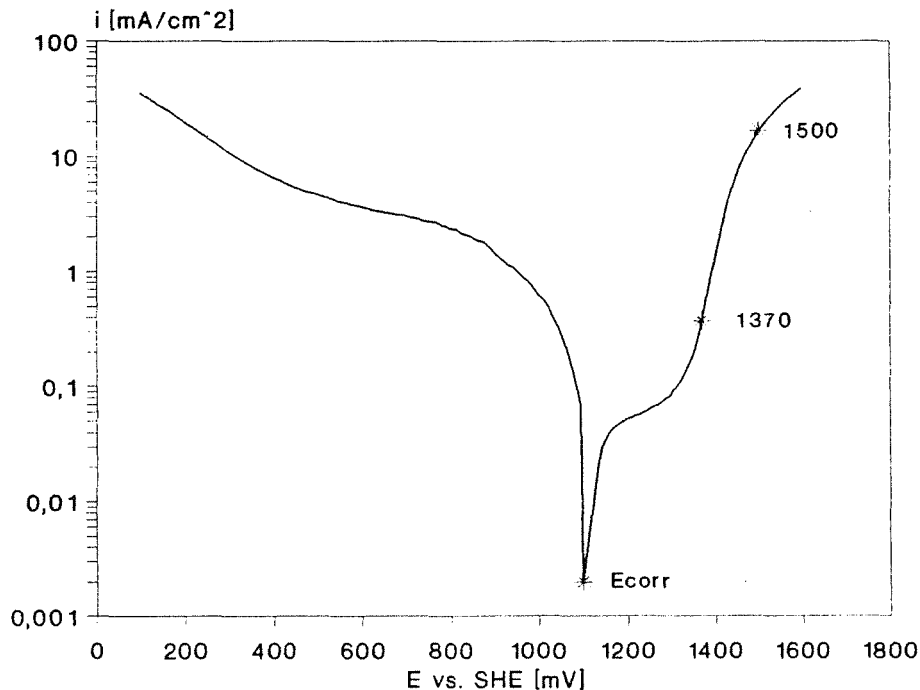


Abb. 6.7: Stromspannungskurve an 1.4361 in konzentrierter HNO₃ bei 30°C. Beim Ruhepotential E_{corr} und den weiteren gekennzeichneten Potentialen (*) wurden potentiostatische Halteversuche durchgeführt.

Aus den RNT-Messungen wurden folgende Informationen zum selektiven Korrosionsverhalten von Fe, Cr und Ni erhalten: zu Beginn der Korrosion beim Ruhepotential (Abb. 6.8) gehen Fe und Ni selektiv in Lösung. Cr wird erwartungsgemäß am Anfang nur in geringer Menge im

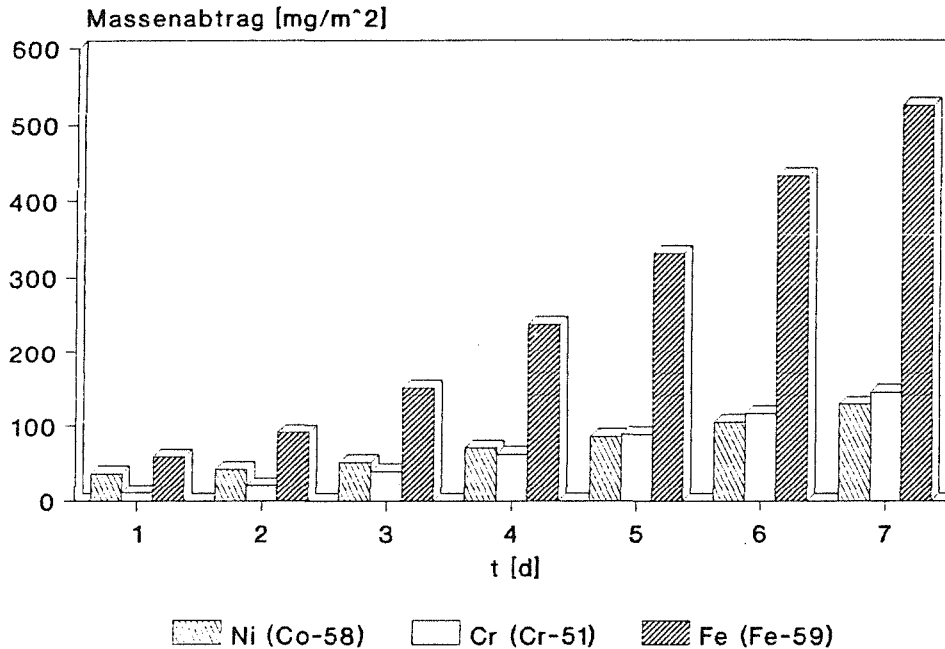


Abb. 6.8: Abtrag der einzelnen Stahlkomponenten durch Korrosion beim Ruhepotential mit zunehmender Korrosionszeit

Elektrolyten nachgewiesen, da es zu Korrosionsbeginn bevorzugt am Aufbau der korrosionshemmenden oxidischen Deckschicht beteiligt ist. Mit fortschreitender Korrosionsdauer und Beendigung des Deckschichtaufbaus wird immer mehr Cr abgegeben, so daß das Verhältnis der Komponenten in der Lösung mit steigender Expositionszeit demjenigen in der Stahlmatrix entspricht. Der Stahl 1.4361 korrodiert folglich beim Ruhepotential im Passivbereich nach Erreichen des Gleichgewichtszustands nach ca. 6 Tagen gemäß seiner Volumenzusammensetzung, wobei jedoch beachtet werden sollte, daß durch die Art der Messungen der kumulative Effekt eine zu große Zeitspanne bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands vortäuschen

kann (s. Kap. 2.3.2). Der Verlauf des Abtrags für die einzelnen Elemente ist bei den beiden anderen untersuchten Korrosionspotentialen qualitativ ähnlich.

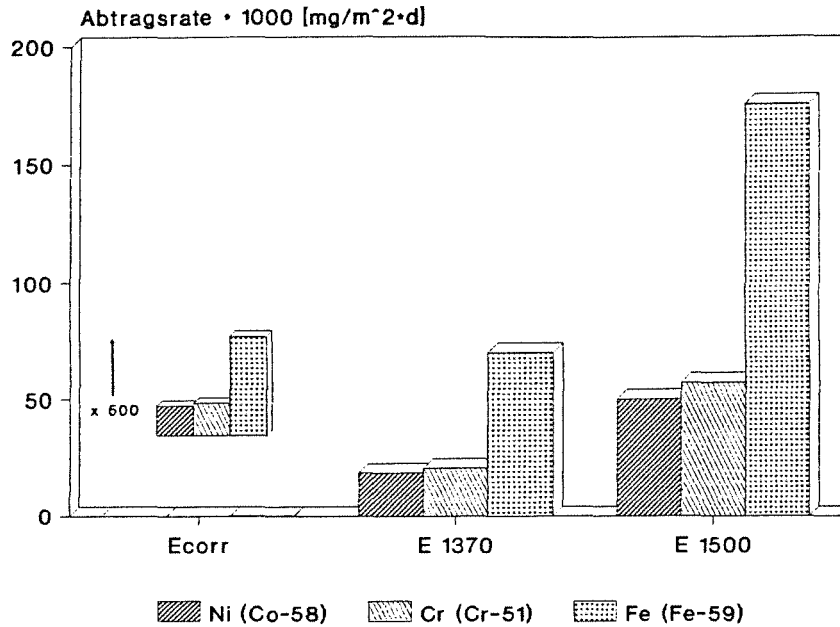


Abb. 6.9: Abtragsraten der Stahlkomponenten für Korrosion unter verschiedenen Potentialbedingungen. Es bedeuten E_{corr}= Ruhepotential, E 1370= Übergangsbereich passiv/transpassiv, E 1500= Transpassivbereich

Die Polarisation der Elektrode bei einem Potential oberhalb von E_{corr} führt zu einem erhöhten Abtrag von Fe, Cr und Ni entsprechend dem steigenden Anteil des anodischen Stroms (Abb. 6.7). In Abb. 6.9 sind vergleichend die Abtragsraten für die untersuchten Potentiale gezeigt. Dabei wurde die Korrosion so lange vorangetrieben, bis der Stahl mit konstanter Korrosionsgeschwindigkeit angegriffen wurde (s. Kap. 3.3.2).

6.2.1.2 Oberflächenanalytik

Von besonderem Interesse bei den oberflächenanalytischen Untersuchungen war das Verhalten von Si, da es nur mit dieser Methode studiert werden kann und da Si für das Korrosionsverhalten eine wichtige Rolle spielt. Die Untersuchungen der Korrosionsschicht bzw. zum Deckschichtaufbau erfolgten ausnahmslos mit XPS.

Korrosion beim Ruhepotential (1100 mV)

Der Aufbau der oxidischen Deckschicht (Tab. 6.2) der unter elektrochemischer Potentialkontrolle säurekorrodierten Probe (Ecorr) ähnelt für die Elemente Fe, Cr und Ni dem Aufbau der luftoxidierten Probe (vgl. Tab. 4.1 und Tab. 4.2). Da metallische Komponenten gefunden wurden, ist die Oxidschicht maximal 5 nm dick.

Chrom

Auf dem Substrat bildet sich eine chromreiche Oxidschicht, in der Chrom vorwiegend in Form von Cr_2O_3 vorliegt. Die chemische Verschiebung der 2p-Photolinien von Cr für Oxide und Hydroxide bzw. basische Oxide liegt jeweils im Bereich von maximal 0,6 eV /4.2, 4.8/, so daß eine Unterscheidung zwischen den jeweiligen Verbindungen wie beim Eisen nur mit Hilfe der Sauerstoff 1s-Photolinie erfolgen kann. Wie bereits in Kap. 6.1 beschrieben, ist jedoch aufgrund der Komplexität der untersuchten Korrosionsschicht keine eindeutige Zuordnung des oxidischen bzw. hydroxidischen Sauerstoff-Anteils zu Cr oder zu Fe möglich. Da aus der Literatur /2.19, 2.32, 4.2/ und eigenen Messungen an Referenzsubstanzen für die oxidischen und hydroxidischen Beiträge von Cr und Fe eine Schwankungsbreite der O 1s-Photolinienlagen vorgegeben ist, wurde bei der Sauerstoff-Multiplett-Analyse zur Optimierung der Anpassung an die Umhüllende des Sauerstoff-Peaks neben den Intensitätsverhältnissen und der Halbwertsbreite auch eine Variation der Energielagen innerhalb der vorgegebenen Bereiche zugelassen. Den Komponenten von Cr und Fe wird deshalb eine gemeinsame Energie von $530,3 \pm 0,4$ eV im Fall des Oxids und von $531,5 \pm 0,4$ eV für die hydroxidischen Komponenten zugeordnet.

Tab. 6.2: Bindungsenergien [eV]^{a)} der 2p_{3/2}-Photoelektronen der Komponenten von 1.4361 nach Korrosion bei unterschiedlichen Potentialen

Potential [mV] vs. SHE	Si ^{b)}	Cr	Fe	Ni	Zuordnung
1100 (Ecorr)	99,5	574,4	707,1	853,0	Metall
	102,4	577,1	711,2	-	Oxid
	104,5				SiO ₂ (Gel) ^{c)}
1370	107,7	-	-	-	SiO ₂ (Gel) ^{d)}
1500	-	574,6	707,2	853,0	Metall
	102,1	577,2	711,6	-	Oxid
	104,4				SiO ₂ (Gel) ^{c)}
	108,4				SiO ₂ (Gel) ^{d)}

a) Die Bindungsenergien sind bezogen auf die Lage der Au 4f_{7/2}-Photolinie von 84,0 eV. Die Unsicherheit der Werte beträgt ± 0,2 eV.

b) Das Spin-Bahn-Dublett der 2p-Photolinien ist nicht aufgelöst.

c) dünne, leitende, geschlossene, gelartige SiO₂-Schicht

d) dicke, isolierende, gelartige SiO₂-Schicht, die bei der Probe E 1500 mechanisch instabil war.

Eisen

Fe liegt in der oxidischen Deckschicht als Fe₂O₃ vor (Tab. 6.2). Experimentell wurde kein Hinweis auf das in der Literatur erwähnte Auftreten von Fe²⁺ in der Passivierungsschicht nach Salpetersäurebeanspruchung des Stahls 1.4361 gefunden /1.14, 1.15/.

Nickel

Bei Ni wurden nur die Photolinien des Metalls beobachtet (Tab. 6.2). Es ist demnach am Aufbau der Oxidschicht nicht beteiligt.

Silicium

Durch die Salpetersäurebehandlung tritt die spezifische Auswirkung des hohen Si-Gehalts von 1.4361 gegenüber der luftoxidierten Probe deutlich hervor. Wie schon bei den Untersuchungen der Huey-Test-Proben (Kap. 5) und auch bei der Entwicklung des Vorbehandlungsverfahrens (Kap. 6.1) gezeigt, ist es äußerst schwierig, eine eindeutige Speziation für die Si-Komponenten anzugeben. Aufgrund der unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten der SiO_4 -Einheiten und des variierenden Wassergehalts bei den Gel-Verbindungen ergibt sich eine Vielzahl von Zwischenzuständen, die durch Untersuchungen von Referenzsubstanzen kaum erfaßt werden können. Ebenso gibt es Schwierigkeiten, zwischen diesen Spezies unter Zuhilfenahme des Augerparameters (Tab. 6.3) zu differenzieren, da sich die Werte von α für diese Komponenten nur geringfügig unterscheiden. Trotzdem stellen Augerparameter im allgemeinen ein wichtiges Hilfsmittel für die gewünschte Speziation dar.

Tab. 6.3: Augerparameter [eV] der Si-Komponenten nach Korrosion in konzentrierter HNO_3 bei drei verschiedenen Potentialen (Unsicherheit der Werte $\pm 0,4$ eV)

Potential [mV] vs. SHE	Si	SiO ₂	
	Metall	glasartig	gelartig
1100 (Ecorr)	1716,4	1713,0	1711,8
1370	-	-	1711,6
1500	-	1712,9	1711,3 1711,1

Nach Korrosion beim Ruhepotential wurden drei Si-Spezies gefunden (Tab. 6.2, Abb. 6.10). Neben der metallischen Komponente bei

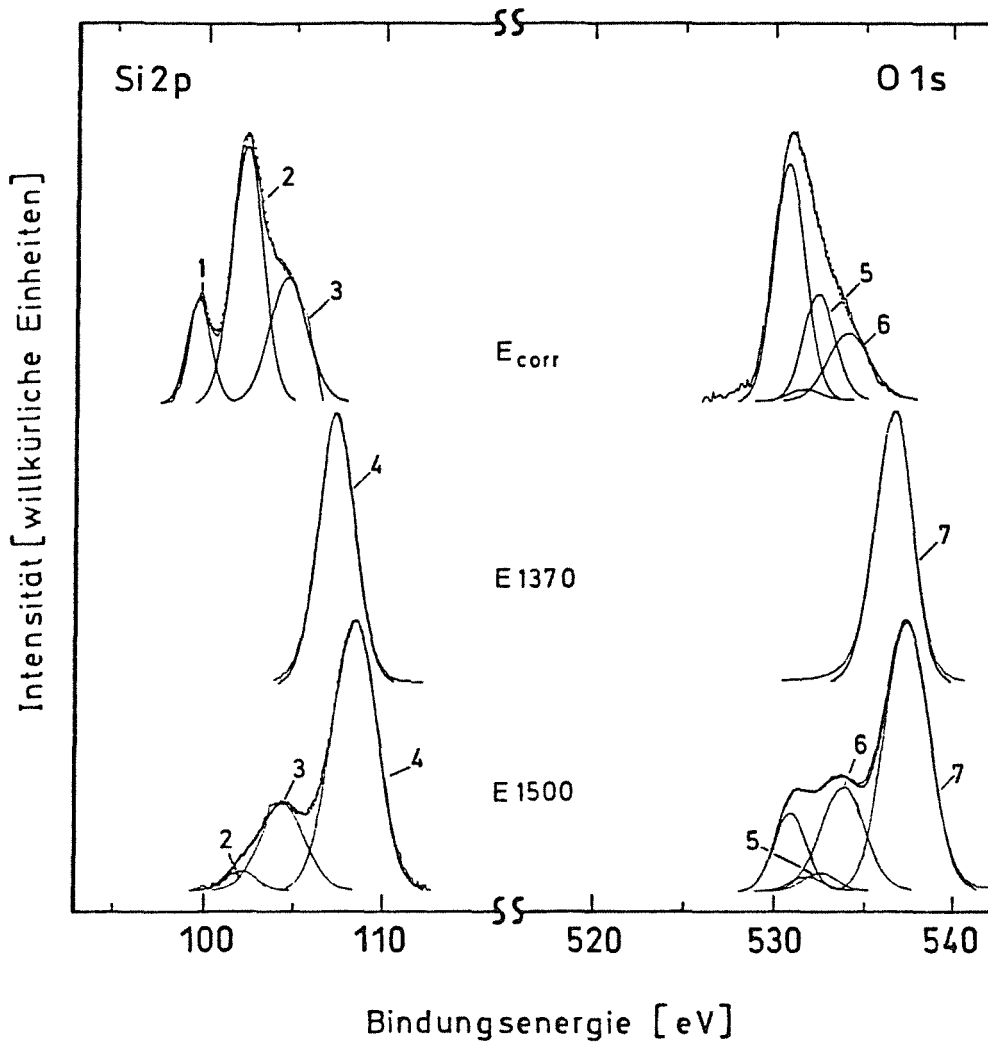


Abb. 6.10: Si 2p- und O 1s-Spektren (Multipllett-Analyse) des Stahls nach Korrosion bei unterschiedlichen Potentialen. Die Sauerstoff-Komponenten der anderen Stahlbestandteile sind nicht markiert.

Silicium-Spezies:

- 1=Metall
- 2=glasartig
- 3=gelartig, leitend
- 4=gelartig, isolierend

Si-Sauerstoff-Komponente:

-
- 5=glasartig
- 6=gelartig, leitend
- 7=gelartig, isolierend

99,5 eV und der bereits beschriebenen glasartigen SiO₂-Komponente bei 102,4 eV (Kap. 4.2) beobachtet man eine weitere Si-Spezies bei 104,5 eV. Diese Komponente wird gelartigem SiO₂ zugeordnet. Das glasartige SiO₂ ist in die Korrosionsschicht aus Chrom- und Eisenoxid direkt auf dem Substrat eingelagert, denn sie tritt - ebenso wie bei der luftoxidierten Probe (Kap. 4) - auch nach dem Sputtern gleichzeitig mit Chromoxid auf. Auf dieser Schicht bildet sich eine dünne, leitende, geschlossene, gelartige SiO₂-Schicht, die durch Sputtern leicht entfernt werden kann.

Bei den Untersuchungen an den SiO₂-Referenzsubstanzen (Tab. 3.2) stellte sich heraus, daß eingelagertes Wasser nicht zu einer weiteren Sauerstoffkomponente im O 1s Spektrum führt, sondern nur zu einer mit steigendem Wassergehalt größeren Halbwertsbreite der Photolinie (Tab. 6.4).

Tab. 6.4: Halbwertsbreiten [eV]^{a)} der gemessenen SiO₂-Referenzsubstanzen

Element	Quarzglas	Glas	Kieselgur	Kieselgel
Si	2,1	2,15	2,25	2,85
O	2,0	2,15	2,20	2,85

a) Die Standard-Halbwertsbreite für die Au 4f_{7/2}-Photolinie in der verwendeten Apparatur ist 1,3 eV. Die Unsicherheit der Werte beträgt ± 0,2 eV.

Weiterhin wurde untersucht, ob Anteile aus der Elektrolytlösung - wie z.B. Stickstoff-Spezies aus dem Abbau der Salpetersäure - in den Deckschichtaufbau eingreifen. Stickstoff-Verbindungen scheinen keine oder nur eine vernachlässigbar kleine Rolle beim Deckschichtaufbau zu spielen, da die Intensität der Stickstoff-Spezies in dieser Schicht im Bereich der Nachweisgrenze von XPS liegt.

Korrosion im Übergangsbereich passiv/transpassiv (1370 mV)

Dieser Potentialbereich ist dem sich an der Probenoberfläche unter Huey-Test-Bedingungen einstellenden Potential vergleichbar. Das bedeutet aber nicht, daß Huey-Test-Bedingungen durch diese Potentialeinstellung simuliert werden können, da sich mit Temperaturerhöhung die korrosiven Spezies der Salpetersäure ändern /6.6/. Die Korrosionszeit der Probe E 1370 betrug 5 h und entsprach einer Zeit, nach der der Stahl bereits länger mit konstanter Korrosionsgeschwindigkeit angegriffen wurde. Diese Zeitdauer war mit 5 h im Vergleich zum Huey-Test kurz, wodurch jedoch das Verhalten des Stahls zu Beginn der Korrosion besser verdeutlicht werden sollte. Es ließ sich auf der Oberfläche von den Legierungsbestandteilen nur noch Si in Form von SiO_2 nachweisen. Diese Komponente zeigte eine Aufladungsverschiebung der Photoelektronen (Abb. 6.10), was auf eine relativ dicke Schicht schließen läßt. Deshalb wurde ebenso wie bei den Huey-Test-Proben zur Untersuchung des Deckschichtaufbaus ein XPS-Tiefenprofil aufgenommen, da die Korrosionsschicht auch in diesem Fall sehr viel dicker als die Informationstiefe von XPS war. Nach einem Vergleich mit Referenzsubstanzen (vgl. Tab. 4.4) deuten die Augerparameter von 1711,6 eV für Si und 1039,3 eV für Sauerstoff auf gelartiges SiO_2 hin.

Das XPS-Tiefenprofil (Abb. 6.11) läßt eine Unterteilung in drei übereinander liegende oxidische Deckschichten zu:

- Als oberste Schicht findet man reines SiO_2 mit einer Dicke von ca. 45 nm.
- Unterhalb dieser durch die deutliche Aufladungsverschiebung gekennzeichneten SiO_2 -Schicht liegt eine weitere von ca. 70 nm Dicke, in der neben dieser gelartigen SiO_2 -Spezies noch Chromoxid sowie Eisen und Nickel in oxidischer Form zu finden sind. Mit zunehmender Sputtertiefe wird der Anteil der zunächst dominierenden SiO_2 -Schicht zugunsten der anderen Elemente mehr und mehr zurückgedrängt. Bedingt durch die Elektronenleitfähigkeit von Chrom-, Eisen- und Nickeloxid in den Passivschichten (s. Kap. 2.2.2) beträgt die Aufladungsverschiebung der Photoelek-

tronen nur noch einige Zehntel eV. Die Intensität von Cr erhöht

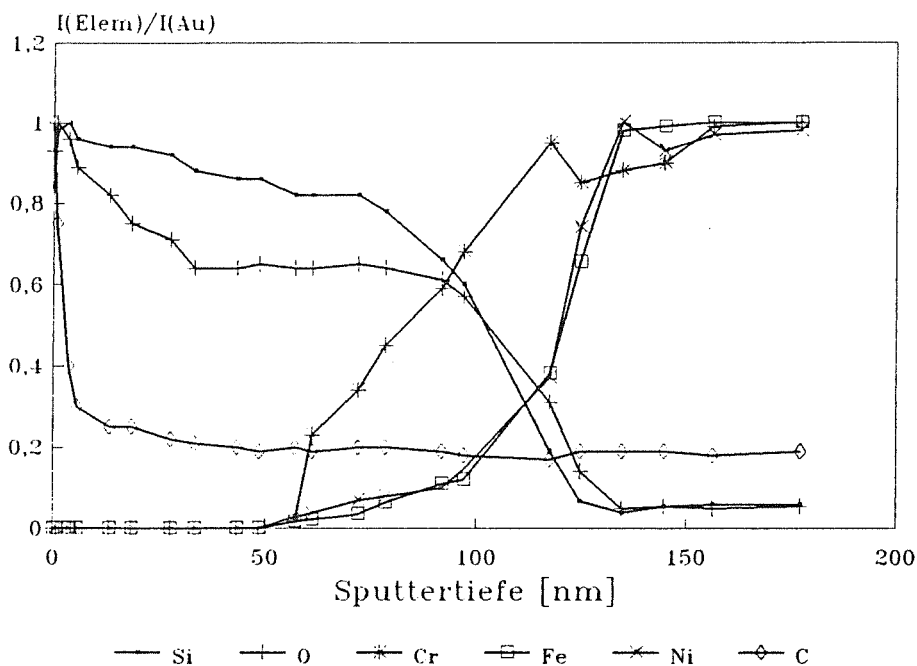


Abb. 6.11: XPS-Tiefenprofil einer bei 1370 mV in konzentrierter HNO_3 bei 30°C korrodierten Stahlprobe; die Intensitäten der Photoelektronenlinien sind auf die Intensität der Au 4f-Photoelektronenlinien bezogen und das Intensitätsverhältnis jeweils auf eins normiert (vgl. Kap. 3.6.2)

sich schnell mit steigender Sputtertiefe, und Chromoxid wird Hauptkomponente der Korrosionsschicht. Durch das wiederholte Sputtern kann für Chrom keine eindeutige Speziation der Oxide angegeben werden. Es ist jedoch zu vermuten, daß es sich bei der nachgewiesenen Spezies ursprünglich um Cr_2O_3 gehandelt hat. Der Ni-Anteil in dieser zweiten Schicht steigt ebenso wie der Fe-Anteil zunächst nur langsam an. Die Bindungsenergie der $2p_{3/2}$ -Photoelektronen von 854,0 eV wird zweiwertigem Ni zugeordnet. Eine genauere Speziation ist sowohl durch die geringe Ni-Intensität als auch aufgrund von sputterinduzierten Effekten

erschwert. Am Ende dieser Schicht liegt Ni in metallischer Form vor, was wahrscheinlich - wie in der Literatur /6.7/ beschrieben - durch Reduktion von Ni^{2+} zum Metall durch Ar-Ionenbeschuß hervorgerufen wird. Das Vorliegen von Fe in metallischer Form ist, wie bereits in Kap. 4.2 diskutiert, vermutlich ebenfalls auf sputterbedingte Reduktion zurückzuführen.

- Unterhalb dieser beiden Schichten schließt sich ein Bereich von wenigen Nanometern Dicke an, in dem neben der Hauptkomponente Chromoxid glasartiges SiO_2 , Fe° und Ni° auftreten. Diese Region ist vergleichbar mit der primären Korrosionsschicht nach Korrosion beim Ruhepotential. Cr ist in dieser Schicht angereichert.

In der Grenzschrift zwischen oxidischer Deckschicht und Substrat in ca. 125 nm Tiefe liegen alle Legierungsbestandteile ausschließlich in metallischem Zustand vor. Cr ist in diesem Gebiet angereichert, Ni dagegen geringfügig angereichert. In einer Sputtertiefe von etwa 180 nm wird die Volumenzusammensetzung des Stahls erreicht.

Korrosion im Transpassivbereich (1500 mV)

Nach Korrosion in diesem Bereich befand sich bei der Entnahme der Probe aus dem Korrosionsgefäß auf der Oberfläche eine weiße, geschlossene, schleimige, dicke Schicht, die bereits durch das Abspülen der Probe mit destilliertem Wasser (zur Beseitigung anhaftender Elektrolytlösung) teilweise entfernt wurde. Im UHV trockneten die verbleibenden inselartigen Bereiche, und deren zunächst einheitliche Oberfläche zeigte tiefe Risse.

Die XPS-Untersuchungen ergaben als Hauptkomponenten Si-Sauerstoffverbindungen. Unter der aufgeplatzten dicken Schicht, die aus isolierendem, mechanisch instabilem, gelartigem SiO_2 besteht, befindet sich die bereits nach Korrosion beim Ruhepotential nachgewiesene dünne, leitende, geschlossene, gelartige SiO_2 -Schicht (Abb. 6.10, Tab. 6.2). Da die Si-Augerparameter dieser gelartigen

SiO₂-Schichten ähnlich sind (Tab. 6.3), ist zu vermuten, daß es sich bei beiden Schichten um die gleiche SiO₂-Spezies handelt. Dabei bleibt durch die direkte Bindung an die darunter liegende Schicht die Geschlossenheit der dünnen SiO₂-Schicht und ihr leitender Kontakt mit der darunterliegenden Schicht erhalten. Gleichzeitig führt die Dicke der isolierenden SiO₂-Schicht zu mechanischer Instabilität, und der leitende Kontakt mit dem Substrat geht verloren. Andere Deckschichtkomponenten werden unter diesen SiO₂-Schichten sichtbar und gehören zu einer oxidischen Deckschicht (Tab. 6.2), deren Dicke geringer als 5 nm sein muß, da auch noch die metallischen Anteile von Cr, Fe und Ni aus dem Substrat nachgewiesen werden. Diese oxidische Schicht direkt auf dem Substrat besteht im wesentlichen aus Cr₂O₃. Die im Transpassivbereich erwartete Oxidation von Cr³⁺ zu Cr⁶⁺ (vgl. Kap. 2.2.2) konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Neben Cr₂O₃ enthält diese Schicht noch oxidische und hydroxidische Fe³⁺-Anteile und eine geringe Menge an glasartigem SiO₂ (Abb. 6.10). Ni ist am Deckschichtaufbau nicht beteiligt.

6.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Potentiodynamische Messungen geben einen Überblick über die Lage von Aktiv-, Passiv- und Transpassivbereich des jeweiligen Werkstoffs im entsprechenden Korrosionsmedium. Dadurch wird eine sinnvolle Auswahl von Potentialen für potentiostatische Untersuchungen ermöglicht. In 14,4 n HNO₃ ist der beginnende Passivbereich von der kathodischen Teilreaktion überlagert. In konzentrierter Salpetersäure bei 30°C liegt das Ruhepotential des Stahls im Passivbereich (1100 mV, s. Abb. 6.7), d.h. der Stahl zeigt - wie erwartet - spontane Passivierung. Eine Untersuchung des Korrosionsverhaltens allein mit elektrochemischen Methoden ist nur bei Potentialen oberhalb des Ruhepotentials und auch hier nur bedingt möglich, denn es müssen auch in diesen Bereichen das Potential beeinflussende Nebenreaktionen der Salpetersäure berücksichtigt wer-

den (vgl. Kap. 2.1.2). Der anodische Strom steigt bei Potentialen oberhalb von E_{corr} an, was neben dem durch die anodische Sauerstoffentwicklung ab 1,229 V /6.8/ bedingten Beitrag auch auf einen erhöhten Massenabtrag zurückzuführen ist.

Dieser Befund wurde durch die RNT-Messungen bei Elektrodenpotentialen von 1370 mV (Übergang passiv/transpassiv) und 1500 mV (Transpassivbereich) bestätigt (s. Abb. 6.9). Durch die Erfassung der selektiven Abtragsraten mittels RNT können wesentliche Informationen über das Korrosionsverhalten des Stahls 1.4361 erhalten werden. Das bevorzugte Herauslösen von Fe und Ni zu Beginn der Korrosion führt zu einer an Cr angereicherten Schicht. Mit zunehmender Korrosionszeit schwächt sich der Anreicherungseffekt ab, und nach Erreichen des Gleichgewichtszustands korrodiert der Stahl mit seiner Volumenzusammensetzung.

Zusätzlich zu diesen Ergebnissen lassen sich aus den XPS-Messungen weitere Aussagen zum Korrosionsmechanismus machen, die vor allem das Verhalten von Si betreffen. Durch die Salpetersäureeinwirkung bildet sich bei den untersuchten Proben eine primäre Korrosionsschicht, die hauptsächlich aus Cr_2O_3 mit geringerem Beitrag von Fe_2O_3 und hydroxidischen Anteilen besteht. Si reichert sich zu Beginn der Korrosion ebenso wie Cr in der Deckschicht an. Es beteiligt sich am Passivschichtaufbau zunächst in Form einer glasartigen SiO_2 -Komponente, die in der primären Korrosionsschicht eingelagert ist (s. Kap. 4). Ni ist am oxidischen Deckschichtaufbau nicht beteiligt. Auf der primären Korrosionsschicht wächst eine gelartige SiO_2 -Schicht auf. Nach der Literatur /6.9, 6.10/ besitzt SiO_2 in oxidierenden Säuren von den Oxiden der Legierungsbestandteile die größte thermodynamische und elektrochemische Stabilität. Deshalb ist Si bestrebt, elektrolytseitig eine geschlossene SiO_2 -Schicht aufzubauen. Da es jedoch nur zu ca. 4% in der Legierung vorhanden ist, reicht zu Beginn der Korrosion vermutlich der Anteil an Si in den oberen Atomlagen nicht aus, um eine hauptsächlich aus SiO_2 bestehende primäre Korrosionsschicht aufzubauen. Mit zunehmender Metallauflösung und Korrosionsdauer wird die weitere Zunahme einer $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Schicht zugunsten des Aufbaus einer

reinen SiO_2 -Schicht unterdrückt. Beim Ruhepotential handelt es sich dabei um eine dünne, leitende, die gesamte Oberfläche bedeckende SiO_2 -Gelschicht. Bei höheren Potentialen wird diese Gelschicht dicker und dominiert die Korrosionsschicht. Der leitende Kontakt zum Substrat geht verloren.

Im Übergangsbereich passiv/transpassiv liegt eine dicke, isolierende SiO_2 -Gelschicht an der Oberfläche vor. Si, das bei hohen Potentialen eine geschlossene SiO_2 -Schicht aufbaut, zeigt damit ein gegenläufiges Verhalten zu den übrigen Legierungsbestandteilen, die unter diesen Bedingungen durch stärkere Metallauflösung in Lösung gehen. Dies ist deutlich an der breiten Diffusionszone von Cr, Fe und Ni durch die Kieselgelschicht unterhalb der reinen SiO_2 -Schicht zu beobachten (Kap. 6.2.1.2). Da sich die Konzentration dieser Elemente entlang der Diffusionsstrecke vom Substrat zum Elektrolyten verringert, sie andererseits aber bei RNT-Messungen in der Korrosionslösung auftreten, muß man annehmen, daß die Konzentration von Fe, Cr und Ni in der reinen SiO_2 -Schicht unterhalb der Nachweisgrenze von XPS liegt.

Im Transpassivbereich wird durch die hohe Metallauflösung (vgl. Abb. 6.9) schnell Si freigesetzt, was zur Bildung der gelartigen, die Oberfläche dominierenden SiO_2 -Schicht führt. Dem entspricht auch die geringe Dicke der primären Korrosionsschicht. Trotz des großen Metallabtrags kann eine Diffusion der Komponenten durch die Gelschicht nicht nachgewiesen werden. Das Trocknen der Gelschicht im UHV führt zu ihrem Aufplatzen. Dadurch bedingt können im XPS-Spektrum (Abb. 6.10) zwei gelartige SiO_2 -Spezies beobachtet werden: eine dünne Schicht, die noch leitenden Kontakt zum Substrat besitzt und relativ fest auf der primären Korrosionsschicht (bzw. deren Bestandteilen) haftet und eine dicke, isolierende Gelschicht, die zwar strukturmäßig der eben genannten leitenden Schicht entspricht, jedoch aufgrund der Porosität und des Wasserentzugs mechanisch instabiler wurde.

Mit Zunahme des Wassergehalts in SiO_2 -Substanzen ist der Augerparameter nach Wagner et al. /4.9/ im Vergleich zu anderen Si-Spe-

zies niedriger (vgl. dazu Tab. 4.3). Die für die gelartigen SiO_2 -Verbindungen mit zunehmendem Elektrodenpotential (Tab. 6.3) abnehmenden Werte für α lassen vermuten, daß der Wassergehalt in der gelartigen Schicht mit zunehmendem Potential größer wird. Dies könnte darauf hindeuten, daß hier bei der Zersetzung der 14,4 n HNO_3 wasserliefernde Reaktionen (s. Kap. 2.1.2) bevorzugt werden. Der Wassergehalt bedingt eine stärkere Porosität, was zusätzlich zu dem potentialbedingten Metallabtrag einen potentiellen Einfluß auf das Abtragsverhalten durch eine geringere Schutzfunktion der Passivschicht hat. Die Unterscheidung des Gels im Wassergehalt kann nur dann beobachtet werden, wenn das Gel sehr schonend getrocknet wird und zwischen Korrosionsende und XPS-Messung keine Alterung des Gels eintreten kann. Beides ist durch das standardisierte Verfahren der Korrosionsuntersuchungen (Abb. 6.6) gewährleistet.

Die RNT-Messungen zeigen, daß der Stahl nach Erreichen des Gleichgewichtszustands gemäß seiner Volumenzusammensetzung korrodiert, obwohl die Zusammensetzung der Korrosionsschicht - wie die XPS-Untersuchungen nachweisen - nicht der Volumenzusammensetzung entspricht. Aus den RNT- und den XPS-Messungen läßt sich für die untersuchten Proben folgendes Korrosionsverhalten von 1.4361 in konzentrierter HNO_3 postulieren:

* Ni wird zu Beginn der Korrosion bevorzugt gelöst. Es beteiligt sich nicht am Deckschichtaufbau, sondern diffundiert als zweiwertiges Ion durch die oxidische Deckschicht.

* Fe löst sich am Anfang ebenfalls bevorzugt, wobei gleichzeitig ein kleiner Anteil von Fe als dreiwertiges Eisenoxid die Deckschicht mitaufbaut.

* Cr bildet als Cr_2O_3 den Hauptbestandteil der primären Korrosionsschicht. Durch die starke Cr-Anreicherung in der Schicht wird Cr erst nach einiger Zeit gemäß seinem Volumenanteil in der Lösung nachgewiesen.

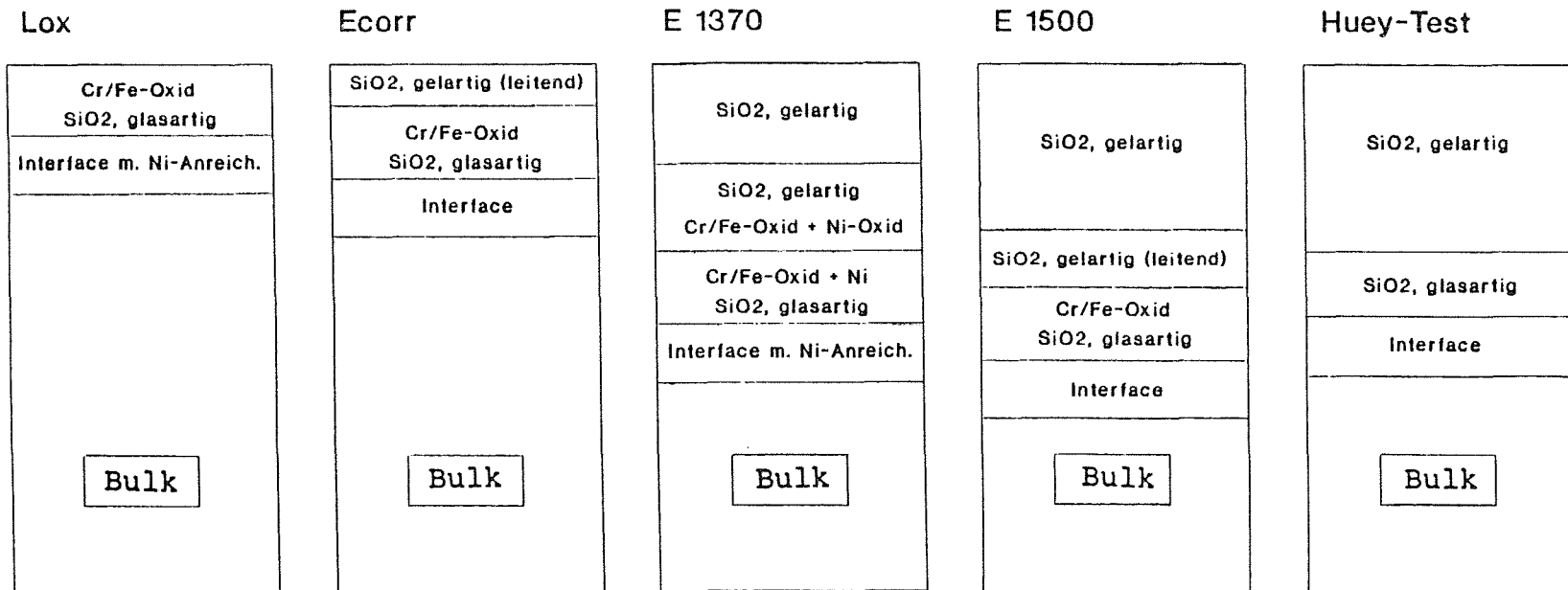
* Si reichert sich zuerst in der primären Korrosionsschicht an. Es bilden sich in dieser Schicht glasartige SiO_2 -Bereiche, die in der Chrom- und Eisenoxidschicht eingelagert sind. Durch Diffusion von Si aus dem Substrat durch diese Schicht wird genügend Si frei, um auf der primären Korrosionsschicht eine weitere Schicht auszubilden, die aus gelartigem SiO_2 besteht und deren Dicke von den Korrosionsbedingungen abhängt.

7. DISKUSSION DES DECKSCHICHTAUFBAUS VON 1.4361 NACH UNTERSCHIEDLICHEN KORROSIONSPROZEDUREN

Der sich durch die Korrosion einstellende Zustand in der Korrosionsschicht hängt unter anderem von der verwendeten Säure, ihrer Stärke und Temperatur, sowie von der Korrosionszeit und vom Potential ab. Alle diese Parameter können den Korrosionsprozeß merklich beeinflussen, sind aber auch untereinander nicht unabhängig. Aus diesem Grund sollten nur die jeweiligen durch Luftoxidation, Huey-Test, oder Elektrochemie erreichten Endzustände der Korrosionsschichten miteinander verglichen und anhand ihrer oberflächenanalytischen Charakterisierung (Abb. 6.12) einander gegenübergestellt werden.

Nach Luftoxidation ist der experimentell ermittelte Schichtaufbau vergleichsweise einfach. Auf einer an Ni angereicherten Grenzschicht (Interface) befindet sich die primäre Korrosionsschicht aus Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und eingelagertem glasartigem SiO_2 . Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands kann bei Luftoxidation die primäre Korrosionsschicht (vgl. Kap. 4) nicht weiterwachsen, weil die Korrosionsprodukte bei Raumtemperatur nicht flüchtig sind und das ständige Auflösen und Nachbilden der Korrosionsschicht - wie es bei Korrosion in Elektrolytlösungen auftritt /2.1/ - nicht möglich ist. Das bedeutet jedoch, daß sich die einmal an der Atmosphäre gebildete Passivschicht unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen nicht wesentlich verändert.

Dem Schichtaufbau nach Luftoxidation entspricht die primäre Korrosionsschicht nach Korrosion bei den drei Potentialen E_{corr} , E 1370 und E 1500 (vgl. Kap. 6.2.1.2). Zusätzlich treten dann in Salpetersäure durch den stetigen Metallabtrag die spezifischen Eigenschaften des Si-haltigen Stahls hervor, indem auf dieser primären Korrosionsschicht eine weitere gelartige SiO_2 -Schicht aufwächst, die mit steigendem Potential immer dicker wird und gleichzeitig mehr Wasser aufnimmt.



Schichtdicken nicht maßstäblich

Abb. 6.12: Schematischer Schichtaufbau von 1.4361 nach Luftoxidation, für verschiedene Korrosionspotentiale (E_{corr}, E 1370, E 1500) und nach Korrosion im Huey-Test; Interface: Grenzschrift zwischen Substrat und Deckschicht; Bulk: Volumenzusammensetzung

Beim Ruhepotential (E_{corr}) ist diese Gelschicht zunächst noch so dünn, daß der leitende Kontakt zum Substrat durch die elektronenleitende primäre Korrosionsschicht gewährleistet ist. Wenn die Gelschicht durch längere Standzeiten bzw. Potentialen oberhalb von E_{corr} anwächst, geht der leitende Kontakt durch die Isolatoreigenschaften des Gels verloren.

Bei der Probe E 1370 ist die oberste, nur aus gelartigem SiO_2 bestehende, isolierende Schicht ca. 45 nm dick. Darunter schließt sich eine breite Diffusionszone an, in der neben Kieselgel Fe, Cr und Ni in oxidischer Umgebung nachgewiesen wurden. Der Anteil dieser Elemente nimmt in der Gelschicht zum Substrat hin zu. Zwischen Gel und Substrat befindet sich die bereits beschriebene primäre Korrosionsschicht, wobei im Gegensatz zu den übrigen Proben Nickel vermutlich aufgrund von Diffusionseffekten auch in dieser Schicht registriert wurde.

Der hohe Massenabtrag im Transpassivbereich (Probe E 1500), das heißt das selektive Herauslösen von Fe, Cr und Ni, führt zu einer schnellen Freisetzung von Si für den Schichtaufbau. Das bewirkt eine im Vergleich zu den bei den niedrigeren Potentialen korrodierten Proben dünne, primäre Korrosionsschicht und eine sehr dominierende, stark wasserhaltige SiO_2 -Schicht. Bei letzterer lassen sich nach dem Trocknen zwei gelartige Komponenten nachweisen, die sich in ihrer Struktur ähneln: eine dünne Gelschicht mit leitendem Kontakt zum Substrat, die fest auf der primären Korrosionsschicht haftet, und eine zweite Schicht, die aufgrund der Dicke isolierend wirkt und durch den Wasserentzug nur eine geringe mechanische Stabilität aufweist.

Bei der Korrosion im Huey-Test bildet sich ebenfalls eine dicke, isolierende und poröse SiO_2 -Gelschicht (vgl. Kap. 5). Diese Gelschicht weist je nach untersuchter Huey-Test-Probe inhomogene Schichtdicken bis in den μm -Bereich auf und ist - wie auch bei der Probe E 1500 beobachtet - mechanisch instabil. Im Gegensatz zu dem bisher beschriebenen Aufbau der Deckschichten liegt bei den Huey-Test-Proben jedoch keine primäre Korrosionsschicht aus Chrom- und

Eisenoxid mit eingelagertem glasartigem SiO_2 vor, sondern diese Schicht besteht nur aus glasartigem SiO_2 . Fe, Cr und Ni liefern keinen Beitrag zum Oxidschichtaufbau.

Das sich unter Huey-Test-Bedingungen an der Probenoberfläche einstellende Potential liegt in einem Bereich der Stromspannungskurve, der dem im Übergangsbereich passiv/transpassiv eingestellten Potential (1370 mV) vergleichbar ist. Die Unterschiede in der primären Korrosionsschicht zwischen den Huey-Test-Proben und der Probe E 1370 können verschiedene Ursachen haben, denn sowohl die Korrosionszeit als auch die Temperatur des Elektrolyten sind sehr verschieden. Außerdem wurden die Huey-Test-Proben vor den oberflächenanalytischen Messungen aus technischen Gründen länger gelagert als die elektrochemisch korrodierten Proben. Dies kann zu einer gleichmäßigen Verteilung von Fe, Cr und Ni in der Deckschicht durch Diffusion geführt haben, wobei ihre Konzentration unter die Nachweisgrenze von XPS sinkt. Die vorliegenden Untersuchungen lassen keine Aussage darüber zu, welcher der genannten Gründe tatsächlich für das unterschiedliche Verhalten verantwortlich ist.

Ein Vergleich zwischen Literaturangaben /1.14/ zum Deckschichtaufbau von 1.4361 nach Korrosion in hochkonzentrierter, wasserfreier Salpetersäure mit den Ergebnissen dieser Arbeit zeigt, daß auch bei den in HOKO korrodierten Proben ein ähnlicher Deckschichtaufbau nachgewiesen wurde. Auf der primären Korrosionsschicht, die jedoch nur aus Chrom - und Eisenoxid besteht, bildet sich eine dicke SiO_2 -Schicht. Die Unterschiede in der primären Korrosionsschicht durch die verschiedenen Korrosionsbehandlungen weisen darauf hin, daß sich eine mögliche Änderung des Korrosionsmechanismus durch geänderte Korrosionsparameter vorwiegend in dieser Schicht widerspiegeln sollte.

Die XPS-Messungen haben gezeigt, daß die untersuchten Proben trotz sehr unterschiedlicher Korrosionsbedingungen qualitativ den gleichen Deckschichtaufbau besitzen: auf dem Substrat befindet sich die primäre Korrosionsschicht mit einer darüber liegenden dünnen, leitenden SiO_2 -Schicht, die wiederum von einer dicken, isolie-

renden Gelschicht bedeckt ist. Der Beitrag der verschiedenen Spezies zu den einzelnen Schichten ist je nach Probe verschieden. Bei der dünnen, leitenden und der dicken, isolierenden Gelschicht handelt es sich um eine grundsätzlich gleiche SiO_2 -Spezies (vgl. Kap. 6.2.1.2).

8. SCHLUSSBEMERKUNGEN

Das Ziel der Arbeit war es, durch Anwendung und Kombination von Elektrochemie, Radionuklidtechnik und Oberflächenanalytik Informationen über das Korrosionsverhalten des Si-haltigen Sonderstahls X1 CrNiSi 1815 (Werkstoff-Nr. 1.4361) in 14,4 n HNO₃ zu erhalten und den Einfluß der Korrosionsbehandlung auf den chemischen Zustand und die Verteilung der Komponenten in der Korrosionsschicht oberflächenanalytisch zu studieren.

Diese Methodenkombination stellt besondere Anforderungen an die Geometrie und Oberfläche der verwendeten Proben. Deshalb wurde zunächst eine Prozedur zur Herstellung definierter und reproduzierbarer Probenauszgangszustände erarbeitet. Die XPS-Messungen ergaben, daß - unabhängig von der vorangegangenen Probenvorbehandlung - deren jeweils letzter Schritt reproduzierbar die Probenoberfläche bestimmt. Durch die grundlegenden Untersuchungen zum Einfluß der notwendigen Vorbehandlungsschritte am Stahl 1.4361 wurde deutlich, daß der Weg zur Herstellung geeigneter Proben bei Einhaltung vorgegebener Randbedingungen keine Auswirkungen auf den durch Korrosion erreichten Endzustand der Passivschicht hat.

Die oberflächenanalytischen Methoden erweitern und ergänzen die mittels EC und RNT erhaltenen Informationen über das Korrosionsverhalten des Stahls 1.4361 wesentlich, da sie die chemische Zusammensetzung der Korrosionsschicht in Abhängigkeit von der jeweiligen Korrosionsbehandlung wiedergeben. Durch Tiefenprofil-Messungen wurden Informationen über die Tiefenverteilung der Elemente und die Dicke der Passivschichten erhalten, wobei die hauptsächlich verwendeten XPS-Tiefenprofile zusätzliche Angaben über den Bindungszustand der Legierungsbestandteile in der jeweiligen Tiefe ergaben. Die Speziation der in der Korrosionsschicht vorliegenden Verbindungen durch Vergleich mit untersuchten Referenzsubstanzen oder mit einem der Probe ähnlichen Bezugssystem lieferte Hinweise über den Korrosionsmechanismus. Bei den untersuchten Proben setzt sich die Korrosionsschicht immer aus mehreren Schichten zusammen. Fe und Ni lösen sich zu Korrosionsbeginn bevorzugt, wobei ein Teil

des Eisens als Fe_2O_3 zur Bildung der primären Deckschicht verwandt wird. Ni ist am Deckschichtaufbau nicht beteiligt, sondern liegt angereichert an der Grenzschicht zwischen Substrat und oxidischer Deckschicht vor. Cr reichert sich durch das spezifische Herauslösen von Fe und Ni an der Oberfläche an und bildet als Cr_2O_3 den Hauptbestandteil der primären Korrosionsschicht. In dieser Schicht ist ebenfalls durch den Korrosionsangriff freiwerdendes Si in Form von glasartigem SiO_2 vorhanden. Auf dieser primären Korrosionsschicht, die der Passivschicht einer luftoxidierten Stahlprobe entspricht, wächst in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential eine unterschiedlich dicke, gelartige SiO_2 -Schicht auf.

Je dicker die gelartige Schicht wird, desto geringer wird ihre mechanische Stabilität. Dies wurde auch bei den Huey-Test-Proben nachgewiesen, deren Korrosionsschicht nur aus zwei SiO_2 -Schichten aufgebaut ist, einer glasartigen SiO_2 -Schicht direkt auf dem Substrat und einer darüber liegenden gelartigen SiO_2 -Schicht.

Die in dieser Arbeit zur Korrosion (Luftoxidation, Huey-Test, Elektrochemie) und zur Bestimmung von Massenabtragsraten (Differenzwägung, Radionuklidtechnik) benutzten Methoden unterschieden sich erheblich in ihren Parametern, so daß die Auswirkungen einzelner Faktoren auf das Korrosionsverhalten nicht erfaßt wurden. Jedoch ergaben die nach der jeweiligen Korrosion oberflächenanalytisch untersuchten Endzustände der Korrosionsschicht, daß der Aufbau der Deckschichten einander ähnlich ist.

Obwohl einige Fragen zum Korrosionsmechanismus durch die vorliegenden Experimente geklärt werden konnten, sind im Verlauf der Arbeit neue Fragen entstanden. So wäre es wünschenswert, die Ursachen für die Unterschiede in der primären Korrosionsschicht, die eine Änderung des parameterabhängigen Korrosionsverhaltens vermuten lassen, durch eine gezielte Variation von Säurestärke, Korrosionszeit und Temperatur zu studieren. Für weiterführende Untersuchungen wurden deshalb zunächst Proben von 1.4361 unter den extremen Bedingungen von siedender, hochkonzentrierter, wasserfreier Salpetersäure korrodiert. Differenzwägungen nach der Korro-

sion /8.1/ zeigten, daß die unterschiedlichen Probenvorbehandlungsschritte auch in diesem Fall keinen Einfluß auf das Korrosionsverhalten besitzen. Eine oberflächenanalytische Charakterisierung der Korrosionsschicht und des Deckschichtaufbaus soll im Rahmen der Fortführung der hier dargestellten Untersuchungen erfolgen.

Das Studium des Einflusses von Temperatur und Korrosionsdauer auf den Korrosionsmechanismus führt durch Vergleich mit dem Verhalten des Stahls bei aufgeprägten Potentialen möglicherweise zu einer Korrelation dieser sehr unterschiedlichen Parameter. Dazu sollte jedoch der Beitrag des Elektrolyten (HNO_3) zum Korrosionsstrom für die verschiedenen Säurekonzentrationen bekannt sein, da die Berechnung von Massenabtragsraten allein aus elektrochemischen Daten zu unsicheren Werten führen kann. Dieser Einfluß des Elektrolyten könnte bestimmt werden, indem mittels RNT durch entsprechend zahlreiche Messungen bei den entsprechenden Potentialen der anodische Teilstrom der Metallauflösung ermittelt wird oder indem die Korrosion des gleichen Werkstoffs in einer nichtoxidierenden Säure (z.B. H_2SO_4) unter sonst gleichen Bedingungen stattfindet. Durch letzteres wäre zusätzlich die Möglichkeit gegeben zu untersuchen, wie die Art der Säure das Korrosionsverhalten des Stahls beeinflußt.

Weiterhin ist von Interesse, ob und wie sich eine Änderung des Si-Gehalts des Stahls auf den Korrosionsmechanismus unter den diversen Korrosionsbedingungen auswirkt. Dazu wäre es erforderlich, Legierungen des gleichen Werkstofftyps mit unterschiedlichen Si-Anteilen sowohl im Ausgangszustand als auch nach entsprechender Korrosion miteinander zu vergleichen.

Auch zur Beantwortung dieser Fragen sind oberflächenanalytische Methoden notwendig, um Veränderungen in der Korrosionsschicht durch Änderung der Korrosionsbedingungen und deren Auswirkung auf den Korrosionsmechanismus wiederzugeben.

9. LITERATUR

- 1.1 Castle J.E., Surf.Interface Anal. 9, 345 (1986)
- 1.2 Hornbogen E., "Werkstoffe", Springer, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo 1987
- 1.3 Grabke H.J. (Hrsg.), "Oberflächenanalytik in der Metallkunde", Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel 1983
- 1.4 Scheer L., Berns H., "Was ist Stahl", Eine Stahlkunde für jedermann, Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1980
- 1.5 Rahmel A., Schwenk W., "Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen", Verlag Chemie GmbH, Weinheim - New York 1977
- 1.6 Tödt F.(Hrsg.), "Korrosion und Korrosionsschutz", Walter de Gruyter & Co., Berlin 1961
- 1.7 Simon R., KfK 4372 (1988)
- 1.8 Armijo J.S., Wilde B.E., Corr.Sci. 8, 649 (1968)
- 1.9 Horn E.-M., Hochörtler G., Peters H., Z.Werkstofftech. 18, 436 (1987)
- 1.10 Horn E.-M., Kohl H., Werkstoffe und Korrosion 37, 57 (1986)
- 1.11 Horn E.-M., Kügler A., Z.Werkstofftech. 8, 362-370, 410-417 (1977)
- 1.12 Desestret A., Epelboin I., Froment M., Guiraldeno P., Corrosion Science 8, 225 (1968)
- 1.13 Desestret A., Ferriol J., Vallier G., Materiaux et Techniques 9/10, 621(1977)
- 1.14 Horn E. M., Kilian R., Schoeller K., Z.Werkstofftech. 13, 274 (1982)
- 1.15 Diekmann H., Gräfen H., Holm R., Horn E.-M., Storp S., Z.Werkstofftech. 9, 37 (1978)
- 1.16 Wranglen G., "Korrosion und Korrosionsschutz", Springer, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1985
- 1.17 Gräfen H., Kahl F., Rahmel A. (Hrsg.), "1. Korrosionium", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974
- 1.18 Strehblow H.-H., "Combined Surface Analytical and Electrochemical Studies for Corrosion Research", European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Stuttgart 1987

- 1.19 Conference "Experimental Techniques in Corrosion Science", Oxford 1987
- 1.20 Huey R.W., Trans.Amer.Soc.Steel Treat. 18, 1126 (1930)
- 1.21 Stahl Eisen Prüfblatt 1870 (1979)
- 1.22 Weingerl H., Kriszt K., Zitter H., Werkstoffe und Korrosion 30, 804 (1979)
- 1.23 Vehlow J., Z. Werkstofftech. 12, 324(1981)
- 1.24 Marx G., Bestanpouri A., Erben W., Wegen D., Atomenergie-Kerntechnik 48, 16(1986)
- 1.25 Droste R., Dissertation, FU Berlin, 1987

- 2.1 Kaesche H., "Die Korrosion der Metalle", Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1979
- 2.2 Fäßler K., Chemie in unserer Zeit 3, 77 (1969)
- 2.3 Gräfen H., Horn E.-M., Gramberg U., in "Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik", Bd. 15, 4. Aufl., S. 1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1978
- 2.4 Kortüm G., "Lehrbuch der Elektrochemie", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1957
- 2.5 Vetter K.J., "Elektrochemische Kinetik", Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961
- 2.6 Hamann C.H., Vielstich W., "Elektrochemie II - Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1981
- 2.7 Atkins P.W., "Physikalische Chemie", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1987
- 2.8 Evans U.R., "Einführung in die Korrosion der Metalle", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1965
- 2.9 Holleman A.F., Wiberg E., "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York 1985
- 2.10 Vehlow J., Z.Werkstofftech. 13, 286 (1982)
- 2.11 Wagner C., Ber.Bunsenges.phys.Chemie 77, 1090 (1973)
- 2.12 Seo M., Furuichi R., Kamoto G.O., Sato N., Trans. Jap. Inst. Met. 16, 519 (1975)
- 2.13 Andreeva V.V., Corrosion NACE 20, 35 (1964)
- 2.14 Knoedler R., Heusler K.E., Electrochim.Acta 17, 197 (1972)

- 2.15 Trasatti S. (Ed.), "Electrodes of Conductive Metallic Oxides" Part A, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1980
- 2.16 Vijn A.K., in "Oxides and Oxide Films" Vol. 2, Diggle J.W. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York 1973
- 2.17 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium Bd. 15B, 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1959
- 2.18 Edström I.O., Carlen J.C., Kämpigne S., Werkstoffe und Korrosion 21, 789 (1970)
- 2.19 Briggs D., Seah M.P. (Hrsg.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley, Chichester 1983
- 2.20 Asami K., Hashimoto K., Corr.Sci. 19, 1007 (1979)
- 2.21 Castle J.E., Clayton C.R., Corr.Sci. 17, 7 (1977)
- 2.22 Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S., Corr.Sci. 18, 151 (1978)
- 2.23 Keller C., in "Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik", Bd. 5, 4. Aufl., S. 685, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980
- 2.24 Lux F., Chemie in unserer Zeit 5, 33 (1971)
- 2.25 Schulze W., "Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel", Ferdinand Enke, Stuttgart 1962
- 2.26 Maar-Stumm M., Bruns M., Klewe-Nebenius H., Ache H.J., Fresenius Z.Anal.Chem. 333, 406 (1989)
- 2.27 McIntyre N.S., in "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Briggs D., Seah M.P. (Hrsg.), S. 397, Wiley, Chichester 1983
- 2.28 Friedlander G., Kennedy J.W., Macias E.S., Miller J.M., "Nuclear and Radiochemistry" 3. Aufl., Wiley, Chichester 1981
- 2.29 Schulze W., "Radiochemie", Walter de Gruyter, Berlin-New York 1971
- 2.30 Erdtmann G., "Neutron Activation Tables", Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1976
- 2.31 Seelmann-Eggebert W., Pfennig G., Münzel H., Klewe-Nebenius H., Karlsruher Nuklidkarte, KfK, 5. Aufl. 1981
- 2.32 Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. (Hrsg.), "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., 1976

- 2.33 Grunthaner F.J., Maserjian J., TEEE Transactions on Nuclear Science 24, 2108 (1977)
- 2.34 Wagner C.D., J.Chem.Soc.Faraday Disc. 60, 291 (1975)
- 2.35 Thomas T.D., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 20, 117 (1980)
- 2.36 Rosen A., Lindgren I., Phys.Rev. 176, 114 (1968)
- 2.37 Swift P., Shuttleworth D. and Seah M.P., S. 437, in Ref. 2.19
- 2.38 Holm R., Storp S., Appl.Phys. 9, 217 (1976)
- 2.39 Scofield J.H., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 8, 129 (1976)
- 2.40 Li C.P., Proctor A., Hercules D.M., Appl. Spectrosc. 38, 880 (1984)
- 2.41 Shirley D.A., Phys.Rev. B 5, 4709 (1972)
- 2.42 Krause M.O., Ferreira J.G., J.Phys. B 8, 2007 (1975)
- 2.43 Carlson T.A., "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York-London 1975
- 2.44 Brisk M.A., Baker A.D., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 7, 197 (1975)
- 2.45 Fadley C.S., Shirley D.A., Freeman A.J., Bagus P.S., Mallow J.V., Phys.Rev.Lett. 23, 1397 (1969)
- 2.46 Viinikka E.-K., Larsson S., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 7, 163 (1975)
- 2.47 McIntyre N.S., Zetaruk D.G., Anal.Chem. 49, 1521 (1977)
- 2.48 Fuggle J.C., Alvarado S.F., Phys.Rev. A 22, 1615 (1980)
- 2.49 Nyholm R., Martensson N., Lebugle A., Axelsson U., J.Phys.F: Metal Phys. 11, 1727 (1981)
- 2.50 Maar-Stumm M., Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1986
- 2.51 Jenett H., Dissertation, Universität Marburg, 1984
- 2.52 Ebel M.F., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 22, 157 (1981)
- 2.53 Czanderna A.W. (Hrsg.) "Methods of Surface Analysis", Methods and Phenomena 1 - Their Applications in Science and Technology, Elsevier, Amsterdam 1975
- 2.54 Brümmer O., Heydenreich J., Krebs K.H., Schneider H.G., "Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen", Vieweg, Braunschweig 1980
- 2.55 Penn D.R., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 9, 29 (1976)
- 2.56 Powell C.J., Surf.Sci. 44, 29 (1974)
- 2.57 Szajman J., Leckey R.C.G., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 23, 83 (1981)

- 2.58 Flitsch R., Raider S.I., J.Vac.Sci.Technol. 12, 305 (1975)
- 2.59 Hill J.M., Royce D.G., Fadley C.S., Wagner L.F., Grunthner F.J., Chem.Phy.Lett. 44, 225 (1976)
- 2.60 Seah M.P., Dench W.A., Surf.Interface Anal. 1, 2 (1979)
- 2.61 Kaufmann R., Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1985
- 2.62 Behrisch R. (Hrsg.), "Sputtering by Particle Bombardment II - Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography", Topics Appl.Phys. 52, Springer, Berlin 1983
- 2.63 Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y., Itoh N., Kazumata Y., Miyagawa S., Morita K., Shimizu R., Tawara H., Atomic Data and Nuclear Data Tables 31, 1 (1984)
- 2.64 Storp S., Holm R., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 16, 183 (1979)
- 2.65 Mathieu H.J., Landolt D., Corr.Sci.26, 547(1986)
- 2.66 Brundle C.R., Chuang T.J., Wandelt K., Surf.Sci. 68, 459 (1977)
- 3.1 Kraft R., Leistikow S., Pott E., KfK 3878 (1985)
- 4.1 Hirokawa K., Honda F., Oku M., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 6, 333 (1975)
- 4.2 Asami K., Hashimoto K., Corr.Sci. 17, 559 (1977)
- 4.3 Hawn D.D., DeKoven B.M., Surf.Interface Anal. 10, 63 (1987)
- 4.4 Allen G.C., Curtis M.T., Hooper A.J., Tucker P.M., J.Chem. Soc.Dalton Trans. 14, 1525 (1974)
- 4.5 Allen G.C., Tucker P.M., Wild R.K., J.Chem.Soc.Faraday II 74, 1126 (1978)
- 4.6 Kim K.S., Baitinger W.E., Amy J.W., Winograd N., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 5, 351 (1974)
- 4.7 McIntyre N.S., Cook M.G., Anal.Chem. 47, 2208 (1975)
- 4.8 Desimoni E., Malitesta C., Zambonin P.G., Rivière J.C., Surf.Interface Anal. 13, 173 (1988)
- 4.9 Wagner C.D., Passoja D.E., Hillery H.F. Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T., Taylor J.A., J.Vac.Sci.Technol. 21, 933 (1982)

- 4.10 Puglisi O., Torrisci A., Marletta G., J. Non Cryst.Solids 68, 219 (1984)
- 4.11 Vasquez P., Puglisi O., Licciardello A., Arnold G.W., Patti A., Pignataro S., Surf.Interface Anal. 10, 327 (1987)
- 4.12 Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H., Anal.Chem. 51, 466 (1979)
- 4.13 Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S., Corr.Sci. 16, 35 (1976)
- 4.14 Olefjord I., Corr.Sci. 15, 687 (1975)
- 4.15 Carriere B., Deville J.P., Brion D., Escard J., J.El.Spectrosc.Relat.Phenom. 10, 85 (1977)
- 4.16 Barr T.L., Applicat.Surf.Sci. 15, 1 (1983)
- 4.17 Finster J., Schulze D., Phys.Stat.Sol.(a) 68, 505 (1981)
- 4.18 Miller M.L., Linton R.W., Anal.Chem. 57, 2314 (1985)
- 4.19 Lewis E.A., Irene E.A., J.Vac.Sci.Technol. A 4, 916 (1986)
- 4.20 Wagner C.D., Six H.A., Jansen W.T., Taylor J.A., Applicat. Surf.Sci. 9, 203 (1981)

- 5.1 Kraft R., private Mitteilung
- 5.2 Tischner H., Pieger B., Kratzer A., Horn E. M., Werkstoffe und Korrosion 37, 119 (1986)
- 5.3 Scherer G.W., J. Non Cryst. Solids 100, 77 (1988)

- 6.1 Storp S., S. 143, in Ref. 1.3
- 6.2 Gesmundo F., de Asmundis C., Battilana G., Ruedl E., Werkstoffe und Korrosion 38, 367 (1987)
- 6.3 Wandelt K., Surf.Sci. Reports 2, 1 (1982)
- 6.4 Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S., Corr. Sci. 17, 713 (1977)
- 6.5 Leistikow S. in "Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung", Rahmel A.(Hrsg.), S. 33, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel 1983
- 6.6 Horn E.-M., Keiser H., Schoeller K., Monatshefte für Chemie 118, 1205 (1987)
- 6.7 Kim K.S., Winograd N., Surf.Sci. 43, 625 (1974)

- 6.8 Weast R.C., Astle M.J., "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 62. ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1981
- 6.9 Latimer W.M., "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in aqueous Solutions", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1959
- 6.10 Kubaschewski O., Evans E. LL., Alcock C.B., "Metallurgical Thermochemistry" 4. ed., Pergamon Press Ltd., Oxford-London-Edinburgh-New York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig 1967
- 8.1 Horn E.-M., private Mitteilung