

Montanuniversität Leoben

**Methodenentwicklung zur Präparation von
segregierten und oxidierten Korngrenzen in
warmgewalzten Stahlbändern mittels Atomsonde**



Diplomarbeit

Paul Ebenberger

Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit voestalpine Stahl GmbH, Linz, durchgeführt.

Leoben, Mai 2015

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Univ.-Prof. DI Dr.mont. Helmut Clemens, stellvertretend für das Department Metallkunde und Werkstoffprüfung sowie der voestalpine Stahl GmbH in Linz, die es mir ermöglichten eine derart interessante Diplomarbeit zu schreiben.

Ganz besonders möchte ich mich bei DI Dr.techn. Francisca Mendez Martin und DI Dr.mont. Sophie Primig für die Betreuung, die Hilfestellungen sowie die angenehme und kompetente Zusammenarbeit während der Diplomarbeit bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei DI Dr. Bernhard Linder für die Unterstützung und Betreuung im Rahmen meiner Diplomarbeit herzlich bedanken.

Zuletzt sage ich „Herzlichen Dank“ allen, die mich während meines Studiums begleitet und unterstützt haben. Hervorheben möchte ich meine Familie, die mir das Studium in Leoben überhaupt ermöglicht haben und mich zu jederzeit in meinen Vorhaben gestärkt haben.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Kurzfassung – Abstract	IV
<u>1 Einleitung</u>	<u>1</u>
<u>2 Literaturrecherche</u>	<u>2</u>
2.1 Probenpräparationstechniken für Atomsonde	2
2.1.1 Elektrochemisches Polieren	2
2.1.2 Chemisches Polieren	3
2.1.3 Präparationstechniken für Focused Ion Beam	3
2.1.4 Alternative Techniken für Site Specific Preparation	7
2.2 Korngrenzen-Phänomene bei Mehrphasen-Stählen	8
2.2.1 Oberflächennahe Entkohlung	9
2.2.2 Oxidation der Hauptelemente	10
2.2.3 Einfluss von Antimon	14
2.3 Oberflächenphänomene bei Mehrphasen-Stählen	15
2.3.1 Einfluss von Silizium	15
2.3.2 Einfluss von Mangan	16
2.3.3 Einfluss von Aluminium	16
2.3.4 Einfluss des atmosphärischen Taupunktes	16
2.3.5 Einfluss des atmosphärischen Wassergehaltes	19
2.3.6 Einfluss der Temperatur	19
<u>3 Experimentelles</u>	<u>21</u>
3.1 Untersuchtes Material	21
3.2 Präparation für Atomsondentomographie und Transmissions- Elektronenmikroskopie	22
3.2.1 Kombination Elektrochemisches Polieren und Focused Ion Beam	22
3.2.2 Lift-Out-Technik	22
3.3 Transmission-Electron Backscatter Diffraction	27
3.4 Transmissionselektronenmikroskopie	28
3.5 Atomsondenmessungen	30

4 Ergebnisse	31
4.1 Lift-Out-Technik	31
4.2 Transmission-Electron Backscatter Diffraction	32
4.3 Transmissionselektronenmikroskopie	33
4.4 Atomsondenmessungen	34
4.4.1 Auswertung – Grundgefüge	35
4.4.2 Auswertung – Entkohlte, nichtoxidierte Zone	38
4.4.3 Auswertung – Entkohlte, oxidierte Zone	41
5 Diskussion	47
6 Zusammenfassung	50
7 Literaturverzeichnis	51

Abkürzungsverzeichnis

Atomsondentomographie (Atom Probe Tomography)	APT
Local Electrode Atom Probe	LEAP
Rasterelektronenmikroskop	REM
Transmissionselektronenmikroskop	TEM
Focused Ion Beam	FIB
Transmission-Electron Backscatter Diffraction	t-EBSD
Lichtmikroskop	LiMi
Sekundärionen Massenspektroskopie	SIMS
Interne Selektive Oxidation	ISO
Gas Injection System	GIS
Röntgenphotoelektronenspektroskopie	XPS
Massen-Prozent	m%
Atom-Prozent	at%

Kurzfassung

Bei der Herstellung ist warmgewalztes Stahlband im Zuge des Haspelns einer ungleichmäßigen Temperaturbelastung ausgesetzt. Auf Grund der vorherrschenden Abkühlbedingungen beim Aufhaspeln ergeben sich eine Entkohlung sowie eine Oxidation in der oberflächennahen Schicht, im Speziellen entlang der Korngrenzen. Im Fokus dieser Arbeit standen die zielgenaue Präparation dieser Grenzflächen mittels Focused Ion Beam-unterstützter Techniken sowie die Untersuchung der Elementverteilung an diesen Korngrenzen am Beispiel eines Mehrphasenstahles. Atomsondentomographie ermöglicht es, die Zusammensetzung der Bereiche an und um die Grenzflächen mit atomarer Auflösung in drei Dimensionen zu bestimmen. Zur genaueren Charakterisierung der Proben vor den Atomsondenmessungen wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen sowie Transmission-Electron Backscatter Diffraction-Untersuchungen durchgeführt.

Abstract

During processing hot-rolled steel sheets are exposed to an uneven temperature distribution. Due to the prevailing cooling conditions in the coil a decarburization and an oxidation of the subsurface layer occur, especially along the grain boundaries. The main goals of this diploma thesis were the site-specific preparation of these grain boundaries using Focused Ion Beam preparation techniques and the investigation of the distribution of the alloying elements at these interfaces by means of atom probe tomography. Atom probe tomography enables the determination of the elements around the grain boundaries at atomic resolution in three dimensions. For additional characterization of the grain boundaries complementary techniques, such as transmission electron microscopy and transmission electron backscatter diffraction were used.

1 Einleitung

Warmgewalztes Mehrphasen-Stahlband bietet auf Grund seiner Eigenschaften Vorteile für eine Vielzahl von Anwendungen, wie die Verwendung als Blech oder Profil in der Automobilindustrie. Doch sowohl beim Warmband, als auch beim teilweise daraus hergestellten Kaltband, kann es zu einem Qualitätsabfall an der Oberfläche kommen. Ursache dieser Verschlechterung der Stahlbandoberfläche ist eine Oxidation entlang der Korngrenzen. Durch die Abkühlbedingungen, die während und nach dem Aufhaspeln herrschen, entsteht nahe der Oberfläche eine entkohlte Zone. Zusätzlich bilden sich im obersten Bereich dieser kohlenstoffarmen Schicht Oxide, die sich besonders an den Korngrenzen anlagern.

Das Ziel hinter dieser Diplomarbeit ist es, die unterschiedlichen Bereiche in Oberflächennähe, die entkohlte sowie die entkohlte und oxidierte Zone, mit hochauflösenden Analysemethoden zu untersuchen. Zur zielgenauen Präparation der Korngrenzen wird auf die Möglichkeiten eines Dual Beam Focused Ion Beam-Systems zurückgegriffen. Mit der Lift-Out-Technik können exakt definierte Materialregionen für weitere Untersuchungen präpariert werden.

Um die Elementverteilung an und um die Korngrenzen dieser entkohlten bzw. entkohlten und oxidierten Zone zu bestimmen, werden die Proben mit Hilfe der Atomsondentomographie untersucht. Damit ist es möglich, Zusammensetzung und Verteilung der Legierungselemente mit atomarer Auflösung zu bestimmen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten transmissioelektronenmikroskopischen (TEM-) sowie Transmission-Electron Backscatter Diffraction (t-EBSD-) Untersuchungen erlauben sehr detaillierte Aussagen über die Beschaffenheit der Proben sowie der enthaltenen Korngrenzen bereits vor den Atomsondenmessungen.

Auf Basis der Erkenntnisse, die mit Atomsonde, t-EBSD und TEM ermittelt wurden, kann auf die Diffusions- und Segregationsvorgänge, die Entkohlung und Oxidation nahe der Oberfläche bewirken, geschlossen werden.

2 Literaturrecherche

Im Zuge der Literaturrecherche für diese Diplomarbeit wurden 41 Quellen (Artikel in Fachzeitschriften, Konferenzberichte, Fachbücher) studiert. Der wichtigste Inhalt wurde aus 16 dieser Literaturstellen zusammengefasst.

2.1 Probenpräparationstechniken für Atomsonde

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die aktuell gängigsten Präparationstechniken, welche zur Herstellung von Proben für Atomsondentomografie-Messungen und TEM-Aufnahmen angewandt werden, geben. Besonderes Augenmerk wird auf die tatsächlich im Zuge der Diplomarbeit verwendeten Methoden gelegt.

2.1.1 Elektrochemisches Polieren

Das elektrochemische Polieren [1] ist ein weit verbreitetes Verfahren um Atomsondentomografie-Spitzen (engl. atom probe tomography – APT) vorzubereiten. Die Gründe der Verbreitung dieser Technik sind zum einen die Geschwindigkeit, mit der die Spitzen eine akzeptable Qualität erreichen, zum anderen das einfache Handling und die hohe Reproduzierbarkeit. Das elektrochemische Polieren ist jedoch auf elektrisch leitfähige Materialien beschränkt und lässt lediglich eine nicht-ortspezifische Präparation zu. Auf diese Weise hergestellte Spitzen eignen sich somit für Untersuchungen von Bulk-Material sowie Materialien mit vorhersehbarer und deutlich voneinander unterscheidbaren Bereichen, wie z.B. Schichtaufbauten mit hohen Schichtdicken.

Ausgangsmaterial für das elektrochemische Polieren sind Stäbchen mit Abmessungen von ca. $0,3 \times 0,3 \times 10 \text{ mm}^3$, welche mit Präzisionstrennmaschinen vom Ausgangsmaterial geschnitten und möglichst senkrecht in Kupferhülsen befestigt werden. Beim Grobpolieren, dem ersten von zwei Arbeitsschritten, wird das Stäbchen, über die Kupferhülse, an den negativen Pol einer Spannungsquelle angeschlossen und an einem Ende wiederholt durch eine positiv geladene Drahtschleufe, die in ein Elektrolytbad eintaucht, auf und ab bewegt, bis eine spitze Form erreicht wird. Der verwendete Elektrolyt ist zumeist 25% HCl (Salzsäure) in CH_3COOH (Essigsäure). Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.1 ersichtlich. Im zweiten Schritt, dem Feinpolieren, wird die grobe Spitze waagrecht durch eine Drahtschleufe, die einen Tropfen Elektrolyt hält, vor und zurückgeführt. Draht und Spitze sind wie zuvor am positiven bzw. negativen Pol der Spannungsquelle angeschlossen. Um ideale Ergebnisse hinsichtlich der Spitzengeometrie zu erreichen, hat der äußerst letzte Teil der groben Spitze aus dem Elektrolyttropfen herauszustehen. Unter ständiger Kontrolle im Lichtmikroskop wird unter

gleichzeitig manuell applizierten Spannungstößen die Spitze waagrecht bewegt. Hängt das herausragende Stück nur mehr an einem sehr dünnen (bei 20-facher Vergrößerung im Lichtmikroskop kaum zu erkennendem) Verbindungsstück, wird die gesamte Spitze mit einem finalen Spannungstoß aus dem Tropfen gezogen. Beim Feinpolieren wird als Elektrolyt zumeist 2% HClO_4 (Perchlorsäure) in CH_3COOH (Essigsäure) verwendet. Als Drahtmaterial ist für beide Schritte Gold der Vorzug zu geben, da es von den Elektrolyten nicht angegriffen wird. Eine alternative Variante von Schritt 1 ist die Verwendung eines Galden®. Auf dieser dichten, chemisch inerten Flüssigkeit „schwimmt“ eine kleine Menge des üblichen Elektrolyten, der Abtrag zum Verjüngen der Probe findet dann an der Grenzfläche des Galden® zum Elektrolyt statt, wie in Abb. 2.1 skizziert ist. Bei dieser Variante können aus einem Stäbchen des Ausgangsmaterials zwei grobpolierte Spitzen in einem Schritt hergestellt werden.

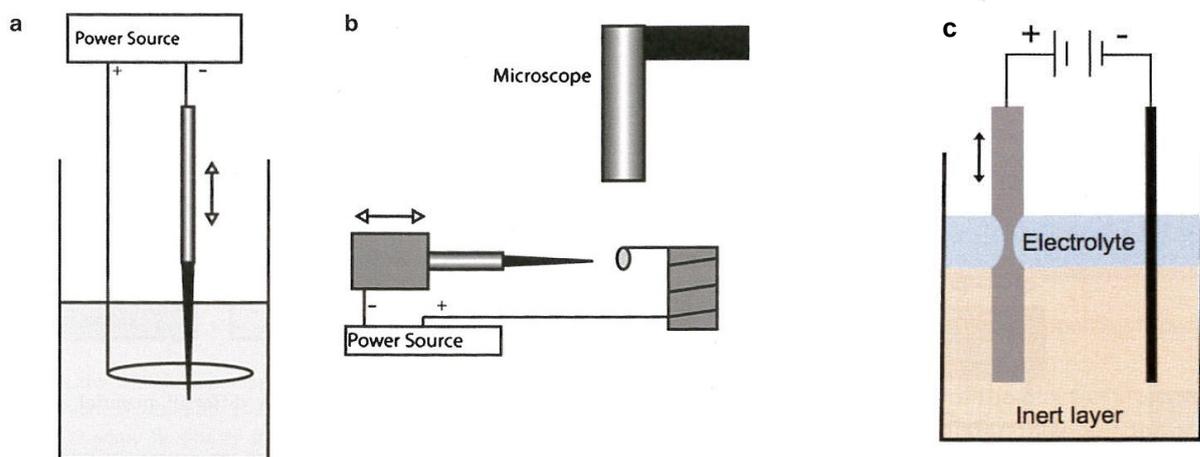


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des elektrochemischen Polierens; (a) Grobpolieren, (b) Feinpolieren, (c) Variante zu (a) mit Galden® [1]

2.1.2 Chemisches Polieren

Das chemische Polieren [1] kann als eine vereinfachte Variante des elektrochemischen Polierens verstanden werden. Dabei werden die Spitzen ebenfalls mit Hilfe eines Elektrolyten zur gewünschten Geometrie präpariert, das Anlegen einer Spannung sowie die Drahtschleife entfallen jedoch. Vorteilhaft ist in diesem Fall, dass auch elektrisch nicht leitfähige Werkstoffe präpariert werden können.

2.1.3 Präparationstechniken für Focused Ion Beam

Das Focused Ion Beam, kurz FIB, ermöglicht auf Grund der hohen räumlichen Auflösung und der Fähigkeit den namensgebenden Ionenstrahl sehr präzise zu fokussieren, eine Vielzahl an neuartigen Bildgebungs- und Präparationstechniken. Auf die Funktionsweise wird hier nicht

näher eingegangen und auf einschlägige Literatur verwiesen [2]. Ein Dual-Beam-FIB bietet darüber hinaus noch die Möglichkeit zwischen Elektronenstrahl und Ionenstrahl zu wechseln. Der Elektronenstrahl wird dabei hauptsächlich zur Bildgebung, der Ionenstrahl vor allem für die Präparation (Milling etc.) verwendet. Unter Milling versteht man das gezielte Abtragen von Material mittels des Ga-Ionenstrahls im FIB.

In weiterer Folge wird eine Auswahl verbreiteter FIB-basierter Präparationstechniken vorgestellt.

- Bei der sog. Keil-Methode, Wedge Method [3], siehe Abbildung 2.2, werden aus dem plättchenförmigen Ausgangsmaterial von etwa 3-5 μm Dicke auf beiden Seiten der zu präparierenden Stelle Keile mittels Ionenstrahl herausgeschnitten, sodass ein Stäbchen mit dem zu präparierenden Gefügedetail übrig bleibt. Dieses Stäbchen wird mit mehreren Milling-Schritten auf die für die APT-Messung erforderliche Geometrie gebracht. Für eine Beschreibung des Annular-Millings wird auf das Ende dieses Kapitels verwiesen. Die so präparierte Spitze wird, noch an dem Plättchen verankert, in der Atomsonde gemessen. Zu beachten ist eine ausreichende Größe der Keile, um bei der APT-Messung Einflüsse des Grundmaterials auszuschließen. Darüber hinaus ist auf Grund der für die Keil-Schnitte nötigen hohen Spannung bzw. Stromstärke eine Schädigung der Spitze durch Gallium-Implantation nicht auszuschließen.

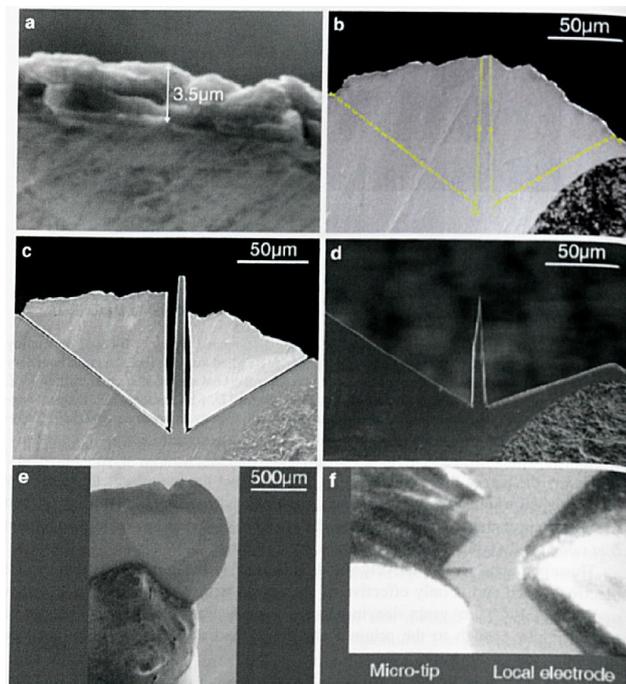


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Keil-(Wedge-) Methode [3]; Seitenansicht des plattenförmigen Grundmaterials (a), Markierung der keilförmigen Schnitte um Spitze freizuschneiden (gelb markiert, b), Detail während des Freischneidens (c), freistehende Spitze in Endgeometrie (d), Gesamtansicht des plattenförmigen Grundmaterials mit präparierter Spitze (e), Ausrichtung der Spitze an Lokalelektrode der Atomsonde (f)

- Die wohl verbreitetste Methode der ortsspezifischen Präparation, Site Specific Preparation, ist die Lift-Out-Methode, wie sie in Abbildung 2.3. von M.K. Miller et al. [4] dargestellt wird. Dabei wird auf die die Korngrenze eine Platinschicht abgeschieden, um Schäden durch den Gallium-Ionen-Beschuss zu vermeiden. Im nächsten Schritt werden entlang der beiden Längsseiten sogenannte Cross-Sections gemillt. Diese Cross-Sections, welche dazu dienen die zu präparierende Stelle mittels des Ionenstrahls des FIB freizuschneiden und im Anschluss herausheben zu können, verlaufen parallel zur Platinschicht senkrecht in das Probenmaterial und im Abstand von etwa 2-3 μm unter einem Winkel von ca. 45° zur Oberfläche, sodass eine Aussparung mit dreieckigem Querschnitt entsteht. Nach dem Freischneiden entlang der beiden Längs- sowie einer Schmalseite wird auch an der Unterseite das Lift-Out von dem umgebenden Material mittels Ionenstrahl geschnitten. Über Platindeposition wird ein Stück des Lift-Outs an einen Probenarm angeschweißt, vom Grundmaterial getrennt und herausgehoben. Diese quaderförmige Probe wird auf einen vorbereiteten Untergrund (Pre-Tip, Needle-Pad, Cu-/Mo-Grid) aufgeschweißt und fertig gemillt. Alternativ dazu kann auch das komplette Lift-Out von der Probenmatrix getrennt werden. Das dem Probenarm gegenüberliegende Ende wird mit Platin am Untergrund fixiert und erst danach werden die einzelnen Stücke für das Annular Milling abgeschnitten.
- Mit Hilfe des Annular Millings [5] werden die Proben auf die für die Atomsonden-Messungen notwendige Geometrie gebracht. Wie beispielhaft in Abbildung 2.4 dargestellt, wird die Spitze mit einer Milling-Maske in der Form eines Kreisringes dünner und spitzer präpariert. Sowohl Außen- bzw. Innendurchmesser als auch Spannung und Stromstärke werden schrittweise verringert.

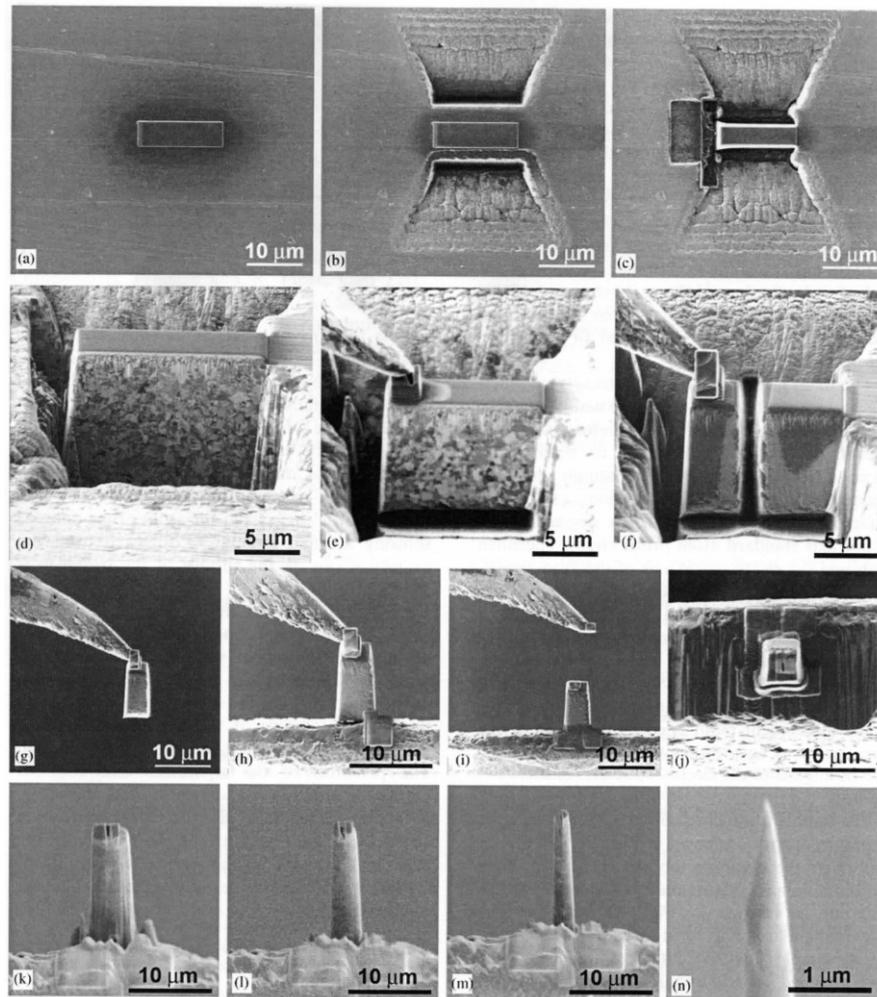


Abb. 2.3: Beispielhafte Darstellung eines Lift-Outs nach M.K. Miller et al. [4]; Platin-Schutzschicht (a), Freischneiden des zu untersuchenden Bereiches (b-d), Anschweißen des Lift-Outs an Probenarm (e), Abtrennen und Herausheben eines Probenstückes (f-g), Anschweißen und Abtrennen der Probe (h-j), Annular Milling und Spitzen-Endgeometrie (k-n)

Die in Abbildung 2.4 angeführten Werte für Spannung und Stromstärke sind als Richtlinien zu verstehen und an Material und tatsächliche Dimensionen anzupassen. Der letzte Schritt des Annular Millings ist eine Reinigung (Cleaning) mit 5 bzw. 2 kV und einer Stromstärke von etwa 15-40 pA. Dieser finale Schritt soll die amorphe, elektrisch nicht leitende Randschicht, die durch den Ionen-Beschuss entsteht, entfernen, da diese sowohl im TEM als auch in der Atomsonde zu Komplikationen und Messfehlern führen kann.

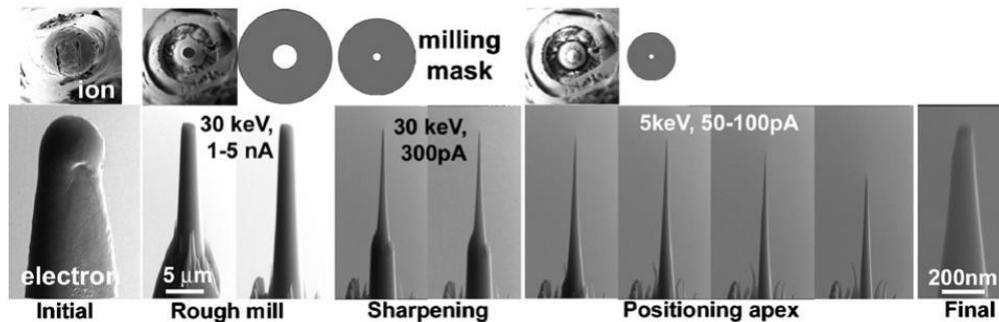


Abb. 2.4: Beispielhafte schrittweise Darstellung des Annular Milling [5]; von links nach rechts: Ausgangszustand der Spitze (Initial), grobes (Rough mill) und feines Zuspitzen (Sharpening), Ausrichten der Spitze (Positioning apex), Endgeometrie der Spitze (Final)

2.1.4 Alternativen für Site Specific Preparation

Neben den oben genannten Methoden für die ortsspezifische Präparation unter Verwendung des FIB gibt es weitere spezialisierte Verfahren, die eine zielgenaue Präparation ermöglichen. Exemplarisch sind die Pillar- (Säulen-) Methode nach J. Takahashi et al. [6] sowie die Moat- (Graben-) Methode, wie von M.K. Miller und K.F. Russell [4] beschrieben, zu nennen. Abbildungen 2.5 und 2.6 zeigen Darstellungen dieser Verfahren.

Die Säulen-Technik ist vor allem für Materialien geeignet, die eindeutig erkennbare Merkmale mit definiertem Verlauf aufweisen. Im Übrigen bietet diese Methode die gleichen Vorteile wie die verbreitete Lift-Out-Technik. Als Nachteil ist bei der Säulen-Technik die Notwendigkeit einer hohen Beweglichkeit des Probenarmes zur exakten Positionierung der Probe anzuführen, da sich daraus bei unterschiedlicher Probenbeschaffenheit und verschiedenen FIB-Modellen Einschränkungen ergeben können.

Die Graben- (Moat-) Methode weist, ebenso wie die Keil-Methode, den Vorteil auf, dass die Spitze für die Atomsondenmessungen nicht aus dem Grundmaterial herausgehoben werden muss, sondern die gesamte Probe mit integrierter Spitze in die Atomsonde eingeschleust werden kann. Dadurch ergeben sich jedoch auch die Nachteile dieser beiden Präparations-techniken. Bei der Präparation muss darauf geachtet werden, dass der Abstand zwischen der Spitze und der Probenmatrix mehr als 30 μm beträgt, da sonst Messfehler bei den Atomsondenmessungen auftreten können.

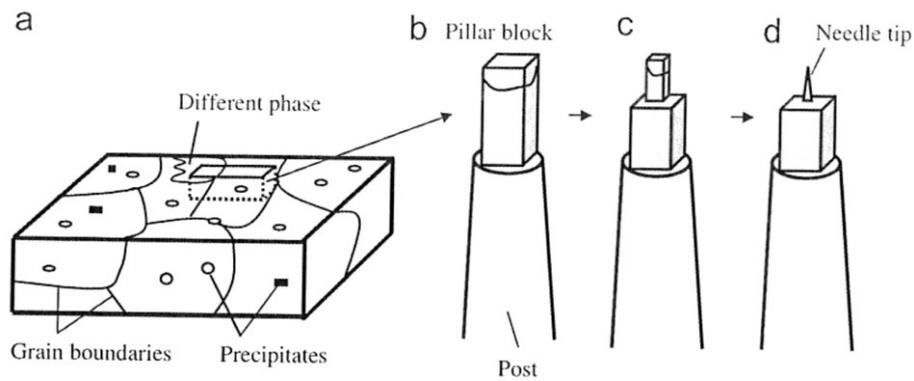


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Pillar-Präparationsmethode nach J. Takahashi [6]; Lage der Probe definieren und Ausschneiden (a), Anschweißen der Probe auf Pre-Tip (b), grobes Präparieren der Region of Interest (c), Spitzengeometrie durch Milling einstellen (d)

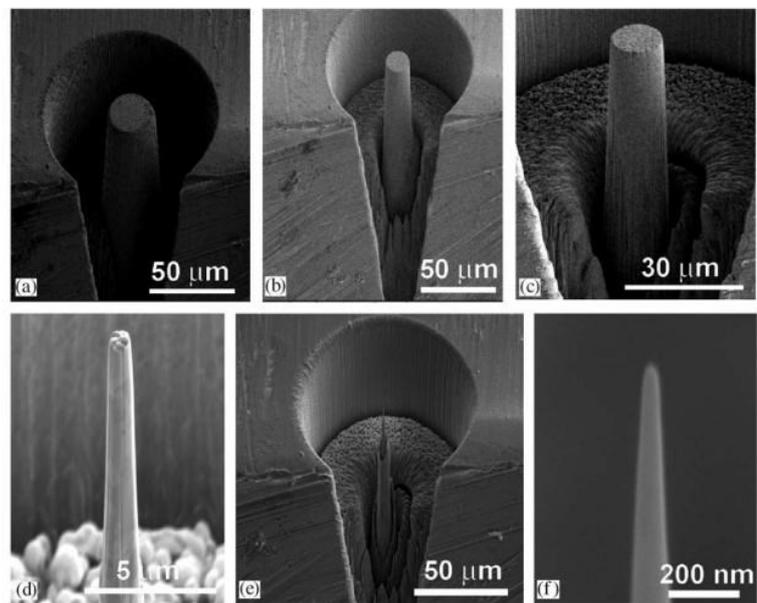


Abb. 2.6: Schrittweise Darstellung der Moat-Methode nach M.K. Miller und K.F. Russell [4]; Milling des Grabens und Freistellen der Probe (a-c), Detail der Spitze während des Zuspitzens (d), Überblick über Moat (Graben) und Spitze (e), fertige Spitze (f)

2.2 Korngrenzen-Phänomene bei Mehrphasen-Stählen

Während der Herstellung von warmgewalzten Stahlbändern, so auch bei Mehrphasen-Stählen, finden produktionsbedingt Veränderungen an der Oberfläche statt. Vor allem im Bereich der Korngrenzen treten die größten Veränderungen auf. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Phänomene an den oberflächennahen Korngrenzen und die zu Grunde liegenden Mechanismen beschrieben.

2.2.1 Oberflächennahe Entkohlung

Bei Stählen mit zweiphasigem Gefüge, eine kohlenstoffarme und eine kohlenstoffreiche Phase wie Ferrit und Perlit bzw. Ferrit und Austenit, tritt bei erhöhten Temperaturen an sauerstoffreicher Atmosphäre eine oberflächliche Entkohlung auf. Dieser diffusionsgesteuerte Prozess lässt sich in sechs Schritte gliedern. In Abbildung 2.7 sind die Schritte mit Step 1 bis Step 6 gekennzeichnet [7].

Schritt 1: Wasserdampf-/Sauerstofftransport aus der Atmosphäre durch die anhaftende Gas-/Festkörper-Grenzschicht zur Zunderschicht, Scale in Abb. 2.7

Schritt 2: Wasserdampf-/Sauerstofftransport von der Zunderoberfläche zur Grenzfläche Zunder-Ferrit, welche ganz zu Beginn des Kontaktes mit der Atmosphäre eine Zunder-Stahl-Grenzfläche ist

Schritt 3: Reaktion des Wasserdampfes bzw. des Sauerstoffes mit dem Kohlenstoff aus der kohlenstoffreicheren Phase (Perlit oder Austenit) nach Gleichung (1)



Durch diese Reaktion verarmt die kohlenstoffreiche Phase und wandelt sich in α -Fe um und es entsteht die charakteristische entkohlte Ferritschicht an der Oberfläche.

Schritt 4: Kohlenstoff-Transport durch die α -Fe-Schicht zur α -Zunder-Grenzfläche

Schritt 5: Verschieben der Grenzfläche entkohlter Stahl/nichtentkohlter Stahl in Richtung Materialinneres, was dem Wachsen der entkohlten Schicht entspricht

Schritt 6: CO-Transport von Grenzfläche Stahl/Zunder durch die Zunderschicht nach außen durch Poren und Risse

Diese Schritte laufen in der tatsächlichen Produktion nach erstmaligem Kontakt mit sauerstoffreicher Atmosphäre nach dem Warmwalzen gleichzeitig ab. Zusätzlich treten andere Diffusions- und Segregationsvorgänge in diesen Stählen auf, die auf die Entkohlung folgen oder zum Teil gleichzeitig ablaufen. Diese Vorgänge werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

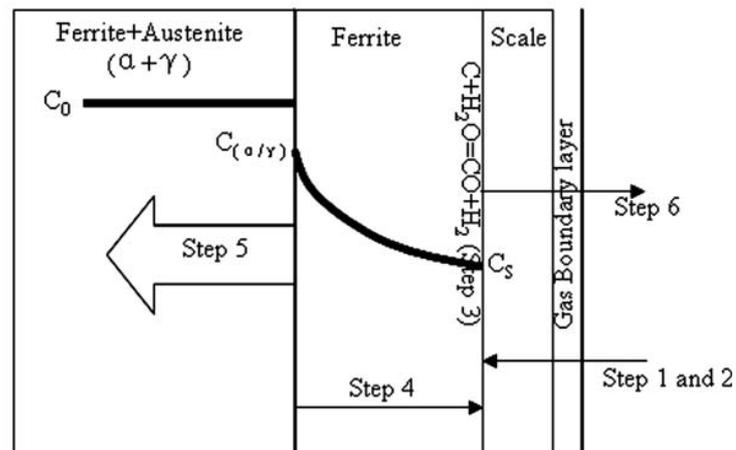


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der oberflächennahen Entkohlung [7]

2.2.2 Oxidation der Hauptelemente

Die Hauptlegierungselemente von Mehrphasen-Stählen, d.h. Mangan, Silizium und Aluminium haben eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Die daraus resultierenden Reaktionen mit Sauerstoff sowie die zu Grunde liegenden Mechanismen werden in diesem Kapitel erläutert. Besonders auf die interne Oxidation, also unter der Oberfläche, wird im Folgenden eingegangen.

Zur schematischen Beschreibung der internen Oxidation haben Y.F. Gong et al. [8] ein Modell für die von ihnen untersuchte Legierungszusammensetzung, siehe Tabelle 2.1, entwickelt, welches in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Das vorliegende Grundgefüge besteht aus Ferrit und Austenit. Der erste Schritt im Modell entspricht dem Ausgangszustand, dem zweiphasigen Grundgefüge, das unter Einfluss von Temperatur und einer sauerstoffreichen Atmosphäre steht. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, diffundiert der Sauerstoff in die Stahloberfläche ein. Ab diesem Schritt wird der Mechanismus der „klassischen“ oberflächennahen Entkohlung (siehe Kapitel 2.2.1) erweitert. Gleichzeitig zur Kohlenstoffreaktion reagiert auch Mangan und Silizium mit Sauerstoff. In einer ersten Stufe bilden sich vornehmlich $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, mit $1 \leq x \leq 2$. Diese ersten Oxide haben eine sphärische Morphologie und befinden sich in einer Tiefe von etwa $1\text{-}2\mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche. Parallel dazu wächst die durch die Entkohlung entstandene Ferrit-Schicht von der Oberfläche ins Materialinnere. Im zweiten Schritt diffundieren Silizium und vor allem Mangan aus dem Grundmaterial zur Oberfläche, an der beide Elemente oxidiert werden. Auf Grund dessen bilden sich direkt an der Oberfläche Manganoxid MnO und Mangan-Silizium-Oxide $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, mit $0 < x < 1$. Letztgenanntes bildet sich als flache Sphären mit linsenförmigem Querschnitt aus. MnO hat eine knotenförmige Morphologie, die als Erhebungen sichtbar, beziehungsweise detektierbar sind. Im dritten und letzten Schritt im Modell von Y.F. Gong et al. [8] wächst die neu gebildete α -Eisen-Schicht bei gleichzeitiger Entstehung weiterer Oxide. Filmartig ausgebildete $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ - Oxide, mit $1 \leq x \leq 2$, wachsen an der Oberfläche. Bei der in [8] untersuchten Legierung entstehen zusätzlich

amorphe α -SiO₂ – Oxide 3-5 μ m unterhalb der Stahloberfläche. Diese Tatsache ist auf den hohen Siliziumgehalt von 1,46 m% zurückzuführen. Im Allgemeinen ist festzuhalten, dass die Morphologie sowie die Chemie der auftretenden Oxide der Hauptlegierungselemente stark von der Legierungszusammensetzung des Stahls abhängen. Vor allem das Verhältnis von Mangan zu Silizium ist von Bedeutung für die Oxidation der Stahloberfläche. Auf die weiteren entscheidenden Einflussfaktoren, wie Taupunkt und Wassergehalt der einwirkenden Atmosphäre wird in den Kapiteln 2.2.3 bis 2.3.6 eingegangen.

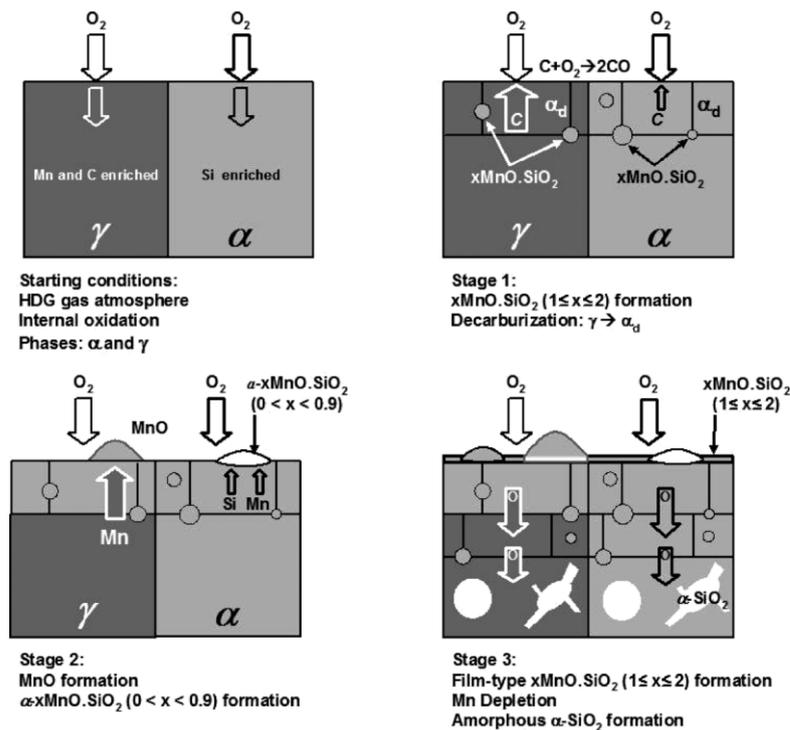


Abb. 2.8: Schema der oberflächennahen Oxidation nach Y.F. Gong et al. [8]; chem. Zusammensetzung siehe Tab. 2.1

Tab. 2.1: Legierungszusammensetzung nach Y.F. Gong [8]

C [m%]	Mn [m%]	Si [m%]
0,11	1,53	1,46

Betrachtet man das von Z.T. Zhang et al. [7] untersuchte Legierungskonzept, ist zum einen das oben angeführte Oxidationsschema erkennbar. Zum anderen ist der Einfluss der einzelnen Legierungselemente und des atmosphärischen Einflusses zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist in Tabelle 2.2 angeführt. Die Gruppe um Z.T. Zhang hat auch die Einflüsse von Variationen im atmosphärischen Wassergehalt sowie von Antimonzusatz auf Oxidation und Entkohlung untersucht.

Tab. 2.2: Legierungszusammensetzungen nach Z.T. Zhang [7]

Nr.	C [m%]	Si [m%]	Mn [m%]	P [m%]	S [m%]	Al [m%]	Sb [m%]
1	0,2	0,5	2,0	0,02	0,002	0,5	-
2	0,2	0,5	2,0	0,08	0,002	0,5	-
3	0,2	1,0	2,0	0,02	0,002	0,5	-
4	0,2	1,5	2,0	0,02	0,002	0,5	-
5	0,2	0,5	2,0	0,02	0,002	0,5	0,03
6	0,2	0,5	2,0	0,08	0,002	0,5	0,03
7	0,2	1,0	2,0	0,02	0,002	0,5	0,03
8	0,2	1,5	2,0	0,02	0,002	0,5	0,03

Die untersuchten Stähle nach Tab. 2.2 zeigen dieselben Oxidationsmechanismen wie die von Y.F. Gong et al. [8] untersuchte Legierung: Zuerst die sehr rasch eintretende Entkohlung der Randschicht, die auf die hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs respektive die geringe Größe der Kohlenstoff-Atome zurückzuführen ist. Ist das Ein- und Ausdiffundieren des Sauerstoffs weiterhin ungehindert möglich, bildet sich also keine gasundurchlässige Deckschicht an der Oberfläche, tritt die Oxidation der Hauptlegierungselemente ein. Hervorzuheben ist, dass das Mangan fast ausschließlich über die Korngrenzen in Richtung der Stahloberfläche diffundiert. Dadurch befinden sich stark manganhaltige Oxide hauptsächlich entlang der Korngrenzen im oberflächennahen Bereich. Auch an der Oberfläche bilden sich Manganoxide, hier vor allem MnO und $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ mit $x>1$, besonders entlang der Korngrenzen aus. Da die Ausbildung der Oberflächenoxide von mehreren Faktoren abhängt, wird in Kapitel 2.3 gesondert darauf eingegangen. Als weiterer Effekt aus der Diffusion des Mangans entlang der Korngrenzen ergibt sich eine Verarmung im Bereich direkt entlang der Grenzflächen. Z.T. Zhang et al. fanden in den Versuchslegierungen ebenfalls Siliziumoxide, insbesondere bei höheren Siliziumgehalten. Bei den Stählen mit 1,0 bzw. 1,5 m% Si treten diese besonders deutlich auf. Je höher der Siliziumanteil der Legierung, desto größer fielen die (Si-) Oxide aus. Weiters kommt der filmbildende Charakter der hoch siliziumhaltigen Oxide bei steigendem Si-Gehalt der Legierung zu tragen. Aluminium führt in den betrachteten Legierungen zu geringen Mengen an Aluminiumoxiden im unteren Bereich der oxidierten Zone, etwa 7-15 μm unter der Oberfläche bei den Stählen 1 bis 4 (Tab. 2.2). Die Stähle 5 bis 8 dieser Tabelle weisen eine deutlich schmalere oxidierte Zone auf als die anderen vier

Legierungen, wie in Abb. 2.9 zu sehen ist. Grund für diesen Effekt ist der Zusatz von Antimon, auf den in Kapitel 2.2.3 detaillierter eingegangen wird.

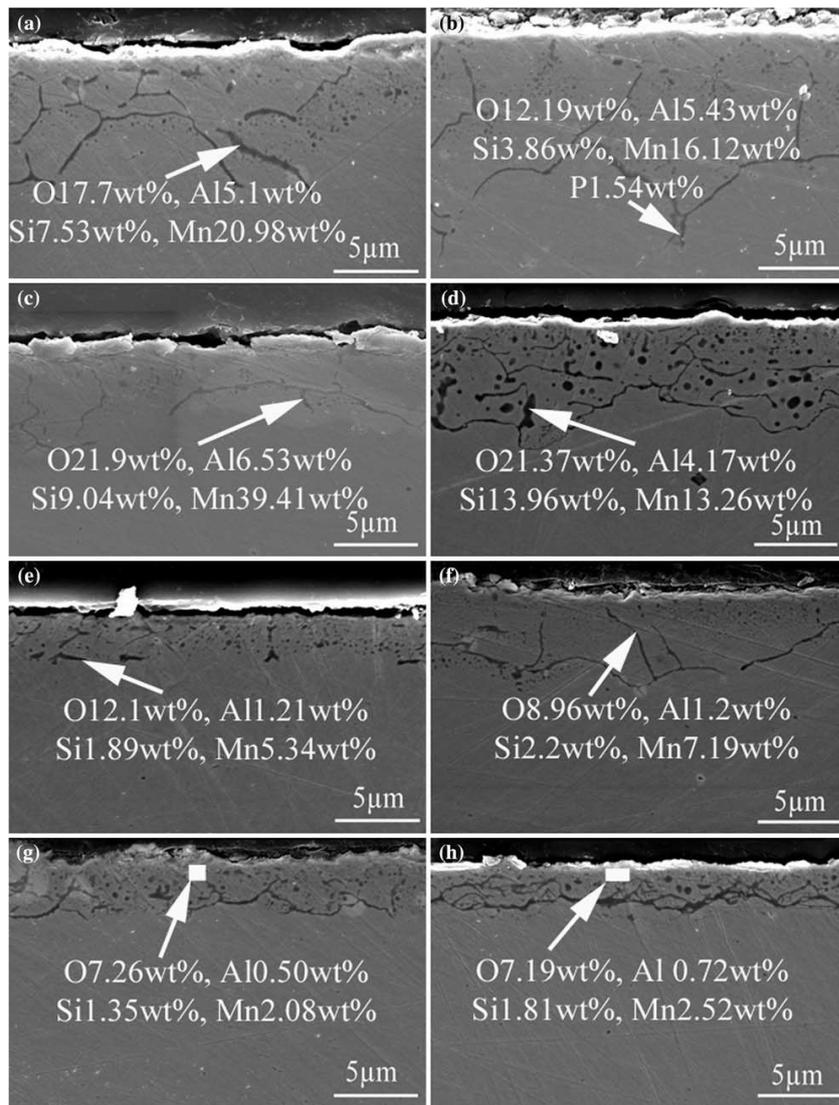


Abb. 2.9: (a) – (h) Oxidierte Zonen der Stähle Nr. 1 – 8, chem. Zusammensetzung laut Tab. 2.2 [7]

Die Ergebnisse der Arbeiten von Y.F. Gong et al. [8] und Z.T. Zhang et al. [7] weisen als Gemeinsamkeiten die Wärmebehandlung sowie die Probenvorbereitungen auf. Beide Gruppen schleifen und polieren die bereits gewalzten Bleche, um die Spuren der thermischen und mechanischen Vergangenheit zu beseitigen. Die Bleche mit dann unversehrter Oberfläche werden im Anschluss in hochreinen Atmosphären geglüht, da zumeist auch die Auswirkungen von Variationen im Wassergehalt, Sauerstoffpartialdruck oder Taupunkt-Veränderungen untersucht werden. Die verwendeten Glühtemperaturen sind mit zumeist $>800^{\circ}\text{C}$ deutlich höher als die im experimentellen Teil dieser Diplomarbeit betrachteten Haspeltemperaturen von ungefähr 600° bis 630°C . Die höheren Temperaturen führen zu einer sehr schnellen und

deutlichen Oxidation. Die dahinter stehenden Diffusions- und Segregationsvorgänge lassen sich jedoch auf die niedrigeren Temperaturen, die vor allem eine langsamere Kinetik bedingen, übertragen.

2.2.3 Einfluss von Antimon

Eine besondere Rolle während des Warmwalzens und in Hinblick auf die oberflächennahe Oxidation nimmt Antimon ein. Während des Warmwalzens segregiert das Antimon an die Korngrenzen und vor allem an die Oberfläche [7,9]. Auf Grund der oberflächenaktiven Eigenschaften belegt das Antimon die Stahloberfläche und besetzt so Adsorptionsplätze. Des Weiteren besitzt Antimon ein höheres Standardelektrodenpotential in der elektrochemischen Spannungsreihe als die Stahlmatrix, ist also „edler“ als diese, und wird nicht bzw. kaum oxidiert. All das führt dazu, dass die Sb-Schicht, die unter bestimmten Bedingungen metallisch auftritt, sowohl die O₂-Durchlässigkeit als auch die Metall-Kationen-Durchlässigkeit senkt. Die Tiefe der entkohlten Zone wird deutlich geringer und das Ausmaß der internen Oxidation nimmt ebenfalls deutlich ab. In Abb. 2.8 sind die Auswirkungen des Antimons zu erkennen. Die Stähle 1 bis 4, Zusammensetzung laut Tab. 2.2 sowie Abb. 2.9 (a-d), sind Sb-frei und das Ausmaß der Oxidation stark, die Stähle 5 bis 8 (chem. Zusammensetzung laut Tab 2.2 sowie Abb. 2.9 (e-h)) hingegen sind mit 0,03 m% Antimon legiert, die allgemeine Ausbildung der Oxidation und der Entkohlung sind im Vergleich wesentlich geringer.

Ein Detail der oberflächennahen Schicht der Antimon-legierten Stähle, wie etwa die von Z.T. Zhang [7] und G. Lyudkovsky [9] (chemische Zusammensetzung: 0,02 m% C, 0,4 m% Mn, 1 M5 Si, 0,2 m% Al, 0-0,08 m% Sb, 0,005-0,016 m% S) untersuchten, ist die Form des inneren Randes der oxidierten Zone. Bei diesen Stählen endet der mit Oxiden belegte Bereich nahe der Oberfläche mit einer annähernd geraden Linie, wohingegen bei antimonfreien Stählen diese Zone den Korngrenzen bis tief ins Grundmaterial folgt. G. Lyudkovsky [9] erklärt diesen Sachverhalt mit der zunehmenden Bedeutung der Bulk-Diffusion gegenüber der Korngrenzendiffusion auf Grund der Belegung der Grenzflächen durch das Antimon.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie kann die Wirkung des Sb auf Entkohlung und Oxidation quantifiziert werden. Die Gewichtsveränderungen über die Dauer der Wärmebehandlung werden aufgezeichnet, wobei die Entkohlung eine Gewichtsabnahme und die Oxidation eine Gewichtszunahme bewirkt. Abbildung 2.10 zeigt die Unterschiede der Stähle 1 und 5, (Zusammensetzungen Tab 2.2), bei der Auswertung der Thermogravimetrischen Analyse. Der geringere Gewichtsverlust ist mit einer schwächer ausgeprägten Entkohlung sowie einer mildereren internen Oxidation zu erklären.

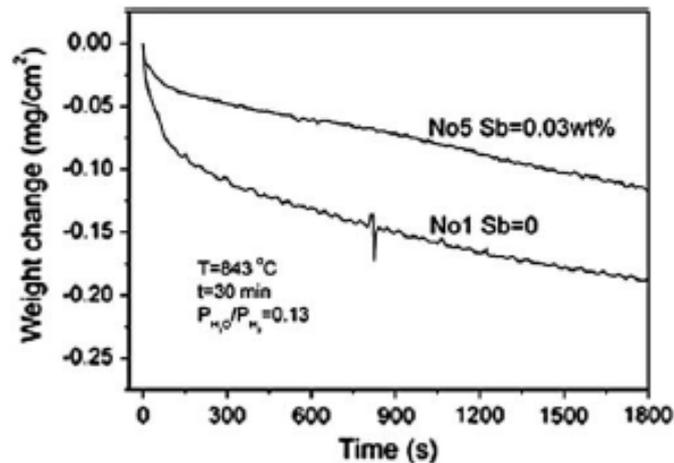


Abb. 2.10: Thermogravimetrische Analyse der Stähle 1 und 5 (chem. Zusammensetzung siehe Tab.2.2) [7]

2.3 Oberflächenphänomene bei Mehrphasen-Stählen

Durch die während des Herstellungsprozesses einwirkende Temperatur sowie der umgebenden Atmosphäre, tritt nicht nur eine Entkohlung und Oxidation auf, sondern auch die Oberfläche verändert sich. Exakte Legierungsgehalte, Taupunkt sowie Wassergehalt der Atmosphäre und deren Temperatur sind Faktoren, die diese Veränderungen maßgeblich beeinflussen. In diesem Abschnitt werden die Einflüsse der oben genannten Faktoren zusammengefasst und beschrieben.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 wird darauf hingewiesen, dass für die Untersuchungen der Oberfläche produktionsbedingte Zunderschichten, etwaige entkohlte bzw. oxidierte Bereiche, abgeschliffen und poliert werden. Dieses Grundmaterial wird bei einer Wärmebehandlung, die den Produktionsablauf simuliert, in einer exakt kontrollierten Ofenatmosphäre ausgesetzt, um die tatsächlichen Veränderungen analysieren zu können.

2.3.1 Einfluss von Silizium

Der Siliziumgehalt liegt bei Mehrphasen-Stählen typischerweise zwischen 0,5 m% und 2 m%. Liegt der Siliziumanteil der Legierung im oberen Bereich, treten unter Voraussetzung eines Taupunktes von mehr als -20°C anstatt einfacher Siliziumoxide, wie SiO bzw. SiO_2 , vermehrt komplexere Oxide, wie $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$, auf [7,10]. Bei einem sehr geringen Si-Gehalt verschwinden die meisten der flächigen Si-Oberflächenoxide und es bildet sich $(\text{FeO})_x(\text{MnO})_{1-x}$ [7].

2.3.2 Einfluss von Mangan

Der Einfluss des Mangans auf das Ausmaß von Entkohlung und Oxidation ist weniger von dem tatsächlichen Mn-Gehalt, sondern viel mehr von dem Verhältnis Mangan- zu Siliziumgehalt abhängig. Generell gilt: je höher der Mangananteil an der Legierungszusammensetzung, desto mehr manganhaltige Oxide bilden sich [7,11-12]. Des Weiteren steigt der Anteil an MnO bei steigendem atmosphärischem Taupunkt [11].

2.3.3 Einfluss von Aluminium

Mehrphasen-Stählen wird zumeist Aluminium zugesetzt. Der Anteil liegt im Bereich von bis zu 2,5 m%. Wie auch bei Mangan wirkt sich ein erhöhter Aluminiumgehalt vor allem in vermehrtem Auftreten Al-reicher Oxide, wie Al_2O_3 oder $MnAl_2O_4$, aus [11,13].

2.3.4 Einfluss des atmosphärischen Taupunktes

Der Taupunkt der Atmosphäre, unter jener die Wärmebehandlung durchgeführt wird, hat großen Einfluss auf die oberflächlichen Veränderungen. Der Taupunkt ist als die Temperatur der vorherrschenden Atmosphäre definiert, bei der sich beim Abkühlen erstmalig flüssiges Wasser in Form von Nebel oder Tau an Oberflächen bildet. Im realen Herstellungsprozess ist die Atmosphäre während des Aufhasepeln sowie des anschließenden Abkühlvorganges bzw. während der Wärmebehandlung entscheidend. Die untersuchten Taupunkte lagen zwischen -60°C und $+10^\circ\text{C}$.

Liegt der Taupunkt im unteren Bereich, also unter ca. -20°C , ist die interne Oxidation sehr oberflächennah [10] und allgemein schwächer ausgeprägt als bei höheren Taupunkten. Auch das Ausmaß der Entkohlung bzw. deren Tiefe geht mit sinkendem Taupunkt stark zurück [10]. Bei einer Glühatmosfera mit Taupunkt -60°C tritt in den Versuchsreihen von X. Vanden Eynde [13] et al. nur eine vernachlässigbare Entkohlung sowie interne Oxidation auf. Die mit Hilfe der Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) ermittelten Kohlenstoff-Tiefenprofile, die in Abb. 2.11 für verschiedene Taupunkte dargestellt sind, stellen dieses, vom Taupunkt abhängige Verhalten dar. Auf der Y-Achse ist die Intensität des Kohlenstoffsignals (c/s), auf der X-Achse die Materialtiefe gemessen von der Oberfläche aufgetragen.

Auf der Oberfläche sind bei niedrigen Taupunkten vor allem silizium- und aluminiumreiche Spezies zu finden [11]. Liegt der Taupunkt unter etwa -20°C treten keine Eisen- oder Phosphor-Segregationen an der Stahloberfläche auf [10].

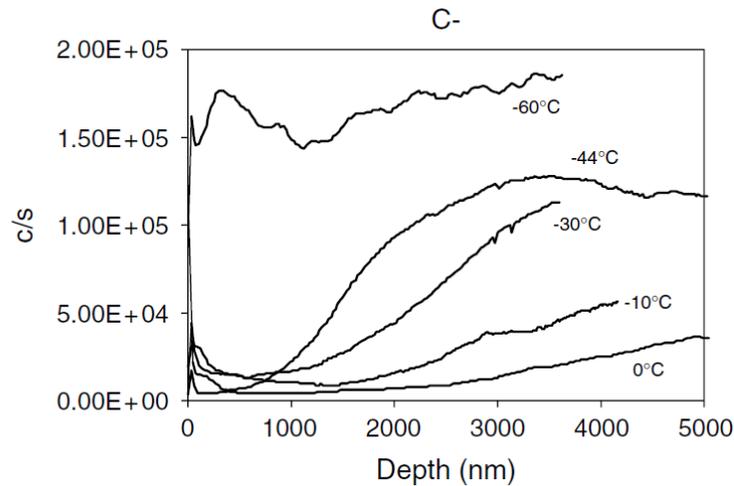


Abb. 2.11: SIMS Kohlenstoff-Tiefenprofile bei $N_2-5\%H_2$ Atmosphäre; bei den Messkurven sind die Taupunkte der jeweiligen Atmosphäre angeführt; Signalintensität (c/s) des Kohlenstoffs über die Materialtiefe aufgetragen; chem. Zusammensetzung: 0,14 m% C, 1,488 m% Mn, 0,433 m% Si, 0,073 m% Al, 0,065 m% P; Wärmebehandlung: 60 s bei $800^\circ C$ mit anschließender Luftabkühlung; [13]

Steigt der Taupunkt der Atmosphäre auf Werte zwischen $-20^\circ C$ und ca. $+10^\circ C$ an, verändert sich die Oberfläche und der oberflächennahe Bereich stark. Die Entkohlung dieser Zone fällt massiv aus und auch die interne Oxidation ist stärker ausgeprägt [10]. Die oben erwähnten silizium- und aluminiumhaltigen Spezies verschwinden und bilden knapp unter Oberfläche Oxide [13]. Im Allgemeinen konzentriert sich Oxidbildung mehr auf die oberflächlichen Korngrenzen [10]. Verstärkt bilden sich Phosphor- und vor allem ausgedehnte Eisen-Segregationen aus [10].

Steigt der Taupunkt auf über $-20^\circ C$, wird die Bildung von komplexeren Siliziumoxiden, wie $(Mn,Fe)_2SiO_4$, bevorzugt [7,10]. Der vorherrschende Oxid-Typ ist vor allem bei Taupunkten über $0^\circ C$ MnO , das große Teile der Oberfläche bedeckt [11]. Abbildung 2.12 (1-2) und Abb. 2.13 zeigen die oberflächliche Elementverteilung, aufgenommen mittels Scanning Auger Spectroscopy für atmosphärische Taupunkte von $-53^\circ C$, $-30^\circ C$ und $+5^\circ C$ [11].

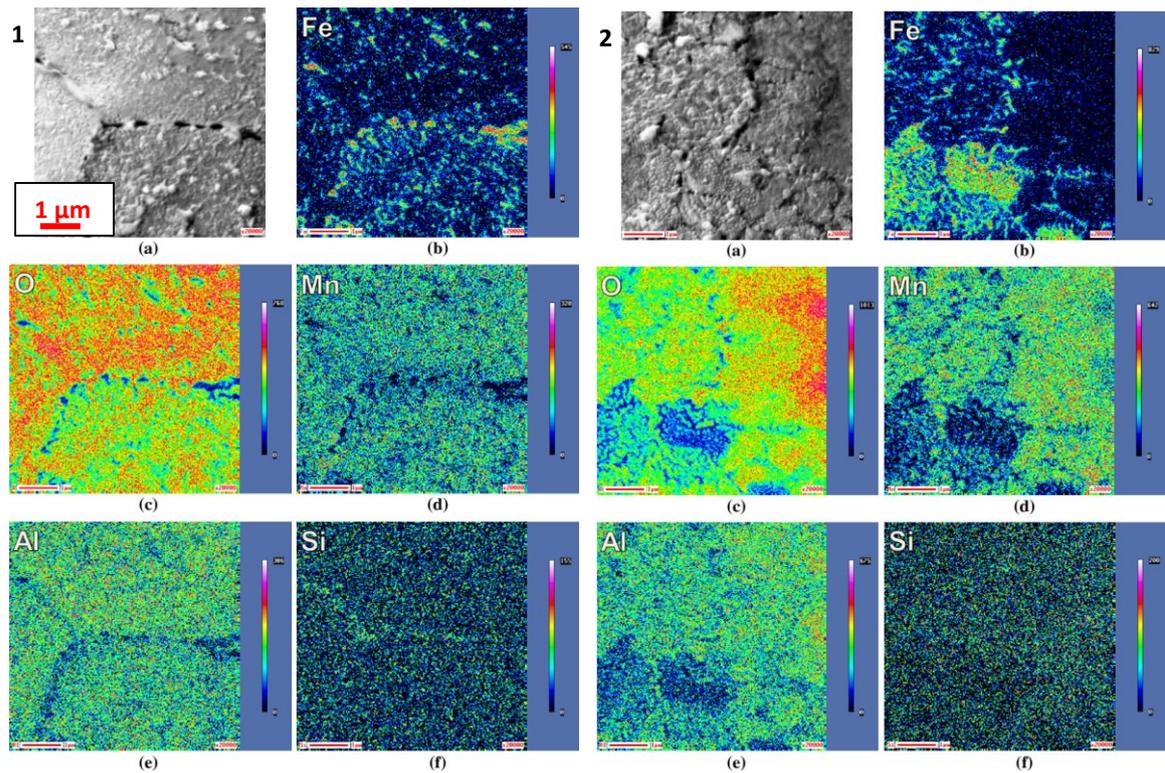


Abb. 2.12 (1-2): Element-Verteilung an Oberfläche bei Atmosphäre mit Taupunkt -53°C (1), -30°C (2) mittels Scanning Auger Spectroscopy nach Abputtern von 20 nm, (a) Sekundär-Elektronen-Bild, (b) Fe, (c) O, (d) Mn, (e) Al and (f) Si; chem. Zusammensetzung: 0,2 m% C, 1,52 m% Mn, 0,45 m% Si, 1,0 m% Al, 0,021 m% Ti; Wärmebehandlung: 120 s bei 825°C , abkühlen auf 465°C und halten für 120 s mit anschließender Luftabkühlung; [11]

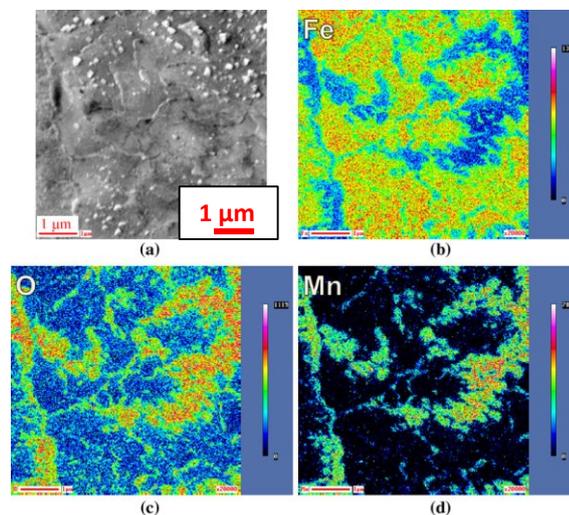


Abb. 2.13: Element-Verteilung an Oberfläche bei Atmosphäre mit Taupunkt (3) $+5^{\circ}\text{C}$ mittels Scanning Auger Spectroscopy nach Abputtern von 20 nm; (a) Sekundär-Elektronen-Bild, (b) Fe, (c) O, (d) Mn; in (3) keine Darstellung von Al und Si, da keine entsprechenden Anreicherungen an Oberfläche detektiert werden konnten; chem. Zusammensetzung: 0,2 m% C, 1,52 m% Mn, 0,45 m% Si, 1,0 m% Al, 0,021 m% Ti; Wärmebehandlung: 120 s bei 825°C , abkühlen auf 465°C und halten für 120 s mit anschließender Luftabkühlung; [11]

2.3.5 Einfluss des atmosphärischen Wassergehaltes

Der Wassergehalt der Glühatmosfera beeinflusst vor allem die an der Stahloberfläche auftretende Mangan- und Eisen-Segregationen. Die Mangananreicherung hat bei 80 ppm H₂O ihr Maximum, sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Wassergehalten geht das oberflächliche Auftreten von Mn zurück. Die geringsten Mn-Segregationen finden sich bei 10 ppm H₂O [13]. Eisen hingegen tritt bei 10 ppm und bei 6000 ppm atmosphärischem Wassergehalt am stärksten auf. Minimale Eisen-Segregationen finden sich bei 80-100 ppm H₂O [13]. Abbildung 2.14 zeigt den Tiefenverlauf der mit Hilfe von SIMS ermittelten totalen internen selektiven Oxidation (im Diagramm: ultimate depth of ISO) sowie die Schichtdicke der ersten Schritte der internen selektiven Oxidation, die mittels SIMS bzw. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysiert werden. Die in Abb. 2.14 angeführte Erklärung „First step (XPS)“ ist definiert als die Tiefe im Material, in der eine Sauerstoffkonzentration von 1 at% erreicht wird. „First step (SIMS)“ in diesem Diagramm markiert die Tiefe, in der bei der SIMS-Auswertung der Übergang von Oberflächen- zu internem Oxid-Signal stattfindet. „Ultimate (SIMS)“ ist die totale Tiefe der internen selektiven Oxidation (kurz ISO) und dadurch definiert, dass in dieser Tiefe unterhalb der Oberfläche das Eisen-Signal der SIMS-Auswertung dem fünffachen Hintergrundsignal entspricht.

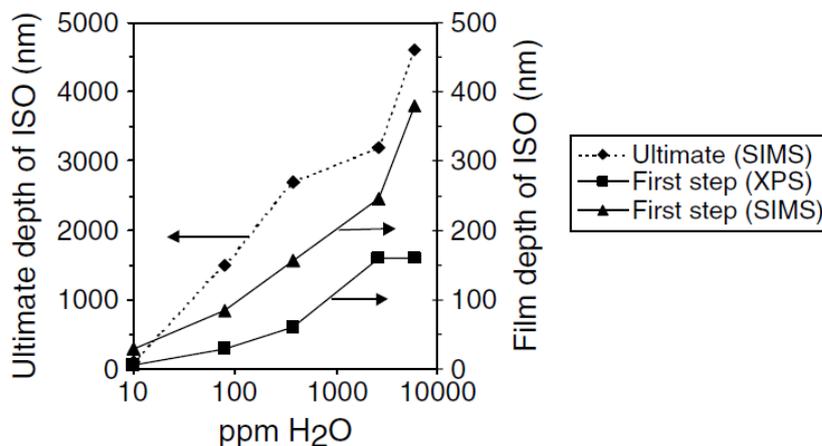


Abb. 2.14: Verlauf der internen selektiven Oxidation und der Oxidationsschichtdicke über den H₂O-Gehalt der Atmosphäre; chem. Zusammensetzung: 0,14 m% C, 1,488 m% Mn, 0,433 m% Si, 0,073 m% Al, 0,065 m% P; Wärmebehandlung: 60 s bei 800°C mit anschließender Luftabkühlung; [13]

2.3.6 Einfluss der Temperatur

Wie bei allen diffusionsgesteuerten Prozessen hat auch bei oberflächlichen und oberflächennahen Prozessen bei Mehrphasen-Stählen die Temperatur einen Einfluss. Den gravierendsten Unterschied bewirkt eine Temperaturänderung bei der Kinetik der Diffusion

und der Oxidation. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer laufen die Diffusions- und Oxidationsprozesse ab. Auch die Lage bzw. Häufigkeit der Oberflächenoxide ändert sich mit der Temperatur. Mit sinkender Temperatur sinkt auch die Anzahl der mit oberflächlichen Oxiden belegten Korngrenzen, die totale Anzahl an Oxiden geht somit zurück. [12]

3 Experimentelles

3.1 Untersuchtes Material

Bei dem in der vorliegenden Diplomarbeit untersuchten Stahl handelt es sich um ein warmgewaltes Stahlband mit der in Tabelle 3.1 angeführten Zusammensetzung. Das zweiphasige Gefüge aus Ferrit und Perlit ist herstellungsbedingt zeilig ausgebildet, wie in Abbildung 3.1 (1) dargestellt ist. Nach dem letzten Warmwalzschritt wird das Stahlband in der Produktion bei Temperaturen von 600° – 650°C aufgehaspelt und das Coil an stehender Luft abgekühlt. Die eben genannten Produktionsfaktoren führen sowohl zu einer Verzunderung der Oberfläche, als auch zu einer Entkohlung der oberflächennahen Schicht. Weiters tritt in der entkohlten Randschicht eine Oxidation auf, die bei den Untersuchungen im Mittelpunkt steht. Diese Oxidation führt zu Oxiden der Hauptlegierungselemente entlang der Korngrenzen nahe der Oberfläche. In Abbildung 3.1 (2) sind die knotenförmige Oxide, die teilweise ausgebrochen bzw. angeätzt sind, sowie die oxidierten Bereiche an und um die Korngrenzen zu erkennen.

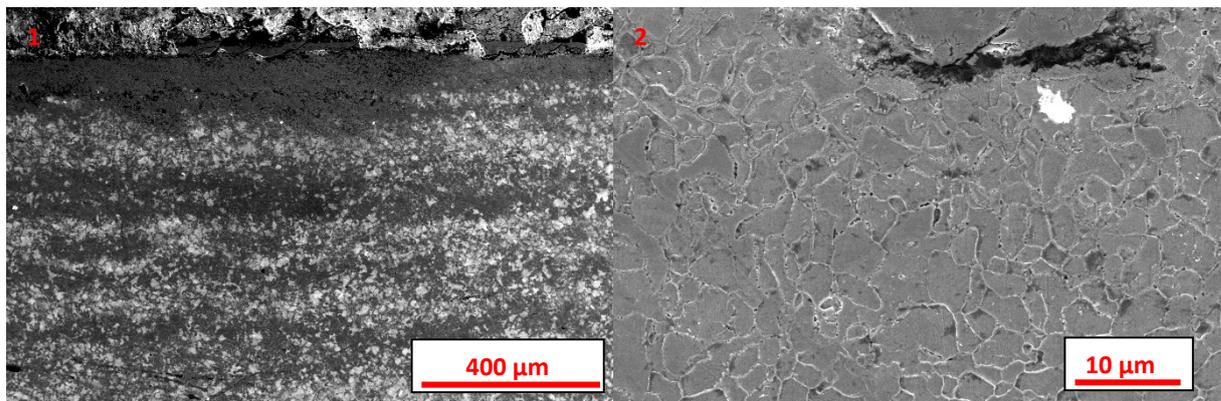


Abb. 3.1 (1-2): Exemplarische Gefügedarstellung des oberflächennahen Bereiches des untersuchten Stahls (1); in (2) ist am oberen Bildrand der untere Randbereich der Zunderschicht zu sehen, dunkle Punkte an den Korngrenzen sind vor allem Oxide der Hauptlegierungselemente, die mit zunehmender Eindringtiefe seltener werden

Tab. 3.1: Referenzanalyse des untersuchten Stahlbandes

C [at%]	Mn [at%]	Cr [at%]	Fe [at%]
0,64	2,14	0,28	Bal.

3.2 Präparation für APT und TEM

Für die Präparation der Spitzen zur Analyse in der APT und im TEM wurden zwei Methoden angewandt. Zum einen das elektrochemische Polieren, siehe Abschnitt 2.1.1 [1], kombiniert mit einem Bearbeitungsschritt im FIB, um die Pre-Tips herzustellen, zum anderen die Lift-Out-Methode nach M.K. Miller [4], wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, um die zu analysierenden APT-Proben zu präparieren.

3.2.1 Kombination Elektrochemisches Polieren und FIB

Die Pre-Tips, auf die in weiterer Folge die ortsspezifischen Proben des zu untersuchenden Stahlbandes aufgeschweißt werden, wurden in einem zweistufigen Verfahren hergestellt. Als Ausgangspunkt dienen elektrochemisch polierte APT-Spitzen aus Stahl, deren Zusammensetzung jedoch keinen Einfluss auf die Atomsondenmessungen hat. Die in 6 mm langen Kupferhülsen fixierten Spitzen werden an eine Spannungsquelle angeschlossen und die äußerste Spitze durch einen unter einer Spannung von etwa 10 Volt stehenden Tropfen des Ätzmittels, bestehend aus 2 % Perchlorsäure (HClO_4) in Essigsäure (CH_3COOH), in Längsrichtung abwechselnd vor und zurück bewegt. Um den zweiten Schritt der Vorbereitung der Pre-Tips im FIB möglichst kurz zu halten, sollten besonders geringe Spitzenradien vermieden werden, da sonst das spätere Anschweißen der Spitzen nicht möglich ist.

Ziel ist es eine möglichst ebene Spitze mit einem Durchmesser von ca. 2-3 μm zu erhalten. Dazu wird die Pre-Tip im FIB um -20° geneigt und mittels Ionenstrahl das oberste Stück abgetragen.

3.2.2 Lift-Out-Technik

Um Spitzen, die Korngrenzen enthalten, für Atomsondenmessungen herstellen zu können, ist die Site Specific Präparation und hier vor allem die Lift-Out-Technik, wie von M.K. Miller et al. [4] beschrieben, besonders geeignet.

Die Lift-Outs sowie das weiter unten beschriebene Annular Milling für diese Diplomarbeit wurden auf einem FEI Versa 3D DualBeam HiVac (FIB/REM), das mit einem Platin-Gas-Injektionssystem sowie einem EDAX Hicari EBSD-Detektor ausgestattet ist, durchgeführt. Das Probenhandling innerhalb des FIB wurde mittels eines Omni probe 100-1 Micromanipulator durchgeführt.

Bei der Lift-Out-Technik nach M.K. Miller [4] wird die zu präparierende Stelle im Material, in diesem Fall die Grenzfläche, mit einer dünnen Platinschicht vor der Schädigung der Galliumionen sowie der Kohlenstoff-Kontamination geschützt. Letztere wird von der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und des Pt-Gases hervorgerufen. Danach wird mittels des Galliumionen-Strahls diese Stelle freigeschnitten und mit Hilfe des

Micromanipulators aus dem Grundmaterial herausgehoben. Das Probenmaterial wird mit einer Platinschweißnaht auf vorbereitete Pre-Tips fixiert. Die Lift-Out-Technik birgt den Nachteil, dass der Verlauf der zu präparierenden Grenzfläche unter der Oberfläche nicht bekannt ist.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der angewandten Lift-Out-Technik exemplarisch beschrieben und in den Abbildungen 3.2 und 3.3 dargestellt.

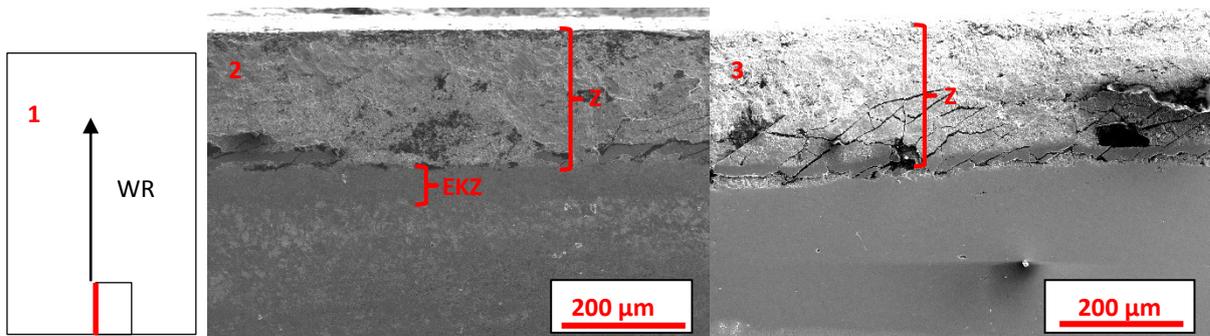


Abb. 3.2: Schematische Darstellung einer Platte des Stahlbandes sowie des Entnahmebereiches der Proben (rot) (1), Walzrichtung (WR) in Pfeilrichtung; exemplarische Darstellung der oberflächennahen Zone des untersuchten Materials, geätzt (2) und ungeätzt (3); in (2+3) ist die Zunderschicht (Z) an der Oberfläche zu sehen, in (2) ist auf Grund der Ätzung das Zweiphasen-Gefüge im Inneren des Stahlbandes zu erkennen; in (2) ist die entkohlte Zone (EKZ) unterhalb der Zunderschicht eingezeichnet

Die Proben für die Messungen dieser Diplomarbeit wurden aus drei Bereichen des zu untersuchenden Materials entnommen. Aus dem unteren Rand der entkohlten Zone, Detail EKZ in Abb. 3.2 (1), der nicht oxidiert ist, vom oberen Rand der entkohlten Zone respektive in der oxidierten Zone nahe der Zunderschicht an der Oberfläche, sowie aus dem ferrit-reichen Bereich des Ferrit-Perlit-Grundgefüges. Letzteres sollte einen Vergleich zwischen der oberflächennahen Zone und dem Grundgefüge liefern. Das Probenmaterial für den nicht oxidierten Bereich sowie das Ferrit-Perlit-Gefüge wurden geschliffen, poliert und in einer Lösung aus drei Teilen Ethanol und einem Teil dreiprozentiger Salpetersäure (HNO_3) für eine Sekunde geätzt. Für die Lift-Outs in der oxidierten Zone wurde das Probenmaterial geschliffen, grob poliert und mit OP-S Suspension von Struers feinpoliert. Eine Ätzung wurde hier nicht durchgeführt um Schäden oder Ausbrüche von Oxiden zu vermeiden. Die weitere Präparation des Lift-Outs erfolgte bei allen Probenentnahmezonen identisch.

Zum Schutz der zu präparierenden Grenzfläche wurde auf diese eine Platinschicht mit dem Elektronenstrahl des FIB aufgebracht. Dafür wird das Gas Injection System (GIS) in das FIB eingebracht. Die Probe befindet sich in der Waagrechten (0° Tilt-Winkel), was bedeutet, dass die Probenoberfläche im rechten Winkel (90°) zum Elektronenstrahl steht. Die

Beschleunigungsspannung betrug 2 kV. Danach wurde mit dem Ionenstrahl eine zweite Pt-Schicht bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV aufgebracht.

Um die so geschützte Grenzfläche freizuschneiden, wurde die Probe auf 52° geneigt, sodass die Oberfläche normal auf den Ionenstrahl steht. Mittels sogenannter Cross-Sections, keilförmige Ausnehmungen, die mit dem Ionenstrahl in die Probe gemillt werden, wurden die Längsseiten der Probe freigeschnitten. Als optimale Milling-Tiefe wurden 5 µm ermittelt. Wie in Abbildung 3.3 (2) ersichtlich, wurden die Cross-Sections länger als die tatsächliche Pt-Schutzschicht gewählt, um das Freischneiden auf den Stirnseiten zu erleichtern. Die Wahl der Milling-Parameter beinhaltet einen Kompromiss aus möglichst geringer Zeit und der Redeposition von bereits entferntem Material. Auf dieser Basis wurden eine Beschleunigungsspannung von 30kV und eine Stromstärke von 0,5 bzw. 1,0 nA gewählt. Um den Verlauf der Grenzfläche im Material auf der Pt-Schicht zu markieren, kann eine Kerbe in die Pt-Schicht gemillt werden, wie in Abbildung 3.3 (1) dargestellt. Um die Schutzwirkung des Platins nicht zunichte zu machen, reicht ein Milling von unter einer Sekunde mit oben angeführten Parametern für Spannung und Stromstärke.

Auf der linken Schmalseite der geschützten Grenzfläche wurde ein ebenfalls 5µm tiefer Trennschnitt normal zur Oberfläche gemillt und so freigeschnitten, da von dieser Seite der Micromanipulator in das FIB eingebracht wird. Spannung und Stromstärke wurden wie zuvor gewählt. Im folgenden Schritt wurde die Probe auf 0° geneigt und der Lift-Out mittels Ionenstrahls parallel zur Oberfläche von der Probenmatrix freigeschnitten. Der Schnitt muss mindestens 2 µm breit sein, um eine versehentliche Verschweißung mit dem Untergrund durch eine Wiederausscheidung des weggemillten Materials ausschließen zu können. Zu diesem Zeitpunkt ist die freigeschnittene Probe nur auf der rechten Stirn-Seite mit der Probenmatrix verbunden. Die Spitze des Micromanipulators wurde derartig an das freigeschnittene linke Ende des Lift-Outs geführt, dass sich die Spitze der Omni probe-Nadel und die Platinschutzschicht berührten. Mittels einer mit dem Ionenstrahl aufgetragenen Platinschweißnaht wurde der Manipulator-Arm an der Probe fixiert und mit einem Schnitt an der rechten Stirnseite der ROI die Probe freigeschnitten, danach konnte die Region of Interest herausgehoben werden.

Das Lift-Out wurde im Folgenden mit der Nadel des Omni Probe-Micromanipulators an die, wie in Kapitel 3.2.1 beschriebene, Pre-Tip herangeführt und mit einer per Ionenstrahl aufgetragenen Pt-Schweißnaht fixiert. Nach dem das zu präparierende Stück mit einem sogenannten Line-Cut, einem linienförmigen Milling-Schritt, vom übrigen Lift-Out abgetrennt wurde, wurde von allen Seiten nachgeschweißt, um eine sichere Schweißnaht zu gewährleisten. Die oben beschriebenen Schritte des Lift-Outs sind in den Abb. 3.3 (1-6) dargestellt.

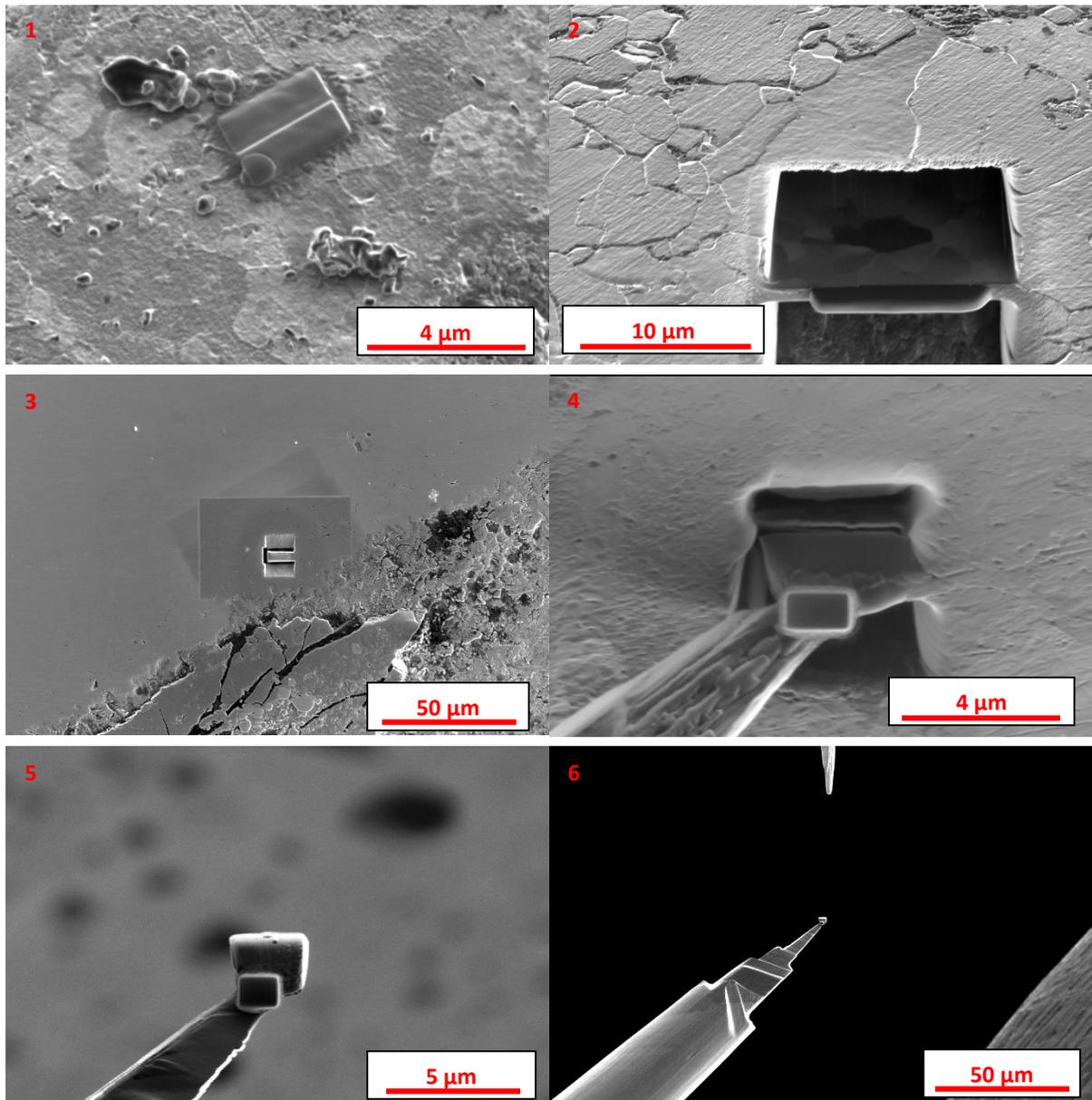


Abb. 3.3 (1-6): Exemplarische Darstellung des Lift-Out-Verfahrens; Platin-Schutzschicht mit gemillter Einkerbung um den oberflächlichen Verlauf der Korngrenze auf Pt-Schicht nachvollziehen zu können (1); Cross-Sections auf beiden Seiten der Pt-Schicht gemillt (2); Probe nur mehr an rechter Stirnfläche mit Probenmatrix verbunden (3); Pt-Schweißung zwischen Probe und FIB-Probenarm (4); Lift-Out für zwei APT-Spitzen an Probenarm (5); Probenarm (PA) und Pre-Tip (PT) bevor Lift-Out an Pre-Tip angeschweißt wird (6); (1-2) und (4-6) Ionenstrahlbilder des FIB, (3) REM-Aufnahme

Um die für die Atomsondenmessungen benötigte Geometrie, Spitzenradius von ca. 50 nm und halber Spitzenwinkel von 10-15° zu erreichen, wurde ein mehrstufiges Annular Milling durchgeführt. In Anlehnung an die von M.K. Miller et al. [5] verwendete Methode wurde eine ringförmige Milling-Maske, deren innerer und äußerer Durchmesser schrittweise verkleinert wurde, angewandt. Die verwendeten Abmessungen sowie die Werte für Strom und Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls, die beim Annular Milling verwendet wurden, sind

in Tabelle 3.2 aufgelistet. Der Neigungswinkel der Probe betrug 52° , die Längsachse der Spitze ist so in einer Linie mit dem Ionenstrahl des Focused Ion Beams. Der äußere Durchmesser wurde bei jedem Schritt etwas größer als der tatsächliche Probendurchmesser und nicht im gleichen Ausmaß wie der innere Durchmesser der Milling-Maske verringert, um eine gleichmäßige und glatte Oberfläche der Spitze zu gewährleisten. Nachdem die Geometrie der Proben den Vorgaben von ca. 50 nm Spitzenradius und einem halben Spitzenwinkel von $10\text{--}15^\circ$ entsprach, wurde ein Cleaning der Probenoberfläche durchgeführt. Dieser Schritt wurde bei Spannungen von 5 bzw. 2 kV durchgeführt, um die oberflächliche Schädigung durch das Auftreffen der Gallium-Ionen zu minimieren und die dadurch entstandene geschädigte Schicht [14] an der Spitzenoberfläche zu entfernen. Die Schäden und die Implantation von Gallium in das Probenmaterial können die späteren Atomsondenmessungen verfälschen und diese Schicht führt häufig zu Komplikationen beim Start der APT-Messungen bzw. zu einer schlechten Durchstrahlbarkeit im TEM und bei t-EBSD-Untersuchungen.

Tab. 3.2: Angabe der verwendeten Parameter Spannung, Stromstärke sowie innerer und äußerer Durchmesser bei den Schritten des Annular Millings

Parameter	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4	Schritt 5	Cleaning 1	Cleaning 2
$d_{\text{außen}}$ [μm]	5	3,2	2,2	1,5	1	0,7	0,5-0,7
d_{innen} [μm]	3	2	1-1,2	0,8	0,5	0,4-0,3	0
U [kV]	30	30	8	8	8	5	2
I [nA]	0,5	0,3	0,12	0,074	0,025	0,048	0,027

Abbildung 3.5 (1) zeigt eine fertig präparierte Spitze sowie deren Spitzenradius und den halben Spitzenwinkel. In Abb. 3.5 (2) ist eine Backscatter-Aufnahme einer APT-Spitze dargestellt, die im oberen Bereich eine gekennzeichnete Grenzfläche enthält.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Lift-Out-Präparationstechnik birgt, neben ihren Vorteilen, auch Nachteile. Der Verlauf der zu präparierende Grenzfläche ist nur an der Oberfläche zu erkennen, darunter ist dieser jedoch nicht bekannt. Das führt dazu, dass die die Grenzfläche während des Lift-Outs und des Annular Millings „blind“ präpariert wird. Man kann jedoch auf die Wahrscheinlichkeit, dass der Lift-Out eine Grenzfläche enthält Einfluss nehmen, indem man die Stelle, an der präpariert wird, günstig wählt. Werden von der Spitze zu Beginn

und während des Annular Millings Bilder mit dem Backscatter-Detektor (CBS) des FIB aufgenommen, kann das Vorhandensein bzw. der Verlauf der Grenzfläche bestimmt werden.

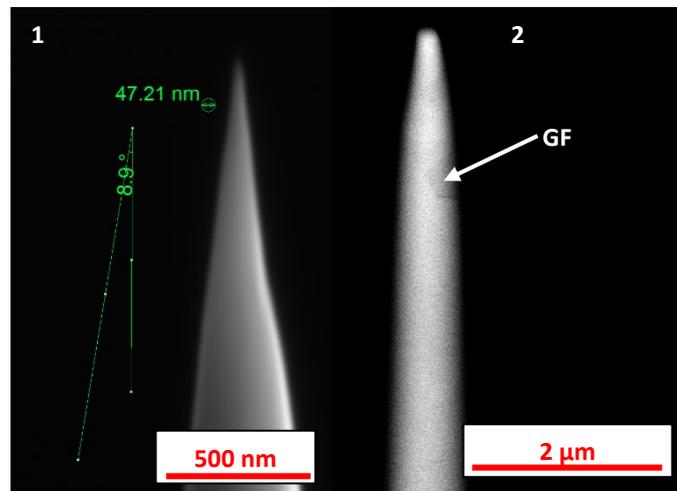


Abb. 3.5 (1-2): Elektronenmikroskopische Aufnahme einer im FIB präparierten Spitze inkl. des Spitzenradius und der halben Spitzenwinkel (1); Backscatter-Aufnahme einer APT-Spitze mit Grenzfläche, Grenzfläche (GF) mit Pfeil gekennzeichnet (2)

3.3 Transmission-Electron Backscatter Diffraction (t-EBSD)

Enthält eine APT-Spitze eine Grenzfläche, kann diese zum einen mit Hilfe des CBS-Detektors des FIB sichtbar gemacht werden. Jedoch ist die Methode mit Nachteilen verbunden: Der CBS-Detektor des FIB bekommt bei dünnen Proben wie Atomsondenspitzen zu wenig Signal und kann auch bei hoher Beschleunigungs-Spannung der Elektronen die feinen Strukturen nicht ausreichend exakt darstellen. Des Weiteren sind Korngrenzen ab einer Probengröße von etwa 500 nm nicht mehr erkennbar.

Mit einem hochauflösenden Elektronen-Backscatter-Detektor und der Möglichkeit t-EBSD machen zu können, können selbst kleinste Strukturen detektiert werden. Zusätzlich liefert das t-EBSD detaillierte Informationen über die Kornorientierung der untersuchten Bereiche, wie z.B. Orientierungsbeziehung verschiedener Körner zu einander. Das bedeutet, dass zwischen Groß- und Kleinwinkelkorngrenzen unterschieden werden kann [16].

Bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die fertig präparierten APT-Spitzen aus dem FIB mit Hilfe eines EDAX Hicari t-EBSD-Detektors untersucht, um mehr Informationen über die Grenzflächen in den Spitzen zu erhalten. Dazu wurden die Proben von einer oder mehreren Seite gescannt. Die Schrittweite der Scans betrug 0,005 μm , um einen geeigneten Kompromiss aus hohem Detailreichtum und rascher Scan-Dauer zu erzielen. Bei zu langer Scan-Dauer kann es zu einem Driften, ein Weiterbewegen der Probe während des Scans, kommen, der die Qualität der Messung mindert oder unbrauchbar macht. In Abb. 3.6

ist die Auswertung eines t-EBSD-Scans einer Spitze dargestellt. In der t-EBSD-Auswertung sind Kornorientierungen mit unterschiedlichen Farben dargestellt. Abbildung 3.6 sind deutlich zwei voneinander unterschiedliche Orientierungen, hier türkis und rosa, sowie ein Grenzbereich dazwischen zu erkennen. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wurden das Hintergrundsignal und nicht durchstrahlbare Bereiche ausgeblendet. Die schwarze Linie im oberen Bereich der Spitze ist auf einen Datenfehler in der Auswertung zurückzuführen.



Abb. 3.6: Auswertung einer t-EBSD-Messung einer Atomsondenspitze; verschiedene Farbe bedeuten unterschiedliche Kornorientierungen; zwei Hauptorientierungen sind in der Probe erkennbar (türkis und rosa dargestellt). Dazwischen der Grenzflächenbereich, der auf Grund der regellosen Orientierung in mehreren Farben dargestellt wird

Die t-EBSD-Scans boten für die durchgeführten Untersuchungen neben den oben erwähnten informativen Vorteilen noch einen Vorteil in der Handhabung, vor allem im Vergleich zu den durchgeführten TEM-Untersuchungen, da der t-EBSD-Detektor direkt an das FIB-System angeschlossen ist.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um die Grenzflächen in den Atomsonden-Proben exakt lokalisieren zu können, wurden TEM-Aufnahmen der Atomsondenspitzen gemacht [17]. Das verwendete TEM ist ein Philips CM12. Das CM12 verfügt über eine LaB₆-Elektronenquelle, die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 120kV.

Nach der Präparation sowie den t-EBSD-Untersuchungen wurden die Spitzen mit größter Vorsicht an das TEM transferiert, wo sie in die Halterung (Abb. 3.7) eingebaut wurden.



Abb. 3.7: TEM-Halterung für APT-Spitzen; Aussparung, in der sich zu untersuchende Spitze befinden muss, um durchstrahlt werden zu können (Ring-Markierung)

Beim Einbau der Spitzen, die in Kupfer-Hülsen stecken, ist sehr genau darauf zu achten, dass die Hülsen sicher und fest auf der zylindrischen Hülsenverankerung sitzen. Der Durchmesser der in Abb. 3.8 dargestellten Verankerung entspricht dem Innendurchmesser der Hülsen, der ca. 3 mm beträgt.



Abb. 3.8: Zylindrische Hülsenverankerung des TEM-Halters für APT-Spitzen (Pfeil)

Ist die Spitze befestigt, wird die Verankerung um 90° nach unten geklappt, sodass das äußerste Ende der APT-Spitze in der Aussparung des Halters befindet. Nur in diesem Bereich kann die Probe durchstrahlt und abgebildet werden. Dafür muss die Spitze exakt in der Mitte der Hülse positioniert sein und ideal senkrecht aus der Kupfer-Hülse herausragen. Des Weiteren muss die APT-Spitze die richtige Länge haben, da sie sonst nicht vom Elektronenstrahl des TEM erfasst werden kann. Die Hülse, in der die Spitze steckt, darf vor allem im unteren Bereich, der später auf die Verankerung gesteckt wird, nicht deformiert sein, da ein Aufstecken auf die Halterung sonst nicht möglich ist.

3.5 Atomsondenmessungen

Die Atomsondenmessungen im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden auf einer Lokalelektroden-Atomsonde (engl. local electrode atom probe – LEAP) CAMECA LEAP 3000X HR durchgeführt.

Es wurde eine Parameterstudie im Voltage- sowie im Laser-Modus der Atomsonde durchgeführt, um Parameter für reproduzierbare Messungen zu erhalten. Die wichtigsten Parameter des Voltage-Modus sind die Pulsfrequenz, die Ziel-Verdampfungsrate sowie die Pulsfraktion. Letztere ist die Höhe des aufgebrauchten Spannungspulses, angegeben als prozentueller Teil der derzeit anliegenden Spannung [15]. Diese Parameter der durchgeführten Messungen im Voltage-Modus sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tab. 3.3: Parameter der APT-Messungen im Voltage-Modus; die Temperatur betrug 60 K

Pulsfrequenz [kHz]	Ziel- Verdampfungsrate [%]	Pulsfraktion [%]
200	0,5	20

Für Messungen im Laser-Modus der LEAP sind die Werte für Pulsfrequenz, Ziel-Verdampfungsrate sowie Laser-Energie ausschlaggebend. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.4 angeführt. Die Temperatur der Proben betrug bei allen Messungen 60 K.

Tab. 3.4: Parameter der APT-Messungen im Laser-Modus; die Temperatur betrug 60 K

Pulsfrequenz [kHz]	Ziel- Verdampfungsrate [%]	Laser-Energie [nJ]
250	0,8	0,3
250	1,0	0,3

Zur Auswertung der Messungen wurde die Rekonstruktionssoftware IVAS 3.6.8 von CAMECA verwendet.

4 Ergebnisse

In dieser Diplomarbeit wurden oxidierte, oberflächennahe Korngrenzen eines zweiphasigen Stahlbandes untersucht. Dafür wurden mittels FIB Proben entnommen bzw. präpariert und mit Hilfe von Atomsondenmessungen die Elementverteilung an und um die Korngrenzen ermittelt. Um mehr Informationen über Spitze sowie die Grenzfläche zu erhalten, wurden t-EBSD durchgeführt und TEM-Studien durchgeführt.

4.1 Lift-Out-Technik

Die Lift-Out-Technik nach M.K. Miller et al. [4], wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, ermöglicht eine zielgenaue Präparation von Werkstoffdetails, wie z.B. Grenzflächen. Jedoch treten bei allen Vorteilen und Möglichkeiten, die diese Präparationstechnik bietet, auch Probleme und Schwierigkeiten auf.

Ist die zu präparierende Stelle, in der vorliegenden Arbeit die Korngrenze, definiert, wird eine Platin-Schutzschicht abgeschieden, um diesen Bereich vor einer Schädigung durch den Elektronen- bzw. Ionenstrahl des FIB zu schützen. Dadurch ist auch der zuvor sichtbare oberflächliche Verlauf der Grenzfläche nicht mehr zu sehen und das weitere Herausheben der Korngrenze erfolgt „blind“, da deren Verlauf unter der Oberfläche nicht bekannt ist. In Abbildung 4.1 (1-3) ist eine Korngrenze des untersuchten Materials vor (1+2) und nach der Abscheidung der Pt-Schicht (3) zu sehen. Abbildungen 4.1 (1+3) sind REM-Aufnahmen, Abb. 4.1 (2) wurde mit dem CBS-Detektor aufgenommen.

Während der weiteren Präparation via Annular Milling ist die Lage der Korngrenze in der Spitze zu Beginn der Präparation über CBS-Aufnahmen ermittelbar. CBS-Aufnahmen schädigen durch die Energie der auftreffenden Elektronen die Spitzen und eine auftretende Kohlenstoffkontamination nur geringfügig. Untersuchungen mittels t-EBSD sind zu Beginn des Annular Millings nicht möglich.

Wie bereits erwähnt, lässt sich die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Präparation durch eine günstige Wahl der zu untersuchenden Korngrenze erhöhen. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei gerade Korngrenzensegmente zwischen zwei möglichst großen Körnern herausgestellt. Dabei ist die relative Größe der Körner in der betrachteten Zone des Werkstoffes als Vergleichsmaßstab heranzuziehen. Bei derartigen Grenzflächen ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Verlauf annähernd normal zur Oberfläche verläuft, höher als bei zufällig gewählten Korngrenzen.

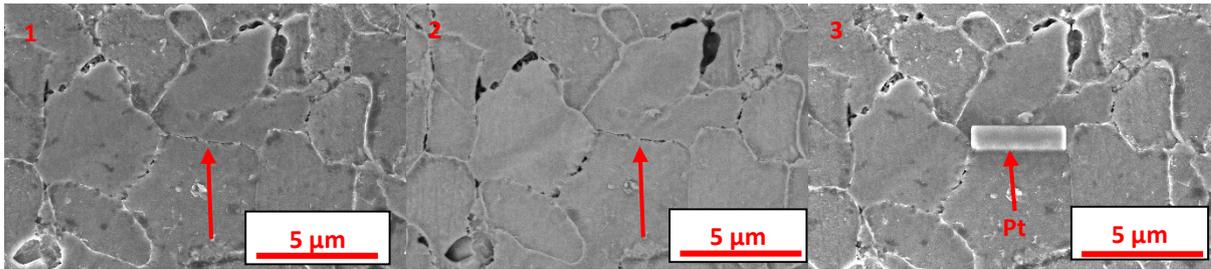


Abb. 4.1 (1-3): Aufnahmen einer Korngrenze vor dem Lift-Out mittels SEM (1+3), FIB-EBSD-Detektor (2); Korngrenze mit Platin-Schutzschicht (Pt) in (3); (1-3) zeigen dieselbe Korngrenze

4.2 Transmission-Electron Backscatter Diffraction

Die t-EBSD ermöglicht sowohl während des Annular Millings, als auch an den fertigen APT-Spitzen, äußerst detaillierte Aussagen über die Lage und die Orientierung von Korngrenzen [16].

Auf Grund der maximal durchstahlbaren Dicke des Materials, die bei dem untersuchten Stahl bei ca. 100 nm liegt, können aussagekräftige Scans der Atomsondenspitzen erst gegen Ende des Annular Millings durchgeführt werden. Zu Beginn kann die Lage der Korngrenzen über den CBS-Detektor des FIB bestimmt werden. Bei Probengrößen unter 500 nm reicht das Signal für detailreiche Bilder jedoch nicht mehr aus.

Mit t-EBSD können beim untersuchten Material Proben von bis zu etwa 100 nm Dicke durchstrahlt werden und so exakte Informationen über die Kornorientierung ermittelt werden. Aus diesen Orientierungen ist das Vorhandensein von Grenzflächen und gegebenenfalls verschiedenen Phase ableitbar. In Abb. 4.2 (1-3) ist eine im Zuge dieser Diplomarbeit präparierte Spitze mittels REM-, CBS-Detektor- und t-EBSD-Aufnahmen abgebildet. Abbildung 4.2 (1) zeigt eine REM-Aufnahme der Spitze in 25000-facher Vergrößerung, in Abb. 4.2 (2) ist eine FIB-Backscatter-Aufnahme derselben Probe zu sehen. In allen drei Bildern ist eine Grenzfläche gekennzeichnet. Abb. 4.2 (3) zeigt den t-EBSD-Scan dieser Probe, wobei Blau und Grün für jeweils eine definierte Kornorientierung stehen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden in dieser Aufnahme sowohl das Hintergrundsignal als auch jene Bereiche ausgeblendet, die zu dick für die Durchstrahlung waren. Die waagrechten Streifen in dieser t-EBSD-Messung sind auf ein Bewegen der Probe während des Scans zurückzuführen. Alle Aufnahmen in Abb. 4.2. (1-3) wurden aus demselben Blickwinkel aufgenommen.

Des Weiteren hilft t-EBSD bei der exakten Ausrichtung der Korngrenze in der Probe. Mit abwechselnd t-EBSD-Scan und Annular Milling bzw. Cleaning-Schritt im FIB kann die Grenzfläche in eine geeignete Position für APT-Messungen gebracht werden, damit die Korngrenze im zu erwartenden Analysevolumen der Messung liegt. Ein Abstand der Grenzfläche von der äußersten Spitze der Probe von ca. 150 nm hat sich als ideal erwiesen.

Das t-EBSD liefert nicht nur Information über die Kornorientierung der Proben, sondern erhöht auch die Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Atomsondenmessungen durch die Positionierung der Korngrenze während des Annular Millings. Der Einsatz von t-EBSD-Scans ist für die in dieser Diplomarbeit angewandte Präparationstechnik eine hervorragende Ergänzung, die Qualität und Quantität der verwertbaren Ergebnisse wesentlich steigert.

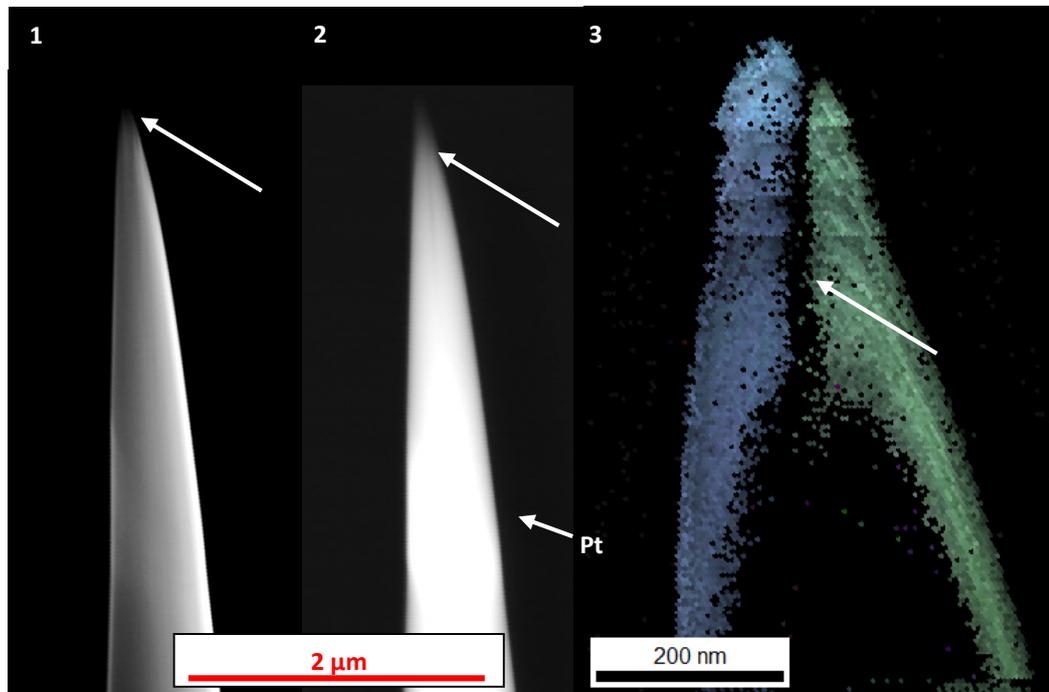


Abb. 4.2 (1-3): SEM-Aufnahme (1), FIB-Backscatter-Aufnahme (2) und t-EBSD-Auswertung einer APT-Spitze; Region of Interest mit Pfeil markiert (1-3); Platin-Schweißnaht mit Pt gekennzeichnet (2)

4.3 Transmissionselektronenmikroskopie

In dieser Diplomarbeit wurden an den fertig präparierten APT-Spitzen TEM-Untersuchungen durchgeführt, um vor den Atomsondenmessungen bereits Informationen über die Lage und den Fortschritt der Oxidation, an den Korngrenzen zu erhalten [17].

Abbildung 4.3 (1-2) zeigt TEM-Aufnahmen zweier APT-Proben. In beiden sind Grenzflächen im vorderen Bereich der Spitzen markiert. Die in Abb. 4.3 (1) am oberen Bildrand sichtbaren wolkenförmigen Strukturen im Probenmaterial sind auf die amorphe Schicht an der Oberfläche der Spitzen zurückzuführen, die von der Schädigung durch den Elektronenstrahl und die Ga-Ionen-Implantation herrühren.

Die Erstellung der TEM-Aufnahmen war mit einigen Problemen verbunden: zwischen dem Ausbauen der Spitzen aus dem FIB und dem Einbauen in das TEM konnten die Fixierschrauben des Probenhalters nicht festgezogen werden, da bei einer Deformation der Kupferhülsen, in

denen die Spitzen stecken, ein Aufsetzen auf den TEM-Probenhalter unmöglich gewesen wäre.

Um die euzentrische Höhe im TEM einzustellen, ist eine exakte Ausrichtung der Spitze im Probenhalter notwendig. Befindet sich die Spitze in der euzentrischen Höhe, verändert sich die Lage des Bildes auch bei einer Drehung der Spitze nicht. Die Positionierung der Proben in den Kupferhülsen sowie die Ausrichtung der Kupferhülsen auf dem Probenhalter erschwerten dieses genaue Ausrichten sehr, wodurch das Aufnehmen detaillierter scharfer Bilder schwierig war.

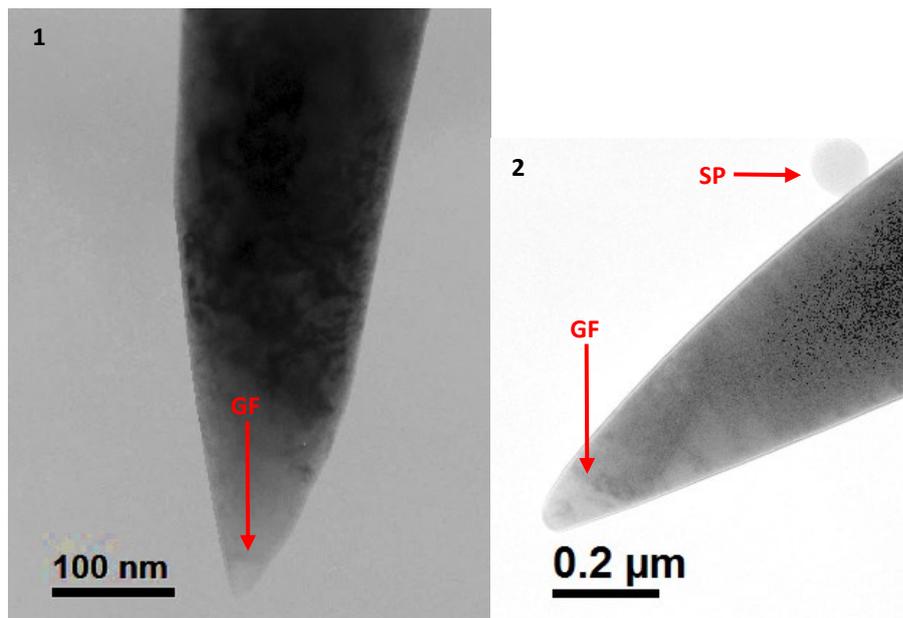


Abb. 4.3 (1-2): TEM-Aufnahmen zweier APT-Spitzen; Grenzfläche in (1+2) markiert (GF); Schmutzpartikel (SP) in (2) gekennzeichnet

Auf Grund der Schwierigkeiten, die im Zuge der Erstellung der TEM-Aufnahmen auftraten, wurde der Schwerpunkt der den Atomsondenmessungen vorausgehenden Untersuchungen auf die t-EBSD gelegt.

4.4 Atomsondenmessungen

Die ersten Atomsondenmessungen für diese Diplomarbeit wurden im Voltage-Modus der Atomsonde durchgeführt. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 3.3 angeführt. Dieser Modus stellte sich jedoch als nicht optimal für die hier verwendeten Proben heraus, da die Spitzen kurz nach dem Start der Messung brachen oder nur vergleichsweise kurze Messungen von maximal ca. 6 Millionen detektierten Ionen erreicht werden konnten. Zurückzuführen ist diese Bruchanfälligkeit der Spitzen bei Messung im Voltage-Modus vor allem auf die auftretende mechanische Belastung während der Messung. Die Vibrationen, die durch die Spannungsimpulse hervorgerufen werden, führen zum Bruch der Spitze, die durch die Platin-

Schweißnaht zwischen Pre-Tip und eigentlicher Probe sowie die Grenzfläche geschwächt ist. Zusätzlich können thermische Spannungen, die durch die beschränkte Wärmeabfuhr über die Pre-Tip hervorgerufen werden, ein Brechen der Spitze beschleunigen.

Da Laser-Messungen auf Grund der thermischen Verdampfung der Spitze eine geringere Belastung für die APT-Spitzen darstellen, wurden Messungen in diesem Modus der Atomsonde durchgeführt. Die Einstellungen sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Aus den im Laser-Modus gemessenen Spitzen konnten auf Grund der längeren Messdauer von bis zu etwa 38 Millionen detektierten Ionen mehr Informationen gewonnen werden, sodass dieser Messmethode für alle weiteren Proben der Vorzug gegeben wurde. Die Ziel-Verdampfungsrate von 0,8 % brachte keine Vorteile gegenüber der 1,0-prozentigen Verdampfungsrate, jedoch benötigten die Messungen mehr Zeit. Deshalb wurde als Standard-Zielverdampfungsrate 1,0 % bei den hier aufgelisteten APT-Messungen festgelegt.

4.4.1 Auswertung – Grundgefüge

Um einen Einblick in das Grundgefüge des Stahlbandes, ein zeiliges Ferrit-Perlit-Gefüge, zu bekommen, wurde eine APT-Spitze aus der ersten ferritreichen Zeile präpariert.

Abbildung 4.4 (1) zeigt eine SEM-Aufnahme des Gefüges, die Stelle des Lift-Outs ist gekennzeichnet. In Abb. 4.4 (2) ist die Atomsondenspitze aus diesem Gebiet in einem SEM-Bild zu sehen.

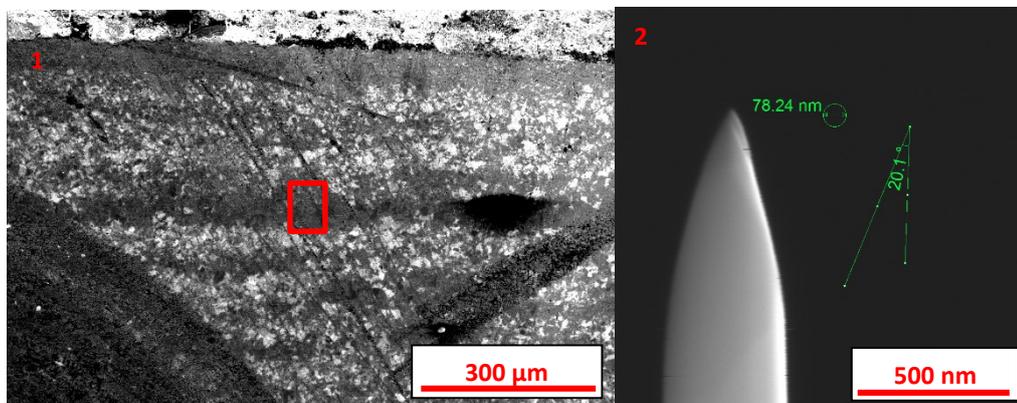


Abb. 4.4 (1-2): SEM-Aufnahme des Probenmaterials (1); Entnahmestelle des Lift-Outs in (1) gekennzeichnet; SEM-Aufnahme der APT-Spitze (2)

Die Auswertung der Spitze ist in den Abb. 4.5 (1-2), 4.6 (1-2) und 4.7 dargestellt. In Abb. 4.5 (1), in der alle Ionen der Messung eingeblendet sind, ist in der Mitte der Spitze ein Anreicherungsgebiet erkennbar. Abbildung 4.5 (2) zeigt Flächen gleichen Kohlenstoffgehaltes, hier 20 at%, an. Der hohe C-Gehalt in dieser angereicherten Zone lässt darauf schließen, dass es sich dabei um einen Teil einer Perlit-Lamelle handelt. Des Weiteren ist eine Anreicherung von Chrom und Mangan in demselben Bereich festzustellen. Der

Siliziumgehalt in diesem C-reichen Gebiet ist im Vergleich zum umgebenden Material stark vermindert, wie in Abb. 4.6 (1) ersichtlich. An der oberen Grenzfläche des an Kohlenstoff angereicherten Gebietes sowie in zwei ellipsoid-förmigen Bereichen sind Anhäufungen von Phosphor und Niob zu finden. Beide weisen außerdem einen erhöhten Kohlenstoffgehalt auf, wie auch in Abb. 4.5 (2) rechts unten erkennbar ist. Abbildung 4.6 (2) zeigt die Rekonstruktion der Nb- und P-Ionen.

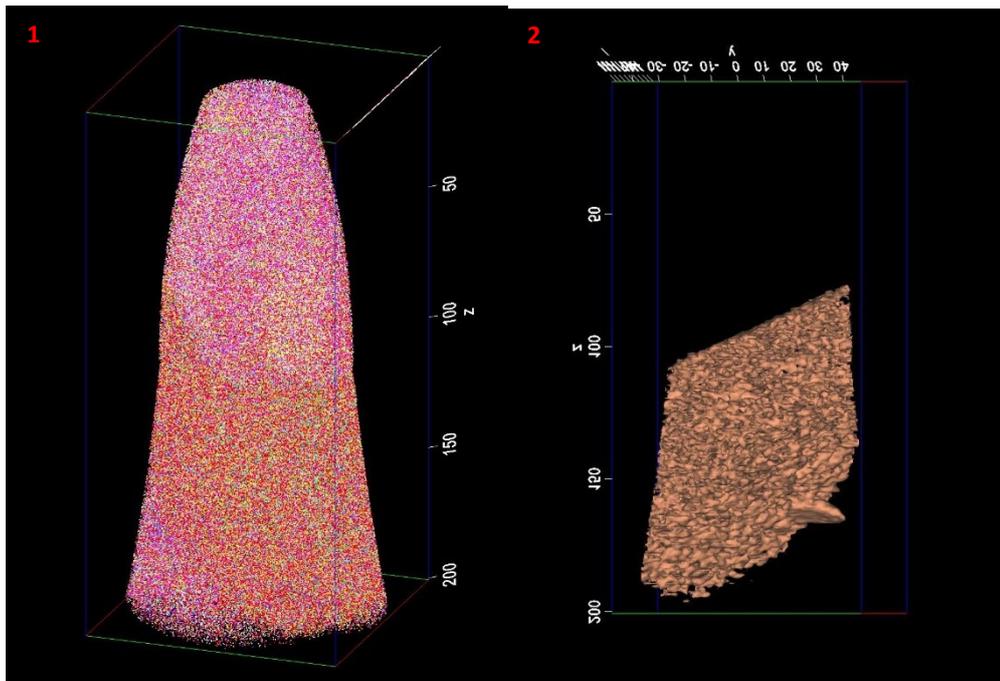


Abb. 4.5 (1-2): Rekonstruktion aller Ionen in (1); Flächen gleicher Konzentration (Isosurfaces), 20 at% Kohlenstoff (2); Skalierungseinheit: Nanometer

Im kohlenstoffarmen Gebiet dieser APT-Messung wurde eine Matrixanalyse in einem Volumen von $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ durchgeführt. Abbildung 4.7 zeigt die Rekonstruktion der Spitze, bei der zur besseren Übersichtlichkeit Eisen und Gallium ausgeblendet wurde, mit dem Messvolumen der Analyse. Die Auswertung der Matrixanalyse ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

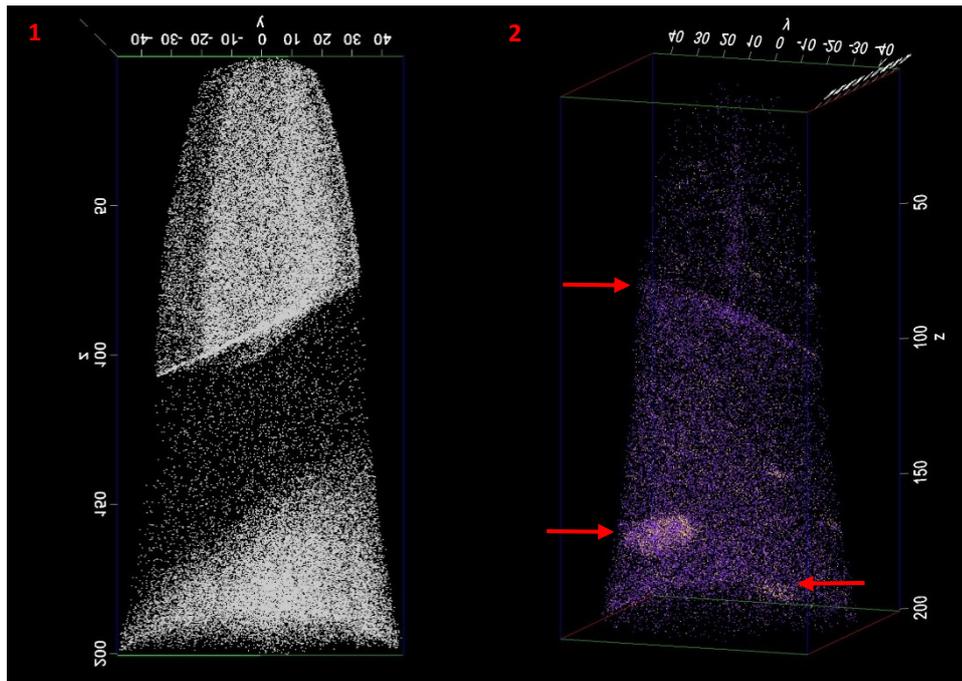


Abb. 4.6 (1-2): Rekonstruktion der Silizium-Ionen in (1); Rekonstruktion der Niob-Ionen (gelb), Phosphorionen (violett) in (2), Anreicherungen gekennzeichnet; Skalierungseinheit: Nanometer

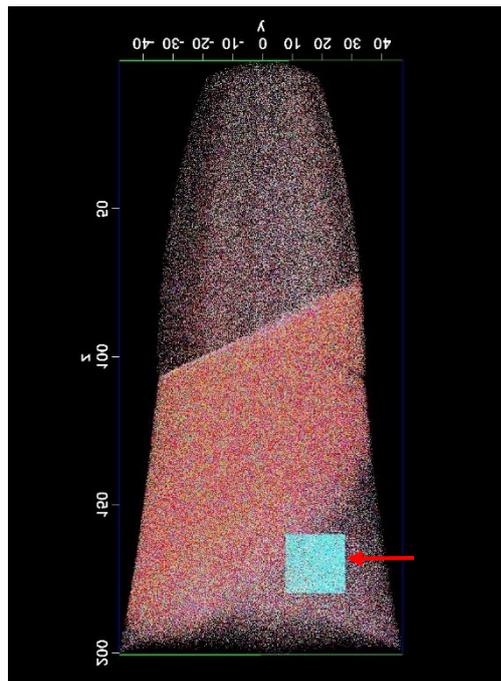


Abb. 4.7: Rekonstruktion aller Ionen; Fe, H und Ga zur besseren Übersicht ausgeblendet; Messvolumen der Matrixanalyse gekennzeichnet; Skalierungseinheit: Nanometer

Tab. 4.1: Matrixanalyse der kohlenstoffarmen Zone des Grundgefüges der APT-Messung

C [at%]	Mn [at%]	Cr [at%]
0,440	1,311	0,269

4.4.2 Auswertung – Entkohlte, nichtoxidierte Zone

Auf die entkohlte Zone nahe der Oberfläche des Stahlbandes wurde besonderes Augenmerk bei der Untersuchung der Korngrenzen und der umgebenden Bereiche gelegt. Die Proben aus dem nichtoxidierten, entkohlten Gebiet wurden unter anderem an der in Abb. 4.8 (1) abgebildeten Stelle entnommen. Abbildung 4.8 (2) zeigt eine SEM-Aufnahme einer Atomsondenspitze aus dieser Zone.

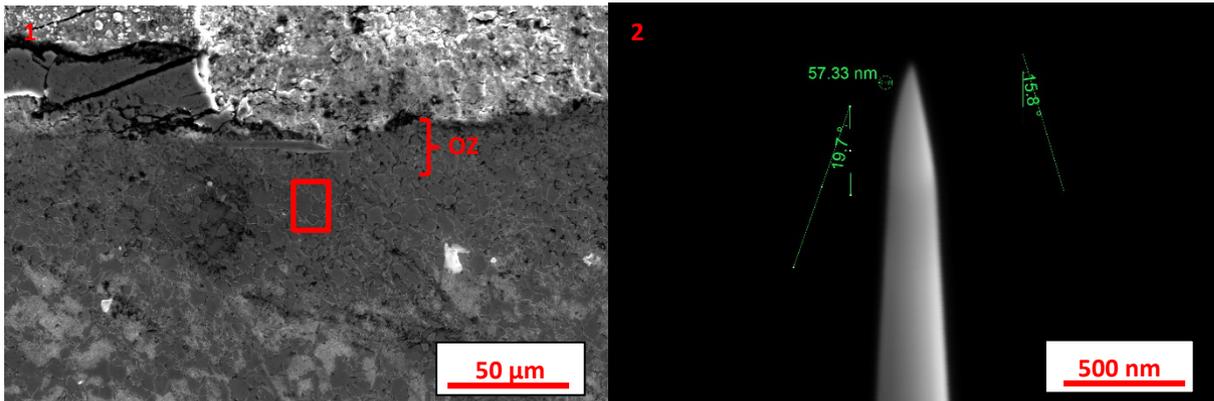


Abb. 4.8 (1-2): SEM-Aufnahme der entkohlten Zone nahe der Oberfläche (1); Entnahmestelle eines Lift-Outs und oxidierte Zone (OZ) in (1) gekennzeichnet; SEM-Aufnahme einer APT-Spitze aus diesem Gebiet (2)

In der Rekonstruktion der in Abb. 4.8 (2) abgebildeten Spitze ist eine näher zu untersuchende Region festzustellen, wie in Abb. 4.9 (1) zu sehen ist. Der schräg verlaufende Bereich am unteren Ende der Probe ist bei Betrachtung der Verteilung der wichtigsten Legierungselemente als Korngrenze identifizierbar. In Abb. 4.9 (1) sind die Manganionen dieser Probe rekonstruiert. Eine Verarmung um die Korngrenze ist sowohl bei Mangan als auch bei Silizium und Chrom messbar. Wie bei der in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen APT-Spitze ist auch in dieser Probe eine erhöhte Phosphor- und Kohlenstoffkonzentration an der Grenzfläche festzustellen. Abbildung 4.9 (2) zeigt die Verteilung der Phosphorionen in der Spitze sowie ein Messvolumen, entlang dessen Längsachse Konzentrationsverläufe gemessen wurden. In Abb. 4.10 ist ein eindimensionales Kohlenstoffkonzentrationsprofil aufgetragen, das längs dieses Volumens aufgenommen wurde.

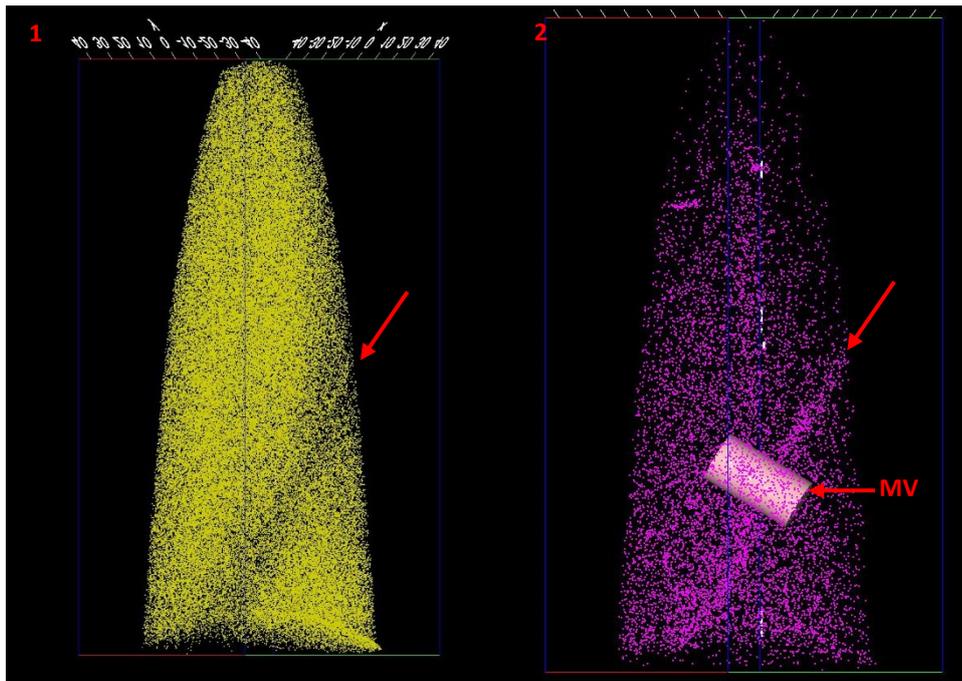


Abb. 4.9 (1-2): Rekonstruktion einer Atomsondenspitze, Manganionen in (1) und Phosphorionen in (2) dargestellt; Grenzfläche gekennzeichnet (1+2); Messvolumen (MV) für Konzentrationsprofile (2); Skalierungseinheit: Nanometer

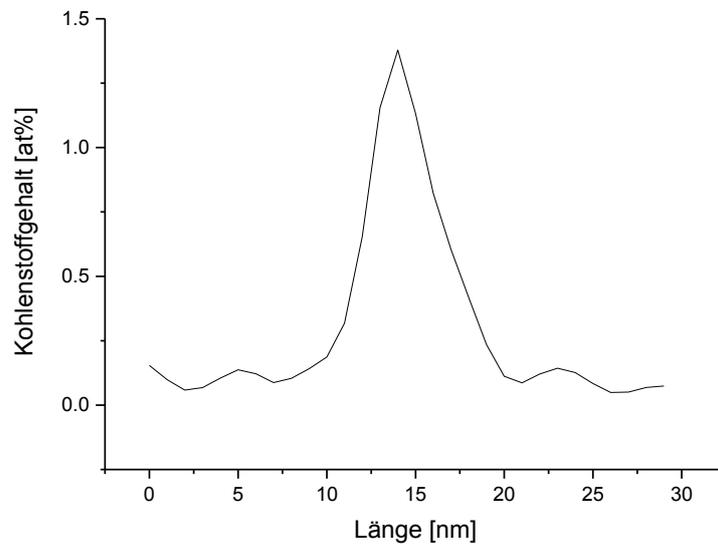


Abb. 4.10: 1D-Kohlenstoffkonzentrationsprofil entlang der Längsachse des Messvolumens aus Abb. 4.9 (2)

Abbildung 4.11 (1-2) zeigt eine SEM-Aufnahme einer weiteren Lift-Out-Entnahmestelle im entkohlten, nichtoxidierten Gebiet des Stahlbandes mit der entsprechenden Atomsondenspitze.

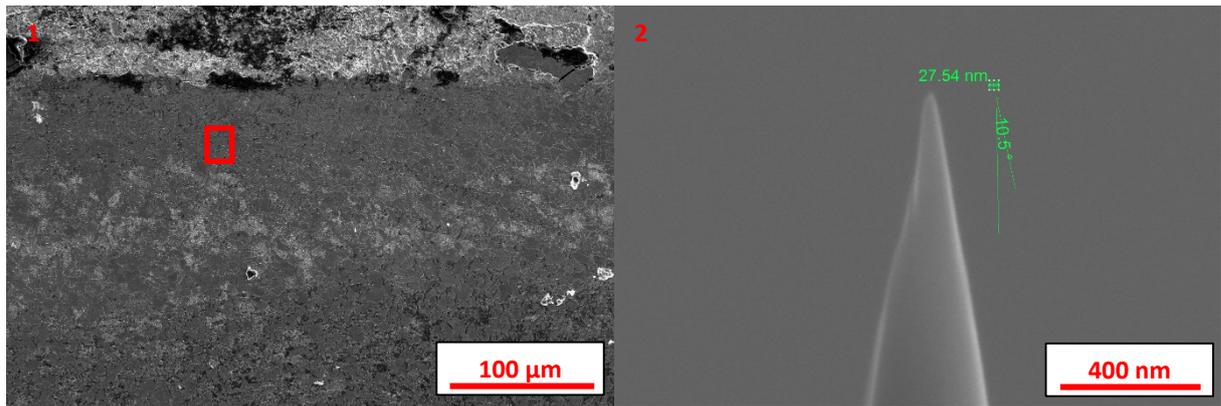


Abb. 4.11 (1-2): SEM-Aufnahme der oberflächennahen Zone des Probenmaterials (1); Lift-Out-Entnahmestelle gekennzeichnet (1); SEM-Aufnahme einer APT-Spitze aus dem in (1) markierten Gebiet

Die Rekonstruktion der Atomsondenmessung der in Abb. 4.11 (2) gezeigten Spitze ist in Abb. 4.12 (1) dargestellt. In Abb. 4.12 (2) sind nur Mangan-, Silizium- und Chromionen eingblendet. Im unteren Drittel der Rekonstruktion ist eine annähernd waagrechte Verarmungszone dieser Elemente erkennbar.

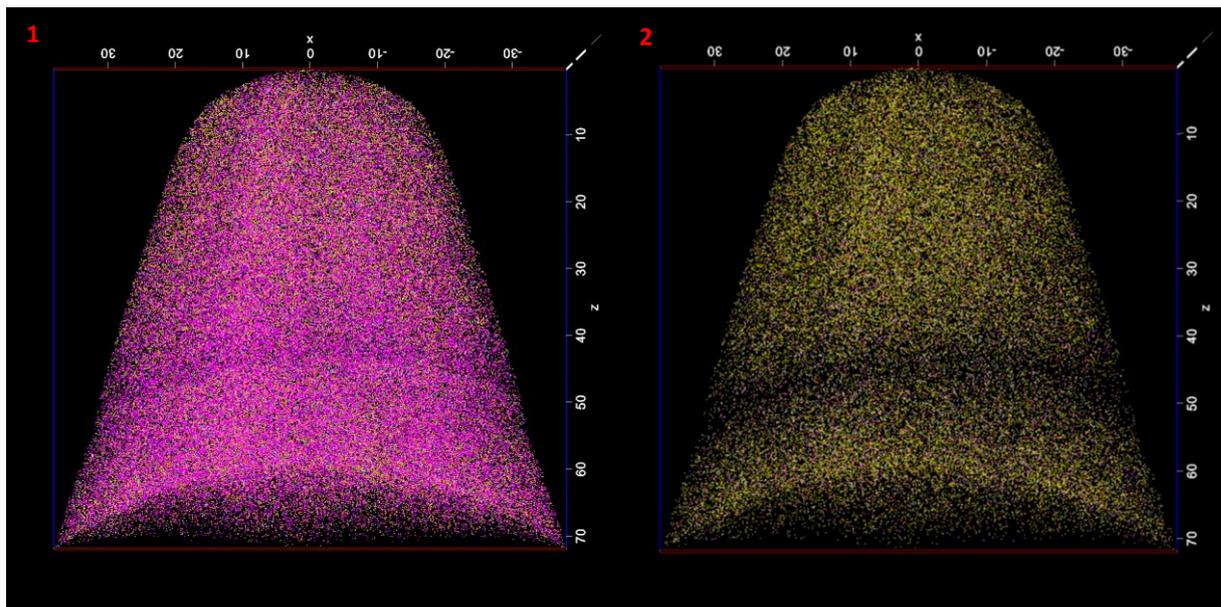


Abb. 4.12 (1-2): Rekonstruktion einer APT-Spitze, alle Ionen sind abgebildet (1); Rekonstruktion der Mangan-, Silizium- und Chromionen (2), Mangan-Gelb, Silizium-Weiß, Chrom-Rosa; Skalierungseinheit: Nanometer

Vergleicht man die Elementverteilung von Kohlenstoff mit der von Mangan, siehe Abb. 4.13 (2), ist die Anreicherung an Kohlenstoff und die Verarmung an Mangan deutlich zu erkennen. Um die Zusammensetzung nicht an- oder abgereicherten Matrix zu erhalten, wurde ein $20 \times 21 \times 19 \text{ nm}^3$ großes Messvolumen im oberen Drittel der Spitze definiert. Das Messvolumen mit allen enthaltenen Ionen ist in Abb. 4.13 (1) abgebildet.

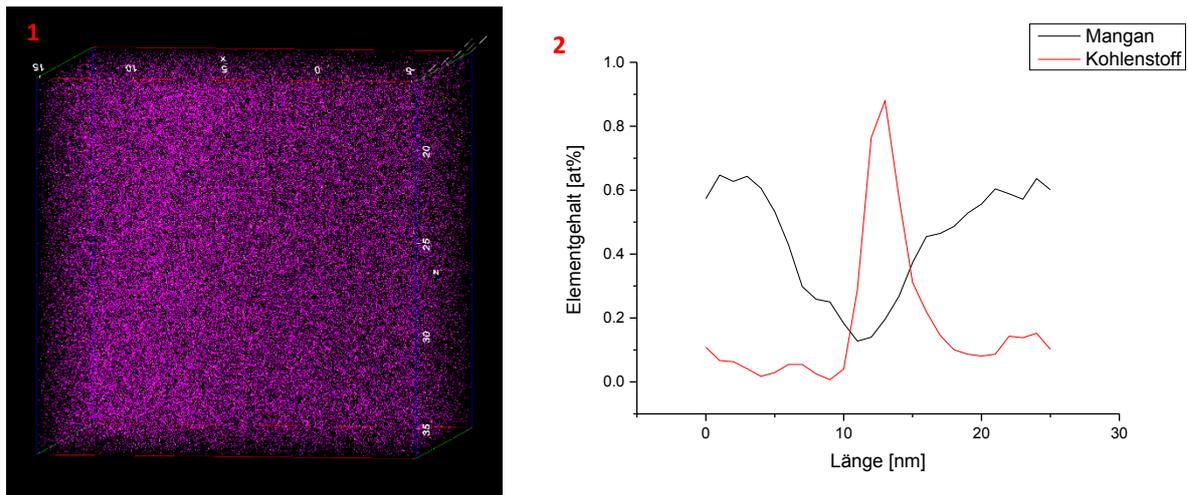


Abb. 4.13 (1-2): Rekonstruktion des Messvolumens zur Matrixanalyse, alle Ionen sind abgebildet (1); 1D-Konzentrationsprofil senkrecht zu Grenzfläche in Abb. 4.12, Mangangehalt schwarz, Kohlenstoffgehalt rot eingezeichnet; Skalierungseinheit: Nanometer (1)

Die Analyse ergab eine deutlich niedrigere Konzentration in der Matrix vor allem von Mangan und Kohlenstoff als in der Referenzanalyse. Die Entkohlung ist für den niedrigen C-Gehalt im Messvolumen verantwortlich ist. In Tabelle 4.2 ist das Ergebnis der Analyse aufgeführt.

Tab. 4.2: Ergebnis der Analyse des Messvolumens der in Abb. 4.12 und 4.13 abgebildeten APT-Spitze

C [at%]	Mn [at%]	Cr [at%]
0,013	0,831	0,361

4.4.3 Auswertung – Entkohlte, oxidierte Zone

In der oberflächennahen entkohlten Schicht des Probenmaterials ist direkt unter der nachverzunderten Oberfläche mit einer Oxidation der Hauptlegierungselemente zu rechnen. In Abb. 4.14 (1) sind eine Lift-Out-Entnahmestelle sowie die Zunderschicht gekennzeichnet, Abb. 4.14 (2) zeigt eine Atomsondenspitze aus dieser Zone.

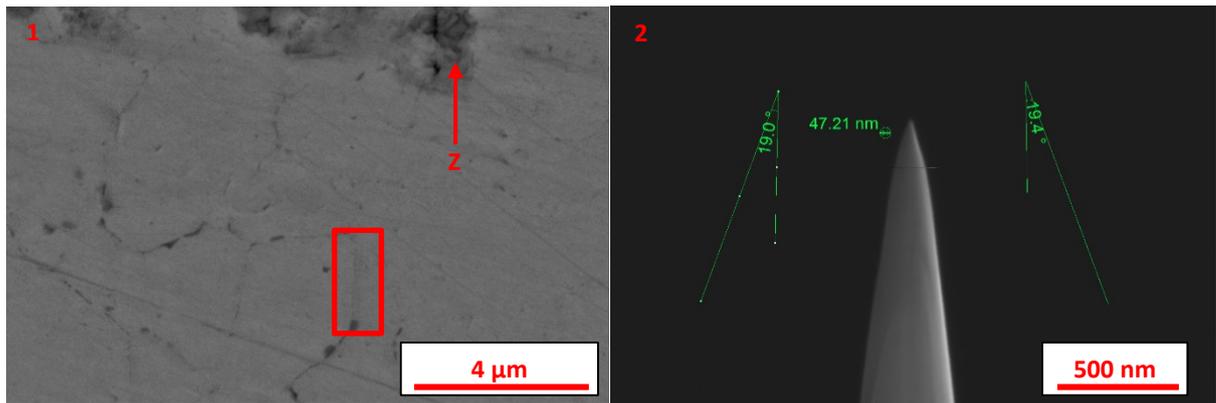


Abb. 4.14 (1-2): SEM-Aufnahme der entkohlten und oxidierten Zone nahe der Oberfläche des Probenmaterials (1); Stelle eines Lift-Outs und Rand der Zunderschicht (Z) in (1) markiert; SEM-Aufnahme einer APT-Spitze aus dieser Zone (2)

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, ist auf Grund der hohen Sauerstoffaffinität und der Diffusionsvorgänge nahe der Oberfläche eine Oxidation der Hauptlegierungselemente zu erwarten. In der Rekonstruktion in Abb. 4.15 (1), in der alle Ionen eingeblendet sind, sind mehrere Anreicherungsgebiete erkennbar. Bei Betrachtung einzelner Elemente sind diese Bereiche als hoch sauerstoffhaltige Bereiche identifizierbar. Abbildung 4.15 (2) zeigt exemplarisch die räumliche Verteilung der Manganionen in der Spitze, gleichartige Anreicherungen sind bei weiteren sauerstoffaffinen Legierungselementen, Silizium, Chrom und Aluminium, festzustellen. Des Weiteren konnten auch Eisenanreicherungen an eben diesen Stellen detektiert werden. In Abb. 4.16 (1) sind Flächen gleicher Konzentration, in diesem Fall 5 at% Sauerstoff, eingezeichnet, so dass in sauerstoffreichen Regionen die Oxide der O_2 -affinsten Legierungselemente sowie Eisenoxide identifiziert werden können.

Eine Auffälligkeit dieser Oxide ist eine starke Lokalisierung von Kupfer, die anhand der 0,5 at%-Cu-Isosurfaces in Abb. 4.16 (2) sichtbar ist. Diese Kupfer-Cluster traten nur in den Oxiden der obersten Materialschicht auf, wo hingegen im übrigen Probenmaterial eine gleichmäßige Cu-Verteilung herrscht. Des Weiteren konnten an Chrom und Kohlenstoff angereicherte Spezies, d.h. Chromkarbide, an den Stellen der Oxide entdeckt werden.

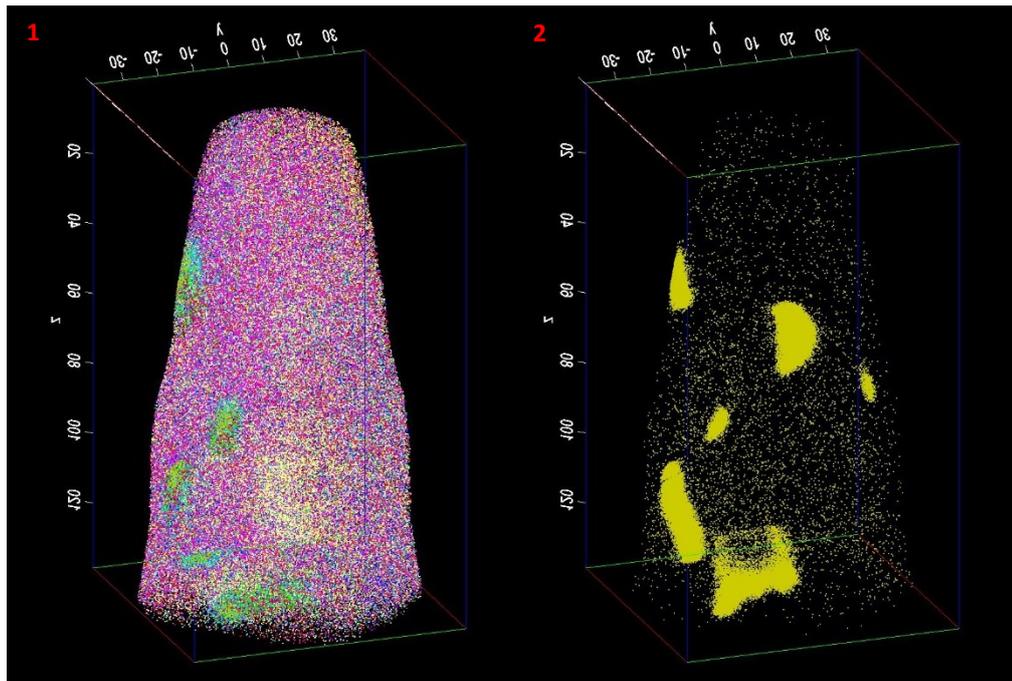


Abb. 4.15 (1-2): Rekonstruktion einer APT-Spitze, alle Ionen sind abgebildet (1); Rekonstruktion der Manganionen in (2); Skalierungseinheit: Nanometer

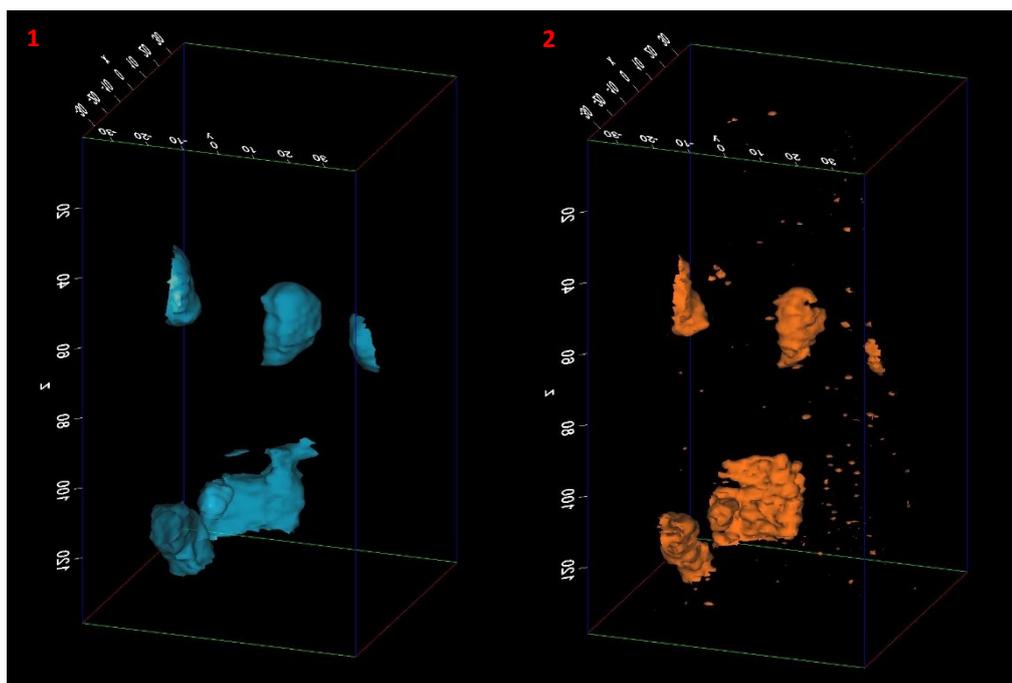


Abb. 4.16 (1-2): Flächen gleicher Konzentration (Isosurfaces); 5 at% Sauerstoff in (1), 0,5 at% Kupfer in (2); Skalierungseinheit: Nanometer

Eine weitere Atomsondenmessung im entkohnten, oxidierten Bereich nahe der Stahlband-Oberfläche brachte sehr ähnliche Ergebnisse wie die eben besprochene Spitze. Abbildung 4.17 (1-2) stellt einen t-EBSD-Scan sowie die Rekonstruktion der APT-Messung gegenüber. In beiden Abbildungen ist derselbe angereicherte Bereich am oberen Ende der Probe erkennbar

und markiert. Des Weiteren ist eine angereicherte Zone am unteren Rand der Rekonstruktion, Abb. 4.17 (2), erkennbar.

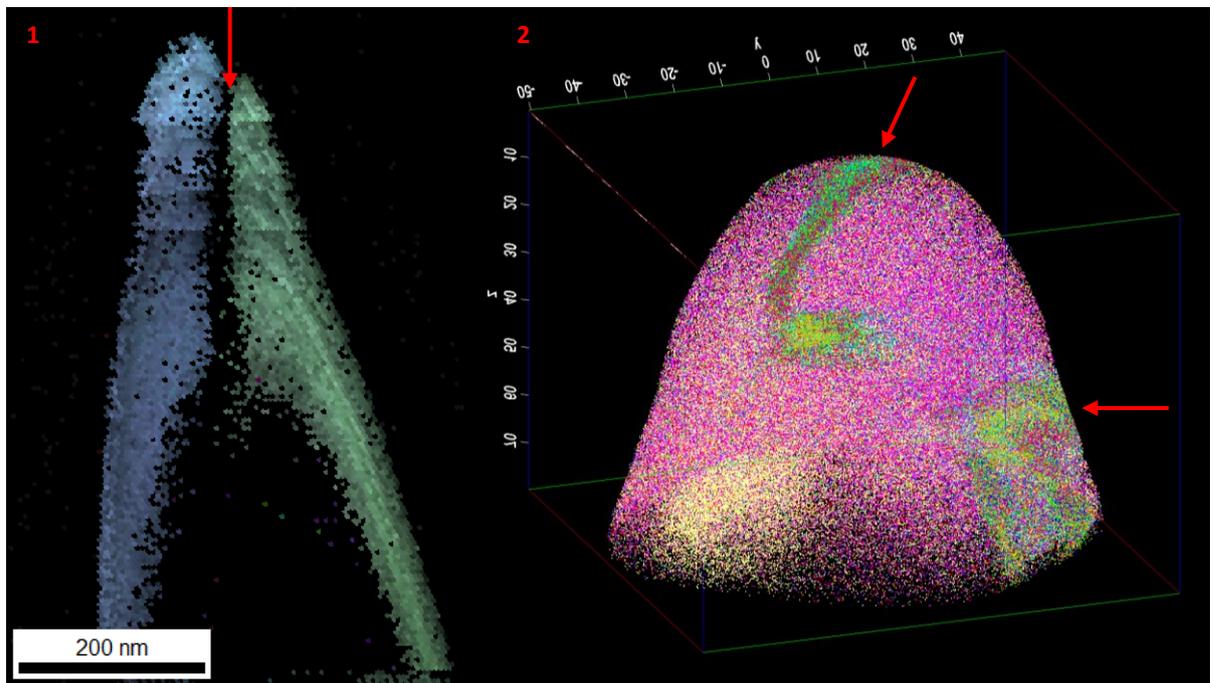


Abb. 4.17 (1-2): t-EBSD-Scan (1) und Rekonstruktion der APT-Messung (2) derselben Atomsondenspitze; alle Ionen dargestellt (2); an der Spitze ist in beiden Darstellungen eine senkrecht verlaufende Region markiert (1+2), weiterer Anreicherungsbereich rechts unten in (2) gekennzeichnet; Skalierungseinheit: Nanometer

Im Gegensatz zu der in den Abb. 4.15 und 4.16 gezeigten Spitze, sind in der oben dargestellten Probe die Sauerstoffanreicherungen nicht immer an Stellen mit hohem Gehalt an Hauptlegierungselementen. So zeigt Abb. 4.18 (1-2) die Verteilung der Sauerstoff- bzw. Manganionen in der APT-Spitze.

Bei weiteren Legierungselementen wie Silizium, Chrom und Aluminium fällt die Verteilung über die Probe wie bei Mangan aus. Eine Ausnahme bildet Kupfer, das in beiden sauerstoffreichen Bereichen, an der Spitze bzw. an der Seite der Rekonstruktion, zu finden ist. In der senkrechten Anreicherungsregion an der Spitze der APT-Spitze finden sich außerdem eine Chromkarbid-Spezies, die auch in der vorher beschriebenen Probe, vergleiche Abb. 4.15 und 4.16, vorhanden ist, sowie eine an Chrom und Sauerstoff angereicherte Verbindung. Auch konnten Eisenoxide in allen hoch sauerstoffhaltigen Gebieten der Spitze detektiert werden.

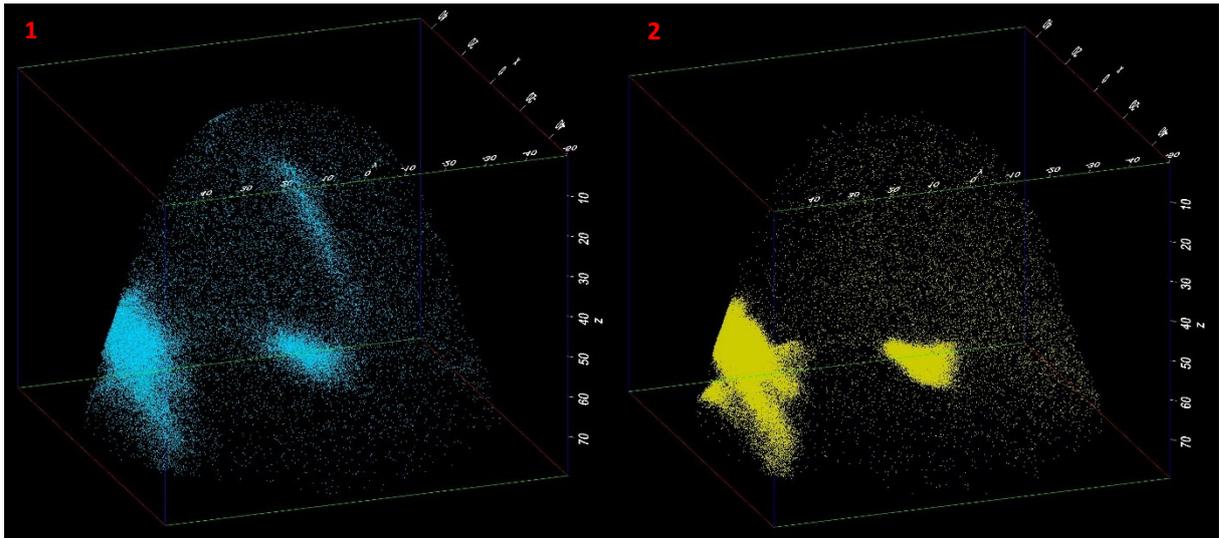


Abb. 4.18 (1-2): Rekonstruktion der Sauerstoffionen (1); Rekonstruktion der Manganionen (2); beide Abbildungen im Vergleich zu Abb. 4.14 (2) um 180° gedreht; Skalierungseinheit: Nanometer

Um einen Vergleich der Matrixzusammensetzungen der beiden Proben aus dem entkohlten und oxidierten Bereich des Stahlbandes zu erhalten, wurden an $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ Messvolumina Matrixanalysen durchgeführt. Die Lage dieser in Abb. 4.19 (1-2) abgebildeten Volumina wurde so gewählt, dass möglichst keine Oxide oder Ähnliches darin enthalten sind. Das Messvolumen in Abb. 4.19 (1) weist im Randbereich jedoch eine geringfügig erhöhte Ionenanzahl verschiedener Spezies auf. Tabelle 4.3 stellt die Ergebnisse der Analysen gegenüber.

Tab. 4.3: Matrixanalyse der Messvolumina in den APT-Spitzen der entkohlten und oxidierten Zone; Probe Nr. 1 siehe Abb. 4.19 (1) und Probe Nr. 2 siehe Abb. 4.19 (2)

Probe	C [at%]	Mn [at%]	Cr [at%]
Nr. 1	0,170	0,100	0,185
Nr. 2	0,067	0,147	0,084

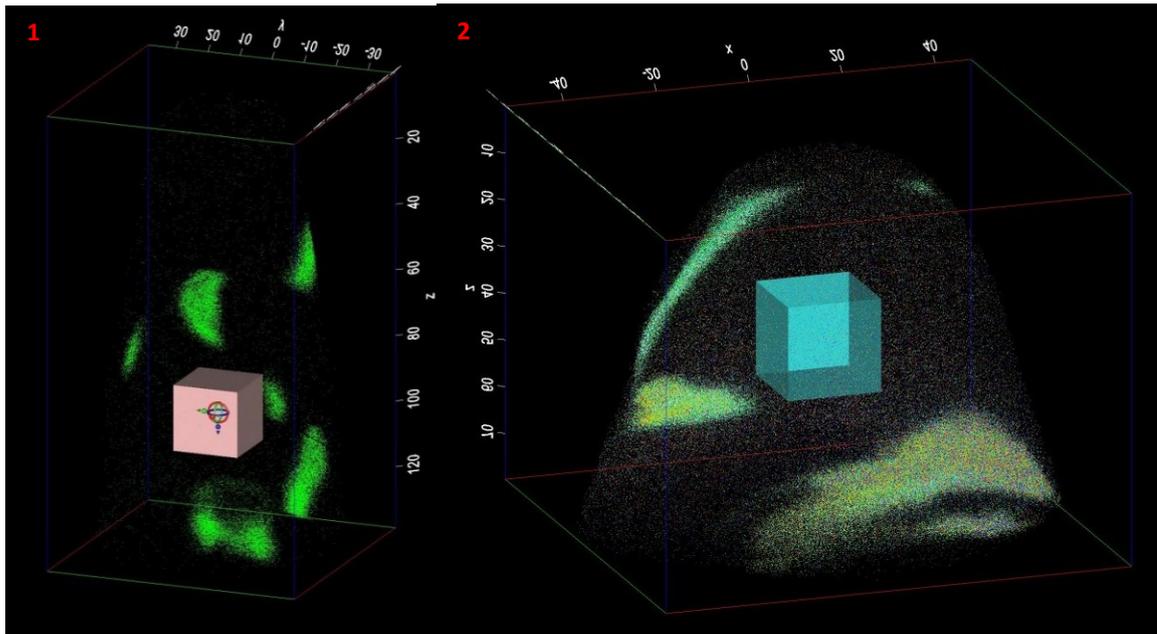


Abb. 4.19 (1-2): Rekonstruktion der FeO-Ionen und Lage des Messvolumens in (1); Rekonstruktion aller Ionen und Lage des Messvolumens in (2), zur besseren Übersicht wurden Eisen- und Galliumionen ausgeblendet (2); Skalierungseinheit: Nanometer

Auffällig an den Analysen sind vor allem die starke Verarmung der Matrix an Mangan sowie der niedrige Kohlenstoffgehalt, der auf die Entkohlung zurückzuführen ist.

5 Diskussion

Während der Herstellung von warmgewalzten Stahlbändern, beispielsweise bei Mehrphasen-Stählen, treten an der Oberfläche eine Nachverzunderung sowie eine Entkohlung der obersten Materialschicht auf. Des Weiteren wird der oberflächennahe Bereich der entkohlten Zone, hier im Besonderen die Korngrenzen, oxidiert. Um diese Region analysieren zu können, stellt die Atomsondentomographie mit atomarer Auflösung eine ideale Methode hierfür dar.

Da bei den Untersuchungen das Hauptaugenmerk auf den Korngrenzen nahe der Stahlbandoberfläche liegt, müssen Atomsondenspitzen mit hoher Präzision bezüglich Lage und Geometrie hergestellt werden. Eine Präparation mit dem FIB und besonders die Lift-Out-Technik nach M.K. Miller et al. [4], wie sie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wird, ermöglichen das mit hoher Genauigkeit. Obwohl bei dieser Technik zu Beginn nur der oberflächliche Verlauf der Korngrenze sichtbar ist und dann eine schützende Platinschicht aufgetragen wird, was zu einer „blinden“ Präparation führt, bietet die Lift-Out-Technik die Möglichkeit Grenzflächen und die angrenzenden Regionen für Atomsondenuntersuchungen sehr exakt zu präparieren. Während des Annular Millings [5], bei dem die Spitze auf die erforderliche Geometrie (Spitzenradius ca. 50 nm, halber Spitzenwinkel ca. 10-15°) für Atomsondenmessungen gebracht wird, kann die Lage der Korngrenze mit dem FIB-eigenen Backscatter Detektor sichtbar gemacht werden, um eine zielgenaue Präparation zu gewährleisten. Die beste Möglichkeit die Spitzengeometrie für die Atomsondenmessungen exakt einzustellen stellt der zusätzliche Einsatz von t-EBSD dar. Während der Arbeit im Zuge dieser Diplomarbeit hat sich die abwechselnde Verwendung von t-EBSD-Scans im FIB während der letzten Milling- bzw. Cleaning-Schritten als ideal zu Positionierung der Korngrenze innerhalb der Spitze herausgestellt. Dabei wird an der APT-Spitze, die beinahe der Endgeometrie entspricht, ein t-EBSD-Scan von mindestens zwei Seiten durchgeführt, um die Lage und den Verlauf der Korngrenze zu ermitteln. Befindet sich die Korngrenze nicht etwa 150 nm von der äußersten Proben spitze entfernt, wird das Annular Milling fortgesetzt. Diese Schritte werden bis zur idealen Positionierung der Grenzfläche in der Spitze abwechselnd durchgeführt.

t-EBSD-Untersuchungen sind darüber hinaus eine ausgezeichnete Technik, um vor den APT-Messungen mehr Informationen über die Proben zu gewinnen. Die hochauflösenden Details über die Kornorientierung lässt Aussagen über den Verlauf der Grenzfläche sowie die kristallographische Beschaffenheit der APT-Spitzen zu. Diese Vorteile und das relativ einfache Handhabung, die der an das FIB angeschlossene t-EBSD-Detektor ermöglicht, haben diese Technologie zur bevorzugten Untersuchungsmethode vor den Atomsondenmessungen gemacht.

Eine weitere Methode zur Voruntersuchung von APT-Spitzen ist das TEM. Obwohl damit Aufnahmen mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich und damit die Analyse von Details möglich sind, traten bei den Untersuchungen im Zuge dieser Diplomarbeit Probleme mit der Probenhandhabung in den Vordergrund. Besonders die Befestigung der verwendeten Pre-Tips, wie sie in Kapitel 3.2.1 beschrieben werden, in Kupferhülsen erschwert das exakte Ausrichten der Spitze, das jedoch für detail- und kontrastreiche Bilder unbedingt notwendig ist.

Bei den Atomsondenmessungen hat sich der Laser-Modus im Vergleich zum Voltage-Modus als deutlich geeigneter herausgestellt. Der Grund dafür ist die geringere Belastung, der die APT-Spitze im Laser-Modus durch dessen thermische Verdampfung ausgesetzt ist. Im Vergleich dazu führen die Spannungspulse im Voltage-Modus zu Vibrationen und damit zu einer hohen mechanischen Belastung der Spitze, die durch die Korngrenze und die Schweißnaht zwischen Pre-Tip und Probe bereits geschwächt ist. Deshalb konnten im Laser-Modus längere und stabilere Messungen durchgeführt werden als im Voltage-Modus.

Bei der Auswertung der Atomsondenmessungen zeigte die Vergleichsmessung des Grundgefüges, auf die in Kapitel 4.4.1 eingegangen wird, dass die Zementit-Lamelle des Perlits außer an Kohlenstoff auch reich an Legierungselementen wie Mangan und Chrom ist, wohingegen der umgebende Ferrit an Silizium angereicht ist. Die Ursache dafür ist die hohe Affinität von Mangan zu Kohlenstoff bzw. die hohe Löslichkeit von Chrom in Zementit. Im Gegensatz dazu ist die Löslichkeit von Silizium im Zementit des Perlits sehr gering. Entlang der Grenzfläche Zementit-Lamelle – Ferrit konnten Phosphor-Verunreinigungen gefunden werden.

Die Analyse der Atomsondenuntersuchungen der entkohlten, aber nicht oxidierten Zone des Stahlbandes, die in Abschnitt 4.4.2 beschrieben werden, zeigte, dass an den Korngrenzen vor allem der Mangangehalt deutlich niedriger als im umgebenden Material ist. Auch die Gehalte von Silizium und Chrom lagen an bzw. um die Korngrenzen niedriger als im Inneren der Körner. Hingegen konnten erhöhte Kohlenstoff- und Phosphorkonzentrationen an den Korngrenzen nachgewiesen werden.

In den Rekonstruktionen der Atomsondenmessungen in der entkohlten und oxidierten Schicht nahe der Oberfläche konnten an Hauptlegierungselementen und Sauerstoff angereicherte Bereiche nachgewiesen werden, wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben wird. Die Verteilung dieser Elemente lässt den Schluss zu, dass es sich, wie in den Arbeiten einiger Forschungsgruppen [7, 8, 10, 12] beschrieben, um Oxide handelt. Werden diese Oxide und die Verarmung an Mangan und Silizium um die Korngrenzen im entkohlten, nicht oxidierten Bereich in Zusammenhang gebracht, kann auf eine Diffusion dieser Elemente in Richtung Stahlbandoberfläche

geschlossen werden. Insbesondere Mangan diffundiert entlang der Korngrenzen an die Oberfläche. Diese Überlegungen werden in der Literatur [7,8] bestätigt.

Die an den Stellen der Oxide detektierten Chromkarbid-Verbindungen könnten auf Grund ihrer Lage, wenige Mikrometer unterhalb der Oberfläche bzw. unterhalb der Zunderschicht, auf eine Reaktion zwischen Chrom und Kohlenstoff zurückzuführen sein. Ermöglichen könnte diese Reaktion die oberflächennahe Entkohlung, siehe Kapitel 2.2.1, bei der der Kohlenstoff aus dem Material tritt und mit Chrom reagieren kann.

Abgesehen von Oxiden und Chromkarbid-Verbindungen konnten auch kupferreiche Anreicherungen in den sauerstoffreichen Gebieten im entkohlten und oxidierten Bereich nahe der Stahlbandoberfläche entdeckt werden. Diese Kupfer-Anreicherungen bedürfen weiterer Untersuchungen, um einen eventuellen Einfluss auf die Eigenschaften der Stahloberfläche ermitteln zu können.

Im Zuge dieser Diplomarbeit eröffneten sich Themengebiete, die mögliche zukünftige Forschungsfelder darstellen: Änderungen der chemischen Zusammensetzung, insbesondere ein eventuelles Zulegieren von Antimon oder ein Absenken des Kupfergehaltes, sowie deren Einflüsse auf die Eigenschaften des Stahlbandes und die weitere Untersuchung der Diffusions- und Segregationswege nahe der Oberfläche, um die wichtigsten zu nennen. Einige Forschungsergebnisse [7,9] zeigen, dass Antimon Tiefe und Ausmaß der oberflächennahen Entkohlung und Oxidation deutlich verringern kann. Ein weiteres Absenken des Kupfergehaltes könnte dessen Anreicherung knapp unter der Oberfläche beeinflussen und Auswirkungen auf das Verhalten der Oberfläche während und nach dem Umformprozess haben. Um das Oxidationsverhalten im oberflächennahen Bereich besser zu verstehen, ist ein Weiterforschen an den Segregations- und Diffusionswegen in dieser Zone des Stahlbandes notwendig.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Diplomarbeit war das Entwickeln einer Präparationstechnik für oxidierte und nichtoxidierte Korngrenzen in warmgewalztem Stahlband mit Mehrphasen-Gefüge und die Untersuchung dieser Korngrenzen hinsichtlich der Elementverteilung mittels Atomsondentomographie.

Unter Verwendung des FIB konnten zielgenau Proben an den Grenzflächen herausgearbeitet werden. Durch den unterstützenden Einsatz der t-EBSD-Technik konnten die Spitzen für die Atomsondenmessungen optimiert werden.

t-EBSD-Untersuchungen lieferten noch vor den APT-Messungen detailreiche Informationen über die Lage bzw. den Verlauf und die Beschaffenheit der Korngrenze in der Spitze. Bei den Versuchen für diese Diplomarbeit bot die t-EBSD-Technik zusätzlich Vorteile in der Handhabung gegenüber der durchgeführten TEM-Untersuchungen.

Durch die atomare Auflösung der Atomsonde konnten Korngrenzen im nichtoxidierten bzw. oxidierten und entkohlten Bereich nahe der Materialoberfläche auf die herrschende Elementverteilung untersucht werden. Messungen im Grundgefüge des Stahlbandes zeigten, dass in den Zementit-Lamellen des Perlits erhöhte Gehalte von Chrom und Mangan zu finden sind und im Ferritanteil des Perlits Silizium in erhöhter Konzentration vorliegt.

Der Bereich um die Korngrenzen im entkohlten, nicht oxidierten Bereich nahe der Oberfläche zeigt eine deutliche Verarmung an Mangan und Silizium, Phosphor und Kohlenstoff ist dagegen in erhöhter Konzentration an diesen Korngrenzen.

In der entkohlten und oxidierten Zone des Stahls wurden Oxide der Hauptlegierungselemente Mangan, Silizium und Chrom sowie Eisenoxide detektiert. Zusätzlich konnten Kupferanreicherungen an denselben Stellen entdeckt werden. Außerdem zeigten sich Chromkarbid-Verbindungen im Bereich der Oxide.

Die gezeigten Techniken und Vorgangsweisen könnten als Basis für weiterführende Forschungsthemen hinsichtlich Änderungen der Legierungszusammensetzung oder Änderungen der Prozessparameter dienen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, "Atom Probe Microscopy", Springer, New York, 2012, p.74-80
- [2] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, "Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice", Springer, New York, 2005, p. 1-12
- [3] D.W. Saxey, J.M. Cairney, D. McGrouther, T. Honma, S.P. Ringer, Atom probe specimen fabrication methods using a dual FIB/SEM, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 756-760
- [4] M.K. Miller, K.F. Russel, G.B. Thompson, Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB, *Ultramicroscopy* 102 (2005) 287-298
- [5] M.K. Miller, K.F. Russel, Atom probe specimen preparation with a dual beam SEM/FIB miller, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 761-766
- [6] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Yamaguchi, M. Sugiyama, Development of atom probe specimen preparation techniques for specific regions in steel materials, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 744-749
- [7] Z.T. Zhang, I.R. Sohn, F.S. Pettit, G.H. Meier, S. Sridhar, Investigation of the Effect of Alloying Elements and Water Vapour Contents on the Oxidation and Decarburization of Transformation-Induced Plasticity Steels, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 40B (August 2009) 567-584
- [8] Y.F. Gong, H.S. Kim, B.C. de Cooman, Internal Oxidation during Intercritical Annealing of CMnSi TRIP Steel, *ISIJ International*, Vol. 49 No.4 (2009) 557-563
- [9] G. Lyudkowsky, The Effect of Antimony on Internal Oxidation and Magnetic Properties of Si-Al Electrical Steels, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. MAG-22 (September 1986) 508-510
- [10] Huachu Liu, Yanlin He, S. Swaminathan, M. Rohwerder, Lin Li, Effect of dew point on the surface selective oxidation and subsurface microstructure, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1237-1243
- [11] E.M. Bellhouse, J.R. McDermid, Selective Oxidation and Reactive Wetting During Hot-Dip-Galvanizing of a 1.0pct Al-0.5pct Si TRIP-assisted Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 43A (Juli 2012) 2426-2441

- [12] C. Thoring & S. Sridhar (2007) Grain boundary ridge formation during initial high temperature oxidation of Mn/Al TRIP steel, *Philosophical Magazine*, 87:23, 3479-3499, DOI: 10.1080/14786430701324139
- [13] X. Vanden Eynde, J.P. Servais, M. Lamberigts, Investigation into the surface selective oxidation of dual-phase steels by XPS, SAM and SIMS, *Surface and Interface Analysis*, 35 (2003) 1004-1014
- [14] P.J. Felfer, T. Alam, S.P. Ringer, J.M. Cairney, A Reproducible Method for Damage-Free Site-Specific Preparation of Atom Probe Tips from Interfaces, *Microscopy Research and Technique* 75 (2012), 484-491
- [15] D.J. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfing, B.P. Geiser, T.F. Kelly, "Local Electrode Atom Probe Tomography – A User's Guide", Springer, New York, 2013, p. 89
- [16] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, A novel approach for site-specific atom probe specimen preparation by focused ion beam and transmission electron backscatter diffraction, *Ultramicroscopy* 144 (2014), 9-18
- [17] K. Babinsky, Grain boundary segregations in technically pure molybdenum, *Diplomarbeit*, 2013