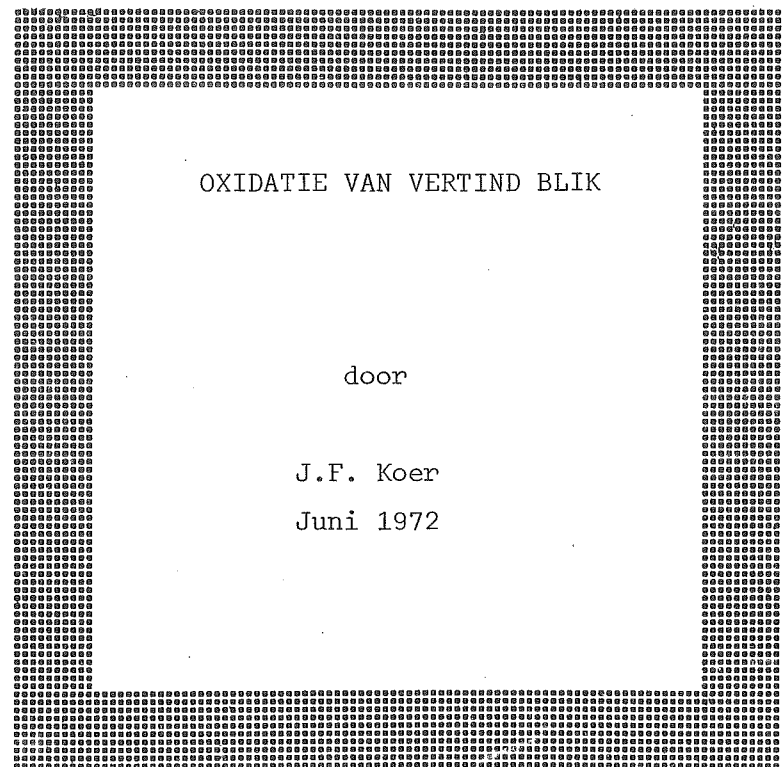
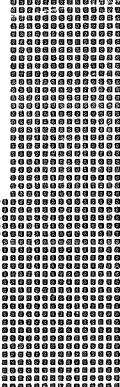
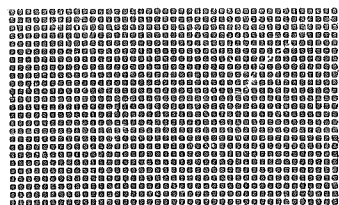




OXIDATIE VAN VERTIND BLIK

door

J.F. Koer

Juni 1972

afstudeerverslag

tussenafdeling der metaalkunde
technische hogeschool delft

DE OXIDATIE VAN VERTIND BLIK

Verslag van het afstudeerwerk van J.F. Koer,
verricht op de Tussenafdeling der Metaalkunde,
onder leiding van Prof.dr.ir. B. Okkerse,
in de vakgroep Fysische en Chemische Metaalkunde.

Delft, Juni 1972.

INHOUDSOPGAVE

	<u>blz.</u>
Inhoud	1
Lijst van gebruikte symbolen	3
I-1 Inleiding	4
2. Doel van het onderzoek	4
3. Literatuuroverzicht	5
4. Achtergrondgegevens bij de probleemstelling	6
5. Specificatie van de gebruikte materialen	8
II-1 Inleiding onderzoekmethoden	8
1.1. Coulometrie	9
1.2. Ellipsometrie	10
1.3. Röntgen foto-electronenspectroscopie	14
2. Samenstelling en doel van de proevenseries	16
III-1 Inleiding resultaten van het onderzoek	18
2.1. Coulometrie	18
2.2. Ellipsometrie	23
2.3. Foto-electronenspectroscopie	27
2.4. Lichtmicroscopie	29
2.5. Electronenmicroscopie	30
2.6. Röntgenanalyse	31
2.7. Microscanonderzoek	31
2.8. Thermodynamica van het systeem tin-zuurstof	32
3. Samenvatting van de belangrijkste resultaten	33
4. Beschrijving van het model	33
5. Toetsing van het model	33
5.1. Verschuiving van de CRP	34
5.2. Optreden van een maximale CRP-verschuiving	35
5.3. Het optreden van meerdere buigpunten	36
5.4. ESCA-onderzoek	37
6. Aanbrengen van een gat in de oxidelaag	37
7. Bepalen van de bedekkingsgraad	38
8. Relatie bedekkingsgraad-CRP	39
9. Reductie onder de microscoop	40

		<u>blz.</u>
IV-1	Inleiding	41
	2. Invloed van de gloeitijd en temperatuur	41
	3. Activeringsenergie voor de kristallijne uitgroei	42
	4. Genormeerde gloeitijd	43
	5. Verband tussen de laagdikte en de bedekkingsgraad	44
	6. Verband bedekkingsgraad en genormeerde gloeitijd	44
	7. Verband CRP en genormeerde gloeitijd	45
	8. Oxidatie onder de microscoop	45
	9. Groei van de legeringslaag	46
V-1	Discussie	47
	2. Samenvatting	48 48
	3. Summary	49
VI-1	Warmtebehandeling van de monsters	50
	2. Reductie-opstelling	51
	3. Prepareertechniek voor extractie-replica's	52
	Literatuurlijst	54
	Tabel 1	57
	Tabel 2	58

LIJST VAN GEBRUIKTE SYMBOLEN

G	gewicht (g)
B	atoomgewicht (g)
i	stroomsterkte (A)
t	tijd (s)
F	constante van Faraday (96500 C)
C	Coulomb (As)
m	aantal bij een reactie betrokken electronen
E^0	evenwichtspotentiaal (V)
pH	zuurgraad ($-\log H^+$ -concentratie)
δ	faseverschil
A	amplitude
R	amplitude relectiecoëfficiënt
ψ	ellipsometrische hoek voor amplitudereacties
Δ	ellipsometrische hoek voor faserelaties
n	brekingsindex
k	absorptiecoëfficiënt
d	dikte van een laag ($\text{\AA}$); coulometrische dikte (mC/cm^2)
ϕ	hoek van inval (graad)
λ	golflengte van het licht ($\text{\AA}$)
α, β	met ellipsometer gemeten hoeken (graad)
E_k	kinetische energie foto-electronen (eV)
E_r	energie röntgenstraling (eV)
E_b	bindingsenergie van het electron (eV)
CRP	gedefinieerde coulometrische reductiepotentiaal (mV)
ΔG	vrije vormingsenthalpie (cal)
ΔH	vormingsenthalpie (cal)
ΔS	entropie (cal/graad)
a, b, c, I	correctietermen voor de entropie
v	bedekkingsgraad, (%)
Q	activeringsenergie (cal/mol)
T	temperatuur ($^{\circ}\text{C}$) ($^{\circ}\text{K}$)
θ	genormeerde gloeitijd (min.)
R	gasconstante ($1,99 \text{ cal/mol. } ^{\circ}\text{K}$)

I-1. INLEIDING

De oxidelaag, die zowel bij de fabricage als de verwerking op vertind blik wordt gevormd, heeft een belangrijke invloed op de eigenschappen van dit materiaal, dat voornamelijk voor de verpakking van levensmiddelen wordt gebruikt. De nadelige eigenschappen hebben vooral betrekking op de soldeerbaarheid en de lakhechting.

De bepaling van de dikte van de oxidelaag geschiedt door coulometrische reductie. Deze methode vereist dat bekend is welk oxide aanwezig is. Dat dit nog altijd niet zo is, blijkt uit het feit, dat de dikte van de oxidelaag wordt opgegeven in mC/cm^2 , de benodigde hoeveelheid electriciteit om de oxidelaag te reduceren. Tin komt voor in twee valentietoestanden, en als oxiden zijn SnO en SnO_2 te verwachten. Thermodynamisch gezien is SnO_2 stabiel en SnO instabiel in het voor dit onderzoek interessante temperatuurgebied tot het smeltpunt van tin. Bovendien is er nog het idee van Aubrun (19); deze beweert dat door een gloeiing bij ongeveer 170°C een oxide gevormd wordt, waarvan hij de samenstelling niet kent, en dat hij SnO_x noemt. Dit SnO_x zou wel een bijzonder slechte invloed op de lakhechting hebben. In principe zou een coulometrische reductie in staat moeten zijn om verschillende oxidatietoestanden te onderscheiden.

I-2. Doel van het onderzoek

Het doel van het onderzoek is om:

- a). de vorm en de veranderingen in de vorm van de reductiekromme te verklaren, die ontstaan tengevolge van een warmtebehandeling;
- b). te bepalen welk oxide tengevolge van deze warmtebehandeling op het oppervlak aanwezig is;
- c). de oxidatiesnelheid van vertind blik te bepalen als functie van de gloeitijd en gloeitemperatuur, zoals die tijdens het moffelen van lak zijn.

Het uitgangsmateriaal is het vertinde blik in fabricagetoestand, echter zonder nabehandeling, omdat de invloed van een warmtebehandeling op vertind blik - zoals in een moffeloven plaats vindt - zal worden onderzocht. Veel ander onderzoek is verricht op zuiver tin, waarvan de aanwezige oxidelaag is verwijderd, omdat men alleen de kinetiek van de oxidegroei

wilde bestuderen. Op vertind blik bevindt zich echter altijd een oxidelaag tengevolge van het fabricageproces, en het is interessant om te bestuderen wat er met deze oxidelaag gebeurt bij verdere oxidatie.

I-3. Literatuuroverzicht

De belangrijke invloed, die een oxidelaag heeft op de eigenschappen en verwerking van vertind blik, maakt dat er veel onderzoek is en wordt verricht naar de vormingskinetiek en de identificatie van het aanwezige oxide. In de meeste gevallen vindt men SnO ; als men SnO_2 aantoon, dan dient meestal getwijfeld te worden aan de prepareertechniek ten behoeve van de elektronenmicroscopie (1, 2).

In vele gevallen gaat men uit van zuiver tin, waarvan de oxidehuid voor het gloeien is verwijderd. Vaak wordt vermeld, dat met beneden een bepaalde temperatuur gegloeide monsters, geen diffractiebeelden gevormd kunnen worden. De grens, voor de vorming van een zodanige oxidevorm dat diffractie wordt verkregen, is bij Trillat (3) 170°C , Hart (4) 130°C , en Bound (5) 170°C ; Bogg (6) vindt zelfs met bij 75°C gegloeide monsters diffractiebeelden, mits zeer lang gegloeid (ca. 1200 uur). Men neemt algemeen aan, dat het oxide amorf is, wanneer geen diffractie plaats vindt. Zowel Britton en Bright (7) als Boggs (6) onderzochten de kinetiek van de oxidegroei, en vonden bij lagere temperatuur een logarithmische groei, boven 180°C is de groei parabolisch met de tijd. Oyama (9, 10) vindt op nabehandeld elektrolytisch vertind blik bij dunne lagen gevormd beneden 100°C SnO_2 , bij dikke lagen gevormd boven 100°C SnO . Men is het er wel over eens (11, 12, 13, 14), dat SnO thermisch instabiel is beneden ca. 300°C , en dat het meer een kinetische dan een thermodynamische kwestie is dat men in het algemeen geen SnO_2 kan detecteren.

Berezkina (15) vindt een verandering in de geleidbaarheid van SnO bij 175°C en concludeert daaruit, dat de ontleding van SnO bij 175°C begint, waarbij metallisch tin zou ontstaan. Kryshanovskii en Kusnetsov (16) vinden dat SnO bij 200°C overgaat van gaten- naar elektronengeleiding. Vroeger heeft men ook nog gedacht dat Sn_3O_4 gevormd zou kunnen worden (17, 18).

Daarentegen vermeldt Aubrun (19), dat de reeds lang bekende stabiliteitsgebieden voor de tinoxiden ongeveer als volgt zijn: SnO van 170° tot 400°C ; SnO_2 beneden 100 en boven 350°C . Hij constateert een gat in de

stabiliteitsgebieden tussen 100 en 170 °C en denkt dat hier een oxide gevormd kan worden waarvan hij de samenstelling (nog) niet kent, en dat hij SnO_x noemt. Ook door anodische oxidatie zou dit oxide gevormd kunnen worden, afhankelijk van de aangelegde potentiaal.

Shah en Eurof Davies (20, 21) hebben ook tinmonsters anodisch geoxideerd en vonden, dat de coulometrische reductiekromme van boven een bepaalde potentiaal geoxideerde monsters een "kink" vertoonde, die ze in verband brengen met de aanwezigheid van SnO_2 .

De belangstelling voor de onderzoeken van Aubrun komt voort uit het feit dat het door hem genoemde kritische temperatuurgebied voor SnO_x -vorming dicht bij de moffeltemperaturen van verschillende bliklaksystemen ligt, en dat de aanwezigheid van SnO_x een bijzonder slechte invloed heeft op de lakhechting.

Het tetragonale SnO is de stabiele vorm, en wordt meestal aangeduid met $\alpha\text{-SnO}$; door verhitting van $\alpha\text{-SnO}$ bij ca. 500 °C ontstaat $\beta\text{-SnO}$. De metastabiele vorm van SnO is orthorhombisch en zou volgens Donaldson (31) tot 270 °C stabiel zijn in de lucht. Van SnO_2 is alleen een tetragonale kristalstructuur bekend.

I-4. Achtergrondgegevens bij de probleemstelling

Voornamelijk ten behoeve van de conservenindustrie wordt bij Hoogovens vertind blik vervaardigd. Vertind blik is een combinatie van een dunne staalplaat, die de mechanische eigenschappen bepaalt, en een tinlaag voor de corrosiewering en om solderen mogelijk te maken; er tussen bevindt zich een legeringslaag, die bij de hechting van tin op staal en bij de corrosie een belangrijke rol speelt.

De vervaardiging van vertind blik geschiedt zowel op de enigszins ouderwetse manier door dompelen in gesmolten tin - dompelvertind of "hot dip" - als langs galvanische weg. Het elektrolytisch neerslaan van tin heeft na de ontwikkeling ervan in de tweede wereldoorlog - een grote vlucht genomen, omdat men op deze wijze veel sneller een gelijkmatige en indien gewenst dunne tinlaag kan aanbrengen; eventueel kan de laag zelfs aan beide zijden van verschillende dikte zijn. Het tin wordt op de band neergeslagen vanuit een zuur bad met een stroomdichtheid van 0,3 - 0,4 A/m² bij een bandsnelheid van ca. 1000 ft/min (5 m/s). In deze toestand is het materiaal ongeschikt om verwerkt te worden: zowel de hechting van het

tin op de staalbasis als de corrosiewerende eigenschappen laten te wensen over; het blik heeft bovendien een dof uiterlijk. Het grootste verschil met het dompelvertinde blik is, dat hierbij een dunne legeringslaag is gevormd tussen tin en staal, die voor een belangrijk deel uit de intermetallische verbinding FeSn_2 bestaat. Het is gebleken, dat deze legeringslaag een belangrijke en gunstige invloed heeft op de eigenschappen van het blik. Daarom wordt het elektrolytisch vertinde blik in een zogenaamde opsmelttoeren door wisselstroom- of inductieverhitting tot iets boven het smeltpunt van tin verwarmd en daarna afgeschrikt in water. Tengevolge van deze verwarming wordt ook bij dit materiaal een legeringslaag gevormd, en krijgt het blik een glanzend uiterlijk. Bij deze verhitting wordt echter ook oxide op het tinoppervlak gevormd, dat enkele nadelige eigenschappen heeft, die vooral tot uiting komen bij het solderen en lakken. Veel blik wordt namelijk gelakt voor er bussen van worden gemaakt. De lak kan zowel ten doel hebben om aantasting van het blik door de inhoud te verhinderen - bijvoorbeeld bij frisdranken en vruchtensappen - als om de inhoud te beschermen. Bier bijvoorbeeld wordt troebel door sporen tin en ijzer, rood fruit paars verkleurd door opgelost tin. De blikplaten worden aan een zijde gelakt, waarna de lak gedurende 20 min. bij ca. 200°C wordt gemoffeld. Hierbij ondergaat de niet gelakte zijde een warmtebehandeling, waardoor het eventueel reeds aanwezige oxide nog verder kan uitgroeien. Daarna wordt de andere zijde gelakt en gemoffeld. Ook op dompelvertind blik wordt een oxidelaag gevormd, ondanks dat het bedekt is met een dun laagje palmolie, afkomstig van de olielaag die het gesmolten tin beschermt. Omdat het elektrolytisch vertinde blik aan band wordt vervaardigd, bestaat de mogelijkheid de vertinde en opgesmolten band een nabehandeling te geven in een bichromaatoplossing - eventueel onder stroomdoorgang - waardoor de oxidelaag wordt gemodificeerd. Vooral op de lakhechting heeft dit een gunstige invloed. Omdat de bij de nabehandeling gevormde chroomoxidelagen dit onderzoek in sterke mate zouden bemoeilijken, is het onderzoek uitgevoerd aan speciaal vervaardigd, niet-nabehandeld, elektrolytisch vertind blik.

I-5. Specificatie van de gebruikte materialen

Het voor het onderzoek gebruikte blik kan als volgt worden gekwalificeerd:

- DV dompelvertind blik met een staalbasis van 0,23 mm. en een tinlaag van 33 g/m² tweezijdig (2,4 µm). De temperatuur van het tinbad was 318 °C.
- EV niet nabehandeld elektrolytisch vertind blik met een staalbasis van 0,21 mm. De tinlaagdikte is $\frac{1}{4}$ lbs/bb of 2,8 g/m² eenzijdig (0,4 µm).

Ter vergelijking wordt zuiver tin gebruikt:

Sn tinplaat met een afmeting van 1000 x 500 x 0,2 mm; het gehalte is 99,95 % Sn.

De tinplaat werd vervaardigd door de Nederlandse Witmetaalfabriek te 's-Gravenhage.

Het elektrolytisch vertinde blik is verkregen na een stilstand van de lijn ten behoeve van onderhoud. De nabehandelingstanks werden gevuld met zuiver water, zodat het blik niet nabehandeld werd. De voor de proeven gebruikte ronde monsters hebben een diameter van 55 mm. en zijn bij Hoogovens op een pneumatische ponsmachine vervaardigd. De onderzochte zijde van de monsters is op de lijn altijd de bovenkant geweest.

Vrijwel alle experimenten zijn uitgevoerd met EV, omdat hiermee een betere reproduceerbaarheid werd verkregen dan met DV, dat tengevolge van het fabricageproces een minder homogeen en grover kristallijn tinoppervlak heeft.

II-1. INLEIDING ONDERZOEKMETHODEN

In dit hoofdstuk zullen enkele minder vaak gebruikte meetmethoden besproken worden, die bij dit onderzoek zijn toegepast.

De coulometrische reductie is de door alle producenten en verwerkers van vertind blik gebruikte methode, om de dikte van een oxidelaag te bepalen.

Om de vorm van de hierbij verkregen reductiekromme te kunnen interpreteren werden ellipsometrische metingen uitgevoerd, omdat die gelijktijdig met een reductie kunnen plaatsvinden, zonder deze meting te storen.

Door toevallige omstandigheden was het mogelijk enkele monsters met ESCA apparatuur van "Varian" te onderzoeken. ESCA - de meest gebruikte naam

voor foto-electronen spectroscopie - is een, qua instrumentatie, tamelijk nieuwe onderzoeksmethode, die zeer geschikt is voor oppervlakte onderzoek, omdat alleen de buitenste 50 Å geanalyseerd worden.

Electronenmicroscopisch onderzoek kan uitwijzen welk oxide aanwezig is, mits het kristallijn is. Hiervoor moet de oxidelaag gescheiden worden van het oppervlak, waarvoor een prepareermethode bestaat. Deze preparaten kunnen dan ook gebruikt worden voor onderzoek met de microscan, teneinde verschillen in tinconcentraties op het oppervlak aan te tonen. Hiervoor hoeft het oxide niet in kristallijne vorm aanwezig te zijn.

II-1.1. *Coulometrie*

De coulometrische analyse is een toepassing van de wet van Faraday, die uitdrukt, dat de hoeveelheid stof, die aan een electrode wordt omgezet, evenredig is met de door die electrode gestroomde hoeveelheid electriciteit:

$$G = B i t / F m \quad (1)$$

G = gewicht omgezette stof (g)

B = atoomgewicht (g)

i = stroomsterkte (A)

t = tijd (s)

F = constante van Faraday (96500 C)

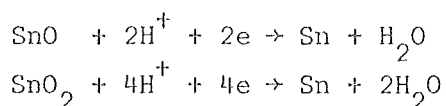
m = bij de reactie betrokken aantal electronen

Meestal wordt de coulometrie toegepast met een constante stroomsterkte, en wordt een tijdsinterval gemeten.

Wanneer een met een oxidelaag bedekt metaal in een electroliet kathodisch wordt gepolariseerd, is het einde van de reductie zichtbaar aan een verandering van de potentiaal van het monster ten opzichte van een referentie-electrode. Als de stroomsterkte constant is, gelijkmatig verdeeld over het oppervlak en met een rendement van 100% voor de reductie wordt gebruikt, kan het aantal Coulombs worden berekend dat benodigd is om het oxide te reduceren.

De coulometrische reductie is zeer geschikt voor de bepaling van de dikte van - meestal dunne - oxidelagen, en is uitgebreid toegepast voor lagen op koper en ijzer. De bruikbaarheid voor tin werd aangetoond door Salt en Thomas (22) en verder nauwkeurig bestudeerd en beschreven door

Britton en Bright (7). Later onderzoek bracht aan het licht, dat de aan de anode ontwikkelde zuurstof bij de analyse storend werkt en een positieve fout geeft in het resultaat; daarnaast wordt een scherpere indicatie van het eindpunt verkregen, als er geen zuurstof aanwezig is. Bij een oxidelaag op tin zijn er twee reductiereacties mogelijk, afhankelijk van het aanwezige oxide; in zuur milieu zijn dit:



Het is aan te nemen, dat de stanni-reductie via stanno verloopt. Uit formule (1) blijkt, dat het noodzakelijk is om te weten in welke valentietoestand het tin zich in het oxide bevindt, als men de dikte van de laag wil bepalen. Daarnaast moet bekend zijn of het soortelijk gewicht van een dunne oxidelaag gelijk is aan die van bulk materiaal. Als de beide reacties optreden en de reductiepotentialen van de beide reacties verschillend zijn, moeten er twee plateaus in de reductiekromme voorkomen. De reductiepotentialen van de beide reacties zijn echter bijna gelijk, namelijk (23):

$$\begin{aligned}\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0 & \quad E^0 = -104 - 59,1 \text{ pH (mV)} \\ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0 & \quad E^0 = -106 - 59,1 \text{ pH (mV)}\end{aligned}$$

Het moet derhalve uitgesloten geacht worden om de beide oxiden, indien aanwezig, op een coulometrische reductiekromme gescheiden waar te nemen. Deze methode, die qua uitvoering erg eenvoudig is, wordt door alle producenten en verwerkers van vertind blik gebruikt om de dikte van de oxidelaag te bepalen. Uit het feit dat de dikte van een oxidelaag op vertind blik nog steeds wordt opgegeven in mC/cm^2 - dat wil zeggen de hoeveelheid electriciteit per oppervlakte-eenheid om het oxide te reduceren - blijkt, dat men er nog altijd niet zeker van is in welke valentietoestand het tin zich in het oxide bevindt.

II-1.2. *Ellipsometrie*

De ellipsometrie is een optische methode van oppervlakteonderzoek, waarbij de verandering van de polarisatietoestand van monochromatisch licht wordt gemeten, die optreedt bij reflectie aan een oppervlak. De twee groot-

heden, die gemeten worden, geven de optische constanten van het reflecterende materiaal δ of, wanneer dit laatste met een laag is bedekt, de brekingsindex en de dikte van de laag.

Het principe van deze methode is reeds lang bekend: door Drude en Lord Raleigh werden omstreeks 1890 al dergelijke metingen verricht. Drude leidde ook de eerste-orde benaderingen af. De laatste jaren is de belangstelling voor deze methode sterk toegenomen, hetgeen blijkt uit de twee conferenties die aan dit onderwerp zijn gewijd. Dit wordt veroorzaakt door de stijgende belangstelling voor oppervlakteverschijnselen, en de mogelijkheid om met behulp van een computer de ellipsometrische formules numeriek uit te werken, hetgeen anders zeer tijdrovend is.

De elektrische lichtvector kan worden ontbonden in twee componenten, die respectievelijk evenwijdig aan en loodrecht op het invalsvlak staan. Bij reflectie aan een oppervlak veranderen de amplitudes en fasen van de beide componenten in het algemeen op verschillende wijze. Het eindpunt van de totale elektrische vector zal dan meestal een ellips beschrijven. De veranderingen in de fasen en amplitudes kunnen worden beschreven door twee hoeken Δ en ψ die door de ellipsometer indirect worden gemeten en waarvoor geldt:

$$\Delta = (\delta_{pr} - \delta_{lr}) - (\delta_{pi} - \delta_{li}) \quad (2)$$

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{A_{pr}}{A_{lr}} / \frac{A_{pi}}{A_{li}} \quad (3)$$

met δ = fase
 A = amplitude

De indices r en i duidende gereflecteerde en invallende lichtbundel aan, terwijl p en l de componenten aangeven die evenwijdig aan en loodrecht op het invalsvlak staan.

De hoeken Δ en ψ hangen nu op de volgende wijze samen met de amplitude reflectiecoëfficiënten R:

$$\frac{R_p}{R_l} = \operatorname{tg} \psi \exp(i\Delta) \quad (4)$$

Bij reflectie aan een oppervlak zonder laag zijn de gemeten hoeken Δ_0 en ψ_0 functies van:

- n_o : de brekingsindex van het medium
- n_2 : de brekingsindex van het preparaat
- k_2 : de absorptiecoëfficiënt van het preparaat
- ϕ : de hoek van inval van de lichtbundel
- λ : de golflengte van de gebruikte straling $|\lambda|$

Uit gemeten waarden van Δ en ψ kunnen dus de optische constanten van het preparaat worden berekend. Deze optische constanten hangen samen volgens

$$\bar{n} = n - ik \quad (5)$$

Als het preparaat is bedekt met een laag van dikte d zijn de gemeten hoeken Δ_d en ψ_d een functie van n_o , n_2 , k_2 , ϕ , λ en

- n_1 : de brekingsindex van de laag
- k_1 : de absorptiecoëfficiënt van de laag
- d : de dikte van de laag $|\lambda|$.

Uit de gemeten hoeken Δ_d en ψ_d moeten dan de drie onbekenden n_1 , k_1 en d worden bepaald. Voor lagen $< 100 \text{ \AA}$ is er een lineair verband tussen de dikte van de laag en de verandering in Δ en ψ .

De verandering in Δ en ψ tengevolge van de aanwezigheid van een laag, wordt voor wat ψ betreft vrijwel alleen bepaald door de absorptiecoëfficiënt k_1 en voor Δ door de brekingsindex n_1 en de dikte d .

De methode is non-destructief, en kan onder vele experimentele omstandigheden worden gebruikt, zonder dat het experiment gestoord wordt of onderbroken moet worden.

De nauwkeurigheid van de ellipsometrische methode als laagdiktemeter is ca. $0,1 \text{ \AA}$.

Het voorgaande is grotendeels ontleend aan Meijer en Bootsma (24) en Vasicev (25).

De noodzakelijke onderdelen van een ellipsometer kunnen op verschillende wijze worden opgesteld, waarbij het principe van de meting toch bewaard blijft. De bij Dr. Pappert (Hoesch, Dortmund) in gebruik zijnde Gaertner L119 - ellipsometer is uit de volgende componenten opgebouwd (zie ook figuur 1).

Een hogedruk kwiklamp geeft samen met een filter een monochromatische lichtbundel. Het licht wordt lineair gepolariseerd met een prisma, waarvan de instelnaauwkeurigheid $0,01^\circ$ is. Het licht valt vervolgens op het monster, dat in dit geval in een cel is geplaatst, waarin ook electrochemische metingen kunnen worden uitgevoerd. Het belichte oppervlak is ongeveer $1,8 \times 1,8 \text{ mm}^2$.

Het nu tengevolge van de reflectie tegen het monster elliptisch gepolariseerde licht valt op een compensator, waarmee door verandering van de stand, het faseverschil tussen de beide componenten kan worden opgeheven, zodat het licht nu weer lineair gepolariseerd is. Met het analysatorprisma wordt de stand van het lineair gepolariseerde licht bepaald. Ingesteld wordt op een minimum intensiteit met behulp van een fotomultipliatorbuis. Het monster is in een reductiecel geplaatst, om de ellipsometrische meting in verschillende stadia van de coulometrische reductie te kunnen uitvoeren. Volgens het in II-1.1. beschreven principe kan het monster gereduceerd worden. De meting wordt als volgt uitgevoerd:

Nadat het monster in de cel is geplaatst en deze is gevuld met de elektrolyet wordt via een oculair wordt bekenen of het monster egaal wordt belicht, en of zich geen gasbellen op het oppervlak bevinden. De hoek van inval is ingesteld op 45° , de polarisator staat eveneens onder een hoek van 45° ; meestal wordt zowel bij 45° als bij 135° gemeten en gemiddeld. In verband met de beschikbare tijd is alleen bij 45° gemeten. De brekingsindex van de elektrolyet (0,0018 M HBr) bedraagt:

$$n_o = 1,338.$$

De golflengte van het gebruikte licht is $4010 \text{ \AA}$.

Vervolgens wordt, met verwijderde compensator, door verdraaien van de analysator een minimum gezocht in de doorgelaten lichtintensiteit.

De op de analysator afgelezen hoek α , die overeenkomt met het minimum, wordt op de compensator overgebracht.

De compensator wordt nu in de stralengang gebracht en omdat de compensator de faseverschillen opheft, is het licht nu lineair gepolariseerd. Opnieuw wordt nu met de analysator een minimum in de lichtintensiteit gezocht. De afgelezen hoek β geeft de stand van het lineair gepolariseerde licht ten opzichte van het invalsvlak.

Vervolgens wordt nu gedurende een bepaalde tijd coulometrisch gereduceerd, en daarna een nieuwe ellipsometrische meting uitgevoerd.

Gedurende deze meting, die ongeveer 3 min. duurt, wordt het monster met een zeer lage stroomsterkte kathodisch gepolariseerd, om te voorkomen dat het monster tijdens de meting weer oxideert. In een aantal stappen wordt zo het eindpunt van de reductie bereikt, en de laatste meting - als het ware op zuiver tin - uitgevoerd.

Door Vasicek (25) is afgeleid, dat het volgende verband bestaat tussen de gemeten hoeken α en β en de ellipsometrische hoeken Δ en ψ :

$$\cos 2 \psi = \cos 2 \gamma \cdot \cos 2 \alpha \quad (6)$$

$$\operatorname{tg} \Delta = \pm \operatorname{tg} 2 \gamma / \sin 2 \alpha \quad (7)$$

met: $\gamma = \beta - \alpha \quad (8)$

Voor het uitwerken van de metingen zijn twee Fortran IV programma's gebruikt, die een deel zijn van het programma van McCrackin (26).

Het eerste programma berekent de optische constanten van het substraat van een meting, waarvan wordt aangenomen, dat zich geen oxide meer op het oppervlak bevindt, en die aan het einde van de reductie is uitgevoerd. Het tweede programma berekent hoeken Δ en ψ uit de berekende optische constanten van het substraat en gekozen waarden voor de dikte en de optische constanten van de oxidelaag. Deze hoeken worden vervolgens vergeleken met de gemeten hoeken, tot een zo goed mogelijke overeenstemming is verkregen. Uiteraard geven de coulometrische metingen de grenswaarden voor de dikte van de laag, terwijl in een artikel van Bockris (27) uiterste waarden werden gevonden voor de optische constante van tot dan toe onderzochte oxiden.

II-1.3. Röntgen foto-electronenspectroscopie

De röntgen foto-electronenspectroscopie - ook wel electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) of induced electron emission (IEE) genoemd - biedt de mogelijkheid om de bindingsenergie van electronen in de verschillende banen van alle elementen, behalve waterstof te bepalen. Samen met de "chemical shift" - de verandering van de bindingsenergie tengevolge van een andere omgeving van het atoom in een verbinding ten opzichte van die in het element zelf - biedt dit bijvoorbeeld de mogelijkheid de oxidatietoestand van een element te bepalen.

Bij de wisselwerking tussen stralingskwanten en materie kunnen vier processen worden onderscheiden:

- röntgenabsorptie
- röntgenfluorescentie
- electronenemissie
- Auger-electronenemissie

Bij het foto-ionisatieproces maakt röntgenstraling in verschillende banen electronen vrij, die òf in de valentieband in de buurt van de Fermi-niveaus geabsorbeerd worden, òf als foto-electronen het atoom verlaten met de energie:

$$E_k = E_r - E_b$$

(9)

waarbij:

E_k = kinetische energie van het fotoëlectron

E_r = energie gebruikte röntgenstraling

E_b = bindingsenergie van het electron

Welke van deze processen plaats vindt, is afhankelijk van de energie van de ingestraalde fotonen ($E_r = h\nu$) en de uitvoering van het experiment.

Bij de röntgenabsorptie-spectroscopie wordt de vermindering van de ingestraalde röntgenkwanten als functie van de frequentie gemeten.

Bij de foto-electronenspectroscopie wordt gewerkt met mono-energetische electronen en wordt de energieverdelingsfunctie van de foto-electronen gemeten.

Bij het opvullen van de lege plaats kan de energie direct als straling (röntgenfluorescentie) vrijkomen, of door gelijktijdige emissie van een foto-electron (Auger-foto-electronenspectroscopie). Een belangrijk voordeel van de foto-electronenspectroscopie is de eenvoud, waarmee de spectra geïnterpreteerd kunnen worden; tengevolge van de vaste ingestraalde energie, is de waargenomen kinetische energie van de foto-electronen een directe afbeelding van de energieniveaus van de banen.

Daarentegen zijn bij röntgenfluorescentie- en Auger-electronenspectroscopie altijd twee of drie energieniveaus betrokken.

Omdat alleen die electronen, die niet geabsorbeerd worden en het oppervlak dus kunnen verlaten, gemeten worden, vindt de analyse plaats over een dikte van ca. $50 \text{ \AA}$, waarbij de meeste informatie wordt verkregen uit de buitenste $20 \text{ \AA}$. Men beweert, dat als het oppervlak voor een tiende deel

is bedekt met een monomoleculaire laag, deze kwalitatief nog aantoonbaar is.

Alle niveaus, waarvan de bindingsenergie kleiner is dan de fotonenenergie kunnen dus gemeten worden. Men gebruikt veelal de $K\alpha$ -straling van Al of Mg, waarvan de energie respectievelijk 1486,6 eV en 1253,6 eV bedraagt. Al in de twintiger jaren onderzochten Robinson en de Broglie de energieverdeling van gemitteerde electronen bij de bestraling van verschillende elementen. Pas na het oplossen van vele instrumentele moeilijkheden bereikte Siegbahn het noodzakelijke scheidend vermogen bij de zeer hoge gevoeligheid, om deze lijnen zichtbaar te maken. Siegbahn (30) berekende ook de bindingsenergieën van de electronen van alle elementen. Vooral na de ontdekking van de "chemical shift" en de verder verbeterde instrumentatie, is de belangstelling voor deze analysetechniek sterk toegenomen.

In figuur 2 is schematisch de opbouw van een foto-electronenspectrometer getekend, die om een horizontale as rotatiesymmetrisch is.

De vrijgemaakte foto-electronen doorlopen, voor ze door een ringvormige gleuf de analysator binnenkomen, een potentiaalverschil, waardoor ze afgeremd worden: door continue verandering van dit potentiaalverschil wordt een energieverdelingsspectrum verkregen. Binnen de analysator heerst een constant potentiaalverschil, zodat na tweemaal focuseren de electronen die een bepaalde kinetische energie hadden op een fotomultiplicatorbuis vallen, waarvan de gegevens in een computer worden verwerkt en opgeslagen. Nadat een bepaald aantal, vooraf opgegeven, malen het spectrum is doorlopen, kan dit op een oscilloscoop of een x-y-recorder worden weergegeven.

II-2. Samenstelling en doel van de proevenseries

Ten behoeve van de experimenten zijn zes series monsters gegloeid. De monsters van serie A zijn gegloeid in een droogstoof en gebruikt om de reductieapparatuur te beproeven. Voor serie B hebben de gloeiingen plaats gevonden op de kookplaat, die ook voor alle latere warmtebehandelingen is gebruikt. Een vooronderzoek naar de invloed van de gloeitijd en de gloeitemperatuur op de oxidatiesnelheid en de vorm van de reductiekromme is uitgevoerd in serie C. De monsters van serie D zijn gedurende 15,30 en 60 minuten gegloeid bij temperaturen tussen 100 en 210 °C. Behalve voor coulometrisch onderzoek, werden deze monsters ook gebruikt voor

ellipsometrie en foto-electronenspectroscopie.

Om een relatie te vinden tussen vertind blik en zuiver tin werden gereduceerde monsters zuiver tin in serie E gegloeid onder dezelfde condities als die van serie D; een aantal van deze monsters is gebruikt voor microscopisch, electronenmicroscopisch en micro-scan onderzoek.

In serie F werden monsters gegloeid tussen 190 en 220 °C, teneinde meer waarnemingen te verkrijgen bij hogere temperatuur. Deze monsters zijn uitsluitend voor microscopisch en coulometrisch onderzoek gebruikt.

Tenzij speciaal vermeld, zijn alle metingen uitgevoerd met EV, niet nabehandeld, electrolytisch vertind blik.

III-1. INLEIDING RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK

Hoofdstuk III behandelt uitsluitend de bepaling van de valentietoestand van het tinoxide en de verklaring van de veranderingen in de gedaante van de coulometrische reductiekromme, die optreden tengevolge van een warmtebehandeling.

Aan de hand van de resultaten van dit deel van het onderzoek zal een model worden opgesteld voor de oxidatie van niet nabehandeld electrolytisch vertind blik. Het model zal vervolgens worden getoetst aan de resultaten van het onderzoek, waarbij ook enkele aanvullende onderzoeken zullen worden besproken.

Hoofdstuk IV behandelt dan de resultaten van het onderzoek naar de oxidatiesnelheid van vertind blik als functie van de gloeitijd en gloeitemperatuur.

De bij dit onderzoek gebruikte opstellingen voor de coulometrische reductie en de warmtebehandeling van de monsters zijn beschreven in hoofdstuk VI.

III-2.1. *Coulometrie*

Na de beproeving van de reductie-opstelling zijn monsters gedurende 30 minuten bij 200 °C gegloeid onder de gestandaardiseerde omstandigheden zoals beschreven in VI-1; tevens werden monsters gegloeid in argon, die 10 ppm zuurstof bevat.

In figuur 3 zijn de coulometrische reductiekrommen weergegeven, die elk een gemiddelde zijn van 10 metingen; van alle gemeten reductiekrommen - bij één bepaalde warmtebehandeling - worden karakteristieke punten opgemeten, en uit het gemiddelde daarvan de best bijpassende kromme gezocht. Tevens is een reductiekromme getekend van het materiaal zoals het bij de fabricage werd verkregen, voortaan uitgangstoestand genaamd.

Bovendien is een deel van de kromme getekend, die de eerste afgeleide naar de tijd is (E) van de reductiekromme; een maximum in deze kromme duidt een buigpunt aan in de reductiekromme. Bij een snelle potentiaalverandering komt het tijdstip, waarop E maximaal is overeen met de voor de reductie benodigde tijd. Meerdere maxima in de E - t kromme duiden op meerdere buigpunten, die bijvoorbeeld meerdere reductiestappen zouden

kunnen zijn.

Op een tweede as in figuur 3 is de reductiewaarde voor het oxide aangegeven in mC/cm^2 .

Van een reductiekromme zullen de volgende belangrijke punten worden gedefinieerd, (zie figuur 4):

- 1). de benodigde tijd van stroomdoorgang voor reductie van het oxide wordt verkregen door een raaklijn te trekken aan het deel van de kromme na de potentiaalomslag (AB) en een raaklijn aan de kromme in het buigpunt (CD). Het snijpunt O bepaalt de reductiewaarde van het aanwezige oxide. Bij een snelle potentiaalomslag komt dit punt overeen met het tijdstip, waarop een maximum in de E-t kromme optreedt;
- 2). als de coulometrische reductiepotentiaal (CRP) wordt de minimum-potentiaal gedefinieerd, die in een reductiekromme voorkomt, mits deze enige tijd constant blijft. Deze potentiaal wordt dan beschouwd als de potentiaal te zijn, waarbij het oxide wordt gereduceerd.

Opvallende punten aan de reductiekrommen van figuur 3 zijn:

- 1). de sterke verandering van de CRP ten opzichte van die van de uitgangstoestand, die optreedt na een gloeiing van 30 minuten bij 200°C ;
- 2). de "dikte" van de oxidelaag op het in argon gegloeide monster is iets minder, maar de verandering van de CRP ten opzichte van het materiaal in uitgangstoestand is even groot als die van het in lucht gegloeide monster;
- 3). de E-t kromme geeft aan, dat het materiaal in uitgangstoestand maar één buigpunt heeft, hetgeen impliceert, dat er ook een reductiestap is; als de potentialen van mogelijke reductiestappen echter dicht bij elkaar liggen, dan kan het ook zijn dat ze niet te onderscheiden zijn;
- 4). de gegloeide monsters bezitten twee buigpunten, en er zouden derhalve minstens twee reductiestappen moeten zijn;
- 5). door de gloeiing is de "dikte" van de oxidelaag slechts weinig toegenomen, als we aannemen dat in beide gevallen hetzelfde oxide aanwezig is; zijn er oxides met verschillende valentietoestanden, dan is een diktevergelijking uit een reductiekromme niet mogelijk.

- 6). de aanlooptkromme is verrassend, omdat het monster in de eerste fase van de reductie edeler wordt, hetgeen bij reductie van een oxide - dat gewoonlijk de meest stabiele toestand is - niet verwacht wordt.

Dat het in argon gegloeide monster toch geoxideerd wordt, komt omdat de partiële zuurstofdruk van een tinoxide bij 200 °C ca. 10^{-53} atm is (zie ook III-2.8). De 10 ppm zuurstof in argon is dus voldoende voor de oxidatie; dat de diktetoename geringer is dan van het in lucht gegloeide monster moet dan aan een beperkt zuurstofaanbod geweten worden. Dat de CRP van de in lucht en argon gegloeide monsters gelijk is, betekent, dat voor de verandering van de CRP kennelijk een ander mechanisme verantwoordelijk is dan voor de oxidegroei.

In de proevenseries, waarmee de apparatuur is getest, zijn ook monsters dompelvertind en nabehandeld electrolytisch vertind blik geoxideerd. Opvallend is, dat dompelvertind blik ook in de uitgangstoestand twee buigpunten heeft. Zowel het dompelvertinde als het nabehandelde electrolytisch vertinde blik geven na een warmtebehandeling van 30 minuten bij 200 °C een dubbel buigpunt.

Voor proevenserie C werden monsters gegloeid volgens bijgaand schema, om te onderzoeken wat de invloed van de gloeitijd en temperatuur zou zijn op de CRP.

tijd (min.)	temperatuur (°C)		
	160	180	200
15			X
30	X	X	X
60			X

In figuur 5 en 6 zijn de coulometrische reductiekrommen getekend, die opnieuw een gemiddelde zijn van een aantal metingen. Uit de resultaten van latere proevenseries zal blijken, dat de spreiding, in het algemeen, niet groot is.

Uit de figuren 5 en 6 blijkt:

- 1). de verschuiving van de CRP verloopt continu met de warmtebehandeling;
- 2). ondanks dat de dikte niet toeneemt - soms eerder afneemt - is er een grote verandering in de CRP.

In deze proevenserie zijn ook monsters dompelvertind blik gegloeid. De reproduceerbaarheid van de reductiekrommen van dit materiaal is echter veel minder dan van die van EV. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door het minder homogene, en grover kristallijne tinoppervlak. Immers door het gebruik van een capillair in de reductiecel wordt de gemeten potentiaal bij de reductie van dompelvertind blik voor een belangrijk deel bepaald door een of slechts enkele tinkristallen. Hierdoor wordt een slecht gemiddeld beeld van het gehele oppervlak verkregen. De grootte van de tinkorrels op elektrolytisch vertind blik is veel kleiner, en daar wordt dan wel een goed gemiddeld beeld van het totale oppervlak verkregen. Deze veel mindere reproduceerbaarheid is er de oorzaak van dat alle experimenten vrijwel uitsluitend met EV zijn uitgevoerd.

Om een vollediger beeld te krijgen van de invloed van gloeitijd en gloei-temperatuur zijn proevenserie D monsters over een groter temperatuurbied gegloeid.

tijd (min.)	temperatuur (°C)							
	100	120	140	160	180	200	210	220
15	X			X	X	X	X	X
30	X	X	X	X	X	X	X	X
60	X			X		X		

In figuur 7 zijn gemiddelde reductiekrommen getekend voor alle gloei-omstandigheden. Duidelijk is ook nu weer de verschuiving van de CRP. Van monsters die òf langdurig òf bij hoge temperatuur zijn gegloeid komt de CRP weer terug naar die van de uitgangstoestand: er is kennelijk een maximum voor deze verschuiving (fig. 8). In veel van deze reductiekrommen komen ook weer meerdere - soms zelfs drie - buigpunten voor.

Om te controleren of deze verschuiving van de CRP en het optreden van meerdere buigpunten specifiek voor het gebruikte vertinde blik zijn, zijn monsters zuiver tin en EV coulometrisch gereduceerd in de glove-box. De reductie is met een zodanige ladingsdoorgang uitgevoerd, dat zeker alle oxide gereduceerd moet zijn. De reductie is uitgevoerd in de gebruikelijke HBr-electrolyt, daarna is het monster tweemaal gespoeld met gedemineraliseerd water en tweemaal met aceton om het drogen te versnellen. De reductie werd in de glove-box onder argon uitgevoerd, omdat volgens Shah en Eurof Davies (20) een inhibiterende oxidelaag gevormd kan worden uit restanten electrolyt en lucht als het monster uit de oplossing wordt gehaald.

Ter controle zijn bij deze proevenserie E ook monsters niet gereduceerd EV beproefd. De omstandigheden, waaronder werd gegloeid zijn:

tijd (min.)	temperatuur (°C)					
	120	160	180	200	210	220
15				+	+	+
30	+ox	+ox	+ox	+ox	+ox	+ox
60	+	+	+ox	+ox	+o	o
+ electrolytisch vertind blik o electrolytisch vertind blik, gereduceerd x zuiver tin, gereduceerd						

Ook bij het gereduceerde EV en zuiver tin verschuift de CRP; bij het gereduceerde EV is er echter (nog) geen maximum in de verschuiving. Uit het microscopisch onderzoek is gebleken, dat de verdeling van het oxide over het oppervlak zeer onregelmatig was. Wel komen er, zowel bij gereduceerd EV als bij zuiver tin, meerdere buigpunten voor in de coulometrische reductiecurve.

Het gereduceerde materiaal bevat, ondanks alle voorzorgen, een in verhouding nog aanzienlijke oxidelaag. Onder de omstandigheden, waaronder dit onderzoek is uitgevoerd is het uitgesloten om monsters te verkrijgen, die absoluut vrij van oxide zijn.

Teneinde meer waarnemingen te verkrijgen voor de kintiek van de oxide-groei, zijn monsters bij hogere temperaturen gegloeid.

Het gloeischema voor serie F was:

tijd (min.)	temperatuur (°C)						
	180	190	200	205	210	220	225
8						X	X
15				X	X	X	X
30	X	X	X	X	X	X	X
60	X	X	X	X	X		
240	X		X				
1200	X						

De bij 225 °C gegloeide monsters bleken gedeeltelijk gesmolten te zijn, vermoedelijk door smelten van de legeringslaag.

Er zijn monsters gedurende 4 en 20 uur gegloeid, om na te gaan, of door langdurig gloeien bij lage temperatuur toch een flinke oxidelaag gevormd zou worden. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. De resultaten van deze proeven zullen voornamelijk verwerkt worden in hoofdstuk IV.

III-2.2. *Ellipsometrie*

Uit bij Hoogovens verricht onderzoek aan oxidelagen op dompelvertind blik is gebleken, dat er bij, onder bepaalde omstandigheden gegloeide monsters, twee buigpunten optreden in de coulometrische reductiekromme. De indruk bestaat - bevestigd door een artikel van Aubrun (28) - dat hier sprake is van de afzonderlijke reductie van SnO en SnO_2 . Daarbij werd geen acht geslagen op de evenwichtsreductiepotentialen van SnO en SnO_2 , die zo dicht bij elkaar liggen, dat het uitgesloten geacht moet worden om ze in een coulometrische reductiekromme gescheiden waar te nemen. Verwacht werd, dat de ellipsometrie aanvullende gegevens zou kunnen verschaffen, omdat een ellipsometrische en een coulometrische analyse gelijktijdig kunnen worden uitgevoerd. Uitgaande van de veronderstelling, dat de optische constanten van de beide tinoxiden verschillend zouden zijn - literatuurwaarden werden niet gevonden - zou er een relatie moeten bestaan tussen het optreden van de beide buigpunten en de ellipsometrische waarnemingen; dit zou zich uiten in een verandering van de optische constanten van de

oxidelaag. Omdat uit de ellipsometrische waarnemingen ook een dikte berekend kan worden, moet er een knik komen in het verband tussen de dikte van de laag en de tijd van coulometrische stroomdoorgang, omdat voor de reductie van SnO_2 tweemaal zoveel electronen nodig zijn, als voor de reductie van SnO .

Hoewel geen absolute zekerheid verkregen zou kunnen worden over welk oxide aanwezig is, zou deze methode in ieder geval een extra gegeven opleveren.

Bij de uitvoering van de ellipsometrische analyse worden twee hoeken α en β gemeten, die worden omgerekend naar de ellipsometrische hoeken Δ en ψ . Voor een substraat zonder laag kunnen uit deze hoeken de optische constanten van het substraat berekend worden. Aangezien deze waarden bij de verdere berekeningen nodig zijn, zijn α en β gemeten aan het einde van de reductie. Tijdens deze meting bleef de kathodische stroom ingeschakeld om te voorkomen dat het monster in de tussentijd weer zou oxideren. Uit de gemiddelde waarden van Δ en ψ van een aantal metingen werd voor het kale electrolytisch vertinde blik berekend: brekingsindex $n_2 = 0,9206$ en absorptiecoëfficiënt $k_2 = 0,0149$. Hoewel de spreiding in de waarnemingen veel groter is dan de afleesnauwkeurigheid van de analyser ($0,01^\circ$), heeft dit geen grote invloed op de optische constanten. In tabel 1 zijn voor een aantal Δ en ψ waarden, berekend uit α en β paren, de optische constanten berekend.

Voor de brekingsindex wijkt sterk af van de door Clegg gemeten (29) waarde van een opgedampte $25 \text{ \AA}$ dikke tinlaag: $n_2 = 2,3$. Dit grote verschil wordt veroorzaakt door een verschil in oppervlaktetoestand.

Nadat de gemeten α en β waarden omgerekend in Δ en ψ bleek, dat de ψ waarden maar weinig veranderen door de reductie. Dit betekent, dat de absorptiecoëfficiënt van het oxide vrijwel nul is. Hierdoor bleek het achteraf, dat de gedachte procedure om de waarnemingen uit te werken niet mogelijk was. Desalnietemin zal de procedure voor het verwerken van de resultaten hieronder worden weergegeven.

Uit de coulometrische waarnemingen worden de maximale waarden gevonden voor de oxidelaagdikte. Aangenomen, dat de soortelijke massa van een dunne oxidelaag gelijk is aan die van bulkmateriaal, komt voor SnO een reductiewaarde van 1 mC/cm^2 overeen met een laagdikte van $10 \text{ \AA}$. De maximaal te verwachten dikte is dan voor deze proevenserie (D) ca. $150 \text{ \AA}$.

Daarbij is nog geen rekening gehouden met de ruwheidsfactor, de verhouding tussen het werkelijke, actieve oppervlak en het geometrische oppervlak. Hoewel een ruwheidsfactor $R = 2$ vermoedelijk aan de lage kant is, betekent het, dat de maximaal voorkomende laagdikte dan ca. $75 \text{ \AA}$ zal zijn. Er is een poging gedaan met een hydrofielbalans een monomoleculaire olielaag op een monster vertind blik aan te brengen, om daaruit de ruwheidsfactor te bepalen. Omdat de apparatuur niet geschikt was voor de bedoelde meting is dit mislukt, hoewel het de vraag is of het anders wel gelukt zou zijn.

De procedure is nu, dat met de optische constanten van het substraat (n_2, k_2), de golflengte van het licht (λ), de invalshoek van het licht (ϕ), en de brekingsindex van het medium (n_o) als vaste waarden, en de dikte (d) en de optische constanten van de oxidelaag (n_1, k_1) als variabelen door de computer voor elk pakket gegevens de bijbehorende waarden van Δ en ψ worden berekend.

Voor de optische constanten van de oxidelaag worden de door Bockris (27) vermelde grenswaarden van de bekende oxiden gebruikt, te weten $n_1 = 1,0-4,0$ en $k_1 = 0-3,2$.

De berekeningen werden uitgevoerd met de volgende waarden:

$$\begin{aligned}n_o &= 1,338 \\n_1 &= 1,0 \text{ tot } 4,0 \text{ met stappen van } 0,5 \\k_1 &= 0 \text{ tot } 3,5 \text{ met stappen van } 0,5 \\n_2 &= 0,9206 \\k_2 &= 0,0149 \\\phi &= 45^\circ \\\lambda &= 4010 \text{ \AA} \\d &= 0 \text{ tot } 150 \text{ \AA} \text{ met stappen van } 25 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Met de uit deze gegevens berekende waarden van Δ en ψ , zijn die waarden voor n_1 en k_1 gekozen, die het best overeenkomen met de gemeten Δ en ψ waarden:

$$n_1 = 1,4 - 1,6 \quad k_1 = 0 - 0,1$$

De berekeningen worden nu herhaald met de volgende waarden voor de variabelen:

$n_1 = 1,4$ tot $1,6$ met stappen van $0,05$

$k_1 = 0$ tot $0,3$ met stappen van $0,05$

$d = 0$ tot 150 met stappen van 10

Van deze berekende waarden is voor $n_1 = 1,5$ een grafiek gemaakt (fig. 9), waarin de Δ en ψ waarden tegen elkaar zijn uitgezet voor verschillende k_1 en d waarden.

Het is nu de bedoeling om voor diverse waarden voor de brekingsindex een dergelijke figuur te maken en daarin de gemeten waarden te tekenen.

Vervolgens moet uitgezocht voor welke omstandigheden de best aanpassing wordt verkregen. Eventueel kan nog een verdere verfijning van de figuur gemaakt worden.

Op deze wijze kunnen zowel de optische constanten als de dikte van de laag met een, afhankelijk van de aanpassing, zekere onwaarschijnlijkheid bepaald worden.

Omdat bij de uitgevoerde metingen de ψ waarden niet veel veranderen door het verwijderen van de laag, kan geen uitsluitel verkregen worden over de brekingsindex van de laag, omdat de Δ - ψ figuren voor alle n_1 waarden met $k_1 = 0$ vrijwel samenvallen. De waarden van de brekingsindex en de dikte van de laag bepalen samen de Δ waarden, zodat uit de Δ waarden zonder bekende waarde van de brekingsindex de dikte niet bepaald kan worden.

In eerste orde benadering, voor lagen dunner dan $100 \text{ \AA}$, geldt dat de verandering in Δ en ψ door het verwijderen van de laag recht evenredig is met de dikte van de laag. De gemeten Δ en ψ waarden moeten dus op een rechte liggen. Voor de bij 200°C gegloeide monsters zijn de meetpunten in figuur 10 uitgezet.

Als de punten niet op een rechte maar op een gebogen lijn liggen, zijn er twee mogelijkheden:

- 1). de n_1 of k_1 van de laag is niet constant en verandert continu met de dikteverandering;

- 2). de dikte van de laag is groter dan $100 \text{ \AA}$.

Komt er een knik in het verband tussen de gemeten punten, dan is er een plotselinge verandering in de optische constanten van de laag opgetreden; dit betekent dan dat er twee verschillende lagen waren.

Uit de gemeten Δ - ψ relaties werd niet de indruk verkregen, dat er twee oxides zouden zijn.

Wel is het duidelijk, dat van elk monster veel meer punten gemeten hadden moeten worden. Omdat de meettijd echter tamelijk lang is (ca. 3 min.), zal voor dit soort metingen alleen een automatische ellipsometer een voldoende aantal meetpunten kunnen leveren tijdens een coulometrische reductie.

III-2.3. *Foto-electronenspectroscopie*

In het applicatielaboratorium van "Varian" te Darmstadt zijn enkele geoxideerde blikmonsters van serie D onderzocht onder leiding van Dr. W. Bremser.

Daartoe zijn stripjes van ca. 1 x 0,5 cm op de monsterhouder geplakt. Van alle monsters zijn 25 scans van 10 s gemaakt over een energiebereik van 10 eV, dat opgesplitst is in 150 kanalen. In elk van deze kanalen wordt de som van het aantal pulsen voor die betreffende energie bepaald, dat iedere keer bij het doorlopen van het spectrum wordt verkregen. De inhoud van de kanalen kan aan het einde van de meting op een X-Y recorder worden weergegeven. Met behulp van de computer, die ook de metingen uitvoert, wordt een lijn getrokken door telkens het gemiddelde van een bepaald aantal punten; het aantal punten, waarover gemiddeld wordt, kan ingesteld worden. Omdat de inhoud van de kanalen in het geheugen van de computer wordt opgeslagen, kunnen meerdere spectra worden getekend, met verschillende aanpassingen. Eventueel kan ook een "peak-matching" techniek worden toegepast, waardoor, als er meerdere krommen zijn, deze gescheiden weergegeven kunnen worden. Het scheiden van de krommen heeft nu langs grafische weg plaats gevonden, door de op het oog beste kromme om een as te spiegelen. Door deze van de totaalkromme af te trekken, blijft de andere kromme over, mits er niet meer dan twee zijn.

Speciaal voor koolstof moet deze piekscheiding uitgevoerd worden, omdat de C-1s piek als referentie dienst doet; de door Siegbahn (30) berekende bindingsenergie voor C-1s is 284 eV. Deze referentie is nodig, omdat het monster in de analyser enigszins opgeladen kan worden, waardoor de gemeten bindingsenergie een afwijking vertoont. Alle spectra worden nu zo verschoven, dat de C-1s piek op 284 eV komt. Van alle monsters werd de bindingsenergie van het tin 3d5 (485 eV), het koolstof 1s (284 eV) en het zuurstof 1s (532 eV) electron gemeten. De gemeten spectra zijn, ca. 12 maal verkleind, weergegeven in figuur 11.

Het tinspectrum van het uitgangsmateriaal vertoont na splitsing twee pieken, waarvan de rechtse afkomstig zou zijn* van metallisch tin (Sn^0) en de linkse van Sn^{2+} . Voorlopig wordt aangenomen, dat Sn^{2+} aanwezig is in de vorm van SnO ; voor tinzouten zijn iets andere bindingsenergieën te verwachten, zodat het verstandig geweest zou zijn om standaardmonsters te meten. De Sn^{2+} piek ligt links van de Sn^0 piek, omdat de bindingsenergie van de electronen in een ion, dat aan een negatief ion - in dit geval zuurstof - is gebonden, groter is dan die in het metaalrooster. Als er Sn^{4+} aanwezig geweest zou zijn, dan zou er verder naar links - bij nog hogere bindingsenergie - nog een piek moeten zijn. Gezien het verloop van de spectra lijkt dit niet waarschijnlijk. Dat zowel Sn^0 als Sn^{2+} worden aangetoond, kan twee redenen hebben:

- 1). alleen die electronen, die op een zodanige diepte in het materiaal worden geëmitteerd, dat ze met hun beschikbare kinetische energie het oppervlak van het monster kunnen verlaten, worden geanalyseerd. Dit betekent, dat de analyse wordt beperkt tot de buitenste $50 \text{ \AA}$ van het preparaat, waarbij het grootste deel van de informatie uit de buitenste $20 \text{ \AA}$ wordt verkregen. Als de oxidelaag dus dunner is dan $50 \text{ \AA}$, kan men zowel een piek van Sn^0 als van Sn^{2+} verwachten;
- 2). als de laag gemiddeld meer dan $50 \text{ \AA}$ dik is, maar niet overal even dik, kan men toch een piek van Sn^0 verwachten, namelijk van die plaatsen, waar de oxidelaag dunner van $50 \text{ \AA}$ is.

Een blikmonster, dat 30 minuten is gegloeid bij 160°C , geeft een spectrum, waarop in verhouding veel minder Sn^0 en meer Sn^{2+} aanwezig is. De verhouding van de hoogte van de pieken - het aantal geanalyseerde electronen met een bepaalde energie - van de verschillende spectra, kan niet met elkaar vergeleken worden, omdat de vermenigvuldigingsfactoren in Darmstadt niet constant gehouden zijn.

*)

De interpretatie van de resultaten is niet zo eenvoudig, en er werd dan ook dankbaar gebruik gemaakt van de ervaring van Bremser.

Wanneer een monster echter 30 minuten bij 180 of 200 °C is gegloeid, dan is er in verhouding meer Sn^0 en minder Sn^{2+} . Gloeiïngen van 60 minuten bij 200 en 30 minuten bij 210 en 220 °C geven spectra, waarop vrijwel uitsluitend een piek van Sn^{2+} wordt gevonden.

De interpretatie van de andere spectra is veel minder eenvoudig. Opvallend is, dat van die monsters, waarvan de tinspectra afwijken, ook de koolstof en zuurstof spectra een andere gedaante hebben.

De rechter koolstofpiek is vermoedelijk afkomstig van het plakband, waarmee de monsters op de monsterhouder zijn vastgeplakt; bovendien wordt altijd wel koolstof neergeslagen van gekraakte olie van de vacuumpomp. Bremser verondersteld, dat de linker koolstofpieken afkomstig zijn van CO_2 ; bij vrijwel alle basische oxiden, die hij heeft geanalyseerd, heeft hij een CO_2 -piek gevonden. Vermoedelijk is dit geadsorbeerde CO_2 .

De zuurstofspectra zijn verreweg het moeilijkst, omdat ze ook niet allemaal gescheiden kunnen worden op de, bij de andere spectra toegepaste, grafische methode. Naar aanleiding van de analyse van de tin- en koolstof-spectra mogen we verwachten, dat er zuurstofpieken zullen voorkomen afkomstig van tinoxide en van CO_2 ; mogelijk ook nog van geadsorbeerde zuurstof.

III-2.4. *Lichtmicroscopie*

Onder verschillende omstandigheden gegloeide monsters vertind blik zijn - rechtstreeks op het oppervlak - onder de microscoop bekeken. Daarbij bleek er een groot verschil te zijn in de morfologie van oxidedeeltjes op dompel en electrolytisch vertind materiaal.

Het oxide op dompelvertind blik bestaat uit vlakke, tamelijk scherp begrensde plaatsjes, die vaak een schelpachtige vorm hebben. Op electrolytisch vertind blik is verreweg het grootste deel van het oxide aanwezig in de vorm van "spinnetjes", kernen met een aantal uitlopers.

Soms komen ook de vlakke, schelpvormige plaatjes voor, zoals op dompelvertind blik. Deze plaatjes zijn dan meestal geconcentreerd op bepaalde tinkristallen. De concentratie van de oxidedeeltjes is niet over het hele oppervlak gelijk; ook die op verschillende tinkristallen is vaak verschillend. Van onder verschillende omstandigheden gegloeide monsters zijn foto's gemaakt, die een indruk geven van de verdeling over het oppervlak, de grootte van de oxidedeeltjes en de invloed van gloeitijd en gloeitemperatuur op de hoeveelheid oxide. Op foto 9 zijn deze beide

vormen duidelijker zichtbaar. Foto 11 en 12 tonen het oxide op dompel-vertind blik.

III-2.5. *Electronenmicroscopie*

Op de in VI-3 beschreven wijze zijn extractie-replica's vervaardigd voor onderzoek in de electronenmicroscoop. Een gedurende 30 minuten bij 210 °C gegloeid monster electrolytisch vertind blik vertoonde, bij een vergroting van 2100 x (foto 13) eenzelfde beeld als lichtmicroscopisch direct op het oppervlak (foto 9), hetgeen betekent, dat de prepareermethode goed voldoet.

Van de aanwezige "spin"achtige oxiden werden helderveld- (foto 14,16) en diffractie-opnamen (foto 15) gemaakt. In tabel 2 zijn de gegevens vermeld van een aantal uitgewerkte diffractiepatronen, die aantonen dat het spinachtige oxide α -SnO moet zijn. Deze conclusie is voor een belangrijk deel gebaseerd op het voorkomen van de (001) reflectie, waarvan de d-waarde ($d = 4,85 \text{ \AA}$) niet verward kan worden met die van andere oxiden.

Een diffractie-opname op materiaal tussen de oxidedeeltjes vertoont een diffuus ringenpatroon (zie foto 18).

Dit diffuse ringenpatroon komt over het gehele oppervlak voor, en is soms ook zichtbaar bij een diffractiepatroon van het kristallijne oxide, mits een klein gedeelte van de ondergrond wordt meegenomen.

Om na te gaan of dit mogelijk afkomstig is van restanten formvar, of van de opgedampte koolstof, werden ook opnamen gemaakt van formvar en koolstof (zie foto 19 en 20).

Naast het spinachtige oxide komt soms ook een schelpvormige oxide voor. Foto 21 toont een overzicht van een aantal van deze schelpen. Diffractie-opnamen (zie foto 23) van delen van deze schelpen geven vaak een stippenpatroon, hetgeen erop wijst dat het eenkristallijne deeltjes zijn.

In tabel 2 zijn ook een aantal van deze patronen uitgewerkt. Sommige reflecties lijken meer op het metastabiele, orthorhombische SnO - dat volgens Donaldson (31) tot 270 °C stabiel zou zijn in lucht - dan op het tetragonale α -SnO.

Op monsters, die gedurende 30 minuten bij 180 °C zijn gegloeid komen slechts weinig kristallijne oxidedeeltjes voor. Het is dan ook nog niet duidelijk tot welke vorm ze zullen uitgroeien (zie foto 26, 28), hoewel enkele uitgewerkte diffractiepatronen aantonen, dat het α -SnO is. De deeltjes zijn kennelijk vaak monokristallijn. Op de ondergrond worden weer

dezelfde ringen gevonden bij diffractie (zie foto 25).

Op het uitgangsmateriaal werd geen kristallijn oxide gevonden, hoewel dit natuurlijk niet betekent, dat het absoluut niet aanwezig is. Diffractie van de ondergrond vertoont ook bij het uitgangsmateriaal de diffuse ringen.

Aangezien de diffuse ringen steeds voorkomen en niet afkomstig kunnen zijn van formvar of koolstof, moet worden aangenomen, dat het "amorf" oxide is. Als uit de sterkte van de ringen een conclusie getrokken mag worden, dan betekent dit, dat het "amorfe" oxide iets meer op het orthorhombische dan op het tetragonale SnO lijkt. Het is echter de vraag of in deze toestand al van een kristalstructuur gesproken mag worden. Door vele onderzoeker - Boggs (6), Trillat (3), Luner (32) - werd het tetragonale α -SnO gedetecteerd, maar zij gingen uit van zuiver tin, zonder oxidelaag, voor de gloeibehandeling.

III-2.6. *Röntgenanalyse van tinoxide*

Omdat de zeer dunne oxidelaag, die zich op het tinoppervlak bevindt, geen oxidereflecties gaf, is met dezelfde prepareermethode als voor de electronenmicroscoop een oxidevlies gemaakt, waarvan een poederopname is gemaakt. Op deze wijze werd wel een diffractie-opname verkregen, waaruit geconcludeerd kon worden, dat het aanwezige oxide op het monster dat gedurende 30 min. bij 210 °C is gegloeid het tetragonale α -SnO is.

III-2.7. *Microscan onderzoek*

Het microscan onderzoek is uitgevoerd op een electronenmicroscoop preparaat. Het doel is de verdeling van tin over het oppervlak te meten, om na te gaan of er concentratieverschillen zijn. Het is ook mogelijk, dat de verschillen niet gemeten kunnen worden door een beperking in het scheidend vermogen van de apparatuur.

Een lijnscan van een preparaat, dat gedurende 30 minuten is gegloeid bij 210 °C, toont duidelijk aan, dat de tinconcentratie op de poten van een "spin" groter is dan op de ondergrond. Het verschil is echter veel kleiner dan gedacht werd. Als uit de intensiteiten een conclusie getrokken mag worden over de dikte van de lagen, dan is deze op de poten ongeveer twee maal zo groot als op de ondergrond.

Ook in de amorfe ondergrond komen fluctuaties in de concentratie voor.

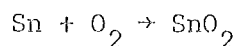
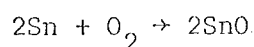
III-2.8. *Thermodynamica van het systeem tin-zuurstof*

Gezien de opmerking van Aubrun (19), dat er reeds lang bekende stabiliteitsgebieden bestaan voor de tinoxiden, is het interessant om de thermodynamica van het systeem tin-zuurstof te beschouwen.

Voor het temperatuurgebied 300-500 °K is een Ellingham-diagram uitgerekend met de vergelijking:

$$\Delta G = \Delta H + aT \ln T + bT^2 + cT^{-1} + IT \quad (10)$$

voor de vorming van SnO en SnO₂ uit de elementen, volgens de reacties:



De symbolen a, b, c en I (8) in vergelijking (10) vormen de correctiewaarden voor de temperatuurafhankelijkheid van de entropieterm, waarvoor geldt:

$$\Delta S = -a - a \ln T - bT - cT^{-2} - I$$

ΔG : vrije vormingsenthalpie |cal|

ΔH : vormingsenthalpie |cal|

ΔS : entropie |cal/graad|

Uit het in figuur 12 getekende diagram blijkt, dat SnO₂ - thermodynamisch gezien - stabiel is dan SnO in het onderhavige temperatuurgebied.

Bij 200 °C is ook de partiële zuurstofdruk uitgerekend in evenwicht met SnO en SnO₂. Voor beide oxide is dit $\sim 10^{-53}$ atm. Gezien het feit dat de gehele aarde ca. 10^{50} atomen bevat, lijkt het onmogelijk, mits niet onder reducerende omstandigheden wordt gewerkt, om oxidatie van tin ook bij kamertemperatuur te voorkomen.

Een belangrijk facet blijft natuurlijk altijd de kinetiek.

III-3. Samenvatting van de belangrijkste resultaten

De belangrijkste resultaten uit het beschreven onderzoek zullen nu worden samengevat.

- 1). Tengevolge van een gloeibehandeling bij lage temperatuur treedt een verschuiving op in de CRP, zonder een noemenswaardige diktevermeerdering van de oxidelaag.
- 2). Er komt een maximum voor in de verschuiving van de CRP ten opzicht van die van de uitgangstoestand.
- 3). In de coulometrische reductiekrommen van gegloeide monsters komen twee of meer buigpunten voor.
- 4). Tengevolge van de gloeibehandeling treden veranderingen op in de oxide-tin verhouding.

Een positief resultaat is, dat uit electronenmicroscopisch-, ellipsometrisch- en ESCA-onderzoek blijkt, dat het tin kennelijk maar in één valentietoestand als oxide aanwezig is. In kristallijne vorm komt het in ieder geval in de tetragonale α -SnO vorm voor, terwijl sommige van de schelpvormige deeltjes en het "amorfe" oxide meer de orthorhombische structuur lijken te hebben.

III-4. Beschrijving van het model

Ter verklaring van de resultaten van het onderzoek is het volgende model voor de oxidatie van niet nabehandeld electrolytisch vertind blik opgesteld.

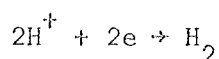
In fabricagetoestand bevat het blik een homogene, waarschijnlijk amorse oxidelaag. In het eerste gloeistadium, dat wil zeggen bij lage temperatuur of korte tijd bij hogere temperatuur, trekt het oxide samen naar mogelijk reeds aanwezige oxidekiemen. Bij deze heroriëntatie van het oxide neemt de dikte - beter de totaal aanwezige reduceerbare hoeveelheid oxide - niet toe, soms zelfs af. Bij verdere oxidatie groeit het oxide kristallijn uit, vanuit de kiemen.

III-5. Toetsing van het model aan de onderzoekresultaten

De in III-3 vermelde belangrijkste resultaten van het onderzoek zullen puntsgewijs worden getoetst aan het voorgestelde model. Verder zullen de resultaten worden besproken van nader onderzoek, dat is verricht om het model te ondersteunen.

III-5.1. *Verschuiving van de CRP*

De coulometrische potentiaal is in principe die potentiaal - onder stroomdoorgang - die bij de reductie van het aanwezige tinoxide behoort. Als het oppervlak echter niet geheel met oxide is bedekt, zal op die plaatsen, waar zich geen oxide (meer) bevindt, een ander reductieproces kunnen plaatsvinden. Het enige proces, dat daardoor in aanmerking lijkt te komen - en dat ook optreedt aan het einde van de reductie - is de ontwikkeling van waterstof, volgens de brutoreactie:



Dit betekent, dat de gemeten potentiaal een functie is van de reductiepotentialen van de beide afzonderlijke processen en de oppervlakteverhouding van oxide en vrij tin.

De verklaring voor de verschuiving van de CRP in de eerste fase van de gloeiing is nu - zoals in het model voorgesteld - dat het oxide zich samentrekt naar kristalkiemen, waardoor de verhouding oxide-vrij tin verandert. Het is eenvoudig in te zien, dat de CRP daardoor sterker negatief wordt, omdat de potentiaal aan het eind van de reductie, als er geen oxide meer is, ook die kant opgaat.

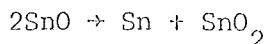
In III-9 zal nader worden ingegaan op de kwantitatieve aspecten van de relatie tussen een gedeeltelijk bedekt oppervlak en de CRP.

Het optreden van een heroriëntatie van dunne lagen is wel vaker geconstateerd, ook bij oxidelagen. Het meeste onderzoek is verricht aan de vorming van gaten in dunne, opgedampde metaallagen op een indifferent substraat. Ook in dit laboratorium is door Van Kats (33) het ontstaan en de kinetiek van de groei van gaten onderzocht in dunne zilverlagen, die waren opgedampt op glas.

Door een heroriëntatie kan de film een energetisch gunstiger vorm aannemen waarbij gaten in de laag kunnen ontstaan en waarbij de oppervlakte-energie afneemt. Door Van Kats is een overzicht gegeven van de processen, die kunnen optreden om dit te bewerkstelligen: oppervlakediffusie, volumediffusie, verdamping-condensatie en viskeus vloeien (dit laatste alleen bij amorfe-lagen). Welk proces plaatsvindt, zou misschien uit de relatie tussen de verandering van de CRP en de gloeitijd gevonden kunnen worden, hoewel men het over de tijdrelaties van de verschillende processen niet altijd eens is.

Als drijvende kracht voor de vermindering van het oppervlak en de vorming van gaten wordt in het algemeen de spanning aangenomen, die optreedt door een verschil in uitzettingscoëfficiënt van het substraat en de laag op het substraat. De lineaire uitzettingscoëfficiënt van tin is ca. zes maal zo groot als die van kristallijn tinoxide (34); dit betreft dan wel kristallijn tinoxide. Als er een - misschien kleiner - verschil in uitzettingscoëfficiënt is, zal bij het gloeien de, tengevolge van het fabricageproces reeds aanwezige, amorf oxidelaag onder een trekspanning komen te staan, die de oorzaak zou zijn van de heroriëntatie van het oxide. De gaten, die Boggs (6) in dikke oxidelagen op zuiver tin heeft gevonden, liggen op het grensvlak metaaloxide. Hij neemt aan, dat α -SnO een p-type halfgeleider is, met kation vacatures. In dit systeem wordt de oxidatiesnelheid bepaald door de diffusiesnelheid van het tinion door het oxide, en vindt de aangroei van de laag plaats op het grensvlak zuurstof-oxide. De gevormde gaten zou men dan echter ook wel Kirkendall-holten kunnen noemen.

Men zou kunnen denken, dat de verschuiving van de CRP veroorzaakt wordt door de ontledingsreactie die bij 175° (15) plaatsvindt:



waardoor de elektrische geleidbaarheid van de oxidelaag toeneemt, door de aanwezigheid van metallisch tin in de oxidelaag. Een verlaging van de weerstand van de oxidelaag zou de CRP echter naar positieve waarden verschuiven; bovendien kan dit een verschuiving van de CRP voor monsters, die bij 100 en 120 °C zijn gegloeid, en het optreden van een maximum in de verschuiving van de CRP niet verklaren.

III-5.2. Optreden van een maximale CRP-verschuiving

Het optreden van een maximum in de verschuiving van de CRP wordt door het model verklaard, door aan te nemen, dat na een zekere gloeibehandeling, de kiemen weer uitgroeien, waardoor het oppervlaktedeel dat met - nu kristallijn - oxide is bedekt, toeneemt. De invloed hiervan op de CRP is, dat deze steeds minder negatief wordt. Bij een volledige bedekking met kristallijn oxide zou de CRP weer ongeveer gelijk moeten zijn aan die van het materiaal in uitgangstoestand. Uit fig. 7 blijkt, dat dit inderdaad redelijk klopt.

III-5.3. *Het optreden van meerdere buigpunten in de reductiekromme*

Het beschreven model geeft geen verklaring voor het optreden van meerdere buigpunten in de coulometrische reductiekromme.

Aubrun (28) zegt, dat de twee buigpunten worden veroorzaakt door de reductie van respectievelijk SnO en SnO_2 . Gezien de evenwichtsreductie-potentialen, die onder gelijke omstandigheden 2 mV verschillen, is dit onmogelijk.

Het is op zijn minst ook zeer onwaarschijnlijk, dat, als de reductie-potentialen van SnO en SnO_2 zo dicht bij elkaar liggen, die van SnO_x , met welke samenstelling dan ook, daar sterk van zou afwijken. Afgezien van het al dan niet bestaan van SnO_x kan dit dus ook niet de oorzaak zijn van een extra buigpunt. Zowel uit onderzoek met de electronenmicroscop, als uit de foto-electronenspectroscopie is geen aanwijzing gevonden dat SnO_2 aanwezig zou kunnen zijn, terwijl uit het ellipsometrisch onderzoek blijkt, dat de kans dat er meer dan een oxidetype aanwezig is zeer klein is. Het aantal buigpunten blijft ook niet altijd tot twee beperkt, zodat er dan ook meer reductiestappen zouden moeten zijn. Een andere verklaring voor het optreden van de dubbele buigpunten is gebaseerd op het voorkomen van verschillende, tamelijk discrete oxidelaagdikten. Bij de reductie zal dan, wanneer de oxidelaagdikte over het gehele oppervlak regelmatig afneemt, plotseling een groot deel van het oppervlak geen oxide meer bevatten, hetgeen een sterke potentiaalverandering veroorzaakt. Daartoe moeten deze laagdikten wel tussen tamelijk eng begrensde waarden liggen, omdat anders de oppervlakteverdeling oxide-tin langzaam verloopt, en de potentiaalverandering derhalve ook.

De eerste tamelijk discrete laagdikte, die voor dit proces in aanmerking komt, is de amorfe oxidelaag, die ook tussen de kristallijne oxidatiedeeltjes voorkomt. Dit verklaart bijvoorbeeld het uiterlijk van de reductiekrommen van fig. 3, waarbij de eerste, grote reductiestap voor de amorfe laag zou zijn; na het eerste buigpunt wordt dan nog het resterende kristallijn oxide - waarvan de dikte al met de dikte van de amorfe laag is afgenomen - gereduceerd, wat een klein hobbeltje op de reductiekromme oplevert, maar waarvan de aanwezigheid duidelijk wordt aangegeven door de E-t kromme.

Bij het lichtmicroscopisch onderzoek is gebleken, dat de morfologie van de kristallijne oxidedeeltjes op sommige tinkristallen anders is; de schelpvormige deeltjes lijken veel platter dan de spinnetjes, waardoor ze een veel regelmatigere dikte zullen hebben.

Bij het reduceren onder de microscoop - zie §.III-9 - bleek, dat die tinkristallen, waarop zich de schelpvormige oxidedeeltjes hadden bevonden soms met een, op het oog, egale laag waren bedekt, die plotse-ling verdween, wat in een sterke potentiaalverandering zou kunnen resul-teren. Weliswaar is het aantal van deze kristallen gering, maar de opper-vlakteverhouding van dit oxide ten opzichte van de spinnetjes is veel groter.

Het aantal buigpunten in de reductiekromme zal dus overeenkomen met het aantal oxidelagen met een tamelijk discrete dikte.

Dat dompelvertind blik ook in uitgangstoestand twee buigpunten in de reductiekromme bezit, zou volgens het bovenstaande betekenen, dat zich hierop tijdens de fabricage reeds twee oxidelagen van verschillende dikte hebben gevormd. Omdat geen electronenmicroscopisch onderzoek van dompelvertind blik heeft plaats gehad, is het niet bekend of er kristal-lijn oxide op het uitgangsmateriaal aanwezig is, dat samen met een amorge laag de beide buigpunten kan veroorzaken. Bovendien is er nog de onbeken-de invloed van de aanwezige palmolielaag.

III-5.4. ESCA-onderzoek

De resultaten van het ESCA-onderzoek passen goed in het opgestelde model. Door de heroriëntatie van het amorge oxide komen er dunne of kale plek-ken in het oxide, zodat met de ESCA-analyse meer Sn^{O} gemeten wordt. Waarom het bij 160°C gegloeide monster afwijkt is niet bekend; het is niet waarschijnlijk dat er na 30 minuten 160°C nog niets met de oxide-laag is gebeurd, omdat er in de CRP wel al een verschuiving heeft plaats gehad.

III-6. Aanbrengen van een gat in de oxidelaag

Teneinde te onderzoeken of er inderdaad een relatie bestaat tussen het met oxide bedekte oppervlak en de CRP is getracht een gat in de oxide-laag te maken. Van monsters, die 30 minuten bij 220°C waren gegloeid en derhalve voor een groot deel met oxide zijn bedekt, is door afschermen een deel van de oxidelaag weggehaald, doordat de reductie op een opper-vlak van 5 cm^2 plaatsvond. Nadat dit oppervlak is gereduceerd, wordt het monster in zijn geheel gereduceerd. Het bevat nu een voor

ca. 60% met het oorspronkelijke oxide bedekt oppervlak, terwijl de rest tin is. De reductie is uitgevoerd in een cel zonder capillair, opdat een CPR wordt verkregen, die een gemiddeld beeld is van het hele oppervlak. De gemiddelde CPR van het 30 minuten bij 220 °C gegloeide vertinde blik is 940 mV; van monsters met een gat in de oxidelaag is de gemiddelde CPR 1025 mV. Bij een stroomdichtheid van 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ veroorzaakt een verwijdering van 40% van de oxidelaag dus een verschuiving in de CPR van 85 mV. In §.III-9 zal berekend worden, dat een verschuiving van 85 mV van de CPR ten opzichte van een geheel bedekt monster bij een stroomdichtheid van 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ overeenkomt met een vermindering van de bedekkingsgraad met ca. 25%. Daarbij moet er rekening mee gehouden worden, dat onder verschillende omstandigheden is gereduceerd.

III-7. Bepaling van de bedekkingsgraad

Om een relatie te vinden tussen de aanwezige hoeveelheid oxide op het oppervlak en de CPR is de bedekkingsgraad bepaald, zijnde dat deel van het oppervlak dat met kristallijn oxide is bedekt.

Na eerst via een negatief het aantal oxidedeeltjes op de kruispunten van een raster geteld te hebben, is vervolgens een groot aantal metingen verricht met de Quantimet. De Quantimet bepaalt, van binnen een op een televisiescherm geprojecteerd beeld van het oppervlak, welk percentage van dat oppervlak een hogere of lagere dan een bepaalde ingestelde grijswaarde heeft. Hoewel het contrast van de oxidedeeltjes niet erg groot is, zijn de metingen toch redelijk goed uit te voeren. Omdat de deeltjes klein zijn, en de poten van de spinnetjes erg smal moet voor een nauwkeurige meting sterk vergroot worden; om een goed gemiddeld beeld te verkrijgen van een niet homogeen over het oppervlak verdeeld oxide moet echter niet al te veel vergroot worden. De moeilijkheid is om een zo goed mogelijk compromis te vinden.

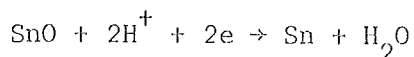
Onder de gebruikte omstandigheden was de vergroting op het televisiescherm 1700 x, waarbij een oppervlak op het scherm van 240 x 185 mm werd geanalyseerd. Het werkelijk oppervlak is dan 125 x 110 μm . Van proevenserie F zijn bij iedere tijd-temperatuur combinatie 8 monsters gegloeid; op elk monster is op 10 willekeurige plaatsen de bedekkingsgraad gemeten.

III-8. Relatie bedekkingsgraad-CRP

Een kwantitatieve benadering voor een relatie tussen het met oxide bedekt oppervlak en de coulometrische reductiepotential is afgeleid uit de beide optredende deelprocessen.

Daartoe werden, onder de gebruikelijke omstandigheden, monsters geheel gereduceerd en de stroom-spanningsrelatie bepaald voor waterstofontwikkeling aan gereduceerd vertind blik, door bij verschillende stroomsterkten de bijbehorende potential te meten.

Voor de reductie van tinoxide is hetzelfde gedaan met sterk geoxideerde monsters. Bij de hoge stroomsterkten werd een normale reductiecurve opgenomen bij die hoge stroomsterkte, en daaruit de CRP bepaald. In figuur 13 zijn de beide krommen getekend. De knik in de kromme voor de reductie van tinoxide zou veroorzaakt kunnen zijn door een diffusiegrensstroom voor waterstofionen bij de reductiereactie voor SnO:



De diffusiegrensstroom wordt veroorzaakt door een te geringe aanvoer van H^+ -ionen voor de snelheid, waarmee de reactie tengevolge van de ingestelde stroomsterkte moet verlopen. Om te verifiëren of er sprake is van een H^+ -grensstroom is zowel de oplossing geroerd, als de pH van de electrolyt verlaagd tot pH = 1,7. Door roeren met argon langs het oppervlak wordt de diffusiegrenslaag aan het oppervlak dunner, zodat de aanvoer van H^+ vergroot wordt en de grensstroom bij een hogere stroomsterkte zal optreden. Door de pH-verlaging wordt de waterstofionenconcentratie vergroot, wat eenzelfde effect heeft. Uit figuur 13 blijkt, dat de invloed van beide maatregelen positief is, zodat er onder de gangbare omstandigheden inderdaad sprake zal zijn van een H^+ -grensstroom. Bij elke potential zullen nu die stroomsterkten optreden, die in figuur 13 zijn af te lezen, waarbij rekening gehouden moet worden met de respectievelijk oppervlakken aan tin en oxide. Bij -750 mV ten opzichte van verzadigde calomelelectrode is de stroomsterkte - alle stroomsterkten zijn gerekend naar het gebruikte monsteroppervlak met een diameter van 44 mm - voor waterstofontwikkeling 45 μA en voor de reductie van tinoxide 1120 μA . Als het gedeelte v van het oppervlak met oxide is bedekt (dus 1-v is tin) en de bij de coulometrische reductie gebruikte stroomsterkte is 750 μA , dan is:

$$1120 v + 45 (1-v) = 750$$

$$v = 0,66$$

Dus als het oppervlak voor 66% met oxide is bedekt, is de CRP = -750 mV. Voor de twee stroomsterkten, die bij die proevenseries zijn gebruikt, waarvan ook de bedekkingsgraad is gemeten, is op deze wijze het verband tussen de CRP en het met oxide bedekt oppervlak berekend, en weergegeven in figuur 14. Eveneens is in deze figuur de met de Quantimet en via foto's gemeten bedekkingsgraad uitgezet tegen de gemeten CRP.

De grootste afwijking tussen de gemeten en de berekende waarden wordt veroorzaakt door de knik in de stroomspanningscurve voor de reductie van SnO . Voor dergelijke metingen zou het dus beter zijn om de oplossing met een gasstroom te roeren; de potentiaalverschuiving is echter erg klein, omdat de invloed van de waterstofontwikkeling op de totale stroomsterkte te verwaarlozen is. Een lagere pH heeft weliswaar hetzelfde effect, maar er zou ook zonder stroomdoorgang - bij het vullen van de cel bijvoorbeeld - al oxide opgelost kunnen worden, wat een fout in de laagdiktemeting geeft.

III-9. Reductie onder de microscoop

Tijdens het laatste stadium van het onderzoek is een reductiecel ontwikkeld, die onder een microscoop gebruikt kan worden, zodat het oppervlak gedurende de reductie bestudeerd kan worden, terwijl een reductiekromme wordt opgenomen. Daarvoor moet een voor kwarts gecorrigeerd objectief met lange voorwerpsafstand gebruikt worden, opdat tussen het kwartsvenster en het blikmonster voldoende ruimte blijft voor een platina tegen-electrode en electrolyt.

Uit een beperkt aantal metingen bleek, dat tinkristallen, die met het schelpvormige oxide waren bedekt, daaronder vaak een egale oxidelaag hadden.

Ook kon tijdens het eerste deel van de reductie geen verandering in het kristallijne oxide ontdekt worden, zodat aangenomen mag worden, dat in die eerste reductiefase het "amorfe" oxide wordt gereduceerd.

Uit onderzoek bij Hoogovens was al bekend, dat monsters, die tot het eerste buigpunt waren gereduceerd, bij microscopisch onderzoek nog kristallijn oxide bevatten.

IV-1. INLEIDING

In dit hoofdstuk zullen de resultaten van de coulometrische metingen nader worden geïnterpreteerd, voornamelijk voor wat betreft de invloed van de gloeitijd en de gloeitemperatuur op de snelheid van de oxidatie.

Voor de kristallijne uitgroei van het oxide zal een activeringsenergie worden berekend. Deze maakt het mogelijk een genormeerde gloeitijd te definiëren, een parameter die zowel de gloeitijd als de gloeitemperatuur bevat.

IV-2. Invloed van de gloeitijd en temperatuur op de oxidatiesnelheid

In figuur 15 is voor serie F de "dikte" van de oxidelaag in mC/cm^2 uitgezet tegen de gloeitijd voor verschillende gloeitemperaturen.

Het meest waarschijnlijk is, dat de "dikte" van de oxidelaag lineair met de tijd toeneemt, omdat uit het microscopisch onderzoek is gebleken, dat het in deze fase van de oxidatie voornamelijk gaat om de uitgroei van het kristallijne oxide over het oppervlak. Zolang het proces bepaald wordt door een oppervlaktereactie (tindiffusie speelt geen belangrijke rol) is er een lineaire groei. Voor de monsters, die 60 minuten bij 220°C zijn gegloeid, en waarvan het oppervlak voor een groot deel met oxide is bedekt, is de groei mogelijk al niet meer lineair, zoals uit figuur 15 blijkt.

De Pilling-Bedworth verhouding - de verhouding tussen het volume van het oxide en het volume van het metaal waaruit het is ontstaan - is groter dan één; dit betekent dat bij een geheel bedekt oppervlak de dikte niet meer lineair met de tijd zal toenemen, omdat de diffusie nu een belangrijke rol gaat spelen. Men verwacht dan een parabolische groei, wat ook wordt gevonden (7), hoewel anderen (6), (32) menen, dat er logarithmische relatie is. Opvallend is in figuur 15, dat door de gloeiing bij 180°C de "dikte" van de laag afneemt. Bij alle proevenseries is dit gevonden; het zou te verklaren zijn door aan te nemen, dat het tin in het oxide in een hogere valentietoestand komt. Aanwijzingen hiervoor zijn er echter in het geheel niet.

Wanneer de lineaire relaties van de bij hoge temperatuur gegloeide monsters worden geëxtrapoleerd naar $t = 0$, dan blijkt, dat het monster in uitgangstoestand een oxidelaag van $4 - 4,5 \text{ mC/cm}^2$ "dikte" gehad zou moeten hebben;

in werkelijkheid was deze laag $6,9 \text{ mC/cm}^2$ "dik" voor deze serie. Het is niet duidelijk wat er in de eerste gloeifase met de "dikte" gebeurt; mogelijk verdwijnt er fysisch geadsorbeerde zuurstof, die op de monsters in uitgangstoestand wel coulometrisch wordt gemeten.

In figuur 16 is "dikte" van de oxidelaag uitgezet tegen de gloeitemperatuur bij verschillende tijden voor serie D; hiervoor is serie D gekozen, omdat hierin het temperatuurgebied het grootst is. Duidelijk blijkt dat, voor de onderzochte gloeitijden, de "dikte" pas boven een temperatuur van 200°C snel toe gaat nemen.

IV-3. Activeringsenergie voor de kristallijne uitgroei van het oxide

Uit de proevenseries D, E en F is een activeringsenergie berekend voor de groesnelheid van de kristallijne oxidedeeltjes.

Daartoe is van de hellingen, zoals voor serie F in figuur 15 getekend, de natuurlijke logaritmie uitgezet tegen $1/T$ in figuur 17, waarbij T de gloeitemperatuur is in graden Kelvin. Door de meetpunten is, met de methode van de kleinste kwadraten, een rechte getrokken, de zogenaamde Arrheniuslijn. Uit de helling van deze lijn is een activeringsenergie van $Q = 52 \text{ kcal/mol SnO}$ berekend. Daarbij is, op grond van het resultaat van het electronmicroscopisch onderzoek, aangenomen, dat het kristallijne oxide $\alpha\text{-SnO}$ is.

Boggs (35) berekent voor de oxidatie van zuiver tin in een zuurstofatmosfeer van 10^{-2} mm kwikdruk, een activeringsenergie van 53 kcal/mol SnO ; volgens Boggs zou dit betekenen, dat de activeringsenergie dan $2 \times 53 = 106 \text{ kcal/mol O}_2$ zou zijn, hetgeen de activeringsenergie voor de dissociatie van zuurstof (117 kcal/mol O_2) zou benaderen. Dit zou betekenen, dat de dissociatie van zuurstof de snelheidsbepalende stap is bij de oxidatie; deze gedachte wordt door de volgende feiten gesteund:

- 1). De door Boggs gemeten activeringsenergie voor de diffusie van tin door SnO bedraagt 26 kcal/mol .
- 2). $\alpha\text{-SnO}$ is een p-type halfgeleider, met een tekort aan zuurstof.
- 3). Uit de vorming van gaten op het grensvlak oxide-tin blijkt dat de diffusie van tin niet de snelheidsbepalende stap kan zijn, en dat het oxide op het grensvlak oxide-zuurstof aangroeit.

Getracht is om ook voor het eerste proces - het samentrekken van het oxide - een activeringsenergie te berekenen uit de verschuiving van de CRP.

Er zijn bij deze lage temperaturen echter te weinig metingen uitgevoerd, en de veranderingen zijn te klein om daarmee een enigszins betrouwbare berekening uit te voeren.

IV-4. Genormeerde gloeitijd

Met behulp van de berekende activeringsenergie is het mogelijk de gloeitijd en de gloeitemperatuur van de warmtebehandelingen in één parameter te verwerken - naar analogie met kruip - door een uitdrukking voor de genormeerde gloeitijd θ :

$$\theta = t \exp(-Q/RT) \quad (11)$$

θ = genormeerde gloeitijd (min)

t = gloeitijd (min)

Q = activeringsenergie (kcal/mol)

R = gasconstante (1,99 cal/mol $^{\circ}\text{K}$)

T = gloeitemperatuur ($^{\circ}\text{K}$)

Met deze uitdrukking is het mogelijk alle diktemetingen tegen één parameter uit te zetten. Voor lage temperaturen ($T < 190^{\circ}\text{C}$) gaat dit niet op, omdat hiervoor de berekende activeringsenergie niet geldt; ze is immers bepaald uit de kristallijne uitgroei van het oxide, hetgeen bij de lage temperaturen volgens het opgestelde model niet optreedt.

In figuur 18 is de "dikte" van de oxidelaag uitgezet tegen de genormeerde gloeitijd. Omdat de uitgangstoestand van het materiaal niet exact gelijk was, vallen de, met de methode van de kleinste kwadraten berekende, rechten ook niet samen. De reductie heeft in beide series ook met verschillende stroomsterkte plaats gevonden, en het lijkt erop, dat de stroomdichtheid bij het reduceren een grotere invloed heeft dan onder andere door Britton en Bright (7), Willey en Kelsey (36) en Frankenthal (37) wordt verondersteld.

Uit figuur 18 zou globaal berekend kunnen worden wat de beste tijd-temperatuur combinatie is om zo weinig mogelijk oxide te verkrijgen bij een voldoende warmtebehandeling om de lak te moffelen.

IV-5. Verband tussen de laagdikte en de bedekkingsgraad

In figuur 19 is de coulometrische laagdikte uitgezet tegen het met de Quantimet bepaalde oppervlaktepercentage, dat met oxide is bedekt.

Door de meetpunten is een kwadratische vergelijking berekend:

$$d = 0,0014 v^2 + 0,0036 v + 6,0006 \quad (12)$$

met:

d = "laagdikte" (mC/cm²)

v = bedekkingsgraad (%)

Extrapolatie naar een bedekkingsgraad van 0%, dat wil zeggen dat er geen kristallijn oxide aanwezig is, geeft een "laagdikte" van 6 mC/cm²; ook in dit geval is deze "laagdikte" kleiner dan die van het uitgangsmateriaal. Voor de hogere bedekkingspercentages is het verband vrijwel lineair, hetgeen betekent, dat de "dikte" dan nagenoeg uitsluitend wordt bepaald door het kristallijne oxide. Het betekent ook, dat de laterale groei van het oxide veel grotere invloed op de "dikte" heeft dan een toename van de echte dikte van het oxide; dit is tevens een bevestiging voor het model, dat er tamelijk discrete laagdikten op het oppervlak voorkomen.

IV-6. Verband tussen de bedekkingsgraad en de genormeerde gloeitijd

In figuur 20 is de bedekkingsgraad uitgezet tegen de genormeerde gloeitijd. Voor de lage bedekkingspercentage is er een nagenoeg lineair verband tussen de bedekking en de genormeerde gloeitijd. Wanneer het oppervlak echter voor een groot deel bedekt raakt, maken de uitgroeiende oxide-kristallen contact en beperken de verdere groei.

In deze figuur zijn ook waarnemingen van Boggs (6) getekend. Hij heeft de bedekkingsgraad bepaald op electronenmicroscoppreparaten.

Omdat hij uitgaat van electrolytisch gepolijst en in reducerende atmosfeer gegloeid zuiver tin, heeft hij bij de korte gloeitijden (5 en 10 min) bij 220 °C wel kiemvormingsproblemen, zodat deze waarden te laag uitvallen. Voor de langere gloeitijden passen de waarden goed bij de eigen waarnemingen. De metingen, die hij bij 190 °C heeft verricht passen echter in het geheel niet; waarom deze waarden veel te hoog uitvallen is niet bekend.

IV-7. Verband tussen de coulometrische reductiepotentiaal en de genormeerde gloeitijd

Ondanks het feit, dat de genormeerde gloeitijd eigenlijk alleen geldig is voor gloeitemperaturen van 190 °C en hoger, is in figuur 21 toch de coulometrische reductiepotentiaal uitgezet tegen de logarithme van de genormeerde gloeitijd, om alle gloeibehandelingen te kunnen omvatten. Het is nu duidelijk te zien dat er een maximum is in de verschuiving van de CRP ten opzichte van die van de uitgangstoestand. Deze maximum verschuiving treedt op bij een genormeerde gloeitijd van ca. $4 \cdot 10^{-23}$ min. Deze waarde komt overeen met:

98 min.	bij 190 °C
30 min.	bij 200 °C
10 min.	bij 210 °C

De monsters van de proevenseries, die in deze figuur zijn getekend, zijn per serie met verschillende stroomsterkte gereduceerd, waardoor de relaties op verschillend niveau komen.

IV-8. Oxidatie onder de microscoop

Om een indruk te krijgen van de groei van de oxidedeeltjes zijn kleine monsters blik van ca. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ op een miniatuur kookplaatje gegloeid onder een microscoop.

Opvallend was, dat vrijwel uitsluitend de schelpvormige oxidedeeltjes werden gevormd en nauwelijks de spinnetjes. De twee belangrijkste verschillen met de gebruikelijke omstandigheden zijn:

- 1). de langzame opwarming van de monsters;
- 2). de lagere luchtvochtigheid.

Monsters, die in een droogstoof gegloeid zijn, vertonen echter ook de spinnetjes, terwijl dan de opwarmsnelheid, ondanks de hete oven, ook niet zo groot is.

Als de luchtvochtigheid een invloed heeft, zou dit kunnen verklaren, waarom dompelvertind blik, waarop altijd een dun olielaagje aanwezig is afkomstig van de palmolie die het gesmolten tin bedekt, geen "spinnetjes" bevat. De tweede olielaag moet in staat zijn om de vochtigheidsgraad op het oppervlak te beperken.

IV-9. Groei van de legeringslaag

Teneinde na te gaan of door langdurig gloeien bij hoge temperatuur de legeringslaag niet te dik zou worden, is van een aantal monsters de dikte van de tin- en de legeringslaag gemeten. Bij een te dikke legeringslaag zou er geen vrij tin meer overblijven voor de oxidatie; ook is het mogelijk dat als de legeringslaag aan het oppervlak komt deze de coulometrische reductiekromme beïnvloedt.

De meting van de dikte van deze lagen geschiedt ook coulometrisch, alleen nu anodisch. Er verschijnen ook nu twee buigpunten in de potentiaal kromme: eerst een van het vrije tin en daarna een van de legeringslaag. Ook het uitgangsmateriaal is geanalyseerd.

Warmtebehandeling	vrij tin (g/m ²) eenzijdig	tin in legeringslaag eenzijdig (g/m ²)
uitgangsmateriaal	2,5	0,8
15 min. 200 °C	2,4	1,0
30 min. 200 °C	2,2	1,1
60 min. 200 °C	2,0	1,2
15 min. 220 °C	2,1	1,2
30 min. 220 °C	1,9	1,4

Het blijkt, dat na 30 minuten gloeien bij 220 °C ongeveer een vierde deel van de tinlaag met het staal is gelegeerd.

Ook na 60 minuten gloeien bij 220 °C zal er dus nog zoveel vrij tin over zijn, dat de oxidatie er niet door wordt beïnvloed.

V-1. DISCUSSIE

Howel de belangrijkste facetten van de vormverandering van de reductiekromme verklaard kunnen worden, blijft nog de vraag wat de oorzaak is van de aanloopkromme. Het is zeker, dat er geen sprake kan zijn van "overshoot" van de recorder, want bij langer geoxideerde monsters is de aanloop ook langer (zie figuur 11). Dit betekent, dat het niet onmogelijk is, dat deze aanloopkromme wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van CO_2 . Dat er CO_2 aanwezig is wordt aangenomen op grond van de uitspraak van Bremser over de foto-electronenspectra. Op welke wijze dit de potentiaal beïnvloedt is echter niet duidelijk.

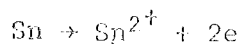
Shah en Eurof Davies (20) vinden ook een dergelijke aanloop, wanneer tin-monsters boven een bepaalde potentiaal zijn geoxideerd (anodisch). Zij denken, dat deze "kink" wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van SnO_2 . In alle gepubliceerde reductiekrommen van tin en van vertind blik komt deze aanloop voor, zodat ze een wezenlijk deel van de reductiekromme uitmaakt. Of deze aanloopkromme specifiek is voor tin is niet bekend.

Op welke wijze is het idee van Aubrun met betrekking tot SnO_x nu te verklaren met het opgestelde model? Door een gloeiing bij 170°C , waarbij volgens Aubrun SnO_x gevormd zou moeten worden, trekt het oxide samen. Hierdoor ontstaat een oppervlak, dat gedeeltelijk is bedekt met oxide en gedeeltelijk vrijwel kaal tin bevat. Het totale systeem kan nu opgevat worden als SnO_x met $0 < x < 1$.

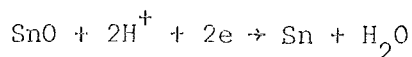
Aubrun vermeldt namelijk nergens welke grootte x zou moeten of kunnen hebben, hoewel het vermoeden bestaat dat hij denkt aan $1 < x < 2$.

Wat de invloed van deze gloeibehandeling op de lakhechting betreft het volgende. Door de gloeiing zijn er plaatsen op het oppervlak, die al dan niet met oxide zijn bedekt. In waterig geleidend milieu zal er tussen deze plaatsen een potentiaalverschil bestaan. Onder de lak zal wel vocht aanwezig zijn, en omdat een lakfilm als semipermeabel membraan dienst kan doen, zullen - voornamelijk H^+ -ionen door de laklaag kunnen diffunderen. Hierdoor ontstaan onder de laklaag lokaalelementjes, waardoor mogelijk de volgende reacties in zuur milieu kunnen optreden:

- 1). oplossen van tin op de kale plaatsen



2). reductie van tinoxide op de met oxide bedekte plaatsen



Dit zou betekenen, dat de laag waarop de lak is aangebracht in oplossing gaat.

Als het oppervlak geheel bedekt is met oxide zullen er geen lokaalelementen voorkomen.

Waarom de "amorfe" laag en de schelpvormige oxidedeeltjes meer de orthorhombische dan de tetragonale structuur lijken te hebben, is niet duidelijk. Meer metingen zouden moeten uitwijzen of dit inderdaad het geval is. Het zou kunnen zijn, dat er voor de orthorhombische vorm een gunstige oriëntatierelatie met het zuivere tin is, waardoor de "amorfe" laag op deze structuur lijkt.

V-2. Samenvatting

In dit onderzoek is de invloed van een warmtebehandeling op de oxidatie van niet nabehandeld electrolytisch vertind blik bestudeerd.

Uit de verandering van de coulometrische reductiekromme, waarmee de oxide-laagdikte wordt gemeten, kon een model worden opgesteld voor het verloop van de oxidatie.

Aangenomen wordt, dat het tengevolge van het fabricageproces aanwezige oxide tijdens de eerste gloeifase samentrekt naar oxidekiemen, waarna het oxide bij verdere gloeiïng kristallijn uitgroeit.

Het model wordt bevestigd door onderzoek met foto-electronenspectroscopie, microscopie en elektronenmicroscopie.

Het meeste kristallijne oxide bleek het tetragonale α -SnO te zijn, terwijl de "amorfe" laag tussen de oxidedeeltjes en sommige plaatvormige oxidedeeltjes meer de structuur van het metastabiele orthorhombische SnO lijken te hebben.

De verschillende buigpunten, die in een coulometrische reductiekromme kunnen voorkomen, zijn niet afkomstig van tinoxiden met verschillende waardigheid, maar van oxidelagen met verschillende dikte.

Voor de kristallijne uitgroei van het oxide werd een activerings energie van 52 kcal/mol SnO berekend.

V-3. Summary

The influence of heat treatment on the oxidation of electrolytic tinfoil without a bichromate treatment was investigated.

A model could be proposed for the oxidation behaviour of tinfoil from changes in the coulometric reduction curve, which is used for the estimation of thickness of the oxide layer.

It is assumed, that the "amorphous" oxide - present as a result of manufacture - contracts to oxide nuclei in the first stage of the heat treatment, after which it becomes crystalline while growing laterally.

The model is affirmed by investigations with ellipsometry, ESCA, microscopy and electron microscopy.

Electron microscopic research showed that most of the crystalline oxide is the tetragonal α -SnO₂; the "amorphous" layer between the oxide particles and some of the oxide platelets resemble orthorhombic SnO.

The various kinks in the reduction curve do not depend on tin oxides with different valence, but on oxide layers with different thicknesses.

An activation energy of 52 kcal/mole SnO could be calculated for the growth of the crystalline oxide particles.

VI-1. WARMTEBEHANDELING VAN DE MONSTERS

De monsters vertind blik zijn geoxideerd op een elektrische kookplaat, waarop een messing plaat van 5 mm dikte is aangebracht. Op deze messing plaat zijn vijf plaatjes messing van 1 mm dik en een diameter van 50 mm bevestigd; op vier daarvan wordt een monster gelegd - met een diameter van 55 mm zodat het makkelijk met een pincet er afgenomen kan worden - op de vijfde wordt de temperatuur gemeten met een koper-constantaan thermokoppel. Met een koudelas-kastje van 50 °C en een geschikte tegen-spanning wordt de temperatuur op een recorder geschreven, zo, dat het temperatuurbereik over de gehele schaal ca. 12 °C is en de gewenste temperatuur in het midden ligt. De temperatuur wordt op de gewenste waarde gehouden via een thermokoppel en een proportionele regelaar; de nauwkeurigheid is $\pm \frac{1}{2}$ °C. Over de kookplaat is een deksel aangebracht om de uitstraling te beperken; erboven is een omgekeerde trechter geplaatst, zodat een deel van de ontwikkelde warmte met behulp van een waterstraalluchtpomp kan worden afgezogen. Bij het verwisselen van de monsters daalt de temperatuur met ca. 4 °C - door het verwijderen van het deksel - terwijl de "overshoot" ca. 1 °C bedraagt.

Voor de oxidatieproeven is een kookplaat gekozen, opdat de monsters snel op de temperatuur zijn waarop ze moeten worden gegloeid, hetgeen vooral voor de korte gloeitijden gewenst is. Bovendien kon de kookplaat in de glove-box geplaatst worden, zodat in een constante, reproduceerbare atmosfeer is gegloeid. Daartoe wordt de lucht van de persluchtleiding door watten geleid, om olie, vet en stof te verwijderen, door verdund zwavelzuur en verdunde loog tegen basische en zure bestanddelen uit de lucht, en door twee wasflesjes met een oplossing van 0,1 mol/l NaCl en 0,2 mol/l HgCl₂, waarin SO₂ wordt gebonden. Vervolgens wordt de lucht door drie wasflesjes gevuld met water geleid, die in een waterbad op 20 °C worden gehouden, zodat de lucht een constante vochtigheid heeft.

Onder andere door Britton en Bright (7) is op de belangrijke invloed van de luchtvochtigheid op de oxidatiesnelheid van tin gewezen.

VI-2. Reductie-opstelling

De voor het onderzoek gebruikte reductiecel is getekend in figuur 26. Teneinde te voorkomen, dat de aan de anode ontwikkelde zuurstof in de elektrolyet oplost, en daarbij storend werkt, is de anoderuimte afgesloten met een plaatje gesinterd glas. De potentiaal van het monster wordt tijdens de reductie gemeten ten opzichte van een referentie-electrode (een verzadigde calomel-electrode) via een capillair, dat dicht bij het monster uitkomt om zodoende de invloed van weerstandspolarisatie zoveel mogelijk te beperken. Gezien het grote aantal monsters dat verwerkt moest worden, was het niet mogelijk het capillair al te dicht bij het monster te laten uitkomen. De reductiecel bevindt zich in een glove-box gevuld met argon, dat ca. 10 ppm O_2 bevat; het voordeel van deze werkwijze is, dat bij het verwisselen van het monster de cel niet wordt volgezogen met lucht, waardoor het systeem steeds weer ontlucht moet worden.

Tijdens de reductie verandert de potentiaal van het monster ten opzichte van de referentie-electrode, omdat het monster bij het begin van de meting een potentiaal heeft, die behoort bij de reductie van tinoxide. Wanneer alle oxide is gereduceerd, wordt aan de electrode waterstof ontwikkeld, zodat het einde van de meting wordt gekarakteriseerd door een duidelijke potentiaalverandering; het enigszins geleidelijke verloop van de potentiaalverandering wordt veroorzaakt door het feit, dat tegen het einde van de meting plaatselijk het oxide geheel is gereduceerd en er een mengpotentiaal ontstaat, die o.a. een functie is van de oppervlakteverhouding van tin en oxide.

De beide voor de meting benodigde elektrische circuits zijn getekend in figuur 26; het eerste bevat de regeling voor de reductiestroom, die voor een goede uitvoering van de meting constant moet blijven, ondanks een tijdens de meting veranderende tegenspanning van het element meetelektrode-platina-tegenelektrode. Daartoe wordt een gestabiliseerde voedingsbron met 250 V gelijkspanning via enkele weerstanden op de anode en kathode van de cel aangesloten; in het circuit is nog een ampèremeter en een ijkweerstand opgenomen. De spanningsval over de ijkweerstand van 1Ω wordt op een recorder geregistreerd ter controle van de stroomsterkte. Als elektrolyet wordt 0,0018 M HBr gebruikt, terwijl de stroomdichtheid meestal ca. $40 \mu A/cm^2$ is. De potentiaal van het monster vertind blik ten opzichte van de referentie-electrode moet worden gemeten met een buisvoltmeter, omdat deze, door de hoge ingangsimpedantie van ca. $10^{12}\Omega$, het meetsysteem niet kan beïnvloeden.

In de beschreven opstelling wordt een digitale pH/mV-meter gebruikt, waarvan de uitgang is aangesloten op een recorder. Teneinde het goede potentiaalgebied op de recorder te krijgen, wordt met een spanningskastje een - instelbare - tegenspanning gegeven. De recorder die gebruikt wordt om de reductiecurve te registreren, bezit de mogelijkheid om van deze kromme met een tweede pen tevens de eerste afgeleide naar de tijd te schrijven.

Het tijdstip van de potentiaalomslag wordt nu duidelijk aangegeven, omdat bij een buigpunt in de reductiecurve de eerste afgeleide maximaal is. Bovendien is nu veel eenvoudiger te constateren of er meerdere buigpunten zijn, die op meerdere reductiestappen zouden kunnen wijzen.

VI-3. Prepareertechniek voor het maken van extractie-replica's

Ten behoeve van onderzoek in de electronenmicroscopie en de microscan zijn extractie-replica's gemaakt, volgens een in principe reeds bekende methode (6), (10). Daartoe wordt op een monster blik van ca. 1 x 2 cm, dat onder bekende omstandigheden is geoxideerd, een zeer dun laagje formvar aangebracht - een kunsthars - door dompelen in een oplossing van ca. 0,5% formvar in paradioxaan; dit laagje heeft een zeer goede hechting op het oppervlak. Daarna wordt een laagje technovit - eveneens een kunsthars - van 1 - 2 mm dikte aangebracht, opdat enige stevigheid en hanteerbaarheid wordt verkregen. In figuur 27 is de gehele techniek weergegeven, echter niet op schaal. De randen van het monster worden nu goed schoongekrabd, zodat tin vrijkomt. Het geheel wordt in kwik gelegd, waardoor, vanaf de schoongemaakte kanten, het tin wordt opgelost door amalgaamvorming. Boggs (6) constateerde, dat na vijf dagen expositie aan kwik, het electronenmicroscopische beeld van het oxide niet verschilde van dat, wat direct na het oplossen van het tin uit het kwik was verwijderd. Op de, oorspronkelijk achterzijde, van het oxide wordt nu koolstof gedampt, voor enige stevigheid en samenhang als formvar en technovit zijn verwijderd, en tevens om een electrisch geleidende laag te verkrijgen. Nadat het monster in kleine stukjes is gesneden, worden formvar en technovit opgelost in chloroform, en de stukjes oxide met een gaasje uit de oplossing gevist.

*Mijn dank gaat uit naar allen, die - op welke wijze dan ook -
een positieve bijdrage hebben geleverd aan mijn studie in het
algemeen en dit afstudeerwerk in het bijzonder.*

LITERATUURLIJST

- (1) Kutzelnigg, A., Z. Anorg. Chemie, 202 (1931) 418.
- (2) Steinheil, A., Ann. Phys., 19 (1934) 495.
- (3) Trillat, J.J., Mét. Corr. Ind., 32 (1957) 475.
- (4) Hart, R.K., Proc. Phys. Soc., 65B (1952) 955.
- (5) Bound, M., Proc. Phys. Soc., 51 (1939) 256.
- (6) Boggs, W.E., J. ElChem. Soc. 108 (1961) 13.
- (7) Britton, S.C. and Bright, K., Metallurgia, Oct. (1957) 163.
- (8) U.S. Bureau Mines, Bull. 542, (1954).
- (9) Oyama, T., Tetsu to Hagané, 51 (1965) 166.
- (10) Oyama, T., Kinzoku Hyomen Gijutsu, 17 (1966) 8.
- (11) Platteeuw, J.C. and Meyer, G., Trans. Far. Soc., 52 (1956) 1066.
- (12) Brewer, Chem. Rev., 11 (1953).
- (13) Veselovski, V.K., J. Appl. Chem. USSR, 16 (1943) 397.
- (14) Humphrey, O'Brien, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 2805.
- (15) Berezkina, L.G., Russ. J. Inorg. Chem., 9 (1964) 953.
- (16) Kryzhanovskii, B.P., Russ. J. Phys. Chem., 38 (1961).
- (17) Spandau, H. and Kohlmeyer, E.I., Z. Metallkunde, 40 (1949) 374.

- (18) Lawson, Nature, 215 (1967) 955.
- (19) Aubrun, Ph., Bull. Inacol, 21 (1970) 239.
- (20) Shah, S.N. and Eurof Davies, D., Electrochim. Acta, 8 (1963) 663.
- (21) Shah, S.N. and Eurof Davies, D., Electrochim. Acta, 8 (1963) 703.
- (22) Salt, F.W., Thomas, J.G.N., Nature, 178 (1956) 434.
- (23) Pourbaix, M., Cebelcor Report 25, (1955).
- (24) Meyer, F. and Bootsma, G.A., Ned. T. Natuurk., 35 (1969) 155.
- (25) Vasicek, Optics of thin films, (1960).
- (26) McGrackin, Nat. Bur. Standards TN 479, (1969).
- (27) Bockris, J.O'M., Electrochim. Acta, 16 (1971) 1859.
- (28) Aubrun, Ph. and Rocquet, P., Corrosion, 16 (1968) 229.
- (29) Clegg, P.L., Proc. Phys. Soc., 65B (1952) 774.
- (30) Siegbahn, ESCA, (1967).
- (31) Donaldson, J.D., J. Chem. Soc., (1961) 839.
- (32) Luner, C., Trans. AIME, 218 (1960) 572.
- (33) Van Kats, Afstudeerverslag T.H. Delft, (1968).
- (34) Pearson, W.B., Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys (Vol.2), (1967).
- (35) Boggs, W.E., J. ElChem. Soc., 108 (1961) 6.

(36) Willey, A.R. and Kelsey, D.F., An. Chem., 30 (1958) 1804.

(37) Frankenthal, R.P., An. Chem., 30 (1958) 441.

Tabel 1.

α	β	Δ	ψ	n_2	k_2
39,000	54,000	30,551	39,813	0,9158	0,0258
39,000	56,000	34,589	40,037	0,9048	0,0291
39,000	58,000	38,616	40,285	0,8920	0,0323
40,000	54,000	38,365	40,590	0,9193	0,0201
40,000	56,000	32,395	40,766	0,9093	0,0228
40,000	58,000	36,418	40,962	0,8975	0,0255
41,000	54,000	26,221	41,407	0,9226	0,0149
41,000	56,000	30,243	41,539	0,9134	0,0171
41,000	58,000	34,260	41,687	0,9026	0,0193
42,000	54,000	24,117	42,260	0,9256	0,0103
42,000	56,000	28,131	42,352	0,9173	0,0120
42,000	58,000	32,142	42,457	0,9074	0,0136

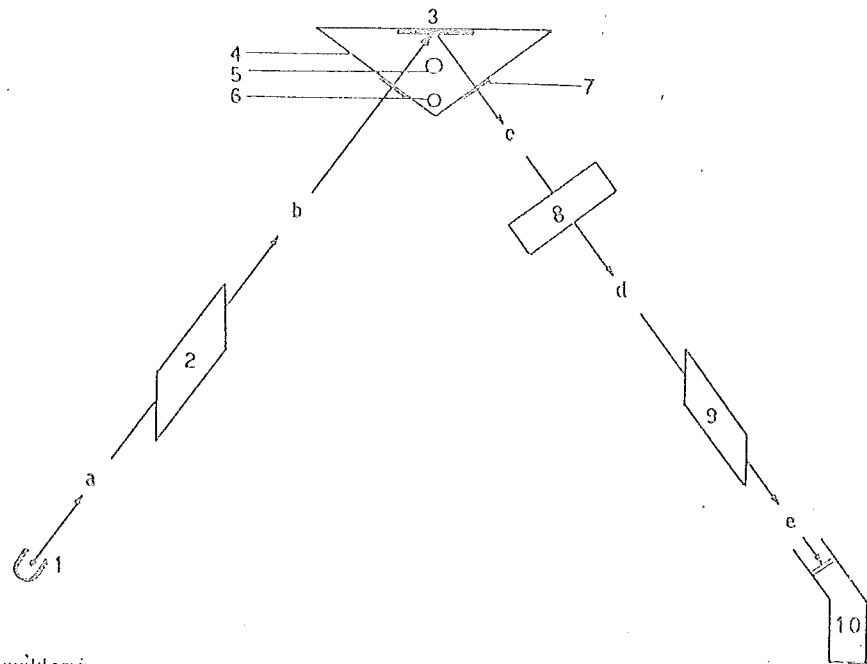
Tabel 2. Uitwerking electronendiffractie-opnamen

α -SnO (T)	SnO (O)	SnO ₂	1578	1582	1589	1593	1595	1596	1645	1647	1650	1652	band
$d[\text{\AA}]$	vgl. ASTM		gemeten d-waarde $d[\text{\AA}]$										
	5,56												
4,85			4,98	5,08		4,98	4,95	4,94					
	3,71				4,02					3,96	3,86		
	3,58	3,35											3,52
2,99	3,12		3,06	3,06	3,18	3,06		3,04	3,17	3,23	3,10	3,17	
	2,86										2,83	2,83	
	2,78												
2,69		2,64	2,74	2,75		2,75	2,66	2,72					2,73
2,42	2,50	2,37	2,41				2,48	2,46				2,47	
	2,25				2,16			2,38				2,17	
2,04	1,99			2,09		2,09			2,03				
1,90	1,88		1,95	1,94	1,90	1,93		1,92	1,91	1,88	1,88		
1,80	1,77	1,77	1,80	1,85		1,84	1,82	1,83					1,84
1,60	1,68	1,67	1,63	1,64	1,68	1,63	1,66	1,62					

1578	30 min.	210 °C	"spin"	1596	30 min.	180 °C	"oxidedeeltje"
1582	30 min.	210 °C	"spin"	1645	30 min.	210 °C	"schelp"
1589	30 min.	210 °C	"schelp"	1647	30 min.	210 °C	"schelp"
1593	30 min.	180 °C	"oxidedeeltje"	1650	30 min.	210 °C	"schelp"
1595	30 min.	180 °C	"oxidedeeltje"	1652	30 min.	210 °C	"schelp"

band: diffuse ringen die voorkomen op 1581, 1591, 1593, 1595 en 1596;
 zowel op uitgangsmateriaal als 30 min. 210 °C en 30 min. 180 °C.

Opstelling voor ellipsometrie



- 1 kwiklamp
- 2 polarisator
- 3 monster
- 4 reductiecel
- 5 referentie-elektrode
- 6 legen elektrode
- 7 vensters
- 8 compensator
- 9 analysator
- 10 mutiplicator

- Polarisatietoestand
- a on gepolariseerd
 - b lineair gepolariseerd
 - c elliptisch „
 - d lineair „
 - e uitgedoofd

fig.1

Schema opstelling voor foto-elektronen spectroscopie

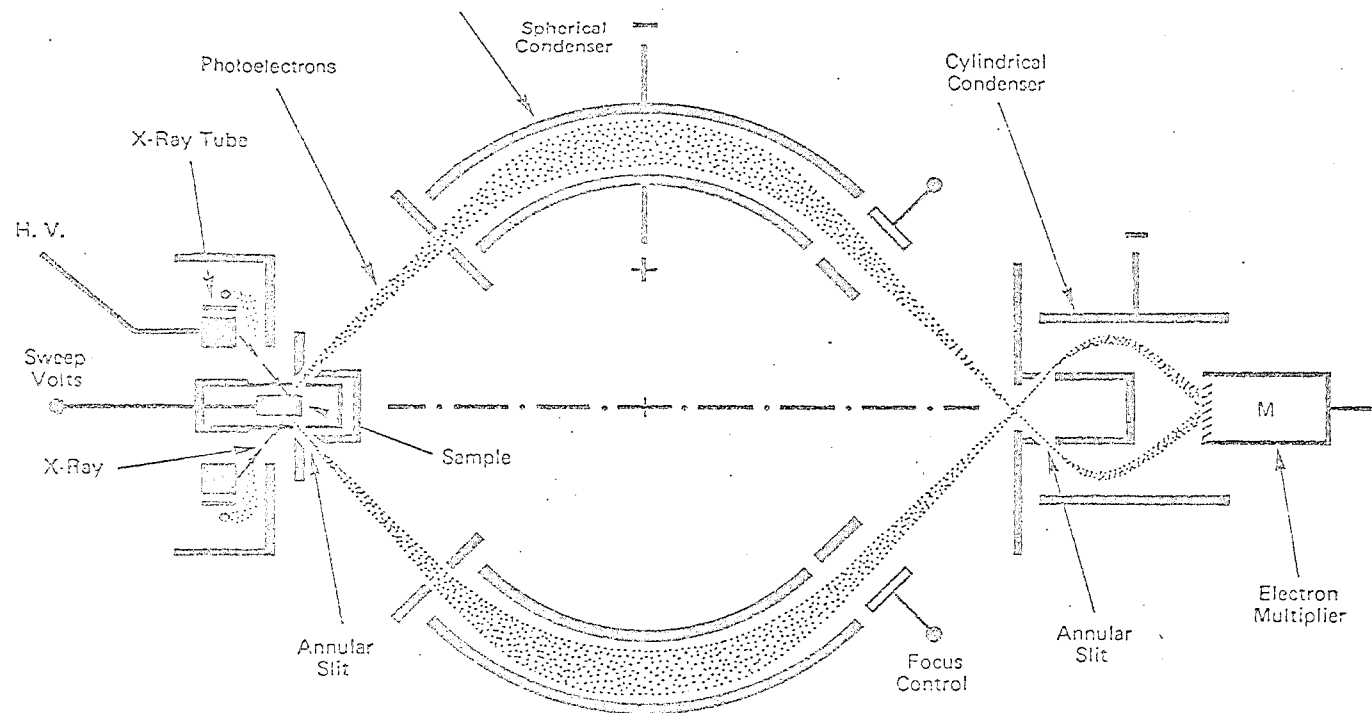


fig. 2

Reduktiekrommen van vertind blik.

- uitgangsmateriaal
- 30 min. 200°C lucht
- 30 min. 200°C Argon (10 ppm O₂)

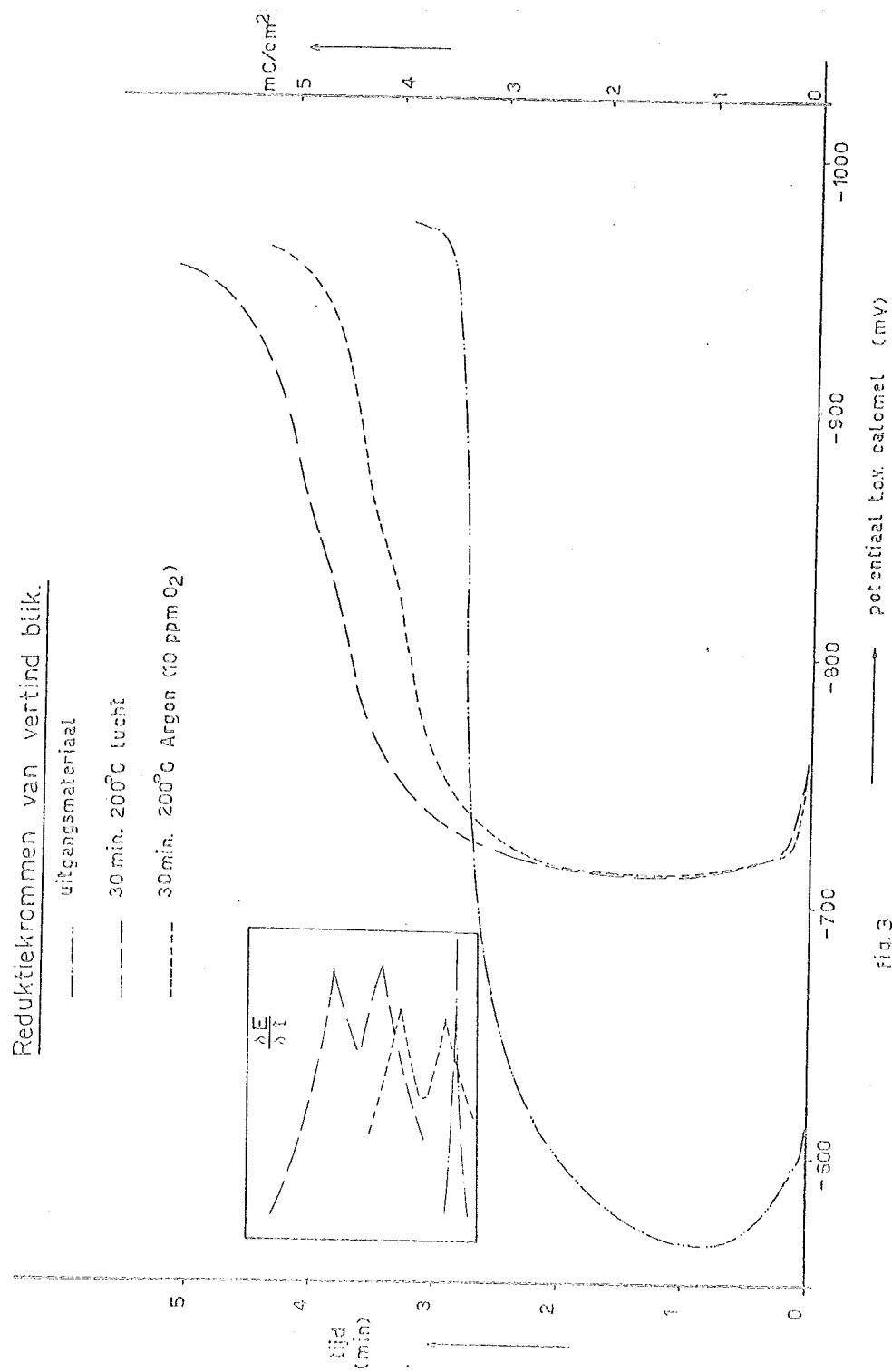


fig. 3

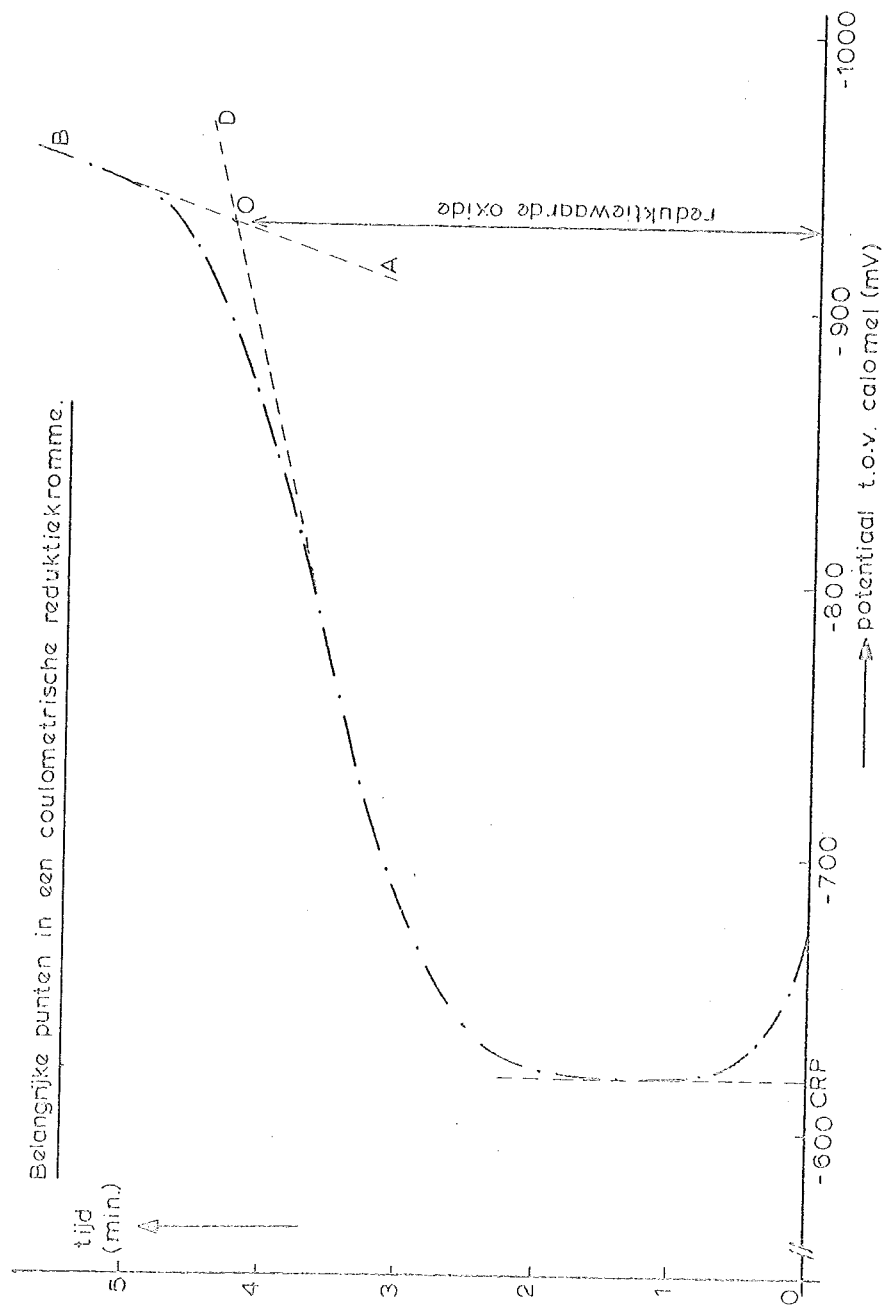


Fig. 4

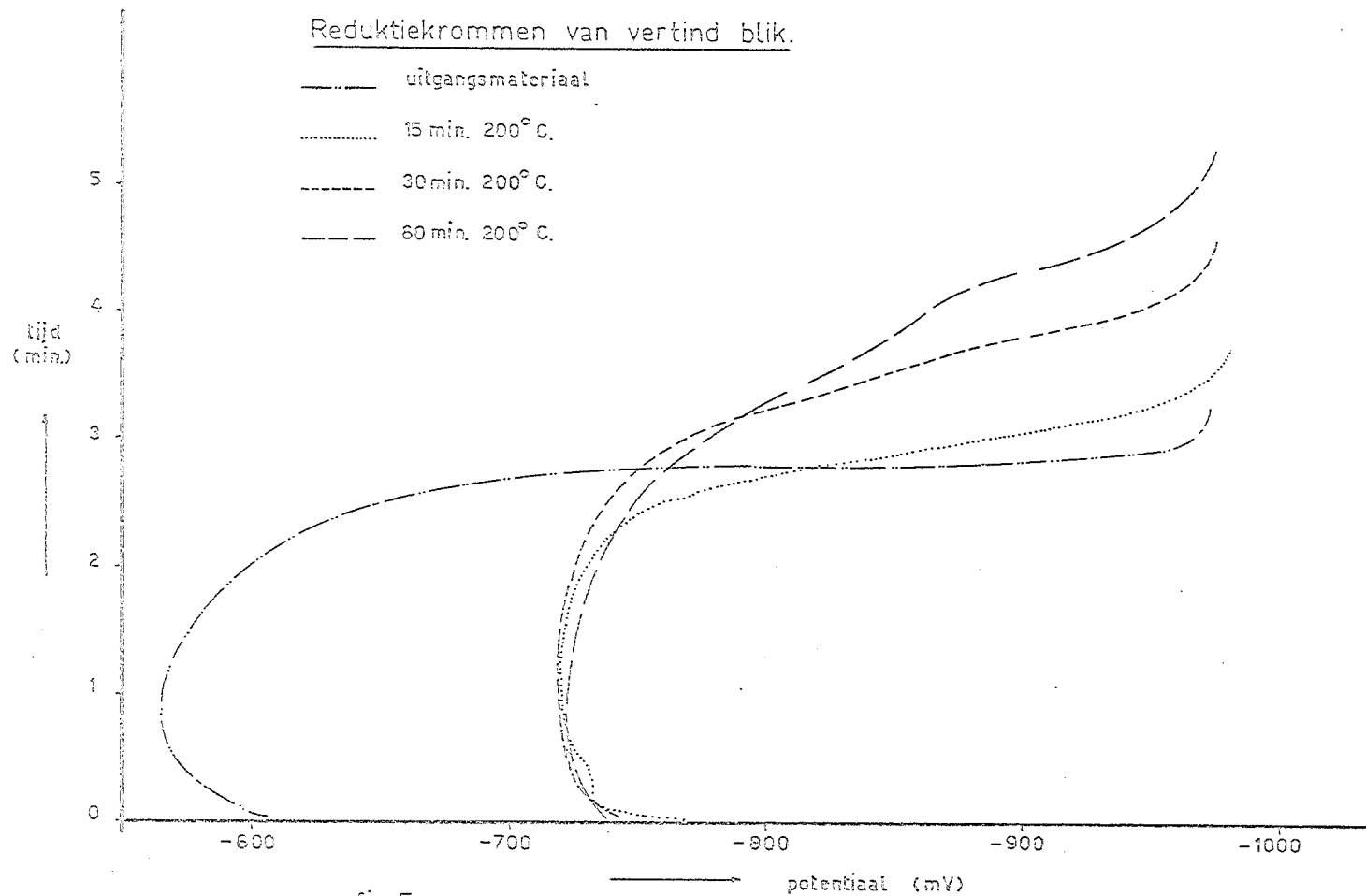
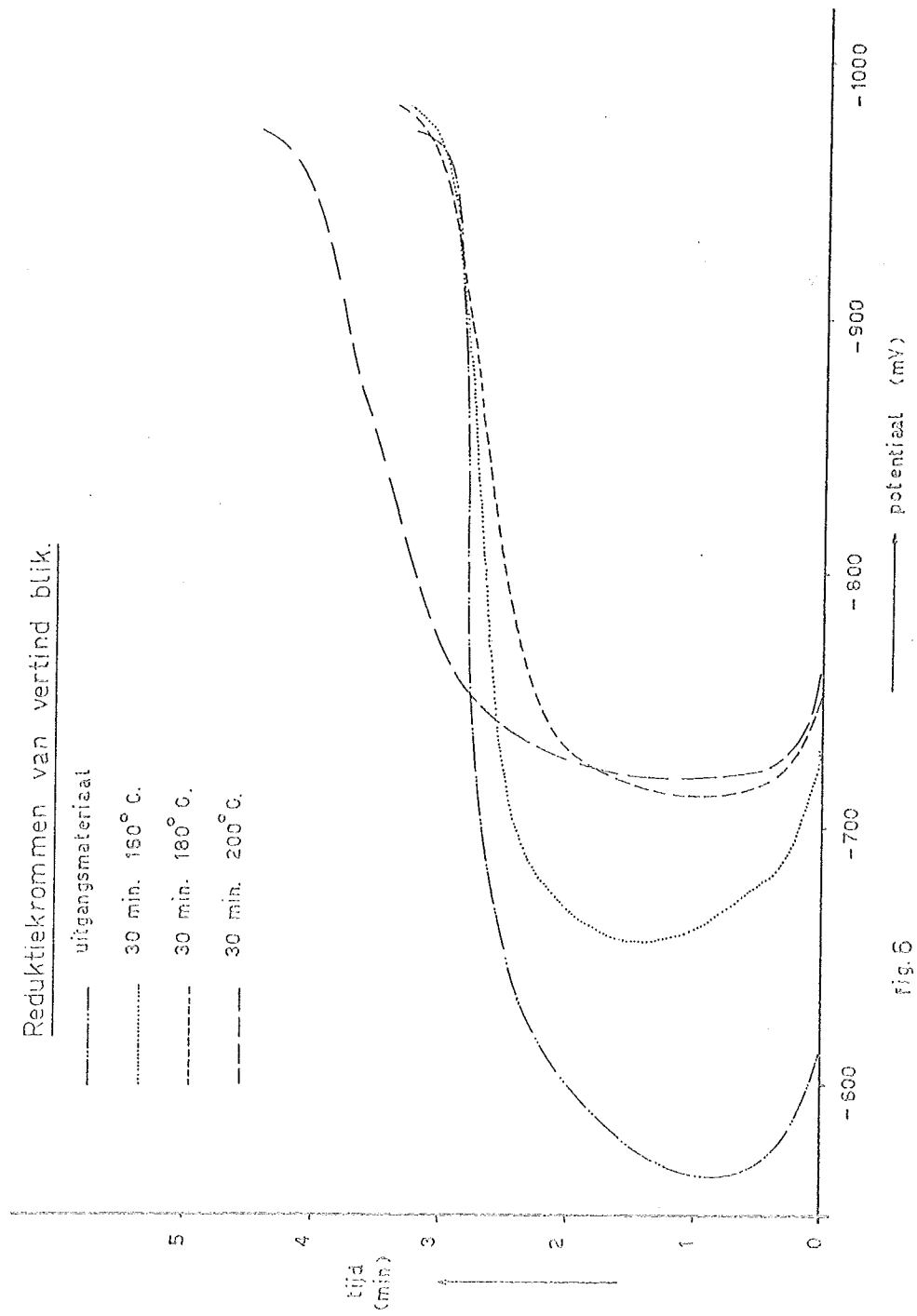


fig. 5



Reduktie-krommen van vertind blik

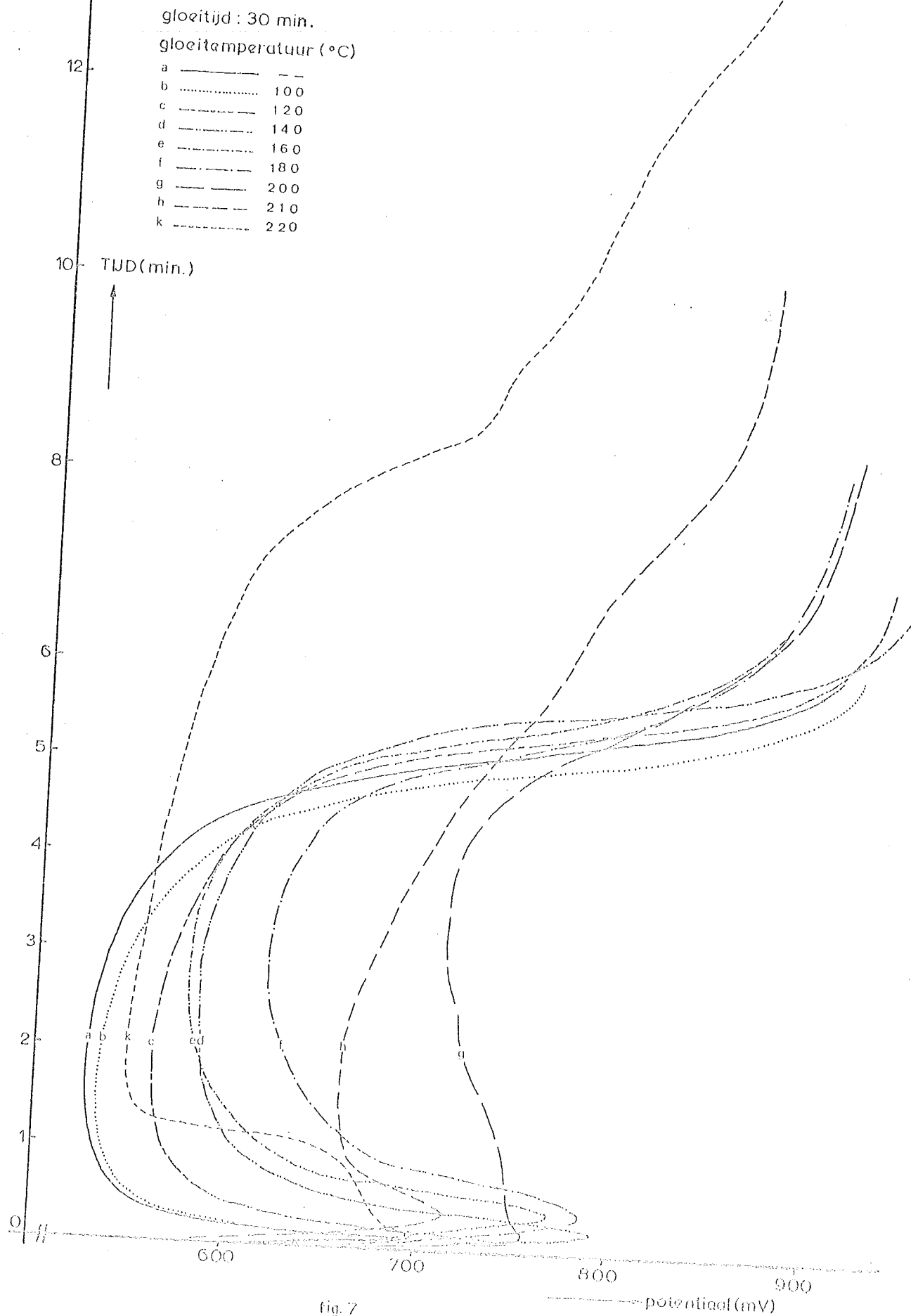


fig. 7

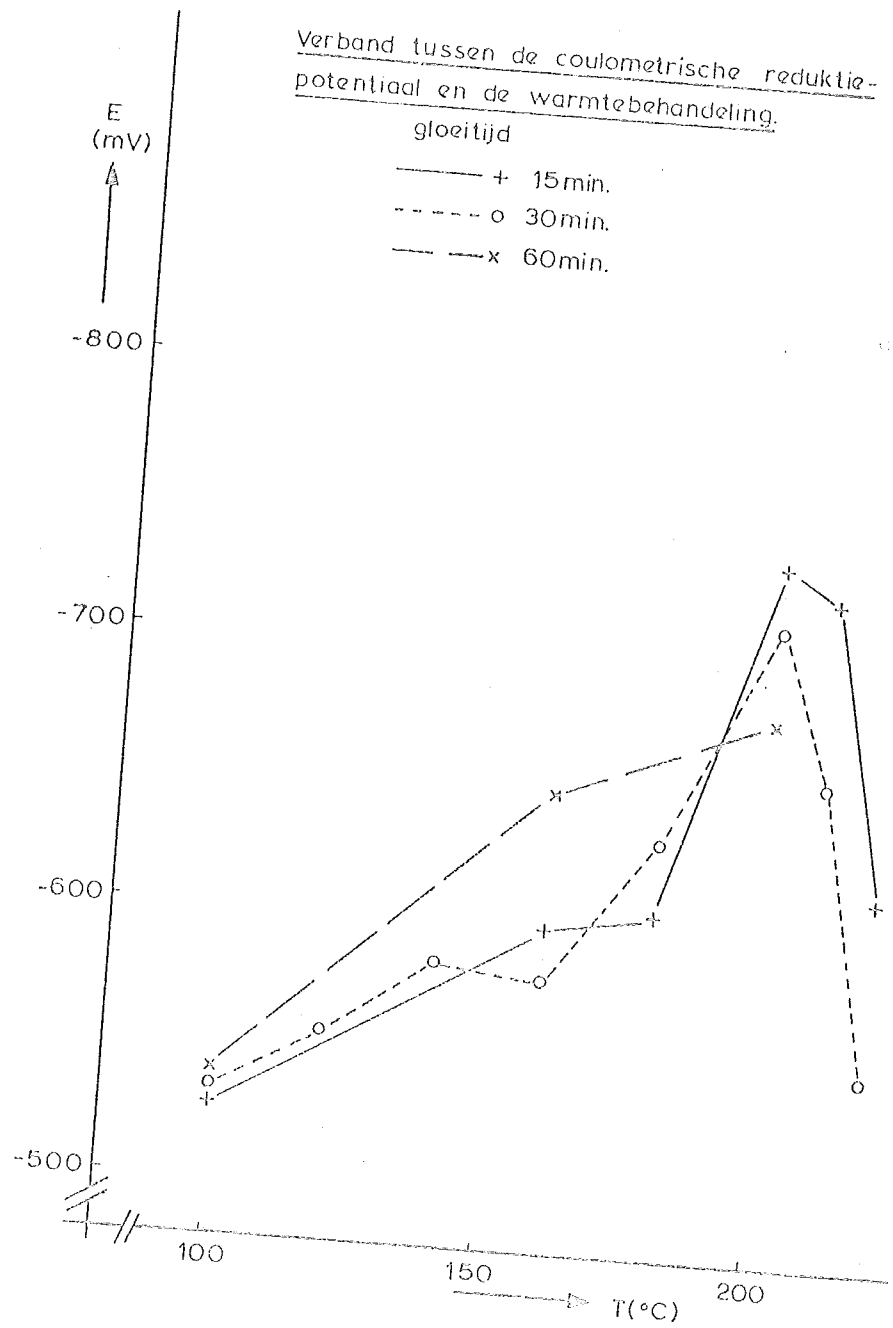


fig. 8

Ellipsometrische Δ - ψ -plot van vertind blik.

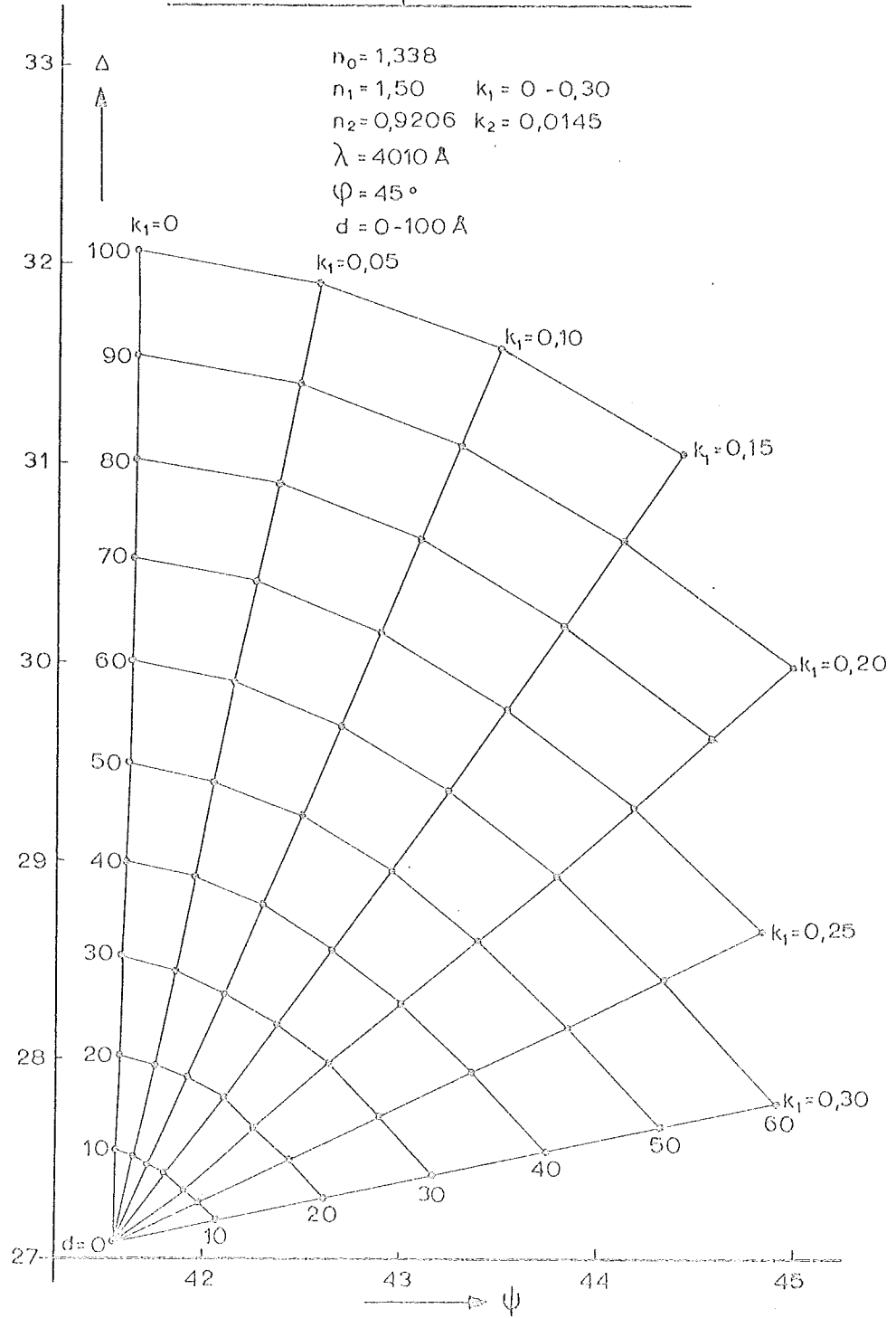


fig. 9

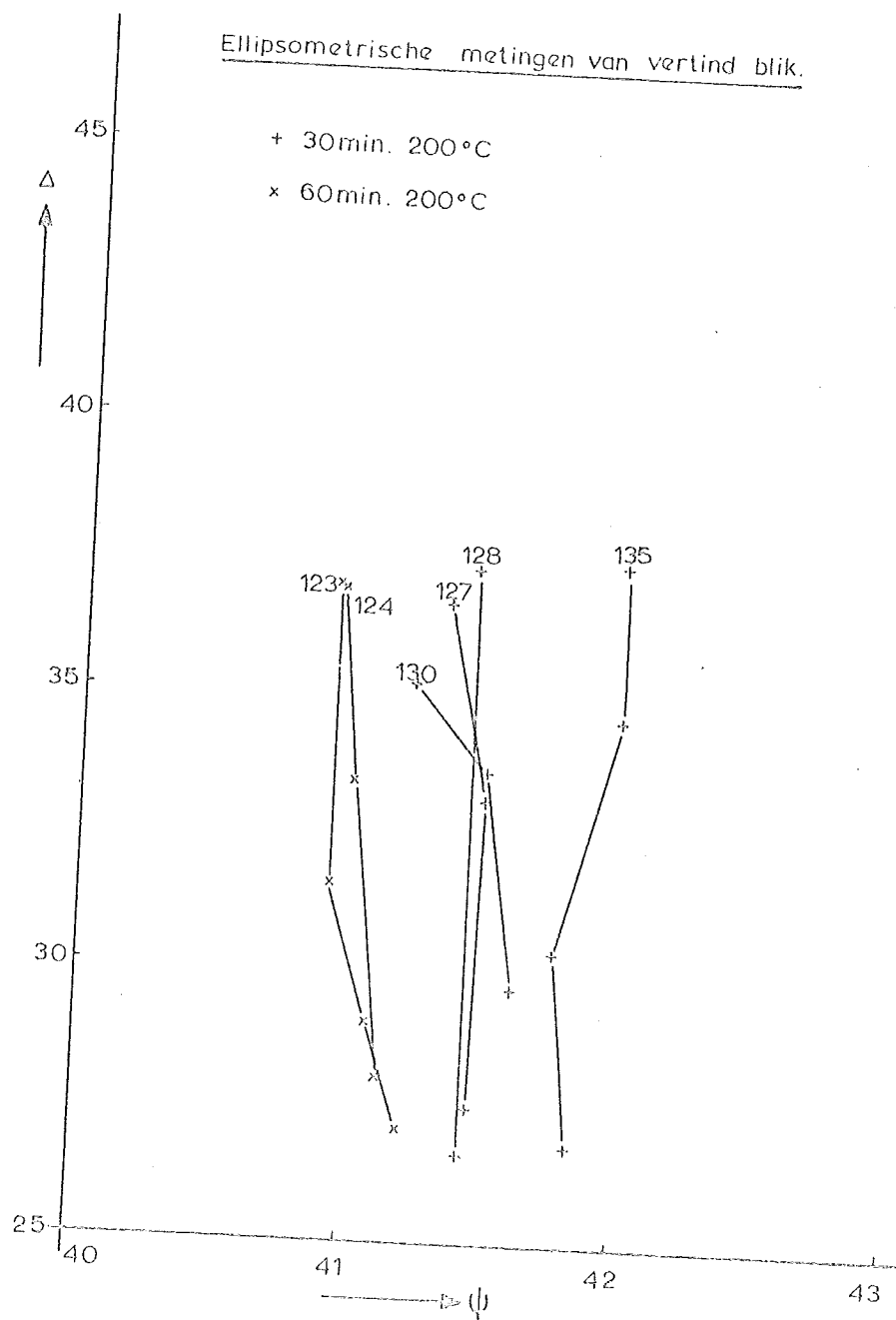


Fig. 10

Foto-elektronen spectra van vertind blik

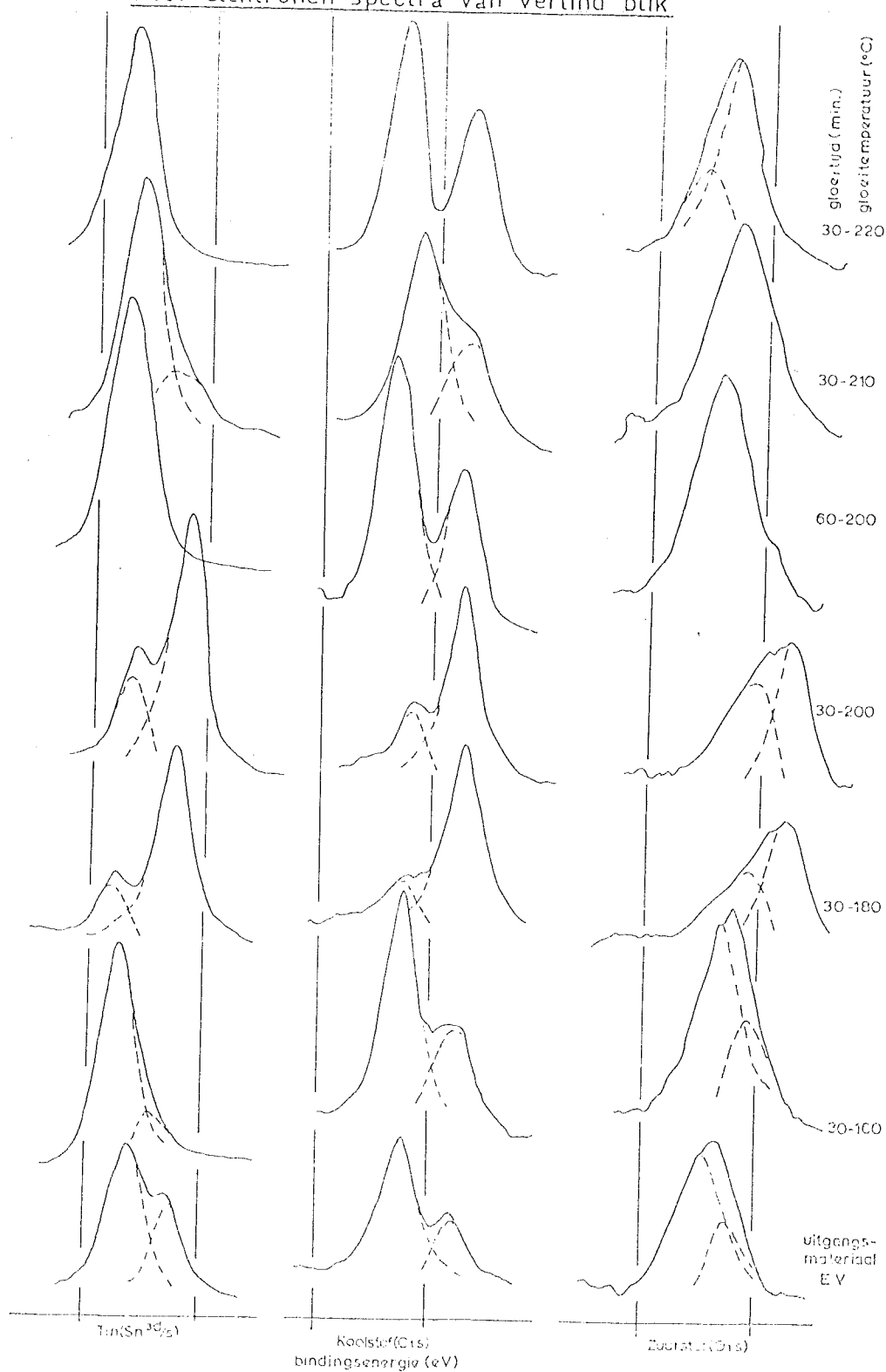


fig. 11

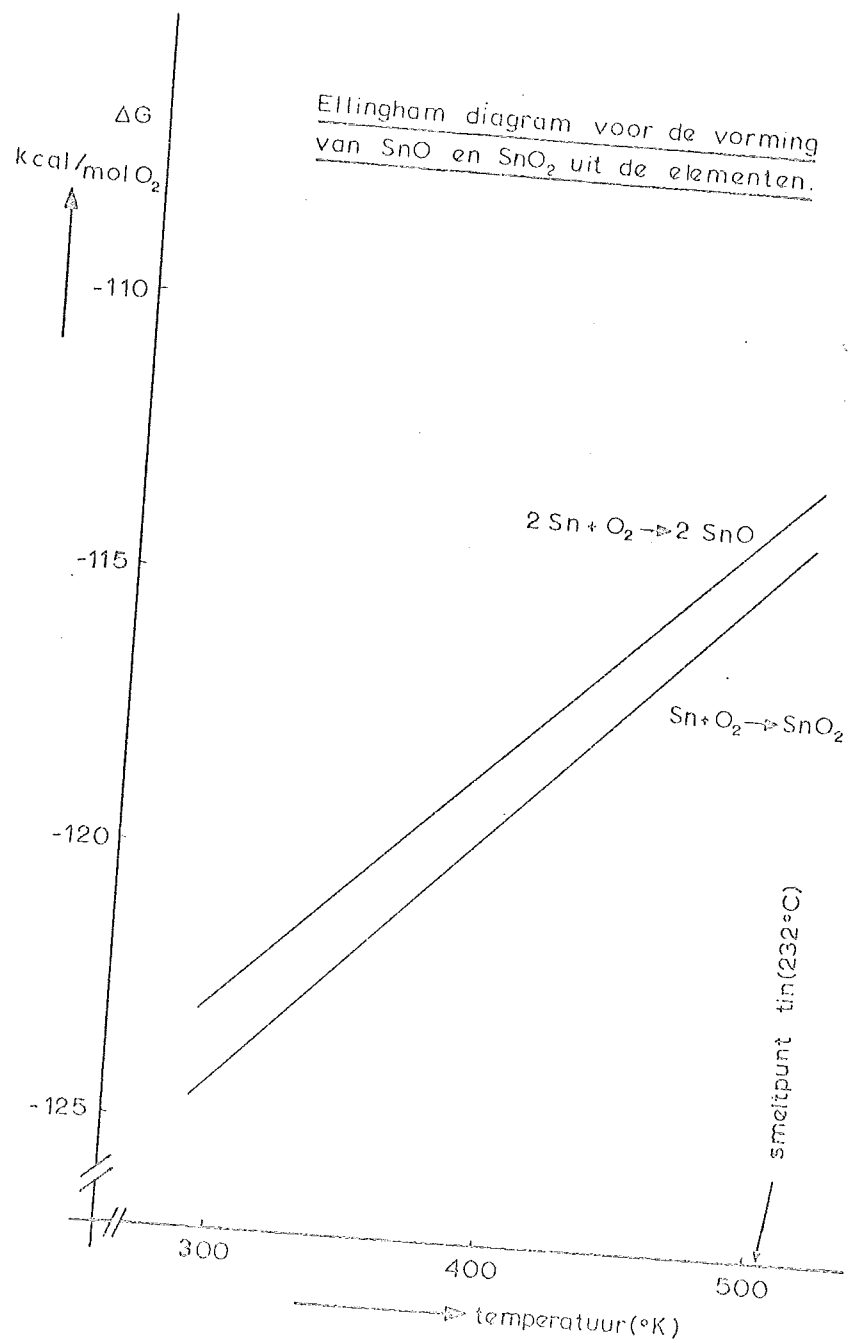


Fig.12

Stroom spanningcurven voor reductie van tinoxide
en waterstofontwikkeling aan tin.

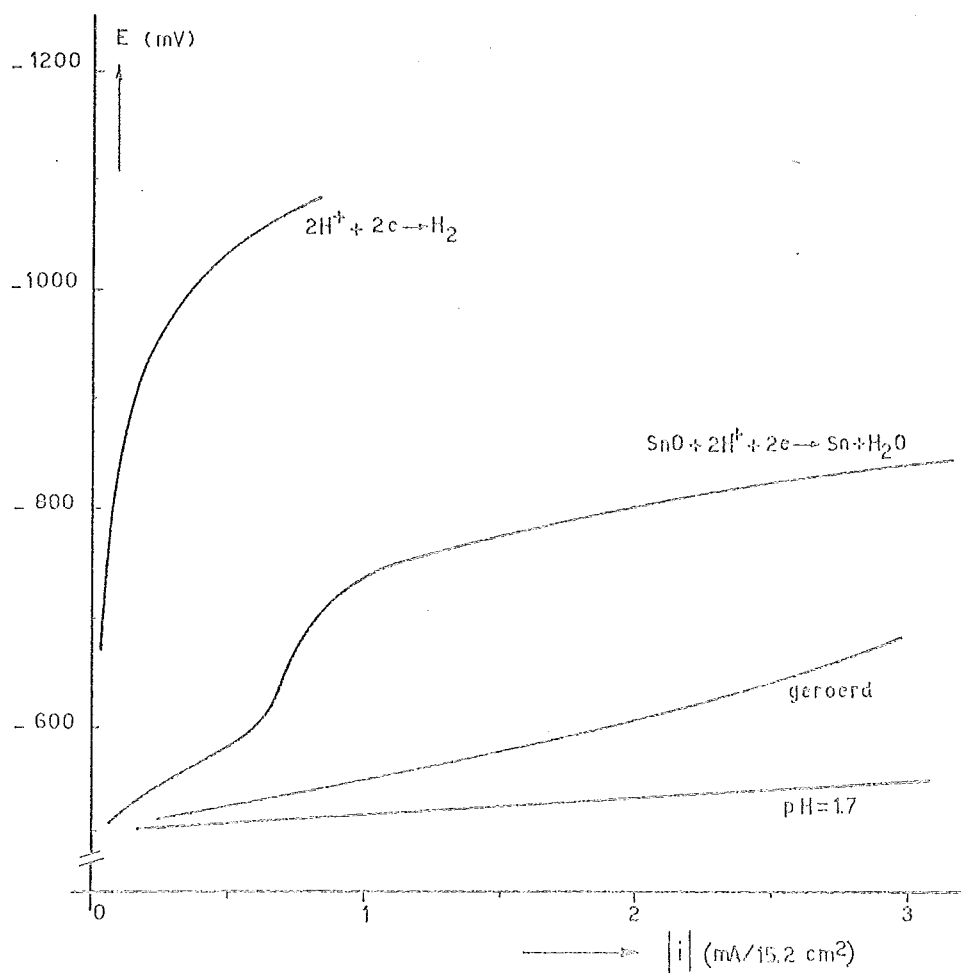
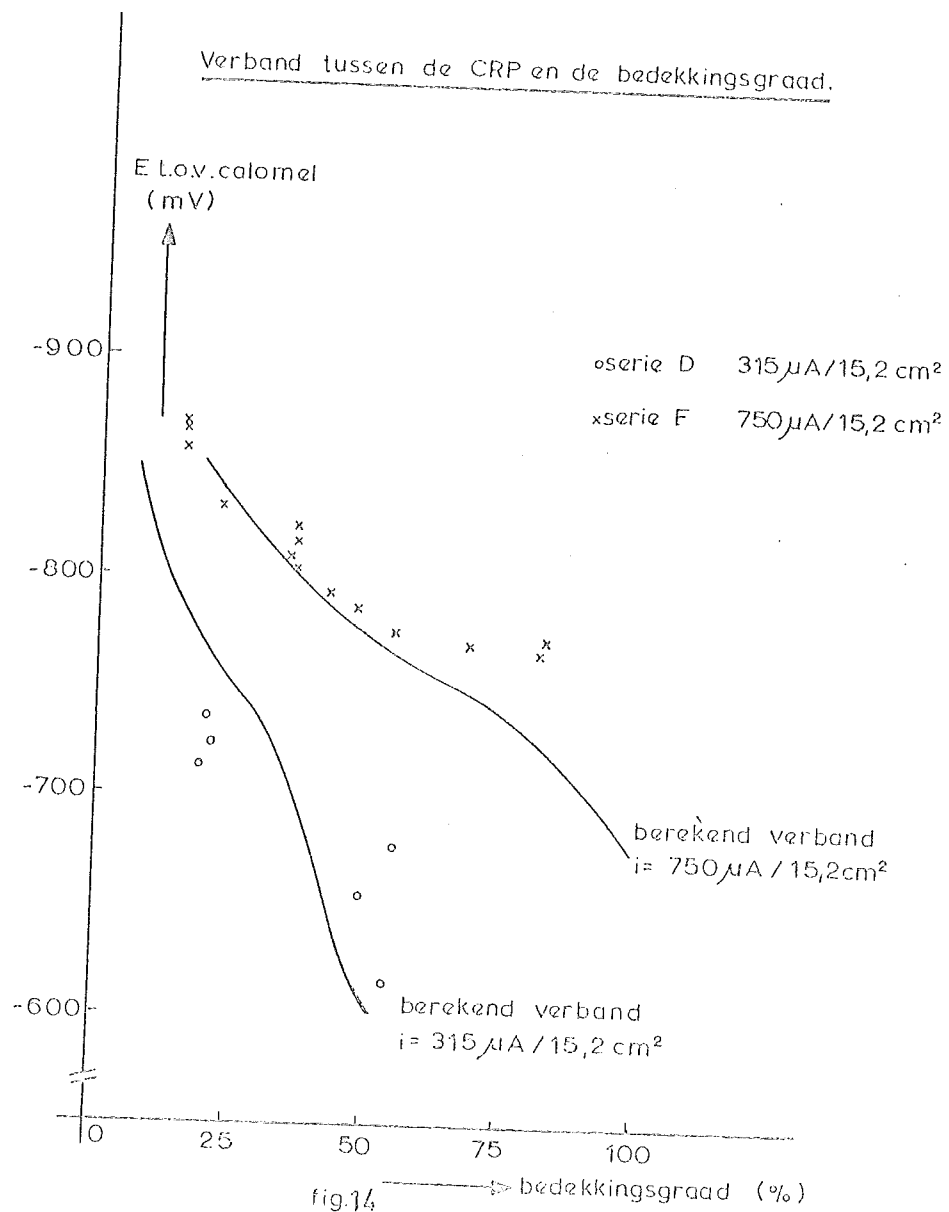


fig. 13



Verband tussen de oxidelaagdikte en de warmtebehandeling.

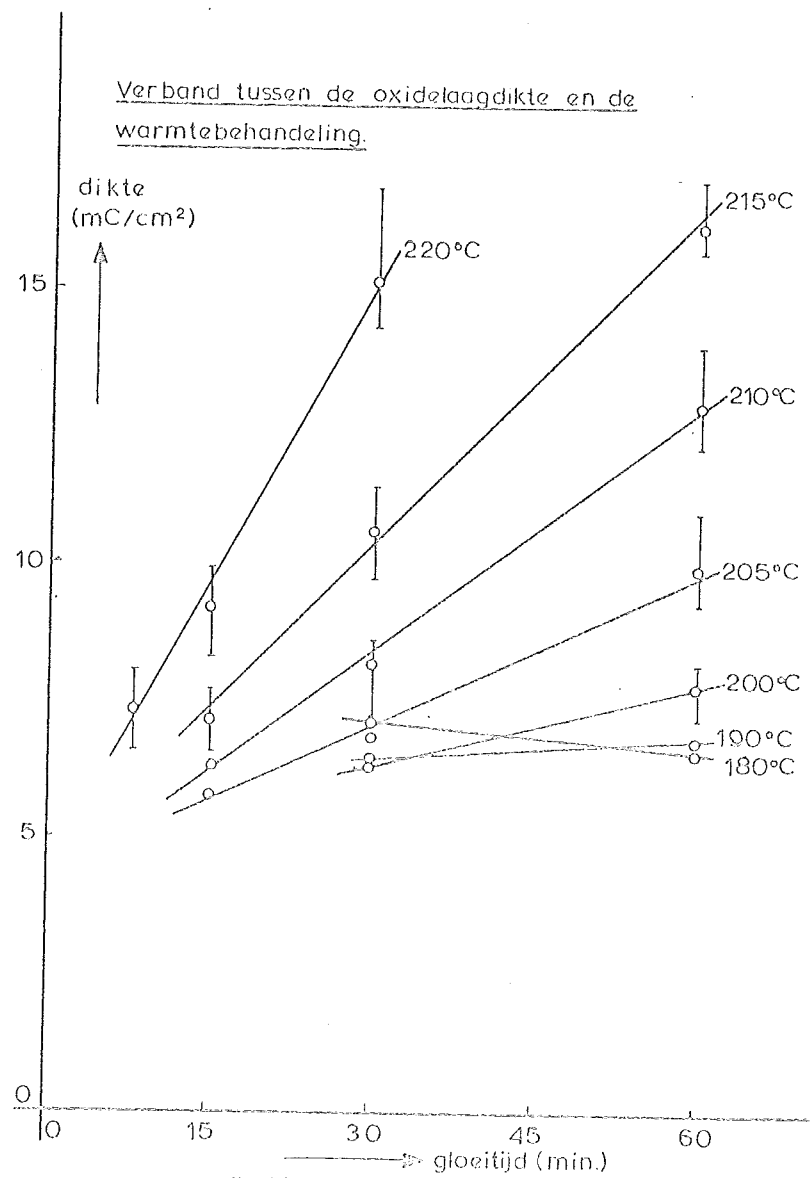


fig.15

Verband tussen dikte en gloeibehandeling.

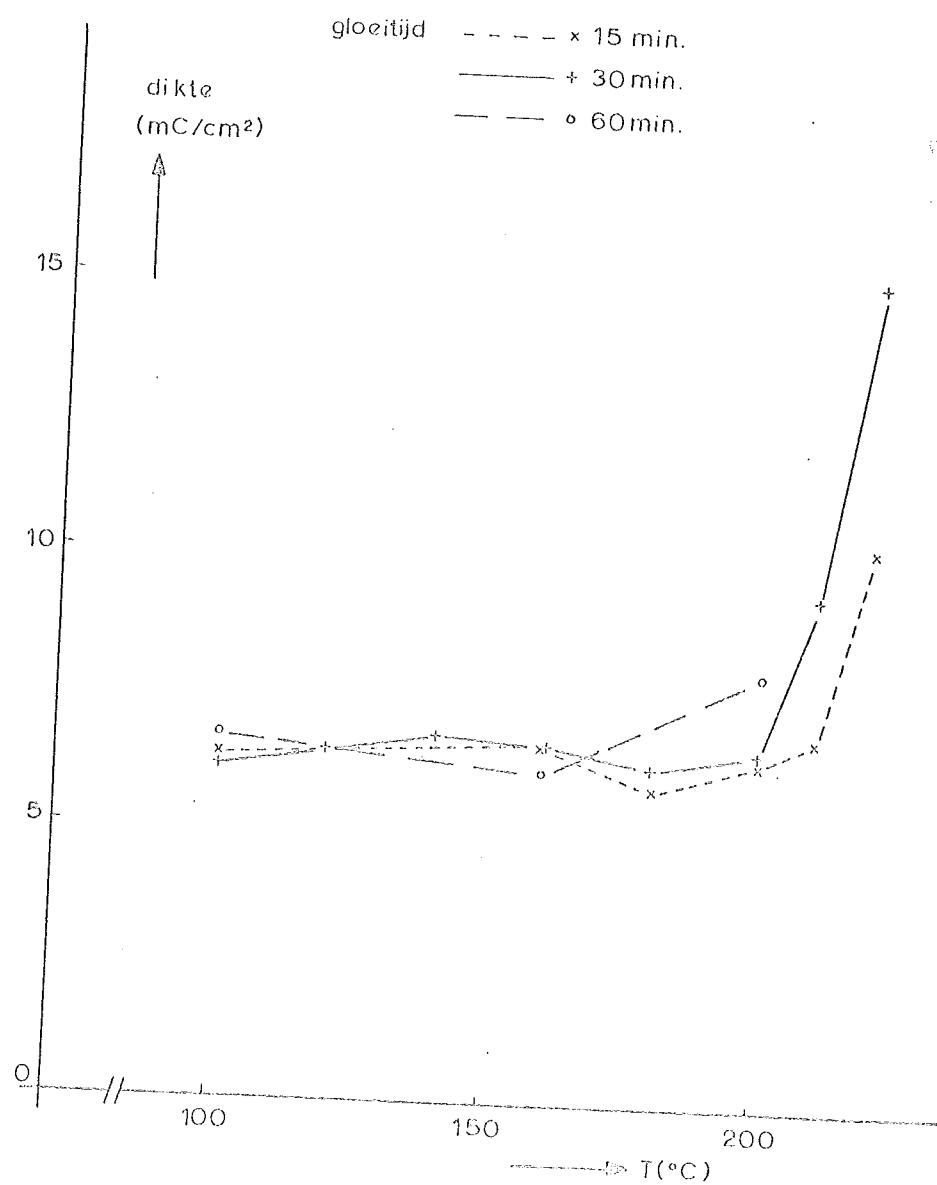


fig. 16

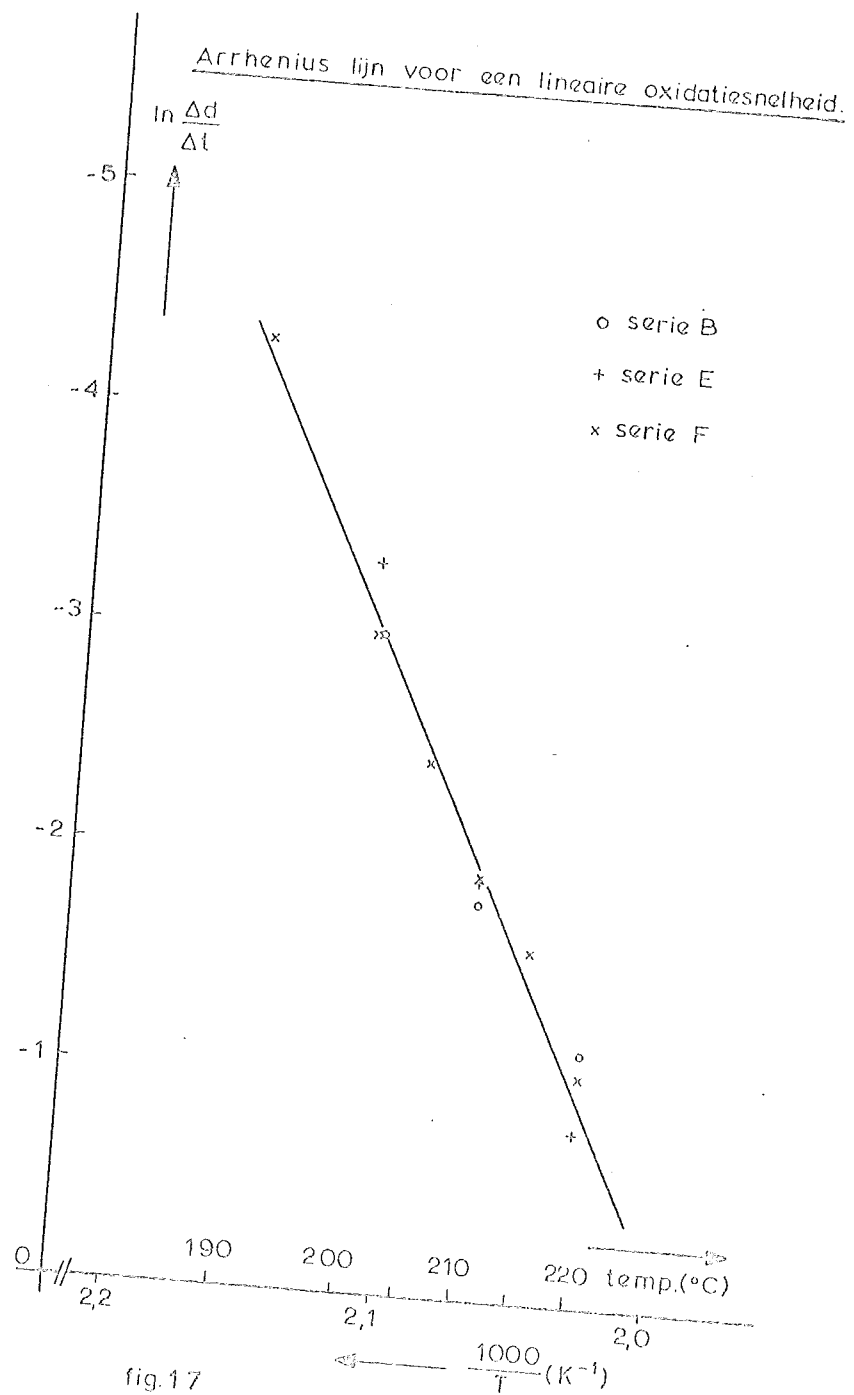


fig.17

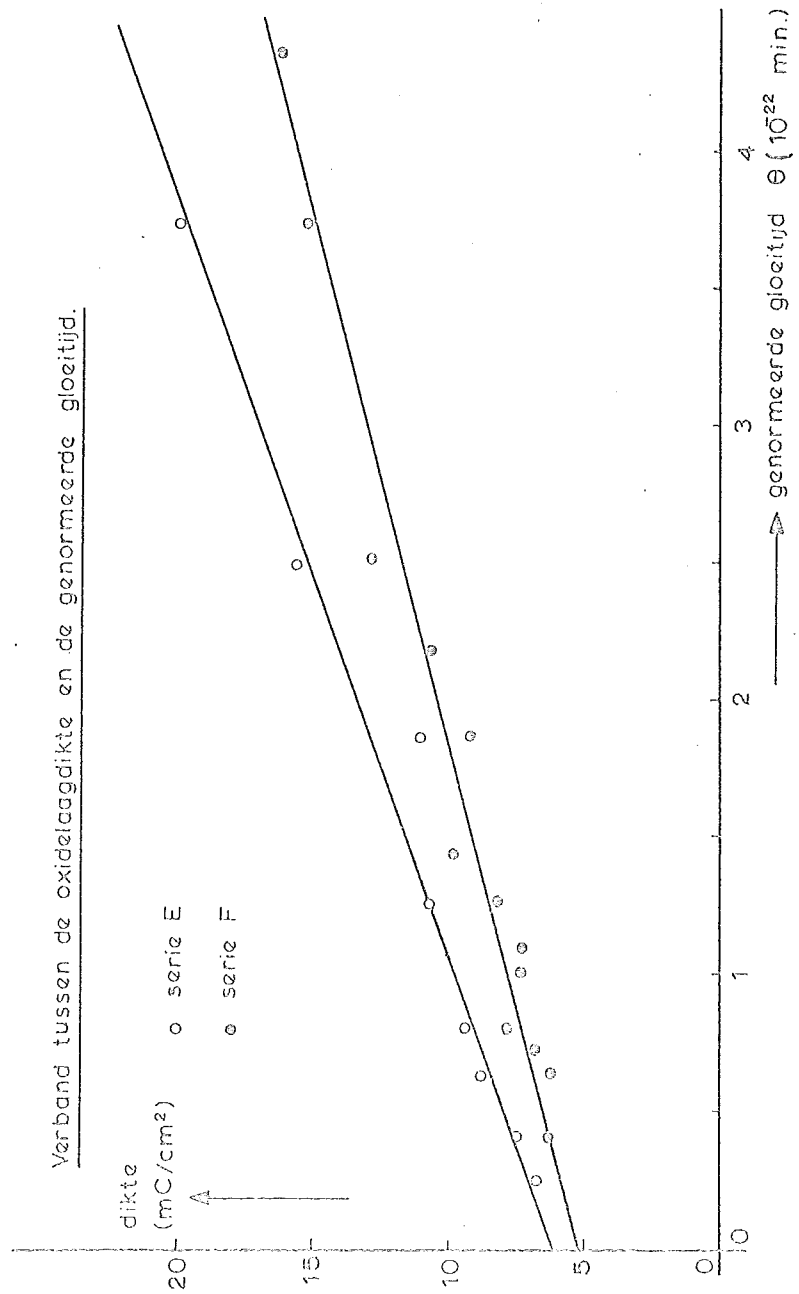
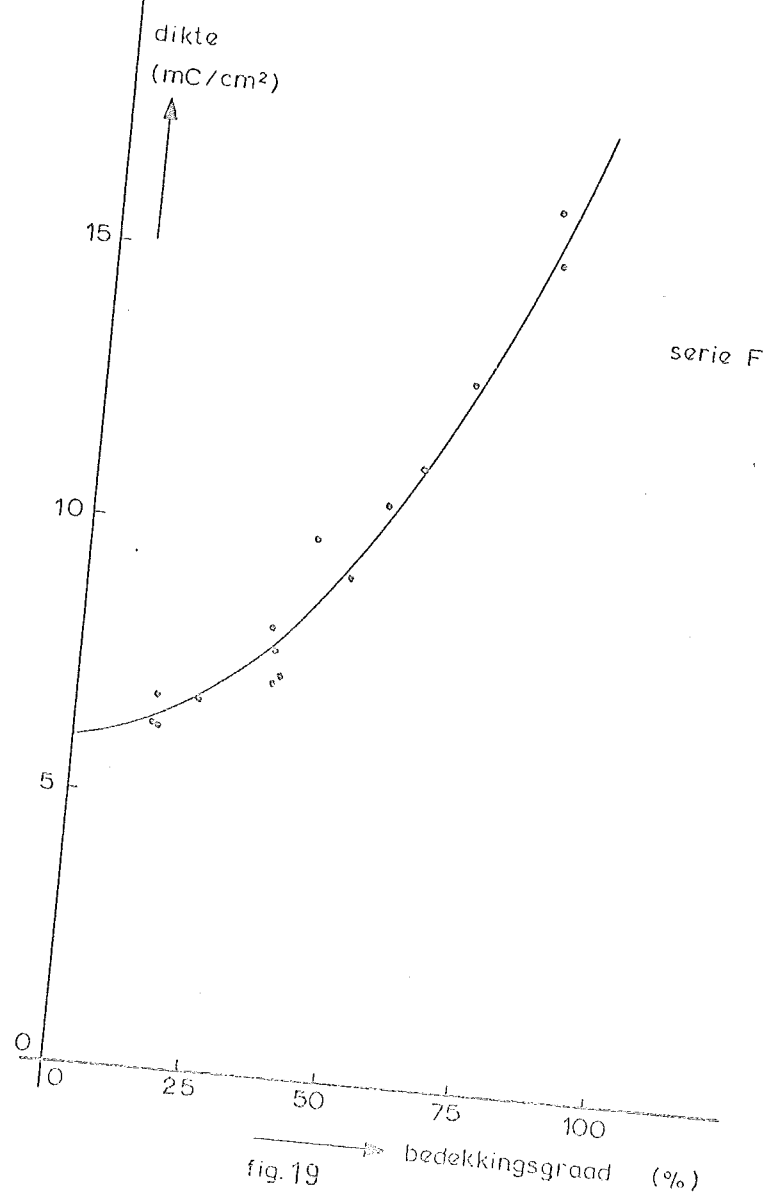
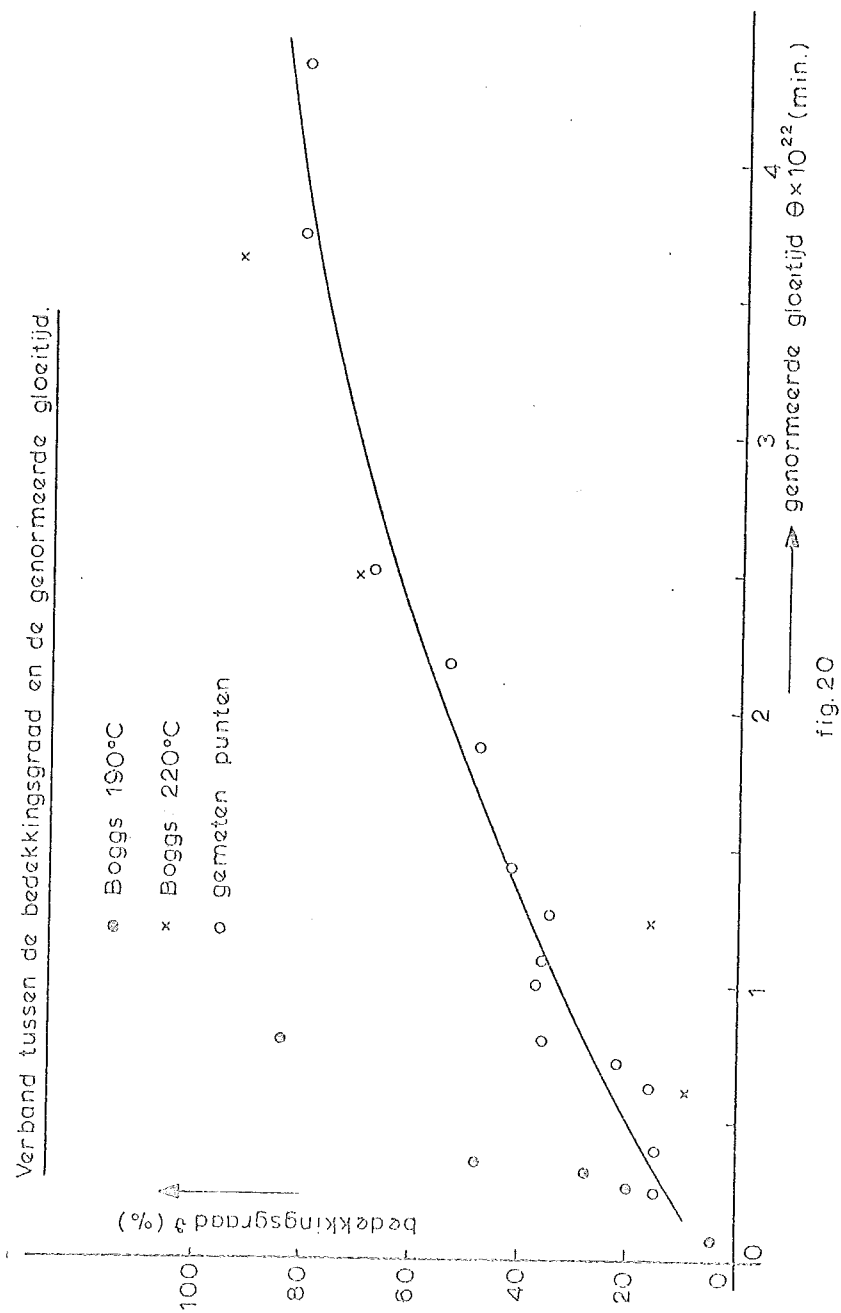


fig. 18

Verband tussen de oxidelaagdikte en de
bedekkingsgraad.





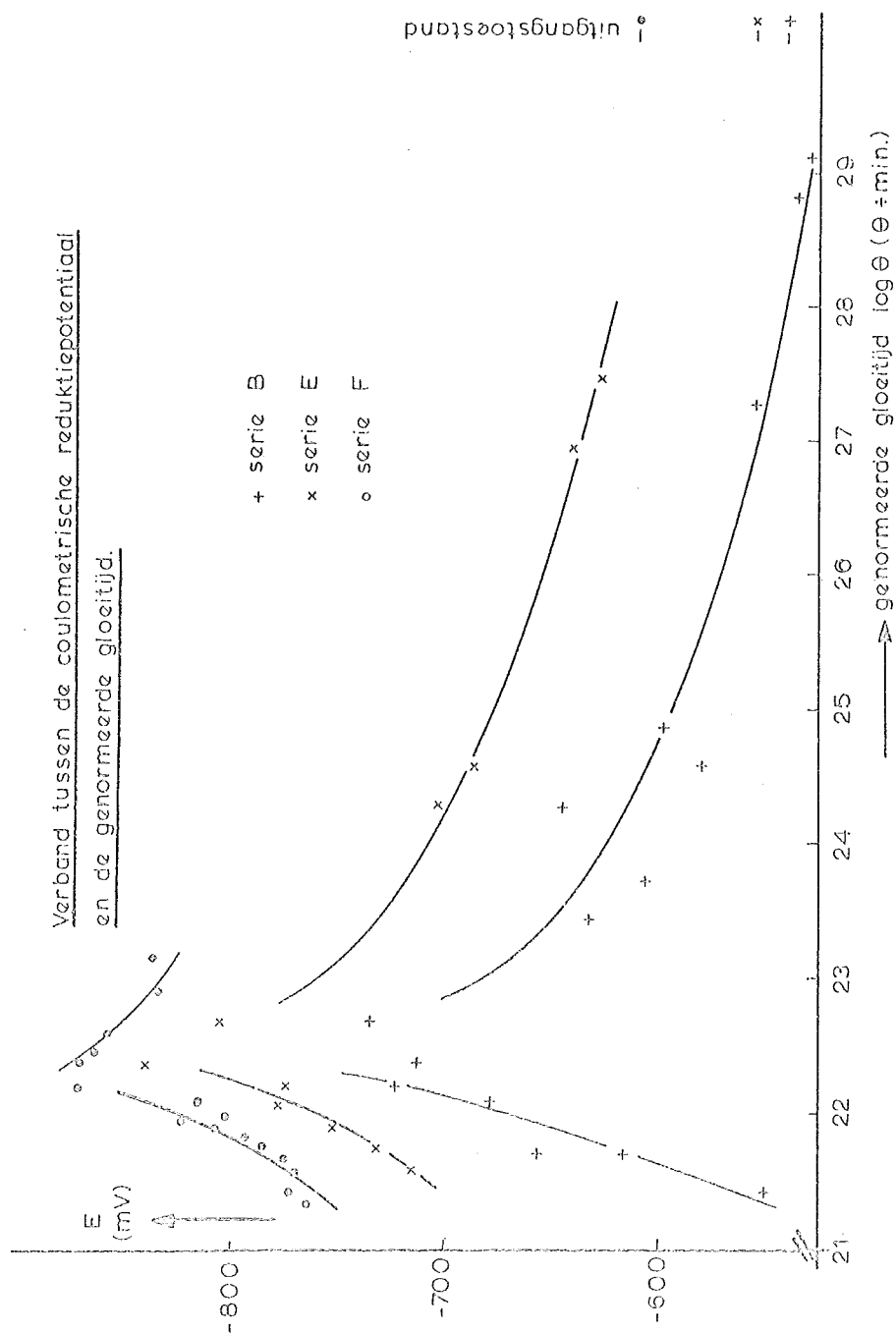
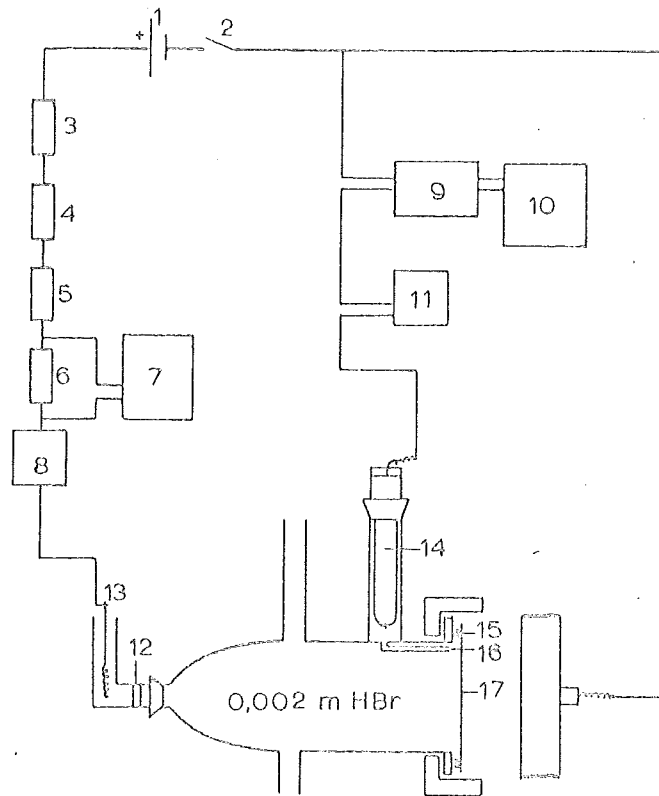


fig. 21

Opstelling voor coulometrische reductie.



- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1 gestabiliseerde voeding 250V | 10 recorder |
| 2 schakelaar | 11 spanningsbron |
| 3 vaste weerstand | 12 gesinterd glas |
| 4 regelbare weerstand | 13 Pt electrode |
| 5 regelbare weerstand | 14 calomel electrode |
| 6 ijkweerstand | 15 O-ring |
| 7 recorder | 16 capillair |
| 8 ampèremeter | 17 monster |
| 9 buisvoltmeter | |

fig. 22

Prepareertechniek voor het maken van
extractie-replica's. (niet op schaal)

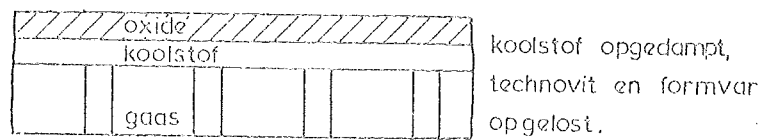
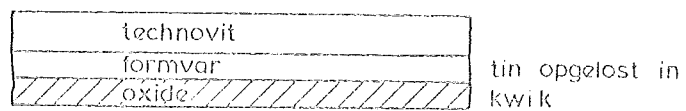
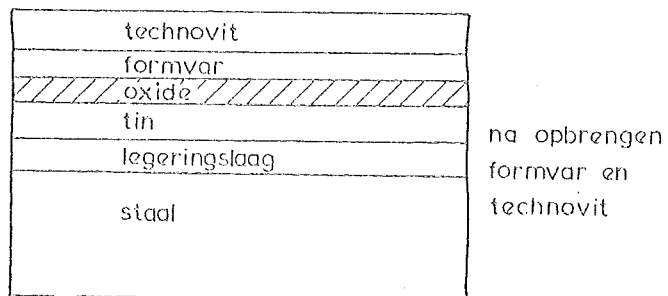
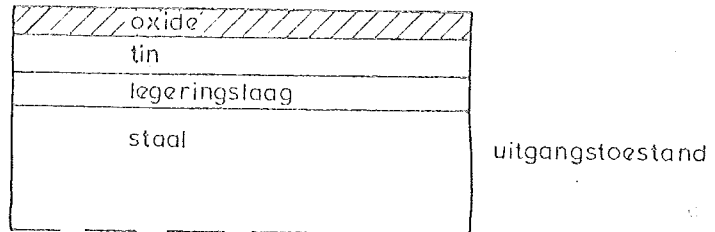


fig. 23

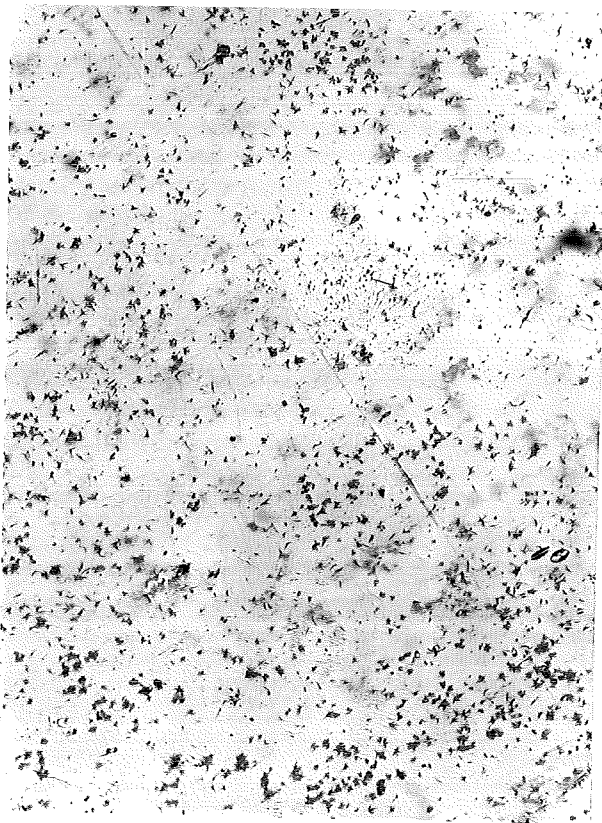


foto 1 30 min. 200°C V = 200 x

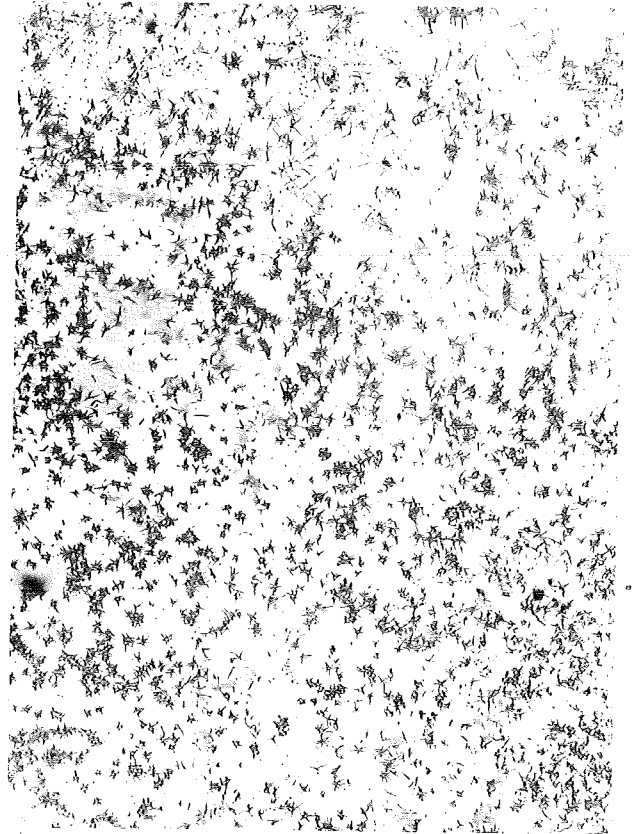


foto 2 60 min. 200°C V = 200 x

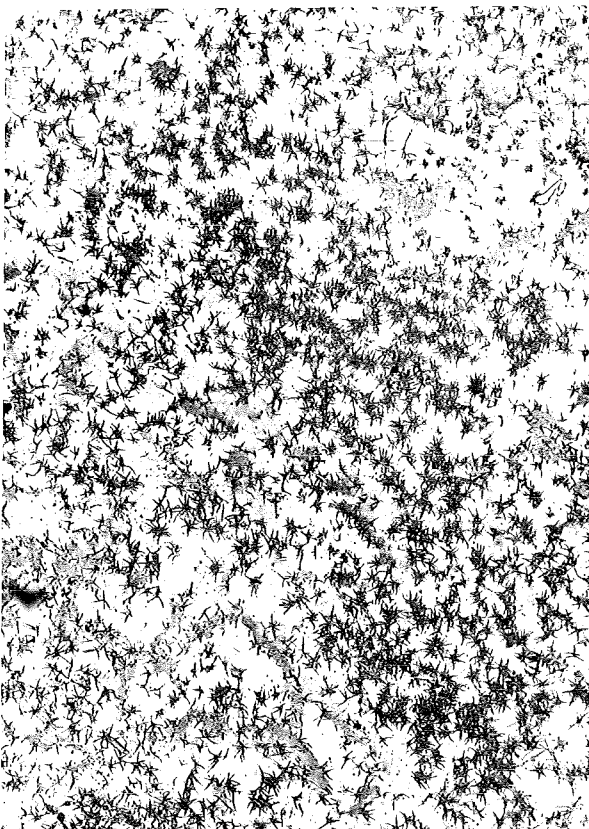


foto 3 30 min. 210°C V = 200 x



foto 4 60 min. 210°C V = 200 x

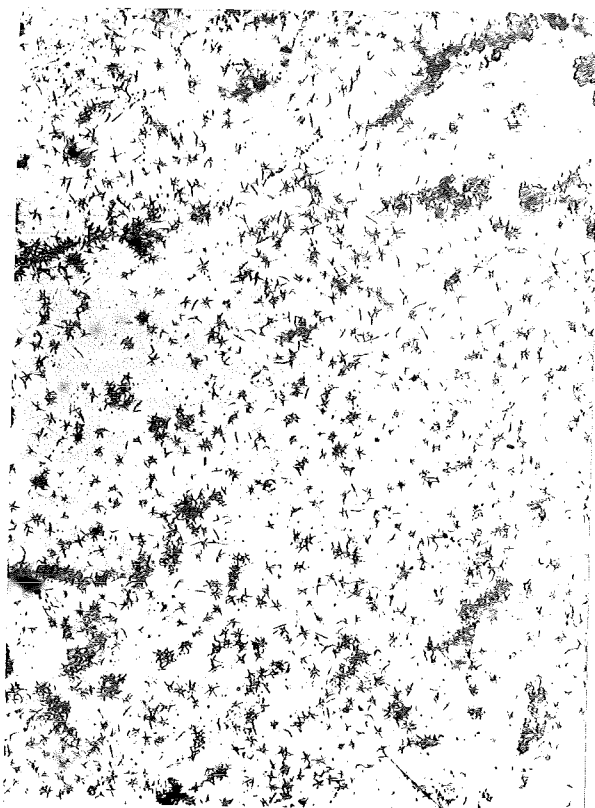


foto 5 8 min. 220°C V = 200 x

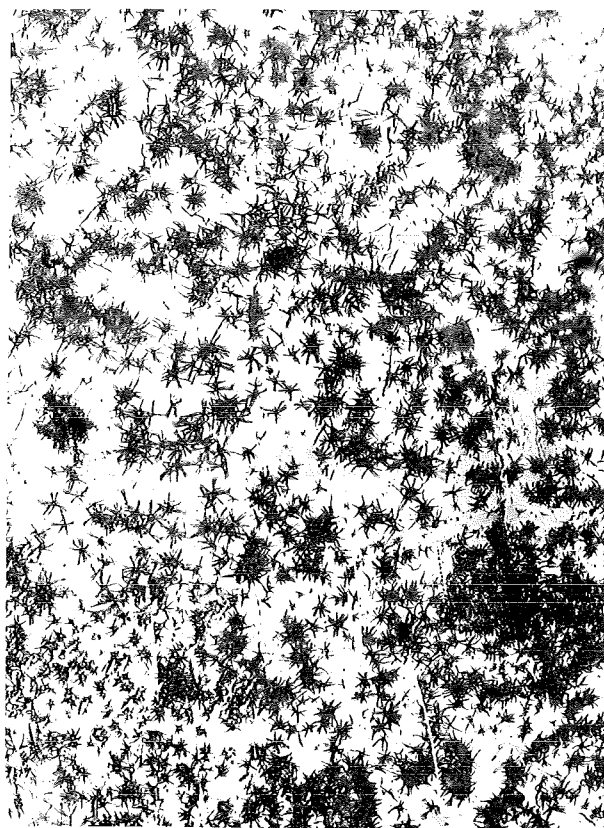


foto 6 15 min. 220°C V = 200 x



foto 7 30 min. 220°C V = 200 x



foto 8 20 min. 180°C V = 200 x

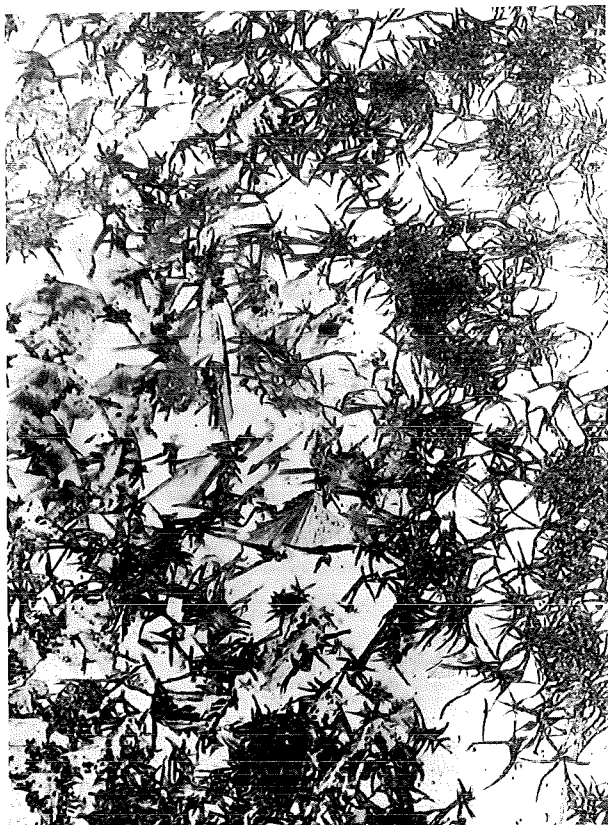


foto 9 60 min. 210°C V = 500 x



foto 10 30 min. 220°C V = 1000 x

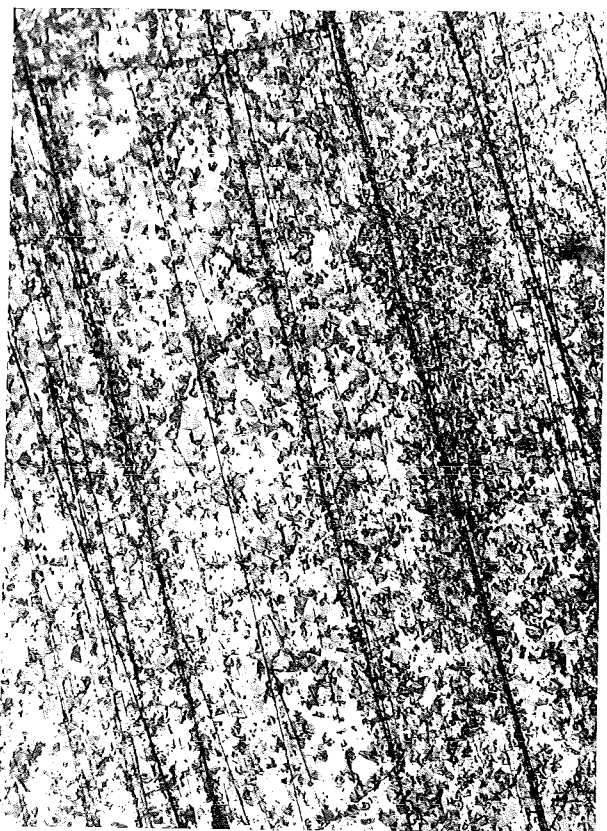


foto 11 60 min. 200°C V = 200 x
dompelvertind blik



foto 12 60 min. 200°C V = 1000 x
dompelvertind blik



foto 13 30 min. 210°C V = 2100 x

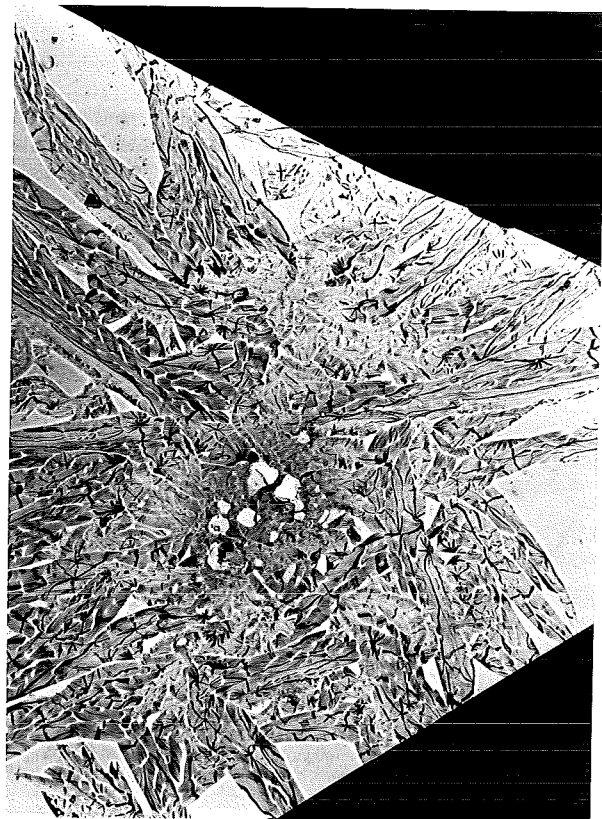


foto 14 30 min. 210°C V = 7900 x

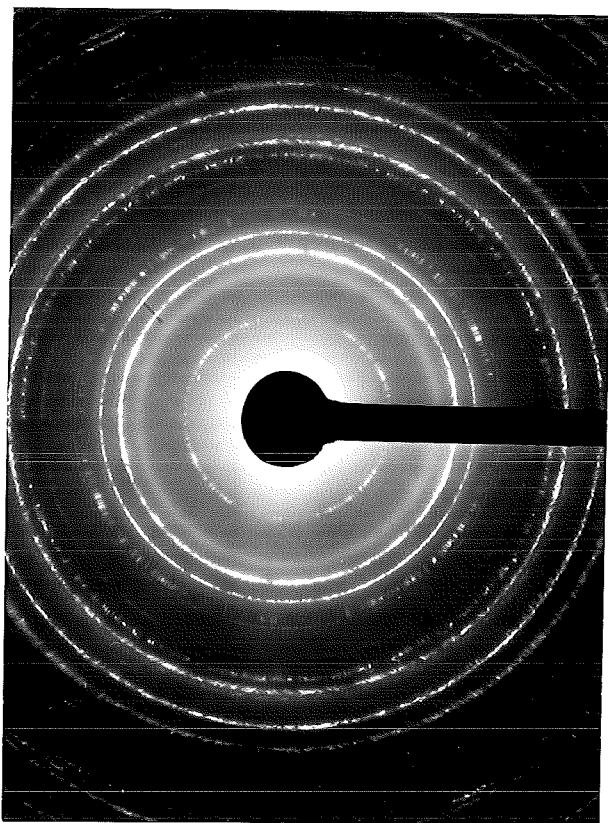


foto 15 diffractiebeeld bij foto 14

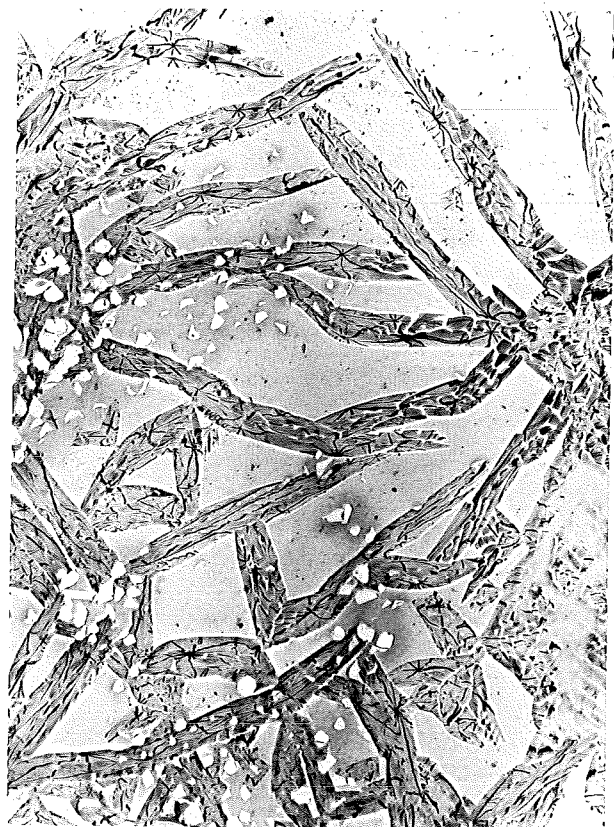


foto 16 30 min. 210°C V = 7900 x

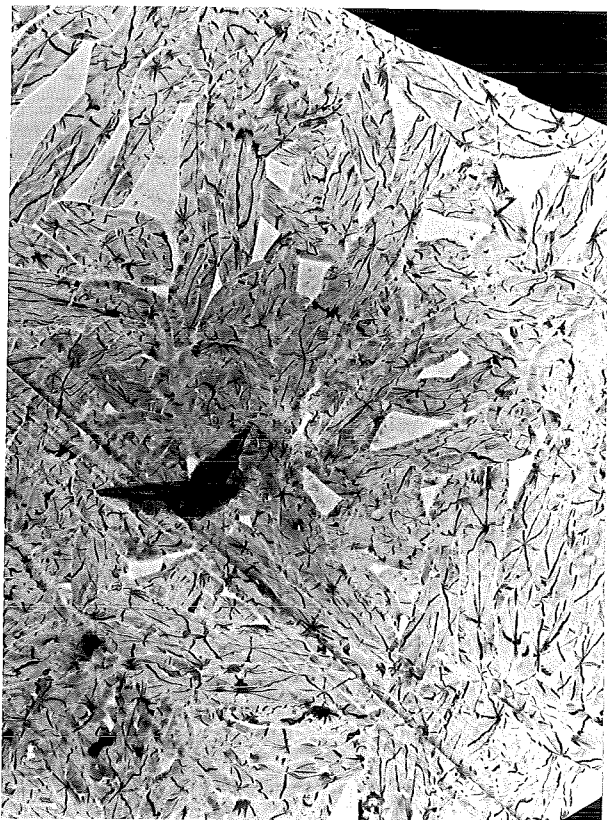


foto 17 30 min. 210°C V = 9500 x

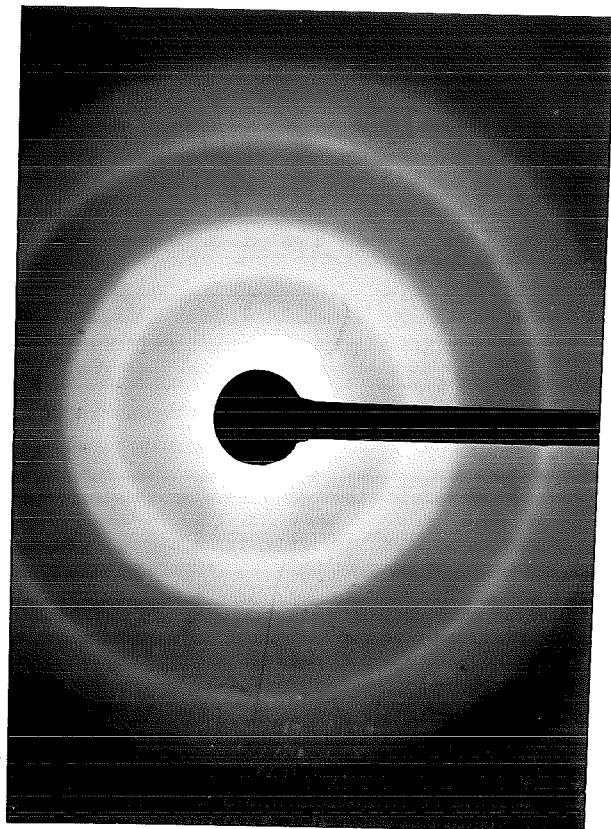


foto 18 30 min. 210°C
diffractiebeeld van de "ondergrond"

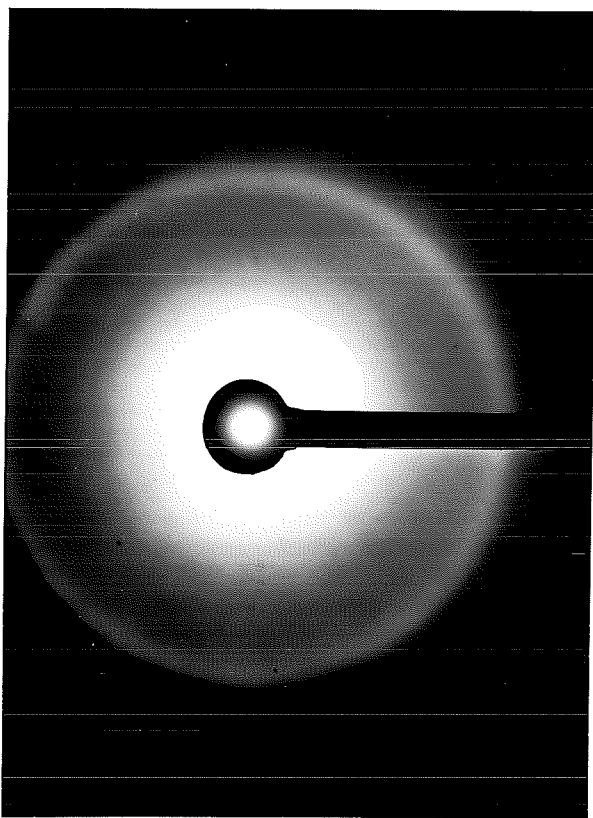


foto 19 diffractiebeeld van formvar

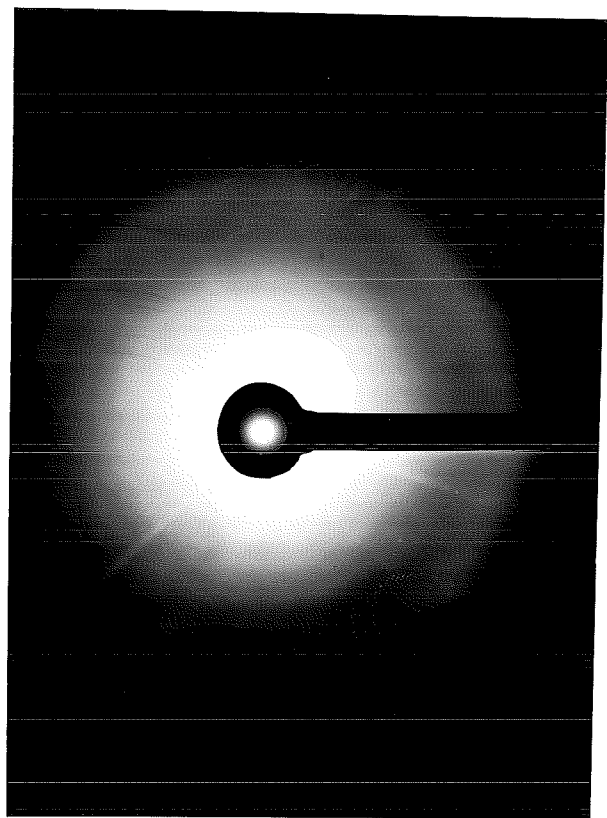


foto 20 diffractiebeeld van koolstof



foto 21 30 min. 210°C V = 2100 x

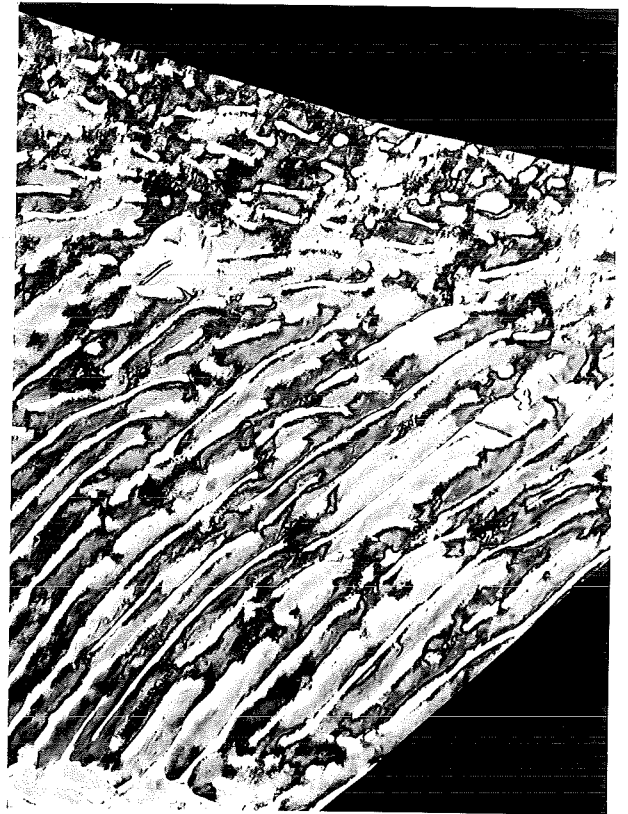


foto 22 30 min. 210°C V = 27000 x

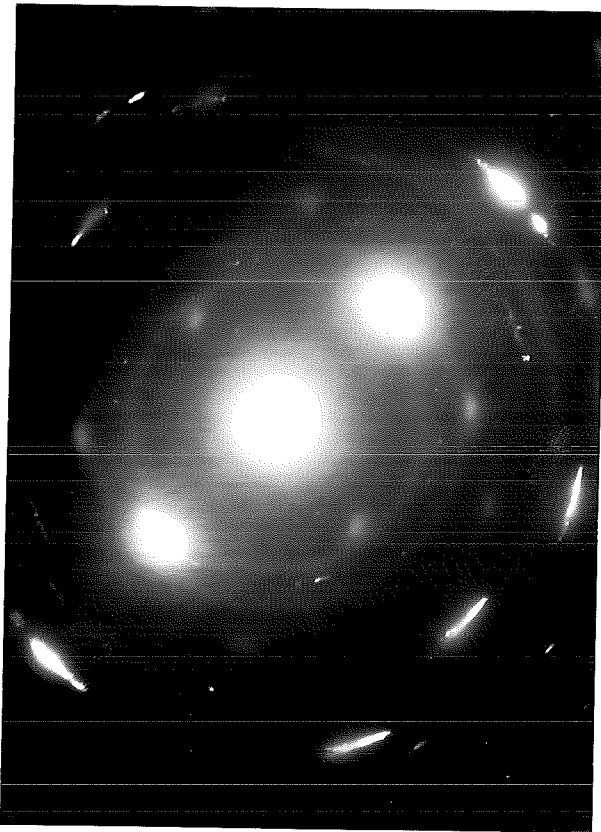


foto 23 diffractiebeeld bij foto 22

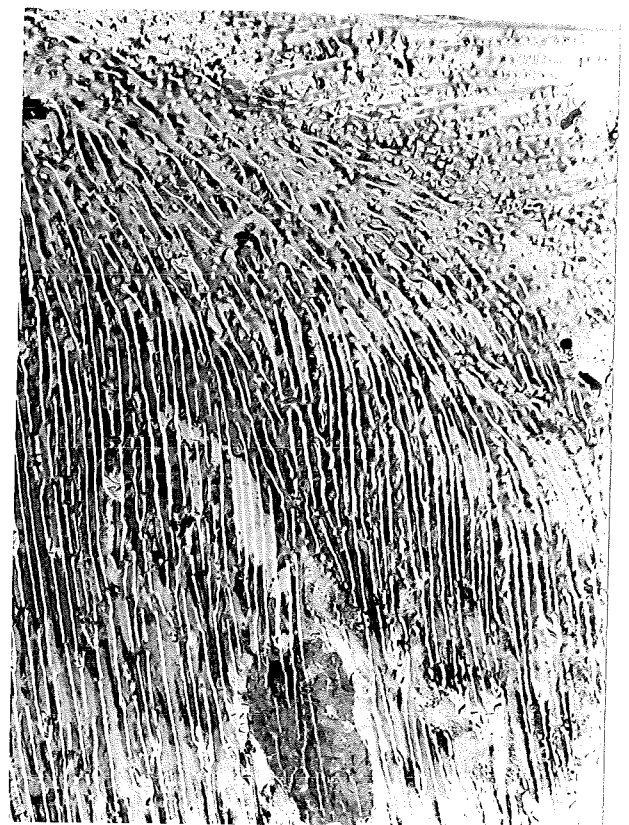


foto 24 30 min. 210°C V = 9500 x

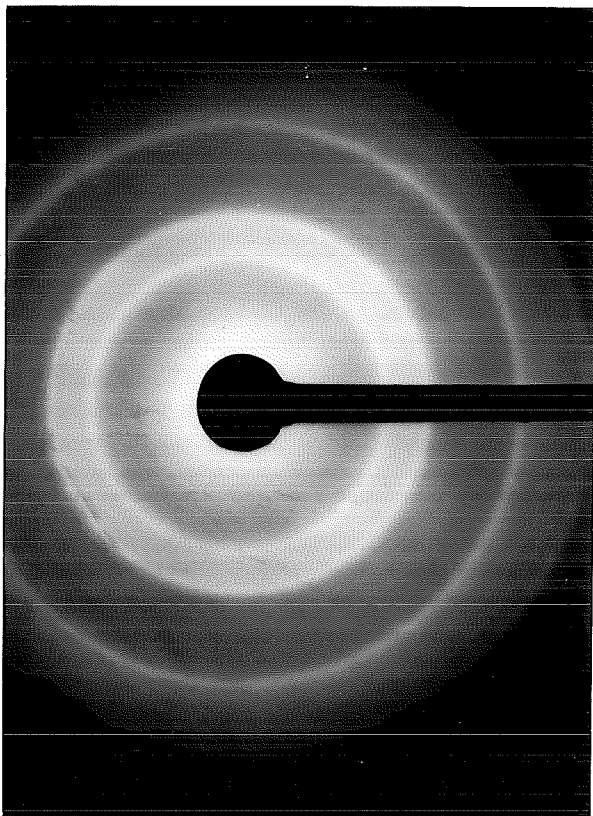


foto 25 30 min. 180°C
diffractiebeeld van de "ondergrond"

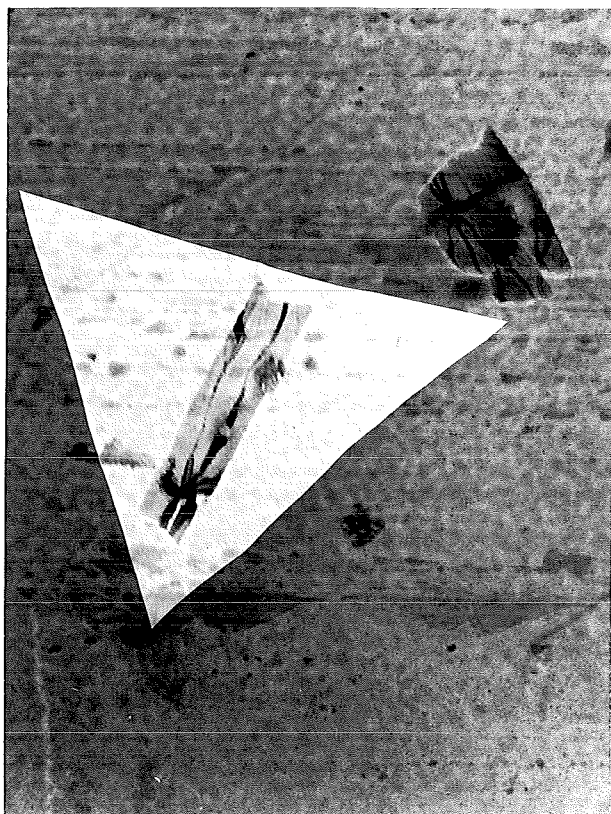


foto 26 30 min. 180°C $V \approx 27000 \times$

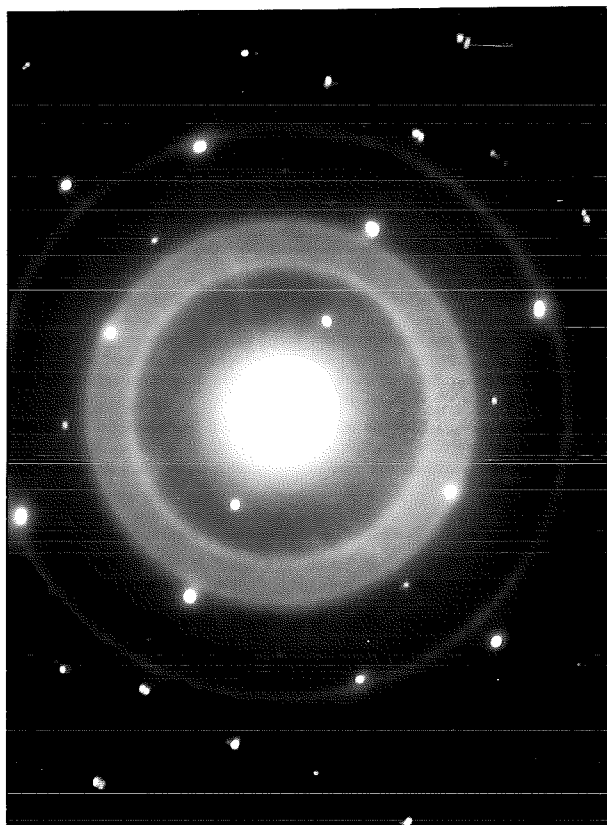


foto 27 diffractiebeeld bij foto 26

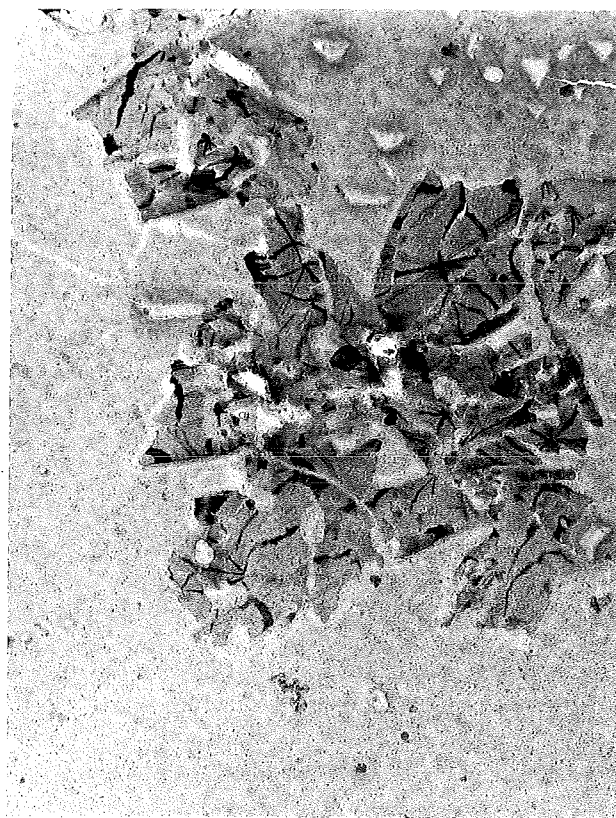


foto 28 30 min. 180°C $V \approx 27000 \times$