Bestudering van thermische oxydelagen op ijzer met behulp van elektronenmicroscopie

Michiel P.H. Brongers

Afstudeerverslag
Delft, maart 1996
Technische Universiteit Delft
Vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde

Begeleiders:
Ir P.C.J. Graat
Dr ir M.A.J. Somers
Dr H.W. Zandbergen

Hoogleraar:
Prof. dr ir E.J. Mittemeijer

INHOUDSOPGAVE

Samenvatting 3

Summary 4

Voorwoord 5

1. INLEIDING 6

2. THEORIE
- 2.1. Oxydatie van ijzer 7
- 2.2. Kristallografie van ijzer en ijzeroxyden 8
- 2.3. Oriëntatierelaties tussen ijzer en ijzeroxyden 10

3. EXPERIMENTEEL
- 3.1. Uitgangsmateriaal 14
- 3.2. Oxydatieprocedure 15
- 3.3. Vervaardiging van TEM-preparaten 17
- 3.4. Analysetechnieken 19

4. RESULTATEN
- 4.1. XRD-metingen 22
- 4.2. SEM-opnamen 22
  - 4.2.1. Buitenoppervlak 22
  - 4.2.2. Dwarsdoorsneden 24
- 4.3. TEM-opnamen 25
- 4.4. HREM-opnamen 27
- 4.5. Diffractiepatronen 30

5. DISCUSSIE 34

6. CONCLUSIES 38

Aanbevelingen voor toekomstig onderzoek 39

Literatuur 40

Samenvatting

Bij 573K werd zuiver, polykristallijn ijzer gedurende tijden korter dan 30 min. geoxydeerd bij zuurstofdrukken oplopend van 0.040 tot 760 Torr. Ter karakterisering van de structuur van de gevormde dunne ijzeroxydelaag werd deze onderzocht met Röntgendiffractie (XRD), Scanning Elektronen Microscopie (SEM), Conventionele Transmissie Elektronen Microscopie (TEM) en met Hoge Resolutie Elektronen Microscopie (HREM).

De gevormde oxyden werden met XRD geïdentificeerd. Er bleken twee ijzeroxyden, magnetiet (Fe_3O_4) en hematiet (Fe_2O_3), aanwezig te zijn. Met SEM werd de morfologie van het geoxydeerde oppervlak bestudeerd en verschillende oppervlakte-structuren werden geobserveerd.

Voor de vervaardiging van een dwarsdoorsnede door de oxydelaag voor bestudering met TEM en HREM werden preparaten volgens een nieuwe methode bereid, waarbij de preparaten worden vormgegeven alvorens geoxydeerd wordt. Uit de verkregen resultaten blijkt deze methode goed bruikbaar voor het produceren van cross-secties door dunne lagen.

De posities van de oxyden in de laag en kristallografische relaties tussen het ijzer en de oxyden werden bestudeerd door te kijken met TEM en HREM naar de dwars-doorsneden van de oxydelagen. Geconcludeerd werd dat magnetiet aan het ijzer grenst en dat hematiet zich bovenop magnetiet bevindt. De kristallen in het ijzer-substraat en de oxydelaag zijn zodanig ten opzichte van elkaar georiënteerd dat richtingen met lage indices in de verschillende fasen parallel zijn.

Summary

At a temperature of 573K pure, polycrystalline iron was oxidised for periods shorter than 30 minutes and partial oxygen pressures that increased from 0.040 to 760 Torr. The different phases of the thin oxyde layer that arised on the iron surface were studied by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Conventional Transmission Electron Microscopy (TEM) and High Resolution Electron Microscopy (HREM).

Identification by XRD of the oxides in the layer showed that two different oxides were present: magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3). Several morphologies of the outer surface of the oxide layer were observed in the SEM investigation

To achieve a cross-sectional view of the thin oxyde layer by TEM and HREM, a new method for preparation of samples was developed. The principle of the method is shaping the samples before the samples are subjected to the oxidation treatment. The results showed that this method is successful for the oxyde/metal system under investigation.

The position of the different oxydes in the layer and the crystallographic relations between the iron substrate and the oxydes were examined by TEM and HREM, using the cross-section samples. It can be concluded that magnetite is positioned at the iron surface and that hematite is positioned on top of the magnetite. The crystals in the iron substrate and the oxyde layer showed to be oriented in a way that low-index directions in both phases are parallel.

Voorwoord

Tijdens mijn afstudeerperiode heb ik met een groot gedeelte van de mensen van FCM2 samengewerkt. Iedereen stond klaar om een vraag te beantwoorden en velen toonden interesse in mijn werk. Dat was heel plezierig.

Mijn dagelijks begeleider Peter Graat maakte deze benaming waar door regelmatig te praten over het onderzoek of gewoon gezellig te babbelen. Het was verbazingwekkend hoeveel twee woorden per dag soms konden helpen. Marcel Somers en Henny Zandbergen wil ik bedanken voor de kritische toon ten opzichte van behaalde resultaten en het tegelijkertijd laten bloeien van mijn verbazing bij de ontdekking van de kleine schaal in de materiaalkunde.

In het bijzonder bedank ik Bert Sprong voor de hulp bij de oxydatieëxperimenten, Elke Fakkeldij voor de SEM-experimenten en Dick de Haan voor de TEM- en HREM-experimenten. Hun meedenken en meehelpen droeg in grote mate bij aan de voortgang van het onderzoek. Vooral het opbrengen van eindeloos geduld in de donkere kamers van de elektronenmicroscopen was bewonderenswaardig.
De fotografische dienst ben ik dank verschuldigd voor het maken van de vele afdrukken op allerlei verschillende formaten.

Ik bedank Eric Mittemeijer voor het opwekken van mijn nieuwsgierigheid naar fundamenteel onderzoek. Zijn enthousiasme werkte aanstekelijk. De vrijheid die ik kreeg bij het onderzoek vond ik prettig en een grote uitdaging.

Tenslotte wil ik mijn kamergenoten, mijn andere vrienden en mijn familie bedanken voor hun grote morele steun.

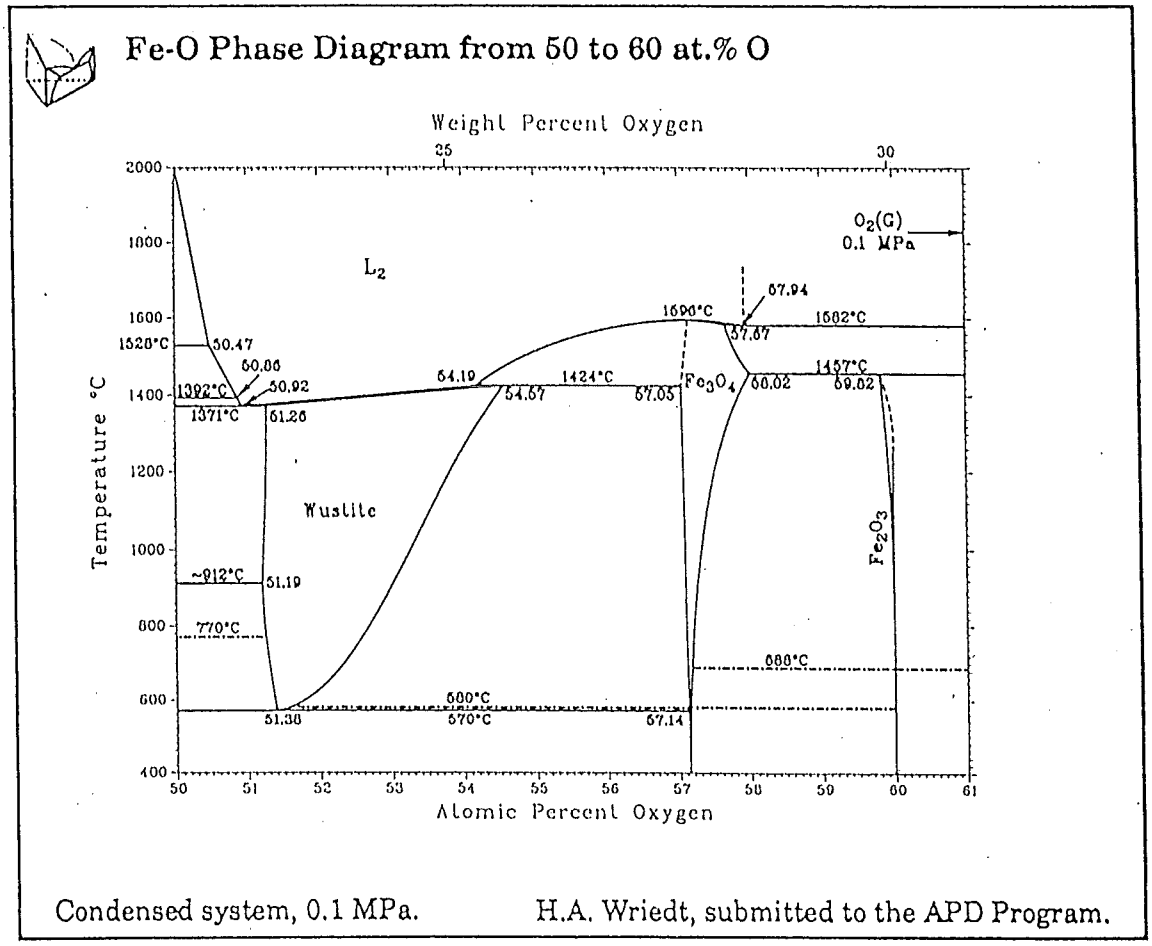
1. INLEIDING

Het belang van onderzoek aan oxydelagen ligt in de fundamentele belangstelling naar het oxydatiegedrag van zuivere metalen en in de modellering van oxydelagen voor de praktijk. Oxydelagen kunnen bijvoorbeeld dienen ter bescherming tegen corrosie en voor verbetering van de slijtageëigenschappen van metalen.

In de literatuur wordt gemeld dat bij de oxydatie van zuiver ijzer bij 573K eerst magnetiet (Fe_3O_4) gevormd wordt, alvorens kieming van hematiet (α-Fe_2O_3) plaatsvindt, zoals op grond van de thermodynamica verwacht kan worden. De omgekeerde kiemvolgorde (eerst α-Fe_2O_3 en daarna Fe_3O_4) werd echter ook gevonden.

Het doel van het onderhavige onderzoek is het karakteriseren van de structuur van de ijzeroxydelaag die ontstaat aan het oppervlak van zuiver ijzer door reactie met zuivere zuurstof bij atmosferische druk en 573K. Van de oxydelagen werden bestudeerd: de morfologie van de gevormde oxyden, de posities van de oxyden in de laag en enkele kristallografische relaties tussen het ijzer en de oxyden werden bepaald. De technieken die daarbij gebruikt zijn, zijn: Röntgendiffractie (XRD), Scanning Elektronen Microscopie (SEM), Conventionele Transmissie Elektronen Microscopie (TEM) en Hoge Resolutie Elektronen Microscopie (HREM). In het onderzoek werd bovendien een methode voor het vervaardigen van cross-sectie TEM- en HREM-preparaten uitgewerkt.

In hoofdstuk 2 wordt theorie over de oxydatie van ijzer besproken; in hoofdstuk 3 worden de uitvoering van de experimenten en de gebruikte opstellingen toegelicht; in hoofdstuk 4 worden de resultaten gepresenteerd; in hoofdstuk 5 en 6 worden de resultaten bediscussieerd en de conclusies getrokken. Tot slot worden suggesties voor toekomstig onderzoek gedaan.



Figuur 1.

Fe-O fasendiagram [1]

2. THEORIE

2.1. Oxydatie van ijzer

Het Fe-O fasendiagram [1] is gegeven in figuur 1. Bij 573K en atmosferische druk zijn drie fasen stabiel: α-Fe (ferriet), Fe_3O_4 (magnetiet) en α-Fe_2O_3 (hematiet). De oxydefase die zich aan het oppervlak vormt, hangt af van de pO_2 (zuurstofpartiaaldruk). Het ijzeroxyde met de samenstelling Fe_2O_3 kan voorkomen met twee verschillende kristalstructuren. De stabiele vorm, is α-Fe_2O_3 (hematiet) en de metastabiele vorm is γ-Fe_2O_3 (maghemiet). De oxyden kunnen bijvoorbeeld gevormd worden volgens de volgende reacties:

$$12\ Fe(s) + 8\ O_2(g) \Leftrightarrow 4\ Fe_3O_4(s) \qquad (1)$$

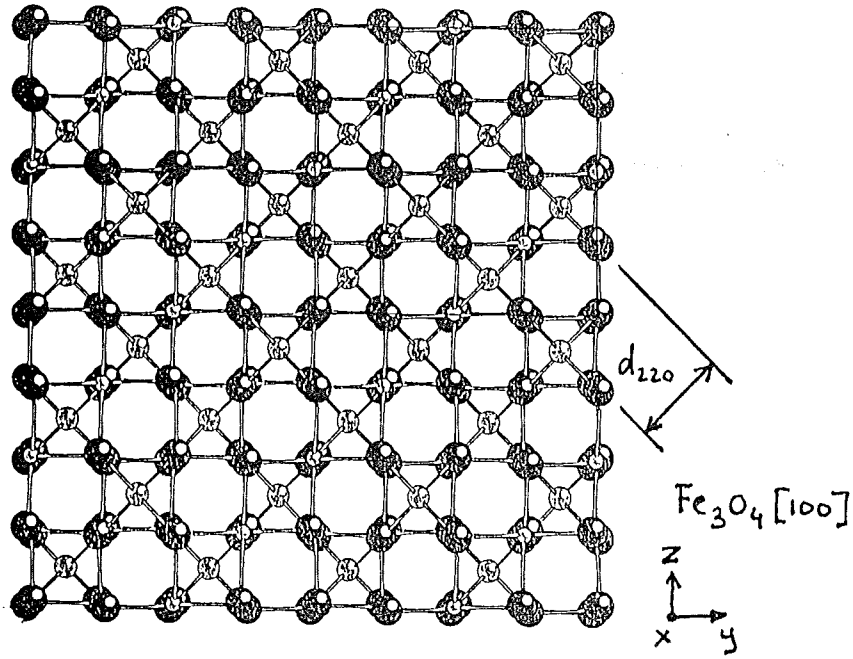
$$4\ Fe_3O_4(s) + O_2(g) \Leftrightarrow 6\ Fe_2O_3(s) \qquad (2)$$

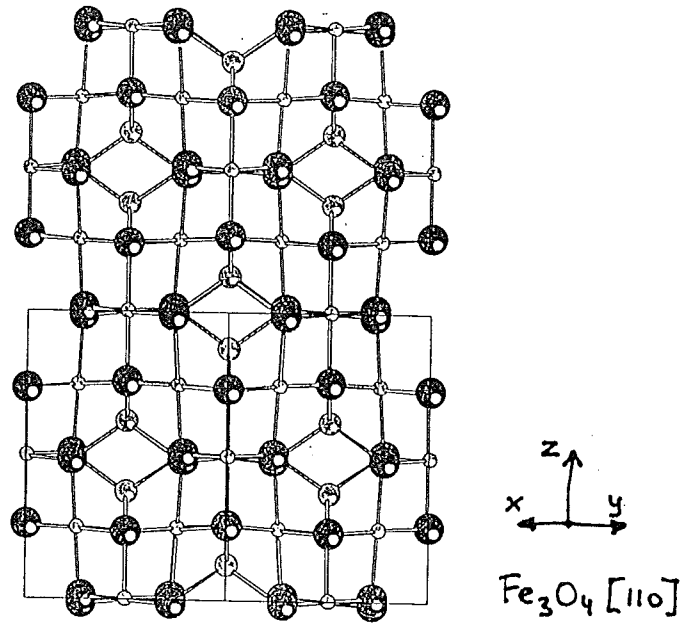
$$4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \Leftrightarrow 2\ Fe_2O_3(s) \qquad (3)$$

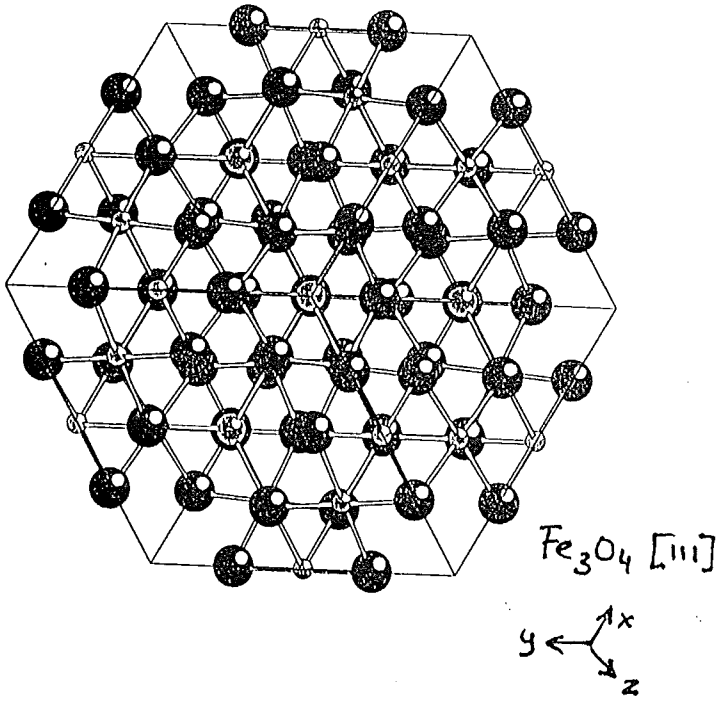
Kristallografisch is de transformatie van Fe_3O_4 naar α-Fe_2O_3 mogelijk door relatief kleine verschuivingen van de verschillende atomen in de structuren, zoals beschreven door Watanabe en Ishii [3].

In de praktijk hangt de volgorde en de snelheid van de kieming en groei van een ijzeroxydelaag op zuiver ijzer af van onder andere de reactietemperatuur, de partiële zuurstofdruk, de kristaloriëntatie en zuiverheid van het ijzersubstraat en de voorbehandeling van het substraatoppervlak.

De invloed van de partiële zuurstofdruk en de oppervlaktebehandeling is onderzocht door Sewell en Cohen [4]. Zij bereidden preparaten door chemisch etsen, door gloeien in $H_2(g)$ en door polijsten en onderzochten vervolgens de, bij 473K, gevormde oxydelagen op verschillende kristalvlakken van het ijzer. De totale dikte van de oxydelaag en de relatieve hoeveelheden Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3 en α-Fe_2O_3 in de laag varieerden aanzienlijk met de zuiverheid van het ijzer, de voorbehandeling van de preparaten en de oxydatieomstandigheden. In het algemeen vormden oppervlakken met oriëntaties dicht bij (001), (011) en (111)-vlakken oxydelagen met een grote fractie Fe_3O_4.







Figuren 2a-c.

De inverse spinelstructuur van Fe_3O_4 gezien vanuit drie richtingen: [001], [110] en [111].

O = anionen, o = cationen

Hussey et al. [5] verrichtten experimenten aan polykristallijn ijzer, dat bij 873K in $H_2(g)$ werd gegloeid, daarna bij kamertemperatuur in $5 \cdot 10^{-3}$ Torr $O_2(g)$ gepreoxydeerd werd en tenslotte bij temperaturen tussen 448K en 623K werd geoxydeerd. Bij lage zuurstofdrukken ontstond alleen magnetiet en bij hoge zuurstofdrukken werd ook hematiet gevormd.

Boggs et al [6] hebben met behulp van röntgendiffractie bepaald dat op elektrolytisch gepolijst, in $H_2(g)$ gegloeid, "zone-refined" ijzer bij oxyderen tussen 493 en 723K, met zuurstofdrukken variërend van 0.01 tot 100 Torr, eerst een laag Fe_3O_4 ontstaat en daarna α-Fe_2O_3 gevormd wordt aan het Fe_3O_4 /zuurstof-grensvlak.

Jutte [7] en Kooi [8] registreerden met behulp van röntgendiffractie aan in Nital geëtste, bij 573K en bij 760 Torr geoxydeerde ijzerpreparaten dat eerst α-Fe_2O_3 ontstaat alvorens Fe_3O_4 gevormd wordt.

De experimenten van Jutte [7] en Kooi [8] toonden als kiemvolgorde: eerst hematiet en daarna magnetiet, terwijl bij de experimenten van Boggs et al [6] eerst magnetiet en daarna hematiet gevormd werd. Het resultaat na langere oxydatietijden was gelijk: magnetiet bevond zich direct op het ijzersubstraat en hematiet bevond zich op het magnetiet.

2.2. Kristallografie van ijzer en ijzeroxyden

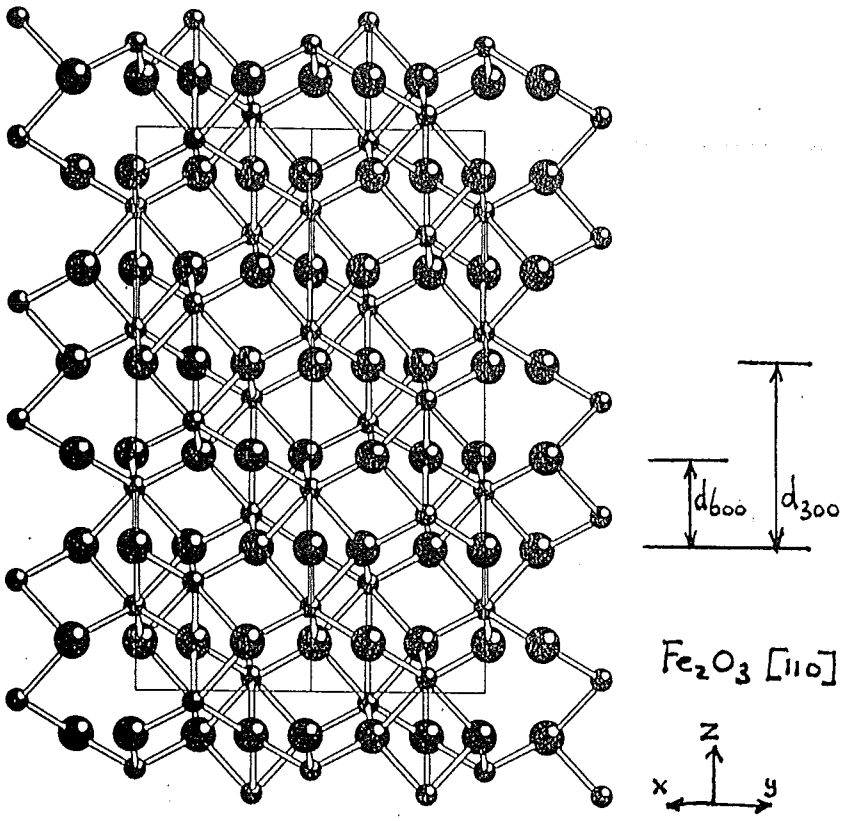
De kristallografische gegevens van ijzeroxyden zijn samengevat in Tabel 1. De kristallografie van de genoemde fasen is uitgebreid beschreven door Van Arkel [9] en Evans [10]. Voor een beschrijving van de ruimtegroepen van de verschillende kristallen wordt verwezen naar het boek van Burns en Glazer [11].

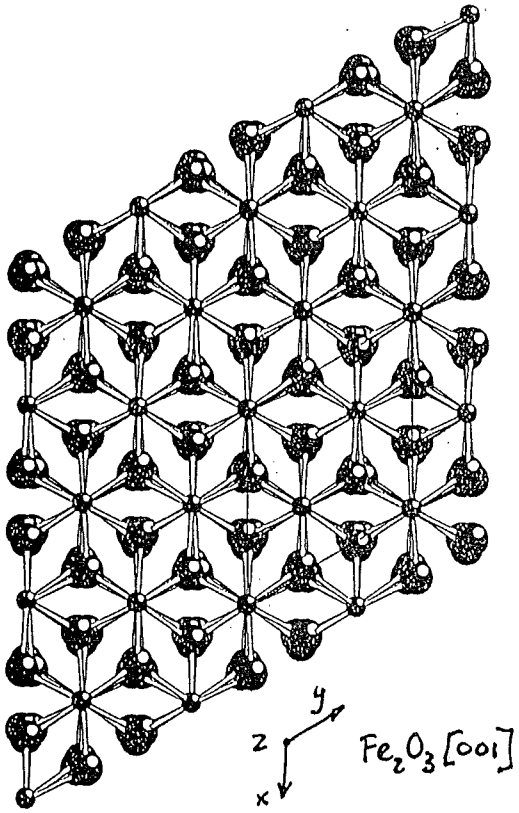
BCC-structuur van ferriet (α-Fe)

Ferriet heeft een kubisch ruimtelijk gecentreerde kristalstructuur (bcc) van ijzeratomen (atoomstraal 1.26 Å).

Inverse spinelstructuur van magnetiet (Fe_3O_4)

Magnetiet heeft de inverse spinelstructuur. De 32 zuurstofanionen (ionstraal 1.40Å) per eenheidscel vormen in eerste benadering een dichtstgepakte, vlakken gecentreerde structuur (fcc). Als gevolg van de kationen, Fe^{2+} (ionstraal 0.83Å) en Fe^{3+} (ionstraal 0.67Å), die een gedeelte van de octaëder- en tetraëderholten tussen de anionen opvullen, maar eigenlijk te groot zijn voor deze holten, is de dichtstgepakte stapeling van het anionrooster enigszins verstoord. Per eenheidscel





Figuren 3a-b.

De corundumstructuur van α-Fe_2O_3 gezien vanuit twee richtingen: [110] en [001].

O = anionen, o = cationen

van magnetiet bestaan er 64 tetraëderholten en 32 octaëderholten. Gemiddeld worden 8 tetraëderholten per eenheidscel van magnetiet gevuld met Fe^{3+}, terwijl de 8 andere Fe^{3+} kationen samen met 8 Fe^{2+} kationen over de 16 octaëderholten verdeeld zijn. In figuur 2a-c is het aanzicht voor enkele bijzondere kijkrichtingen in deze structuur weergegeven.

Spinelstructuur van maghemiet (γ–Fe_2O_3)

Als, uitgaande van magnetiet, één derde van de Fe^{2+}-ionen verwijderd wordt, dan kan de elektroneutraliteit hersteld worden door de resterende Fe^{2+}-ionen te vervangen door Fe^{3+}-ionen. Deze fase, met dezelfde compositie als hematiet, heeft de spinelstructuur en lijkt daarmee op magnetiet. De kubische eenheidscel van de spinelstructuur, AB_2X_4, bevat 32 X ionen. Elk A-ion is tetraëdrisch omringd door vier X naaste buren, elk B-ion is octaëdrisch omringd door zes X naaste buren. Magnetiet heeft een roosterconstante die slechts 0.08Å kleiner is dan die van magnetiet.

Corundumstructuur van hematiet (α–Fe_2O_3)

Hematiet heeft de corundum (α-Al_2O_3)-structuur, zoals aangegeven wordt met "α" in α–Fe_2O_3. Het anionrooster van hematiet is bijna hexagonaal dichtstgepakt. De 18 zuurstofanionen van de eenheidscel hebben een kleine uitwijking in de x- en y-richtingen ten opzichte van een hexagonaal assenkruis als gevolg van de te grote Fe^{3+}-ionen die zich bevinden in 12 van de 18 octaëderholten van het zuurstofrooster. De kationen hebben kleine uitwijkingen in de z-richting vanwege hun onderlinge repulsie. In figuren 3a-b is het aanzicht voor enkele bijzondere kijkrichtingen in deze structuur weergegeven.

Tabel 1. **Kristallografische gegevens van ferriet, magnetiet, maghemiet en hematiet volgens de International Tables [12] en Pearson's Handbook [13].**

	α-Fe	Fe_3O_4	γ-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3
Triviaalnaam	Ferriet	Magnetiet	Maghemiet	Hematiet
Kristalstructuur	BCC	Inverse spinel	Spinel	Corundum
Structuurtype	W	Al_2MgO_4	-	α-Al_2O_3
Pearson symbool	cI2	cF56	-	hR10
Ruimtegroepnummer	229	227	213	167
Ruimtegroep	$Im\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$P4_132$	$R\bar{3}c$
Roosterparameters	a = 2.8664 Å	a = 8.396 Å	a = 8.315 Å	a = 5.0356 Å c = 13.7489 Å N.B. a, c voor hexagonale assen

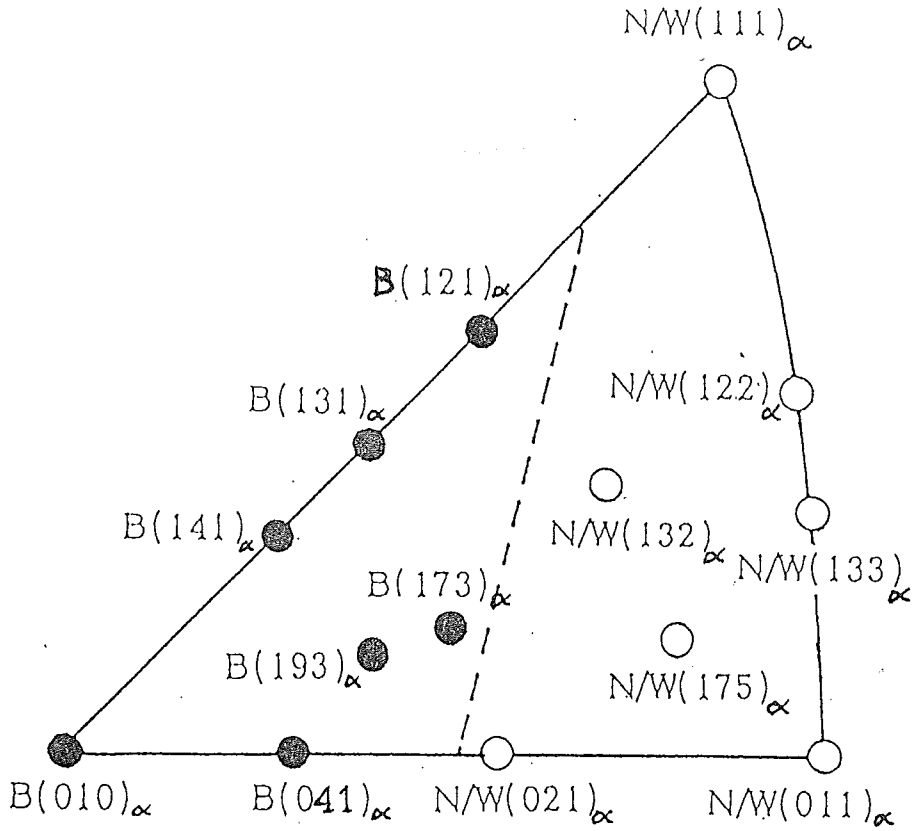
2.3. Oriëntatierelaties tussen ijzer en ijzeroxyden

Edington [14] geeft een overzicht van verschillende kristallografische oriëntatierelaties. Naar aanleiding van de kristallografische beschrijving van paragraaf 2.2. kunnen in het systeem van ijzeroxyden en ijzer de kristalstructuren worden beschouwd als: bcc (α-Fe), fcc (anionenrooster van Fe_3O_4 en γ-Fe_2O_3) en hcp (anionenrooster van α-Fe_2O_3).

Gillet et al. [15] (geciteerd door Keown en Dyson [16]) en Wagner Jr. et al. [17] leidden uit oxydatieëxperimenten af dat de relatie tussen ijzer en kubisch oxyde de volgende is:

$$(0\bar{1}1)_{oxyde} \;//\; (001)_{ferriet}$$
$$(100)_{oxyde} \;//\; (100)_{ferriet}$$
$$(011)_{oxyde} \;//\; (010)_{ferriet}$$

Deze relatie is van het type Bain-oriëntatierelatie [18], die oplegt dat een kubusvlak in elk van beide fasen exact parallel moet liggen, terwijl een <110> richting van de fcc parallel ligt aan een <001> van de bcc.



Figuur 4.

Het effect van de oriëntatie van het substraatoppervlak op de ferriet-magnetiet oriëntatierelatie. De aangegeven vlakken zijn de vlakken van de ferriet.
Met B (Bain-oriëntatierelatie) en N/W (Nishiyama-Wassermann oriëntatierelatie) is aangegeven met welke oriëntatie magnetiet op het ferriet (α) gevormd wordt.

De Bain-oriëntatierelatie wordt door Andrews et al. [19] weergegeven als:

$$(100)_{bcc} \;//\; (100)_{fcc}$$
$$(01\bar{1})_{bcc} \;//\; (010)_{fcc}$$
$$(011)_{bcc} \;//\; (001)_{fcc}$$

Keown en Dyson [16] bestudeerden vijf verschillende diffractiepatronen van R_3O_4-oxydeprecipitaten in een ferrietmatrix (R = kationen). Bij benadering voldeden de gevonden kristallografische relaties aan de volgende relatie:

$$(0\bar{1}1)_{oxyde} \;//\; (001)_{ferriet}$$
$$(\bar{1}11)_{oxyde} \;//\; (\bar{1}10)_{ferriet}$$
$$[211]_{oxyde} \;//\; [110]_{ferriet}$$

Deze relatie is van het type Nishiyama-Wassermann oriëntatierelatie [20] en [21]. De Nishiyama-Wassermann oriëntatierelatie is energetisch gunstiger is dan de Bain-oriëntatierelatie [18]. De Nishiyama-Wassermann oriëntatierelatie wordt door Andrews et al. [19] weergegeven als:

$$(001)_{bcc} \;//\; (0\bar{1}1)_{fcc}$$
$$(\bar{1}10)_{bcc} \;//\; (\bar{1}11)_{fcc}$$
$$(110)_{bcc} \;//\; (211)_{fcc}$$

Chen en Morris Jr [22] vonden bij de bestudering van veel verschillende diffractiepatronen van oxydelagen op Fe-Ni legeringen de oriëntatierelatie van Bain-type wanneer het oppervlak van de ferriet een (100) oriëntatie had. De oriëntatie-relatie was van Nishiyama-Wassermann-type wanneer de ferriet een andere lage index oriëntatie had, zoals bijvoorbeeld (110) en (111). Chen en Morris [22] schreven het verschil in oriëntatierelatie toe aan de noodzaak van oxyde en substraat mispassings-spanningen te accommoderen. Ohmori en Tamura [23] observeerden ook dat de oriëntatierelatie afhangt van de oriëntatie van het substraatoppervlak. Zij voerden aanvullende experimenten uit op de experimenten van Chen en Morris [22], zodat een oriëntatiedriehoek voor de verschillende oriëntatierelaties samengesteld kon worden, zie figuur 4. In figuur 4 zijn de vlakken van α-Fe aangegeven, waarop het oxyde gevormd wordt. De letters B (Bain) en N/W (Nishiyama-Wassermann) geven aan welk type oriëntatierelatie ontstaat.

De Kurdjumov-Sachs oriëntatierelatie tussen fcc en bcc structuren, zie Andrews et al. [19], is niet waargenomen voor ijzer en magnetiet. Voor de volledigheid wordt deze relatie hier gegeven:

$$(011)_{bcc} \;//\; (111)_{fcc}$$
$$(11\bar{1})_{bcc} \;//\; (10\bar{1})_{fcc}$$
$$(\bar{2}1\bar{1})_{bcc} \;//\; (\bar{1}2\bar{1})_{fcc}$$

Voor het controleren of een opgenomen diffractiepatroon consistent is met een bekende oriëntatierelatie worden stereografische projecties gebruikt. Edington [14] geeft deze projecties voor de Bain-oriëntatierelatie, de Nishiyama-Wassermann oriëntatierelatie en de Kurdjumov-Sachs oriëntatierelatie.

De Shoji-Nishiyama oriëntatierelatie [25] en [26] (geciteerd door Watanabe en Ishii [3]) legt de relatie tussen fcc en hcp kristallen vast:

$$\{111\}_{fcc} \;//\; \{0001\}_{hcp}$$
$$\langle 112\rangle_{fcc} \;//\; \langle 1\bar{1}00\rangle_{hcp}$$
$$\text{of } \langle 110\rangle_{fcc} \;//\; \langle 11\bar{2}0\rangle_{hcp}$$

Sewell en Cohen [27] vonden met elektronendiffractie aan geoxydeerde{112} en {001} ijzeroppervlakken dat aan een oriëntatierelatie van het volgende type werd voldaan:

$$(00.1)_{hematiet} \;//\; (111)_{spinel}$$
$$(11.0)_{hematiet} \;//\; (11\bar{2})_{spinel}$$
$$(1\bar{1}.0)_{hematiet} \;//\; (1\bar{1}0)_{spinel}$$

De dichtstgepakte zuurstofvlakken in Fe_3O_4 (of γ-Fe_2O_3) komen voor in de kubische dichtste pakkingsvolgorde ABCABCABC..., terwijl in α-Fe_2O_3 de zuurstofvlakken een hexagonale dichtste pakkingsvolgorde ABABAB... hebben. Sewell en Cohen [27] toonden aan dat de zuurstofvlakken voorkomen met parallelle oriëntatie bij de eerste stadia van vorming van α-Fe_2O_3 op het onderliggende kubische oxyde. Hieruit trokken zij de conclusie dat zich tussen twee meer regelmatige oxyden waarschijnlijk een gebied bevindt met een grote dichtheid aan stapelfouten. Deze conclusie wordt ondersteund door de aanwezigheid van "spikes" in de

diffractiepatronen, parallel aan de <111> (= type richtingen), die worden toegeschreven aan stapelfouten in the {111} (= type vlakken). Het gebied met stapelfouten werd niet geregistreerd, omdat alleen elektronendiffractie werd toegepast.

In Andrews et al. [19] en Edington [14] staat de procedure voor het vaststellen van oriëntatierelaties beschreven. In het algemeen worden oriëntatierelaties gegeven op één van de volgende twee manieren: (a) een paar parallelle richtingen in een paar parallelle vlakken. Deze methode wordt gebruikt voor coherente of semicoherente precipitaat-matrix oriëntatierelaties, omdat deze vaak exact te bepalen zijn. Een oriëntatierelaties tussen fasen in een fasentransformatie worden ook zo uitgedrukt, bijvoorbeeld de Kurdjumov-Sachs relatie voor de vorming van martensiet in laag-koolstof staal: $(111)_\gamma // (110)_M$ en $[1\bar{1}0]_\gamma // [1\bar{1}1]_M$, waarin M = martensiet en γ = austeniet. (b) als een matrix die de oriëntatierelatie tussen twee kristallen beschrijft. Men beschrijft dan een as en een hoek waarover om de as gedraaid moet worden, zodat assenkruizen van de twee roosters parallel worden. Voor de eigenlijke bepaling van een oriëntatierelatie heeft moeten diffractiepatronen beschouwd worden van beide fasen, gezien vanuit verschillende richtingen. De bepaling van een oriëntatierelatie uit één diffractiepatroon met één richting van de elektronenbundel is niet mogelijk; er moeten meer zones in beschouwing worden genomen. Wel kan men een geobserveerd diffractiepatroon controleren op consistentie met een bekende oriëntatierelatie. Voor de volledige procedure wordt verwezen naar Edington [14].

Dahmen [24] beschrijft uitvoerig hoe verschillende oriëntatierelaties naar elkaar overgevoerd kunnen worden. Zo kan bijvoorbeeld de Bain-oriëntatierelatie worden verkregen uit de Nishiyama-Wassermann oriëntatierelatie door een rotatie van 9°74' rond de [001] van het bcc-kristal. Het blijkt in de praktijk dat bij de bepaling van kristallografische relaties een meetfout van ongeveer 2° optreedt. Het is daarom niet altijd mogelijk het onderscheid te maken tussen oriëntatierelaties.

3. EXPERIMENTEEL

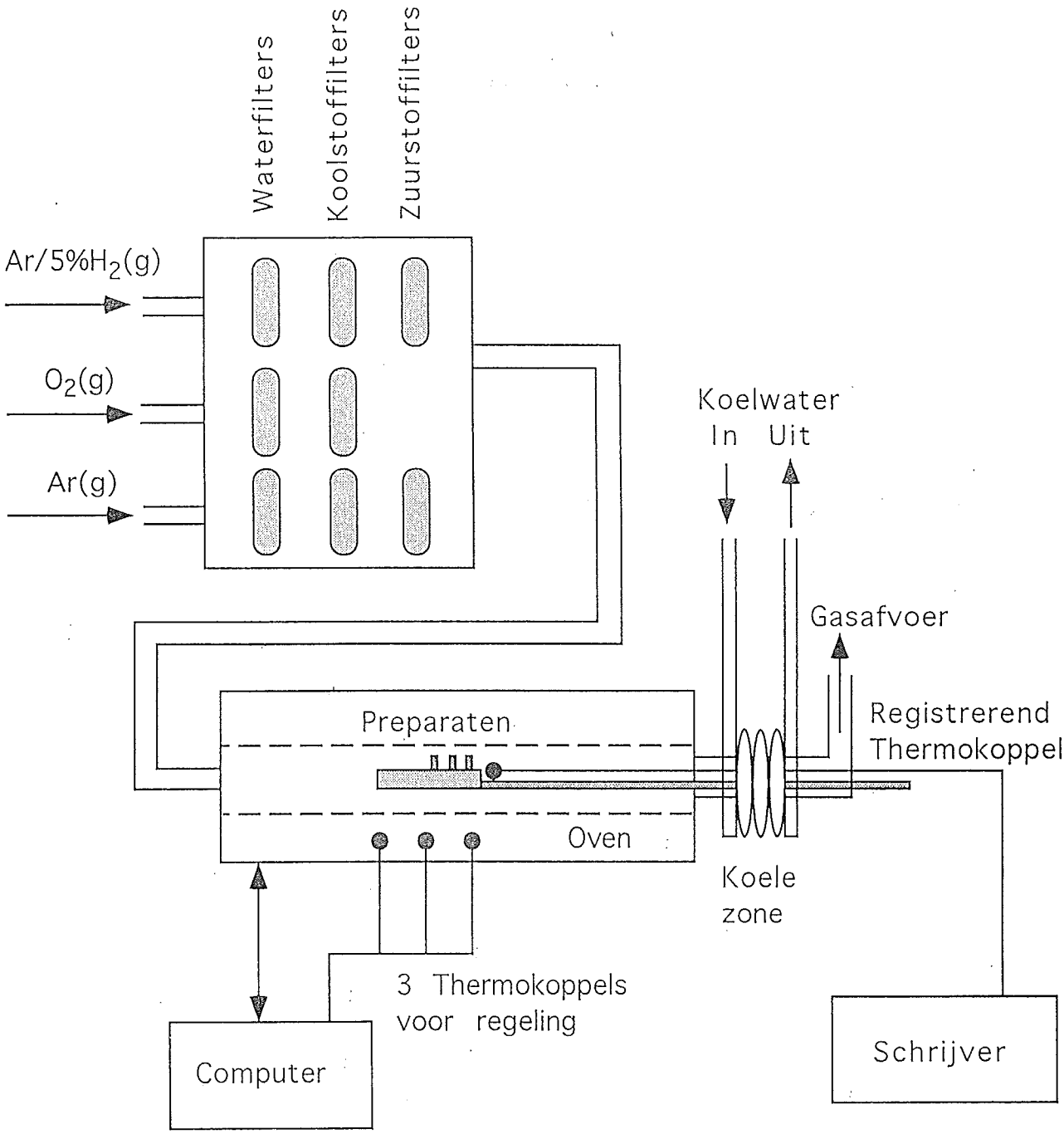
In het huidige onderzoek werd polykristallijn ijzer (gekalmeerd ijzer, gezuiverd door het Philips Natuurkundig Laboratorium; in het vervolg aangeduid als Natlabijzer) elektrolytisch gepolijst, in $H_2(g)$ gegloeid en vervolgens geoxydeerd om met behulp van elektronenmicroscopische technieken meer informatie te verkrijgen over Fe_2O_3 en Fe_3O_4 in de oxydelaag.

3.1. Uitgangsmateriaal

De preparaten werden op de volgende wijze gemaakt: van koudgewalst, zuiver ijzerfolie (Natlab ijzer) van 300 μm dikte werden met een plaatschaar vlakke stukjes geknipt van ongeveer 1 cm^2. Vervolgens werd de dikte van de plaatjes door middel van schuren verminderd tot ongeveer 150 μm. De preparaten werden geschuurd op grit 120, 240, 320, 400, 600 en 1200 en gepolijst op 6, 3 en 1 μm diamantpasta. De preparaten werden hiertoe op een preparaathouder geplakt met hars, dat na het bewerken verwijderd werd door oplossen in ethanol. Voor TEM-onderzoek werden schijfjes van 3 mm uit de geschuurde en gepolijste plaatjes geponst en elektrolytisch gepolijst. In paragraaf 3.3 wordt de vervaardiging van de TEM-preparaten uitgebreid beschreven. De materiaalsamenstelling is gegeven in tabel 2.

Tabel 2. Samenstelling van Natlabijzer [7], gemeten met Inductive Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) en met gasanalyse.

Elementen in mg/kg (ppm)	
Ni	77
Mn	6.2
Al	< 10
Cr	19.9
Ti	<10
W	86.5
V	9.6
O	334
N	138
C	27
S	15



Figuur 5.

Schematische weergave van de oxydatieopstelling met toevoer van gassen langs filters, computergeregelde inductieoven, preparaathouders, koele zone en temperatuurregistratie.

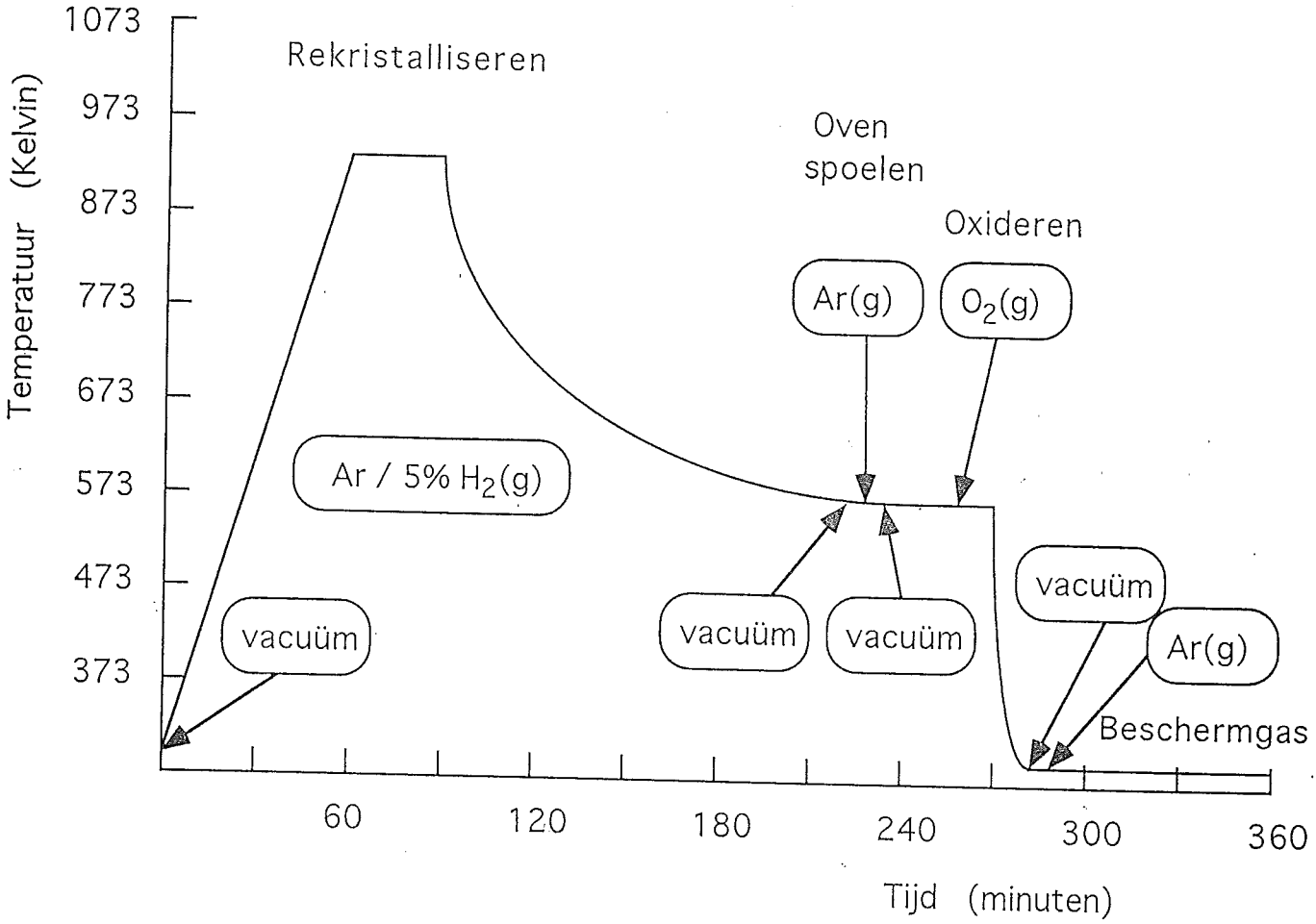
3.2. Oxydatieprocedure

Voor de oxydatiebehandeling werden de TEM-preparaten horizontaal in een kwartsglazen bak gelegd en werden de XRD/SEM-preparaten vertikaal geplaatst in een kwartsglazen houder waarin dunne gleuven gezaagd waren. De bak en de houder werden samen op een rek gezet dat met behulp van een glazen staaf in een afgesloten horizontale buisoven van Kulieke, Soffa en Seier, type 10.000D werd geschoven. Het volume van de oven was ongeveer $6.4 \cdot 10^{-3}$ m^3 en de temperatuurregeling vond plaats met drie verwarmingselementen in combinatie met drie thermokoppels Pt / Pt 13%Rh, van het type Eurotherm 903P en 902S, die geplaatst waren in de ovenmantel. De temperatuur vlakbij de preparaten werd gemeten met een thermokoppel Pt / Pt 10%Rh. De ovenopstelling is weergegeven in figuur 5. De benodigde gassen werden door filters geleid, zie tabel 3, zodat ze droog en zuiver de oven in werden geleid.

Tabel 3. Gasreinigingsfilters voor verwijdering van water, koolstof en zuurstof.

	$Ar/5\%H_2(g)$	$O_2(g)$	$Ar(g)$
Chrompack Gasclean Moisture Filter, cat.no. 7971	X	X	X
Chrompack Gasclean Charcoal Filter, cat.no. 7972	X	X	X
Chrompack Gasclean Oxygen Filter, cat.no. 7970	X	-	X

De oven werd voor de eerste experimenten 2 uur uitgestookt op 1273K in argongas. Het temperatuur-tijd programma bestond uit enkele stappen, waarbij de oven afgesloten bleef. In figuur 6 is weergegeven hoe de temperatuur, zoals gemeten vlak bij het preparaat, veranderde in de tijd. Allereerst werd de oven geëvacueerd tot een druk van 5.3 Pa (0.040 Torr) bereikt werd. Vervolgens werd een mengsel van argon met 5% waterstof door de oven geleid en werd de oven opgewarmd met 10K/min. tot 923K. Bij 923K werd gedurende 30 minuten rekristalliseren gegloeid, waarbij reeds aanwezig oxyde, gevormd tijdens transport in de lucht, werd gereduceerd. Vervolgens werd in dezelfde gasatmosfeer afgekoeld tot de oxydatietemperatuur van 573K. In ongeveer 150 minuten was de oven afgekoeld van 923K naar 573K. De oven bevatte geen ander koelsysteem dan uitwendige koeling aan de lucht, zodat het niet mogelijk was het afkoelen te versnellen.



Figuur 6.

De temperatuur als functie van de tijd, op een positie vlakbij het preparaat. In de grafiek staan de gebruikte gassen en de reden voor gebruik van de gassen aangegeven.

Er zijn twee verschillende experimenten uitgevoerd:

1) *Evacuatie - oxydatie*

Er werd één keer geëvacueerd voordat zuurstofgas werd toegelaten in de oven. De voordelen hiervan waren dat de oxydatietijd nauwkeuriger te meten was en de partiële zuurstofdruk beter bekend was dan wanneer eerst gespoeld zou worden met argongas.

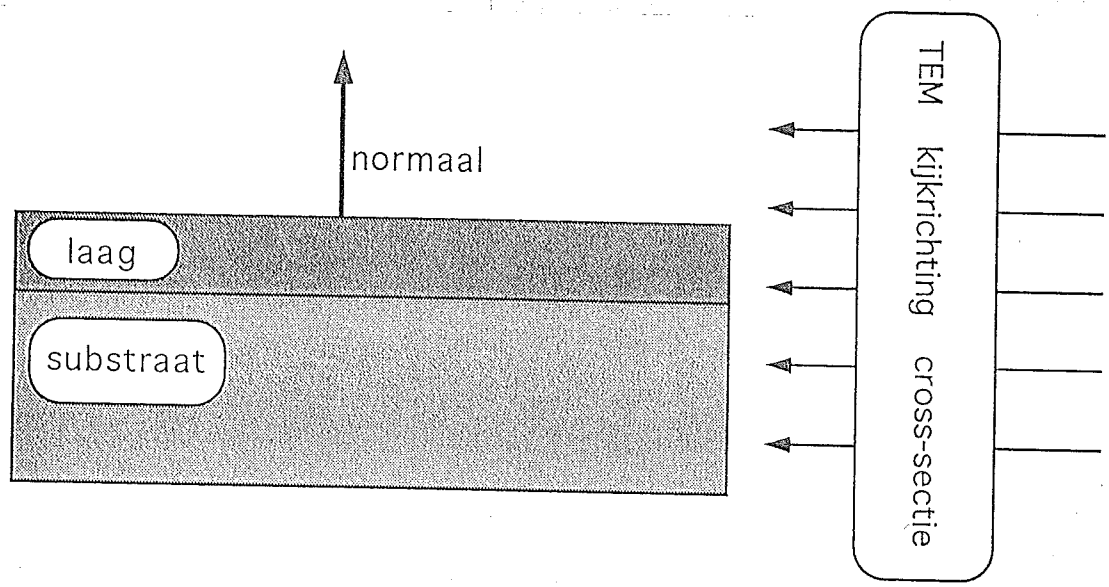
2) *Evacuatie - spoelen met argongas - oxydatie*

Tussen het evacueren en het oxyderen werd argongas in de oven gelaten om direct contact van grote hoeveelheden waterstof en zuurstof te voorkomen. Het belangrijkste nadeel van het spoelen met argongas was dat de preparaten ongewenst geoxydeerd werden, omdat het argon niet geheel zuurstofvrij was, zie tabel 4. Een tweede nadeel was dat het contact van waterstof en zuurstof vorming van ijzerhydroxyden mogelijk zou kunnen maken, maar dat is onwaarschijnlijk boven 373K. Later werd met röntgendiffractie gemeten dat geen ijzerhydroxyden gevormd werden.

Tabel 4. Samenstelling van technisch zuiver Ar(g) [28].

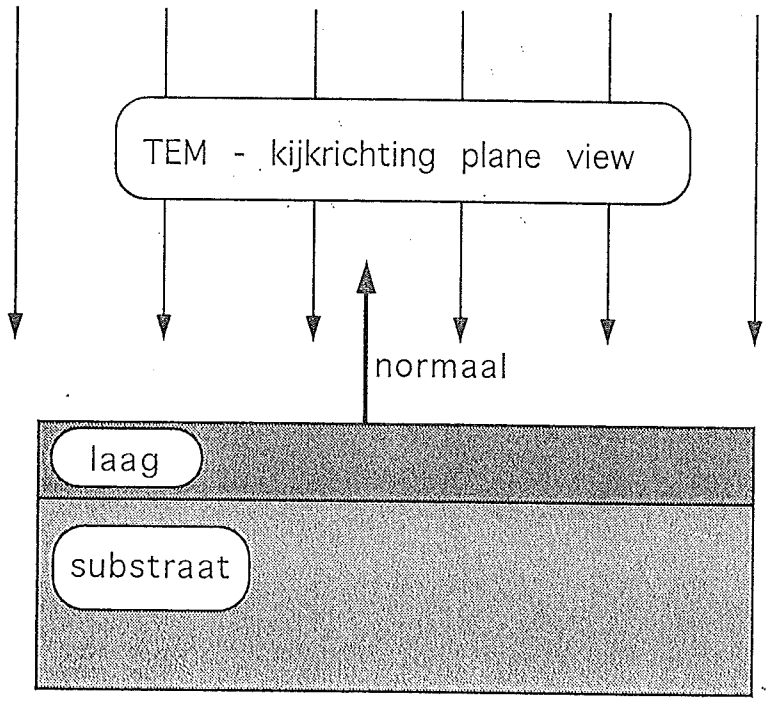
Elementen in ppm	
O_2	< 2
N2	< 5
H_2O	< 1
CO_2	< 0.5
CO	< 1
H_2	< 0.1
NO	< 1
Koolwaterstoffen	< 1
Methaan	< 0.5
Acetyleen	< 0.05

Vanaf het moment dat op 573K zuiver zuurstofgas in de oven werd toegelaten, duurde het ongeveer 25 minuten voordat een druk van 760 Torr in de oven bereikt werd. De oxydatietijd werd gemeten vanaf het moment dat de eerste zuurstof in de oven kwam tot het moment waarop de gasstroom gestopt werd en het rek met preparaten in de koele zone van de oven getrokken werd. Bij het naar buiten bewegen van de glazen staaf waaraan de preparaathouder bevestigd was, gleed de hete staaf langs een rubber afsluitring. De rubber afsluiting verbrandde en diende voor elk experiment vervangen te worden. Omdat gewerkt werd met oxydatietijden



Figuur 7.

Bij cross-sectie preparaten kijkt men in een richting loodrecht op de normaal van het oxyde/metaal grensvlak.



Figuur 8.

Bij plane-view preparaten kijkt men in een richting parallel aan de normaal van het oxyde/metaal grensvlak.

korter dan 25 minuten, nam de zuurstofdruk toe van 0.040 tot $2.7 \cdot 10^2$ Torr (na 9 min O_2) of van 0.040 tot $4.8 \cdot 10^2$ Torr (na 16 min O_2). Nadat de preparaten verplaatst waren, werd de oven geëvacueerd en werd argongas toegelaten totdat de oven afgekoeld was tot kamertemperatuur. De oxydatietijden werden gevarieerd; de oxydatietemperatuur was voor alle experimenten 573K, zie tabel 5.

Tabel 5. Oxydatieëxperimenten bij 573K.

Oxydatiebehandeling
Ar/5%H_2 + 0 min. O_2
Ar/5%H_2 + 9 min. O_2
Ar/5%H_2 + 16 min. O_2
Ar/5%H_2 + 95 sec. Ar + 0 min. O_2
Ar/5%H_2 + 180 sec. Ar + 9 min. O_2
Ar/5%H_2 + 300 sec. Ar + 16 min. O_2
Ar/5%H_2 + 300 sec. Ar + 25 min. O_2

3.3. Vervaardiging van TEM-preparaten

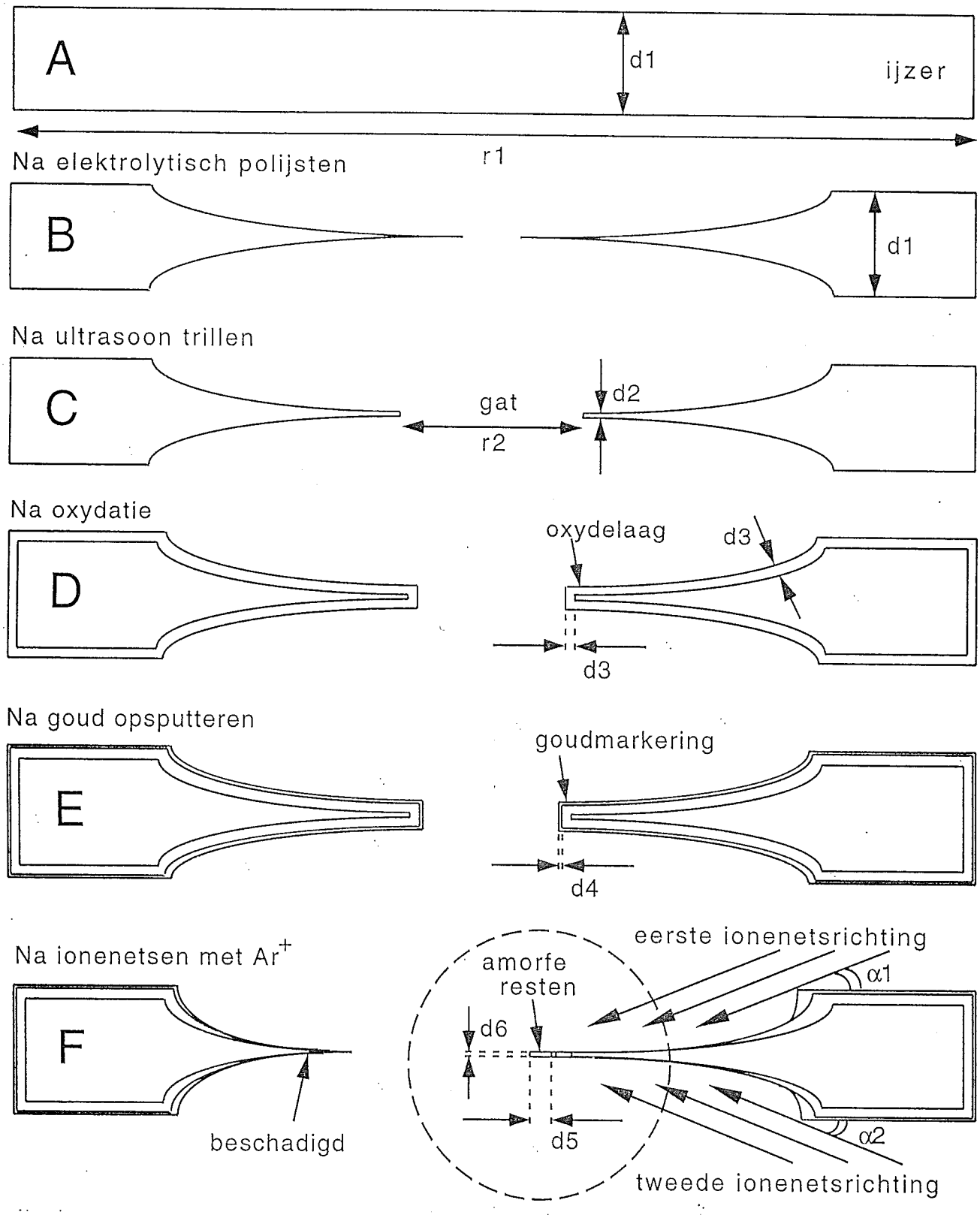
Van laag/substraat systemen kunnen twee soorten TEM-preparaten gemaakt worden: "cross-sectie"- en "plane-view"-preparaten. Bij bestudering in *cross-sectie* wordt gekeken in een richting die loodrecht op de oppervlaktenormaal van de oxydelaag staat, zie figuur 7. Bij bestudering in *plane-view* wordt gekeken in een richting parallel aan de oppervlaktenormaal op de oxydelaag, zie figuur 8. Hobbs en Mitchell [29] hebben deze soorten TEM-preparaten beschreven en hebben plane-view experimenten uitgevoerd voor de systemen ijzer/ijzeroxyde en nikkel/nikkeloxyde. Het nadeel van de bestudering in plane-view is dat men niet de dwarsdoorsnede van een gevormde laag kan zien. In een dwarsdoorsnede kan rechtstreeks vastgesteld worden uit welke fasen en de oxydelaag bestaat en in welke hoeveelheden de fasen aanwezig zijn. Daarom is in het onderhavige onderzoek uitsluitend gebruik gemaakt van bestudering in cross-sectie.

Cross-sectie TEM-preparaten van ijzer/ijzeroxyde moeten voldoen aan de volgende voorwaarden:

1. Representatief zijn voor oxydatie onder de gewenste omstandigheden
2. De hechting behouden van de oxydelaag op het ijzersubstraat

PREPARAATBEREIDING

Dwarsdoorsnede van geponst schijfje voor TEM



Figuur 9a-f.

De preparaatbereiding van cross-sectie TEM- en HREM-preparaten is uitgevoerd in 6 stappen. De waarden van r1, r2 en d1 tot d6 worden aangegeven in figuur 10.

3. Een dwarsdoorsnede van de oxydelaag tonen, zonder de oxydestructuur te wijzigen tijdens het prepareren
4. Elektronentransparant zijn op de te onderzoeken plaatsen

Verder is het praktisch als het preparaat de vorm van een schijf van 3mm diameter heeft, in verband met de houder van de elektronenmicroscoop.

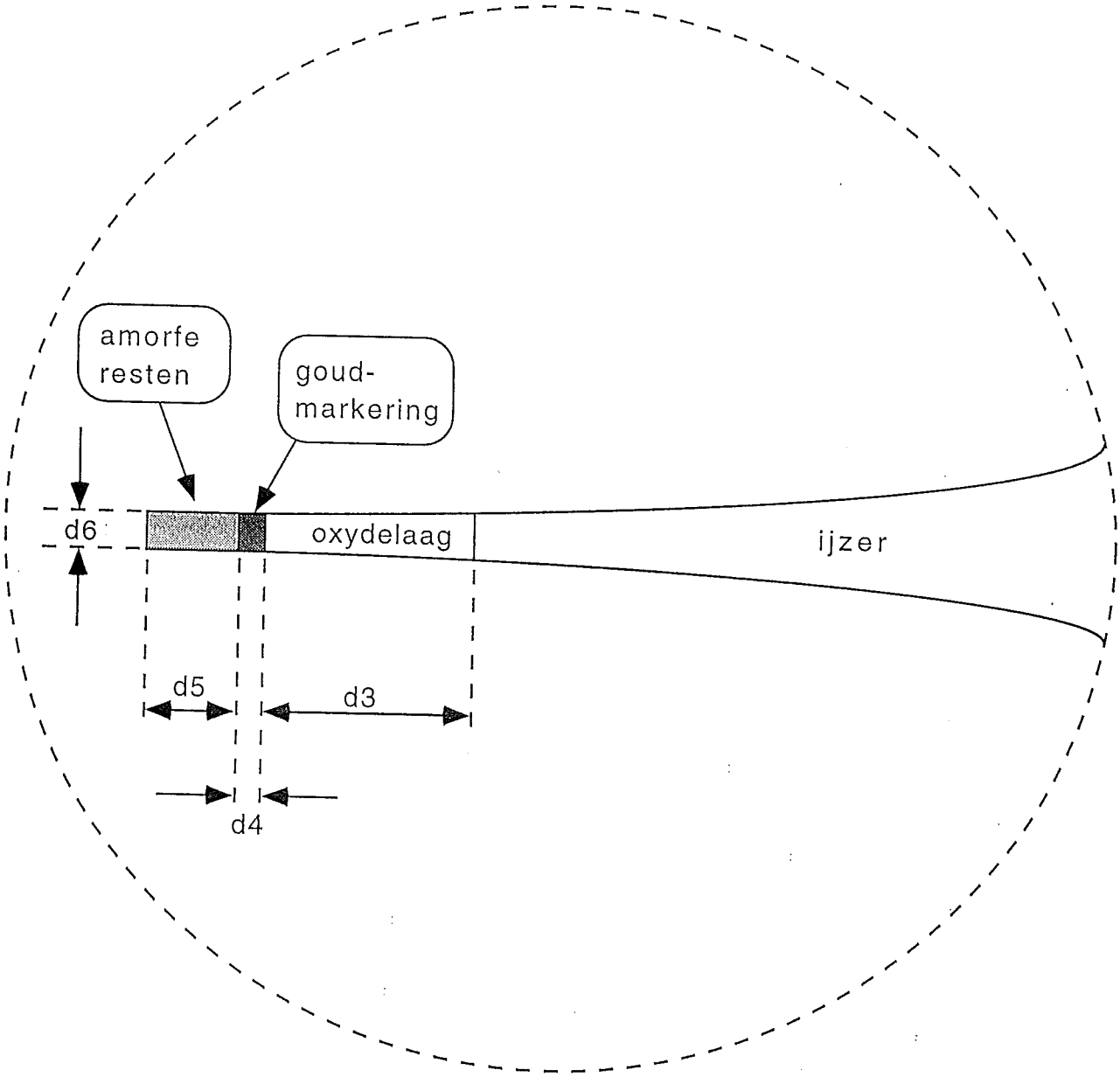
De traditionele manier van preparaatbereiden van cross-secties waarbij eerst ijzer wordt geoxydeerd, waaruit vervolgens een dun preparaat wordt gemaakt, bleek in eerdere experimenten niet tot een geschikt preparaat te leiden omdat bij het prepareren de oxydelaag losliet of afbrokkelde.

Om aan de genoemde voorwaarden te voldoen, werd een nieuwe methode voor de bereiding van een cross-sectie TEM-preparaat uitgewerkt, met als uitgangspunt een preparaat dat in een bepaald gebied reeds zeer dun was, alvorens het geoxydeerd werd. In figuur 9a-f zijn de afzonderlijke stappen van de preparaatbereiding gegeven.

A. Begonnen werd met geschuurd en gepolijste ijzer met een dikte van ongeveer 150 μm, zodat zo weinig mogelijk magnetische massa de elektronenbundel in de microscoop zou beïnvloeden. Met een GATAN ponsapparaat werden uit het ijzer schijfjes geponst met een diameter van 3 mm.

B. De TEM-preparaten werden elektrolytisch gepolijst in een apparaat van type TENUPOL 3. Een straal (flowrate 5) etsvloeistof (10% perchloorzuur, $HClO_4$ in azijnzuur, CH_3COOH) werd hierbij van twee kanten op het preparaat gericht, door middel van een aangelegd potentiaalverschil (gelijkspanning 90 Volt). Aan beide kanten maakte het zuur een uitholling in het ijzerschijfje. Het resultaat was dat in het midden van het preparaat een gat ontstond met grillig gevormde, zeer dunne randen en een diameter van ongeveer 500 μm. Direct na het elektrolytisch polijsten werden de preparaten enkele malen gespoeld met ethanol om de etsvloeistof te verwijderen. De techniek van het elektrolytisch polijsten is eerder beschreven door Belk en Davies [30].

C. Vervolgens werd drie keer ultrasoon getrild. De eerste keer werd getrild in ethanol, met als doel het laten afbreken van de allerdunste stukken van de rand van het gat. Door de vorming van stompe zijden langs de rand, werd bewerkstelligd dat het oxyde "vlak" kon aangroeien, in tegenstelling tot "radiaal" om de rand. De



r1 = diameter schijfje	3.0 mm
r2 = diameter gat	250 - 700 µm
d1 = dikte schijfje	40 - 150 µm
d2 = dikte rand na trillen	3 - 4 µm
d3 = dikte oxydelaag	60 - 200 nm
d4 = dikte goudmarkering	2 - 15 nm
d5 = dikte amorfe resten	100 - 200 nm
d6 = dikte rand na ionenetsen	3 - 20 nm

Figuur 10.

Vergroting van figuur 9f. Dit gebied moet voldoende dun worden voor transmissie elektronen microscopie. De oxydelaag heeft tijdens de preparaatbereiding haar dikte d3 behouden.

tweede keer werd getrild in aceton, $(CH_3)_2CO$, zodat de preparaten vetvrij werden gemaakt. De derde keer werd getrild in 2-propanol, $(CH_3)_2COH$, ter verwijdering van waterresten. De drie trilbehandelingen zorgden er verder voor dat geen losse deeltjes magnetisch materiaal achterbleven op het preparaatoppervlak. Na het trillen werden de preparaten gedroogd op filtreerpapier, dat het grootste gedeelte van de vloeistof opzoog. De overige vloeistof verdampte. De preparaten werden bewaard in plastic doosjes in een exsiccator.

D. Vervolgens werd de oxydatiebehandeling uitgevoerd, waarbij oxyde gevormd werd aan boven- en onderkant van het preparaat en langs de rand van het gaatje.

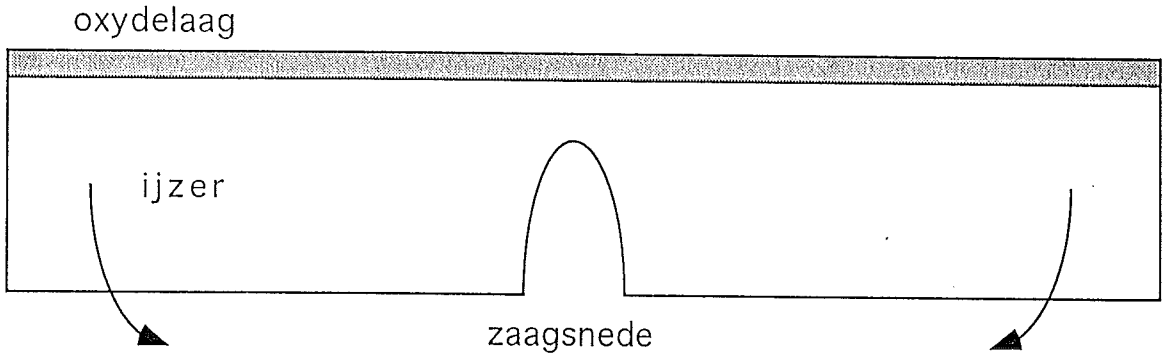
E. Met een BALZERS UNION sputter-depositieapparaat van type FL 9496 werd in de meeste gevallen een goudmarkering op beide zijden van het preparaat aangebracht, met het doel het buitenoppervlak van het oxyde in de elektronenmicroscoop te herkennen. De gewenste dikte van de goudlaag werd ingesteld op ongeveer 10 nm.

F. Daarna werden de boven- en onderkant van de cross-sectie TEM-preparaten met Ar^+ ionen beschoten onder een kleine hoek in een GATAN Dual Ion Mill, model 600, waarbij het preparaat niet roteerde. Het ionenetsen werd uitgevoerd in stapjes van telkens enkele minuten; na elke ionenets-stap werd in de elektronenmicroscoop gecontroleerd hoever het proces gevorderd was. De Ar^+-ionen verwijderden bij botsing op het preparaatoppervlak het gevormde ijzeroxyde wèl aan het boven- en ondervlak van het schijfje, maar níet langs de rand van het gaatje. Zo werd een cross-sectie preparaat verkregen, waarbij zowel het ijzer als het oxyde elektronentransparant werden door verdere diktereductie van het preparaat. Totaal werd elke zijde ongeveer 15 minuten onder 12° bij 5 kV geïonenetst. In figuur 10 is het gebied dat geschikt is voor TEM-onderzoek weergegeven. De karakteristieke afmetingen van de preparaten zijn onder figuur 10 gegeven. Deze afmetingen werden gemeten uit SEM- en TEM-opnamen.

3.4. Analysetechnieken

LMA

Lichtmicroscopie werd gebruikt bij het hanteren van de TEM-preparaten en het positioneren van TEM-preparaten in houders. Deze techniek werd ook gebruikt voor het bekijken van de buitenkant van een preparaat en als ondersteuning bij andere technieken. Zonder dat extra bewerkingen van de preparaten nodig was, werd LMA tot ongeveer 1000x vergroting gebruikt.



Figuur 11.
De richting waarin een ingezaagd preparaat gebroken werd in vloeibare stikstof, om een dwarsdoorsnede voor SEM-onderzoek te verkrijgen.

XRD

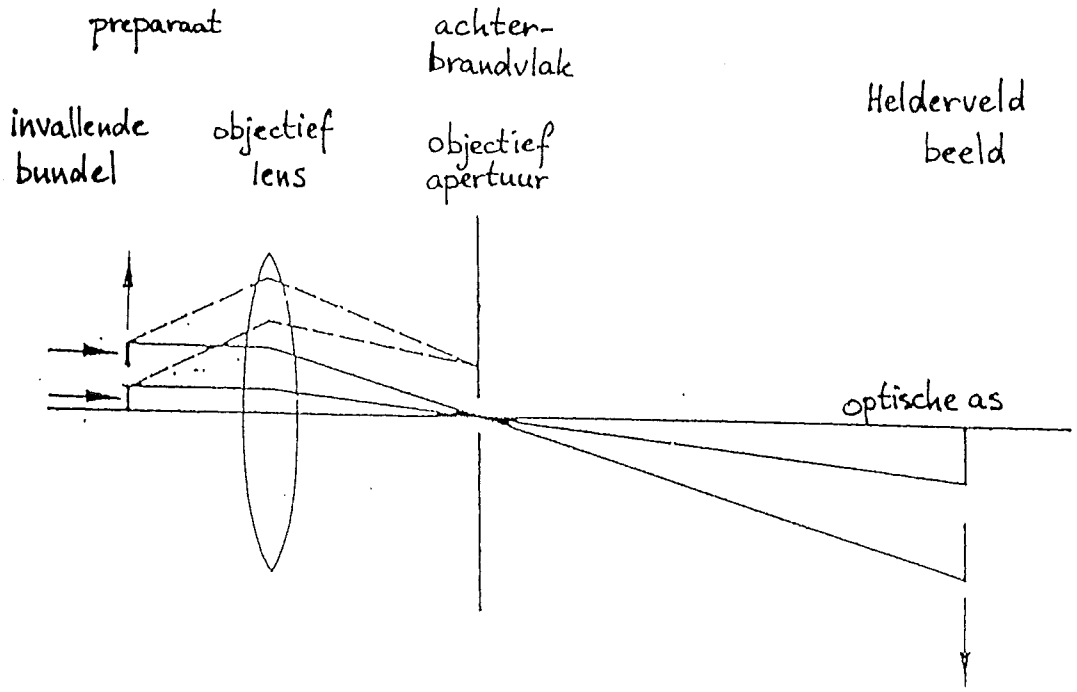
De geoxydeerde preparaten met een oppervlak van ongeveer 1 cm^2 werden met röntgendiffractie onderzocht op een SIEMENS D500 diffractometer, nr. B. Er werd koper $K_{\alpha 1}$-straling gebruikt met een golflengte van 0.15405 nm. Het preparaat werd op een magneet bevestigd, die met dubbelzijdig plakband op een <510> silicium wafer was geplakt. De metingen werden bij kamertemperatuur uitgevoerd. Er werd gemeten over het gebied van 20° tot 70° 2θ met een teltijd van 10 seconden en een stapgrootte van 0.1°. Tijdens de metingen werd het preparaat geroteerd ten opzichte van de oppervlaktenormaal. Uit het diffractogram werden de aanwezige oxyden geïdentificeerd door vergelijking met data uit de Powder Diffraction File [31].

SEM

Met een JEOL JSM-6400F Scanning Electron Microscope werden het oppervlak en breukvlakken van geoxydeerde preparaten bestudeerd. Voor de maximale vergroting werd de hoogste resolutie (1.5 nm) bereikt bij een versnelspanning van 30 kV en een werkafstand van 8 mm. Meestal werd niet bij de maximale vergroting gekeken, en leverde een versnelspanning van 5 kV betere beelden. Er werd gewerkt met een werkafstand van 15 mm, zodat het preparaat eenvoudiger te verdraaien was in de microscoop. Voor het verkrijgen van dwarsdoorsneden werden preparaten gebroken terwijl ze waren gedompeld in vloeibare stikstof. Hiertoe werd een preparaat (droog) ingezaagd met een diamantzaag. Vervolgens werd het preparaat in vloeibare stikstof gedompeld, evenals twee tangen om het preparaat vast te houden. In de vloeistof werd geprobeerd met één snelle beweging het geoxydeerde preparaat te breken. Het breken werd uitgevoerd door het preparaat te buigen volgens de aangegeven pijlen in figuur 11. Hoewel het uiteindelijk, zelfs na inzagen van het preparaat tot ongeveer 80% van zijn dikte, nooit lukte een preparaat in één beweging te breken, werden enkele voor bestudering geschikte breukvlakken van het oxyde verkregen.

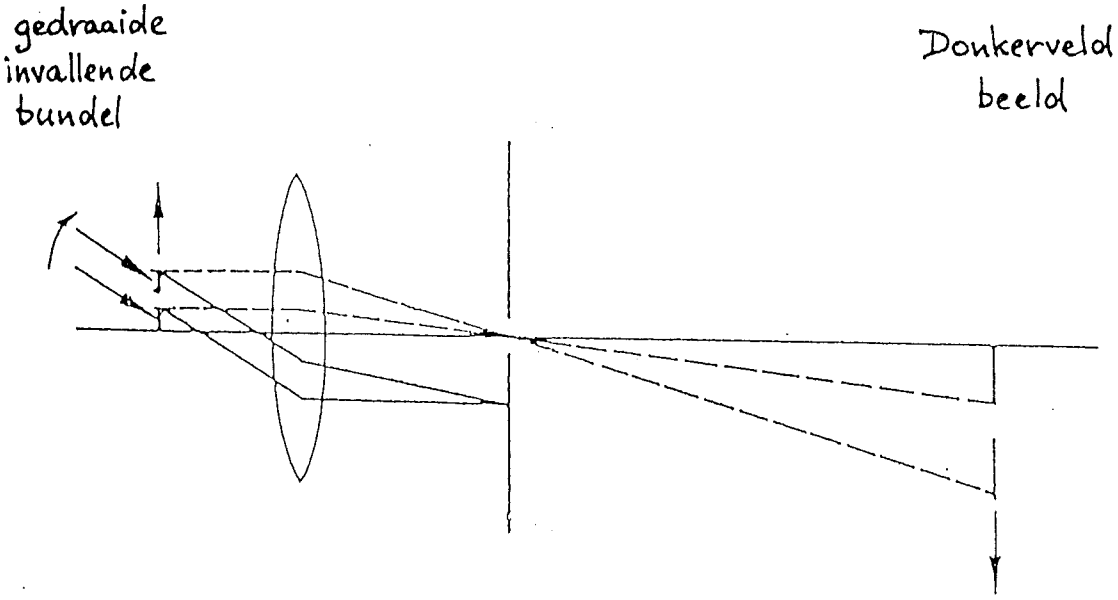
TEM

In een PHILIPS CM 30T transmissie elektronenmicroscoop werden geoxydeerde schijfvormige preparaten onderzocht met een versnelspanning van 300 kV. Het is noodzakelijk dat te onderzoeken gebieden een dikte van minder dan ongeveer 300 nm hebben, zodat ze elektronentransparant zijn. Er werden helderveld (BF) en donkerveld (DF) opnamen van de preparaten gemaakt en er werd selected area diffraction (SAD) en convergent beam electron diffraction (CBED) toegepast, zodat verschillende fasen geïdentificeerd en hun posities in de laag bepaald konden worden. Bij helderveld, zie figuur 12a, wordt het beeld opgebouwd uit de informatie van de doorgaande bundel van het diffractiepatroon door deze bundel te selecteren met het objectiefapertuur. Bij donkerveld, zie figuur 12b, wordt een andere reflectie



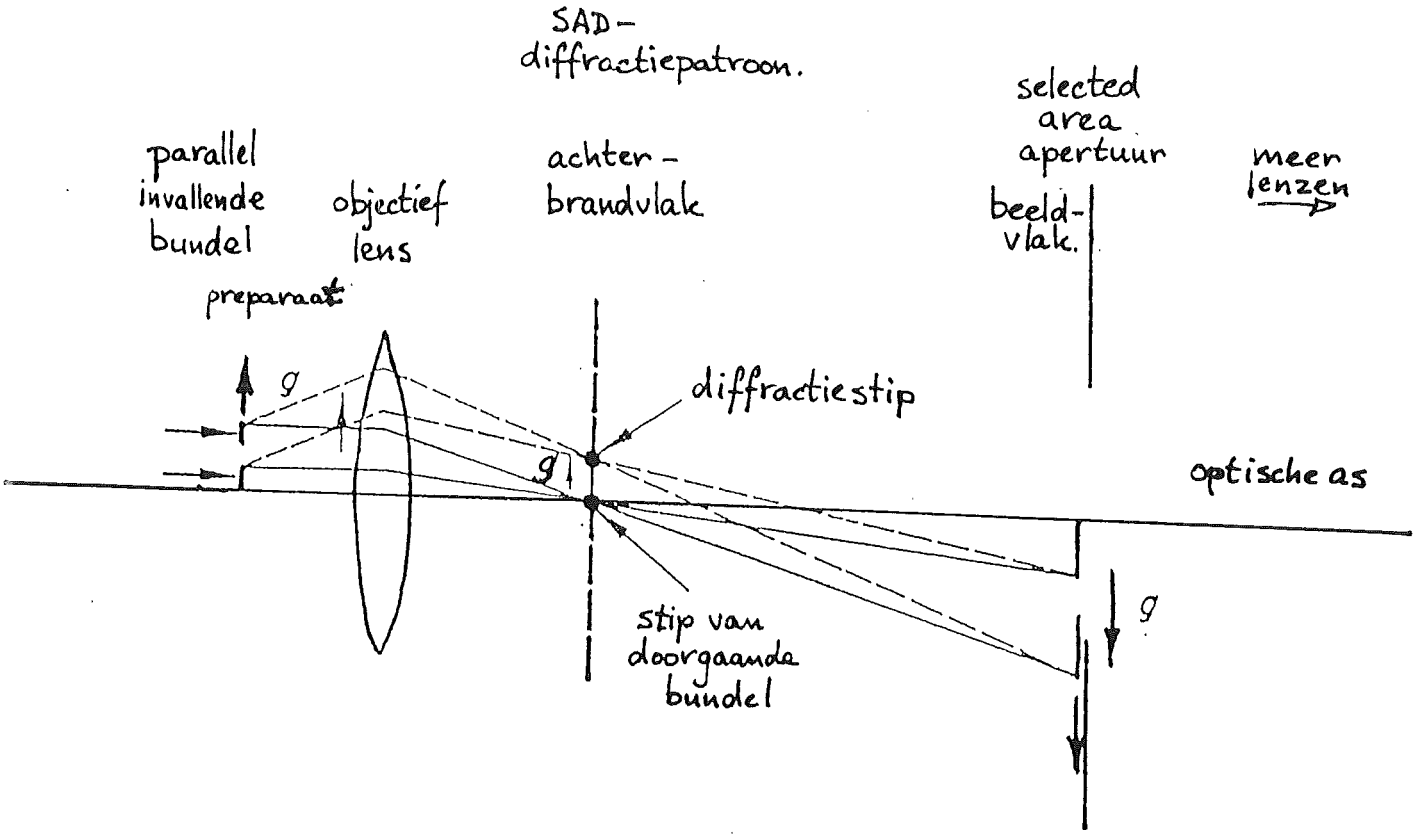
Figuur 12a.

De positie van het objectiefapertuur voor de vorming van een **helderveld beeld** (Engelse term: Bright Field (BF)) [14]. Alleen de doorgaande bundel wordt geselecteerd voor de vorming van het beeld, door met objectiefapertuur de overige bundels af te schermen.



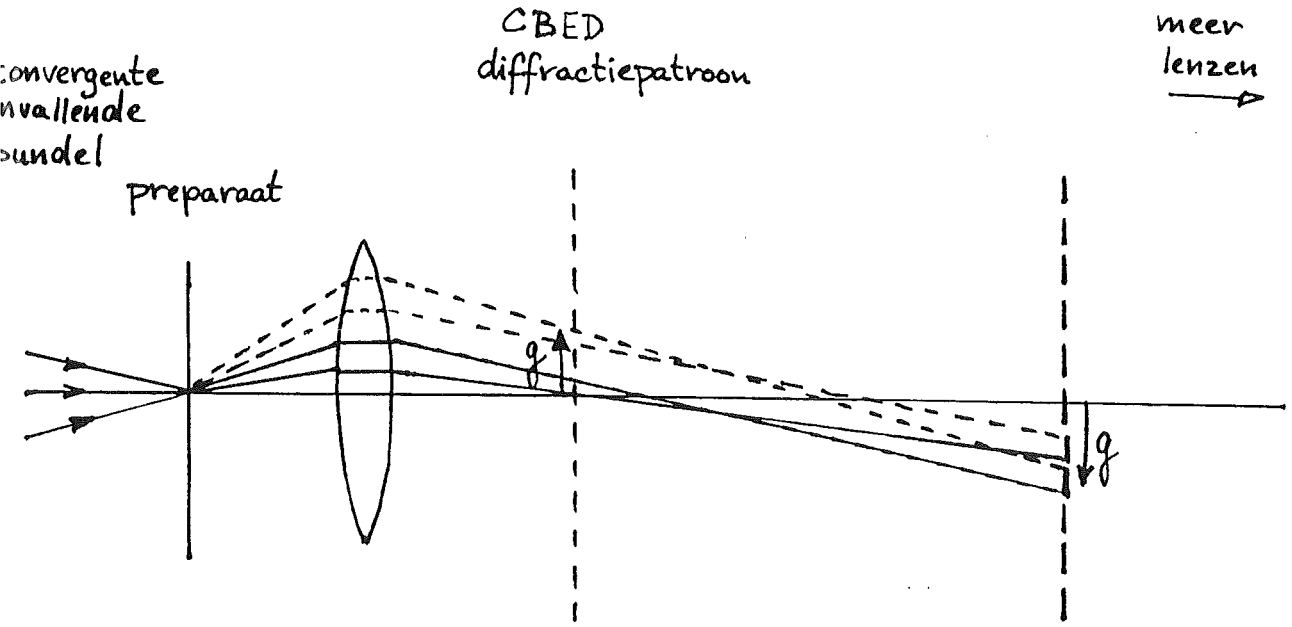
Figuur 12b.

Gedraaide invallende bundel voor de vorming van een gecentreerd **donkerveld beeld** (Engelse term: Dark Field (DF)) [14]. Eén enkele gediffracteerde bundel wordt geselecteerd voor de vorming van het beeld, door de invallende bundel zodanig te draaien dat alleen deze gediffracteerde bundel door het objectiefapertuur gaat.



Figuur 13a.

De vorming van een gefocusseerd **SA-diffractiepatroon** (Engelse term: Selected Area Diffraction (SAD)) in het brandvlak achter de objectieflens [14]. Met het Selected Area apertuur kan men de grootte van het gebied selecteren waarvan men het diffractiepatroon wil meten.



Figuur 13b.

De vorming van een **CBED-diffractiepatroon** (Engelse term: Convergent Beam Electron Diffraction (CBED)) met de convergerende bundel techniek. De elektronenbundel wordt gefocusseerd op het preparaat, waarmee men het voordeel heeft van een klein gebied een diffractiepatroon te kunnen afbeelden. Het nadeel is dat de diffractiestippen niet gefocusseerd zijn en elkaar kunnen overlappen.

dan de doorgaande bundel geselecteerd om het reële beeld te vormen. Met SAD, zie figuur 13a, wordt met een evenwijdige elektronenbundel een diffractiepatroon over een relatief groot gebied gemeten. De identificatie van diffractiepatronen gebeurde volgens de standaardmethoden, zoals onder andere beschreven door Edington [14]. Met CBED (microdiffractie), zie figuur 13b, word met een gefocusseerde elektronenbundel een kleiner gebieden onderzocht dan met SAD. Dit gaat ten koste van de resolutie van de diffractiestippen.

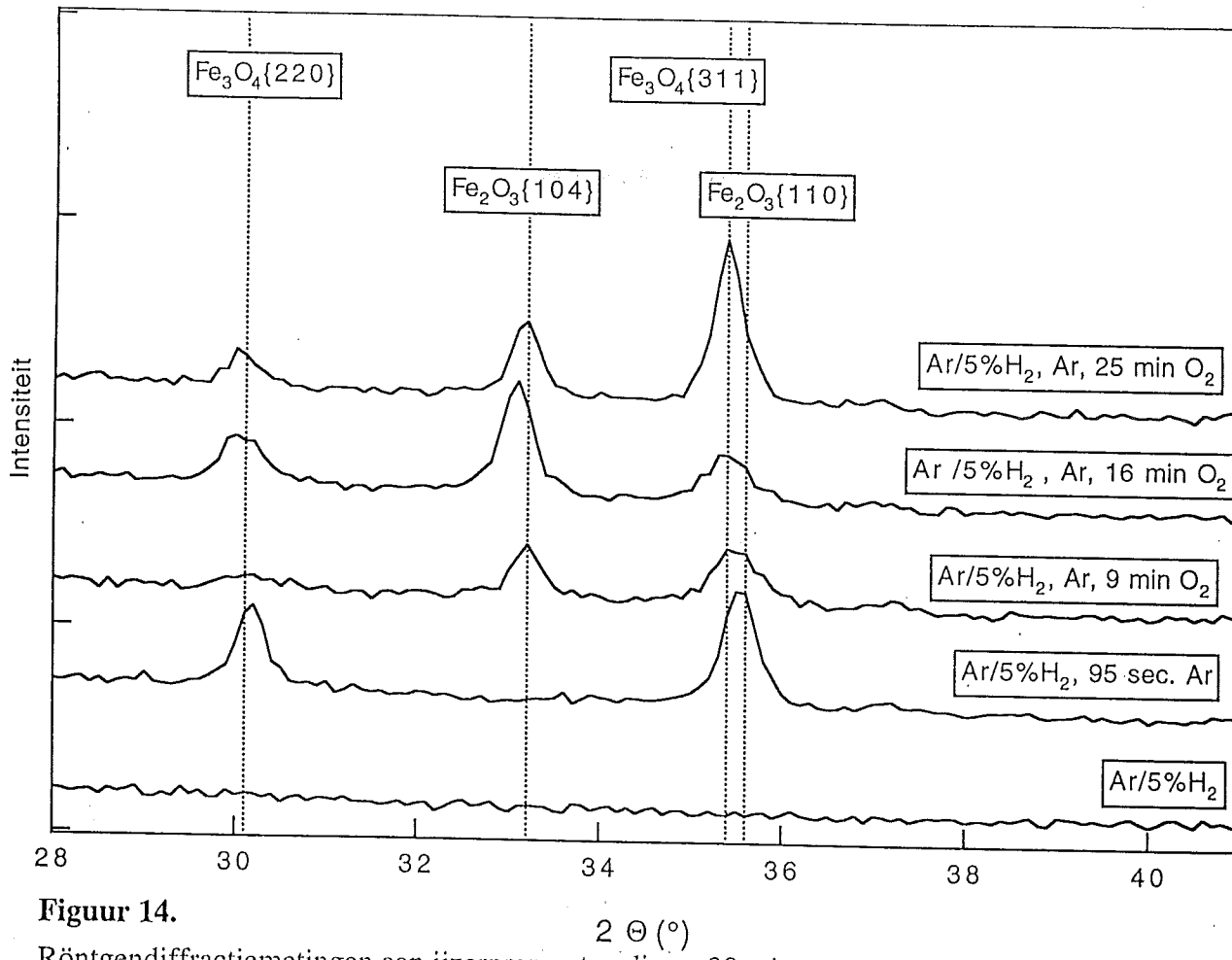
In de schematische figuren 12a-b en 13a-b is de volgorde van de lenzen en aperturen en de richting van de elektronenbundels weergegeven. De aanduiding "meer lenzen" geeft aan dat het beeldvlak uiteindelijk afgebeeld wordt door lenzen die zich verder in de kolom bevinden. Aangezien met magnetische preparaten werd gewerkt, moest door middel van het instellen van astigmatoren gecorrigeerd worden voor de vervorming van het beeld en vervorming van de hoeken en afstanden in de diffractiepatronen.

EDX

In de elektronenmicroscoop werd Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) uitgevoerd. Het principe van deze techniek is dat door interactie van de primaire elektronen uit de elektronenbundel met de elektronenstructuur van de samenstellende atomen van het preparaat, karakteristieke röntgenstraling wordt opgewekt. Aan de hand van het röntgenspectrum kunnen de elementen in een gebied van ongeveer 100 nm^2 semikwantitatief bepaald worden.

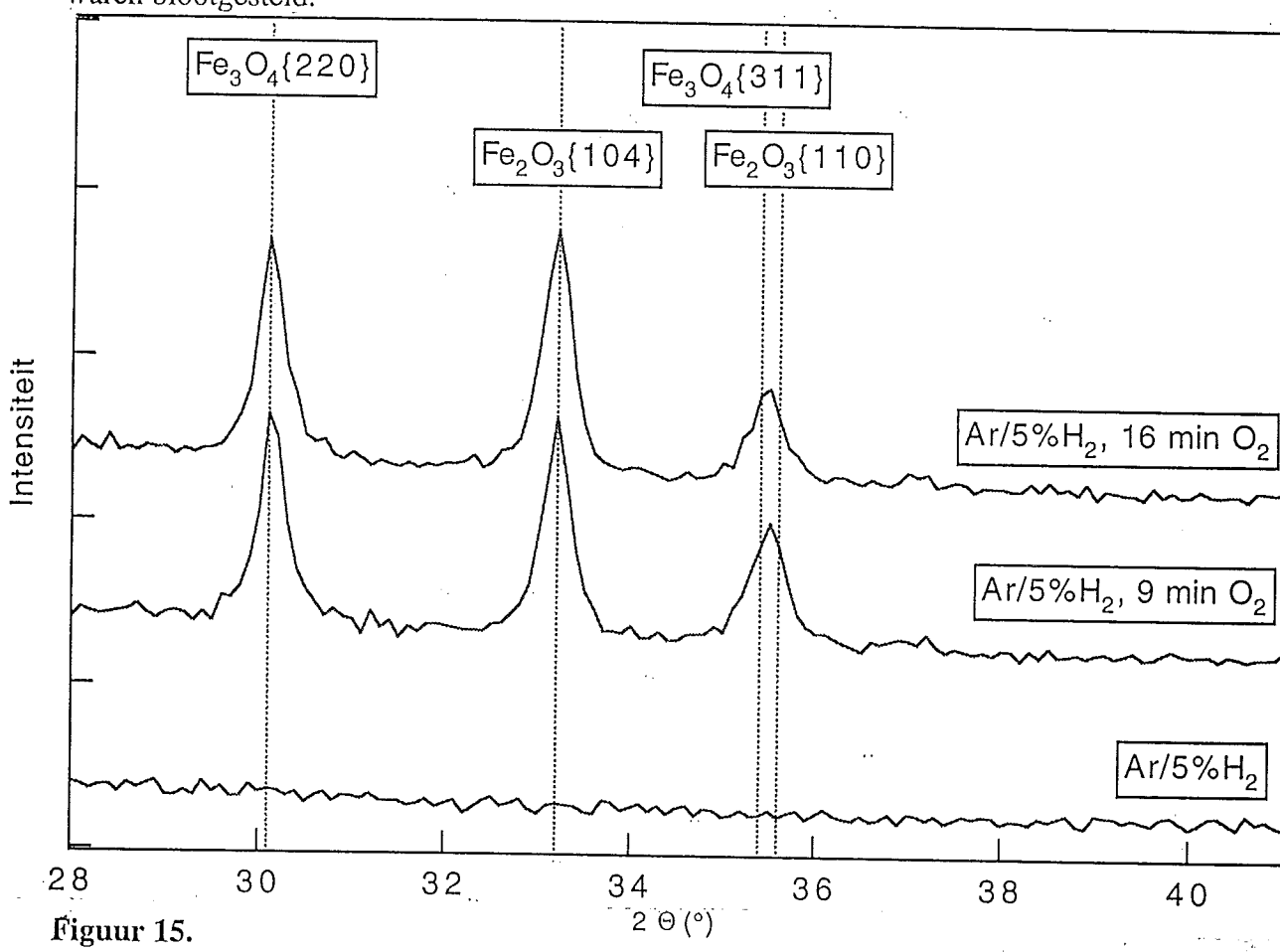
HREM

In het Hoge Resolutie Elektronen Microscopie onderzoek werd gebruik gemaakt van een PHILIPS CM30T en een PHILIPS CM30ST transmissie elektronen microscoop. Met HREM is het mogelijk roostervlakken en "atoomkolommen" (lattice image) in de ijzer- en in de oxydekristallen zichtbaar te maken. Het principe van de beeldvorming bij HREM is hetzelfde als bij TEM, de kolom bevat echter een betere kwaliteit objectieflens die vanwege kleinere fluctuaties in de lensstroom een hogere resolutie van het beeld tot gevolg heeft. Voor HREM werden dezelfde preparaten gebruikt als voor TEM, met als extra eis dat de te onderzoeken gebieden dunner dan ongeveer 200 nm moesten zijn. Van de HREM-negatieven werden met digitale beeldverwerking Fouriertransformaties (= diffractiepatronen) berekend, met een minimale grootte van ongeveer 100 nm^2. Het afbeelden van de diffractiepatronen van dergelijke kleine gebieden is in de microscoop zelf onmogelijk. Digitale beeldverwerking werd toegepast om de verschillende kristallen op de HREM-opnamen te identificeren.



Figuur 14.

Röntgendiffractiemetingen aan ijzerpreparaten die na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), gedurende enkele minuten bij 573K aan Ar(g) en vervolgens aan zuiver O_2(g) waren blootgesteld.



Figuur 15.

Röntgendiffractiemetingen aan ijzerpreparaten die na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g) gedurende enkele minuten bij 573K aan zuiver O_2(g) waren blootgesteld.

4. RESULTATEN

4.1. XRD-metingen

Na iedere oxydatiebehandeling werd één van de behandelde preparaten geanalyseerd met XRD. De diffractogrammen zijn weergegeven in figuren 14 en 15. De intensiteit van de {110}- en {200}-ijzerpieken (niet afgebeeld in figuren 14 en 15) varieerde voor de verschillende preparaten met ongeveer een factor 2 en vertoonde geen verband met de oxydatietijd. Ook de verhouding tussen de {110} en {200} ijzerpieken was niet constant en er was daardoor geen verband te leggen tussen de intensiteit van de ijzerpieken.

Bij de proef waarbij alleen gerekristalliseerd en reducerend gegloeid werd in Ar/5%H_2(g), werden geen oxydepieken aangetroffen (zie figuren 14 en 15). Bij de proef waarbij gedurende 95 seconden alleen argon is toegelaten, werd alleen Fe_3O_4 gevormd (zie figuur 14). In alle andere profielen werden pieken gevonden van zowel Fe_2O_3 als Fe_3O_4. Vanwege het kleine verschil in kristalstructuur van magnetiet en maghemiet liggen de röntgendiffractiepieken van deze fasen erg dicht bij elkaar. Dit maakt discriminatie tussen deze twee oxyden in de onderhavige diffractogrammen onmogelijk. In het vervolg van dit verslag worden alleen de termen "magnetiet" en "Fe_3O_4" gebruikt, wanneer het kubische oxyde (dus magnetiet of maghemiet) bedoeld wordt.

4.2. SEM-opnamen

In deze paragraaf worden geoxydeerde preparaten besproken aan de hand van foto's. In Tabel 6 zijn de resultaten gerangschikt.

4.2.1. Buitenoppervlak

"Ar / 5% H_2"

In foto 1 is het oppervlak te zien van een preparaat dat gegloeid is in Ar/5%H_2(g) bij 923K, en dat in het XRD-profiel geen oxydepieken vertoonde. Op alle ijzerkorrels, waarvan de kristalgrenzen goed te zien zijn, is een lijnenpatroon te zien met een spatie van ongeveer 0.17 μm. Bij deze en volgende preparaten werden vaker patronen van parallelle lijnen waargenomen. De richting van de lijnen was verschillend op verschillende korrels en konden daarom geen krassen van het polijsten zijn.

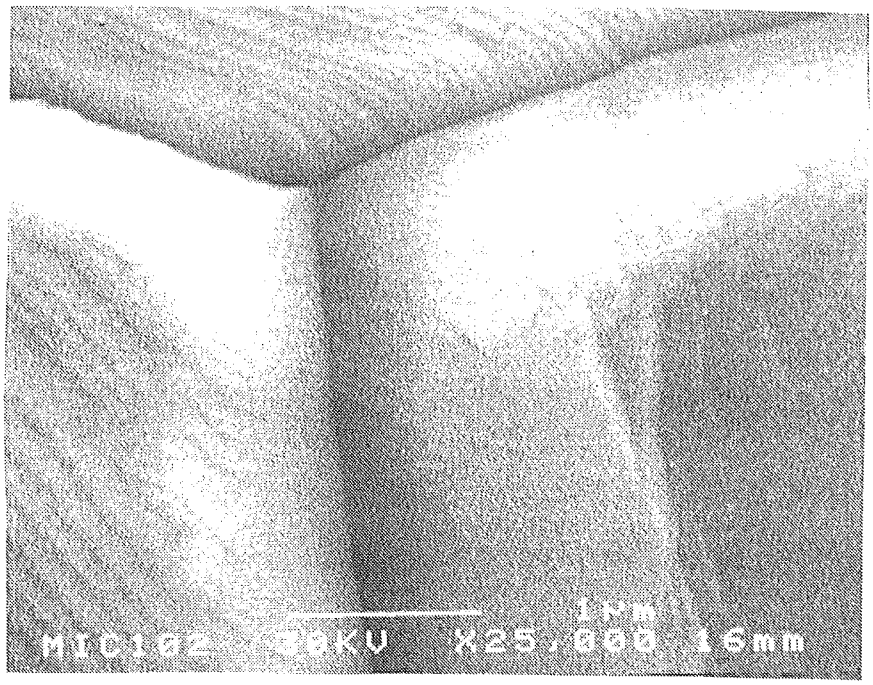


Foto 1 (MIC102)

SEM-opname van het oppervlak van een preparaat dat 30 minuten gegloeid is bij 923K in Ar/5%H_2(g).

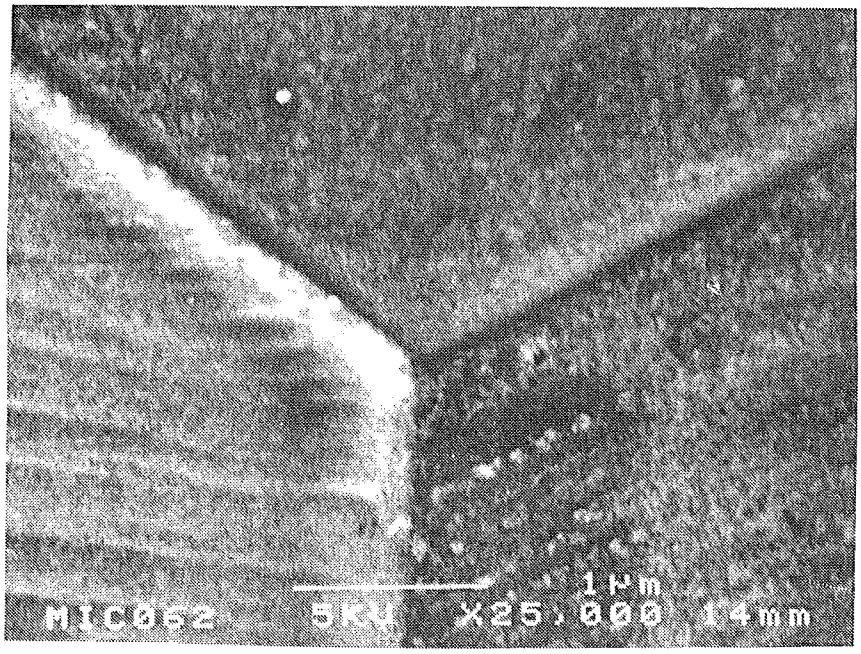


Foto 2 (MIC062)

SEM-opname van het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g) 95 seconden werd blootgesteld aan Ar(g) bij 573K.

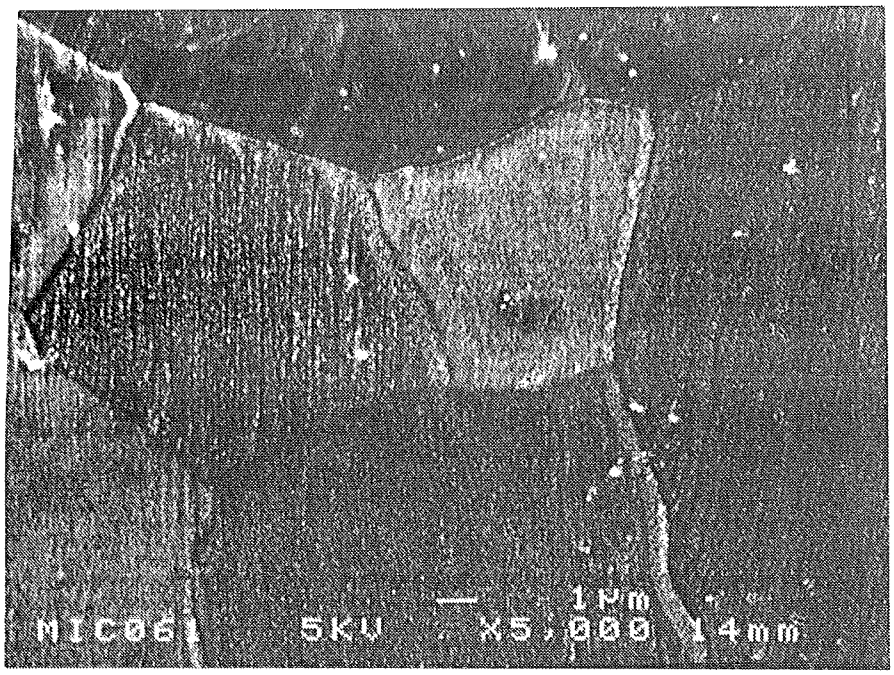


Foto 3 (MIC061)

SEM-opname van het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g) 95 seconden werd blootgesteld aan Ar(g) bij 573K.

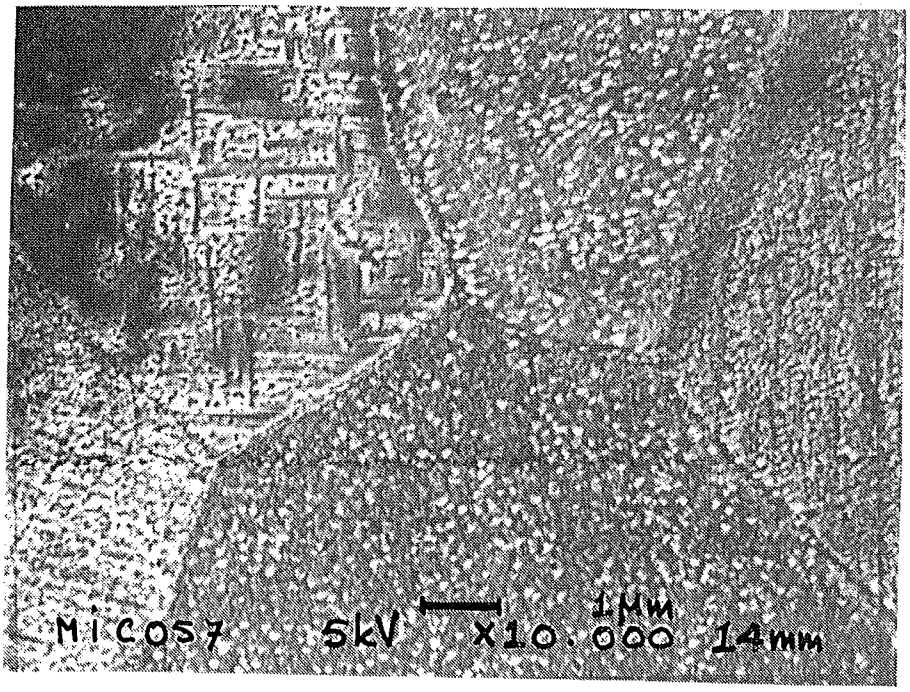
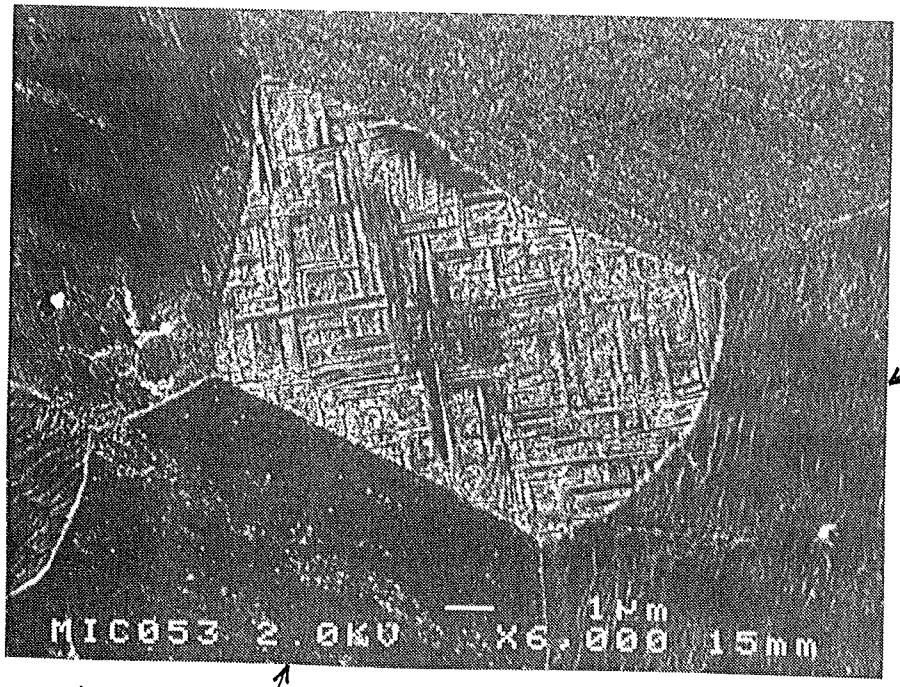


Foto 4 (MIC057)

SEM-opname van het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 180 seconden aan Ar(g) en 9 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld.



korrel met lijnenpatroon.

korrel met vlekkenpatroon.

Foto 5 (MIC053)

SEM-opname van het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 300 seconden aan Ar(g) en 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld.

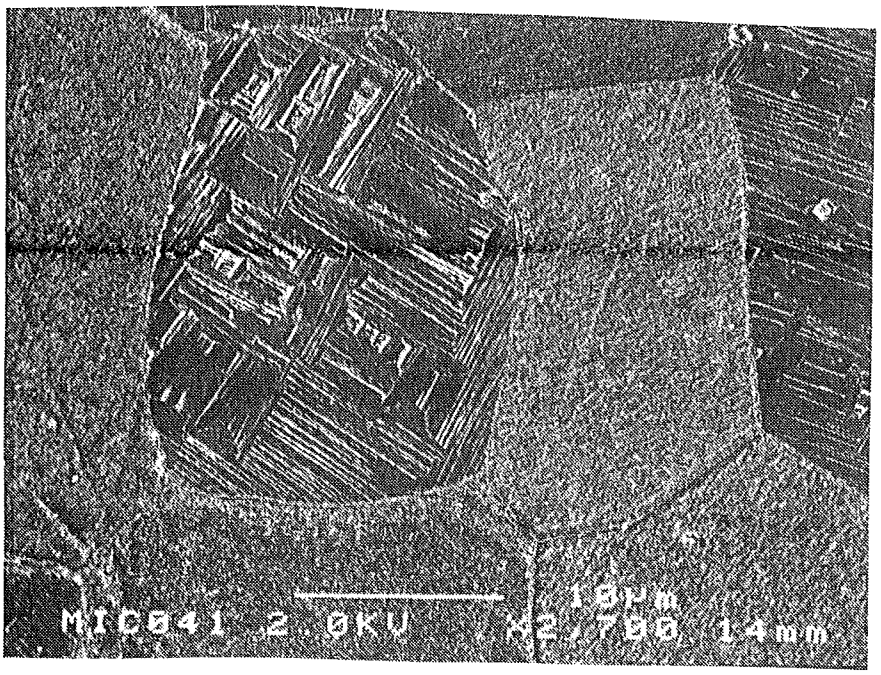


Foto 6 (MIC041)

SEM-opname van het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 300 seconden aan Ar(g) en 25 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld.

"95 sec Ar"

Het preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g) 95 seconden werd blootgesteld aan Ar(g) bij 573K, laat evenals het gerekristalliseerde preparaat een lijnenpatroon zien, maar met een kleinere spatie van 0.13 μm. Op andere korrels werd een vlekjesstructuur te zien, zie foto 2. Een overzicht van enkele geoxydeerde korrels is in foto 3 gegeven. De richting van de lijnen was verschillend op verschillende korrels (net als bij "Ar / 5% H_2"). De korrelgrenzen zijn niet recht en de positie van de korrelgrenzen, zoals die aanwezig waren voor het rekristalliseren op 923K, zijn na oxydatie door de oxydelaag heen te zien.

"Ar + 9 min O_2"

Het preparaat dat bij 573K gedurende 180 seconden aan Ar(g) en 9 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld, vertoonde aan het oppervlak van verschillende korrels verschillende structuren. Op sommige korrels zijn witte stipjes en lijntjes te zien en op een andere ijzerkorrel is een ruitjespatroon van oxyde te zien. De hoeken van het patroon waren ongeveer 90°, zie foto 4.

"Ar + 16 min O_2"

Op het preparaat dat bij 573K gedurende 300 seconden aan Ar(g) en 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld, waren drie verschillende patronen te zien. Sommige korrels waren bedekt met een ruitjespatroon, waarin de hoeken ongeveer 90° waren. Andere korrels vertoonden witte vlekjes en nog andere korrels vertoonden lijntjes met een spatie van ongeveer 0.25 μm, zie foto 5.

"Ar + 25 min O_2"

Bij het preparaat dat bij 573K gedurende 300 seconden aan Ar(g) en 25 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld, werd op een gedeelte van de korrels een patroon met ruitjes waargenomen. De hoeken in het patroon na 25 minuten oxyderen waren ongeveer 90°. Door het preparaat in de microscoop te kantelen, bleek dat tussen de ruitjes het oxyde omhoog gegroeid was. Andere korrels vertoonden evenwijdige lijntjes met een spatie van ongeveer 0.25 μm, en waren vlakker dan de geruite korrels, zie foto 6.

"9 min O_2"

In een later stadium van het onderzoek werd de stap van spoelen met Ar(g) weggelaten en werd na het rekristalliseren alleen geëvacueerd. Foto 7 toont het ruitjespatroon dat zich op één van de korrels had gevormd op het oppervlak van het preparaat dat 9 minuten aan O_2(g) was blootgesteld. Op diverse posities werden de

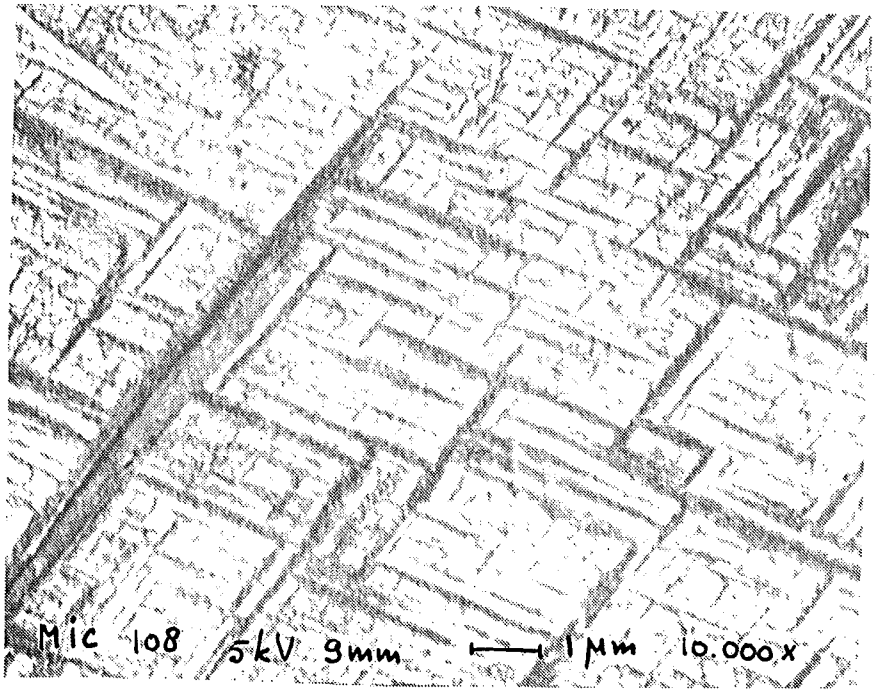


Foto 7 (MIC108)

SEM-opname van het ruitjespatroon op een korrel aan het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 9 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld.

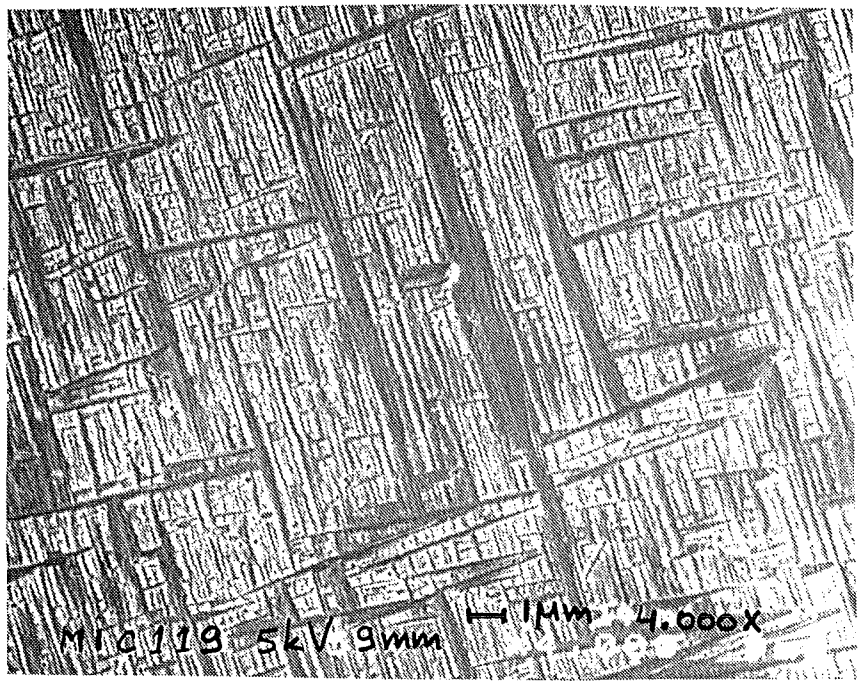


Foto 8 (MIC119)

SEM-opname van het ruitjespatroon op een korrel aan het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld.

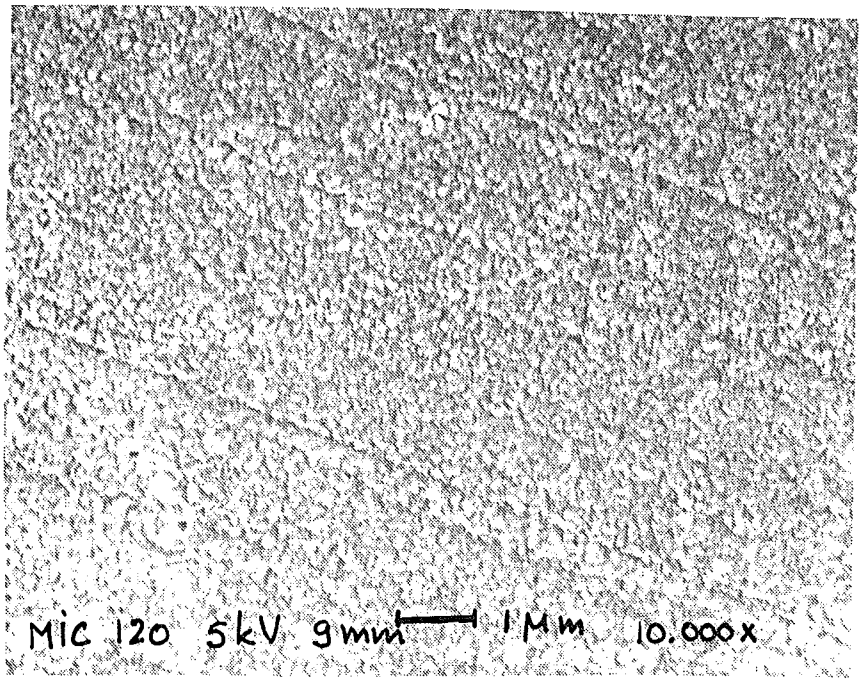


Foto 9 (MIC120)

SEM-opname van een ruwe vlekjesstructuur op een korrel aan het oppervlak van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld.

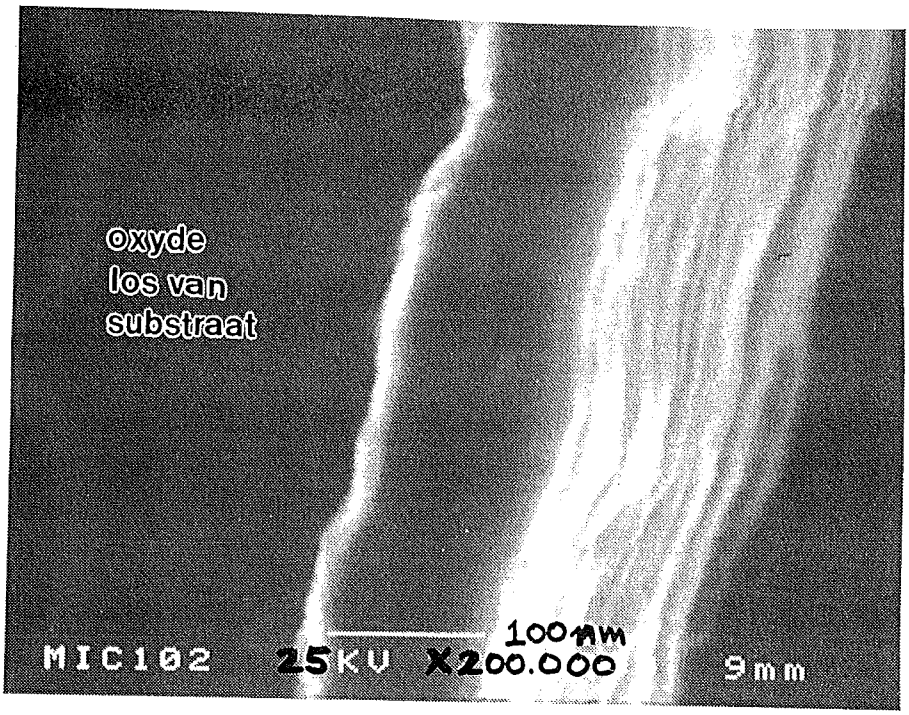


Foto 10 (MIC102(bis))

SEM-opname van de dwarsdoorsnede van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 180 seconden aan Ar(g) en 9 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld.

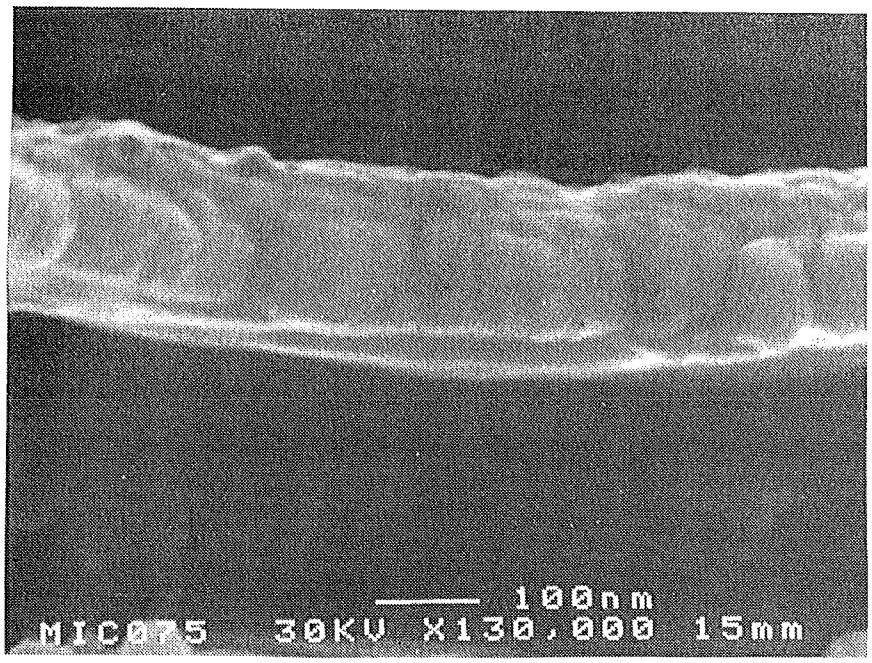


Foto 11 (MIC075)

SEM-opname van de dwarsdoorsnede van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 180 seconden aan Ar(g) en 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Op deze foto kijkt men tegen het breukvlak.

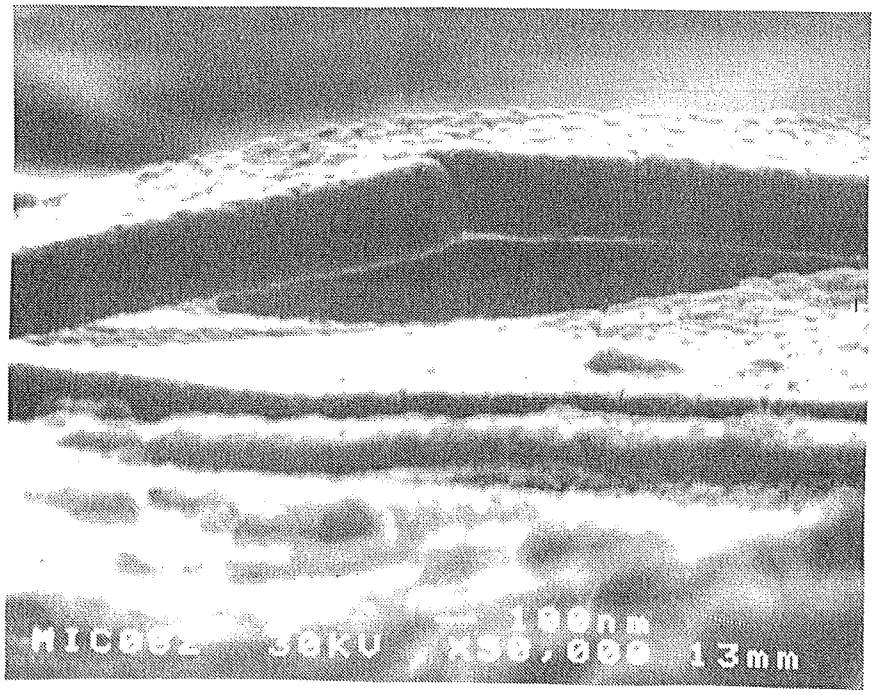


Foto 12 (MIC082)

SEM-opname van de zijkant van een oxydelaag die losgelaten heeft van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 180 seconden aan Ar(g) en 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Op deze foto kijkt met onder een kleine hoek langs het oppervlak van de oxydelaag.

hoeken in het ruitjespatroon gemeten; telkens waren de hoeken ongeveer 70°. De structuur van het oppervlak kwam verder overeen met de structuur van de preparaten waarbij Ar(g) was toegelaten voordat O_2(g) werd toegelaten.

"16 min O_2"

Het preparaat dat bij 573K 16 minuten aan O_2(g) was blootgesteld, vertoonde twee verschillende patronen op het oppervlak. In foto 8 is het ruitjespatroon dat zich op bepaalde korrels had gevormd zichtbaar. De hoeken van het patroon varieerden tussen 80 en 100°. Op foto 9 is de ruwe vlekjesstructuur te zien die andere korrels bedekte.

Tabel 6. Oppervlaktestructuren met geschatte percentages van elke structuur. Bij het ruitjespatroon zijn de gemeten hoeken gegeven.

Oxydatiebehandeling	Lijntjes	Vlekjes	Ruitjes
Ar/5%H_2 + 0 min. O_2	100%, 0.17 μm	-	-
Ar/5%H_2 + 9 min. O_2	25%, 0.25 μm	50%	25%, 70°
Ar/5%H_2 + 16 min. O_2	-	75%	25%, 80°-100°
Ar/5%H_2 + 95 sec. Ar + 0 min. O_2	50%, 0.13 μm	50%	-
Ar/5%H_2 + 180 sec. Ar + 9 min. O_2	25%, 0.25 μm	50%	25%, 90°
Ar/5%H_2 + 300 sec. Ar + 16 min. O_2	25%, 0.25 μm	50%	25%, 90°
Ar/5%H_2 + 300 sec. Ar + 25 min. O_2	25%, 0.25 μm	50%	25%, 90°

4.2.2. Dwarsdoorsneden

"Ar + 9 min O_2"

Foto 10 laat zien dat de dikte van de oxydelaag van een 9 minuten bij 573K geoxydeerd preparaat ongeveer 100 nm was. De oxydelaag had op deze plaats losgelaten van het ijzer en op foto 10 kijkt men tegen het breukvlak en schuin langs het buitenoppervlak van de laag.

"Ar + 16 min O_2"

Foto 11 laat zien dat de dikte van de oxydelaag van een 16 minuten bij 573K geoxydeerd preparaat ongeveer 200 nm was. De oxydelaag hechtte aan het ijzer en op foto 11 kijkt men tegen het breukvlak, waarin de structuur van het oxyde zich licht aftekent. Op foto 12 is de zijkant van de oxydelaag te zien doordat de laag omhoog is geduwd en onder een kleine hoek langs het oppervlak gekeken wordt. Vermoedelijk heeft de oxydelaag op deze positie in zijn geheel van het substraat

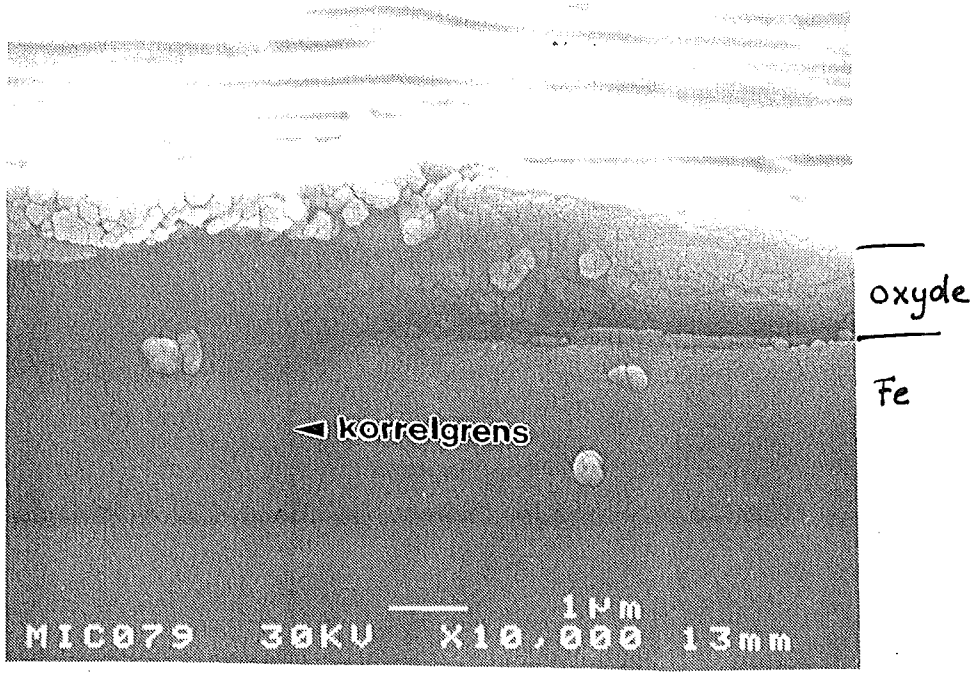


Foto 13 (MIC079)

SEM-opname van het breukvlak door een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 180 seconden aan Ar(g) en 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Het oxyde op de ijzerkorrels heeft zich aangepast aan het hoogteverschil bij de korrelgrens. Het fijne structuur van scheurtjes die te zien is op het materiaal, is de structuur van het goud dat ter contrastvergroting was aangebracht.

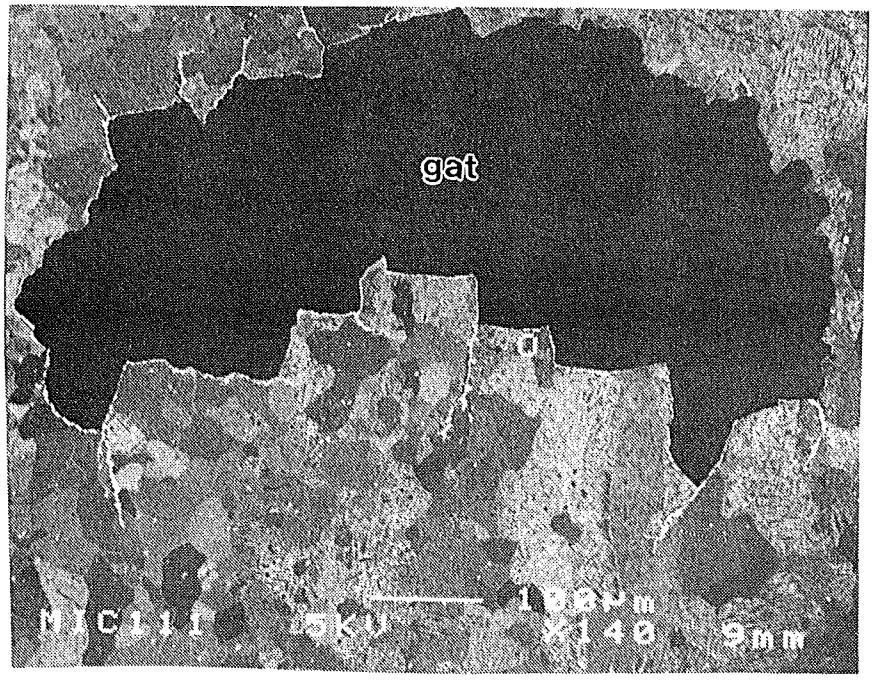


Foto 14 (MIC111)

SEM-opname van het elektrolytisch gepolijste gaatje in een van de TEM-preparaten. Het donkere gebied is het gat dat door elektrolytisch polijsten onstaan is. Het gat had meestal een grillige, ovale vorm.

losgelaten, omdat op deze plaats het oxyde een gelijkmatige dikte heeft die dezelfde is als in foto 11 werd waargenomen. De oxydelaag vertoont een licht gebobbelde oppervlaktestructuur. Op foto 13 is een korrelgrens in het ijzer te zien, loodrecht op het oppervlak. De oxydelaag vulde de ruimte bij de stap die door de korrelgrens veroorzaakt werd. Uit foto's 3 tot en met 6 blijkt dat de afmeting van de ijzerkorrels (1-10 μm) in het preparaat relatief groot was ten opzichte van de dikte van de oxydelaag (100 à 200 nm), zie foto 10 en foto 11.

4.3. TEM-opnamen

Alle hier gepresenteerde opnamen zijn gemaakt van TEM-preparaten die 30 minuten bij 923K in Ar/5%H_2(g) gegloeid zijn en aansluitend 16 minuten bij 573K aan zuiver O_2(g) zijn blootgesteld.

Foto 14 toont een SEM-opname van het gat in de TEM-preparaten. Het gat had meestal een grillige vorm en had afmetingen van ongeveer 600 μm bij 200 μm. In de preparaten die geschikt werden bevonden voor bestudering met TEM, was van minder dan 5% van de rand van het gat te zien of de oxydelaag nog aanwezig was na ionenetsen. Minder dan 1% van de totale rand was geschikt voor verder TEM-onderzoek.

Zoals eerder werd gevonden met SEM, werd ook met TEM waargenomen dat de ijzerkorrels relatief groot zijn ten opzichte van dikte van de oxydelaag. Foto 15 is een helderveldopname van één van de bestudeerde gebieden in een TEM-preparaat. Op foto 15 zijn de plaatsen aangegeven waar TEM en HREM is uitgevoerd. Foto 16 toont een helderveldopname van het preparaat, dat zodanig is georiënteerd dat de elektronenbundel evenwijdig is aan de [001]-richting van de ijzerkorrel in het midden. In deze helderveldopnamen zijn ijzerkorrels met daarop respectievelijk een laag ijzeroxyde (grijs afgebeeld), een laag goud (zwart afgebeeld) en een laag amorf materiaal (donkergrijs afgebeeld) te zien. Bij elementanalyse met Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX), zie figuur 16, bleek het amorfe materiaal onder andere goud, molybdeen en ijzer te bevatten, die achtereenvolgens afkomstig zijn van de mar-keringslaag, de ionenetshouder en het preparaat. Het is daarom zeer waarschijnlijk dat het amorfe materiaal gedeponeerd is tijdens het ionenetsen.

In foto 17 is een donkerveldopname van dezelfde ijzerkorrel te zien als in foto 16. Foto 17 werd gemaakt door een gebied rond de 110 stip in het [001] SAD-patroon van het ijzer te selecteren. Vanwege het feit dat de diffractiestippen van de verschillende kristallen dicht bij elkaar liggen en vanwege de grootte van het

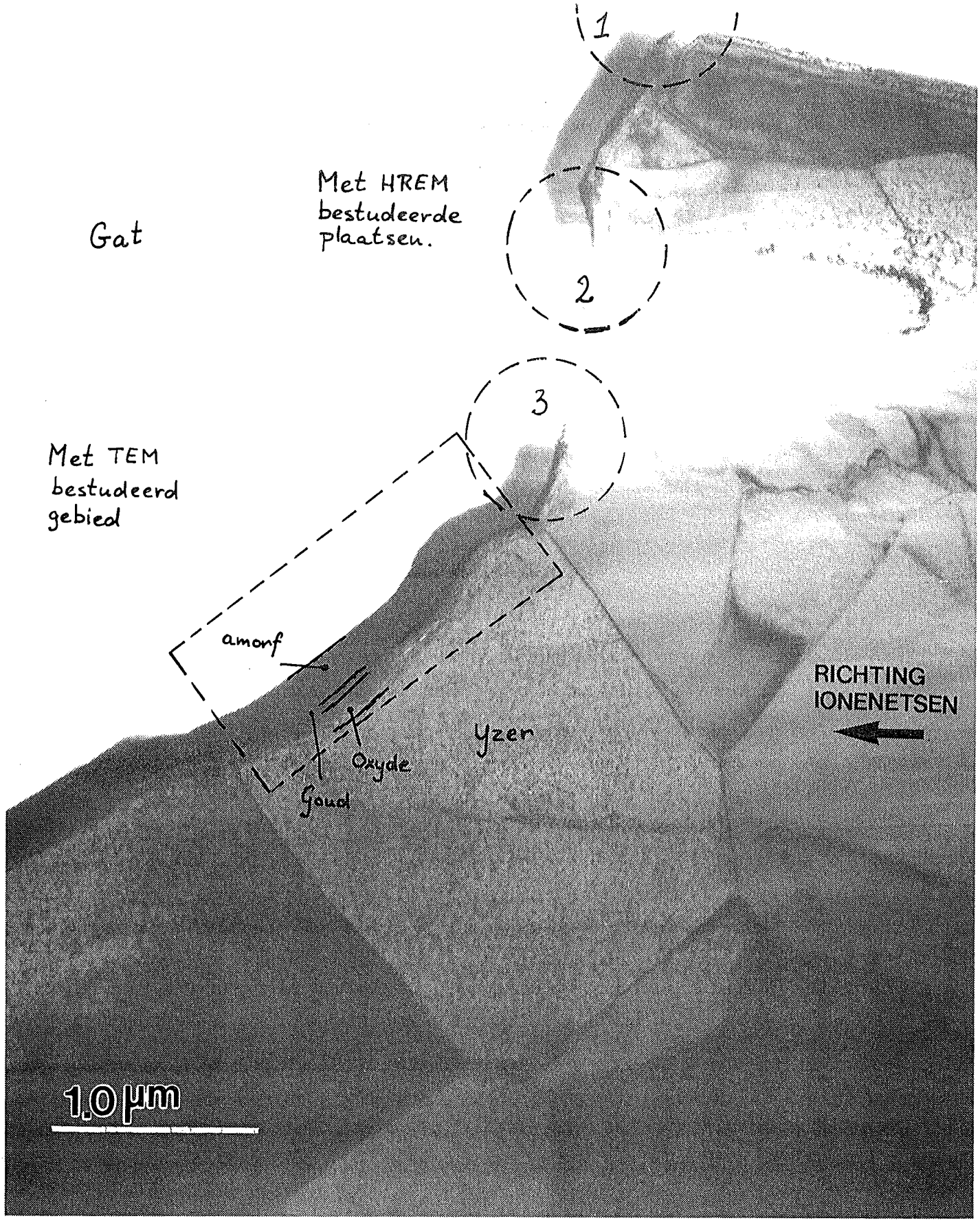


Foto 15 (M349)

Helderveldopname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De plaatsen waar in dit preparaat TEM- en HREM-opnamen zijn gemaakt, zijn in de foto aangegeven.

objectiefapertuur moesten ook oxydereflecties van hematiet en magnetiet geselecteerd worden. Omdat alle geselecteerde reflecties meedoen bij de beeldvorming en omdat alle fasen ongeveer evenveel contrast kregen, is de grens tussen de ijzerkorrel en de oxydelaag niet duidelijk te zien op foto 17.

In foto 16 is het gebied aangegeven dat verder met SAD en CBED onderzocht is. foto 18 geeft een vergroting van dit gebied. De positie van het SA-apertuur werd zodanig gekozen, dat het zowel het ijzer, het oxyde, het goud en het amorfe materiaal omvatte, zie foto 19. In foto 18 is deze positie nogmaals getekend. Het bijbehorende SAD-patroon van foto 19 is gegeven in foto 20. Een schematische weergave en identificatie van dit SAD-patroon wordt gegeven in de figuren 17a-c. De diffractiestippen zijn afkomstig van ijzer, magnetiet en hematiet en de ringen van amorf materiaal. De diffractiestippen van beide oxyden zijn scherp. Dit betekent dat alle oxydekorrels in het geselecteerde gebied vrijwel dezelfde oriëntatie hebben.

Voor de bepaling van de locaties van het magnetiet en het hematiet in de oxydelaag werd een reeks CBED-patronen geregistreerd. In foto 18 is met een pijl aangegeven hoe de elektronenbundel verplaatst werd over het preparaat en met de cirkels, gemarkeerd als "I", "II" en "III", zijn de posities aangegeven waar drie CBED-patronen zijn opgenomen. Foto 21 toont het diffractiepatroon dat geobserveerd werd op locatie I. Het werd geïdentificeerd werd als ijzer, met de elektronenbundel evenwijdig aan de [001]-richting. Foto 22 toont het diffractiepatroon dat geobserveerd werd op locatie II. Het werd geïdentificeerd als magnetiet, met de elektronenbundel evenwijdig aan de [011]-richting. Foto 23 toont het diffractiepatroon dat geobserveerd werd op locatie III. Het werd geïdentificeerd als hematiet, met de elektronenbundel evenwijdig aan de $[1\bar{1}0]$-richting. Samengevat: van binnen naar buiten werden achtereenvolgens de CBED-patronen van ijzer, magnetiet en hematiet waargenomen. Alle diffractiestippen van het SAD-patroon, foto 20, werden ook waargenomen in de CBED-patronen. Bij herhaling van de CBED-procedure op vijf andere plaatsen in de oxydelaag op dezelfde ijzerkorrel, aangegeven met kleine pijlen in foto 16, werden identieke patronen geregistreerd in telkens dezelfde volgorde.

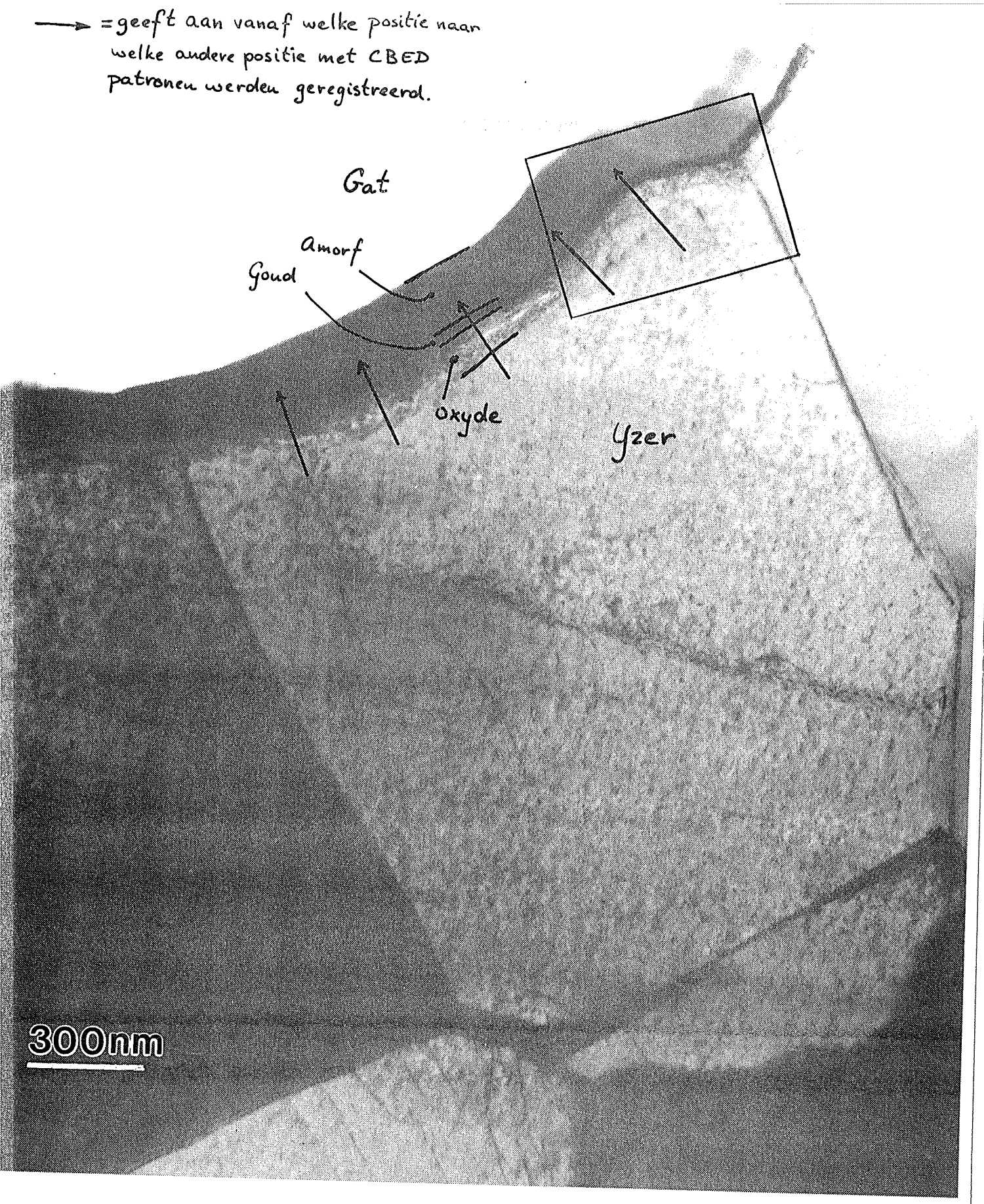


Foto 16 (M350)

Helderveldopname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Op de foto is een ijzerkorrel met een diameter van ongeveer 1μm te zien, met daar tegenaan een laag ijzeroxyde (grijs afgebeeld), een laag goud (zwart afgebeeld) en een laag amorf materiaal (donkergrijs afgebeeld.

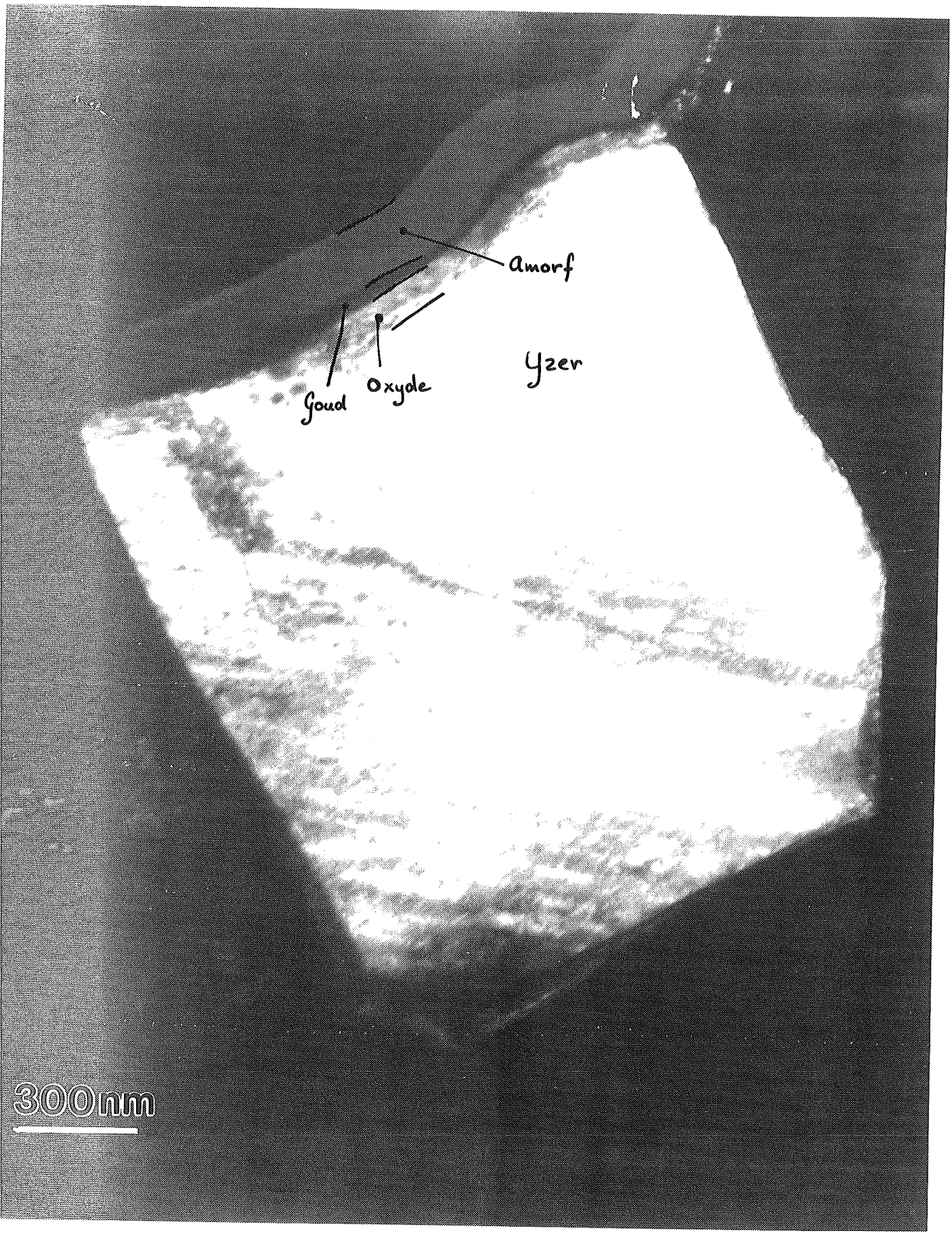
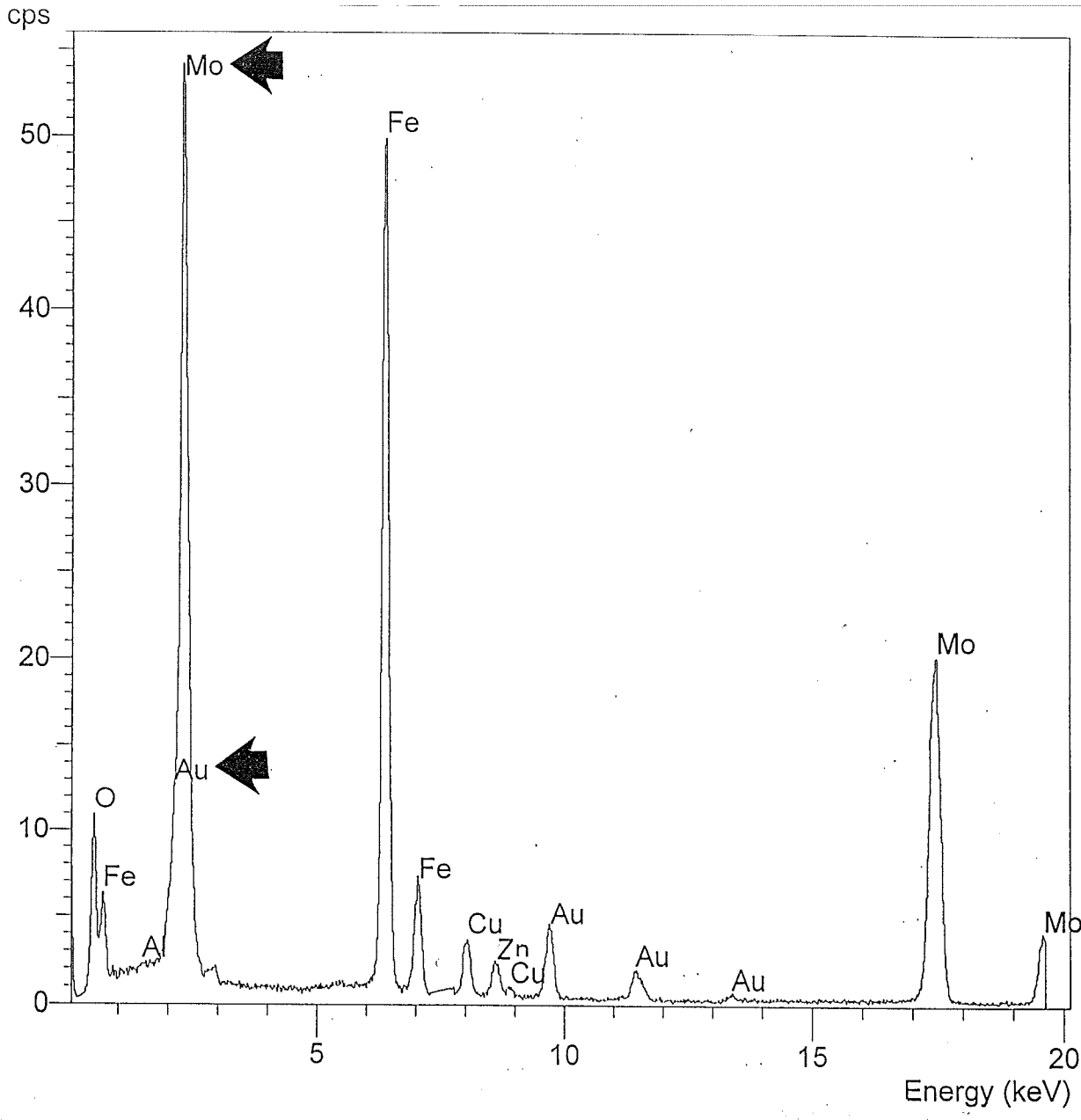


Foto 17 (M351)

Donkerveldopname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De foto werd gemaakt door een gebied rond de 110 reflectie van het ijzer te selecteren in het [001]-diffractiepatroon van de korrel. Hierbij werden ook enkele oxydestippen geselecteerd. Omdat beide fasen meedoen bij het donkerveldbeeld, is de grens tussen het ijzeroxyde en het ijzer niet precies te zien.



Figuur 16.

EDX-spectrum van de amorfe laag bovenop de goudmarkering in het TEM-preparaat. In het spectrum zijn intensiteitspieken te zien, afkomstig van molybdeen, goud en ijzer. Het amorfe materiaal is waarschijnlijk op het preparaat afgezet tijdens ionenetsen.

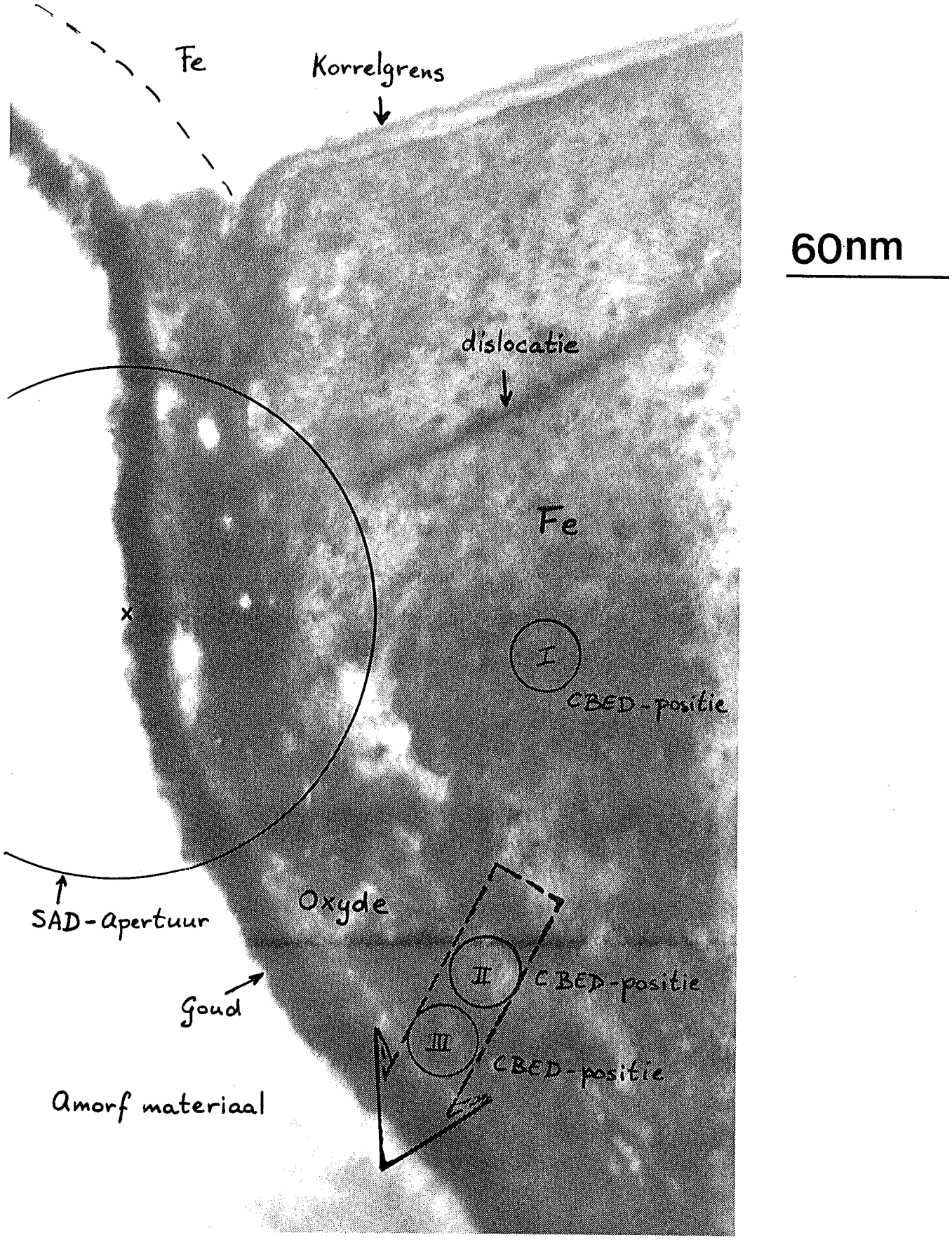
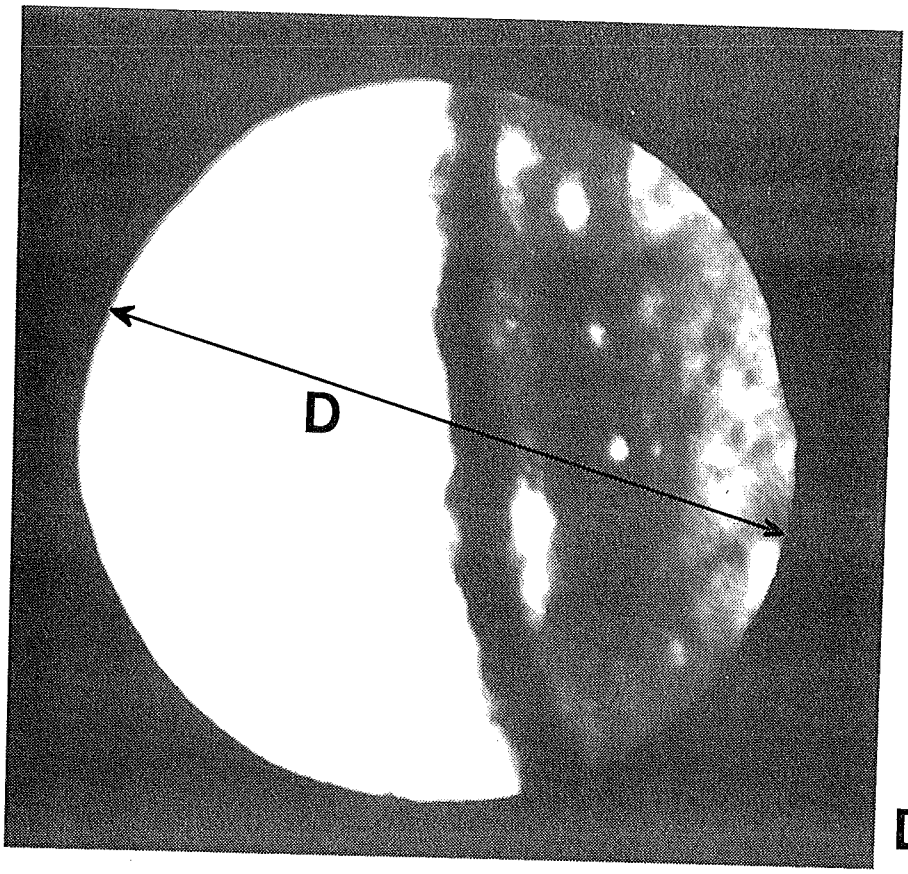


Foto 18 (M377)

Helderveldopname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Deze foto is een detail van foto 16 (M350). De plaatsen waar SAD- en CBED-metingen werden uitgevoerd, zijn in deze foto aangegeven.



D= 185nm

Foto 19 (M378)

Het gebied dat met een SA-apertuur geselecteerd werd, omvatte het ijzer, het oxyde, het goud en het amorfe materiaal. Het SAD-patroon dat bij dit gebied hoort, is gegeven in foto 20 (M379).

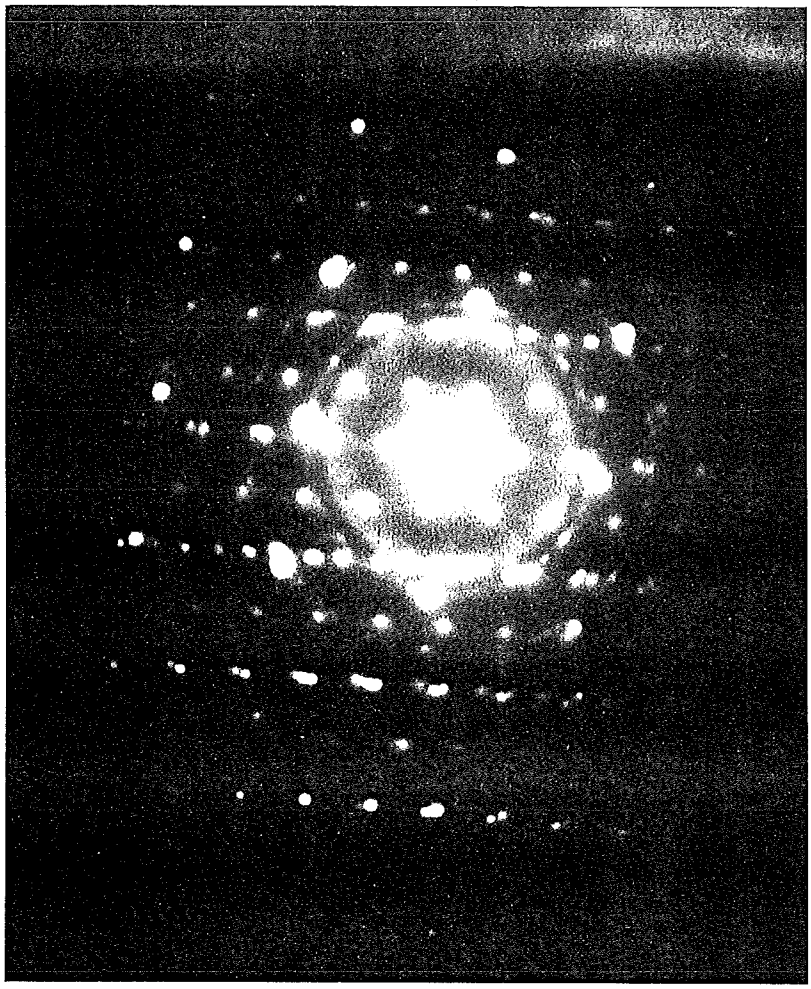
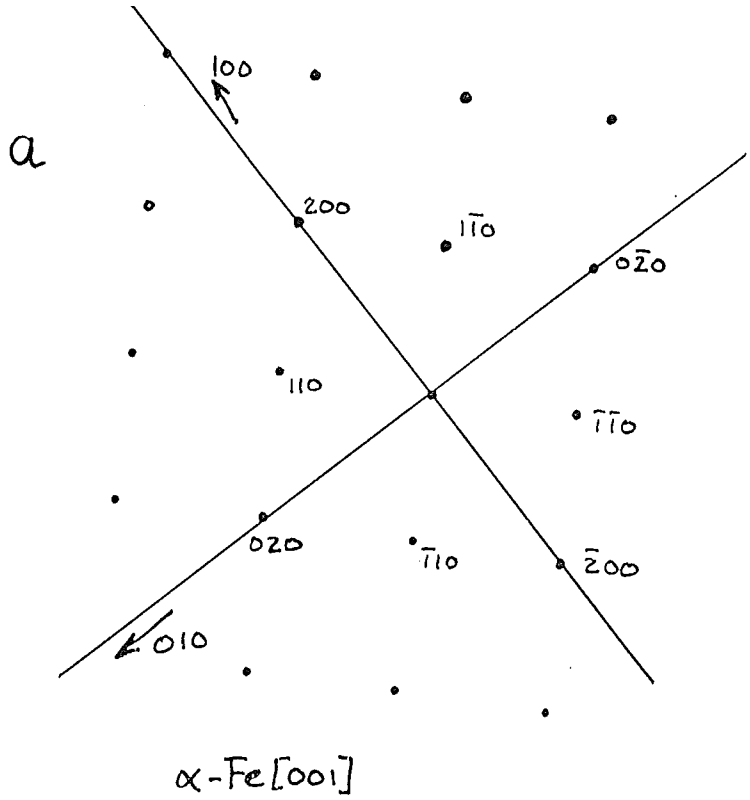
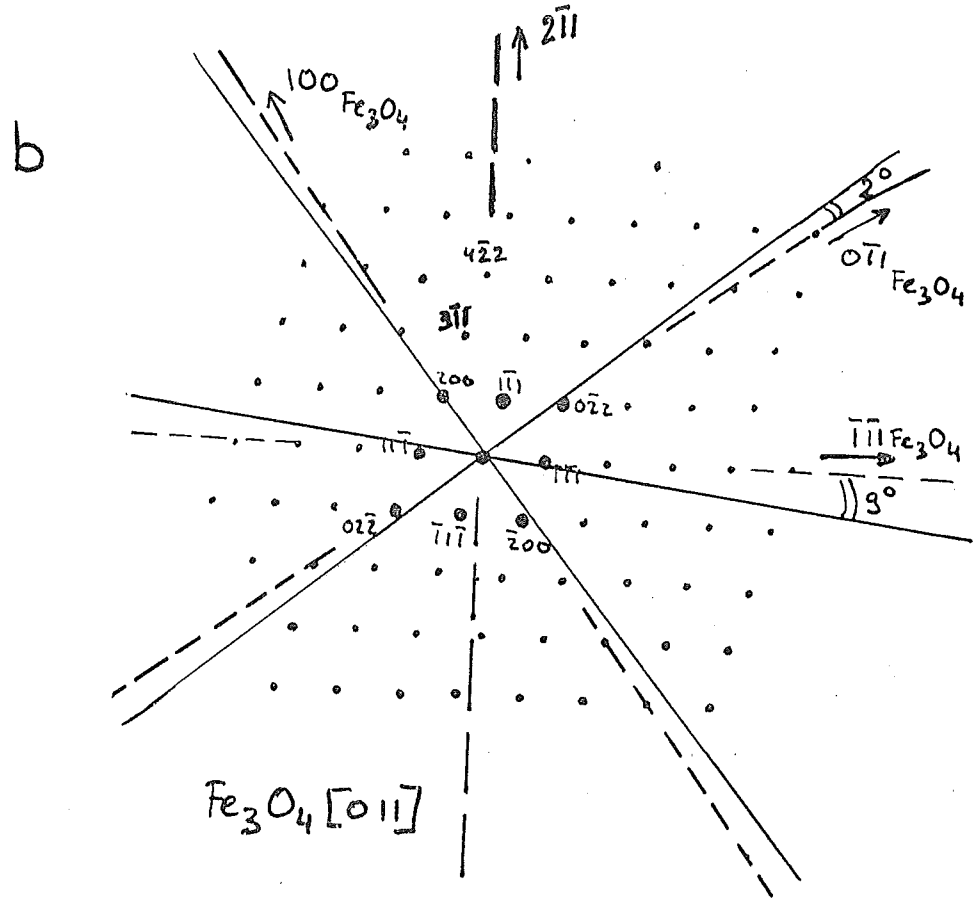
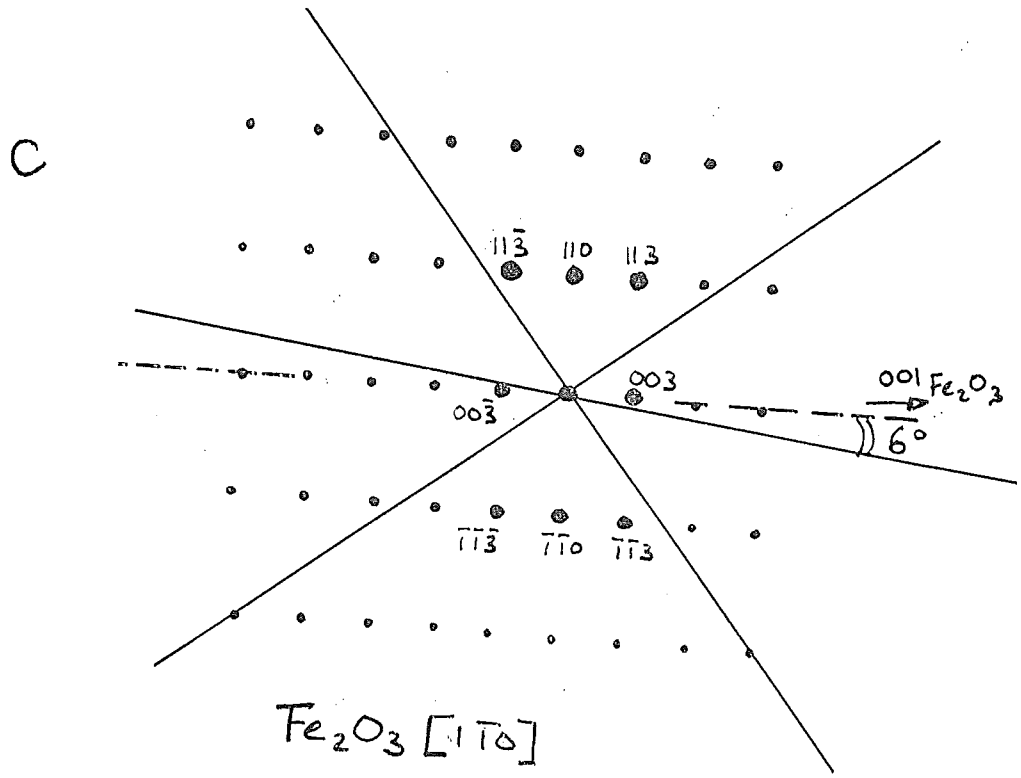


Foto 20 (M379)

Het SA-diffractiepatroon bestaat uit diffractiestippen van Fe[001], Fe_3O_4 [011] en Fe_2O_3 [$1\bar{1}0$]. Het gebied waarvan dit patroon afkomstig is, is te zien in foto 19 (M378). De identificatie van de patronen is aangegeven in figuren 17a-c.



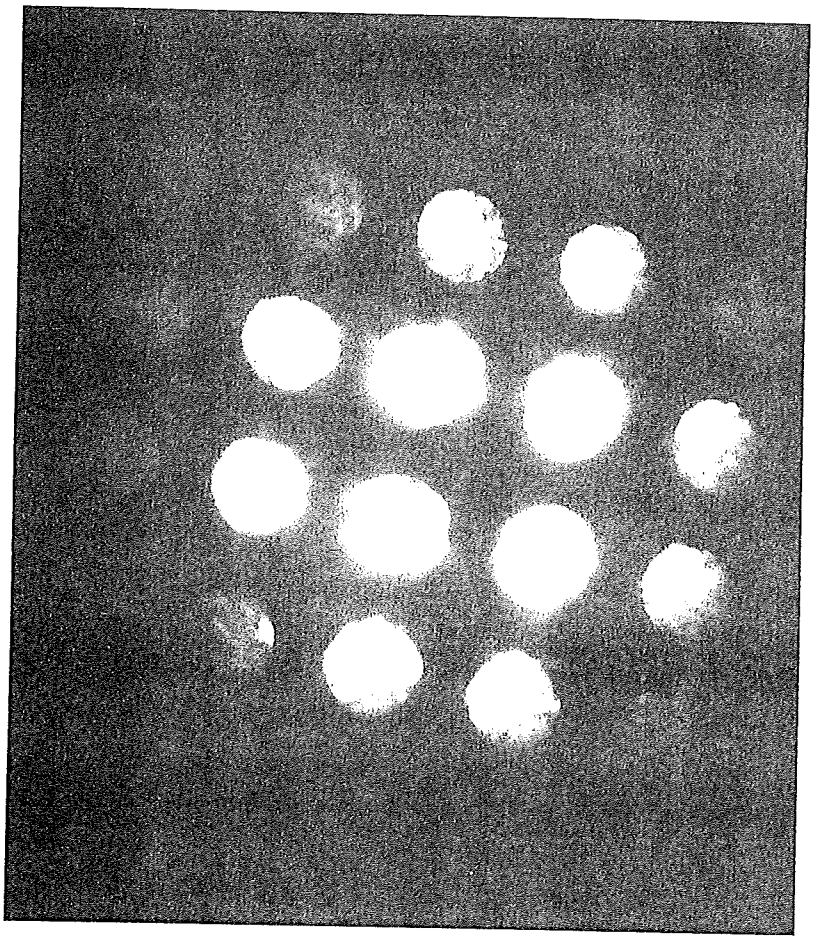




Figuren 17a-c.

De SA-diffractiepatronen bij foto 20 (M379). De patronen werden geïdentificeerd als Fe[001], Fe_3O_4 [011] en Fe_2O_3 [1$\bar{1}$0].

I



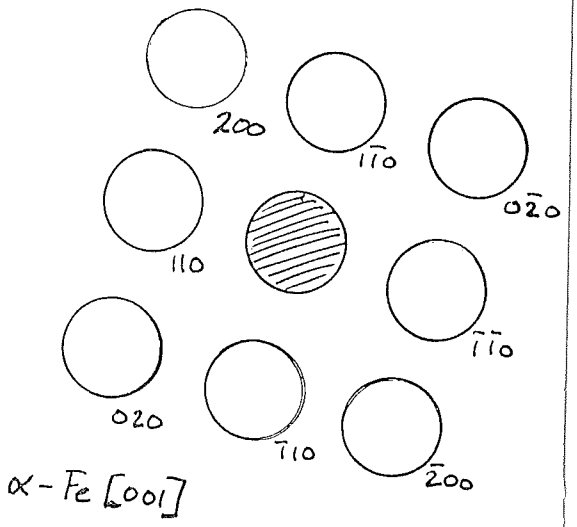
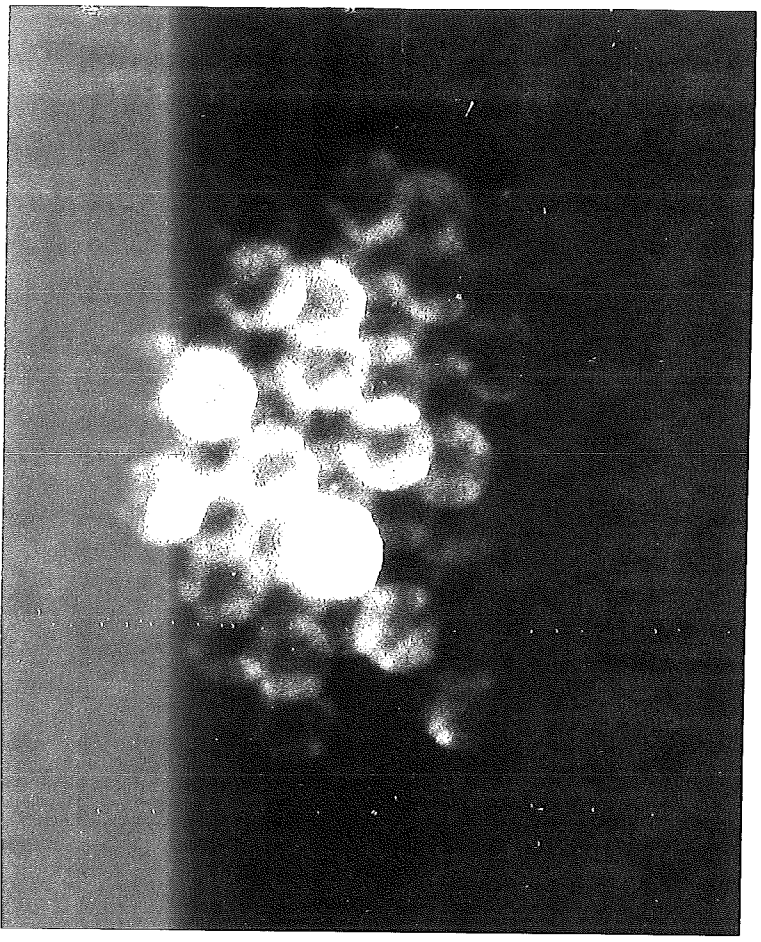


Foto 21 (M355)

Het CBE-diffractiepatroon van gebied I, aangegeven in foto 18. Het patroon werd geïdentificeerd als Fe[001].



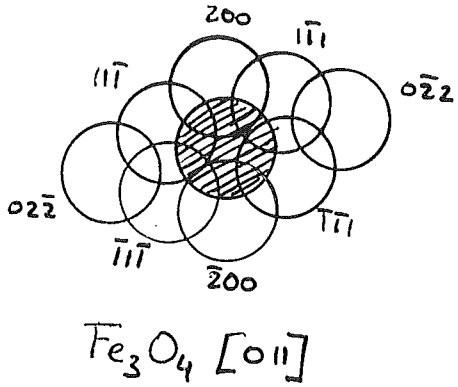
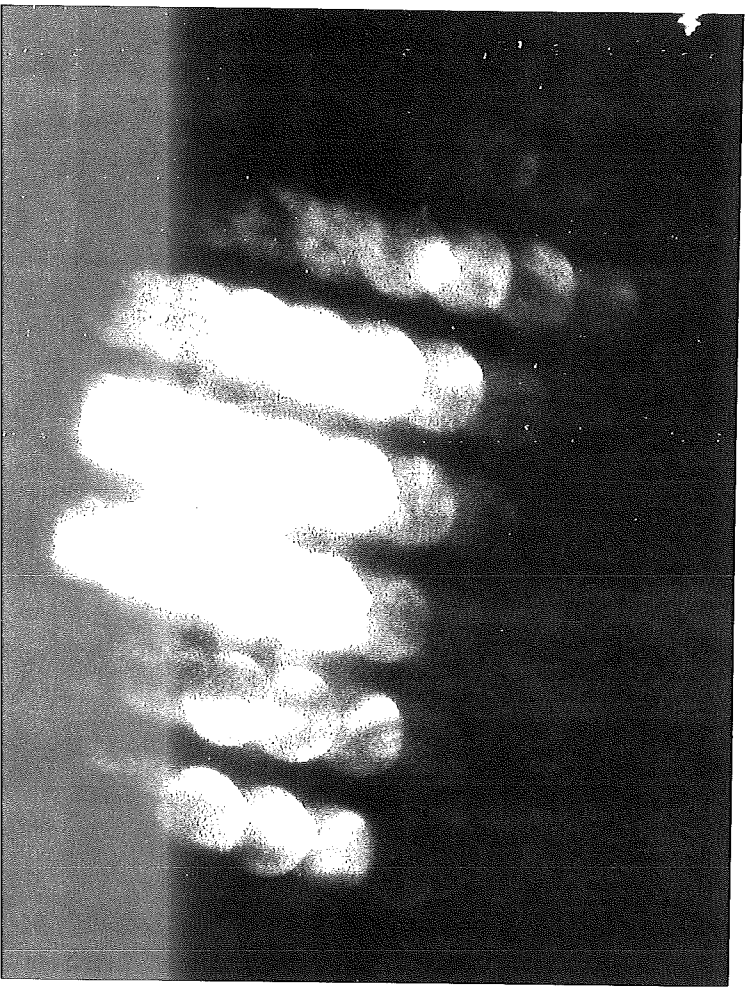


Foto 22 (M362)
Het CBE-diffractiepatroon van gebied II, aangegeven in foto 18. Het patroon werd geïdentificeerd als Fe_3O_4 [011].



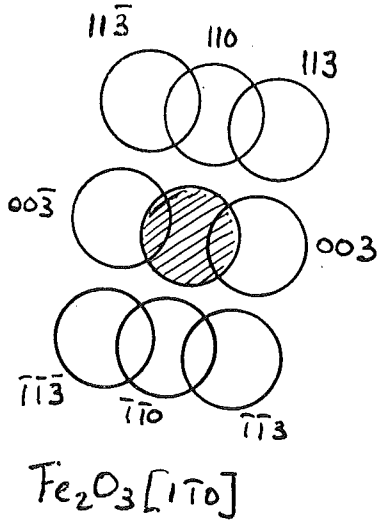


Foto 23 (M363)
Het CBE-diffractiepatroon van gebied III, aangegeven in foto 18. Het patroon werd geïdentificeerd als Fe_2O_3 [1$\bar{1}$0].

4.4. HREM-opnamen

Op foto 15 zijn de voor HREM geschikte plaatsen aangegeven met cirkels als gebied "1", "2" en "3". Alleen opnamen van gebied 1 en 2 worden besproken. Foto 24 (M390), genomen in gebied "1" van foto 15, toont een cross-sectie van de oxydelaag. De identificatie en de oriëntaties van de aanwezige fasen is bepaald door berekening van de diffractiepatronen (Fouriertransformaties) uit het reële beeld. Tussen het ijzersubstraat en de goudmarkering werd alleen magnetiet aangetroffen. De oriëntatie van het ijzersubstraat is zodanig dat de [001]-richting loodrecht op het papier staat en de oriëntatie van het magnetiet is zodanig dat overal de [011]-richting loodrecht op het papier staat. De uitgetekende lijnen op het transparant geven ruwweg de scheiding aan tussen donkere en lichtere gebieden in de oxyde- en de goudlaag. De variatie in oriëntatie van de magnetietgebieden wordt geschat op ongeveer 1°, omdat er wel contrastverschil optreedt, maar tegelijkertijd in het diffractiepatroon wordt waargenomen dat de stippen scherp zijn. In foto 24 lijkt het oxydeoppervlak, grenzend aan de goudlaag, vlakker te zijn dan het oxyde/ijzer-grensvlak. De kijkrichting is niet parallel aan het magnetiet/ijzergrensvlak en daardoor ontstaan Moirépatronen.

In foto 24 zijn met "A", "B" en "C" drie gebieden aangegeven waarop digitale beeldverwerking is toegepast. In foto 24A (ijzer), foto 24B (magnetiet) en 24C (magnetiet/ijzergrensvlak) zijn de gebieden afgebeeld, daarbij is telkens het berekende diffractiepatroon (Fouriertransformatie) gegeven en de identificatie van de patronen is toegevoegd. Uit foto 24C zijn relaties tussen richtingen in het ijzer en het magnetiet te bepalen. Deze relaties zullen besproken worden in paragraaf 4.5.

Foto 25, genomen in gebied "2" van foto 15, toont een cross-sectie van de oxydelaag, waarin zowel hematiet als magnetiet tussen het ijzersubstraat en de goudmarkering werden aangetroffen. De oriëntatie van het ijzersubstraat is zodanig dat de [001]-richting loodrecht op het papier staat, de oriëntatie van het magnetiet is zodanig dat de [011]-richting loodrecht op het papier staat en de oriëntatie van het hematiet is zodanig dat de $[1\,\bar{1}\,0]$-richting loodrecht op het papier staat.

In foto 25 zijn met "D", "E" en "F" drie gebieden aangegeven waarop digitale beeldverwerking is toegepast. In foto 25D (magnetiet), foto 25E (hematiet) en 25F (hematiet/magnetietgrensvlak) zijn de gebieden afgebeeld, daarbij is telkens het berekende diffractiepatroon (Fouriertransformatie) gegeven en de identificatie van de patronen is toegevoegd. Uit foto 25F zijn relaties tussen richtingen in het magnetiet en het hematiet te bepalen. Deze relaties zullen worden besproken in paragraaf 4.5.

Foto 26 toont een cross-sectie van een oxydelaag, waarin zowel hematiet als magnetiet werd aangetroffen. Deze opname werd gemaakt van een preparaat waarop geen goudmarkering was aangebracht. Foto 26 wordt hier besproken omdat de diffractiepatronen van de magnetiet en de hematiet gedraaid liggen ten opzichte van de diffractiepatronen bij Foto 25, terwijl de kijkrichting en de diffractiepatronen gelijksoortig zijn. Het ijzersubstraat was zodanig gedraaid dat de [001]-richting loodrecht op het papier staat, de oriëntatie van het magnetiet is zodanig dat de [011]-richting loodrecht op het papier staat en de oriëntatie van het hematiet is zodanig dat de $[1\bar{1}0]$-richting loodrecht op het papier staat.

In foto 26 zijn met "G", "H" en "J" drie gebieden aangegeven waarop digitale beeldverwerking is toegepast. In foto 26G (magnetiet), foto 26H (hematiet) en 26J (hematiet/magnetietgrensvlak) zijn de gebieden afgebeeld, daarbij is telkens het berekende diffractiepatroon (Fouriertransformatie) gegeven en de identificatie van de patronen is toegevoegd. Uit foto 26J zijn relaties tussen richtingen in het magnetiet en het hematiet te bepalen. Deze relaties zullen besproken worden in paragraaf 4.5.

In foto 25 en foto 26 is te zien dat de hematietkorrels langwerpig zijn en aan de bovenkant van de oxydelaag liggen. In beide foto's werd veel meer magnetiet dan hematiet in de oxydelaag aangetroffen. In foto 25 werd alleen magnetiet geobserveerd. In geen enkel geval werd dus hematiet aangetroffen, zonder dat magnetiet aanwezig was.

Op alle met HREM onderzochte plaatsen hechtte het Fe_3O_4 aan het α-Fe. Foto 27 toont dat ruwheden aan het substraatoppervlak werden gevolgd door het oxyde zonder dat plaatselijk de oxydelaag losliet. In de meeste gevallen stond het magnetiet/ijzergrensvlak niet parallel aan de kijkrichting en werden Moirépatronen waargenomen, zie foto 28. Het gemarkeerde deel van foto 28, uitvergroot in foto 29, toont de regelmaat in het Moirépatroon.

In foto 30 is een uitvergroting gegeven van een gebied waar de kijkrichting parallel ligt aan een α-Fe/Fe_3O_4-grensvlak (geen Moirépatroon). Vlakken van het type {220} zijn duidelijk te zien in het magnetiet en vlakken van het type {110} en {200} zijn aangegeven in het ijzer. De {220} van Fe_3O_4 liggen in het verlengde van de {200} van α-Fe. De {200}α-Fe spatie is niet te meten in foto 30, de {110) van α-Fe is wel te meten. Uit gegevens uit de Powder Diffraction File [31] blijkt de verhouding in vlakkenspatie tussen deze twee typen vlakken een grootte te hebben

van: 2.967Å / 2.0268Å = 1.464. In foto 30 is die verhouding: (5.0 cm / 17 vlakken) / (5.8 cm / 29 vlakken) = 1.471. Het grensvlak is dus (semi-)coherent en er bestaat dus een duidelijke kristallografische relatie tussen beide fasen.

In foto 31 en foto 32 zijn beide uitvergrotingen van het Fe_2O_3/Fe_3O_4-grensvlak in foto 26. Vlakken van de typen {003} en {110} zijn duidelijk te zien in het hematiet en vlakken van het type {111} zijn aangegeven in het magnetiet. Het grensvlak lijkt in foto 31 incoherent te zijn, omdat de structuur langs het grensvlak onregelmatig is. Bovendien is in foto 31 (P052detail1) niet te zien welke vlakken evenwijdig liggen in beide fasen. Wel is te zien dat het hematiet en het magnetiet aan elkaar hechtten.

Opvallend waren de lichte gebieden in het magnetiet aan het magnetiet/ijzer-grensvlak, zie foto 33. De gebieden hadden dezelfde oriëntatie als het magnetiet dat verder van het grensvlak ligt. Mogelijk reduceert ijzer sneller in dikte dan magnetiet tijdens het ionenetsen. Wanneer het ijzer dan al dun is, kan aan het grensvlak makkelijker oxyde verwijderd worden.

Foto 24 (M390) HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. In foto 16 is de positie waar deze opname gemaakt werd, aangegeven als gebied "1". In de oxydelaag is alleen magnetiet aanwezig. De oriëntatie van het ijzersubstraat is [001] in de richting loodrecht op het papier en de oriëntatie van het magnetiet [011].

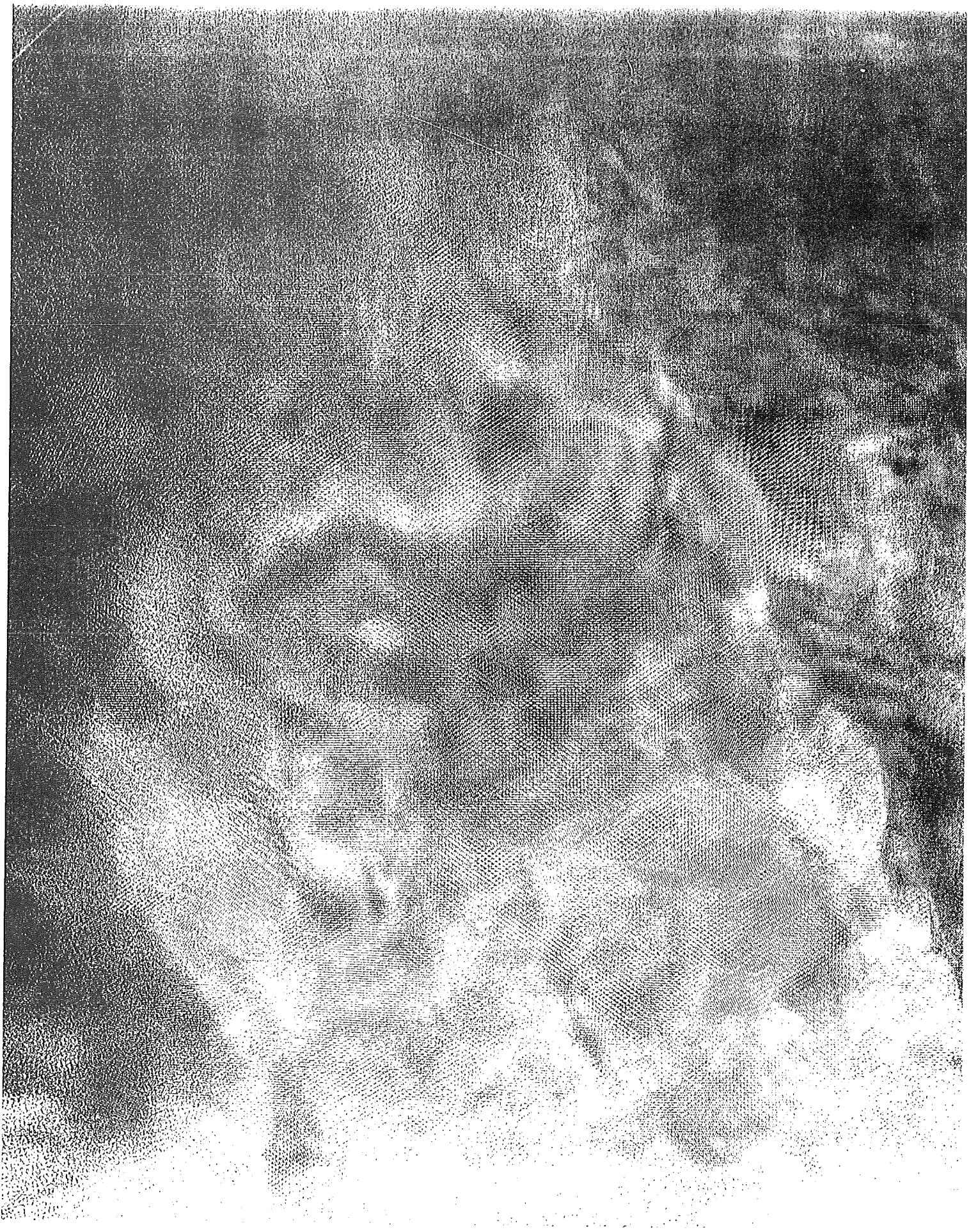
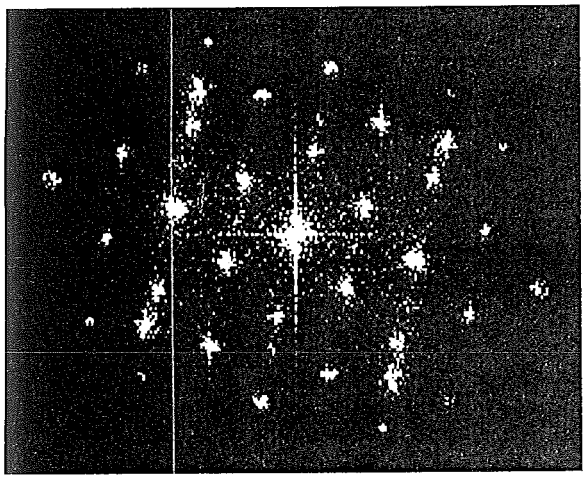


Foto 25 (M387)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. In foto 16 is de positie waar deze opname gemaakt werd, aangegeven als gebied "2". In de dwarsdoorsnede van de oxydelaag is zowel magnetiet als hematiet te zien.

[011]
Fe_3O_4

[001]
α-Fe



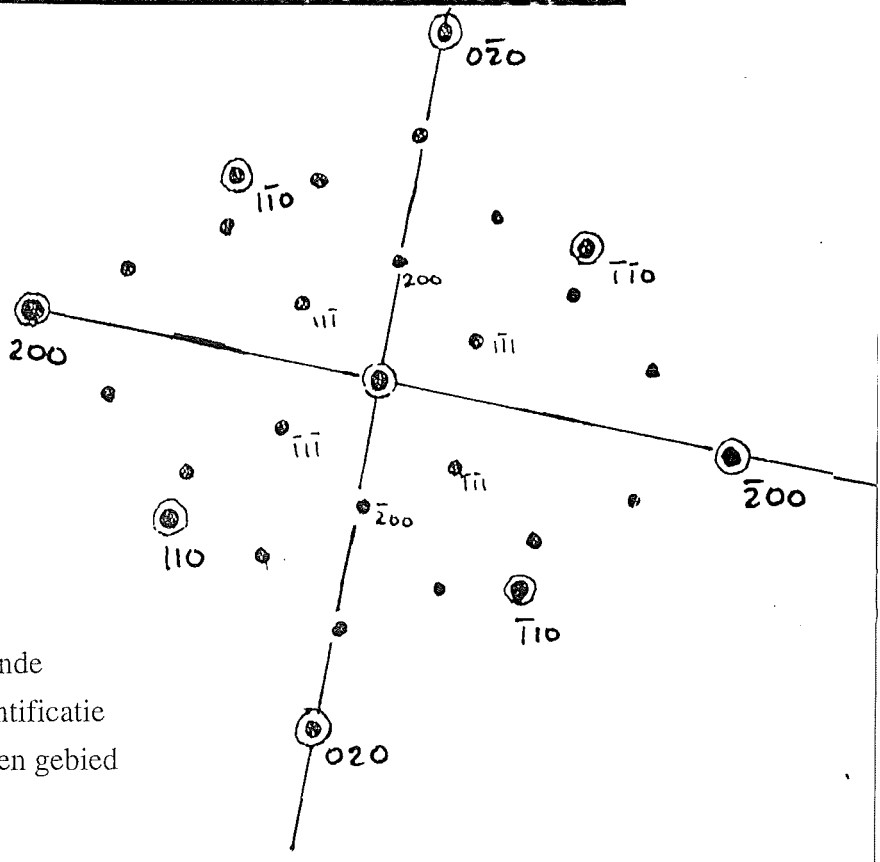
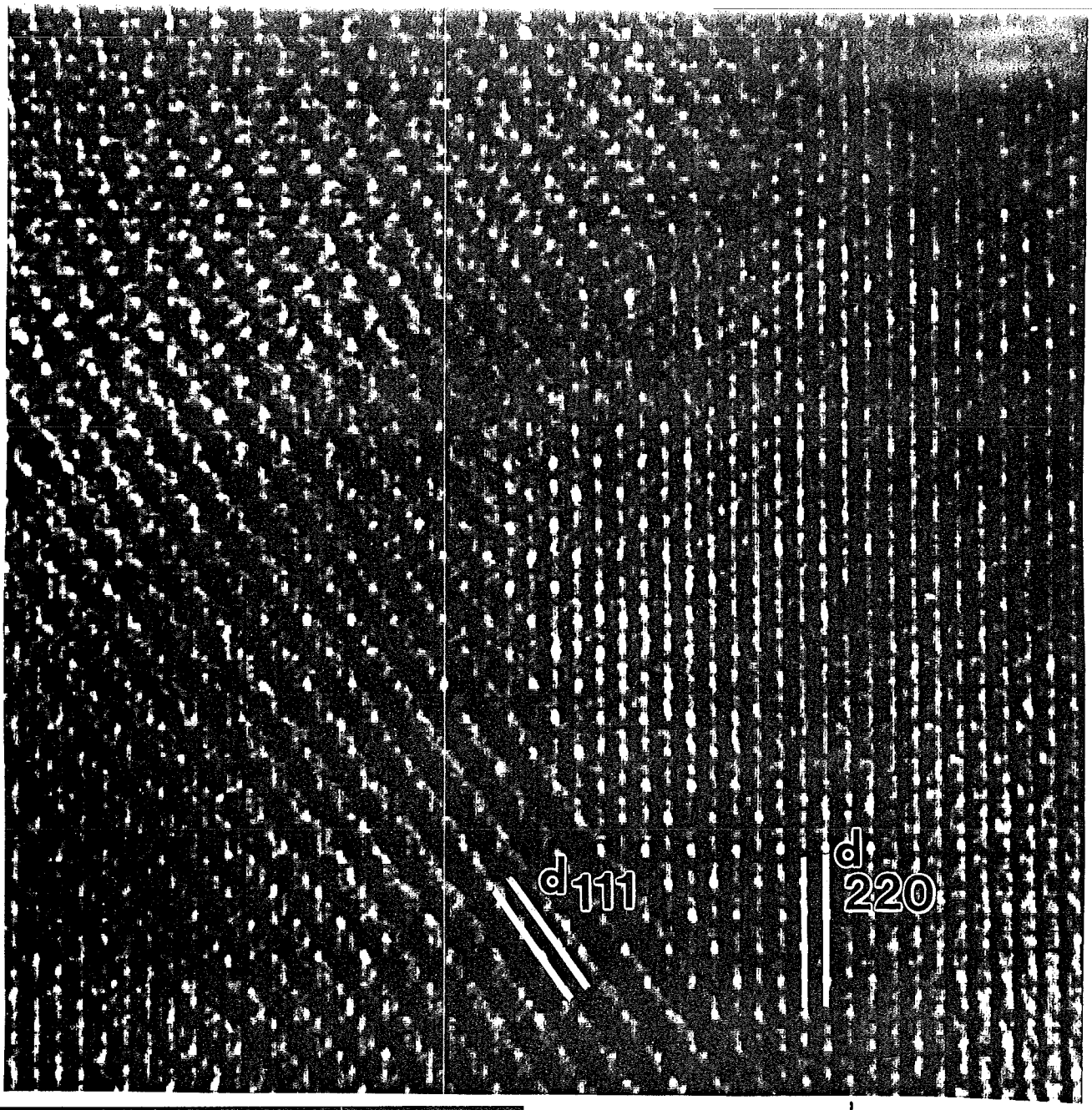
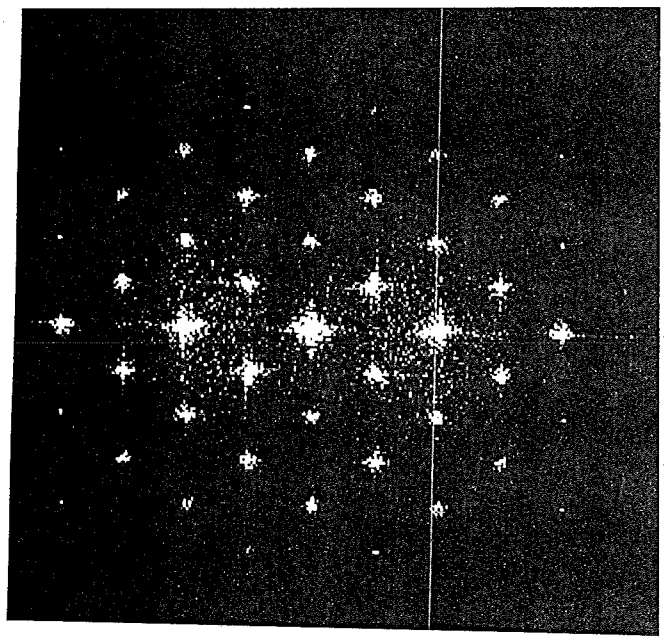


Foto 24C

CCD-Scan van gebied C in foto 27, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied ligt op een magnetiet/ferrietgrensvlak.



B



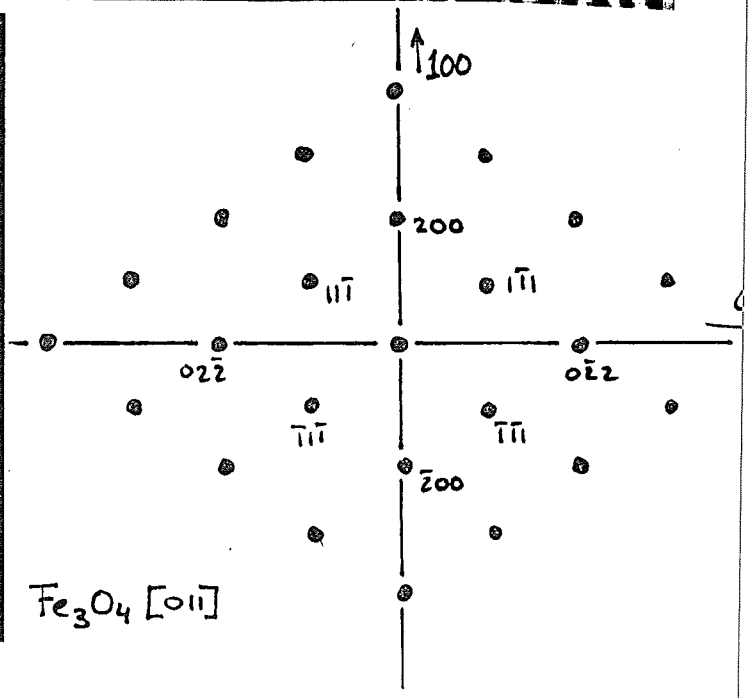
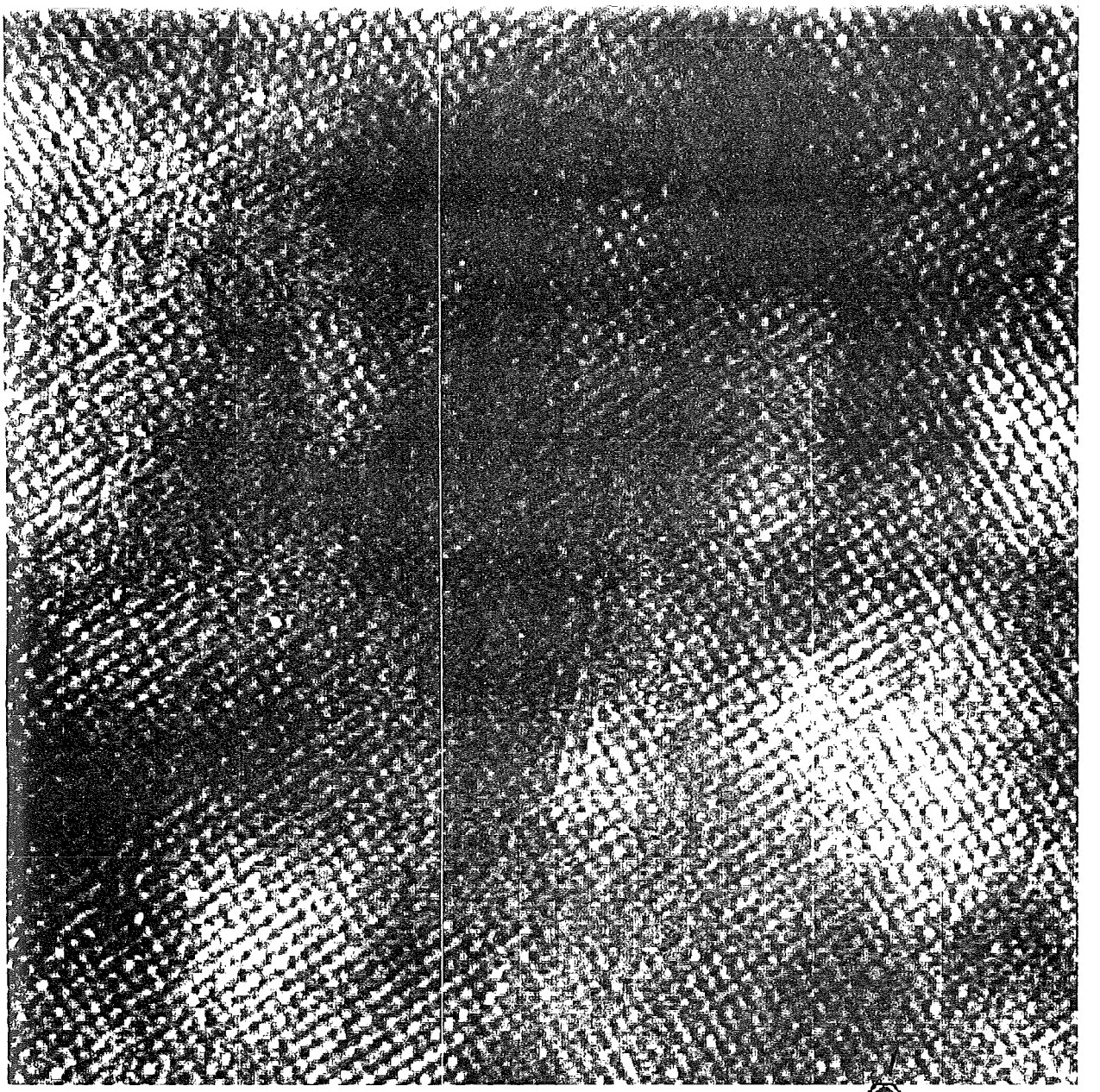
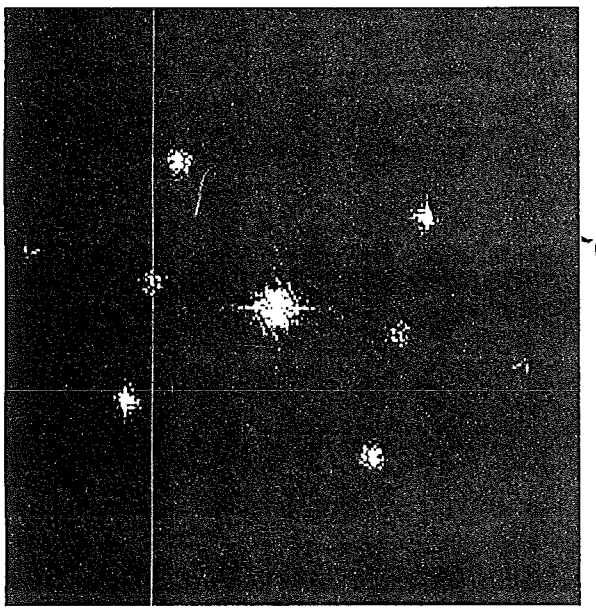


Foto 24B

CCD-Scan van gebied B in foto 27, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied omvat alleen magnetiet.





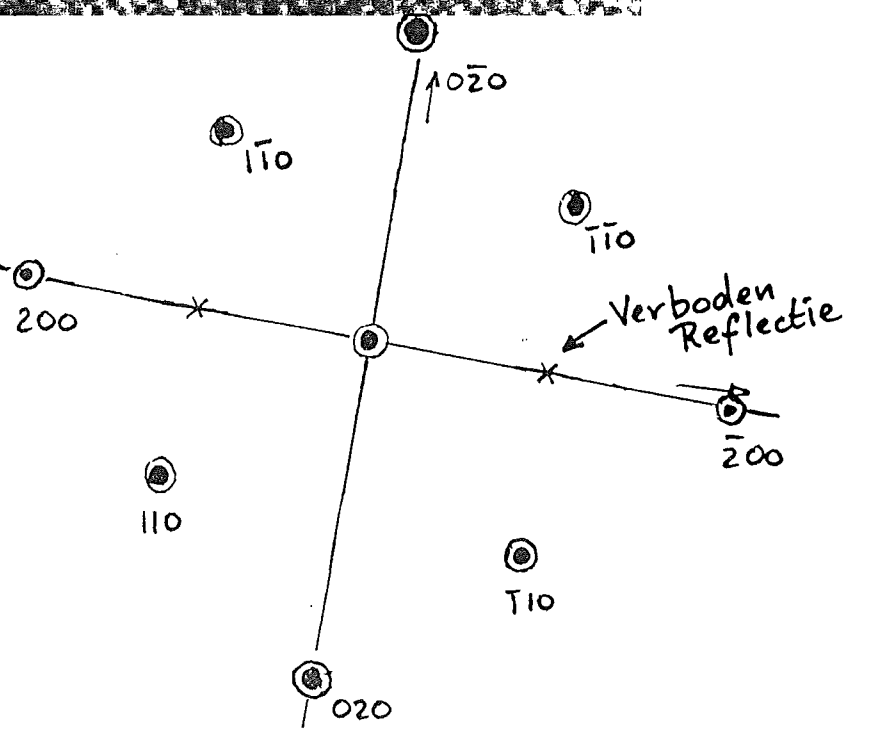
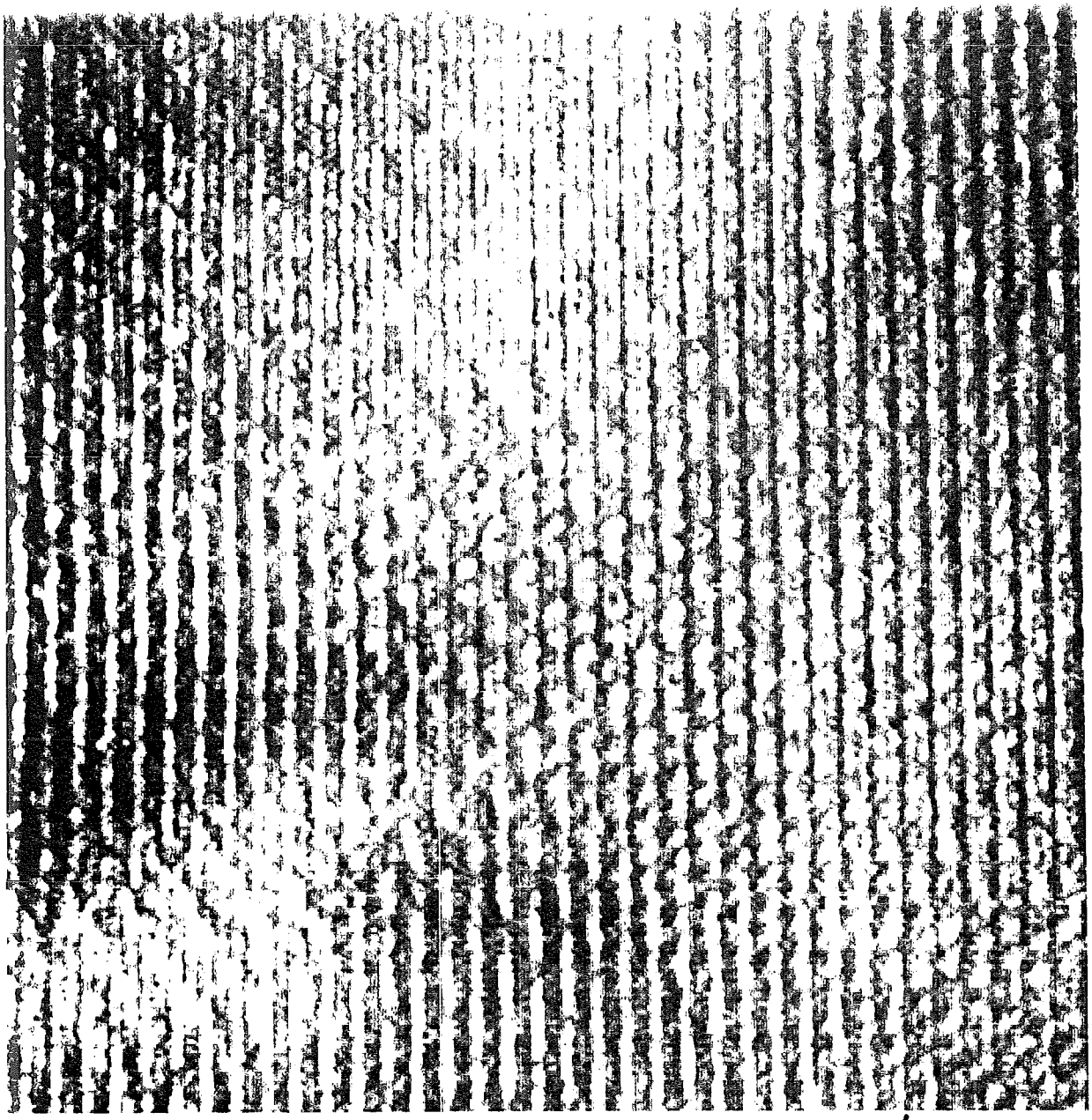
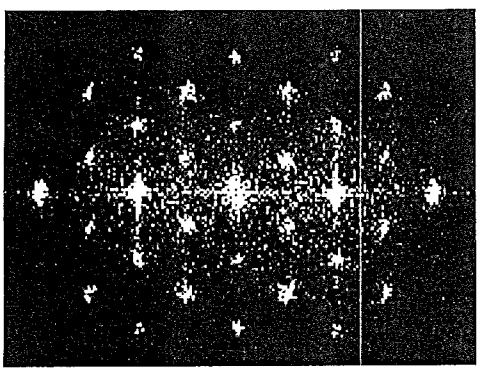
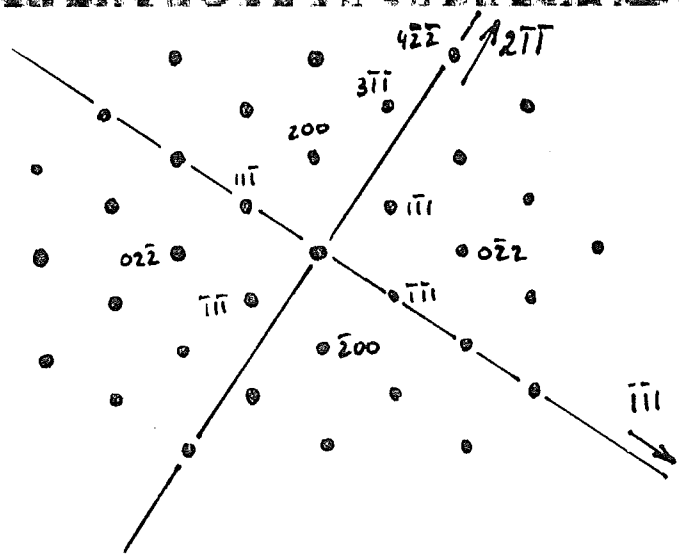


Foto 24A

CCD-Scan van gebied A in foto 27, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied omvat alleen ferriet.



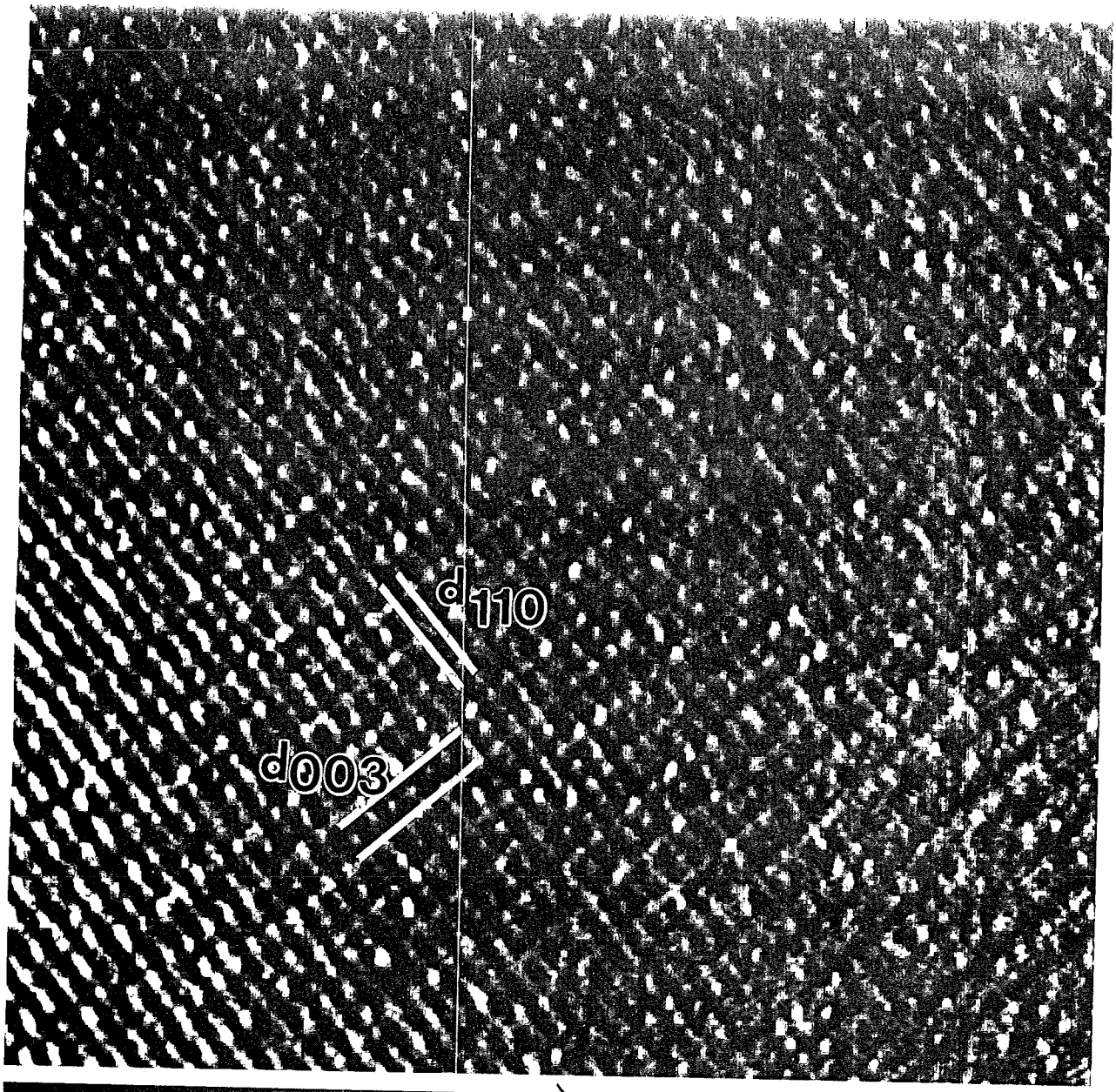




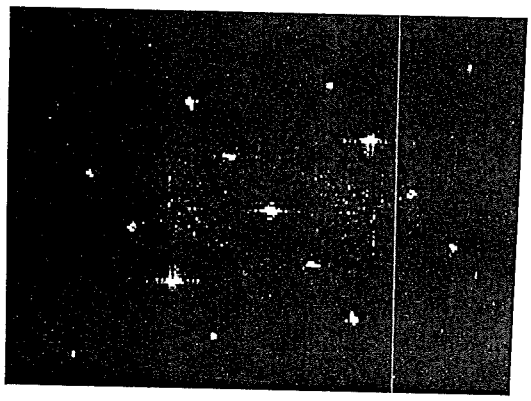
$Fe_3O_4[011]$

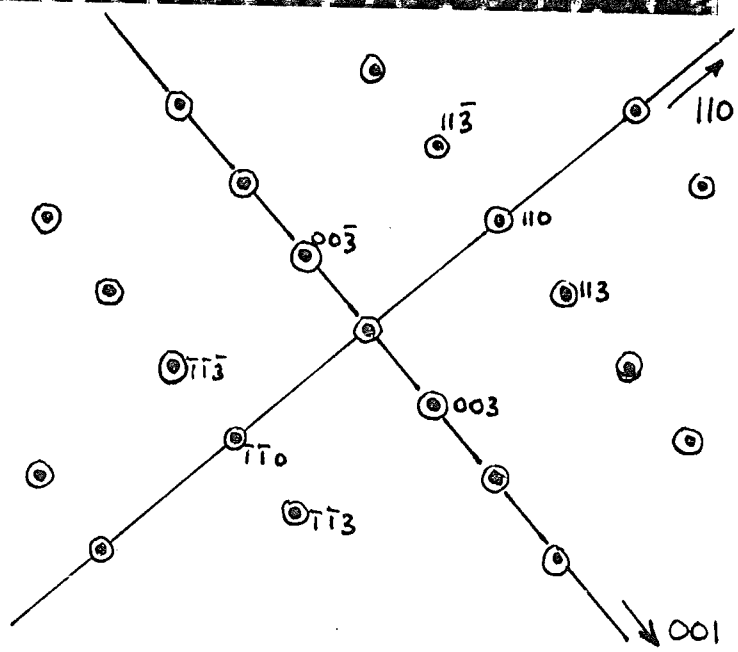
Foto 25D

CCD-Scan van gebied D in foto 28, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied omvat alleen magnetiet.



E

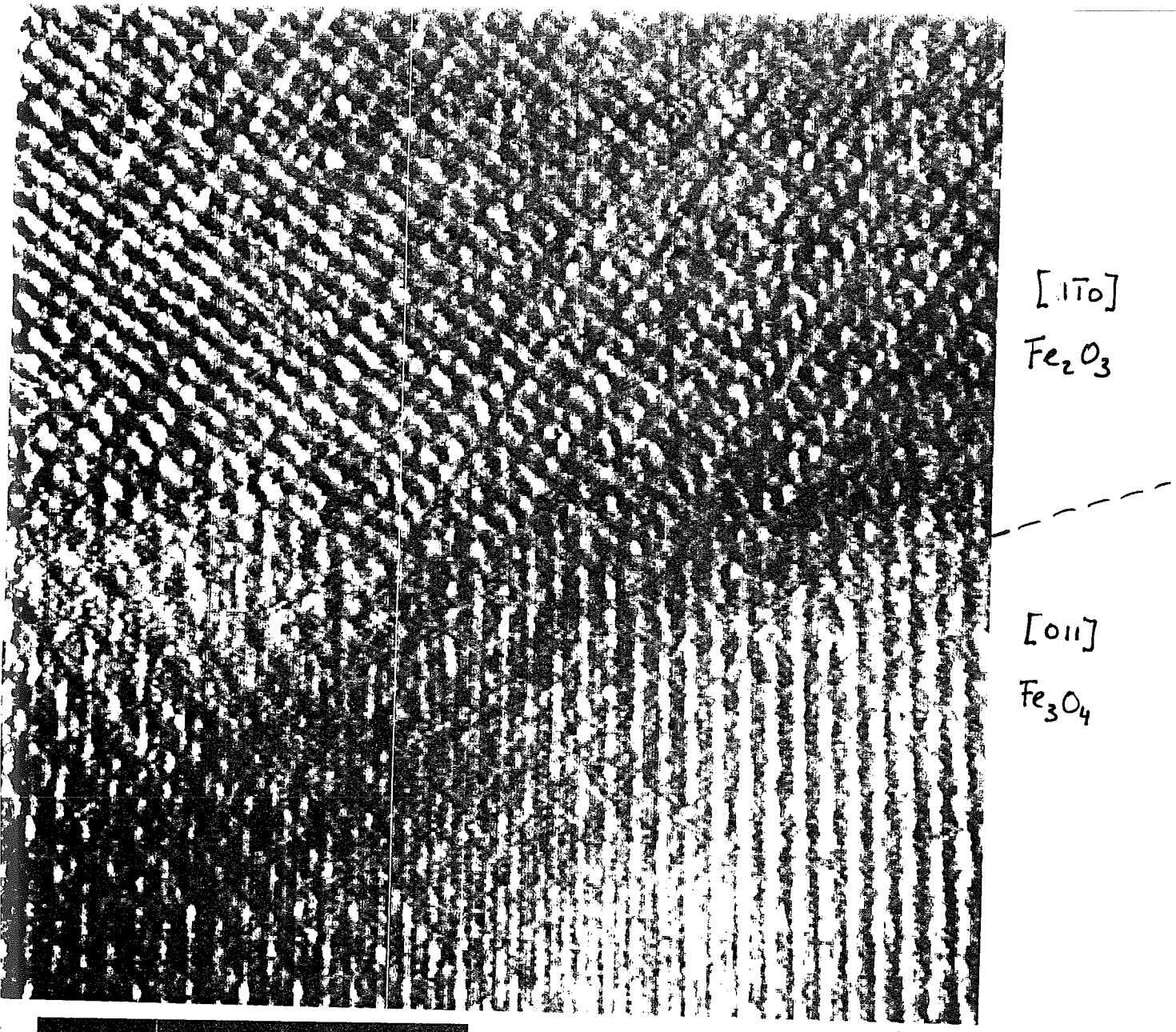


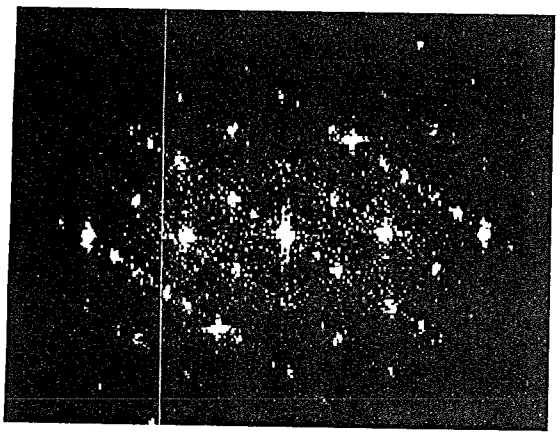


α-Fe_2O_3 [1$\bar{1}$0]

Foto 25E

CCD-Scan van gebied E in foto 28, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied omvat alleen hematiet.





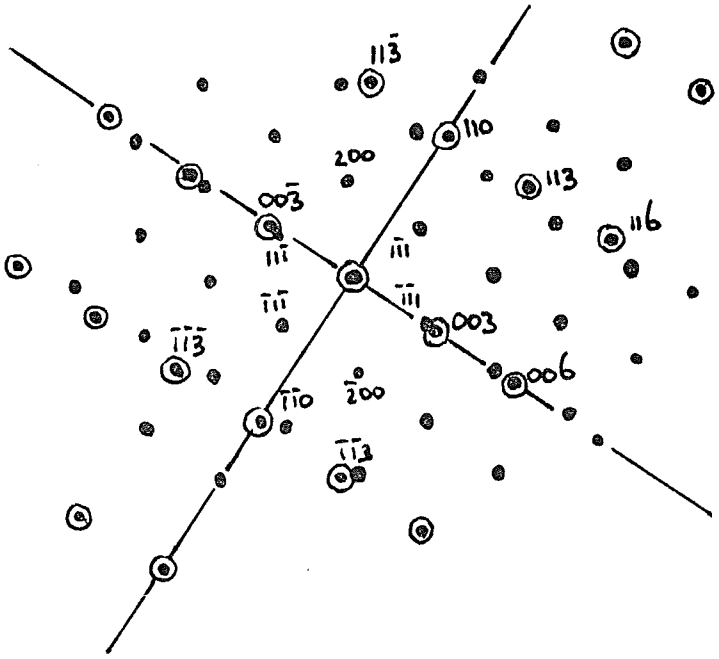


Foto 25F

CCD-Scan van gebied F in foto 28, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied ligt op een hematiet/magnetietgrensvlak.

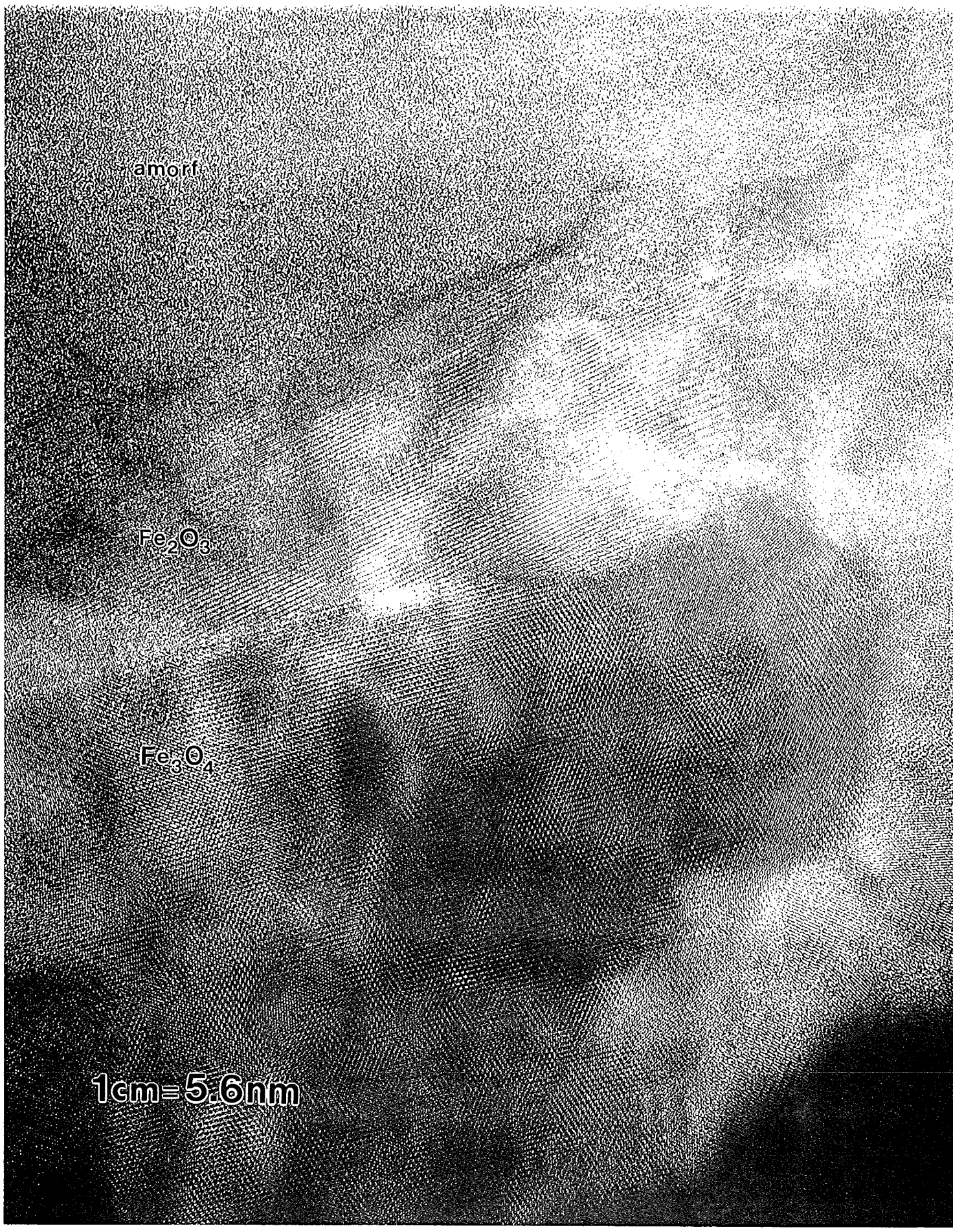
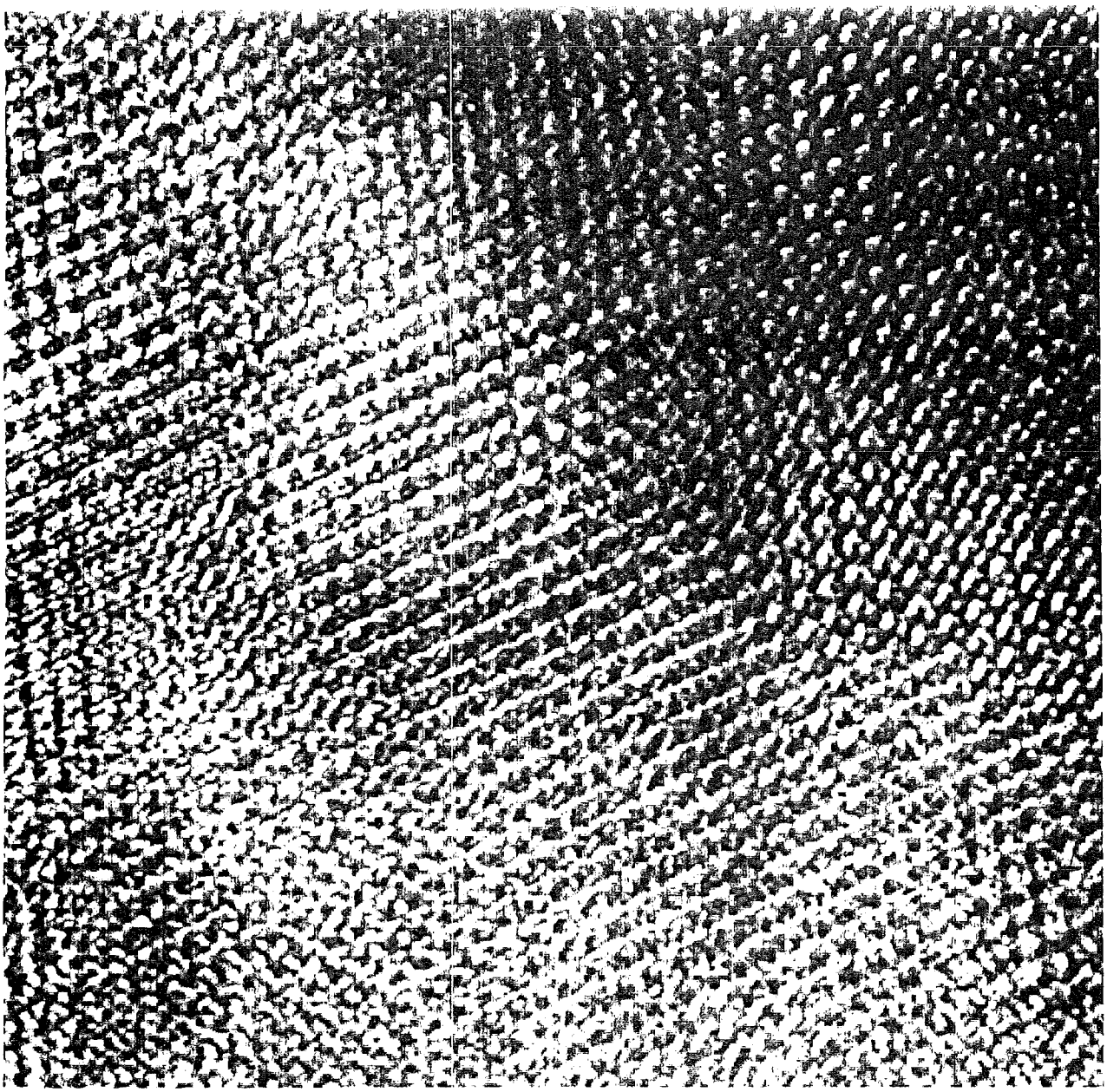
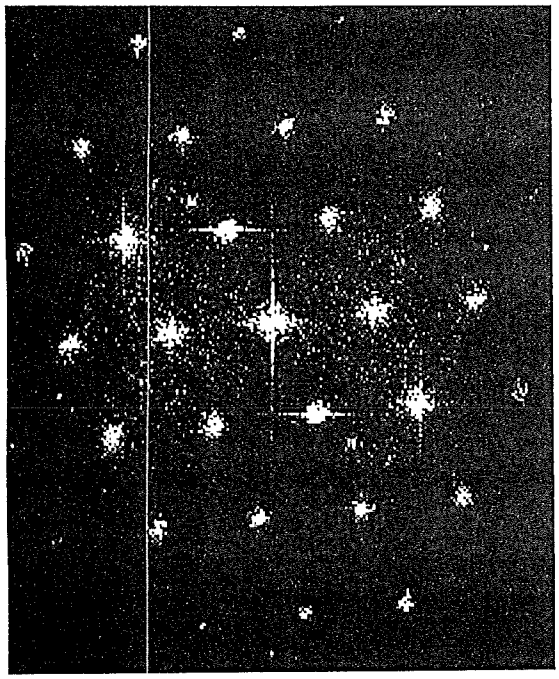


Foto 26 (P053)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. In foto 16 is de positie waar deze opname gemaakt werd, aangegeven als gebied "3". In de dwarsdoorsnede van de oxydelaag is zowel magnetiet als hematiet te zien.



G



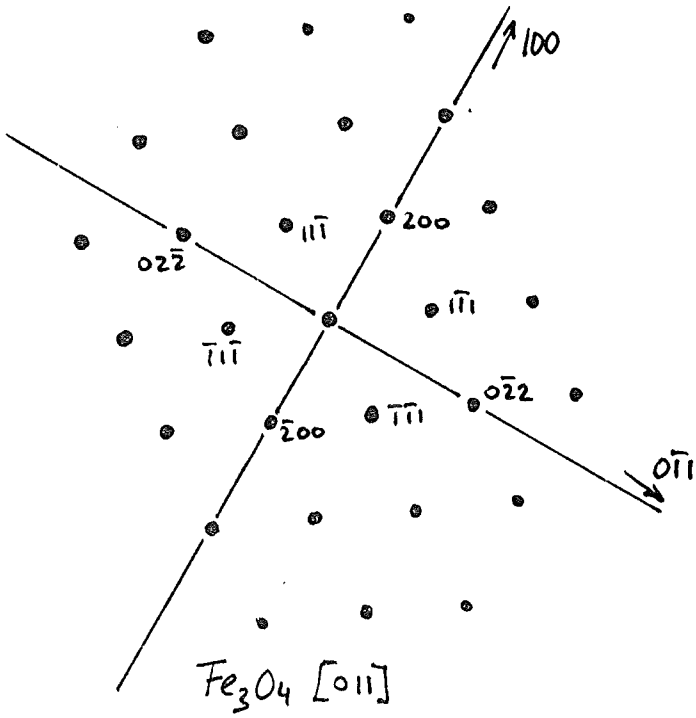
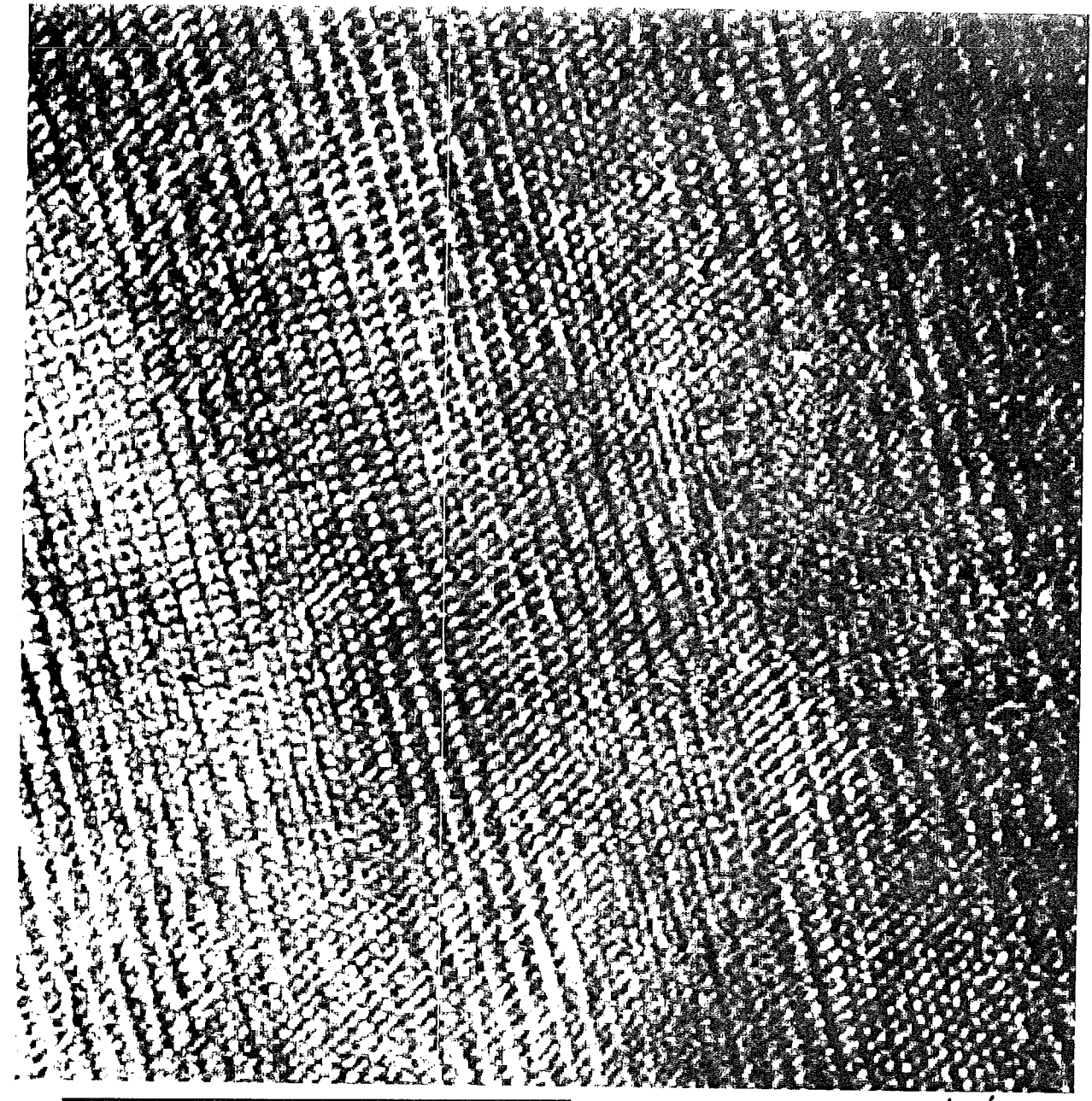
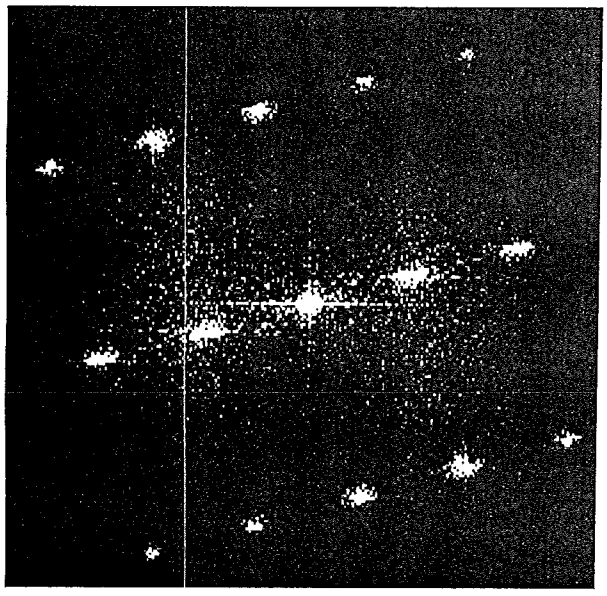


Foto 26G

CCD-Scan van gebied G in foto 29, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied omvat alleen ferriet.



H



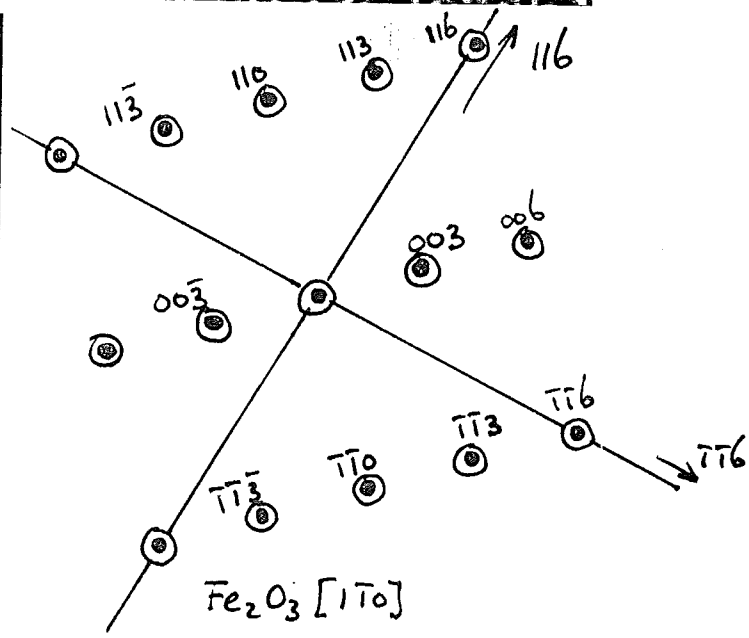
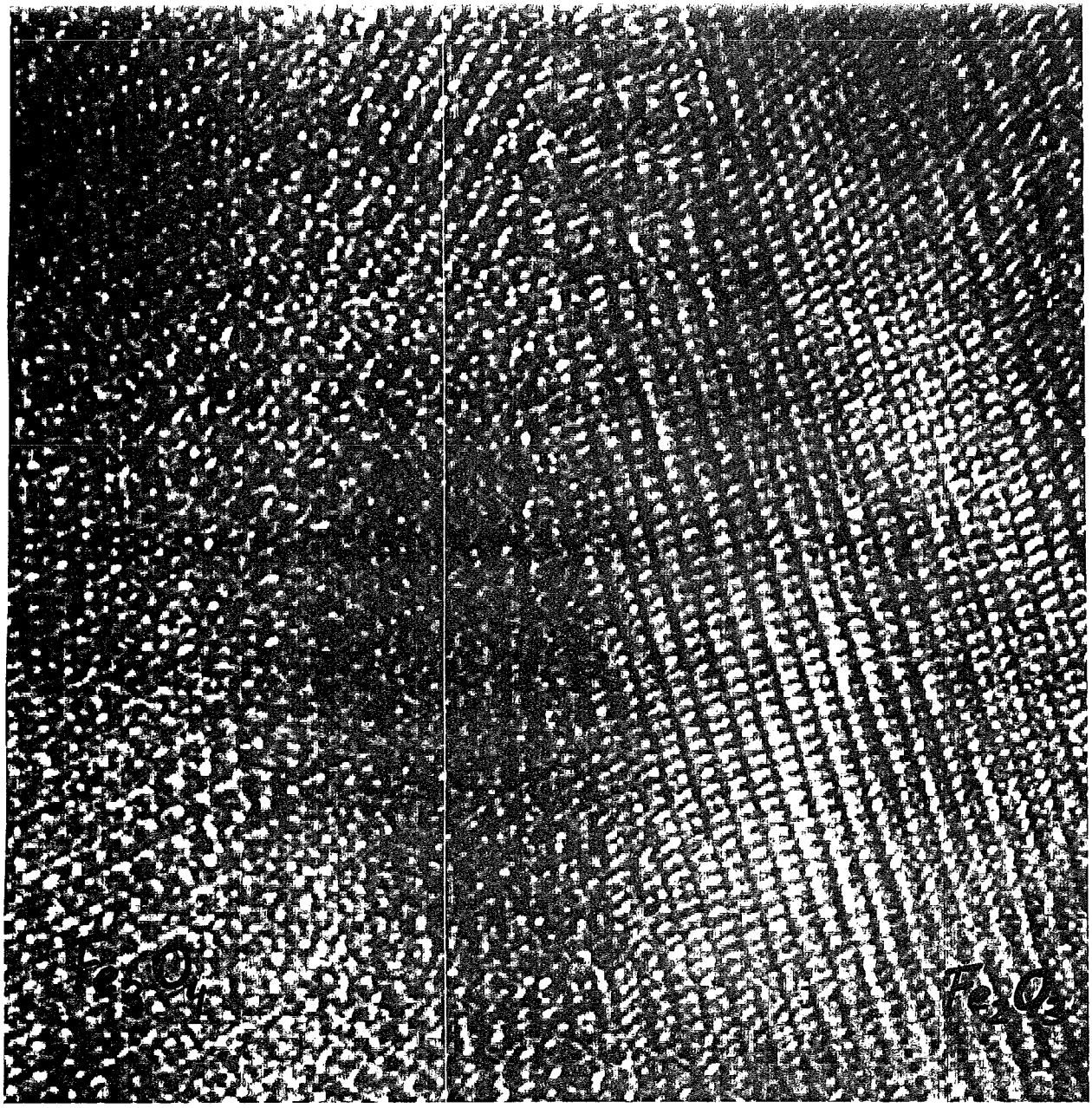
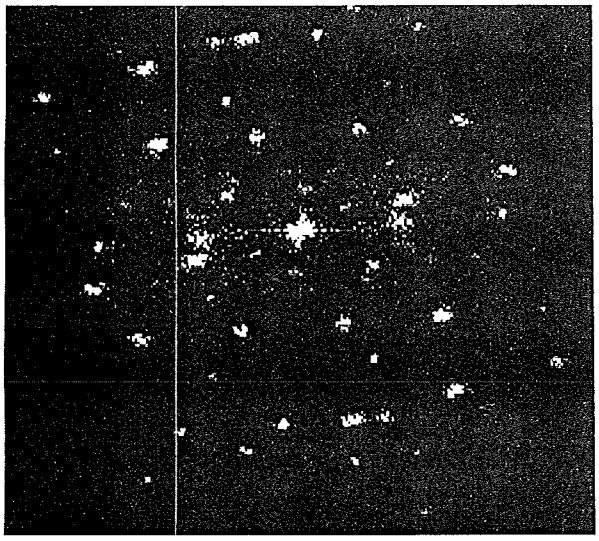


Foto 26H

CCD-Scan van gebied H in foto 29, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied omvat alleen magnetiet.



J



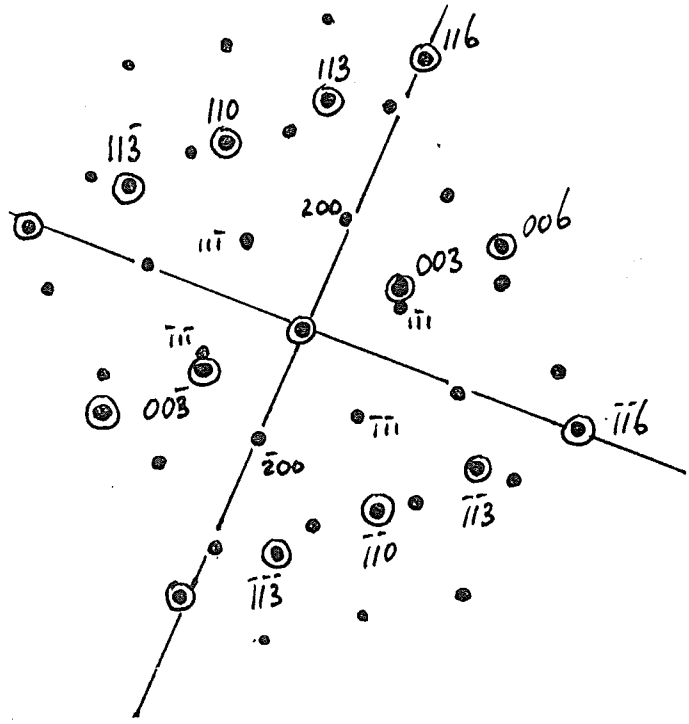


Foto 26J

CCD-Scan van gebied J in foto 29, berekende Fouriertransformatie van dat gebied en identificatie van de Fouriertransformatie. Het aangegeven gebied ligt op een magnetiet/ferrietgrensvlak.

Foto 27 (P011)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De [001] van α-Fe en de [011] van Fe_3O_4 staan loodrecht op de kijkrichting. Ruwheden aan het oxyde/ijzergrensvlak hadden niet het loslaten van de laag tot gevolg.

Foto 28 (P032) HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De [001] van α-Fe en de [011] van Fe_3O_4 staan loodrecht op de kijkrichting. De hechting tussen de ferriet en het magnetiet was goed. In de foto is met een kader een Moirépatroon aangegeven. Dit patroon is te zien waar het ijzer/magnetiet-grensvlak niet parallel aan de kijkrichting ligt.

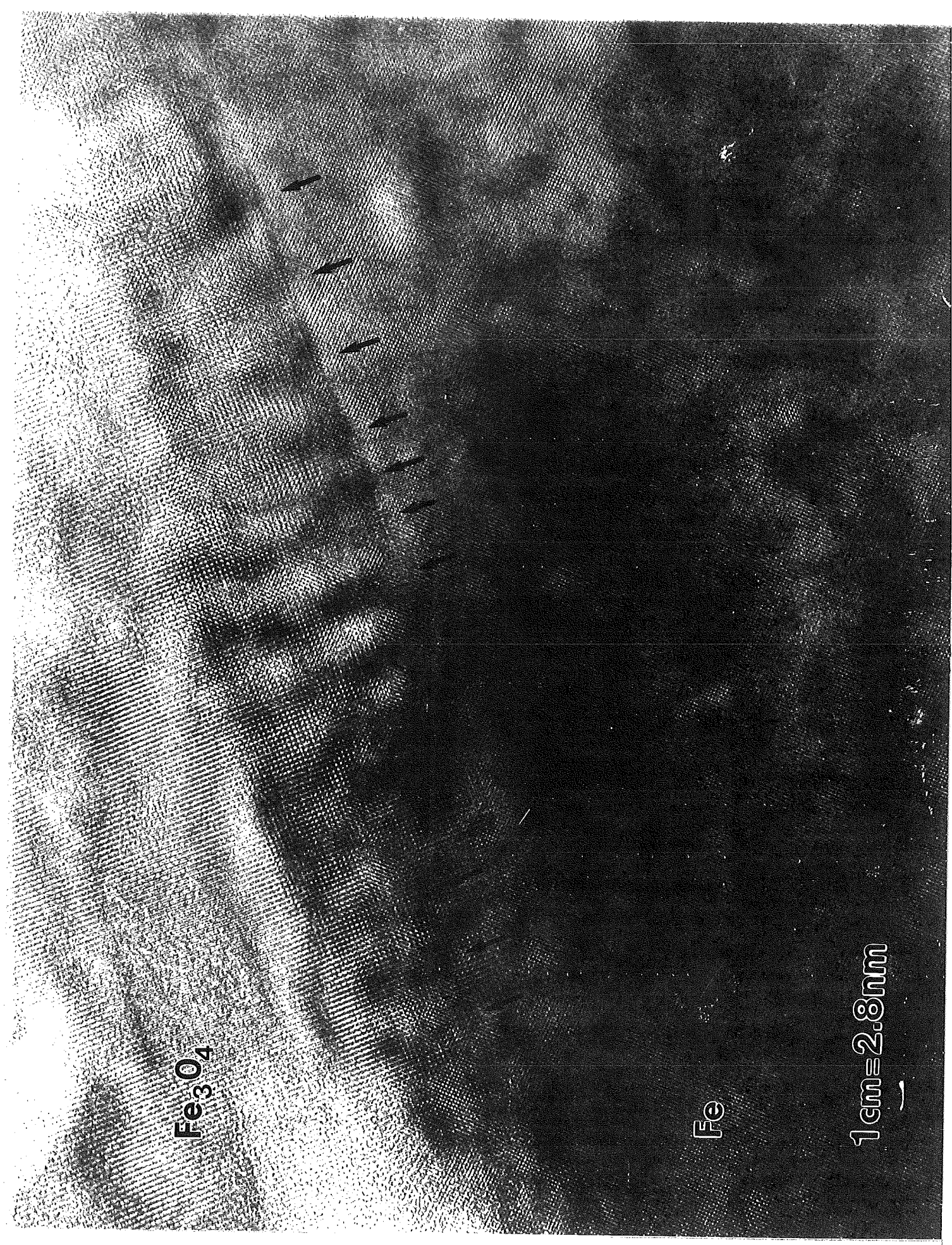


Foto 29 (P032detail1)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De [001] van α-Fe en de [011] van Fe_3O_4 staan loodrecht op de kijkrichting. De pijltjes in de foto markeren donkere lijnen, afkomstig van een Moirépatroon.

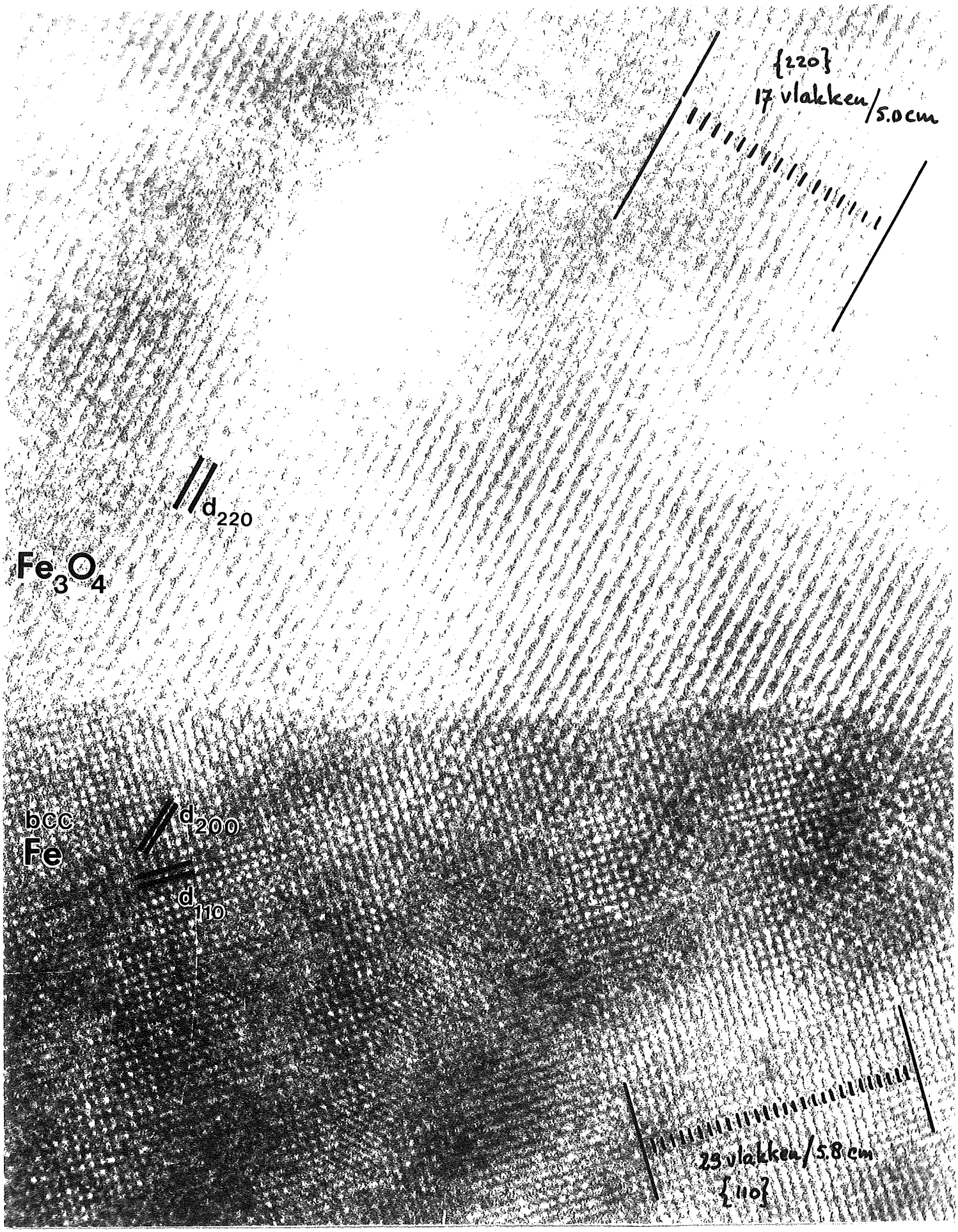


Foto 30 (P037)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De [001] van α-Fe en de [011] van Fe_3O_4 staan loodrecht op de kijkrichting. Het α-Fe/Fe_3O_4-grensvlak is (semi-)coherent.

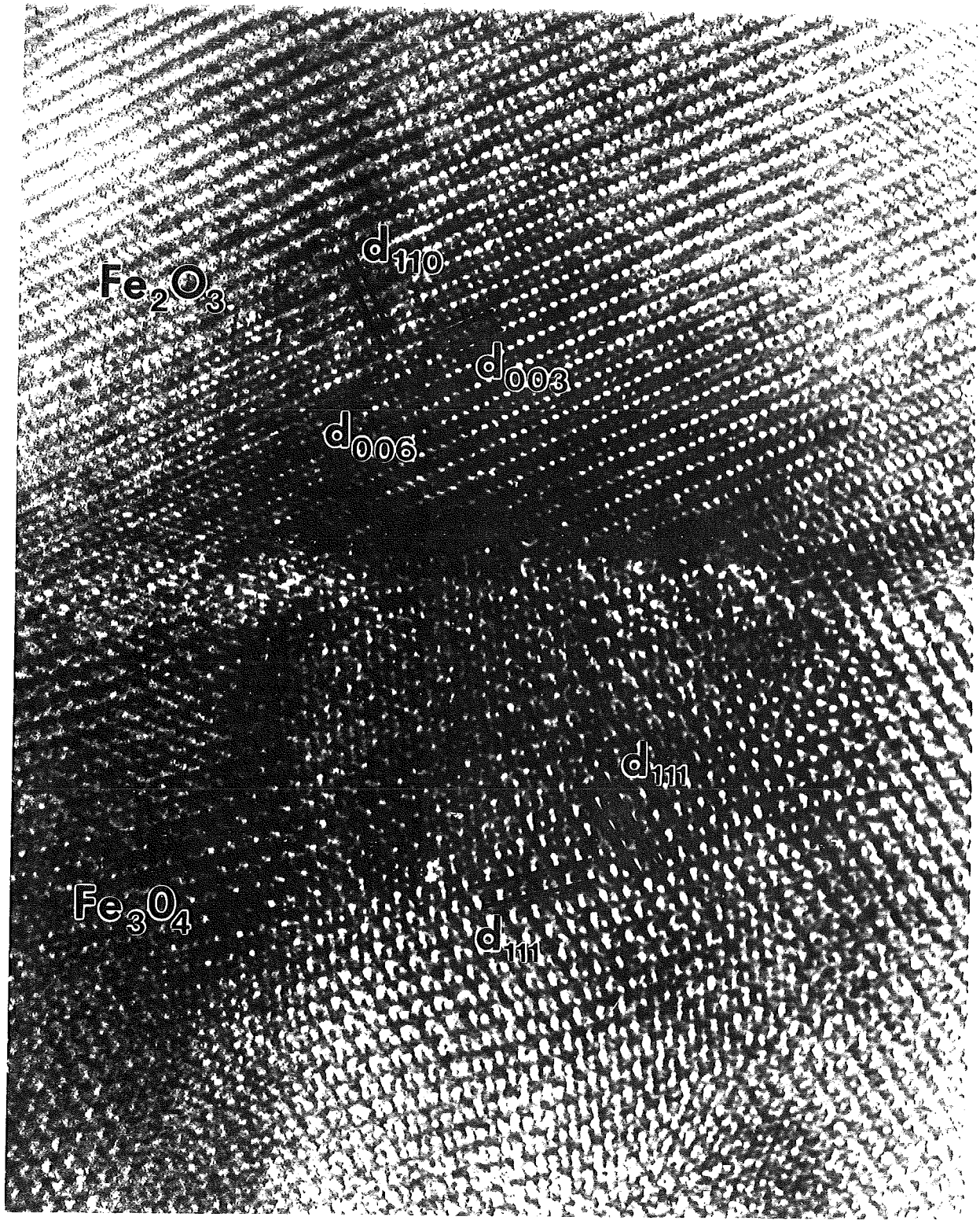


Foto 31 (P052detail1)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De $[1\bar{1}0]$ van Fe_2O_3 en de [011] van Fe_3O_4 staan loodrecht op de kijkrichting. Deze opname is een uitvergroting van het hematiet/magnetietgrensvlak van foto 29. Het Fe_2O_3/Fe_3O_4-grensvlak is niet coherent, terwijl de fasen wel aan elkaar hechten.

Foto 32 (P052detail2)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De $[1\bar{1}0]$ van Fe_2O_3 en de [011] van Fe_3O_4 staan loodrecht op de kijkrichting. Deze opname is een uitvergroting van het hematiet/magnetietgrensvlak van foto 29. Het Fe_2O_3/Fe_3O_4-grensvlak is niet coherent; de fasen hechten wel aan elkaar.

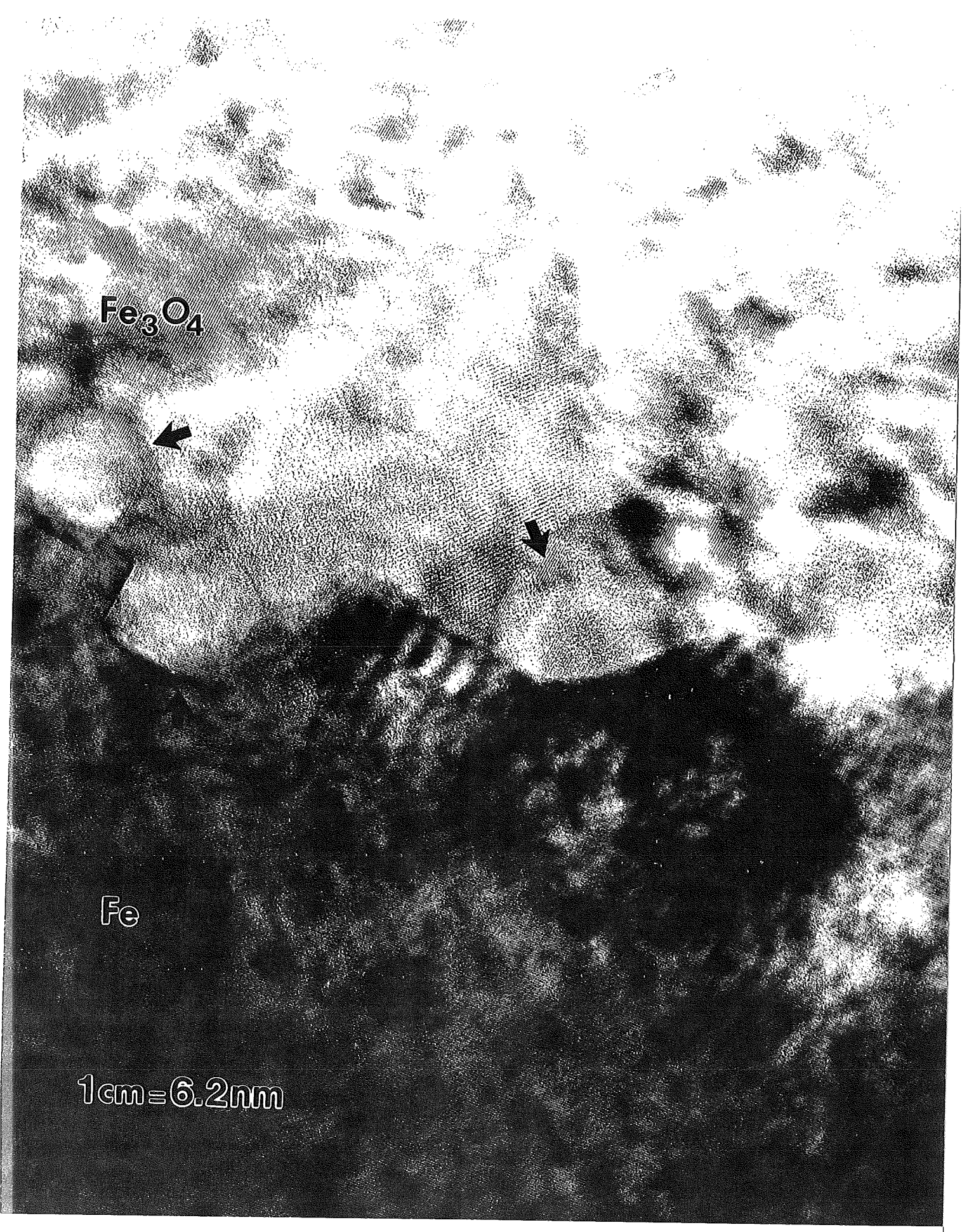


Foto 33 (P015)

HREM-opname van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. De [001] van α-Fe en de [011] van Fe_3O_4 staan loodrecht op de kijkrichting. De pijlen in deze foto markeren lichte gebieden in het oxyde aan het ijzer/ijzeroxydegrensvlak. Mogelijk zijn dit oxydekiemen.

4.5. Diffractiepatronen

Alle hier gepresenteerde diffractiepatronen zijn geregistreerd in TEM-preparaten die 30 minuten bij 923K in Ar/5%H_2(g) gegloeid zijn en aansluitend 16 minuten bij 573K aan zuiver O_2(g) werden blootgesteld. Er wordt begonnen met afzonderlijke diffractiepatronen en vervolgens worden gecombineerde patronen besproken.

Ferriet [001]

Foto 34 toont een SAD-patroon van ferriet, waarbij het kristal zodanig gedraaid is dat de [001]-richting loodrecht op het papier staat, zie ook figuur 18. De (010)-ferrietreflecties zijn te zien, hoewel het verboden reflecties zijn. Mogelijk werden deze reflecties veroorzaakt door een oxydelaag die zich na het ionenetsen bij kamertemperatuur op het preparaatoppervlak gevormd heeft. Vanwege de geringe dikte van deze oxydelaag zou het de roosterparameter van het ijzersubstraat kunnen aannemen. Het dunne oxyde veroorzaakt dan de verboden reflecties.

Ferriet [001] - Magnetiet [011]

Foto 35 toont het SAD-patroon van ferriet, waarbij het kristal zodanig gedraaid is dat de [001]-richting loodrecht op het papier staat en een SAD-patroon van magnetiet, waarbij de [011]-richting loodrecht op het papier staat, zie figuren 19a-b. Er werden ook verboden reflecties van ferriet geconstateerd. Uit het totale patroon, waarin zowel ferriet als magnetiet te zien zijn, worden de volgende relaties gevonden:

$$[001]_{ferriet} \;//\; [011]_{magnetiet}$$
$$[100]_{ferriet} \;//\; [0\bar{1}1]_{magnetiet}$$
$$[010]_{ferriet} \;//\; [100]_{magnetiet}$$

Deze relaties zijn consistent met het Bain-type oriëntatierelatie.

Foto 24C toont dezelfde berekende diffractiepatronen uit het gebied aangegeven in foto 24 als de gemeten SAD-patronen in foto 35. De keuze van indicering is echter verschillend. Uit de berekende diffractiepatronen worden de volgende relaties gevonden:

$$[001]_{ferriet} \;//\; [011]_{magnetiet}$$
$$[100]_{ferriet} \;//\; [01\bar{1}]_{magnetiet}$$
$$[010]_{ferriet} \;//\; [\bar{1}00]_{magnetiet}$$

Deze relaties zijn consistent met het Bain-type oriëntatierelatie.

Magnetiet [011] - Hematiet [$1\bar{1}0$]

Foto 25F toont de berekende diffractiepatronen uit gebied "F", aangegeven in foto 25. De [011]-richting van magnetiet en de [$1\bar{1}0$]-richting van hematiet staan loodrecht op het papier. Uit de berekende diffractiepatronen worden de volgende relaties gevonden:

$$[011]_{magnetiet} \;//\; [1\bar{1}0]_{hematiet}$$
$$[2\bar{1}\bar{1}]_{magnetiet} \;//\; [110]_{hematiet}$$
$$[\bar{1}\bar{1}1]_{magnetiet} \;//\; [001]_{hematiet}$$

Foto 26J toont de berekende diffractiepatronen uit gebied "J", aangegeven in foto 26. De patronen zijn dezelfde als berekend uit foto 25F, met de [011]-richting van magnetiet en de [$1\bar{1}0$]-richting van hematiet loodrecht op het papier. Het hematiet patroon is echter gedraaid ten opzichte van foto 25F. Uit de berekende diffractiepatronen worden de volgende relaties gevonden:

$$[100]_{magnetiet} \;//\; [116]_{hematiet}$$
$$[0\bar{1}1]_{magnetiet} \;//\; [\bar{1}\bar{1}6]_{hematiet}$$
$$[110]_{magnetiet} \;//\; [1\bar{1}0]_{hematiet}$$

Ferriet [001] - Magnetiet [$\bar{2}$33] - Hematiet [011]

Foto 36 toont het SAD-patroon van ferriet, waarbij het kristal zodanig gedraaid is dat de [001]-richting loodrecht op het papier staat, een SAD-patroon van magnetiet waarbij de [$\bar{2}$33]-richting loodrecht op het papier staat en een SAD-patroon van hematiet waarbij de [011]-richting loodrecht op het papier staat, zie ook figuren 20a-c. Er werden ook verboden reflecties van 100-type van ferriet geconstateerd. Uit het totale patroon, waarin ferriet, magnetiet en hematiet te zien zijn, worden de volgende relaties gevonden:

$[001]_{ferriet}$ // $[\bar{2}33]_{magnetiet}$		$[\bar{2}33]_{magnetiet}$ // $[011]_{hematiet}$
$[010]_{ferriet}$ // $[0\bar{1}1]_{magnetiet}$	en	$[0\bar{1}1]_{magnetiet}$ // $[012]_{hematiet}$
$[100]_{ferriet}$ // $[\bar{3}\bar{1}\bar{1}]_{magnetiet}$		$[\bar{3}\bar{1}\bar{1}]_{magnetiet}$ // $[100]_{hematiet}$

De relaties tussen ferriet en magnetiet zijn niet consistent met het Bain-type oriëntatierelatie.

Dicht bij de doorgaande bundel zijn zeer zwak nog enkele {111} stippen van magnetiet te zien en ook de zwakke reflecties ver van de doorgaande bundel, zijn afkomstig van magnetiet.

Ferriet [001] - Magnetiet [011]- Hematiet [1$\bar{1}$0]

Foto 20 toont het SAD-patroon van ferriet, waarbij het kristal zodanig gedraaid is dat de [001]-richting loodrecht op het papier staat, een SAD-patroon van magnetiet waarbij de [011]-richting loodrecht op het papier staat en een SAD-patroon van hematiet waarbij de [1$\bar{1}$0]-richting loodrecht op het papier staat. De identificatie van de patronen is gegeven in figuren 17a-c. Het geselecteerde gebied waar deze patronen van afkomstig zijn is aangegeven in foto 18.

De relatie tussen ferriet en magnetiet leek een compromis tussen relaties. Een verdraaiing van het [011] SAD-patroon van magnetiet van 2° "met de klok mee" ten opzichte van het [001] SAD-patroon van ferriet werd gemeten. Als deze verdraaiing verondersteld wordt niet aanwezig te zijn, dan worden de volgende relaties gevonden:

$$[100]_{ferriet} \;//\; [100]_{magnetiet}$$
$$[010]_{ferriet} \;//\; [01\bar{1}]_{magnetiet}$$
$$[001]_{ferriet} \;//\; [011]_{magnetiet}$$

Deze relaties zijn consistent met het Bain-type oriëntatierelatie.

De verdraaiing van het [011] SAD-patroon van magnetiet zou ook geïnterpreteerd kunnen worden als 9° "tegen de klok in" ten opzichte van het [001] SAD-patroon van ferriet. Als deze verdraaiing wordt verondersteld niet aanwezig te zijn, dan worden de volgende relaties gevonden:

$$[1\bar{1}0]_{ferriet} \;//\; [2\bar{1}1]_{magnetiet}$$
$$[110]_{ferriet} \;//\; [11\bar{1}]_{magnetiet}$$
$$[001]_{ferriet} \;//\; [011]_{magnetiet}$$

Deze relaties zijn niet consistent met het Bain-type oriëntatierelatie.

In het totale SAD-patroon, foto 20, is te zien dat bijna wordt voldaan aan de relatie $[11\bar{1}]_{magnetiet} \;//\; [001]_{hematiet}$. De benodigde hoekverdraaiing voor het werkelijk parallel zijn van deze twee richtingen is 3° "met de klok mee" om de [011]-richting van magnetiet. Als deze hoekverdraaiing werd verondersteld gelijk te zijn aan nul, dan worden de volgende relaties gevonden:

$$[2\bar{1}1]_{magnetiet} \;//\; [110]_{hematiet}$$
$$[11\bar{1}]_{magnetiet} \;//\; [00\bar{1}]_{hematiet}$$
$$[011]_{magnetiet} \;//\; [1\bar{1}0]_{hematiet}$$

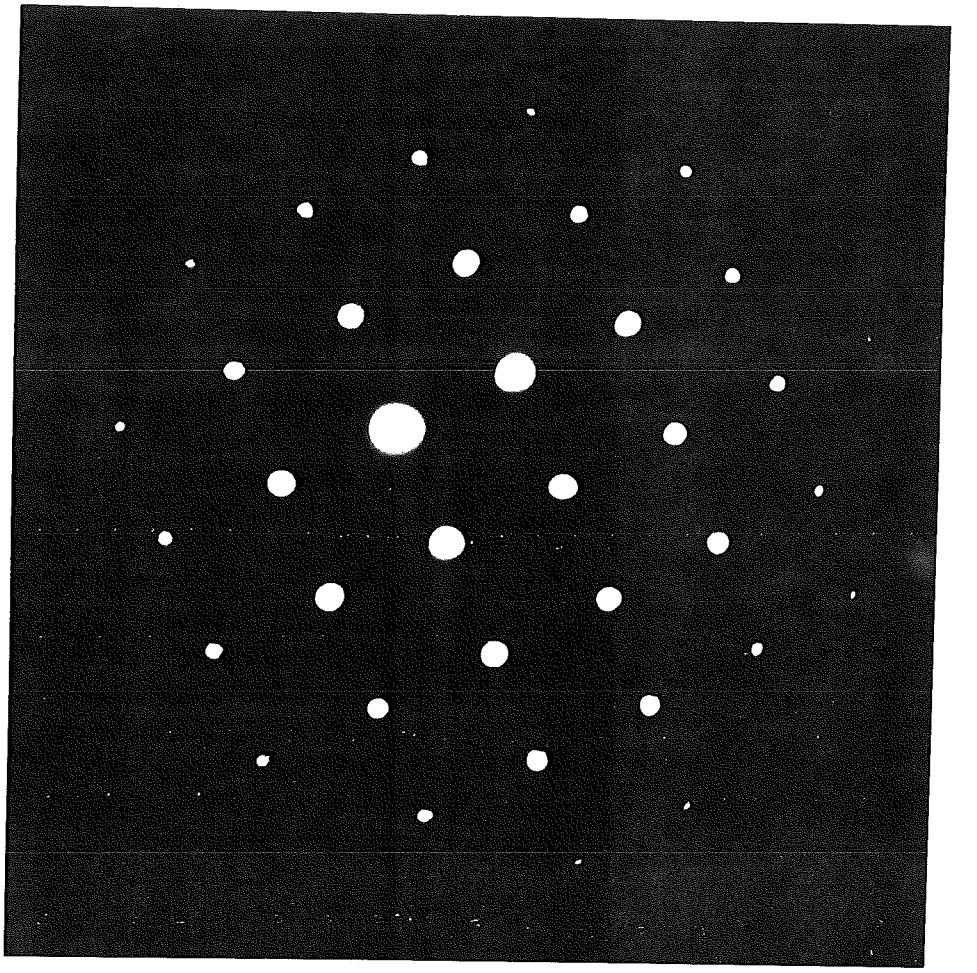
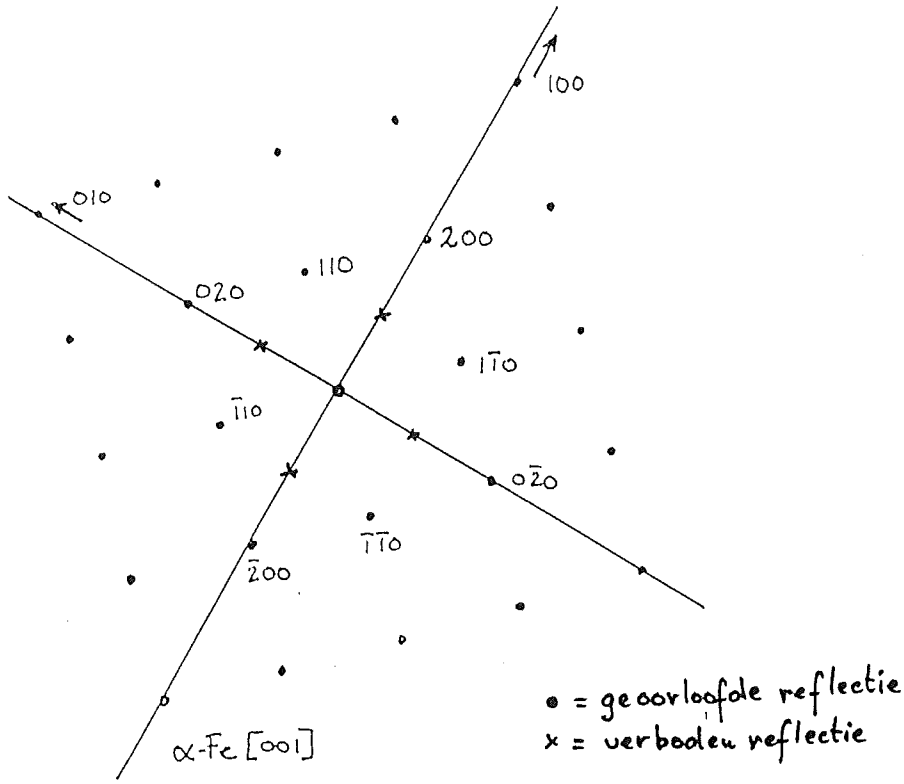


Foto 34 (P018)

Een SA-diffractiepatroon van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Van de positie waar dit patroon werd opgenomen is bekend dat het de oxydelaag niet omvatte. Het patroon werd geïdentificeerd als [001]-ferriet en vertoont naast de geoorloofde reflecties ook verboden reflecties, zie figuur 18. De verboden reflecties zijn waarschijnlijk afkomstig van oxyde op de boven- en onderzijde van het TEM-preparaat.



Figuur 18.
Het SA-diffractiepatroon bij foto 34 (P018). Het patroon werd geïdentificeerd als Fe[001].

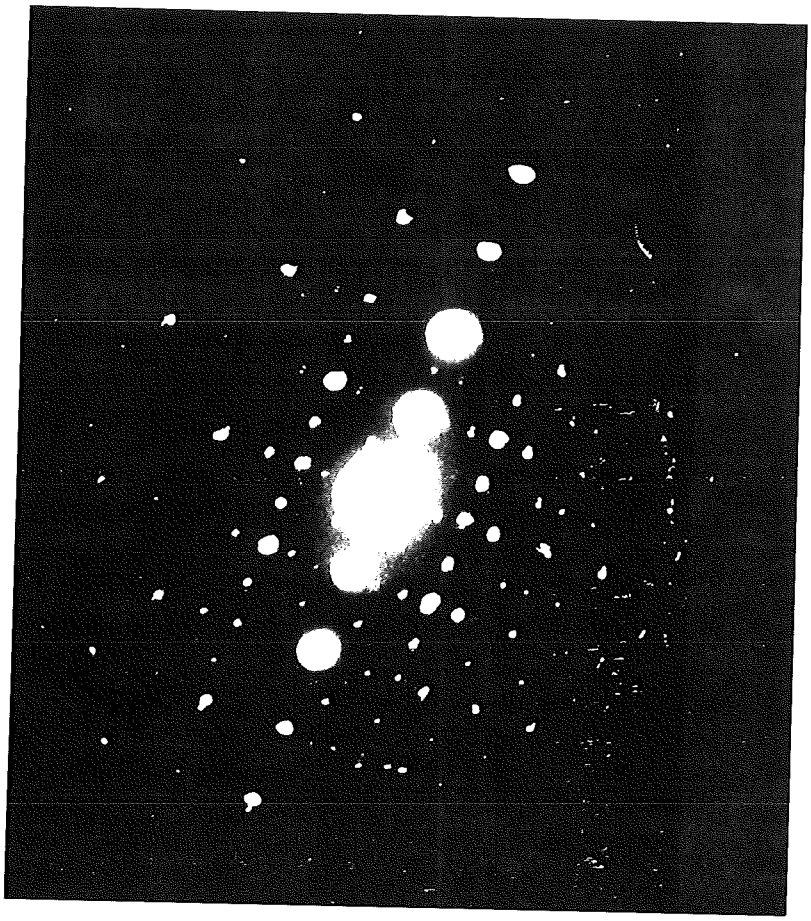
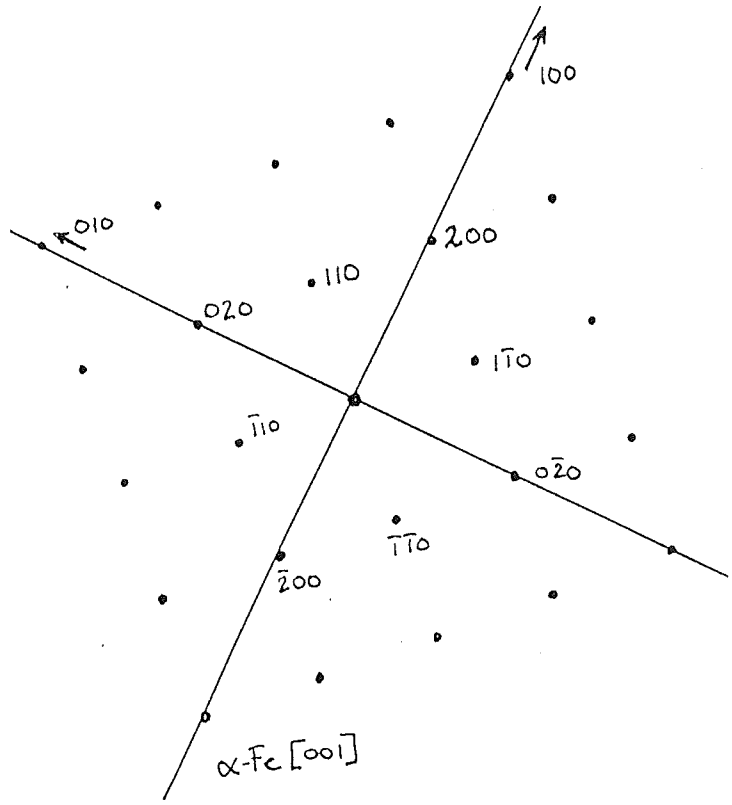


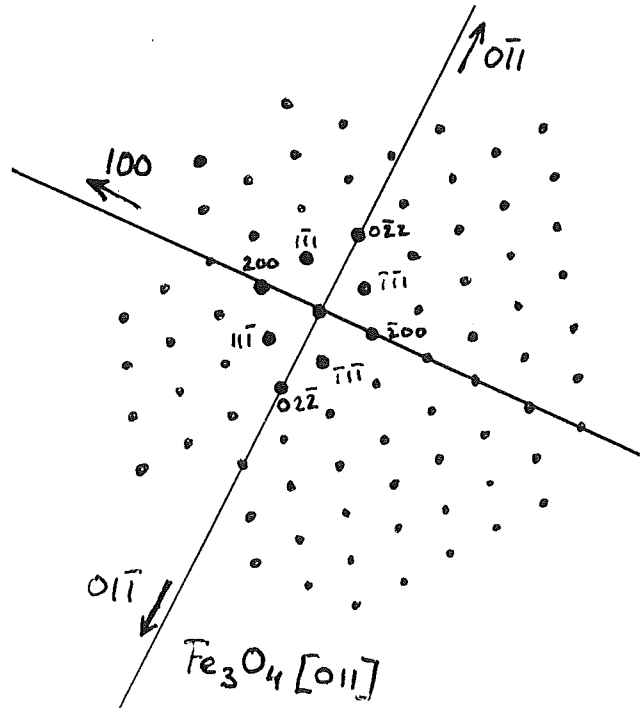
Foto 35 (P019)

Een SA-diffractiepatroon van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Van de positie waar dit patroon werd opgenomen is bekend dat het de oxydelaag omvatte. Het patroon vertoont reflecties van ferriet en magnetiet, zie figuur 19. Er zijn ook verboden ferrietreflecties te zien.

a



b



Figuren 19a-b.

De SA-diffractiepatronen bij foto 35 (P019). De patronen werden geïdentificeerd als Fe[001] en Fe_3O_4 [011].

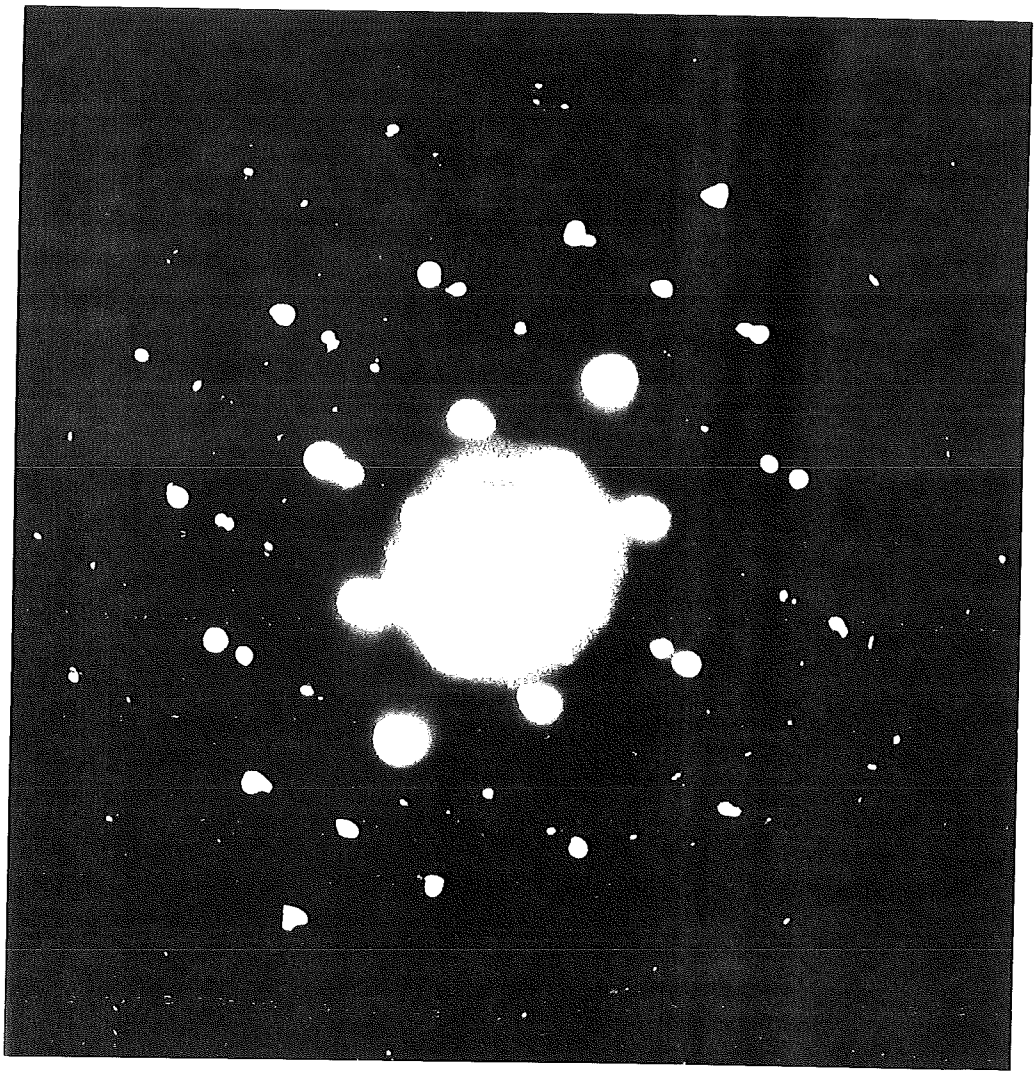
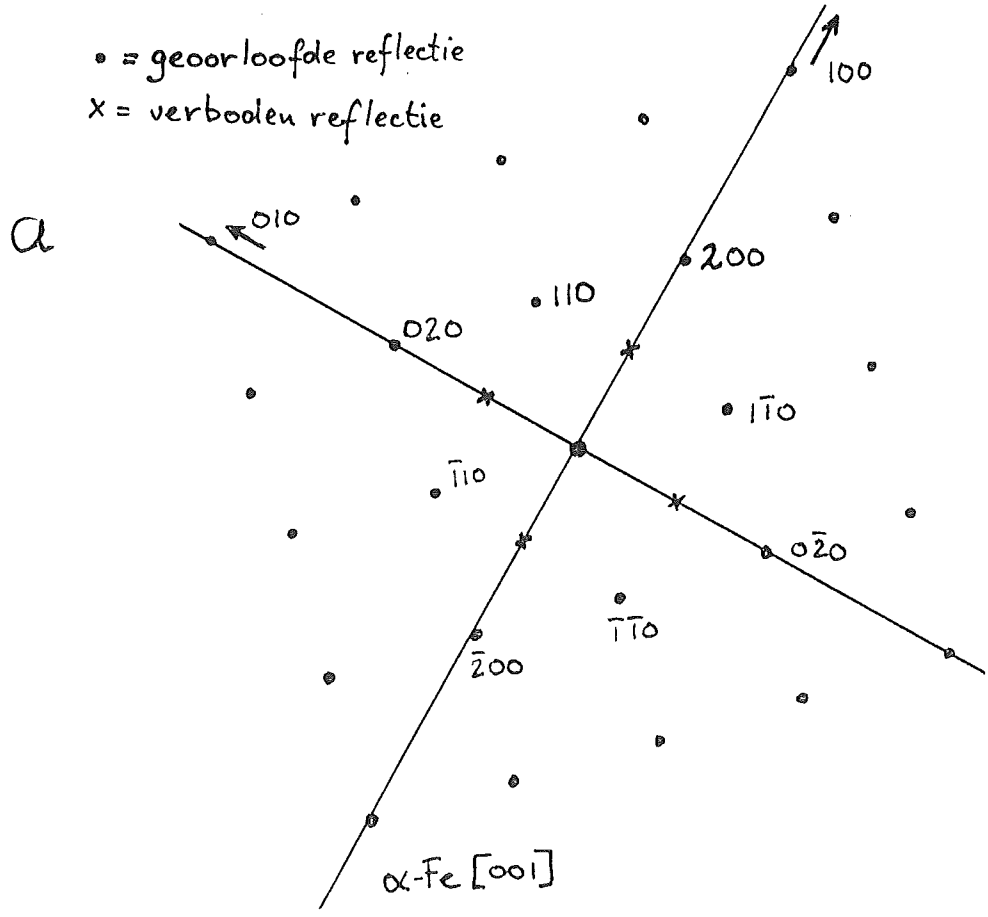
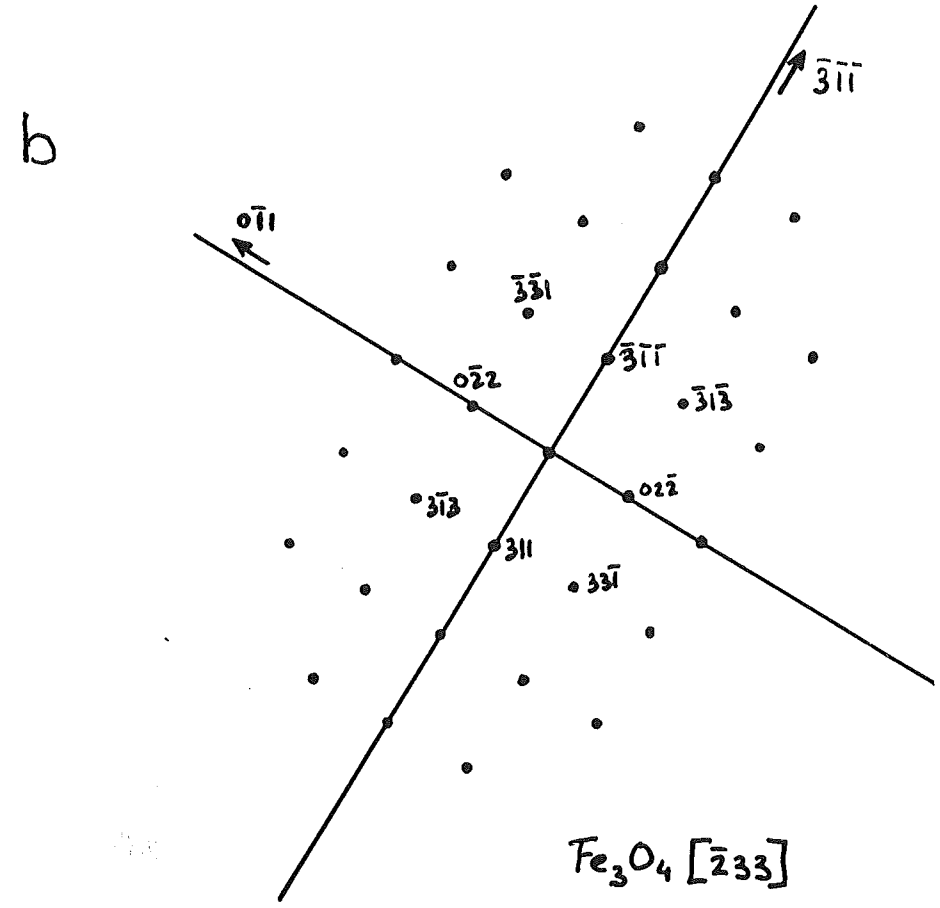
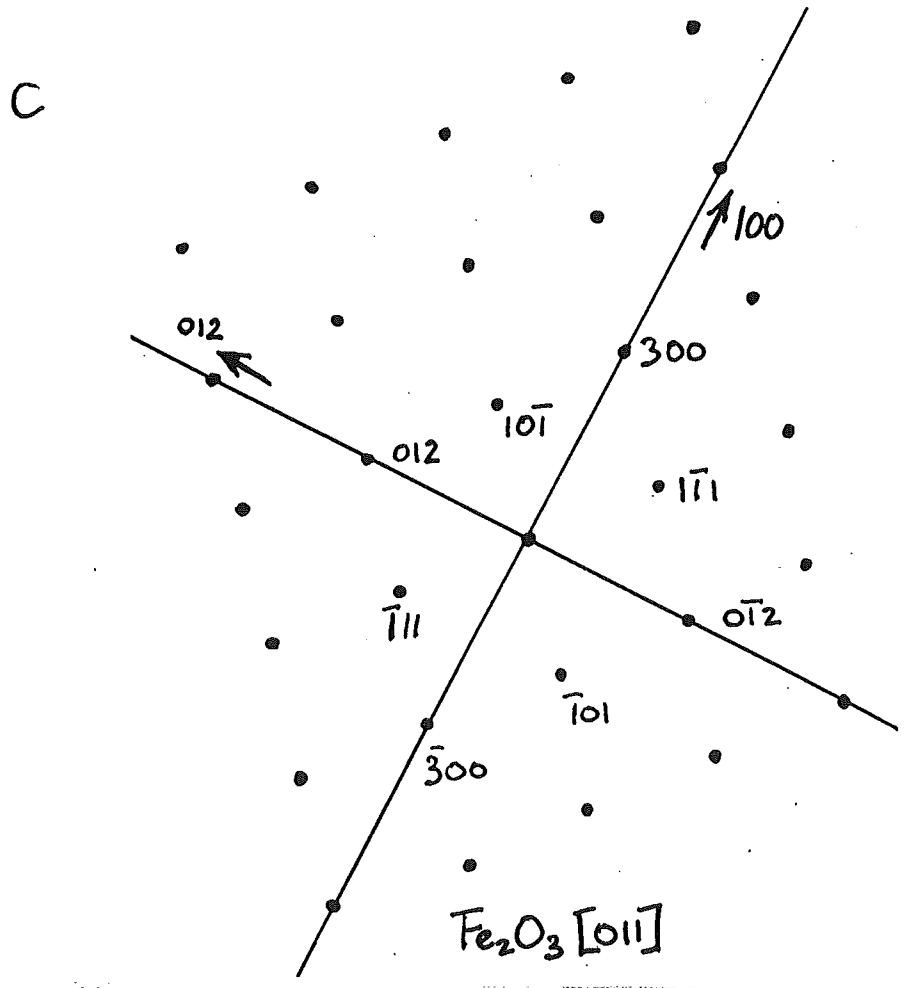


Foto 36 (P020)
Een SA-diffractiepatroon van een preparaat dat na 30 minuten gloeien bij 923K in Ar/5%H_2(g), bij 573K gedurende 16 minuten aan O_2(g) werd blootgesteld. Van de positie waar dit patroon werd opgenomen is bekend dat het de oxydelaag omvatte. Het patroon vertoont reflecties van ferriet, magnetiet en hematiet, zie figuur 20.







Figuur 20a-c.

De SA-diffractiepatronen bij foto 36 (P020). De patronen werden geïdentificeerd als Fe[001], Fe_3O_4 [$\bar{2}$33] en Fe_2O_3 [011].

5. DISCUSSIE

De XRD-experimenten werden gebruikt om te identificeren welke oxyden op de preparaten aanwezig waren. In alle preparaten werd na oxydatie zowel magnetiet als hematiet gemeten, behalve op het preparaat dat 95 seconden in argon (met laag zuurstofhalte) geoxydeerd was; daar werd alleen magnetiet gevonden. Op grond van deze waarnemingen kan worden gezegd dat al na korte oxydatietijden zowel hematiet als magnetiet gevormd zijn. Over de relatieve hoeveelheden en de volgorde van kieming van de oxyden kan uit de XRD-resultaten geen uitsluitsel gegeven worden, zie paragraaf 4.1. In de HREM-experimenten werden oxydelagen gevonden, die bestonden uit een grote fractie magnetiet en een kleine fractie hematiet. Met CBED en HREM werd bovendien vastgesteld dat het hematiet zich op het oppervlak van het magnetiet bevond. In geen enkel SAD-patroon werd hematiet aangetroffen als niet ook magnetiet aanwezig was. Dit kan erop wijzen dat eerst een bepaalde hoeveelheid magnetiet gevormd moet zijn, alvorens kieming en groei van hematiet plaatsvindt. Omdat met een preparaat begonnen werd waarvan het initiële oxyde gereduceerd was en met HREM een grotere fractie magnetiet dan hematiet werd gevonden, kan met zekerheid geconcludeerd worden dat op die positie in het preparaat de groeisnelheid van het magnetiet tot het moment waarop het preparaat in de microscoop bekeken werd, groter .vas dan de groeisnelheid van het hematiet. Omdat slechts enkele posities in de preparaten geschikt waren voor HREM-onderzoek, kan niet bepaald worden of deze conclusie voor alle oxyderende ijzerkorrels geldt.

Eerder werd de vorming van magnetiet in het begin van het oxydatieproces van polykristallijn ijzer , in hetzelfde temperatuur- en drukregime als de huidige experimenten, met behulp van reflectie- en transmissie elektronen diffractie waargenomen door Hussey et al [5]. Zij preoxydeerden de preparaten bij kamer-temperatuur bij een zuurstofdruk van $5 \cdot 10^{-3}$ Torr of polijstten preparaten elektro-chemisch. Boggs et al [6] en [32] concludeerden uit XRD-metingen dat op elektrolytisch gepolijst, in $H_2(g)$ gegloeid, met zuurstofdrukken tussen 0.01 en 100 Torr, bij 493 en bij 723K, geoxydeerd ijzer eerst een laag magnetiet ontstond en daarna hematiet gevormd werd aan het zuurstof/magnetietgrensvlak. Ook blijkt uit de thermodynamica dat de vorming van magnetiet uit ijzer voordeliger is dan de rechtstreekse vorming van hematiet, vanwege de grotere verlaging van de Gibbs energie per mol zuurstof. Jutte [7] en Kooi [8] registreerden met XRD dat op het oppervlak van polykristallijn ijzer zich eerst hematiet gevormd werd. De voor-bereiding van de preparaten van Jutte [7] en Kooi [8] verschilde van de huidige experimenten, doordat zij de preparaten aan chemisch etsten in Nital, alvorens

geoxydeerd werd. Hussey et al. [5] hebben gemeten dat bij lage zuurstofpartiaaldruk alleen magnetiet gevormd wordt. Boggs et al. [6] hebben aangetoond dat bij temperaturen boven 270°C de fractie hematiet toeneemt met toenemende zuurstof-druk. Wanneer de zuurstofdruk bepaalt welk oxyde wordt gevormd, dan is dat in overeenstemming met de resultaten uit de huidige experimenten, omdat tijdens de oxydatiebehandeling de zuurstofdruk toenam van ongeveer 0.040 Torr tot ongeveer 480 Torr, terwijl uit de XRD-resultaten blijkt dat eerst alleen magnetiet gemeten werd en in een later stadium ook hematiet aanwezig was. Een volledige vergelijking van de genoemde experimenten is niet mogelijk, vanwege de verschillende voor-behandelingen. De huidige experimenten sluiten op basis van de XRD-resultaten beter aan bij de experimenten van Hussey et al. [5] en Boggs et al. [6, 32] dan bij de experimenten van Jutte [7] en Kooi [8].

Met SEM werd een aantal verschillende oppervlaktestructuren van de gevormde oxydelagen geregistreerd. Het kiemvormingsproces voor de oxyden wordt beïnvloed door de kristallografische oriëntatie van de oppervlakken van de ijzerkorrels, omdat verschillende kristalvlakken op verschillende manieren zuurstof aan zich binden. Na de vorming van een allereerste dunne laag zuurstof, gechemisorbeerd aan het oppervlak, ontstaan oxydekiemen door reactie van het zuurstof met ijzer. De groei van het oxyde vind vermoedelijk plaats door transport van de kationen door het oxyde. De meest gunstige richting van het ionentransport is afhankelijk van de kristallografische oriëntatie van het oxyde en die is weer afhankelijk van het onder-liggende ijzeroppervlak. Daarom verloopt de oxydatie op verschillende ijzerkorrels niet even snel en ontstaan lagen van verschillende dikte en met verschillende oppervlaktestructuren op verschillende ijzerkorrels van het polykristallijn ijzer.

Op het preparaat dat alleen gegloeid was in Ar/5%H_2(g) werd met SEM een lijntjes-patroon waargenomen, terwijl met XRD geen oxyde werd gemeten. Waarschijnlijk toont dit lijntjespatroon de structuur van het onderliggende substraat, doordat de dunne initiële oxydelaag, die na de ovenbehandeling gevormd is bij kamer-temperatuur in lucht, de vorm van het substraatoppervlak kan volgen door te deformeren. Op het preparaat dat na het reducerend gloeien 95 seconden in argon was geoxydeerd, werden een lijntjespatroon en een vlekjespatroon met SEM geobserveerd, terwijl met XRD alleen magnetiet gemeten werd. Het vlekken- en het lijnenpatroon kunnen dus beide van magnetiet afkomstig zijn. Bij langere oxydatie-tijden werden behalve de genoemde lijnen en vlekken ook ruitjes geobserveerd. Het is uit de huidige experimenten niet zeker welk patroon bij welk oxyde hoort. Met SEM werd op het oppervlak van een gedeelte van de geoxydeerde ijzerkorrels een ruitjespatroon waargenomen. Op grond hiervan wordt verondersteld dat op deze

korrels de groei van het oxyde in zeer bepaalde, laterale richtingen voordeliger is dan in andere richtingen. In de richtingen waar ionentransport snel is, groeit het oxyde het snelst aan en vormt regelmatige verhogingen op het oppervlak. Mogelijk is op deze wijze het ruitjespatroon gevormd. De oorzaak van het snellere ionentransport in bepaalde richtingen zou kunnen liggen in de mispassings-spanningen die ontstaan tussen laag en substraat als gevolg van verschillende roosterparameters. Het feit dat het ruitjespatroon ophoudt bij de korrelgrenzen, kan worden begrepen doordat een aangrenzende korrel een andere oppervlaktestructuur heeft en daardoor andere voordelige groeirichtingen voor het oxyde vertoont. Wagner Jr. et al.[17] hebben op geoxydeerde ijzeréénkristallen een gelijksoortig patroon waargenomen, dat zich had gevormd op het {100}-type oppervlak. Het is goed mogelijk dat een aantal van de ijzerkorrels in de huidige experimenten toevallig een oppervlak hadden, dat dicht bij het {100}-type lag. De benadering op basis van het ionentransport en de waarneming van het ruitjespatroon op de {100}-type vlakken spreken elkaar niet tegen en de huidige experimenten kunnen ermee verklaard worden.

De posities die geschikt waren voor HREM vertoonden vooral magnetiet. Een grote fractie magnetiet werd ook door Sewell en Cohen [4] waargenomen in oxydelagen op vlakken van het type {100}, {110}, {111}. Het is mogelijk dat korrels met oxyde op oppervlakken van deze typen gemakkelijker voor HREM-onderzoek geprepareerd kunnen worden dan korrels andere typen oppervlakken. In foto 27 is een preparaat te zien dat veel magnetiet vertoonde en zodanig georiënteerd is dat de kijkrichting parallel is aan de [001] van het ijzer. Met een pijl is in de foto aangegeven in welke richting de [100] ligt. Het magnetiet/ijzergrensvlak ligt vrijwel parallel aan de kijk-richting omdat geen Moirépatronen zichtbaar zijn en daarom is het grensvlak van het type {010}. Niet van alle grensvlakken was op deze wijze direct vast te stellen of ze langs lage-index vlakken lagen, zoals in het hiervoor besproken {010} ijzervlak.

De in dit verslag gepresenteerde diffractiepatronen, gemaakt met SAD, CBED en digitale beeldverwerking van HREM-beelden, tonen dat er telkens richtingen met lage Miller indices in het ijzer, het magnetiet en het hematiet parallel lagen. Het is onmogelijk een oriëntatierelatie uit één diffractiepatroon van één positie te bepalen, zie Andrews et al. [19]. Hooguit kan onderzocht worden of een bepaald diffractiepatroon consistent is met een bekende oriëntatierelatie. In dit onderzoek is alleen de vergelijking van het ferriet-magnetiet systeem met het Bain-type oriëntatierelatie [18] gedaan. In drie van de vijf gevallen zijn de gevonden richtingen consistent met het Bain-type oriëntatierelatie, in twee gevallen werd geen

consistentie gevonden. Het is mogelijk dat de relaties behalve met het Bain-type ook met het Nishiyama-Wassermann-type oriëntatierelatie [20, 21] consistent zijn. Gegevens over oriëntatierelaties ten opzichte van bepaalde ijzer-oppervlakken werden gecombineerd door Ohmori en Tamura [23]. Zij concludeerden dat {001}-type ijzeroppervlakken een Bain-oriëntatierelatie [18] bewerkstelligen, en {111} en {011}-type ijzeroppervlakken een Nishiyama-Wassermann [20, 21] oriëntatierelatie. De observaties in de huidige experimenten kunnen dit niet bevestigen of ontkennen.

Uit de in dit verslag gepresenteerde diffractiepatronen, gemaakt met SAD, CBED en digitale beeldverwerking van HREM-beelden, bleek dat telkens wanneer hematiet en magnetiet tegelijkertijd aanwezig waren, een <111> van het (kubische) magnetiet parallel lag aan de [001] van het (hexagonale) hematiet. Deze richtingen zijn de dichtstgepakte richtingen voor de anionen in beide oxyden, want de Fe_3O_4 (of γ-Fe_2O_3) structuur kan benaderd worden door een kubische dichtste stapeling van anionen: ABCABCABC..., terwijl in α-Fe_2O_3 de anionvlakken een hexagonale dichtste pakkingsvolgorde ABABAB... hebben. Eerder toonden Sewell en Cohen [27] aan dat deze zuurstofvlakken aanwezig zijn met parallelle oriëntatie bij de eerste stadia van vorming van α-Fe_2O_3 op onderliggend kubisch oxyde (Fe_3O_4 of γ-Fe_2O_3). Zij voegden eraan toe dat zich tussen twee meer regelmatige oxyden waarschijnlijk een gebied bevindt met een grote dichtheid aan stapelfouten. Deze conclusie werd ondersteund door de aanwezigheid van "spikes" in de diffractie-patronen. In de huidige HREM-experimenten werden enkele grensvlakken tussen hematiet en magnetiet bestudeerd, maar er werd geen onregelmatige structuur tussen beide fasen geconstateerd.

6. CONCLUSIES

Op grond van de XRD-metingen aan preparaten van polykristallijn ijzer, die na reduceren van initieel oxyde in Ar/5%H_2(g) respectievelijk aan argon en zuurstof werden blootgesteld, wordt geconcludeerd dat magnetiet bij voorkeur ontstaat als de partiële zuurstofdruk laag is tijdens oxyderen en dat hematiet gevormd wordt bij toenemende zuurstofdruk.

Op het oppervlak van polykristallijn ijzer ontstaan bij oxydatie bij 573K verschillende structuren op verschillende ijzerkorrels. De structuren variëren als gevolg van verschillende groeisnelheden van het oxyde in verschillende kristallografische richtingen. Met SEM kon niet gediscrimineerd worden welke structuur door welk oxyde gevormd was.

De in dit onderzoek uitgewerkte methode ter bereiding van cross-sectie TEM- en HREM-preparaten is zeer goed bruikbaar bij de bestudering van oxydelagen op metalen. Dit blijkt uit de HREM-opnamen waarbij de gehele oxydelaag tegelijkertijd in dwarsdoorsnede te zien is. De bereidingswijze van de preparaten is eenvoudig en dankt haar succes aan de vormgeving van de preparaten alvorens de oxydatiebehandeling wordt uitgevoerd.

Uit TEM- en HREM-onderzoek blijkt dat de kristallen in het ijzersubstraat en de oxydelaag zodanig ten opzichte van elkaar georiënteerd liggen, dat richtingen met lage indices in de verschillende fasen parallel zijn. Voor het magnetiet/ijzer systeem werd in enkele gevallen consistentie met het Bain-type oriëntatierelatie vastgesteld. Voor het hematiet / magnetietsysteem werd vastgesteld dat de dichtstgepakte richtingen in het (kubische) magnetiet en het (hexagonale) hematiet parallel liggen.

Aanbevelingen voor toekomstig onderzoek

* Voor de bepaling oriëntatierelaties tussen oxydelagen en metalen moeten diffractiepatronen van meer dan één zone van de kristallen in laag en substraat worden bestudeerd. Men zou met een experimenteel bepaalde oriëntatierelatie kunnen modelleren hoe oxydekristallen op oppervlakken met bepaalde oriëntaties kunnen ontstaan.

* Voor andere laag/substraat systemen kan de in het huidige onderzoek ontwikkelde bereidingsmethode voor cross-sectie TEM- en HREM-preparaten ook gebruikt worden. Zowel diffusielagen als lagen die via Chemical Vapour Deposition worden aangebracht, kunnen met deze methode worden onderzocht.

* In het onderhavige onderzoek is voor de bereiding van TEM- en HREM-preparaten gebruikt gemaakt van ionenetsen en elektrolytisch polijsten. De invloed van de preparaatbereiding op de morfologie en kristalstructuren van materialen is niet goed bekend en om die reden gewenst.

Literatuur

1. H.A. Wriedt, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, Ed. T.B. Massalski, American Society for Metals, Materials Park, Ohio, 1728-1730, 1990.

2. R.H. Jutte, Oxidatie van zuiver ijzer bij temperaturen onder 843 K, Literatuurscriptie, TU Delft, Delft, 1992.

3. Y. Watanabe and K. Ishii, "Geometrical Consideration of the Crystallography of the transformation from α-Fe_2O_3 to Fe_3O_4", *Physica Stat.us Solidi(a),* Vol. 150, 673-688, 1995.

4. P.B. Sewell and M. Cohen, "The Oxidation of Iron Single Crystals around 200°C", *Journal of the Elecrochemical Society,* Vol. 111, No. 5, 501-508, May 1964.

5. R.J. Hussey, D. Caplan and M.J. Graham, "The Growth and Structure of Oxide Films on Fe, II Oxidation of Polycrystalline Fe at 240-300°C", *Oxidation of Metals,* Vol. 15, Nos. 5/6, 421-435, 1981.

6. W.E. Boggs, R.H. Kachik and G.E. Pellisier, "The Effect of Oxygen Pressure on the Oxidation of Zone-Refined Iron", *Journal of the Electrochemical Society,* Vol.112, No. 6, 539-546, June 1965.

7. R.H. Jutte, Groeikinetiek en morfologische ontwikkeling van oxidelagen op α-ijzer en ε-ijzernitride bij 573 K en 673 K, Afstudeerverslag, TU Delft, Delft, 1993.

8. B.J. Kooi, Iron-Nitrogen Phases, thermodynamics, long-range order and oxidation behaviour", Thesis, Delft University of Technology, Delft, 1995.

9. A.E. van Arkel, Moleculen en Kristallen, 5e herziene druk, N.V. Uitgeverij W.P. van Stockum & Zn., 's-Gravenhage, 1961.

10. R.C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry, 2nd edition, Cambridge University Press, 1964.

11. G. Burns and A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, 2nd edition, Academic Press Inc., 1990.

12. International Tables for Crystallography, Volume A. Space-Group Symmetry, The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1983.

13. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic by Phases, P. Villars and L.D. Calvert, American Society for Metals, Metals Park, OH-44073, 1985.

14. J.W. Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science, The Macmillan Press Ltd., 1976.

15. Gillet et al., Proceedings of the 3rd Reg. Conf. on Electron Microscopy, Prague, 379-380, 1964. (as cited by Keown and Dyson [16])

16. S.R. Keown and D.J. Dyson, "Formation and Orientation Relationship of an Epitaxial Oxide of R_3O_4 type with Ferrite", *Journal of The Iron and Steel Institute,* London, Vol. 204, 832-836, Aug. 1966.

17. J.B. Wagner Jr., K.R. Lawless and A.T. Gwathmey, "The Rates of Formation and Structure of Oxide Films Formed on a Single Crystal of Iron", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME,* Vol. 221, 257-261, Apr. 1961.

18. E.C. Bain, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME,* Vol. 70, 25-23, 1924. (as cited by Keown and Dyson [16])

19. K.W. Andrews, D.J. Dyson and S.R. Keown, Interpretation of Electron Diffraction Patterns, Hilger, London, 1971.

20. Z. Nishiyama, *Sci. Rep. Tohoku Univ.,* Vol. 23, 637-664, 1934. (as cited by Keown and Dyson [16])

21. G. Wassermann, *Arch. Eisenhüttenwes,* Vol. 6, 347-51, 1933. (as cited by Keown and Dyson [16])

22. Sheree H. Chen and J.W. Morris, Jr., "Electron Microscopy Study of the Passivating Layer on Iron-Nickel Martensite", *Metallurgical Transcactions A,* Vol. 8A, 19-26, 1977.

23. Yasuya Ohmori and Imao Tamura, "Epsilon Carbide Precipitation during Tempering of Plain Carbon Martensite", *Metallurgical Transcactions A,* Vol. 23A, 2737-2751, 1992.

24. U. Dahmen, "Orientation Relationships in Precipitation Systems", *Acta Metallurgica,* Vol. 30, 63-73, 1982.

25. H. Shoji, *Z. Krist.,* Vol 77, 81, 1931.
(as cited by Watanabe and Ishii [3])

26. Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tôhoku Imperial Univ., 1st Ser., Vol. 25, 79, 1936.
(as cited by Watanabe and Ishii [3])

27. P.B. Sewell and M. Cohen, "An Electron Diffraction Study of Thin Oxide Films on Iron Single Crystals", *Journal of the Electrochemical Society,* Vol. 111, No. 5, 508-512, May 1964.

28. Specificatie Air Products, Argon, Informatie- en veiligheidsblad voor gassen.

29. L.W. Hobbs and T.E. Mitchell, Studies of Metal Oxidation by Transmission Electron Microscopy", *High Temperature Corrosion NACE-6,* Published by the National Association of Corrosion Engineers, 76-83, (jaartal onbekend).

30. J.A. Belk and A.L. Davies, Electron Microscopy and Microanalysis of Metals, Elsevier Publishing Co. Ltd., 44-48, 1968.

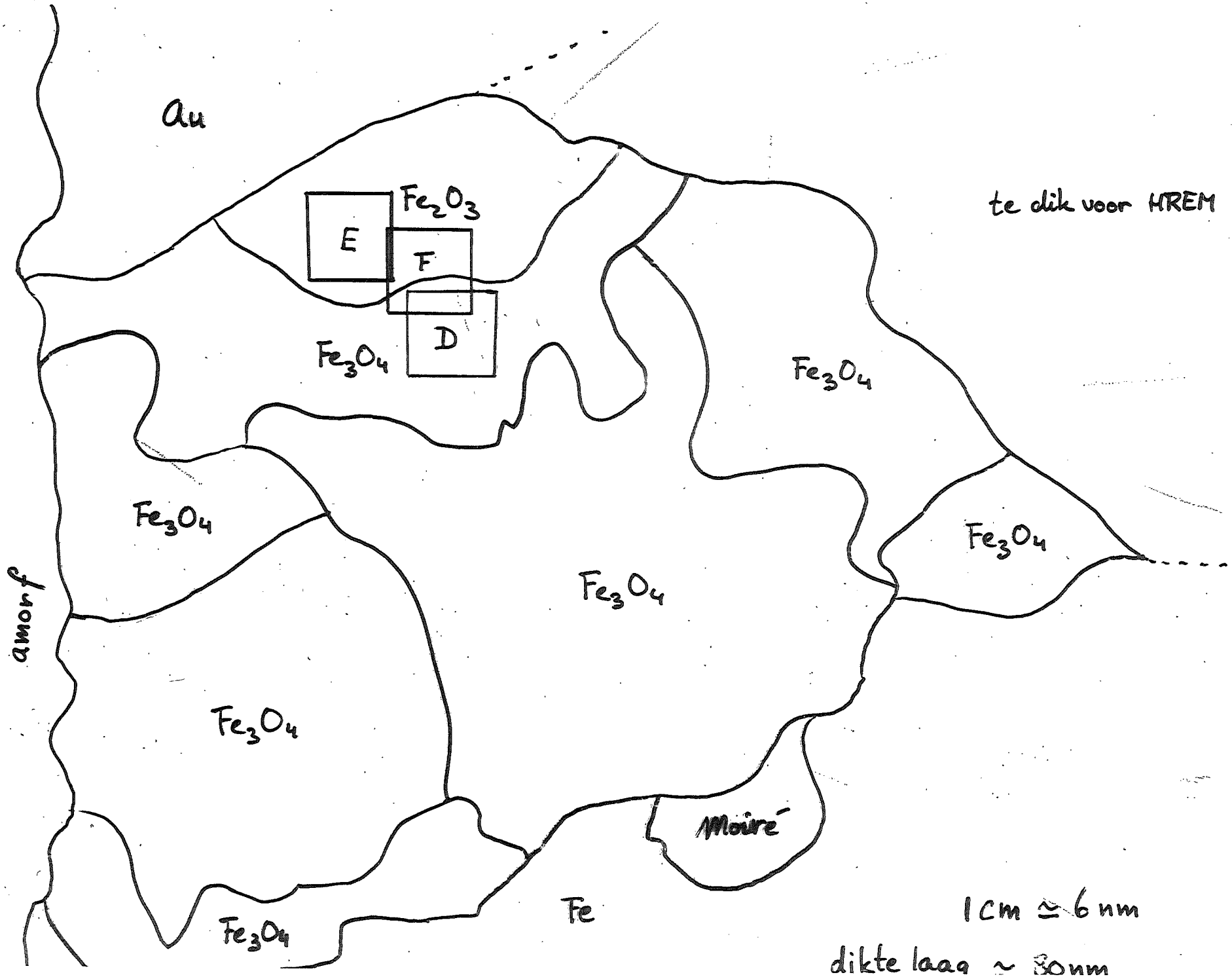
31. Powder Diffraction File (PDF), kaartnummers 6-0696 (Fe), 19-0629 ($FeFe_2O_4$), 39-1346 (γ-Fe_2O_3), 33-0664 (α-Fe_2O_3), 6-0615 (FeO), International Centre for Diffraction Data (ICDD).

32. W.E. Boggs, R.H. Kachik and G.E. Pellisier, "The Effect of Crystallographic Orientation and Oxygen Pressure on the Oxidation of Iron", *Journal of the Electrochemical Society,* Vol. 114, No. 1, 32-39, Jan. 1967.

Longitudinal profile

Dikes and sill ponds

NW is ponds


Au
Fe_2O_3
E
F
D
Fe_3O_4
Fe_3O_4
Fe_3O_4
Fe_3O_4
Fe_3O_4
Fe_3O_4
Fe_3O_4
amorf
Moiré
Fe
te dik voor HREM
1 cm ≃ 6 nm
dikte laag ~ 30 nm