Groeikinetiek en morfologische ontwikkeling van oxidelagen op α-ijzer en ε-ijzernitride bij 573 K en 673 K

Deel 1: tekst

R.H. Jutte

Begeleiders: dr. ir. M.A.J. Somers ir. B.J. Kooi Hoogleraar: prof. dr. ir. E.J. Mittemeijer

Afstudeerverslag Delft, augustus 1993

Sectie Fysische Chemie van de Vaste Stof, vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde, faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde, Technische Universiteit Delft.

DEEL 1: TEKST

	Inhoud	sopgave	i
	Summa	nry	iv
	Samen	vatting	vi
	Voorwo	oord	viii
	Lijst va	n symbolen	ix
1.	Inleidin	g	1
2.	Experin	nenteel	2
2.1	Inleiding	g	2
2.2	Experim	enteel	2
2.2.1	Preparaa	atvoorbereiding	2
2.2.2	Nitreren		3
2.2.3	Oxidere	n	3
	2.2.3.1	Thermogravimetrie	3
	2.2.3.2	Horizontale buisoven	4
2.2.4	Lichtmic	croscopie	4
	2.2.4.1	Preparaatbereiding	4
	2.2.4.2	LMA-technieken	5
2.2.5	Electron	enmicroscopie	7
2.2.6	Röntgen	diffractie	7
2.3	Apparatı	1ur	8
2.3.1	De oven	8	8
2.3.1	De thern	nobalans	9
2.3.2	De micro	oscopen	11
2.3.3	De diffra	actometers	11

i

3.	Resultaten	12
3.1	Inleiding	12
3.2	De uitgangstoestand van zuiver ijzer	12
3.3	Oxidatie van ijzer	13
3.3.1	Oxidatie van ijzer bij 573 K	13
	3.3.1.1 Thermogravimetrie	13
	3.3.1.2 Electronen- en lichtmicroscopie	14
3.3.2	Oxidatie van ijzer bij 673 K	16
	3.3.2.1 Thermogravimetrie	16
	3.3.2.2 Licht- en electronenmicroscopie	16
3.4	De uitgangstoestand van genitreerd ijzer	18
3.5	Oxidatie van nitridelagen	18
3.5.1	Oxidatie van nitridelagen bij 573 K	18
	3.5.1.1 Thermogravimetrie	18
	3.5.1.2 Licht- en electronenmicroscopie	19
3.5.2	Oxidatie van nitridelagen bij 673 K	20
	3.5.2.1 Thermogravimetrie	20
	3.5.2.2 Licht- en electronenmicroscopie	21
3.6	Ontwikkelingen in de samenstelling van de oxidelagen	
	(röntgendiffractie)	22
3.6.1	Bespreking van de zwenkopnamen	22
3.6.2	Samenstelling van het oxide na oxidatie bij 573 K	23
3.6.3	Samenstelling van het oxide na oxidatie bij 673 K	24
4.	Diskussie	27
4.1	Kinetiek van de oxidatie van ijzer	27
4.1.1	Koppeling tussen kinetiek en samenstellingsveranderingen in	
	de oxidelaag tijdens de oxidatie van ijzer	27
4.1.2	De parabolische snelheidsconstante waargenomen tijdens de	
	oxidatie van ijzer	29
4.2	Kinetiek van oxidatie van de nitridelagen	31
4.2.1	Koppeling tussen de kinetiek en samenstellingsveranderingen in	
	de oxidelaag tijdens de oxidatie van nitridelagen	31
4.2.2	De snelle initiële oxidatie van nitridelagen	31
4.2.3	De parabolische snelheidsconstante waargenomen tijdens de	
	oxidatie van nitridelagen	32

4.3	Ontwikkelingen in de morfologie	34
4.3.1	Vorming van oxideëilandjes tijdens de oxidatie van zuiver ijzer	34
4.3.2	Ontwikkeling van de morfologie tijdens de oxidatie van e-nitridelager	ı 35
	4.3.2.1 Veranderingen in het substraatreliëf	35
	4.3.2.2 Veranderingen in de morfologie van de nitridelaag	36
4.4	Blaarvorming	. 37
4.4.1	Blaarvorming tijdens afkoeling; theorie	37
4.4.2	Twee typen blaren; theorie	39
4.4.3	Instabiele en stabiele blaren bij de oxidatie van zuiver ijzer	40
4.5	Whiskergroei	41
4.5.1	Overzicht van de literatuur	41
4.5.2	Whiskers bij de oxidatie van zuiver ijzer en nitrides	43
5	Konklusies en Aanbevelingen	45
	Literatuur	47
	Appendix A: Laagdikte van het native oxide	49
	Appendix B: Berekeningen aan blaren	52
B.1	De modellen	52
B.1.1	'Grote' blaren	52
	B.1.1.1 Het oppervlak van een bolkap	52
	B.1.1.2 het oppervlak van een kegel	53
B.1.2	'Kleine' blaren	54
B.2	Verband tussen de rek en de relatieve oppervlakteverandering	54
	Appendix C: Absorptie van Röntgenstraling	55

DEEL 2: FOTO'S & FIGUREN

Foto's (1 t/m 35)

Figuren

The oxidation kinetics of pure iron and ε -iron-nitride layers at 573 K and 673 K were studied and compared by means of TGA. Additional information was obtained through LMA and SEM (morphology), and XRD (composition).

As compared to the oxidation of iron, the oxidation of nitride layers is characterised by a large initial uptake of oxygen. Then the oxidation rate diminishes and after prolonged oxidation a linear relationship is observed between mass uptake and the square root of time. During the oxidation times applied for pure iron at 573 K (maximum 22 hours) such parabolic kinetics are not observed. In this case the oxidation was relatively slow. During the oxidation of iron at 673 K, after relatively fast initial kinetics, a sigmoidal stage is observed in the plot of mass uptake as a function of the square root of time, after which the plot is observed to be linear. The calculated parabolic rate constant has more or less the same value as in the case of oxidation of nitride layers.

The XRD results indicate that during oxidation of iron-nitride layers magnetite, Fe₃O₄, nucleates before nucleation of hematite, α -Fe₂O₃, takes place. Upon oxidation of iron this order is reversed. In the sigmoidal stage in the plot of mass uptake as a function of the square root of time, growth of hematite apparently ceases; after cooling down blisters are observed at the oxidised surfaces of iron specimens. Similar blisters are observed after the most prolonged oxidation experiments on iron at 573 K. SEM examination of fractured surfaces of nitride layers reveals the presence of networks of pores at the grain boundaries of the nitride (ϵ -Fe₂N_{1-y}). The pores are partly filled with oxide.

The results are interpreted as follows. Because oxidation can also occur at the (inner) surface of the pores in the nitride, the initial oxygen uptake for the nitride is large. When the access to this large inner surface is obstructed by the formation of an oxide layer at the exterior surface, the oxidation rate diminishes. A further reduction in oxidation kinetics is caused by subsequent nucleation and growth of hematite on top of magnetite. When the ratio of the layer thicknesses of both oxide phases are compatible with the mass fluxes through magnetite and hematite, the oxidation proceeds by parabolic kinetics. In the case of oxidation of iron hematite is the first phase to nucleate and grow, which, as soon as mass transport through the layer is the rate determining step in the oxidation mechanism, results in slow kinetics. Because of nucleation and growth of magnetite, at the expense of growth of hematite, the oxidation kinetics relatively accelerate. As soon as the ratio magnetite/hematite is compatible with the mass

iv

fluxes through the phases, oxidation proceeds by parabolic kinetics. Because the observed parabolic rate constants are more or less equal for the oxidation at 673 K of iron and of iron-nitride, it is concluded that the rate determining step(s) in the oxidation is (are) probably the same for both cases.

The height of the blisters on oxidised iron surfaces can be estimated rather accurately by lightmicroscopy using monochromatic light. Using simple models, with the height and the diameter of the blisters as the sole input parameters, it can be shown that the blisters are very probably formed during cooling down from oxidation to room temperature because of a difference in thermal shrink between oxide and substrate. De oxidatiekinetiek van zuiver ijzer en ijzernitridelagen bij 573 en 673 K werd middels TGA bestudeerd en onderling vergeleken. Aanvullende informatie werd verkregen met LMA en SEM (morfologie) en XRD (samenstelling).

In vergelijking met ijzer worden de nitridelagen gekenmerkt door een grote initiële zuurstofopname. De oxidatiesnelheid neemt vervolgens af en na langer oxideren wordt een lineair verband tussen de massa-opname en de vierkantswortel uit de tijd waargenomen. Gedurende de duur van de oxidatieëxperimenten (maximaal 22 uur) van zuiver ijzer werd bij 573 K op geen enkel moment een dergelijke parabolische kinetiek waargenomen; de oxidatie verliep relatief langzaam. Bij de oxidatie van ijzer bij 673 K wordt na een initiële, relatief snelle, zuurstofopname een *s*-kurve in het verband tussen de massaopname en de vierkantswortel uit de tijd waargenomen, waarna dit verband lineair wordt. De berekende parabolische snelheidsconstante is ongeveer even groot als bij de oxidatie van nitridelagen op deze temperatuur.

De XRD-resultaten geven aan dat bij de oxidatie van de nitridelagen eerst magnetiet, Fe₃O₄, en vervolgens hematiet, α -Fe₂O₃, gevormd wordt. Bij de oxidatie van ijzer is deze volgorde andersom. In het stadium waar het verband tussen de massaopname en de vierkantswortel uit de tijd de "*s*" beschrijft, wordt waargenomen dat de groei van de hoeveelheid hematiet staakt. Bij de bestudering van de oppervlakken van het geoxideerde ijzer worden tijdens dit stadium, na afkoeling, blaren waargenomen. Dergelijke blaren worden na de langst durende oxidatieëxperimenten van ijzer bij 573 K eveneens waargenomen. Bij SEM examinatie van breukvlakken van de nitridelagen worden aan de korrelgrenzen van ϵ -Fe₂N_{1-y} netwerken van poriën aangetroffen. De poriën blijken deels dichtgeoxideerd te zijn.

De resultaten worden alsvolgt geïnterpreteerd. Door oxidatie in de poriënnetwerken van ε -Fe₂N_{1-y} is de initiële zuurstofopname groot. Als de toegang voor zuurstof tot dit grote inwendige oppervlak door de vorming van een aaneengesloten oxidehuid aan het buitenoppervlak is afgesloten, neemt de oxidatiesnelheid af. Een verdere reduktie van de oxidatiesnelheid wordt veroorzaakt door kieming en groei van hematiet bovenop magnetiet. Als de laagdikteverhouding van deze fasen in overeenstemming is met de massafluxen door hematiet en magnetiet, groeit de hele oxidelaag verder volgens een parabolische kinetiek. Omdat bij de oxidatie van ijzer als eerste de kieming en groei van hematiet optreedt, wordt, zodra massatransport door het oxide snelheidsbepalend is, een langzame kinetiek waargenomen. Door kieming en groei van magnetiet, hetgeen ten koste gaat van de groei van hematiet, versnelt de oxidatiekinetiek relatief gezien. Zodra de laagdikteverhouding magnetiet/hematiet in overeenstemming is met de massafluxen door beide oxidische fasen, vindt oxidatie plaats volgens een parabolisch verband tussen laagdikte en tijd. Omdat bij nitridelagen de parabolische constante ongeveer even groot is als bij ijzer bij oxidatie bij 673 K is (zijn) de langzaamste stap(pen) in het oxidatiemechanisme vermoedelijk dezelfde(n).

De hoogte van de blaren kan vrij nauwkeurig worden geschat, doordat interferentie optreedt van licht dat óp de blaar reflekteert met licht dat, na dóór de blaar heen te zijn gedrongen, door het substraatoppervlak gereflekteerd wordt. Berekeningen aan de hand van eenvoudige modellen, met als enige invoerparameters de hoogte en de doorsneediameter van de blaar, demonstreren dat de blaren hoogstwaarschijnlijk tijdens afkoelen ontstaan door het verschil in thermische krimp tussen oxide en substraat. Dit verslag is dankzij de medewerking van velen tot stand gekomen. De meesten daarvan zal ik hier niet bij naam noemen. Ik ben een ieder evenwel oprecht dank verschuldigd.

De vakgroep Produktietechnologie ben ik erkentelijk voor het beschikbaar stellen van de nitreeroven, de thermobalans en microscopeerfaciliteiten, alle essentiëel voor het onderzoek. De vakgroep Constructie, Sterkte en Trillingen van de fakulteit der Luchtvaart- en ruimtevaarttechniek dank ik voor de toegang tot de rasterelectronenmicroscoop.

Terug in het laboratorium gaat mijn dank uit naar de vakgroep Materiaalkunde, Maatschappij en Fotografie: bij Louis Bakker sta ik voor eeuwig in het krijt.

Mijn speciale dank gaat uit naar Marcel Somers en Bart Kooi. Zij hebben mij met grote inzet, veel enthousiasme en op een plezierige wijze bij mijn afstuderen begeleid. Bart heeft mij geïnspireerd tot het lezen van *Gödel, Escher, Bach*, waarna ik het niet na kon laten de wet, afgedrukt op de pagina hiernaast, op te nemen.

Marcel leerde mij kort en bondig te zijn. Punt.

d	laagdikte	[nm, µm]
h	(blaar)hoogte	[µm]
kp	parabolische constante	[µg²/cm ⁴ s]
1, <i>l</i>	lengte	[µm]
m	molekuulmassa	[g]
Δm	massatoename	[µg]
n	aantal atomen per eenheidcel	[-]
r _N	nitreerpotentiaal	[atm. ^{-1/2}]
t	(oxidatie)tijd	[min.]
ti	incubatietijd	[min.]
v	lineaire gasstroomsnelheid	[mm/s]
А	preparaatoppervlak	[cm ²]
С	afhankelijke parameter (appendix A)	[-]
D	afhankelijke parameter (appendix A)	[-]
D^*	tracerdiffusiecoëfficiënt	[cm ² /s]
Е	kinetische energie van elektronen	[eV]
	elasticiteitsmodulus	[N/m ²]
E _{Alkα}	bundelenergie bij XPS	[eV]
Eb	bindingsenergie	[eV]
E_{g}	gap energy	[eV]
Ep	vrije elektron plasmon energie	[eV]
Ġ	energy release rate	[J/m ²]
Ι	intensiteit (fotoëlektronen of röntgenstraling)	[CPS]
	preparaatstroom (SEM)	[A]
L	ribbe	[µm]
Nv	aantal valentieëlektronen per molekuul	[-]
N _{Av}	getal van Avogadro	[mol ⁻¹]
Р	gasdruk	[atm.]
PBR	Pilling-Bedworth Ratio	[-]
R _b	bolstraal	[µm]
R _c	cirkelstraal	[µm]
Sb	oppervlak van een bolkap	[µm ²]
S _k	oppervlak van een kegel	[µm ²]

S _{bk}	oppervlak van een kuip	[µm ²]
Т	absolute temperatuur	[K]
V	volume per eenheidcel	[cm ³]
	versnelspanning	[V]
Х	laagdikte	[µm]
α	hoek	[radialen/graden]
β	afhankelijke parameter (appendix A)	[-]
3	rek	[%]
φ	hoek	[radialen]
Ø	binnendiameter (kwartsbuis)	[mm]
γ	oppervlakteënergie	[J/m ²]
	afhankelijke parameter (appendix A)	[-]
λ	de vrije weglengten van elektronen	[Å]
	golflengte van zichtbaar licht	[nm]
μ	lineaire absorptiecoëfficiënt	[µm ⁻¹]
ν	Poisson-constante	[-]
Ω	hoek	[graden]
ρ	soortelijke massa	[g/cm ³]
θ	hoek	[graden]

1. <u>Inleiding</u>

Een warmtebehandeling van stalen werkstukken die de laatste jaren sterk aan populariteit wint, is een nitrocarboneerbehandeling gevolgd door een oxidatiebehandeling. De oxidelaag op een ijzernitridelaag die in een dergelijk tweestappen proces gevormd wordt biedt bescherming tegen atmosferische corrosie in een mild milieu. De aldus gevormde laag kenmerkt zich door een estetisch, zwart, uiterlijk.

Hoewel deze warmtebehandeling reeds veelvuldig toegepast wordt (bij o.a. de vervaardiging van deursloten, ruitenwissers en zuigers voor gasveren), is er weinig onderzoek naar verricht. De nadelige en/of voordelige effekten die de oxidatiebehandeling op de goede vermoeiïngs- en slijtageweerstand van genitreerde preparaten heeft, zijn niet bekend. Het is derhalve onwaarschijnlijk dat in de praktijk gemaakte keuzen met betrekking tot nitreer- en oxidatieomstandigheden leiden tot de totstandkoming van een produkt dat de optimale eigenschappen bezit.

Hoofddoel van dit onderzoek was de invloed van het nitride op het oxidatiegedrag van dit complexe systeem te beschrijven en te begrijpen. Daartoe werden zowel nitridelagen als ijzer (in 3 kwaliteiten) geoxideerd.

Centraal staat de oxidatiekinetiek, gevolgd aan de hand van ThermoGravimetrische Analyse (TGA). Uit de massaopname kan direkt de hoeveelheid zuurstof, die in het groeiende oxide geïncorporeerd werd, berekend worden. De kinetische gegevens worden aangevuld met waarnemingen aangaande de morfologie(veranderingen), gedaan met rasterelectronenmicroscopie (SEM) en lichtmicroscopie (LMA) en waarnemingen met betrekking tot de samenstelling(sveranderingen), van -vooral- het oxide, door middel van röntgendiffractie (XRD). Om de uitgangstoestand van het ijzer te analyseren wordt gebruik gemaakt van *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS).

2. <u>Experimenteel</u>

2.1 Inleiding

De oxidatie van zuiver ijzer en ɛ-ijzernitride is onderzocht met thermogravimetrische analyse (TGA), met lichtmicroscopie (LMA), met rasterelectronenmicroscopie (SEM) en met Röntgendiffractie (XRD). TGA had met name tot doel de kinetiek van de oxidegroei te bestuderen. LMA en SEM werden gebruikt ter karakterisering van de microstructuur na bepaalde oxidatie-tijden. Met de lichtmicroscoop werden preparaatoppervlakken en -doorsneden bestudeerd, met de rasterelectronenmicroscoop substraatoppervlakken en bros gebroken doorsneden. XRD diende om te bepalen welke fasen gevormd waren. In de volgende paragrafen worden achtereenvolgens beschreven de prepareerwijze, de nitreer- en oxidatieprocedure en de wijze waarop de preparaten geschikt zijn gemaakt voor microscopisch onderzoek. Na een beknopte theorie over de microscopeertechnieken wordt beschreven hoe preparaten voor SEM inspectie werden bereid. Paragraaf 2.2 wordt afgesloten met enkele beschouwingen met betrekking tot röntgendiffractie. In §2.3 wordt een beschrijving van de apparatuur gegeven.

2.2 Experimenteel

2.2.1 Preparaatvoorbereiding

Uit een koudgewalste plaat (d≈0.35 mm, vervormingsgraad CR≈67%), zuiver ijzer werden preparaten geknipt (~12x10 mm²) en geschuurd op P1200. Voor preparaten die genitreerd werden, werd gebruik gemaakt van Ferrovac E, voor preparaten die direkt geoxideerd werden, werd gebruik gemaakt van Johnson & Matthey (aangeduid als J&M-Fe), van Ferrovac E, of van Lump-ijzer (gekalmeerd en gezuiverd door het Philips Natuurkundig Laboratorium; aangeduid als Natlab-Fe). Voor een indruk van de samenstelling wordt naar tabel 2.1 verwezen. Om preparaten die direkt geoxideerd werden een uitgangsstruktuur te geven die vergelijkbaar is met de ijzer-matrix van de genitreerde preparaten, werden ze gerekristalliseerd (35 min bij T=923 K in H₂). Alle preparaten werden 160 s chemisch gepolijst in Kawamura (80% H₂O₂, 5% HF en 15% gedeïoniseerd water) en gespoeld in achtereenvolgens gedeïoniseerd water en alcohol. Na bepaling van de

afmetingen, werden de preparaten met chloroform ontvet. Hierna werden ze achtereenvolgens 25 s chemisch gepolijst in Kawamura, gespoeld in water en alcohol en 30 s in 1% Nital geëtst. Om waterresten te verwijderen werden de preparaten 3 minuten getrild in Iso-propanol. Tenslotte werden de preparaten gewogen, in een Mettlerbalans (meetnauwkeurigheid $\pm 4 \mu g$), of wel in een Satoriusbalans (meetnauwkeurigheid $\pm 0.7 \mu g$).

Resultaten elementanalyse zuiver ijzer in mg/kg (ppm)												
(ICP-OES) [#] (Gasanalyse)												
monster	Ni	Mn	Al	Cr	Ti	W	V	0	Ń	C	S	
Ferrovac 1	149	3.7	24	11.8	4.2	<3	2	304	10	44	30	
Ferrovac 2	125	4.4	13	2.4	4.4	<3	<3	-	-	-	-	
Ferrovac 3	111	3.7	10	1.0	5.0	<3	<3	-	-	-	-	
Ferrovac 4	112	3.8	18	7.4	3.7	<3	<3	-	-	-	_	
J&M	<1	<1	<1	12,9	<10	<10	6.9	89	17	8	≤10	
Natlab	77	6.2	<10	19.9	<10	86.5	9.6	334	138	27	15	

TABEL 2.1

#: inductive coupled plasma - optical emmission spectroscopy

2.2.2 Nitreren

Er werd genitreerd bij een nitreerpotentiaal, $r_N = P_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2} = 0.55/0.45^{3/2}$ = $1.82 \text{ atm}^{-1/2}$ en een lineaire gasstroomsnelheid, v=5.8 mm/s. Nadat de sluis en de oven voldoende met het nitreergasmengsel gespoeld waren, werd de sluis geopend en werd het preparaat dat zich daarin bevond in de warme zone (T=838 K) gebracht. Na $3\frac{1}{2}$ uur werd het nitreren beëindigd door het preparaat in de sluis te trekken. Om de hoeveelheid opgenomen stikstof te bepalen werd wederom gewogen (ter controle).

2.2.3 Oxideren

2.2.3.1 Thermogravimetrie

De preparaten werden in een thermobalans (Netzsch TG 439) gehangen en na spoelen in zuivere zuurstof (CH₄ < 0.5 mpm, CO + CO₂ < 0.5 mpm, H₂O < 1 mpm, N_2 + edelgassen < 7 mpm, H_2 < 0.5 mpm.) met een lineaire gasstroomsnelheid, v = 0.65 mm/s, geoxideerd bij een temperatuur tussen T = 573 K en T = 673 K. De preparaten werden vanaf kamertemperatuur naar de oxidatietemperatuur opgewarmd met 50 K per minuut. Afkoeling vond plaats in de balans.

2.2.3.2 Horizontale buisoven

Om meerdere preparaten tegelijkertijd te oxideren werd gebruik gemaakt van een horizontale oven met kwartsbuis. Er werd geoxideerd met dezelfde kwaliteit zuurstof als bij de thermobalans-experimenten. De lineaire gasstroomsnelheid bedroeg hier v = 4.1 mm/s. De preparaten werden aan een speciaal daartoe vervaardigde preparaathouder gehangen, die in het koude gedeelte van de buis werd geplaatst (T \leq 303 K). De oven werd gereinigd door afwisselend met zuurstof te spoelen en te evacueren. Deze procedure werd 3 keer herhaald. Na het instellen van de gasstroomsnelheid, werd de preparaathouder in de warme zone van de oven geschoven. De proef werd beëindigd door de houder het koude gedeelte van de buis in te trekken.

2.2.4 Lichtmicroscopie

2.2.4.1 Preparaatbereiding

Om beschadigingen van de kwetsbare oxidehuid te voorkomen werden de preparaten die in dwarsdoorsnede bestudeerd werden allereerst voorzien van een steunlaag. Deze laag bestond uit nikkel (~20 µm) dat kathodisch werd neergeslagen uit een Nikkelchloride-oplossing¹. Daar hematiet een slechte geleider is, hetgeen galvanisering belemmert, werd voorafgaand aan de galvanische depositie van nikkel een dunne laag zilver (~0.2 µm) op het substraatoppervlak gedampt. In de lengterichting van de preparaten werd met een diamantzaag een strook met breedte b≈3 mm afgezaagd, die zodanig in Epomet werd ingebed, dat de dwarsdoorsnede kon worden bestudeerd. De preparaten werden hierna geschuurd tot op P1200, gelapt (9 µm), en achtereenvolgens op 3, 1 en $\frac{1}{4}$ µm diamant gepolijst. Hierna werden ze gedurende ca. 30 s geëtst in 1% Nital.

De opbouw van de oxidehuid werd bestudeerd na opdampen² van een laagje ZnTe, dit ter verhoging van het contrastverschil tussen magnetiet en hematiet. Daar het opdampen in vacuüm geschiedde, werden in de preparaten aanwezige capillairen leeggezogen, waarna de inhoud (alcohol, diamantpasta, polijstresten en etsmiddel) zich over het oppervlak verspreidde, hetgeen hechting van de ZnTe-laag frustreerde. Omdat de steunlaag van nikkel niet goed bleek te hechten werden de preparaten, gewikkeld in 'dik' aluminiumfolie, stevig in een preparaatklem ingespannen. De werkwijze volstond niet om de spleet tussen hematiet

¹ 300 g NiCl₂·6aq en 30 g H₃BO₃ per liter gedeïoniseerd water; werktemperatuur T=340 K; pH≈2

² De opdamping werd beëindigd op het moment dat de interferentiekleur van de laag violet was. Dan wordt bij het eerste interferentiemaximum gewerkt en is de contrastverhogende werking van de laag maximaal.

en de steunlaag over de gehele lengte te dichten, maar zodoende werden plekken gecreëerd waar de spleet gesloten bleef en waar bestudering van de laag mogelijk was.

Bestudering van de preparaatoppervlakken vereiste geen voorbereidingen.

2.2.4.2 LMA-technieken [Mittemeijer & Colijn 1982, 1983]

Bij het onderzoek werden helder veld-, positief fasecontrast- en differentiëel interferentiecontrast-microscopie toegepast. Het voordeel dat helder veldmicroscopie, waarbij hoofd- en nevenmaxima ongehinderd worden doorgelaten, boven de andere technieken heeft, is dat hierbij een niet gemanipuleerd, natuurgetrouw beeld van het preparaat verkregen wordt. Fasen echter, met een (te) klein contrastverschil om met helder veldmicroscopie van elkaar te kunnen onderscheiden, kunnen een groter contrastverschil vertonen door toepassing van fasecontrast- en differentiëel interferentiecontrastmicroscopie.

Door de fase van het normaal gereflecteerde licht (dat in het hoofdmaximum terecht komt) met $\pi/2$ te wijzigen en de amplitude van dat licht te verkleinen, ontstaat in het beeldvlak na interferentie van dit licht met het verstrooide licht dat in de nevenmaxima terechtgekomen is, een afbeelding van het preparaat, waarin niet zichtbare faseverschillen omgezet zijn in zichtbare intensiteitsverschillen. Hierbij worden hoogteverschillen, al vanaf enkele nanometers, zichtbaar gemaakt. Door conische verlichting toe te passen wordt bovendien een hoger lateraal oplossend vermogen bereikt. Deze techniek, fasecontrastmicroscopie, leent zich bij uitstek voor de bestudering van in nital geëtste nitridelagen. Bij positief fasecontrast, waarbij de fase van het normaal gereflecteerde licht met $\pi/2$ vermeerderd wordt, verschijnen objecten die zich beneden "het gemiddelde vlak" bevinden relatief donker, en objecten die zich daarboven bevinden, relatief licht. Op deze wijze kan een duidelijk onderscheid gemaakt worden tussen ϵ -Fe₂N_{1-y} en γ -Fe₄N_{1-x} (de laatste fase vertoont zich donker omdat hij dieper ligt dan de eerste, die minder sterk aangeëtst wordt). Omdat ε -Fe₂N_{1-y} een hexagonale struktuur heeft verschijnen van elkaar verschillende korreloriëntaties met een van elkaar verschillende grijstint (de fasesprong bij reflectie hangt af van de kristaloriëntatie).

Nog kleinere hoogteverschillen (~0.5 nm) kunnen met interferentiecontrast zichtbaar worden gemaakt. Hierbij wordt de lichtbundel lineair gepolariseerd, waarna deze tijdens doorgang door een Wollaston-prisma gesplitst wordt in twee bundels met onderling loodrechte polarisatievektoren (deze bundels zullen dus niet met elkaar interfereren), die ruimtelijk t.o.v. elkaar gescheiden zijn. Na reflektie aan het preparaatoppervlak wordt het prisma wederom doorlopen. Behalve dat er weer een draaiing van de polarisatievektoren optreedt, die ervoor zorgt dat deze nu in het verlengde van elkaar komen te liggen (en

5

tegengesteld zijn) en dus met elkaar zullen interfereren, heeft de tweede doorgang tot gevolg dat de bundels op elkaar worden gelegd. Door de bundels t.o.v. elkaar te neigen ontstaat na reflektie van monochromatisch licht aan een volkomen vlak preparaat de situatie zoals getekend in figuur 2.1. Aan de hand van figuur 2.2 is het eenvoudig in te zien dat een kleine uitstulping of kras³ op het oppervlak zich verraadt door afbuiging van de interferentielijnen. Omdat de golflengte van het gebruikte licht (evenals de brekingsindex van het medium tussen objectief en preparaat - lucht of olie) bekend is, is uit het quotiënt van de grootte van de afbuiging en de afstand tussen de interferentieminima het hoogteverschil te bepalen. Voorwaarde voor een eenduidig te interpreteren interferentiepatroon is wel dat de "referentiebundel" aan een vlak oppervlak reflekteert, d.w.z. dat de omgeving van het struktuurdetail vlak is.

Door de ruimtelijke scheiding van de bundels in laterale zin de orde van grootte van het oplossend vermogen van de microscoop ($0.2 \mu m$) te geven en door de onderlinge neiging die de bundels t.o.v. elkaar hebben op te heffen ontstaat de situatie zoals die schematisch is weergegeven in figuur 2.3. Onder deze omstandigheden wordt gewerkt bij <u>differentiëel</u> interferentiecontrast microscopie. Als gebruik wordt gemaakt van monochromatisch licht zal één van de fasegrenzen (of stapjes) helderder verschijnen dan de omgeving, terwijl de tegenoverliggende fasegrens donkerder zal zijn, omdat de faseverschillen aan de beschouwde grenzen (die dus ook met deze techniek worden omgezet in intensiteisverschillen!) een tegengesteld teken hebben.

Als alle faseverschillen afkomstig zijn van hoogteverschillen, wordt het contrast van een object met de omgeving bepaald door de helling ervan en de grootte van de laterale verschuiving. Daar waar hellingen met een verschillende gradiënt elkaar ontmoeten treedt een geleidelijke verandering van de helderheid op (fig. 2.4). Gebruik van wit licht heeft tot gevolg dat i.p.v. helderheidsverschillen, kleurverschillen worden waargenomen.

Behalve de verhoogde gevoeligheid in normale richting heeft differentiëel interferentiecontrastmicroscopie op fasecontrastmicroscopie voor dat geen vlakke, schone en sterk reflekterende oppervlakken nodig zijn. Een nadeel is dat het beeld nogal bedriegelijk is: niet alleen wordt het reliëf sterk overdreven, vervelender is dat een kras als een opstaande rand kan worden geïnterpreteerd en *vice versa*.

³ Een struktuurdetail aan het oppervlak, dat een andere fasedraaiïng aan het licht geeft bij reflectie dan het omringende materiaal, heeft dezelfde invloed als een kras of een uitstulping.

2.2.5 Electronenmicroscopie

Breukoppervlakken voor SEM-onderzoek werden gemaakt door de preparaten aan één kant in te zagen en ze, gedompeld in vloeibare stikstof, met een snelle beweging bros te breken. De preparaten, ook die waarvan het oppervlak werd bestudeerd, werden, t.b.v. de elektrische geleiding, d.m.v. sputteren voorzien van een dun laagje goud (~10 nm).

2.2.6 Röntgendiffractie

Het primaire doel van de diffractiemetingen was faseïdentificatie. Ter indicatie van de mate van textuur kunnen verhoudingen van piekintensiteiten vergeleken worden met die van de homogene, textuurloze poeders, die in tabel 2.2 zijn ondergebracht. Omdat ook de laagdikte die verhouding beïnvloedt (de poeders van tabel 2.2 zijn 'oneindig' dik) en omdat de diffractogrammen veel overlappende pieken bevatten, kan deze werkwijze slechts kwalitatief van aard zijn.

Fe	203	Fe3	04	Fe	3N#
hkl	Irel	hkl	I _{rel}	hkl	I _{rel}
104	100	220	30	100	20
110	70	311	100	002	25
006	3	222	8	101	100
113	20	400	20	102	25
202	3	422	10	110	25
024	40	511	30		
116	45	440	40		
211	1	531	2		
122	5	620	4		
018	10	533	10		
214	30	622	4		
300	30				
208	3				
1 0 10	10				
119	6				

TABEL 2.2

Relatieve intensiteiten (Irel) diffractiepieken voor poeders

Bron: Powder Diffraction Index (JCPDS)

#: Voor Fe₃N is JCPDS 1-1236 genomen. De indicering geschiedt volgens het hcp subrooster van de Fe-atomen. Superreflecties t.o.v. dit rooster die samenhangen met een geordende verdeling van de N-atomen over de oktaëdrische interstities van het hcp-rooster worden zodoende niet geïndiceerd [Jack].

Om te bepalen of de preparaten getextureerd waren, werden Debije-Scherer opnamen gemaakt. Om een goede telstatistiek te realiseren werd het preparaat tijdens de 'belichting' geroteerd over een hoek 2Ω ($\Omega \approx 20^{\circ}$), om een as die loodrecht staat op het vlak dat door de opvallende en gereflekteerde röntgenbundels wordt opgespannen. Als een preparaat geen textuur bevat dan worden in de "zwenkopname" cirkelbogen van gelijke zwarting waargenomen, bij getextureerde preparaten vertonen de cirkelbogen minima en maxima.

2.3 Apparatuur

<u>2.3.1</u> <u>De ovens</u>

De nitreerexperimenten werden uitgevoerd in een vertikale buisoven. De binnendiameter van de kwartsbuis, $Ø_{VB} = 27$ mm. Temperatuurregeling geschiedde via 3 paren van thermokoppels en spoelen, waarmee een vlak temperatuurprofiel over 4 cm in het midden van de oven werd gerealiseerd. Tijdens de periode waarin de experimenten werden uitgevoerd viel de middelste spoel uit (waarschijnlijk een defekt in de regelelectronica). Getracht werd de instelling van de resterende spoelen dusdanig te wijzigen dat alsnog goed reproduceerbare resultaten met de oven behaald konden worden. Figuur 2.5 laat zien dat reeds voor de ontdekking van het defekt de oven haperde en dat de goede reproduktie van de eerste experimenten na de provisorische reparatie niet meer geëvenaard werd. Verder moet opgemerkt worden dat, zoals in Hfdst. 4 uiteengezet zal worden, ook de mate van porositeit van het nitride na de reparatie niet meer reproduceerde, hetgeen reproduktie van de oxidatieëxperimenten met nitridelagen nadelig beïnvloed heeft.

oxidatie bij 673 K a	ls funktie van de	e plaats in de pro	eparaathoude
rij	kolor 1 2	n 3 g	em.
1 2 3	136 116 122 119 116 112	113 115 107	122 119 112
4 gem.	110 112 113 121 122 117	107 109 111	112 114 117

IABEL 2.4
Resultaten reproduktie-test
Massaopname (µg/cm ²) van genitreerd staal Fe 360 tijdens 225 min.
oxidatie bij 673 K als funktie van de plaats in de preparaathouder

TIDER 14

Een aantal oxidatieëxperimenten werd uitgevoerd in een horizontale buisoven (binnendiameter kwartsbuis, $\emptyset_{HB} = 32$ mm). De spoel werd aangestuurd door een thermokoppel dat zich in de mantel van de oven bevond. Registratie van de temperatuur geschiedde met een thermokoppel dat in de preparaathouder geschoven werd. Het resultaat van een reproduktietest is afgebeeld in tabel 2.4. Op de preparaten in de eerste kolom, aan de kant waar de zuurstof aangevoerd wordt, lijk iets meer oxide gevormd te zijn dan op de rest. Het verschil tussen de gemiddelde zuurstofopname van deze kolom en die van alle preparaten wordt volledig bepaald door één preparaat dat buiten het 95% betrouwbaarheidsinterval valt ($\Delta m/A_{gem}=116.6\pm7.6 \ \mu g/cm^2$). De preparaten hadden na oxidatie dezelfde kleur. Het gebied waarin later de experimenten werden uitgevoerd was korter van lengte dan tijdens de test (4 cm i.p.v. 6). Dit zal de reproduceerbaarheid ten goede zijn gekomen.

2.3.1 De thermobalans

De Netzsch TG 439 bestaat uit een symmetrisch opgestelde balans. Aan één arm van de balans wordt middels een kwarts haakje aan een platina draad een preparaat gehangen, aan de andere arm op gelijke wijze een referentie. De referentie bestaat uit meerdere stukjes platina folie met ongeveer dezelfde totaalmassa ($\Delta m \le 3 \text{ mg}$) als het preparaat. Preparaat en referentie hangen in aparte buizen ($\emptyset_{in}=18 \text{ mm}$) waardoor van onder naar boven zuurstof geleid wordt. Het balansgedeelte wordt middels een schutgas (N₂) tegen oxidatie beschermd.

De balans registreert massaverschillen van 0.1 μ g en heeft een maximaal toegestane drift van 2 μ g/uur. Doordat de oven bifilair gewikkeld is, heerst in het midden ervan geen restmagneetveld, dat een storende invloed heeft op metingen aan ferromagnetische materialen. De temperatuur wordt geregistreerd door thermokoppels die zich op geringe afstand (~5 mm) van preparaat en referentie bevinden. Op deze koppels wordt tevens geregeld.

Ondanks de symmetrische opstelling van de balans worden buoyancy-effecten waargenomen. Dit komt omdat preparaat en referentie verschillen in geometrie en dichtheid, waardoor ze een verschil in opwaartse kracht door de gasstroom ondervinden (de symmetrie van de meetopstelling in de balans gaat hierdoor verloren), en omdat de snelheid en de dichtheid van het gas met de temperatuur verandert. Dit effect is waarneembaar in figuur 2.6, waarin een oxidatiecurve wordt afgebeeld van een preparaat dat vanaf kamertemperatuur werd opgewarmd tot aan T=623 K, daar 5 minuten op werd gehouden, en vervolgens weer werd afgekoeld. Het preparaat was nagenoeg inert doordat het reeds 22 uur bij T=673 K geoxideerd was. Dit werd geverifiëerd door voor en na de proef te wegen; de nassa van het preparaat bleek niet te zijn veranderd. In figuur 2.6 is te zien dat,

9

indien het gewicht van het preparaat gelijk blijft, de massakurve alleen beïnvloed wordt door de temperatuur (een temperatuur-*overshoot* aan het eind van het opwarmtraject veroorzaakt een piek in de massakurve). Er worden geen schommelingen ten gevolge van inductie waargenomen. Tot aan T=373 K, waar een knik in de massakurve waargenomen wordt, wordt de massakurve beïnvloed door verdamping van aan het preparaat en referentie geadsorbeerd water. Uit de proef blijkt dat in het isotherme traject de massaveranderingen, die in dit geval niet optraden en dan ook niet waargenomen werden, 'echt' zijn. Bij verwerking van de gegevens kan dus volstaan worden met het (in vertikale richting) verschuiven van de massakurve, op zodanige wijze dat het maximum in de kurve (aan het einde van het isotherme deel) overeenkomt met de gewichtstoename die met een analytische balans geconstateerd wordt. Opwarm- en afkoeltrajecten zijn niet bruikbaar.

Om de drift te bepalen werd eenzelfde proef als hierboven beschreven uitgevoerd, waarbij het isotherme gedeelte langer gekozen werd, t=60 min. Het preparaat, waarvan de oxidatiecurve in figuur 2.7 is weergegeven, nam nu volgens de analytische balansgegevens wel in massa toe, $\Delta m=8$ (±1.4) µg. Tijdens het isotherme deel werd een massatoename van 5 µg waargenomen. Omdat het mogelijk is dat een deel van de massatoename in het opwarmtraject 'verloren' gegaan is, en omdat de fout in de massabepaling met de analytische balans relatief groot is, is het nog steeds moeilijk een uitspraak over de drift te doen. Daarom werd eenzelfde proef uitgevoerd met een platina preparaat, waarvan inertie verondersteld mag worden. De 'oxidatiecurve' is weergegeven in figuur 2.8. Over het gehele isotherme traject bedraagt de 'netto' drift ongeveer 0.3 µg/uur (≈ 0.15 µg/cm²uur). Lokaal is de drift groter. Juist na het opwarmen bereikte de drift de maximaal toegestane waarde, 2 µg/uur. Het (regel-)systeem heeft kennelijk enige tijd nodig om in een stationaire toestand te komen.

Figuur 2.9 tenslotte, geeft een typische stabliliteitsproef voor relatief lange tijden. Ook bij deze proef wordt gebruik gemaakt van een platina preparaat. Het minimum dat in het verband tussen de massatoename en de tijd wordt waargenomen, wordt altijd bereikt tussen 16:00 en 18:00 uur, het maximum rond 8:00 uur. Daar deze tijden samen vallen met het eind, respektievelijk het begin van de werkdag, is het duidelijk dat deze omslagpunten veroorzaakt worden door fluctuaties in de belasting van het net, of in de ruimtetemperatuur. (Daar bijna alle experimenten die beschreven worden op ongeveer hetzelfde moment van de dag werden ingezet als beschreven stabiliteitsproef, worden de 'omslagpunten' na dezelfde oxidatietijden als in figuur 2.9, na ongeveer 200 minuten en na ongeveer 1100 minuten, verwacht.)

2.3.2 De microscopen

Bestudering van de oxidelagen werd verricht met helder veld-microscopie op een Neophot 30 (Zeiss, Jena). Bestudering van het nitride werd verricht met fasecontrastmicroscopie waarvoor gebruik werd gemaakt van een Neophot 2 (Zeiss, Jena). Incidenteel werd differentiëel interferentiecontrast-microscopie toegepast, waarvoor één van de boven genoemde microscopen werd gebruikt.

Electronenmicroscopie werd verricht op een Jeol 840. Er werd gewerkt met een versnelspanning 5 kV \leq V \leq 20 kV en een preparaatstroom 1·10⁻¹¹ A \leq I \leq 3·10⁻¹¹ A.

2.3.3 De diffractometers

De XRD-metingen werden uitgevoerd op een D-500 B- of een F- ω diffractometer van Siemens. Er werd hierbij gebruik gemaakt van Cu_{k α} straling. In de gediffrakteerde bundel werd een grafiet monochromator geplaatst. De preparaten werden tijdens de metingen in hun eigen vlak geroteerd.

Het 2θ-hoekgebied, de stapgrootte en de teltijd varieerden per meting.

3. <u>Resultaten</u>

3.1 Inleiding

Als eerste wordt de uitgangstoestand van zuiver ijzer besproken. Vervolgens worden per temperatuur de kinetiek en veranderingen in de morfologie tijdens het oxidatieproces beschreven. Deze procedure wordt herhaald bij de nitridelagen.

Omdat de opzet van de XRD experimenten dusdanig was dat de resultaten vooral kwalitatief van aard zijn, zijn de diffractogrammen bij uitstek geschikt voor een direkte vergelijking tussen de verschillende preparaten. In plaats van een indeling naar materiaal (ijzer/ɛ-nitride) en temperatuur, waarvoor bij beschrijving van de kinetiek en ontwikkelingen in de morfologie is gekozen, is voor de presentatie van de XRD resultaten derhalve een aparte paragraaf ingeruimd.

3.2 De uitgangstoestand van zuiver ijzer

Van een J&M-preparaat (op de gebruikelijke wijze geprepareerd) werd de uitgangstoestand onderzocht. Met *X-ray Photoelectron Spectoscopy* (XPS) werd, er vanuit gaande dat zich alleen Fe₃O₄ op het oppervlak had gevormd, de dikte van het *native* oxide geschat op 3.6 nm voor twee verschillende *take-off angles*, α (zie Appendix A). Er werden zowel een O²⁻- als een OH⁻-piek waargenomen in het O1s spektrum, zie figuur 3.1b/c. De hydroxylgroepen bevinden zich aan het direkte oppervlak, zoals blijkt uit vergelijking van de O1s spektra bij verschillende *take-off angles*; bij $\alpha = 90^{\circ}$ bedraagt het oppervlak van de OH⁻-piek 24.5%, en bij $\alpha = 60^{\circ}$, als relatief meer van de buitenkant van de laag 'gezien' wordt, 39% van de totale O1s-piek.

Foto 1 toont het oppervlak van het vooroxide. De meest opvallende kenmerken zijn de stapjes die optreden bij de korrelgrenzen en de etsputjes, die zich zowel aan de korrelgrenzen als ín de korrels bevinden.

Een belangrijke parameter voor het oxidatieproces is de korrelgrootte van het vooroxide [Graham & Hussey]. Deze is echter met de technieken die in dit onderzoek gebruikt zijn niet te bepalen.

Verondersteld wordt dat de dikte van het vooroxide op Natlab-Fe niet wezenlijk verschilt van dat op J&M-Fe. Een verschil in uitgangstoestand tussen beide materialen is de kleinere (ijzer-)korrelgrootte van Natlab-Fe t.o.v. J&M-Fe en de grotere verontreinigingsgraad van de eerste. Veel van deze verontreinigingen zijn terug te vinden in de vorm van oxidische nodulen aan het oppervlak.

3.3 Oxidatie van ijzer

<u>3.3.1</u> Oxidatie van ijzer bij 573 K

3.3.1.1 Thermogravimetrie

In figuur 3.2 zijn de oxidatiekurven gegeven van de preparaten van zuiver ijzer, die bij T=573 K geoxideerd werden. De reproduceerbaarheid is matig. Gezien de geringe massatoename t.o.v. de toegestane drift, waarvan de helling in figuur 3.2 wordt aangegeven, is dit niet verwonderlijk. Aan de hand van figuur 3.2 is derhalve geen diskriminatie mogelijk tussen het oxidatiegedrag van Natlab-Fe ten opzichte van dat van J&M-Fe. Ook een bepaling van de laagdikteafhankelijkheid van de massatoename ($\Delta m=t^n+t_0$) lijkt niet zinvol.

In algemene termen is er echter wel wat over het oxidatiegedrag van zuiver ijzer bij T=573 K te zeggen. De eerste 10 minuten worden gekenmerkt door een snelle oxidatie: van de totale massatoename van een preparaat dat 1320 minuten geoxideerd wordt, corresponderende magnetietlaagdikte $d_{magn} \approx 75$ nm, vindt meer dan de helft plaats gedurende de eerste 10 minuten, $d_{magn} \approx 40$ nm. Daar de eerste 7 minuten hiervan het opwarmtraject beslaan, is er juist in dit interessante gebied over kinetiek weinig te konkluderen.

Preparaten die 16 minuten in de buisoven geoxideerd werden hebben eenzelfde massatoename per oppervlakteëenheid als preparaten na 16 minuten oxidatie in de thermobalans. De resultaten van de proef staan in tabel 3.1. De verschillen in Δ m/A tussen J&M-Fe en Natlab-Fe zijn, net als bij de massakurves, klein.

Na het snelle begin neemt de oxidatiesnelheid drastisch af. Tussen 200 en 400 minuten oxidatie treedt er een lichte versnelling op in het oxidatieproces en de oxidatiecurve beschrijft een 's'. Na ongeveer 1200 minuten wordt bij alle drie de preparaten een daling van de massa gekonstateerd. De invloed van fluctuaties in de ruimtetemperatuur of van de belasting van het elektriciteitsnet op de apparatuur kan de versnelling en de daling verklaren (zie §2.3.1).

Oxidatie- behandeling	Materiaal	Δm _O /A (μg/cm ²)	$\Delta m_N/A$ (datum) (μ g/cm ²)
16	J&M-Fe {	5.2 3.8 [#]	•
min. op	Natlab-Fe {	5.5 5.8	-
573 K	Epsilon {	38.4 24.6	764.7 (930319) 742.1 (930401)
10	J&M-Fe {	10.6 10.1	
min. op	Natlab-Fe {	9.5 10.8	-
673 K	Epsilon {	66.8 66.4	806.9 (930316) 833.2 (930315)
16	J&M-Fe {	10.6	
min. op	Natlab-Fe {	10.2 10.8	-
673 K	Epsilon {	56.5	710.6 (930312)

TABEL 3.1Massatoename na kort oxideren

#: preparaat van houder gevallen

3.3.1.2 Electronen- en lichtmicroscopie

De lichtmicroscoopopname, foto 2, toont dat de afzonderlijke kristallen na 16 minuten oxidatie van J&M ijzer verschillend van kleur zijn. Het substraatoppervlak van Natlab-Fe gaf na 16 minuten oxidatie hetzelfde beeld te zien, zij het dat de korrels van deze ijzerkwaliteit kleiner waren, het verschil bedraagt een faktor twee in lineaire doorsnede, en dat er oxidenodulen waargenomen worden. In principe is het mogelijk om aan de hand van de kleur van een kristal de oxidelaagdikte te schatten (interferometrie). Bij interferometrie aan oxidelagen op ijzer werden echter door verschillende onderzoekers totaal verschillende resultaten geboekt [Kubaschewski]. Interferometrie alleen is niet voldoende om laagdikten te bepalen van oxides op ijzer.

De SEM-opname van een J&M-preparaat, foto 3, van het oppervlak laat een beeld zien dat weinig verschilt van dat van het vooroxide. Op de korrelgrenzen zijn drempels zichtbaar. Er begint enige tekening in de huid te komen. Deze 'tekening' verschilt van kristal tot kristal. Voor Natlab-Fe is dezelfde opmerking van toepassing als bij de bespreking van de LMA-opname werd gemaakt. Foto 4 toont een SEMopname van het oppervlak van een (taai) gebroken J&M preparaat. Op sommige plaatsten blijkt het oxide tijdens de vervorming over relatief grote oppervlakken (>100 μ m²) in zijn geheel van het preparaat los te zijn gekomen. Er is al duidelijk sprake van een aaneengeslotten oxidehuid (dikte ca. 50 nm), waarvan de onderlinge hechting beter lijkt dan de hechting tussen oxide en substraat.

De lichtmicroscoopopname, foto 5, laat zien dat na langer oxideren, 100 min., het oppervlak van het oxide verruwt. Na 225 minuten werd in de lichtmicroscoop waargenomen dat de oxideoppervlakken, zowel bij Natlab- als bij J&M-Fe, nog weer ruwer zijn geworden. De SEM-opname, foto 6, bevestigt dat beeld; het oxide is korrelig. De foto laat een Widmannstätten-achtig patroon zien. Dergelijke patronen werden eerder waargenomen bij de oxidatie van ijzer éénkristallen bij drukken lager dan 1 atm. O₂ bij 623 K [Boggs e.a.]. De patronen werden uitsluitend waargenomen op Fe-(001) kristallen en bleken fijner te worden naarmate de druk hoger werd. Ze werden in verband gebracht met een oriëntatie-relatie tussen magnetiet en hematiet.

Na 600 minuten oxidatie worden op J&M-preparaten blaren (in de literatuur aangeduid met de termen *buckle* en *blister*) aangetroffen (foto's 7 en 8). Bij de bestudering met opvallend licht van deze blaren worden interferentiepatronen waargenomen (dit wordt uitgebreid behandeld in Hfdst. 4). De blaren spreiden zich over een relatief groot oppervlak uit.

Na 1320 minuten oxidatie wordt op Natlab-Fe eenzelfde buckling-gedrag waargenomen als hierboven beschreven. Bij J&M-Fe, dat een grotere laagdikte heeft, worden kleinere blaren waargenomen. Deze zijn bovendien in min of meer regelmatige patronen gerangschikt (foto's 9 en 10). Op sommige plaatsen is de oxidelaag er af gesplinterd. De blootgestelde onderliggende fase (in foto 9 aangegeven met een pijl) heeft niet het hoge licht-reflekterende vermogen van ijzer. De grijze kleur die met de lichtmicroscoop wordt waargenomen is dezelfde als die van magnetiet. SEM inspectie wees uit dat de fase, waarschijnlijk magnetiet, een korrelige morfologie heeft. Op sommige plaatsen van het preparaat worden ook grote blaren aangetroffen. Ook worden sprietvormige whiskers waargenomen, foto 11. Tenslotte laat foto 12 het breukvlak van het preparaat zien, waarin bevestigd lijkt te worden dat zich twee oxidelagen hebben gevormd. Het magnetiet, dat voor een oxide een relatief hoge elektrische geleidbaarheid heeft [Clark], is nauwelijks van het substraat te onderscheiden; hematiet steekt wit af (hetgeen op oplading wijst).

<u>3.3.2</u> Oxidatie van ijzer bij 673 K

3.3.2.1 Thermogravimetrie

De oxidatiecurves die bij 673 K geregistreerd werden hebben een meer significante betekenis dan die van 573 K. De massatoename staakt niet na 10 minuten, maar gaat gestaag door, zie figuur 3.3. Na 16 minuten oxideren heeft Δ m/A bij T=673 K nog niet de dubbele waarde van die bij T=573 K (zie tabel 3.1); na 1200 minuten bedraagt het verschil een faktor 10 (laagdikten respektievelijk ca. 75 en 800 nm).

Van zowel Natlab-Fe als van J&M-Fe vertoonden twee preparaten een afwijkend oxidatiegedrag. De verschillen komen goed tot uitdrukking in figuur 3.4. Daarin is te zien dat de oxidatiecurven van 3 Natlab-Fe en van 4 J&M-Fe preparaten onderling goed reproduceren; ze zijn gelijkvormig. De hoge waarde voor de massacurve van het Natlab-Fe preparaten aangeduid met "T+" is mogelijk toe te schrijven aan de oxidatietemperatuur, die bij dit experiment 5 K hoger lag dan bij de andere experimenten. Voor het afwijkende gedrag van enkele preparaten is geen verklaring te geven.

De vorm van de (reproducerende) massacurven van Natlab-Fe verschilt niet veel van die van J&M-Fe. In beide gevallen neemt de oxidatiesnelheid na de eerste 10 minuten sterk af. Na 100 minuten wordt voor beide ijzerkwaliteiten een lineair verband tussen massatoename en de vierkantswortel van de tijd waargenomen, figuur 3.5 (zoals in Hfdst. 4 uiteengezet zal worden, verdient het uitzetten van het kwadraat van de massatoename tegen de tijd voor dit geval de voorkeur. Met het oog op een eerlijker vergelijking met de oxidatiekinetiek van de nitrides, in §3.6, is echter gekozen voor het uitzetten van de massatoename en de vierkantswortel van de tijd). Opmerkelijke verschillen in oxidatie-gedrag tussen de ijzerkwaliteiten zijn de kleinere massatoename bij Natlab-Fe en de sterkere kromming van de *s*-curve die bij deze preparaten voorafgaand aan het parabolische regime wordt waargenomen. Bij de Ferrovac preparaten wordt bijna onmiddelijk een parabolisch verband tussen laagdikte en tijd waargenomen.

Voor de experimenten die in de horizontale buisoven uitgevoerd werden, tabel 3.1, verschillen de massatoenames van J&M en Natlab-Fe niet significant van elkaar. Ook verschillen de massatoenames na 10 minuten niet significant van die na 16 minuten oxideren.

3.3.2.2 Licht- en electronenmicroscopie

Na 10 minuten oxideren bij 673 K wordt voor een vergelijkbare massatoename als na 600 minuten oxidatie bij 573 K, blaarvorming van de oxidehuid waargenomen, foto's 13 en 14. In de foto's is goed te zien dat verontreinigingen (foto 13) en korrelgrenzen (foto 14) het loskomen van de oxidehuid van het substraat bemoeilijken (*pinning*). Na 16 minuten oxideren werden soortgelijke blaren waargenomen. Nadat de preparaten bros waren gebroken, werden veel losse "oxideschotsen" op het oppervlak aangetroffen en lijkt het oxide uit twee lagen te bestaan.

Net als na de oxidatie bij 573 K worden bij 673 K op langer geoxideerde J&M-preparaten (100 min.) kleinere blaren aangetroffen die zich in regelmatige patronen rangschikken. Foto 15 laat een SEM opname van een (detail van een) dergelijk blaarpatroon zien. Om sommige blaren hebben zich oxiderillen gevormd. Ook wordt een oxideril waargenomen die de korrelgrens van onderliggende ijzerkorrels markeert. De lagen zijn na oxidatie bij 673 K echter aanzienlijk dikker dan na 1320 minuten oxidatie bij 573 K. Dergelijke patronen werden op het Natlabpreparaat niet aangetroffen. Het Natlab-preparaat dat 100 minuten geoxideerd werd, vertoonde echter een snellere zuurstofopname dan de andere preparaten (zie fig. 3.4). Op dit preparaat werd wel blaarvorming geconstateerd.

Tijdens het SEM-onderzoek werden bij hoge preparaatstroomdichtheden (I~ 10^{-8} A; V~10.000 X) spontaan blaren gevormd, ook op korrels met een gaaf uiterlijk. Op een taai gebroken preparaat werden wederom twee oxidelagen waargenomen.

Na 225 minuten oxidatie is een verdere verruwing van het oxideoppervlak opgetreden, zowel bij J&M- als Natlab-Fe. Bij de bestudering van het breukvlak van het J&M-preparaat werd slechts één oxidelaag onderscheiden.

Na 1320 minuten oxidatie is het oxide andermaal ruwer geworden. Rond sommige bulten in de oxidehuid zijn gaten waarneembaar, foto 16. Ook min of meer van elkaar geïsoleerd bulten worden waargenomen foto's 17 en 18.

Op meerdere plaatsen was de (bovenliggende) oxidehuid over een groot gebied losgeraakt. Bij examinatie van zo'n plaats bleek de onderliggende fase gefacetteerd te zijn, foto 19. Oxide met een dergelijke morfologie werd eveneens aangetroffen na 120 minuten oxidatie op T=1073 K en p= $3.5 \cdot 10^{-4}$ atm. [Goursat & Smeltzer]. Het werd geïdentificeerd als magnetiet.

Bij de bestudering van het breukvlak werden twee oxidelagen aangetroffen. In foto 20 heeft de onderste een struktuurloos uiterlijk, en heeft een goed contact met het substraat, ondanks poriën die aan het grensvlak worden waargenomen. Het contact tussen de oxidelagen onderling is goeddeels verloren gegaan. Op andere plaatsen was dit contact veel beter en was de overgang tussen de "struktuurloze" en de korrelige laag minder goed aanwijsbaar. Ook werd een dubbele laag aangetroffen waarvan beide delen een kristallijn uiterlijk hadden.

3.4 De uitgangstoestand van genitreerd ijzer

De nitride korrelgrootte blijkt niet goed te reproduceren. De bestudeerde preparaten werden genitreerd in de periode dat de nitreeroven niet optimaal functioneerde. De preparaten hebben ruwe oppervlakken, foto 21. Sommige korrels lijken uit de laag omhoog te zijn gedrukt. Het nitride blijkt poriën en/of kanalen te bevatten. Die bevinden zich voornamelijk aan de korrelgrenzen en gedeeltelijk in de korrels (zie pijlen in foto 21), hoewel vermoed wordt dat ze daar op subkorrelgrenzen liggen (Hfdst. 4). Bij kleinere vergrotingen zorgt de relatief kleine korrelgrootte van het ε -Fe₂N_{1-y}-nitride (lineaire doorsneden in een richting evenwijdig aan het oppervlak van ~2 tot ~10 µm) voor een homogeen nitride-oppervlak.

3.5 Oxidatie van nitridelagen

<u>3.5.1</u> Oxidatie van nitridelagen bij 573 K 3.5.1.1 Thermogravimetrie

De oxidatiecurven van de genitreerde preparaten, die bij 573 K geoxideerd werden, worden in figuur 3.6 naast die van zuiver ijzer gegeven. De oxidatiecurves van de nitrides verschillen voornamelijk in hoogte ten opzichte van elkaar; ze zijn in redelijke mate gelijkvormig. In tabel 3.1 werden reeds de resultaten van de oxidatie van (o.a.) nitrides voor korte tijden gegeven.

De nitrides blijken een veel grotere zuurstofopname te vertonen (een faktor 8) dan ijzer. In hoofdstuk 4 zal uiteengezet worden dat het slechte reproduceren voor een groot deel toegeschreven kan worden aan verschillen in de mate van porositeit van het ϵ -nitride door de slecht reproducerende werking van de oven.

Het verband tussen de massatoename en de vierkantswortel van de tijd is op geen enkel moment 'echt' lineair, figuur 3.7. In hoofdstuk 4 zal uiteengezet worden dat dit zonder te corrigeren voor een incubatietijd ook niet verwacht wordt. Als dit gedaan wordt blijkt de oxidatiekinetiek in een bepaald tijdsinterval goed te voldoen aan een parabolisch verband tussen laagdikte en tijd.

3.5.1.2 Licht- en electronenmicroscopie

Foto 22 laat een SEM-opnamen zien van een preparaat dat 16 minuten op T=573 K geoxideerd werd. De nitridekorrels zijn (-in een richting evenwijdig aan het oppervlak-) duidelijk kleiner dan die van de bestudeerde niet- geoxideerde nitrides. De vraag is echter of dit een gevolg is van de oxidatiebehandeling of dat de matige reproduceerbaarheid van het nitreerproces op het tijdstip waarop de proeven werden uitgevoerd hier de oorzaak van is. Bij een experiment dat hierover uitsluitsel had moeten geven, waarbij een nitride-oppervlak voor en na oxidatie bestudeerd werd, werden na oxidatie nitridekorrels waargenomen met een grote variëteit in korrelgrootte. De grootste waren ongeveer even groot als de korrels die voor oxidatie werden waargenomen, terwijl de kleinste duidelijk kleiner waren dan de korrels die voorafgaand aan oxidatie werden waargenomen. Zoals in hoofdstuk 4 uiteengezet zal worden is hier waarschijnlijk geen sprake van korrelverfijning, maar worden korrels, die voorafgaand aan oxidatie niet van hun buren te onderscheiden zijn, na oxidatie afzonderlijk waargenomen.

In foto 23 is te zien dat de porositeit zich tot diep in de nitridelaag uitstrekt. Verder is goed te zien dat nitridekorrels a.h.w. uit de laag gedrukt worden. Het is niet mogelijk om op basis van de huidige gegevens te konkluderen of dit veroorzaakt werd door de oxidatiebehandeling: direkt na nitreren werden ook korrels waargenomen die uit de laag waren gedrukt. Mogelijkerwijze geschiedt dit door recombinatie van stikstof in poriën in het nitride, waardoor door de hoge gasdruk de korrels uit de laag worden geperst. Ook is het mogelijk dat bij afkoeling het nitride onder druk komt te staan, waardoor wigvormige korrels uit de laag worden gedrukt.

Na 100 minuten oxidatie heeft zich een afsluitende oxidelaag gevormd, foto 24. Het betreft hier een preparaat met een porie-arme ε -nitridelaag. De bulten op het oppervlak strekken zich in laterale richting ver uit (in vergelijking met foto 23). Op het oppervlak hebben zich blad- en sprietvormige whiskers gevormd (sprietvormige whiskers worden in de literatuur aangeduid met de term (*needle shaped*) whiskers; bladvormige whiskers worden aangeduid met de termen blades, platelets en whiskers).

Blad- en sprietvormige whiskers worden eveneens waargenomen na 225 minuten oxideren. Ze lijken zich in de dalen van het gegolfde oxideoppervlak het meest uitgesproken te ontwikkelen.

Hetzelfde beeld laat foto 25 zien, een SEM-opname die na 1320 minuten oxidatie gemaakt is. In het breukvlak van dit preparaat, foto 26, is te zien dat de bovenkant van het oxide die van het nitride niet meer overal volgt. Net als bij alle andere nitridelagen die bij T=573 K geoxideerd werden, wordt hier één oxidelaag aangetroffen, die een goed contact met het substraat lijkt te hebben. Over de dikte van de laag werd geen verandering van de morfologie waargenomen.

In de foto 26 zijn veel poriën in de nitridelaag te zien, die zich tot diep in de laag bevinden (>5µm), voornamelijk langs korrelgrenzen; de pijl geeft een uiterst poreuze korrelgrens aan waarlangs het preparaat is gebroken. De waarneming dat zich aan de randen van de poriën (ook bij die, die zich op een afstand van meer dan 5 µm van het substraatoppervlak bevinden) oxide gevormd heeft, geeft aan dat ze aan het begin van de oxidatie in open contact met de atmosfeer hebben gestaan [Somers]. In de lichtmicroscoopopname van foto 27, bevindt zich onderaan het Fe-substraat. Aan de korrelgrenzen van het ijzer worden γ -Fe₄N-uitscheidingen waargenomen (deze steken in de fasecontrastopname wit af). Ook de 'vlindertjes' die in de ferrietkorrels waargenomen worden (en eveneens wit gekleurd zijn), duiden op uitscheidingen van γ -Fe₄N_{1-x} [Pitsch, Dahmen e.a.]. Direkt grenzend aan het substraat, met een relatief strak grensvlak, bevindt zich de γ -laag (donkergrijs). Deze laag is vrij constant van dikte, ~3 µm. Onderin de laag worden stipjes waargenomen, die goed zichtbaar zijn in foto 28, en die wijzen op de aanwezigheid van α -Fe precipitaten [Somers]. De ε -Fe₂N_{1-y}-laag, die zich bovenop de γ -laag bevindt, heeft eveneens een homogene dikte die ongeveer 12.5 μ m bedraagt. Onderin 'klimt' γ -nitride langs de korrelgrenzen de laag in. Ook ín de ϵ -Fe₂N_{1-x}-laag worden uitscheidingen γ '-Fe₄N_{1-x} aangetroffen. Deze zijn veelal plaatvormig, en lopen binnen één ε-Fe₂N_{1-x}-korrel evenwijdig aan elkaar. In foto 28 is te zien dat de ε -Fe₂N_{1-x}-laag tot op grote diepte (~8 μ m) poriën bevat die zich voornamelijk aan de korrelgrenzen bevinden. Verreweg de meeste poriën worden net onder het oxide aangetroffen. Dit kan echter (voor een deel) veroorzaakt zijn door het prepareren.

Het oxide, tenslotte, is te dun om met behulp van lichtmicroscopie in dwarsdoorsnede nader te bestuderen

3.5.2Oxidatie van nitridelagen bij 673 K3.5.2.1Thermogravimetrie

Bij oxidatie van de nitridelagen wordt bij 673 K een grote initiële zuurstofopname waargenomen, figuur 3.8. Na ongeveer 10 minuten loopt de oxidatiesnelheid drastisch terug. Na ongeveer 100 minuten oxidatie wordt een parabolisch verband tussen zuurstofopname en tijd waargenomen, figuur 3.9 (zoals reeds vermeld wordt bij het uizetten van de massa tegen de vierkantswortel uit de tijd, zonder te corrigeren voor een incubatietijd, een fout gemaakt. Zoals in hoofdstuk 4 zal blijken, wordt het verband tussen de massaopname en de tijd na ruim 100 minuten oxideren inderdaad parabolisch). De "rechten" die het verband tussen de zuurstofopname en de vierkantswortel uit de tijd geven lopen vrijwel parallel aan die van Natlab-Fe en J&M-Fe.

3.5.2.2 Licht- en electronenmicroscopie

Na 10 minuten oxidatie lijkt zich al een afsluitende oxidelaag op het oppervlak te hebben gevormd, foto 29. Het oxide volgt het reliëf van het ε -substraat. Op het oxide bevinden zich lokaal blad- en sprietvormige whiskers. Ze lijken dikker te zijn dan de whiskers die bij 573 K werden gevormd. In foto 29 wordt een whisker waargenomen, aangegeven met een pijl, die aan de onderkant sprietvormig is en naar boven toe steeds meer bladvormig wordt, als een deels uitgerolde koker.

Na 100 minuten oxideren zijn er minder sprietvormige- en nagenoeg geen bladvormige whiskers aanwezig, foto 30. Het oxide lijkt een meer poreuze struktuur te hebben dan het oxide dat bij 573 K werd gevormd. Ook de korrels zijn ogenschijnlijk groter. In foto 31, die een breukvlak toont, is nu wel een verloop in morfologie over de dikte van de laag waarneembaar. Bovenin de oxidelaag en bovenop het nitride worden bolvormige korrels aangetroffen. Daar tussenin wordt een laag aangetroffen, waarvan de korrels duidelijk hoekiger zijn. Het contact tussen deze laag en de onderste is waarschijnlijk matig; bij een goed contact zou het oxide in hetzelfde vlak als het nitride gebroken zijn (een recht breukvlak kost immers de minste energie).

Na 1320 minuten oxideren werden grote bulten op het oppervlak aangetroffen, foto 32. Het is mogelijk dat de witte puntjes die in foto 9 wordt waargenomen, whiskers zijn. Ze zijn voor whiskers wel kort en dik. Hun aantal is klein.

Over de dikte van de oxidelaag wordt nog steeds een verloop in morfologie waargenomen, dat sterk doet denken aan dat na 100 minuten oxidatie, foto 33. De korrels direkt bovenop het nitride zijn na 1320 minuten oxideren minder bolvormig dan na 100 minuten; ze zijn veeleer stengelvormig. Het contact tussen deze korrels en de oxidelaag is goeddeels verloren gegaan. Op andere plaatsen werd geconstateerd dat de oxidelaag over relatief grote afstanden volledig van het nitride gescheiden was.

In dwarsdoorsneden van nitridelagen wordt na 1320 minuten oxidatie bij 673 K een dubbele nitridelaag aangetroffen, die veel lijkt op de dubbellaag die na oxidatie bij 573 K werd waargenomen, met het verschil dat er geen α -Fe precipitaten in de γ -laag worden waargenomen bij de gebruikte vergroting, foto 34. In de oxidelaag kan onderscheid gemaakt worden tussen hematiet, de lichtste fase, en magnetiet. De oxidelaag is niet overal even dik. Op plaatsen waar die het dunst is lijkt zich relatief veel hematiet gevormd te hebben. Ook onderin de oxidelaag worden relatief lichte gebiedjes waargenomen. Het is niet duidelijk of dit verband houdt met de vorming van hematiet of dat dit veroorzaakt wordt door verstrooiïng van licht aan de fasegrenzen.

Foto 35 is een LMA-opname van een scheve snede van een geoxideerde nitridelaag. Er zijn vier grijstinten waarneembaar: wit, licht grijs, donker grijs en zwart. De witte fase is ε -Fe₂N_{1-y}-nitride, licht grijs is hematiet, donker grijs is magnetiet en zwart duidt op porositeit. In de zwarte gebieden worden donker grijze cirkelvormige schijfjes waargenomen. Dit zijn de doorsnijdingen van de bolletjes die bovenop het ε -Fe₂N_{1-y}-nitride werden waargenomen, figuur 3.10. De donker grijze kleur doet vermoeden dat het magnetietkorrels zijn. Op sommige plaatsen grenst hematiet direkt aan dit poreuze oxide (niet aangegeven in de interpretatie van figuur 3.10).

3.6 Ontwikkelingen in de samenstelling van de oxidelagen (röntgendiffractie)

3.6.1 Bespreking van de zwenkopnamen

In een zwenkopname van ijzer dat 1320 minuten bij 673 K geoxideerd werd (de film is te zwart en bevat te weinig contrast om een afdruk van te kunnen presenteren), wordt waargenomen dat het ijzer textuur bevat. De diffractie aan de ferrietkorrel resulteert bij sommige reflekties in aparte puntjes in de film. Dit duidt op een slechte telstatistiek; weinig ferrietkorrels in het aangestraalde volume bevinden zich in de diffractiestand. Magnetiet bevat enige textuur en hematiet nauwelijks of geen. Bij kortere tijden of bij lagere temperaturen werden geen zwenkopnamen gemaakt.

In een zwenkopname van een ε -Fe₂N_{1-y}-nitridelaag, die eveneens 1320 minuten bij 673 K geoxideerd werd, wordt textuur waargenomen in ijzer, γ -Fe₂N_{1-x}en ε -Fe₂N_{1-y}-nitride. Magnetiet en hematiet bevatten weinig of geen textuur.

In de zwenkopnamen werd geen aanwijzing gevonden voor de vorming van maghemiet.

<u>3.6.2</u> <u>Samenstelling van het oxide na oxidatie bij</u> 573 <u>K</u>

Figuur 3.11 toont een diffractogram dat gemaakt werd van een preparaat dat 16 minuten bij 573 K geoxideerd werd. In het hier gegeven (2θ) hoekgebied worden de sterkste reflekties van zowel hematiet als magnetiet verwacht (zie tabel 2.2). De enige piek die zonder problemen van de ondergrond te onderscheiden is, is de (104)-reflectie van hematiet. De (110)-reflectie van hematiet is de op één na sterkste hematietpiek. Op de plaats waar deze verwacht wordt, wordt een geringe intensiteitsverhoging t.o.v. de ondergrond waargenomen. Bij andere reflecties van hematiet wordt niets waargenomen. Hematiet bevat veel textuur. Omdat direkt naast de (110)-reflectie van hematiet de sterkste magnetiet reflektie verwacht wordt, is niet eenduidig te bepalen welke fase bij de bobbel hoort. Bij een hoek 2θ van ongeveer 30° wordt een andere kleine intensiteitsvehoging in de ondergrond waargenomen, hetgeen erop wijst dat zich een geringe hoeveelheid magnetiet gevormd heeft. In figuur 3.12 is dit diffractogram nogmaals afgebeeld, tesamen met een diffractogram van ε-Fe₂N_{1-v}-nitride dat eveneens 16 min. bij 573 K geoxideerd werd. Bij het nitride worden (in het hier beschouwde hoekgebied) geen hematietreflecties aangetroffen. Bij $2\theta \approx 36.2^{\circ}$ wordt een niet-geïndiceerde piek waargenomen . Een ander opvallend element van het diffractogram is dat de (100)-piek van ε-Fe₂N_{1-v}-nitride uiterst smal is, hetgeen erop wijst dat het nitride weinig weinig samenstellingsvariaties en weinig mikrorekken t.g.v. spanningsgradiënten bevat. Bij $2\theta \approx 30^{\circ}$ wordt een superreflectie van ε -Fe₂N_{1-v} waargenomen. In de rechterfschouder wordt de (220)-reflectie van magnetiet onderscheiden. Omdat het oppervlak onder de (311)-piek meer dan 3 keer zo groot als dat onder de (220)-piek, de verhouding in intensiteiten van deze pieken bij de poeders (tabel 2.2), bevat het magnetiet waarschijnlijk textuur.

Na 1320 minuten oxidatie wordt zowel hematiet als magnetiet op het nitrideoppervlak aangetroffen, figuur 3.13. De (100)-piek van ε -Fe₂N_{1-y}-nitride is in dit diffractogram duidelijk breder dan de piek die na 16 minuten wordt gezien, en wordt bij een kleinere hoek waargenomen. De (100)-vlakkenspatie is naar grotere d-waarde verschoven, en de variatie in de d-waarde is toegenomen. Verschillende veranderingen in de mikrostruktuur kunnen hiervoor verantwoordelijk zijn:

- *i* verhoging stikstofgehalte in ε -Fe₂N_{1-y} direkt onder het oxide;
- *ii* ontwikkeling van een stikstofgradiënt in ε -Fe₂N_{1-y};
- *iii* introduktie van spanningsgradiënten in ε -Fe₂N_{1-y} door vorming van oxide in poriën.

<u>3.6.3</u> <u>Samenstelling van het oxide na oxidatie bij</u> <u>673 K</u>

Van ijzer dat bij 673 K geoxideerd was, werden 4 diffractogammen gemaakt: na 16, 49, 100 en 225 minuten oxideren. Deze zijn in figuur 3.14 afgebeeld. De (vrijliggende) hematietpieken zijn in twee groepen te verdelen. De (104)- en (116)-pieken zijn na 16, 49 en 100 minuten oxideren min of meer even groot. Na 225 minuten zijn ze ineens belangrijk groter. De (113), (024)- en (300)-pieken zijn gedurende de eerste 100 minuten oxideren nauwelijks van de ondergrond te onderscheiden. Tussen 100 en 225 minuten hebben die pieken zich plots ontwikkeld. In dezelfde catogorie valt de hematiet (202)-piek met het verschil dat de ontwikkeling van deze reflectie iets eerder, tussen 49 en 100 minuten, is ingezet.

In de magnetietpieken wordt een heel andere ontwikkeling waargenomen. Na 16 minuten zijn de magnetiet (2 2 0)-, (4 0 0)- en (5 1 1)-piek alle klein. Als aangenomen wordt dat zich op ijzer uitsluitend hematiet gevormd heeft, dan wordt uit de massatoename een bovengrens voor de hematietlaagdikte gevonden, $d_{Fe2O3,max} = 0.065 \mu m$. Bij hematiet met een dergelijke laagdikte wordt nog geen 6% van de röntgenbundel geabsorbeert, zie app. C (figuur C.2). Het oxide dat zich na 16 minuten op zuiver ijzer heeft gevomd bestaat derhalve vrijwel uitsluitend uit hematiet (aangezien zowel hematiet als magnetiet uit ijzer- en zuurstofionen is opgebouwd en een bijna gelijke samenstelling en dichtheid hebben, zullen de intensiteiten van beide fasen elkaar niet sterk ontlopen). De magnetietpieken worden tot aan 100 minuten oxideren sterker, waarna ze -tot aan 225 minuten oxideren- even groot blijven.

De ijzer-pieken verschillen onderling enorm in intensiteit. Omdat er geen logische ontwikkeling te onderkennen is, is dit zeer waarschijnlijk een gevolg van een slechte kristalstatistiek. Omdat dit soort effekten niet worden waargenomen bij de oxides is het waarschijnlijk dat er geen oriëntatiarelaties tussen ijzer en de oxides meer bestaan. Bij de α -Fe reflekties wordt geen piekverschuiving waargenomen als bij ϵ -Fe₂N_{1-y}.

Bij figuur 3.15, waarin de diffractogrammen zijn weergegeven van nitrides die 16, 49, 100, 225 en 1320 minuten geoxideerd waren, één opmerking vooraf. De vier eerstgenoemde diffractogrammen werden alle in een korte tijdspanne gemaakt. Het diffractogram dat na 1320 minuten oxideren werd gemaakt, dateert uit een andere periode. Omdat de opbrengst van de röntgenbuis aanzienlijk met de tijd kan variëren, is het te betwijfelen of piekintensiteiten in absolute zin met elkaar vergeleken mogen worden. De vrijliggende hematietpieken, dit zijn (104), (024), (116), (300) en (1010), worden na langer oxideren voortdurend intenser.

De vrijliggende magnetietpieken, (220), (222), (422), (620) en (533), worden tussen 16 en 225 minuten oxideren niet of nauwelijks groter. In het diffractogram dat na 1320 minuten werd gemaakt worden wel duidelijk grotere magnetiekpieken waargenomen.

In de ontwikkeling van de ε -Fe₂N_{1-y}-pieken is geen lijn te herkennen. Door toenemende absorptie van de röntgenstraling ten gevolge van de groei van de opliggende oxidelaag zou men een gestaag 'inzakken' van de pieken verwachten. In plaats daarvan wordt waargenomen dat zowel de (100)-, de (101)-, als de (110)-piek tussen 16 en 49 minuten groter worden, na 100 minuten ingestort zijn, waarna ze weer steeds groter worden om na 1320 minuten oxidatie dezelfde grootte hebben als na 49 minuten oxidatie. De opsplitsing van de (101) reflektie die na 16 minuten oxideren waargenomen wordt, kan veroorzaakt zijn door de oxidereflecties, die daar in de buurt zitten. Ook de ontwikkeling van de (002)-reflektie is chaotisch; deze stort na 49 minuten oxideren sterk in, wordt vervolgens groter, kleiner en weer groter.

Na 16 en 49 minuten oxideren wordt, net als na kort oxideren van nitridelagen bij 573 K, een niet geïndiceerde piek waargenomen bij $2\theta = 36.2^{\circ}$. Ook na 1320 minuten oxideren wordt een niet geïndiceerde piek aangetroffen, bij $2\theta = 28.3^{\circ}$. De pieken zijn niet in overeenstemming te brengen met superreflekties van ε -Fe₂N_{1-y} of met de aanwezigheid van maghemiet.

In figuur 3.16 worden diffractogrammen van verschillende geoxideerde ijzerkwaliteiten met die van geoxideerd ε -Fe₂N_{1-y}vergeleken. De hematietlaag op ijzer lijkt van een vergelijkbare dikte als de laag die zich op het ε -Fe₂N_{1-y} heeft gevormd, geoordeeld naar de (104)-intensiteit.

Vergelijking van de hematietpieken aan de hand van tabel 2.2, waarbij rekening gehouden wordt met het laagdikte-effekt⁴, doet vermoeden dat hematiet weinig textuur bevat. Vergelijking van het diffractogram met dat van zuiver ijzer laat zien dat hematiet dat zich hierop heeft gevormd textuur bevat. Net als bij 573 K is er een voorkeur voor (104) evenwijdig met het oppervlak. Opvallend textuur-element in de magnetiet dat op Natlab-Fe gegroeid was, is het nagenoeg ontbreken van de

⁴ De (4 4 0)-reflektie van een oneindig dikke laag (met of zonder textuur!) is 1,3 keer zo sterk als de (2 2 0)-reflektie van magnetiet. Door de kleinere afgelegde weg van de bundel door hematiet bij de hogere hoek-reflectie is deze factor nog groter. In alle 4 de diffractogrammen wordt evenwel een kleinere piek gevonden bij (4 4 0) dan bij (2 2 0). Dit komt omdat bij het dunner worden van de lagen, de scherende inval van de röntgenstralen bij de kleinere hoek reflekties, ervoor zorgt dat de piekintensiteit minder snel afneemt met de laagdikte dan bij de hogere hoek reflekties (laagdikte-effect).

(220)-reflectie. In de J&M diffractopgrammen, die overigens goed reproduceren, ontbreekt magnetiet (400).

Na 225 minuten oxideren beperken de verschillen tussen nitrides en ijzer dat op de eerste dikkere lagen, zowel hematiet als magnetiet, zijn gevormd (fig. 3.17). In de diffractogrammen worden geen aanwijzingen voor textuur gevonden.

Figuur 3.18 tenslotte laat diffractogrammen zien van nitridelagen, die 1320 minuten bij 573, 623 en 673 K geoxideerd werden. Hoe hoger de oxidatietemperatuur was, des te sterker de hematietintensiteit. De magnetietpieken zijn het kleinst bij het preparaat dat bij 623 K geoxideerd werd. Het is mogelijk dat dit veroorzaakt wordt door absorptie in de hematiet, die dikker is dan de hematietlaag op het preparaat dat bij 573 K geoxideerd werd. Dit geldt ook voor het preparaat dat bij de hoogste temperatuur geoxideerd werd, maar het verschil in zuurstofopname is veel groter tussen nitridelagen die bij 623 en 673 K geoxideerd werden, dan tussen nitrides die bij 573 K geoxideerd werden. Dat de magnetietpiek van het preparaat dat bij 673 K geoxideerd werd groter is dan na oxidatie bij 573 K, ondanks de dikkere hematietlaag, duidt op een groot verschil in magnetietlaagdikte tussen beide preparaten.

4. <u>Diskussie</u>

4.1 Kinetiek van de oxidatie van ijzer

<u>4.1.1 Koppeling tussen kinetiek en samenstellings-</u> veranderingen in de oxidelaag tijdens de oxidatie van ijzer

In figuur 4.1 wordt het verband tussen de massaopname en de vierkantswortel uit de tijd bij oxidatie bij 673 K schematisch gegeven. Het thermogram is in drie gebieden onderverdeeld. In gebied I vindt een snelle initiële oxidatie plaats. In gebied II wordt, ten opzichte van gebied II, een sterk verlaagde oxidatiesnelheid geconstateerd. Vervolgens neemt de helling van de massatoename als funktie van de vierkantswortel uit de tijd toe waarna deze, in gebied III, constant blijft, en de oxidatie parabolisch van de tijd afhangt.

In gebied I zijn geen waarnemingen gedaan; het valt deels samen met het opwarmstadium.

In het begin van gebied II bestaat de oxidelaag voor het grootste deel uit hematiet (figuur 3.14*a*). Na afkoeling worden grote blaren op het preparaatoppervlak waargenomen (foto's 13 en 14). Het is waarschijnlijk (zie §4.3) dat de scheiding zich voltrekt aan het grensvlak Fe_3O_4/Fe_2O_3 . Vervolgens treedt groei van de hoeveelheid magnetiet op; de hoeveelheid hematiet, zoals afgeleid uit de diffractogrammen, blijft vrijwel constant (figuur 3.14*a*, *b* en *c*). Aan het eind van gebied II worden na afkoeling kleine blaren op het substraatoppervlak aangetroffen. Rondom sommige blaren worden oxiderillen waargenomen (foto 15).

In gebied III neemt de hoeveelheid hematiet toe (figuur 3.14c en d). De intensiteit van de magnetietreflekties in deze XRD-spektra blijven min of meer constant in de tijd. Deze waarneming sluit echter de groei van magnetiet niet uit, omdat de groei van de bedekkende hematietlaag een toenemende absorptie van de röntgenstraling tot gevolg heeft.

De resultaten doen vermoeden dat tijdens oxidatie van ijzer bij 673 K, evenals bij 573 K (figuur 3.11), zich als eerste hematiet vormt. Dit is niet in overeenstemming met resultaten van andere onderzoekers, die (bij T \leq 823 K) magnetiet als eerst gevormd oxide aantroffen [Driscoll, Graham e.a, Graham & Cohen, Graham & Hussey, Sewell & Cohen, Hussey e.a., Hussey & Cohen *a* en *b*, Howe e.a., Boggs e.a.]. Ook aan de hand van het Fe-O fasediagram, weergegeven in figuur 4.2, wordt eerst de kieming van magnetiet verwacht: bij toenemende zuurstofaktiviteit is dat (na α -Fe) de eerste fase die zich thermodynamisch gezien zal vormen. Vermoed wordt daarom dat de kieming van α -Fe₂O₃ bevorderd wordt door de aanwezigheid van ijzeroxyhydroxide aan het buitenoppervlak, waarin de ijzerionen, net als in hematiet, alle driewaardig zijn:

$$2\text{FeOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \alpha \text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
(4.1)

Direkt na de kieming van magnetiet heeft zich op het ijzer een oxidelaag gevormd die voor een relatief groot deel uit hematiet, en voor een relatief klein deel uit magnetiet bestaat.

De ontwikkeling van de dubbellaag is geschetst in figuur 4.3. Door de hematietlaag vindt voornamelijk transport van ijzer plaats [Atkinson & Taylor], door hematiet diffundeert waarschijnlijk zowel ijzer als zuurstof [Atkinson & Taylor, Francis & Leese, Bruckman & Simkovich, Hauffe]. Als aangenomen wordt dat de groei van de lagen diffusiegestuurd is en dat de samenstellingen aan weerszijden van de grensvlakken O_2/α -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ en Fe₃O₄/ α -Fe overeenstemmen met die zoals geldend voor thermodynamisch evenwicht, dan kan worden afgeleid dat het systeem streeft naar een laagdikteverhouding α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ die alleen van de van de verhouding van de materiefluxen door deze lagen afhangt [Shaw & Rolls]. Omdat de grootte van de afzonderlijke fluxen bepaald wordt door de relevante aktiviteitsgradiënten en diffusiecoëfficiënten is deze laagdikteverhouding in principe een constante voor een bepaalde temperatuur⁵. In andere onderzoeken werd, bij $T \le 823$ K, zolang de hechting tussen oxide en substraat goed was, steeds de volgende situatie aangetroffen: een relatief dunne hematietlaag op een relatief dikke magnetietlaag [Hussey & Cohen a en b, Hussey e.a., Howe e.a., Caplan & Cohen]. Door de kieming van hematiet vóór die van magnetiet is de laagdikteverhouding hematiet/magnetiet, in de onderhavige experimenten, waarschijnlijk in onbalans. Dientengevolge zal magnetiet, relatief gezien, ten koste van hematiet willen groeien. Dit zou zich als volgt kunnen voltrekken:

i magnetiet groeit ten koste van de hoeveelheid hematiet;

ii magnetiet groeit sneller dan hematiet

⁵ Tracerdiffusiecoëfficiënten zijn bij de lage temperaturen waarbij de onderhavige experimenten werden uitgevoerd niet bekend. De laagste temperaturen waarbij deze voor hematiet bepaald werden is 1273 K. Ze bedragen daar: $D_{O,Fe_2O_3} \approx 1 \cdot 10^{-15}$ cm²/s [Atkinson & Taylor] en $D_{Fe,Fe_2O_3} \approx 7 \cdot 10^{-17}$ cm²/s [Hoshino & Peterson, Atkinson & Taylor]. Voor ijzerdiffusie in magnetiet werd bij deze temperatuur gevonden: $D_{Fe,Fe_3O_4} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ cm²/s [Dieckmann & Schmalzried]. Omdat hematiet bij 673 K dlnaO₂ over hematⁱet minder dan tweemaal zo groot is dan die over de magnetietlaag [Jutte] zou men verwachten dat de oxidelaag voor het grootste deel uit magnetiet bestaat.

De kombinatie van het thermogram (figuur 3.5) en diffractogrammen (figuur 3.14) toont dat in stadium II de wijziging van de verhouding van de hoeveelheden magnetiet en hematiet tot elkaar tot stand komt onder voortgaande, doch langzame groei van de totale hoeveelheid oxide, zoals geïmpliceerd in mechanisme *ii*. Eerst bij het bereiken van de juiste verhouding van de hoeveelheden α -Fe₂O₃ en Fe₃O₄ treedt voortgaande groei van beide oxidelagen op, overeenkomstig de materieflux door deze lagen, leidende tot een parabolische (dubbel)laaggroei kinetiek in stadium III.

Als het type blaren een betrouwbare indicatie geeft voor het stadium waarin de oxidatie zich bevindt, dan bevindt de oxidatie van J&M-ijzer na 22 uur bij 573 K zich aan het eind van stadium II. Dit verklaart waarom de oxidatie van ijzer bij deze temperatuur zo traag verloopt in vergelijking tot die van nitridelagen.

<u>4.1.2</u> <u>De parabolische snelheidsconstante waargenomen</u> <u>tijdens de oxidatie van ijzer</u>

Voor het geval dat transport door een oxidelaag, die overal even dik is, via een diffusiemechanisme verloopt en dit transport snelheidsbepalend is, werd door Tamman een lineair verband afgeleid tussen het kwadraat van de laagdikte en de tijd [Wagner]. De evenredigheidsconstante, ofwel parabolische constante, k_p , kan berekend worden aan de hand van diffusiecoëfficiënten en de evenwichtsdrukken aan de fasegrenzen; de mathematische uitdrukkingen hiervoor werden afgeleid door Wagner. Ook als er een meervoudige oxidelaag gevormd wordt, wordt onder bovengenoemde voorwaarden een parabolisch verband tussen de dikte van de oxidelaag en de tijd verwacht, en kan de parabolische constante groter te zijn dan berekend, dan is dit toe te schrijven aan diffusie langs snelle paden, *Short Circuit* diffusie. Berekend werd dat voor de meeste oxides de ondergrens van dikke laaggroei volgens een parabolische groeiwet bij 10-100 nm ligt [Atkinson].

In figuur 4.4 is van een aantal experimenten de momentane parabolische constante tegen de tijd uitgezet. Bij de Ferrovac preparaten blijkt de oxidatie het snelst parabolisch te verlopen. Opvallend is dat bij één van de Ferrovac preparaten ("Ferrovac I"), evenals bij J&M-Fe en Natlab-Fe, de waarde van k_p stijgt voordat het parabolische stadium bereikt wordt, en dat bij het andere Ferrovac preparaat een initiële daling van k_p geconstateerd wordt. De waarde van k_p van het Natlab preparaat blijft tot aan ongeveer 900 minuten oxideren licht stijgen als funktie van de oxidatietijd. Na ongeveer 1100 minuten wordt zowel bij J&M-Fe als bij Natlab-Fe een dip in de k_p -plot waargenomen. Dit is vrijwel zeker te herleiden tot fluctuaties in de ruimtetemperatuur of in de belasting van het net (§3.2.1).

De literatuurwaarden die in figuur 4.4 aangegeven zijn, werden behaald aan Ferrovac E. De prepareerwijzen die in die onderzoeken werden toegepast verschilt in twee opzichten in belangrijke mate van die van de onderhavige experimenten: in de gerefereerde onderzoekingen was de gloeibehandeling intensiever (120 minuten bij 973 K (in vacuüm) [Graham & Cohen] of 60 minuten bij 1173 K (in H₂) [Caplan & Cohen]) en werden de preparaten als laatste stap voor oxidatie geëlectropolijst.

Om figuur 4.4 beter te begrijpen wordt eerst figuur 4.5 beschouwd. Uit deze figuur blijkt dat een gloeibehandeling de oxidatiesnelheid in grote mate vertraagt. Verder blijkt uit figuur 4.5 dat bij gegloeide preparaten de waarde van k_p als funktie van de tijd in eerste instantie groter wordt, en bij koudvervormde preparaten in eerste instantie kleiner. Vermoed wordt dat, in overeenstemming met deze waarnemingen, de relatief korte gloeibehandeling bij een relatief lage temperatuur de relatief hoge waarden van kp in de onderhavige experimenten veroorzaakte. Het is aannemelijk dat in het bijzonder het relatief snel oxiderende Ferrovac-preparaat (in de figuur aangeduid met Ferrovac II) bij aanvang van het oxidatieëxperiment nog niet volledig spanningsvrij gegloeid was. Dit kan samenhangen met het feit dat Ferrovac relatief veel metallische verontreinigingen (vooral nikkel) bevat, waardoor dislokaties zich langzamer uit het materiaal verwijderen. Ook de Natlab-preparaten bevatten relatief veel metallische verontreinigingen, maar die zijn, niet zoals in Ferrovac, opgelost in de matrix, maar vooral oxidisch gebonden. Daarnaast wordt vermoed dat de metallische insluitsels ervoor zorgen dat de oxidatie in een eerder stadium parabolisch verloopt. Het is denkbaar dat nikkel (tweewaardig) de kieming en/of groei van magnetiet bevordert, doordat het in de inverse spinel wordt opgenomen, hetgeen leidt tot de vorming van Fe₂(Fe,Ni)O₄.

Vergeleken met de resultaten die behaald werden aan gegloeide preparaten die in figuur 4.5 gepresenteerd worden (k_p -as logarithmisch), fluktueert de waarde van k_p die behaald werden in onderhavig onderzoek weinig als funktie van de tijd.

De "maximale"⁶ waarde van de parabolische constante voor de groei van een magnetietlaag die groeit o.i.v. bulkdiffusie van ijzer naar het buitenoppervlak bedraagt bij 673 K, $k_{p,max} \approx 0.02 \ \mu g^2/cm^4s$ [Atkinson] (deze waarde werd berekend uit geëxtrapoleerde diffusiecoëfficiënten, waarvan de laagste bij T=773 K bepaald was. Omdat na 22 uur de oxidelaag voor een groot deel uit magnetiet bestaat is het, gezien de waarde van k_p die in de huidige experimenten een faktor 10 groter is, hoogstwaarschijnlijk dat er tijdens de oxidatie van ijzer een *Short Circuit* mechanisme

⁶ maximaal omdat bij de berekening verondersteld werd dat de hematietlaag een dikte d=0 heeft

aktief is geweest. Gezien de kleine korrelgrootte van het oxide, is het aannemelijk dat de korrelgrenzen de *Short Circuit* paden vormen.

4.2 Kinetiek van de oxidatie van nitridelagen

4.2.1 <u>Koppeling tussen kinetiek en samenstellings-</u> <u>veranderingen in de oxidelaag tijdens de oxidatie</u> <u>van nitridelagen</u>

Het verband tussen de massaopname en de vierkantswortel uit de tijd bij oxidatie van nitridelagen bij 573 en 673 K wordt in figuur 4.6 schematisch weergegeven. Het thermogram is in twee gebieden onderverdeeld. In vergelijking met de oxidatie van ijzer wordt bij die van de nitridelagen een grote initële zuurstofopname geconstateerd (gebied I). De helling van de massaopname als funktie van de vierkantswortel uit de tijd wordt kleiner, totdat deze op een bepaald moment (min of meer) constant blijft, en de oxidatie parabolisch verloopt. Bij de oxidatie van ijzer werd (met uitzondering van dat wat bij één Ferrovac preparaat waargenomen), k_p van onderen benaderd.

Uit de diffractogrammen (figuur 3.12b) blijkt dat bij oxidatie van nitridelagen bij 573 K als eerste magnetiet gevormd wordt. Er is vooralsnog geen reden om aan te nemen dat dit bij 673 K, waar na 16 minuten zowel magnetiet als hematiet gevormd zijn (figuur 3.15a), anders zou zijn. Vermoed wordt dat het verschil in uitgangstoestand -de nitridelagen werden direkt na het nitreren geoxideerd- hier debet aan is. Bij de vorming van een hematietlaag op de magnetietlaag, schematisch getekend in figuur 4.7, wordt een reduktie van de oxidatiesnelheid verwacht [Hussey & Cohen a en b, Graham & Hussey, Graham & Cohen, Howe e.a., Boggs e.a.] . Analoog aan datgene wat in §4.1.1 werd behandeld, wordt vervolgens een relatief snelle groei van hematiet ten opzichte van die van magnetiet verwacht totdat de laagdikteverhouding tussen deze fasen in overeenstemming met de massafluxen door de lagen zijn, en de dubbellaag volgens een parabolisch verband tussen laagdikte en tijd verder groeit. Dit is in overeenstemming met de waarnemingen.

4.2.2 De snelle initiële oxidatie van nitridelagen

Het ligt voor de hand de verschillen in initiële oxidatiesnelheid toe te schrijven aan het relatief grote specifieke oppervlak van de nitrides. Deze hebben immers een veel ruwer oppervlak dan ijzer, en worden gekenmerkt door een inwendig netwerk van poriën en/of kanalen. Bij de bestudering van breukvlakken van nitrides werd in overeenstemming hiermee oxide in de poriën aangetroffen. Bij de 'reproducerende' nitridelagen, dit zijn in figuur 3.6 de 4 preparaten die het langst geoxideerd werden, wordt een duidelijk verband waargenomen tussen de hoogte van de oxidatiecurve en de nitreertijd: hoe langer de nitreertijd, des te uitgebreider het poriënnetwerk en des te groter de initiële massatoename. Van beide preparaten die 210 minuten genitreerd werden, werd het preparaat met de kleinste initiële zuurstofopname gekenmerkt door de laagste stikstofopname tijdens nitreren. De onderste oxidatiecurve van de nitrides van fig. 3.6 hoort bij het preparaat waarvan het breukvlak in foto 24 getoond werd: het bleek uiterst massief.

<u>4.2.3</u> <u>De parabolische snelheidsconstante van de</u> <u>oxidatie van nitridelagen</u>

Het parabolisch verband tussen de laagdikte en de tijd, vloeit voort uit het feit dat onder bepaalde omstandigheden (zie §4.1.1) de groeisnelheid van een oxidelaag omgekeerd evenredig is met haar dikte X:

$$\frac{\mathrm{dX}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{k}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{X}} \tag{4.2}$$

Integratie van vgl. (4.2) levert:

$$X^2 = k_p \cdot t + C \tag{4.3}$$

Groei van een oxidelaag zal (normaliter) niet vanaf het allereerste begin parabolisch verlopen. Zolang het oxide dat gedurende het incubatiestadium gevormd wordt, na de incubatietijd, t_i, bijdraagt aan de parabolische kinetiek, vormt dit geen probleem: als X^2 tegen t wordt uitgezet, wordt waargenomen dat het verband na t_i een rechte t¹ beschrijft (bij het uitzetten van X tegen \sqrt{t} wordt in dit geval geen rechte gevonden). Na extrapolatie naar X=0 wordt een "schijnbare incubatietijd" gevonden, t¹. Deze kan zowel positief als negatief zijn, afhankelijk van de snelheid van het mechanisme dat vóór het diffusiegestuurde oxidatiestadium de kinetiek bepaalde ten opzichte van de snelheid tijdens het parabolische stadium. Voor de integratieconstante in vgl. (4.3) wordt in dat geval gevonden: C = $-k_p \cdot t_i$. Indien evenwel een deel van het oxide dat tijdens het incubatiestadium gevormd wordt, na t_i niet bijdraagt aan de parabolische kinetiek, wordt na uitzetten van noch X² tegen t, noch X tegen \sqrt{t} een rechte gevonden. Voor de vorming van een éénfasig oxide, waarbij X en $\Delta m/A$ via een evenredigheidsconstante aan elkaar gekoppeld zijn, is bovenstaand betoog geïllustreerd in figuur 4.8.

Bij een TGA-experiment wordt de massaopname, Δm_{tot} , (als funktie van de tijd) geregistreerd. De massaopname die overeenstemt met de vorming van oxide dat niet bijdraagt aan de parabolische kinetiek wordt Δm_p genoemd. Voor de dikte van een parabolisch groeiende laag geldt dan:

$$X^{2} \div \left\{ \left(\frac{\Delta m_{tot}(t)}{A} \right) - \left(\frac{\Delta m_{p}(t)}{A} \right) \right\}^{2}$$
(4.4)

Gelijkstelling van X^2 in vergelijkingen (4.3) en (4.4) levert⁷:

$$\left\{ \left(\frac{\Delta m_{tot}(t)}{A}\right) - \left(\frac{\Delta m_{p}(t)}{A}\right) \right\}^{2} = k_{p} \cdot t + C$$
(4.5)

Deze vergelijking is te herleiden tot:

$$\frac{\Delta m_{tot}(t)}{A} = \frac{\Delta m_p(t)}{A} + \sqrt{k_p} \cdot \sqrt{t + \frac{C}{k_p}}$$
(4.6)

Bij oxidatie van de nitride wordt oxide in het inwendige poriënnetwerk gevormd. <u>Aangenomen wordt</u> dat de oxidelaag die aan het buitenoppervlak gevormd wordt, groeit volgens een parabolisch verband tussen laagdikte en tijd en dat oxidevorming in de poriën en oxidevorming via eventuele andere mechanismen die niet tot een parabolisch verband tussen laagdikte en tijd leidt, na een bepaalde tijd stopt ($\Delta m_p(t) = \text{const. voor } t > t_i$). Om de k_p te bepalen werd gebruik gemaakt van vergelijkingen (4.5) en (4.6). Om een betere induk te krijgen van de *fit*, en om één van de drie fitparameters kwijt te raken, werd naar de tijd gedifferentiëerd. Bij gebruikmaking van vergelijking (4.5) werden verschillende waarden van Δm_p geprobeerd en werd, voor t > t_i, k_p(t) berekend met:

$$k_{p}(t) = \frac{d\left\{\left(\frac{\Delta m_{tot}(t)}{A}\right) - \left(\frac{\Delta m_{p}}{A}\right)\right\}^{2}}{dt}$$
(4.7)

Bij gebruikmaking van vgl (4.6) werden verschillende waarden C/kp gekozen, waarna

$$\sqrt{k_{\rm p}(t)} = 2 \cdot \sqrt{t + \frac{C}{k_{\rm p}}} \cdot \frac{d\left(\frac{\Delta m_{\rm tot}(t)}{A}\right)}{dt}$$
 (4.8)

⁷ Het evenredigheidsteken " \div " mag vervangen worden door het gelijkteken "=", als k_p wordt uitgedrukt in g^2/cm^4s i.p.v. in cm²/s.

berekend werd. Uit de gebruikte waarde van C, en de gevonden waarden van kp werd ti berekend. De resultaten zijn ondergebracht in figuren 4.9 en 4.10. Het verband tussen $\sqrt{k_p}$ en \sqrt{t} (figuur 4.9) benadert de horizontale het best bij een incubatijtijd, $t_i \approx -435$ min. (de piek en het dal in de kurve die na ruim 1000 minuten worden waargenomen, zijn waarschijnlijk afkomstig van fluctuaties in de netspanning of in de ruimtetemperatuur). De waarde van de parabolische constante is voor dat geval, op het meest horizontale deel (325 min. < t < 725 min.), $k_p = 0.18 \ \mu g^2/cm^4 s$. In figuur 4.10 beschrijft het verband tussen k_p en t de horizontale het best voor $\Delta m_p/A =$ 60 μ g/cm². Bijbehorende waarde van de parabolische constante: k_p = 0.19 μ g²/cm⁴s. De waarde van Δm_p stemt goed overeen met het verschil in massaopname tussen ijzer en nitrides na 10 minuten oxideren, dat 56 μ g/cm² bedraagt, tabel 3.1. Het is derhalve waarschijnlijk dat nitrides vanaf een bepaald moment oxideren volgens een parabolische kinetiek. In figuur 4.11 wordt $k_p(t)$ van ijzer met $k_p(t)$ van de nitridelagen, berekend voor $\Delta m_p = 56 \,\mu g/cm^2$, vergeleken. De k_p-waarde van de nitridelagen blijkt vanaf t = 300 min. bij 673 K weinig te verschillen van die van ijzer, in het bijzonder in vergelijking met (het relatief zuivere) J&M-Fe.

Bij de oxidatie van nitrides bij 573 K, bedraagt het verschil in zuurstofopname na 16 minuten oxideren⁸ ongeveer 33 µg/cm². Voor $\Delta m_p/A = 33 µg/cm^2$ wordt voor 400 min < t < 900 min. een min of meer horizontaal verband tussen k_p en t gevonden, figuur 4.12. Omdat na 16 minuten oxideren met XRD geen hematiet op het oppervlak werd aangetroffen, wordt geopperd dat tijdens het hellende traject (150 min. < t < 400 min.) dat hieraan voorafgaat, k_p ≈ 0.045 µg²/cm⁴s, hematiet relatief ten koste van magnetiet groeit, en dat op het horizontale traject, k_p ≈ 0.026 µg²/cm⁴s, gezamelijke groei van hematiet en magnetiet plaatsvindt.

4.3 Ontwikkelingen in de morfologie

<u>4.3.1</u> <u>Vorming van oxideëilandjes tijdens de oxidatie</u> <u>van zuiver ijzer</u>

Foto's 16, 17 en 18 lijken momentopnamen te zijn van hetzelfde proces. De opnamen kunnen op twee wijzen geïnterpreteerd worden. Ofwel (i) er vormen zich, door naarbuiten gerichte diffusie van ijzer, nieuwe oxideëilanden bovenop het 'oude' oxide (foto 18), waarna de eilandjes lateraal uitgroeien, totdat coalescentie (foto 17) optreedt en er een min of meer egale oxidelaag ontstaat (foto 16) ofwel (ii) er vormen

⁸ Bij de berekening werd gebruik gemaakt van de massaopname van het meest geoxiJeerde nitride preparaat van tabel 3.1: het andere nitride preparaat was waarschijnlijk massief

zich gaten in het oxide (foto 16) dat geleidelijk aan inscheurt (foto 17) waarna schilfers ontstaan die, indien het contact met het onderliggende oxide slecht is, afbladderen (foto 18).

In de oxidatiecurven worden geen aanwijzingen gevonden die voor mechanisme (*ii*) pleiten: bij afbladderen van de laag wordt een daling van de massa verwacht, waarschijnlijk gevolgd door een tijdelijke versnelling van het oxidatieproces (het lineaire verband tussen $\Delta m/A$ en \sqrt{t} van het preparaat in kwestie buigt na ongeveer 900 minuten oxidatie weliswaar naar beneden af, maar gezien het tijdstip van de dag waarop dit plaatsvond zijn hiervoor hoogstwaarschijnlijk fluctuaties in de netspanning of in de ruimtetemperatuur verantwoordelijk). Het is evenwel mogelijk dat schilvers, die op oxidatietemperatuur slecht aan het substraatoppervlak gehecht zijn, eerst tijdens afkoeling van het substraatoppervlak afsplinteren. Het verschil in massatoename dat aan het eind van het isotherme traject wordt waargenomen, met de massatoename die uit de analytische balansgegevens volgt, wijst in deze richting. Bij het preparaat in kwestie bedraagt dat verschil, $\Delta m = 44 \ \mu g$. Bij de overige (zes) J&M-preparaten is dat verschil significant kleiner: $\Delta m = 16.1 \pm 5.3 \ \mu g$.

Geopperd wordt dat het optreden van mechanisme *ii* veroorzaakt wordt door coalescentie van Kirkendallporiën (foto 20). De conversie van magnetiet in hematiet die daardoor geïnitieerd wordt [Hussey & Cohen *a* en *b*, Caplan & Cohen, Graham & Hussey], gaat gepaard met een volumevermindering⁹. Als de volumevermindering niet volledig kan worden opgevangen in de dikte-richting van de oxidelaag, zal de laag in laterale richting willen krimpen. Door de hiermee gepaard gaande spanningen kunnen tunnels [Kofstad], scheuren en uiteindelijk schilvers in de oxidelaag ontstaan.

De whiskers die rond de bulten worden waargenomen doen vermoeden dat in deze fase van de oxidatie inderdaad omzetting van magnetiet in hematiet optreedt (§4.5.2).

<u>4.3.2</u> Ontwikkeling van de morfologie tijdens de oxidatie van ε-nitridelagen

4.3.2.1 Veranderingen in het substraatreliëf
Vergelijking van niet geoxideerde- en geoxideerde nitridelagen (foto 21 resp.
22) suggereerde het optreden van korrelverfijning tijdens de initiële oxidatie. Bij
eenzelfde preparaat dat vóór en na oxidatie werd bestudeerd leek een gedeeltelijke

⁹ De volumevergroting/-verkleinig die met de transformatie van een oxidische fase in een andere gepaard gaat wordt doorgaans uitgedrukt in de Pilling-Bedworth Ratio, PBR. Deze bedraagt voor de transformatie van Fe₃O₄ in α -Fe₂O₃ t.g.v. ophoping van ijzervakatures in de magnetietfase: PBR_O = 0.91.

korrelverfijning op te hebben getreden. Uit tabel 3.1 volgt dat het preparaat in kwestie ("930401") gekenmerkt werd door een relatief lage zuurstofopname tijdens oxidatie. Vermoedelijk is dit een gevolg van een kleiner inwendig oppervlak dan bij 'reproducerende preparaten'.

De resultaten suggereren dat in het nitride conglomeraten van korrels met dicht bij elkaar liggende kristaloriëntaties aanwezig zijn. Voorafgaand aan oxidatie zijn korrels die tot hetzelfde conglomeraat behoren moeilijk van elkaar te onderscheiden. Vermoedelijk bevinden de kanalen die zich ín een korrel lijken te bevinden (foto 21), zich in werkelijkheid aan de grenzen van korrels die tot hetzelfde conglomeraat behoren. Geopperd wordt dat bij oxidatie aan de poreuze korrelgrenzen, of in de kanalen, het gevormde oxide daarbij als een soort wig de nitridekorrels uit het oppervlak drukt, waarna ze afzonderlijk worden waargenomen.

Zolang de oxidelagen relatief dun zijn, volgt het buitenoppervlak van het oxide het nitridereliëf. Naarmate de laag dikker wordt, correspondeert het reliëf van het oxideoppervlak niet meer met dat van het nitride; kleine hoogteverschillen over kleine afstanden zijn aan het buitenoppervlak niet meer waarneembaar en de bulten hebben zich in laterale richting uitgestrekt (figuur 4.13). Na 1320 minuten oxidatie werden in overeenstemming hiermee een toenemende laterale grootte van de bulten met toenemende temperatuur (573, 623, 648 en 673 K) waargenomen.

4.3.2.2 Veranderingen in de morfologie van de nitridelaag

Na 1320 minuten oxideren bij 573 K \leq T \leq 673 K werden in het ϵ -Fe₂N_{1-y}nitride en in het α -Fe uitscheidingen van γ '-Fe₄N_{1-x}-nitride waargenomen. In het γ '-Fe₄N_{1-x}-nitride werden na oxidatie bij 573 K uitscheidingen van α -Fe waargenomen.

De waarnemingen kunnen worden verklaard aan de hand van het Fe-N fasediagram (figuur 4.14). Hierin is te zien dat de oplosbaarheidslijnen van N in ε in evenwicht met γ' en van N in γ' in evenwicht met Fe teruglopen bij toename van de temperatuur. In feite is oxidatie bij $T_{ox} < T_{nitr}$ voor ε met een laag stikstofgehalte gloeien in het tweefasengebied $\varepsilon + \gamma'$ hetgeen zonder stikstoftoevoer van buitenaf precipitatie van γ' tot gevolg heeft. Analoog kan in γ' precipitatie van α -Fe verwacht worden. In dit laatste geval kan echter stikstof toegevoerd worden dat bij de omzetting van ε in γ' vrijkomt. Deze herverdeling van stikstof dat bij het nieuwe evenwicht hoort -en pas na 'oneindig' lang gloeien bereikt wordt- is geschetst in figuur 4.15. De waarnemingen maken duidelijk dat deze nieuwe evenwichtssituatie na 1320 minuten nitreren bij 573 K nog niet bereikt was. Er bevinden zich γ' -precipitaten in ε (bij evenwicht is er één, recht, grensvlak) en α -Fe precipitaten in γ' . Dat deze zich onderin de laag bevinden is niet verwonderlijk. De relatief steile concentratiegradiënt in ε bevordert een relatief grote flux van stikstof naar γ . In γ' is de concentratiegradiënt relatief klein en de flux derhalve beduidend lager (overigens: de α -Fe precipitaten zijn uiterst klein en het is derhalve mogelijk dat zich ook bovenin de laag dergelijke precipitaten hebben gevormd, die afmetingen hebben die niet lichtmicroscopisch waargenomen kunnen worden). In foto werd rondom een kanaal of korrelgrens een γ -precipitaat waargenomen (zie pijl).

Omdat de oplosbaarheid van stikstof in α -Fe terugloopt met afnemende temperatuur worden na 'gloeiing' bij $T_{ox} \leq T_{nitr}$ uitscheidingen van γ' -Fe₄N_{1-x} in α -Fe waargenomen.

4.4 Blaarvorming

4.4.1 Blaarvorming tijdens afkoeling; theorie

Over de vorming van blaren bij de oxidatie van zuiver ijzer werd reeds gepubliceerd [Hussey & Cohen a en b, Caplan e.a. a en b]. Geopperd werd dat ze ontstaan tijdens afkoeling van het preparaat. Bij verlaging van de temperatuur krimpt het substraat meer dan het oxide wil krimpen. Aangezien het oxide op het substraat moet blijven passen, komt het onder druk te staan. Door plaatselijk te knikken kunnen spanningen relaxeren, terwijl aan de passingsvoorwaarde voldaan wordt. Als de veronderstelling correct is, moet gelden dat het verschil in thermische krimp tussen substraat en oxide, dat optreedt bij afkoeling van oxidatie- naar kamertemperatuur, $\epsilon_{\Delta T}$, even groot is als de verlenging, ϵ_R , die nodig is om het platte vlak tot een blaar te vervormen, die de waargenomen geometrie heeft. Waargenomen werd dat magnetiet bij afkoeling aan het substraat bleef hechten en dat bij hematiet blaarvorming optrad.

De geometrie van de blaren is in principe te bepalen met opvallend licht, dankzij het optreden van interferentie; omdat het oxide dun is (~0.05 μ m) wordt een deel van het opvallende licht doorgelaten. Na reflektie aan het substraatoppervlak interfereert dit licht met het licht dat óp de blaar reflekteert, waardoor een interferentiepatroon ontstaat. De interferentieminima zijn zodoende hoogtelijnen van de blaar (zie fig. 4.16). Een 'hoogtekaart' werd gegeven in foto 8. Dezelfde blaar werd gefotografeerd met gebruikmaking van monochromatisch licht met een langere golflengte, waardoor de interferentielijnen verder uiteen werden waargenomen dan in foto 8.

De afstanden van de interferentielijnen tot aan een vast punt werden gemeten in de richtingen die in figuur 4.17 zijn aangegeven. In figuur 4.18 zijn de afstanden uitgezet tegen de bijbehorende hoogte. De resultaten voor de twee golflengten $(\lambda = 633 \text{ nm en } \lambda = 546 \text{ nm})$ stemmen zeer goed met elkaar overeen. De geometrie van de blaar is evenwel te complex om het oppervlak ervan via analytische weg te berekenen. Daarom eerst een benadering. Eenvoudige modellen voor de blaar zijn de kegel en de bolkap. De kegel is een onderschatting, terwijl de bolkap vrijwel zeker een overschatting is voor het buitenoppervlak van de blaar. In appendix B worden vergelijkingen afgeleid, waarmee de rek t.o.v. de projectie op het substraatoppervlak, $\varepsilon_{\rm R}$, voor beide lichamen berekend kan worden met als enige parameters de hoogte, h, van de blaar en de straal aan de basis, R_c. Op basis van figuur 4.17 wordt geschat dat 30 μ m \leq R_c \leq 34 μ m en uit figuur 4.18 volgt h \approx 1.7 μ m. Met vergelijkingen (B15) en (B16) uit appendix B kunnen de waarden van $\varepsilon_{\rm R}$ worden berekend.

Bovenstaande werkwijze is niet uitvoerbaar voor het stadium waarin regelmatige patronen in de blaarvorming zijn ontstaan, omdat de hoogte van de blaren te gering is. Figuur 4.19 toont een blaarpatroon dat bij 6 verschillende golflengten werd gefotografeerd. Per blaar werd maximaal één interferentiering waargenomen. Hoe kleiner de gebruikte golflengte, des te lager de hoogte waarop die verschijnt: de ringen glijden bij kleiner wordende golflengten langs de helling van de blaar naar beneden en dijen daarbij uit. Van een 'badkuip' waarvan in fig. 4.8a de positie is aangegeven werden de dimensies opgemeten. Deze zijn getabelleerd in tabel 4.1. M.b.v. de waarden van tabel 4.1 en vergelijkingen (B9), (B17) en (B18) uit Appendix B kan $\varepsilon_{\rm R}$ berekend. Deze worden in tabel 4.2, samen met de waarden van de grote blaren, vergeleken met de rek t.g.v. een verschil in thermische krimp tussen oxide en substraat, $\varepsilon_{\rm AT}$.

Blaar	L _{in} (μm)	u (µm)	h (µm)
'Noord'	10.4	2.93	0.18#
'Zuid'	}8,6	1.97	0.164
'Oost'	15.96	1.1	0.11@
'West'	10,00	1.64	0.164

TABEL 4.1Dimensies van de blaar van Figuur B11

#: reeds bij de grootste golflengte een uitgedijde interferentiecirkel aanwezig, zodat de hoogte geschat moest worden.

@: bij geen enkele golflengte was een interferentielijn zichtbaar(er lijkt bij λ =480 nm wel een begin waarneembaar). De hoogte moest dus geschat worden.

Tabel 4.2 laat zien dat de experimenteel bepaalde waarde van de krimp, ε_R , van de gekozen model-blaren bij beide typen blaren goed overeenstemt met de theoretische verwachting, $\varepsilon_{\Delta T}$. Behalve dat hiermee aannemelijk gemaakt wordt dat blaarvorming het gevolg is van een verschil in thermische krimp tussen hematiet en substraat tijdens de afkoeling na het oxideren, kan voorzichtig geconcludeerd worden dat hematietvorming optreedt zonder (op macro-schaal) de introduktie van grote groeispanningen (de energie van eventuele groeispanningen is klein t.o.v. de relaxatieënergie). Immers, als er in laterale richting druk- danwel trekspanningen in hematiet aanwezig geweest zouden zijn, dan zouden deze na het loslaten van de laag relaxeren, hetgeen tot uitdrukking zou zijn gekomen in een grotere respectievelijk kleinere lengteverandering dan daadwerkelijk werd waargenomen.

TABEL 4.2 Vergelijking van ϵ_R met $\epsilon_{\Delta T}$

Tox		$\epsilon_{\Delta T}^{\#}(\%)$		-	ε _R (%)	
K	Fe ₂ O ₃ /Fe	Fe3O4/Fe	"oxide"/Fe	Bolkap	Kegel	Badkuip
573	0.073	0.080	0.077	0.12-0.16	0.06-0.08	-
673	0.104	0.084	0.094	-	-	0.103

#: [Touloukian, 1975, 1977]

4.4.2 <u>Twee typen blaren; theorie</u>

Zoals in hoofdstuk 3 geconstateerd werd, worden bij de oxidatie van zuiver ijzer, zowel bij T=573 als bij T=673 K, twee typen blaren waargenomen. Als eerste verschijnen relatief grote blaren, die een ferrietkorrel over de gehele breedte kunnen overspannen en die onderling in vorm en grootte van elkaar afwijken. Na langer oxideren worden minder hoge, smalle blaren waargenomen, die in min of meer regelmatige patronen gerangschikt zijn. Gilles bepaalde de conditie waaronder (*i*) blaren met een eindige breedte (*regular wrinkles*), respectievelijk (*ii*) instabiele blaren (*buckles*), die zich over grote gebieden verspreiden ontstaan.

Er werd een kleine *wrinkle* beschouwd, breedte b_0 , die ontstaan is op een plaats waar de oxidelaag slecht aan het substraat gehecht is, of bij een heterogeniteit in de laag. Uitgangspunt is dat de *wrinkle* zal groeien zolang de 'energy release rate¹⁰', *G*, groter is dan de oppervlakteënergie tussen laag en substraat, γ . Via een

¹⁰ Hoewel de term 'rate' gebruikt wordt, heeft deze grootheid de dimensie van een oppervlakteënergie

energie-beschouwing werd afgeleid dat *wrinkles* met een eindige breedte b alleen dan gevormd worden indien voldaan wordt aan

$$1 < \frac{4(1-\nu^2)\gamma}{\mathrm{Ed}\varepsilon^2} < \frac{4}{3} \tag{4.9}$$

In voorwaarde (4.9) is v de Poisson-constante, E de elasticiteitsmodulus, d de laagdikte en ε de rek, loodrecht op de lengte-as van de *wrinkle*. Onder de ondergrens van (4.9) resulteert blaarvorming in delaminatie van de hele oppervlaktelaag. Dit kan plaatsvinden door (*i*) de groei van instabiele *wrinkles* direkt na kieming, of (*ii*) door een stabiele groei van een blaar tot aan een kritische rek, $\varepsilon = \varepsilon^{**}$, waar de breedte $b \rightarrow \infty$. Als het quotiënt van oppervlakteënergie en elastische energie hoger is dan de bovengrens van vgl. (4.9), dan zijn alle *wrinkles* die bij $\varepsilon = \varepsilon_0$ kiemen stabiel, en groeien niet verder uit.

<u>4.4.3</u> Instabiele en stabiele blaren bij de oxidatie van zuiver ijzer

Na 600 minuten oxideren op T=573 K bedraagt de totale laagdikte ongeveer 60 nm. Met $\varepsilon_{\Delta T}$ (T=573 K \rightarrow T=293 K) = 7.3 · 10⁻⁴, E_{Fe2O3} = 219 · 10⁹ N/m² [Robertson & Manning], $\gamma = 2.2 \text{ J/m}^2$ en v=0.19, wordt gevonden dat de bovengrens van vergelijking (4.1) ruimschoots overschreden wordt: het quotiënt van grensvlakenergie en elastische energie bedraagt 1200, en blaarvorming zal onder die omstandigheden niet optreden¹¹. Ook volgens een bezwijkdiagram (voor magnetiet) is de oxidelaag onder deze omstandigheden ver van het blaarvormingscriterium verwijderd, zie figuur 4.20 [Robertson & Manning]. Een verklaring voor het optreden van blaarvorming zonder dat aan het energiecriterium wordt voldaan is hoogstwaarschijnlijk gelegen in de waarde voor γ. Hematiet lijkt voor een groot deel los van magnetiet te zijn, waardoor de werkelijke energie benodigd voor het lostrekken van de laag, ' γ , lager is dan gebruikt in de berekening. Bij de beschouwing van het ontstaan van blaren (het eigenlijke buckling) merkt Kachanov in dit verband op dat, als van een blaar met grondvlak S, een deel met oppervlak So al voor de belasting van het substraat gescheiden is, de oppervlaktespanning γ vervangen moet worden door $\gamma(1-S_0/S)$.

Na langer oxideren zal de hechting waarschijnlijk niet verbeteren. Toch wordt dan een regelmatig blaarpatroon waargenomen en zou het quotiënt van vgl. (4.9) gestegen moeten zijn. Dat kan volgens vgl. (4.9) het geval zijn als ε of d kleiner is

¹¹ Omdat hematiet een deel van de laag beslaat is 60 nm een bovengrens voor d, en is de gevonden waarde (1200) een ondergrens van het quotiënt.

geworden. De waarde van ε kan kleiner worden als tijdens afkoeling blaren eerder kiemen. Als bij lage waarden van $\varepsilon/\varepsilon_0$ (beneden de waarden van $\varepsilon^*/\varepsilon_0$) blaren gevormd worden, kan door het grote aantal blaren dat ontstaat voordat daadwerkelijke groei optreedt (bij $\varepsilon = \varepsilon^*$), de verlenging die per blaar tot stand moet worden gebracht, klein blijven ($\varepsilon < \varepsilon^{**}$). Het kleiner worden van d zou betekenen dat magnetiet plaatselijk heeft gegroeid ten koste van hematiet. Omdat in de XRD-resultaten geen afname van de hoeveelheid hematiet geconstateerd werd, betekent dat, dat hematiet op andere plaatsen heeft gegroeid. Het is aannemelijk dat dit op plaatsen is geweest waar magnetiet laat gekiemd heeft. De oxiderillen (foto 15) zouden op dergelijke wijze ontstaan kunnen zijn.

Volgens het bovenstaande is hematiet vrijwel volledig van magnetiet gescheiden (S \approx S₀). Toch wordt waargenomen dat de oxidatie snel verloopt. Het tijdstip waarop bij 673 K kieming van blaren het makkelijkst verloopt valt samen met het tijdstip waarop de gezamenlijke groei van hematiet en magnetiet aanvangt en de oxidatie parabolisch wordt (§4.1). Vermoed wordt derhalve dat tijdens de oxidatie de hechting tussen hematiet en magnetiet redelijk goed is, en dat de scheiding geïnitieerd wordt door vacaturecondensatie aan het grensvlak α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ tijdens afkoeling.

Bij geoxideerde nitrides werden geen blaren op het oppervlak aangetroffen. Een mogelijke oorzaak hiervoor is dat, zoals ook de breukvlakken indiceerden, de hechting tussen hematiet en magnetiet beter is dan bij ijzer. De oorzaak hiervoor kan het verschil in kiemvolgorde van hematiet en magnetiet zijn. Ook zou de *pinnende* werking van korrelgrenzen (foto's 13 en 14), waarvan er per eenheid van oppervlak veel meer zijn in de nitrides dan in de Fe-preparaten, blaarvorming kunnen vermijden. Verder is het de vraag of blaarvorming op de bultige oppervlakken opgemerkt zou worden: het 0.1% krimpverschil zou waarschijnlijk resulteren in bulten die iets meer 'opgeblazen' zijn dan in het geval van gelijke krimp (zie fig. 4.21).

4.5 Whiskergroei

<u>4.5.1</u> Overzicht van de literatuur

Verscheidene onderzoekers hebben op geoxideerd ijzer α -Fe₂O₃ whiskers aangetroffen. Ze werden in verscheidene vormen gezien, van sprietvormig (1-dim.) tot schijfvormig (2-dim.), puntig, of rond. De whiskers werden, in het geval van oxidatie in droge zuurstof, uitsluitend na oxidatie bij 623 K \leq T \leq 1123 K waargenomen [Bénard, Voss e.a.]. De whiskers lijken bij hoge temperatuur wat meer bladvormig te groeien dan bij lagere temperatuur [Voss e.a.]. Een dergelijke morfologie-overgang werd ook geconstateerd door in plaats van spanningsvrijgegloeid ijzer, waarop sprietvormige whiskers groeiden, koudvervormd ijzer te oxideren. (De onder deze omstandigheden gevormde bladvormige whiskers lijken opmerkelijk veel op de whiskers die na oxidatie bij 573 K \leq T \leq 623 K op de genitreerde preparaten werden aangetroffen (foto 25).) Gulbransen postuleerde dat de sprietvormige modificatie zich vormt als de kiemplaatsen voor whiskers in een niet willekeurig patroon gerangschikt zijn, en dat de schijfvormige modificatie ontstaat als de kiemplaatsen langs rechte lijnen gerangschikt zijn.

Na oxidatie bij hogere temperaturen worden dikkere whiskers aangetroffen dan bij lagere temperaturen [Takagi, Gulbransen]. Nadat ijzer eerst op een hoge- en vervolgens op een lagere temperatuur geoxideerd werd, trof Takagi relatief dunne whiskers bovenop dikkere aan, waarmee aangetoond was dat de α -Fe₂O₃ whiskers aan de top groeien [Takagi, Bénard, Voss e.a.].

Andere onderzoekers rapporteren een grote, vertragende, invloed van onzuiverheden in het ijzer [Talbot & Bigot] of in de zuurstof [Gulbransen] op de whiskergroei. Mechanische drukkrachten zouden de groei versnellen [Bénard]. Dit is bij de groei van CuO whiskers eveneens aangetoond; het aanbrengen van trekkrachten bleek de whiskergroei zelfs volledig te onderdrukken [Voss e.a.]. Spontane, spanningsgeïnduceerde whiskergroei wordt vaak waargenomen op dunne polykristallijne metalen oppervlaktelagen op een stijf substraat [Evans]. Drukspanningen in de dunne laag kunnen gerelaxeerd worden door whiskergroei. De waarneming van Takagi dat α -Fe₂O₃ whiskers aan de top groeien sluit echter een extrusiemechanisme dat hiermee in verband wordt gebracht uit. Als andere mechanismes voor whiskergroei worden genoemd [Evans]:

- *i* aanwezigheid van een schroefdislokatie, in welk geval, dankzij de continue beschikbaarheid van *steps* op het oppervlak, kristalgroei kan optreden onder de kritische oververzadigingsratio $(p/p_{eq})_c$;
- *ii* het *Vapour-Liquid-Solid* (VLS) mechanisme, waarbij aanvoer van reaktanten vanuit de gasfase naar het substraat preferent plaatsvindt via vloeistofdruppeltjes op het oppervlak;
- *iii* strukturele anisotropie;
- *iv* diffusiegelimiteerde groei in de gasfase (vergelijkbaar met het dendrietgroei-mechanisme);
- v vergiftiging, waarbij slechts op een beperkt aantal plaatsen op het oppervlak groei kan plaatsvinden;

en, meer toegespitst op de groei van hematietwhiskers [Takagi, Gulbransen, Voss e.a.]:

- vi verdamping en condensatie. Dit mechanisme treedt waarschijnlijk op bij de groei van ZnO whiskers die zelfs gescheiden van zink of zinkoxide kunnen groeien;
- vii snelle diffusie langs het buitenoppervlak van de whiskers;
- *viii* inwendige diffusie, bijvoorbeeld langs een schroefdislocatie in het centrum van de whiskers.

Van deze mechanismes zijn *vii* en *viii* de meest waarschijnlijke voor de groei van α -Fe₂O₃ whiskers. Twee groepen onderzoekers troffen met *Transmission Electron Microscopy* (TEM) tweelingvlakken aan in bladvormige hematietwhiskers [Voss e.a.]. Bij sprietvormige whiskers werden deze niet aangetroffen. In beide whiskervarianten menen Voss e.a. tunnels te onderscheiden (ook een whiskervariant die door Gulbransen werd aangetroffen lijkt hol te zijn). Aanvoer van ijzer zou langs de wanden van deze tunnels plaatsvinden. Het wordt waarschijnlijk geacht dat door de vorming van een tweeling tijdens de groei van een whisker, de laterale diffusie bevorderd wordt, en de whisker in plaats spriet- bladvormig wordt. Uiteindelijk verstopt de tunnel of breekt op in bellen, waardoor de whiskergroei, zoals geconstateerd, staakt [Voss e.a.].

Het is niet duidelijk welke rol drukspanningen in dit mechanisme kunnen spelen. Mischien dat deze de toevoer van ijzer naar de basis van de whisker versnellen, door introduktie van dislocaties of het bevorderen van korrelgrenskruip. De toename van de dikte met de oxidatietemperatuur is in overeenstemming met toename van de bulkdiffusiecoëfficiënt met de temperatuur [Voss e.a.].

<u>4.5.2</u> Whiskers bij de oxidatie van zuiver ijzer en <u>nitrides</u>

Op de nitridelagen werden na 16 minuten oxideren bij 673 K en na 100 minuten bij 573 K zowel spriet- als bladvormige whiskers op het oppervlak aangetroffen. Hoe langer de oxidatie bij 673 K duurde, des te minder whiskers werden aangetroffen, en des te korter de waargenomen whiskers waren. De bladvormige whiskers verdwenen als eerste.

De resultaten suggereren dat whiskers zich op de nitridelagen vormen tijdens het begin van de hematietvorming, en dat ze gedurende een relatief korte tijd groeien. Door overgroeiïng door de oxidelaag kunnen ze verdwijnen. De bladvormige whiskers, die gemiddeld het kortst zijn, verdwijnen als eerste. De lengte van de whiskers die na 16 minuten oxideren bij 673 K werden waargenomen, stemt overeen met de dikte van de oxidelaag na 1320 minuten oxidatie. De witte puntjes van foto 32 zijn dus de toppen van de whiskers die na kort oxideren zijn gevormd.

Het is, bovenstaande in beschouwing genomen, aannemelijk dat de whiskers ontstaan (en groeien) tijdens de transformatie van magnetiet in hematiet. Een dergelijke aanname is in overeenstemming met het feit dat na relatief korte oxidatietijden geen whiskers op ijzer werden aangetroffen; tijdens oxidatie van ijzer kiemde magnetiet na hematiet, en de transformatie (van magnetiet in hematiet) zal in dat geval niet optreden. Daarnaast is de aaname compatibel met de verklaring die voor de vorming van de oxideëilanden (waar omheen whiskers werden aangetroffen) gegeven werd, omdat er daarbij vanuit gegaan werd dat magnetiet in hematiet werd omgezet. De ε -ijzer-nitridelagen die in onderhavig onderzoek geoxideerd werden, worden gekenmerkt door een grotere initiële oxidatiesnelheid dan ijzer, hetgeen toegeschreven werd aan het grotere specifieke oppervlak (vooral t.g.v. poriën) van de nitridelagen.

In het verband tussen Δm/A en √t wordt, na het initiële stadium bij oxidatie van ijzer bij 673 K een "s" waargenomen. Bij nitridelagen wordt dit stadium niet waargenomen. Dit verschil in oxidatiegedrag werd toegeschreven aan het verschil in de volgorde waarin hematiet en magnetiet op ijzer en op de nitridelagen kiemden. De kieming en groei van hematiet voorafgaand aan de kieming van magnetiet, die bij oxidatie van ijzer waargenomen werd, werd toegeschreven aan de aanwezigheid van ijzeroxyhydroxide op de Fe-preparaten voorafgaand aan oxidatie.

Afmetingen van blaren die in dit stadium op geoxideerd ijzer worden waargenomen, bleken in overeenstemming te zijn met het verschil in thermische krimp tussen oxide en substraat dat optreedt bij afkoeling van oxidatie- naar kamertemperatuur. Vermoed werd dat de scheiding optrad tussen hematiet en magnetiet. De hechting tussen hematiet en magnetiet lijkt bij geoxideerde nitridelagen beter te zijn dan bij ijzer.

Zodra magnetiet en hematiet gevormd zijn, en de laagdikteverhouding van deze fasen in balans is, verloopt bij 673 K de oxidatie van ijzer en nitridelagen in beide gevallen volgens een parabolische kinetiek, met een parabolische constante die voor beide gevallen ongeveer even groot is. Dit houdt in dat de aanwezigheid van stikstof in de nitridelagen, en het verschil in kristalrooster van ε -Fe₂N_{1-y} t.o.v. dat van α -Fe, het oxidatieproces niet sterk beïnvloedt. De langzaamste stap(pen) van het proces is (zijn) vermoedelijk dezelfde(n). Omdat de berekende waarde van k_p hoger bleek dan de maximale waarde daarvan, voor het geval dat transport van ijzer plaatsvindt door de magnetietbulk, werd gekonkludeerd dat bij de groei van magnetiet, zowel op ijzer als op nitridelagen, een *Short Circuit* mechanisme aktief is. Korrelgrenzen vormen waarschijnlijk de 'snelle paden'.

Na langdurig oxideren van zuiver ijzer bij 673 K worden oxideëilandjes op het substraatoppervlak aangetroffen. Vermoed werd dat deze ontstaan door afsplinteren van delen van de oxidelaag. Door vorming van een poreus oxide in de nabijheid van het nitride-oppervlak, hetgeen vanaf t = 225 min. wordt waargenomen bij de oxidatie van nitridelagen bij 673 K, wordt ook in dit geval de hechting tussen oxidelaag en substraat verzwakt. Na 1320 minuten oxideren bij deze temperatuur wordt in breukvlakken waargenomen dat de oxidelaag over grote afstanden van het nitride gescheiden is. Omdat bij geoxideerde nitrides geen 'spontane' afsplintering van delen van de oxidelaag werd geconstateerd, zoals bij ijzer, en omdat in breukvlakken van Fe-preparaten wordt waargenomen dat grote stukken van de oxidelaag ontbreken, hetgeen bij de geoxideerde nitridelagen niet wordt waargenomen, wordt gekonkludeerd dat de hechting tussen oxide en substraat bij nitridelagen beter is dan bij ijzer.

De volgende suggesties voor verder onderzoek worden gedaan:

- *i* een nadere bestudering van de preparaatbereidingswijze, en deze zo nodig aanpassen. Als een eventuele aanpassing geen merkbare versnelling van de kinetiek van de oxidatie van ijzer bij 573 K tot gevolg heeft, is verdere studie daarvan bij (of onder) deze temperatuur, gezien de lage massaopname t.o.v. de toegestane drift van de massa nauwelijks zinvol;
- *ii* bestudering van het grensvlak magnetiet/hematiet d.m.v. Transmissie Electronen Microscopie (TEM);
- iii TEM-onderzoek naar de ontstaanswijze en morfologie van whiskers.

<u>Literatuur</u>

- Atkinson, A. in "Diffusion phenomena in thin and microelectronic materials", Editors D. Gupta en P.S. Ho, Noyes Publications, New Yersey, *1988*, p. 414
- Atkinson, A. en Taylor, R.I., J. Phys. Chem. Solids 46, 4, 1985, p. 469
- Bénard, J., "L'Oxydation des Métaux II", Monographies, Parijs, 1964
- Boggs, W.E., R.H. Kachik en G.E. Pellissier, J. Electrochem. Soc.: E, **114**, 1, *1967*, p. 32
- Briggs, D. en M.P. Seah, Practical Surface Analysis, tweede editie, vol. 1, "Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Frankfurt a.M., *1990*.
- Bruckmann, A. en G. Simkovich, Corros. Sci. 12, 1976, p. 595
- Caplan, D. en M. Cohen, Corros. Sci. 6, 1966, p. 321
- Caplan, D., G.I. Sproule en R.J. Hussey, Cor. Sci. 10, 1971a, p. 1
- Caplan, D., G.I. Sproule en R.J. Hussey, Cor. Sci. 10, 1971b, p. 9
- Clark, G.M., "The Structures of Non-moleculair Solids", Applied Science Publishers LTD, Londen, 1972
- Cullity, B.D., "Elements of X-RAY DIFFRACTION", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., V.S., 1978
- Dahmen, U., P. Ferguson en K.H. Westmacott, Acta metall. 35, 5, 1987, p. 1037
- Dieckmann, R. en H. Schmalzried, Ber. Bunseges. 81, 3, 1977, p. 344
- Driscoll, T.J., Oxid. Met. 16, 1/2, 1981, p. 107
- Evans, C.C., "Whiskers", Mills & Boon Ltd., Londen, 1972
- Francis, R. en D.G. Leese, Corros. Sci. 16, 1976, p. 847
- Gille, G., in "Current Topics in Materials Science", vol. 12, Ed. E. Kaldis, North-Holland P.C., Amsterdam, 1985, p. 420
- Goursat, A.G. en W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., 120, 3, 1973, p. 390
- Graham, M.J. en R.J. Hussey, Oxid. Met., 15, 5/6, 1981, p. 407
- Graham, M.J., S.I. Ali en M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 117, 4, 1970, p. 513
- Graham, M.J. en M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 116, 10, 1969, p. 1430
- Gulbransen, E.A., Mem. Scient. Rev. Met. 62, 1965, p. 253
- Hauffe, K., "Oxidation of Metals", Plenum Press, New York, 1965.
- Hoshino, K. en Peterson, N.L., J. Phys. Chem. Solids 46, 11, 1985, p. 1247
- Howe, C.I., B. McEnaney en V.D. Scott, Corros. sci. 25, 3, 1985, p. 195
- Hussey, R.J. en M. Cohen, Cor. Sci. 11, 1970a, p. 699
- Hussey, R.J. en M. Cohen, Cor. Sci. 11, 1970b, p. 713

- Hussey, R.J., G.I. Sproule, D. Caplan en M.J. Graham, Oxid. of Metals 11, 2, 1977, p. 65
- Jack, K.H., Acta Cryst., 5, 1952, p. 404
- Jutte, R.H., Literatuursciptie, Delft, 1992
- Kachanov, L.M., "Delamination Buckling of Composite Materials", Kluwer Academic Publishers, Nederland, 1988
- Kofstad, P., Oxid. of Metals 24, 5/6, 1985, p. 265
- Kubaschewski, O, Iron-binary phase diagrams, Springer-Verlag, Berlin, 1982

Kubaschewski, O. en B.E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", 2^e druk, Butterworths, Londen, 1962

- Mittemeijer, E.J. en P.F. Colijn, collegediktaat "Metaalmikroskopie", Delft, 1982
- Mittemeijer, E.J. en P.F. Colijn, collegediktaat "Reflected Light Microscopy with Application to Metallurgy", Delft, 1983
- Pitsch, W., Arch. Eisenhüttenwes. 32, 7, 1961, p. 1
- Robertson, J. en M.I. Manning, Mat. Sci. Techn. 6, 1990, p. 81
- Sewell, P.B. en M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 111, 5, 1964, p. 508
- Shaw, R.D. en Rolls, R., Corros. Sci. 14, 1974, p. 443
- Somers, M.A.J., "Internal and External Nitriding and Nitrocarburizing of Iron and Iron-Based Alloys" (profschrift), 1989.
- Takagi, R., J. Phys. Soc. Japan 12, 1957, p. 1212
- Talbot, S. en J. Bigot, Mem. Scient. Rev. Met. 62, 1965, p. 261
- Tanuma, S., C.J. Powell en D.R. Penn, Surf. Int. Anal., <u>17</u>, 1991, p. 911
- Touloukian, Y.S., "Thermophysical Properties of Matter", vol. 12, "Thermal
- Expansion Metallic Elements and Alloys", IFI/Plenum, New York, 1977, p. 157
- Touloukian, Y.S., "Thermophysical Properties of Matter", vol. 13, "Thermal
- Expansion Nonmetallic Solids", Plenum, New York, 1975, p. 274
- Voss, D.A., E.P. Butler en T.E. Mitchell, Met. Trans. A 13A, 1982, p. 929
- Wagner, C., "Atom Movements", ASM, Cleveland, Ohio, 1951
- Wriedt, H.A., "Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 2", ed. T.B. Massalski, ASM
 - International, V.S., 1990, p. 1739

Voor de dikte, d, van de oxidelaag wordt gebruikt [Briggs & Seah]:

$$\frac{I_{ox}}{I_{el}} = \frac{n_{ox}}{n_{el}} \cdot \frac{\lambda_{ox}}{\lambda_{el}} \cdot \left[exp\left(\frac{d}{\lambda_{ox} \cdot \sin\theta}\right) - 1 \right]$$
(A1)

In vergelijking (A1) stellen I_{ox} en I_{el} de fotoëlektronintensiteiten voor van het ijzer in het oxide (kationen), respectievelijk in het substraat dat door de oxidelaag bedekt wordt (atomen), λ_{ox} en λ_{el} de vrije weglengten van de elektronen (*Inelastic Mean Free Path*, IMFP) in het oxide, respectievelijk in het ijzer, en zijn n_{ox} en n_{el} de atoomdichtheden van ijzer in het oxide respectievelijk in het substraat en is α de afnamehoek (*take-off-angle*). De waarde van λ werd bepaald met de *modified Bethe equation* [Tanuma, Powell & Penn]:

$$\lambda = \frac{E}{E_{p}^{2} \cdot \left[\beta \cdot \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^{2}}\right]}$$
(A2)

Hierin is E de kinetische energie van de beschouwde elektronen, E_p de vrije elektron plasmon energie en zijn β , γ , C, en D afhankelijke parameters. De kinetische energie volgt eenvoudig uit de bundelenergie, $E_{Alk\alpha}$, die bekend is, en de bindingsenergie, E_b , die door de *software* (aan de hand van de kinetische energie!) berekend wordt:

$$E = E_{Al_{k\alpha}} - E_b \tag{A3}$$

Verder geldt:

$$E_p = 28.8 \cdot \sqrt{\frac{N_v \cdot \rho}{m}} = 28.8 \cdot \sqrt{\frac{N_v}{N_{Av} \cdot V}}$$
(A4)

met N_v het aantal valentieëlektronen per molekuul, ρ de soortelijke massa (g/cm³), m de molekuulmassa (g), N_{Av} het getal van Avogadro en V het volume per eenheidcel. Voor de onafhankelijke parameters werd, via empirische weg, gevonden [Tanuma, Powell & Penn]:

$$\beta = -0.0216 + \frac{0.944}{\sqrt{E_p^2 + E_g^2}} + 7.39 \cdot 10^{-4} \cdot \rho$$
 (A5)

49

waarin Eg de gap energy is,

$$\gamma = \frac{0.191}{\sqrt{\rho}} \quad , \tag{A6}$$

$$C = 1.97 - 0.91 \cdot U \quad , \tag{A7}$$

$$D = 53.4 - 20.8 . U$$
 (A8)

Hierin wordt U gegeven door:

$$U = \frac{N_v \cdot \rho}{m} = \frac{N_v}{N_{Av} \cdot V}$$
(A9)

Voor ijzer zijn de parameters getabelleerd [Tanuma, Powell & Penn]:

$$\beta = 0.0155$$

 $\gamma = 0.0742$
 $C = 0.991$
 $D = 30.4$
 $E_p = 30.6$

Uit de meting volgde: $E_b = 706.7 \text{ eV}$, waarmee, met $E_{Al_k\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$, na invulling van vgl. (A3) gevonden wordt: E = 779.9 eV. Invulling van vgl. (A2) levert: $\lambda_{Fe} = 13.50 \text{ Å}$.

Voor Fe₃O₄ geldt: V= $(8.396 \cdot 10^{-8})^3$ cm³/eenheidcel. $\rho = 5.199$ g/cm³.

Een eenheidcel bestaat uit 24 Fe- en 32 O-atomen, waarmee gevonden wordt:

 $N_v = 24 \cdot 8 + 32 \cdot 6 = 384$ valentieëlektronen per eenheidcel.

Invullen van vgl. (A4) levert: $E_p = 29.9 \text{ eV}$. Uit de meting volgde: $E_b = 710.5 \text{ eV}$, hetgeen, met vgl. (A3) levert: E = 776.1 eV. Met de schatting, $E_g = 9 \text{ eV}$ (vergelijkbaar met de waarde voor SiO₂ en Al₂O₃), wordt met vergelijkingen (A4) t/m (A9) gevonden:

> $\beta = 0.0125$ $\gamma = 0.0838$ U = 1.078 C = 0.9893D = 30.984

Invulling van vgl. (A2) levert: $\lambda_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 17.08$ Å.

Uit de roosterconstanten en het aantal Fe-atomen per eenheidcel worden de atoomdichtheden in ijzer en magnetiet gevonden:

$$n_{\text{Fe}} = \frac{2}{(2.8664)^3} = 0.08492 \text{ atoom/Å}^3$$

 $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{24}{(8.396)^3} = 0.04055 \text{ atoom/Å}^3$

Voor het rechterlid van vergelijking (A1) wordt voor de term buiten haakjes gevonden:

$$\frac{n_{ox}}{n_{el}} \cdot \frac{\lambda_{ox}}{\lambda_{el}} = 0.604$$

De metingen leverden:

$$\alpha = 90^{\circ}$$
: $\frac{I_{ox}}{I_{el}} = \frac{37998}{9010}$ cnts/s \Rightarrow d = 35.5 Å

$$\alpha = 60^{\circ}$$
: $\frac{I_{ox}}{I_{el}} = \frac{56797}{8880}$ cnts/s \Rightarrow $d = 36.2$ Å

B.1 De modellen

<u>B.1.1</u> 'Grote' blaren

De grote blaren worden opgevat als bolkappen of kegels. Door vergelijking van het buitenoppervlak van deze lichamen met het geprojecteerde oppervlak kan berekend worden hoe groot de oppervlakteverandering is, die met de transformatie van de cirkel in de bolkap of in de kegel gepaard gaat. De uitkomsten worden in Hfdst. 4 vergeleken met het verschil in krimp van oxide en ijzer die bij afkoeling van oxidatie- naar kamertemperatuur optreedt.

B.1.1.1 Het oppervlak van een bolkap

De situatie is zoals geschetst in figuur B1. Bij de doorsnijding van een bol met straal R_b door een vlak V ontstaat een cirkel met straal R_c . De afstand vanaf het middelpunt van deze cirkel tot de bol gemeten in de positieve z-richting (d.w.z. loodrecht op V, van het middelpunt van de bol af), is de hoogte van de blaar, h. Een vector met lengte R_b met als oorsprong het middelpunt van de bol, raakt aan de bolkap als voor de hoek die de vector met de z-richting maakt, geldt: $\alpha \leq \alpha_c$.

De grootte van het oppervlak van de bolkap in figuur B1 bedraagt in bolcoördinaten:

$$S_{b} = \int_{\alpha} \int_{\beta} \int_{\beta} R_{b}^{2} \sin(\alpha) \cdot d\varphi dR_{b} d\alpha = 2\pi \cdot R_{b}^{2} \cdot \int_{\alpha=0}^{\alpha=\alpha_{c}} \sin(\alpha) \cdot d\alpha$$
$$= 2\pi R_{b}^{2} \cdot [1 - \cos(\alpha_{c})] \qquad (B1)$$

Met behulp van de schets in figuur B2 en eenvoudige goniometrie:

$$R_b = a + h \quad , \tag{B2}$$

$$a^2 + R_c^2 = R_b^2 \tag{B3}$$

en

$$1 - \cos(\alpha_c) = \frac{h}{R_b}$$
(B4)

Gelijkstelling van de afstand, a, van het middelpunt van de bol tot V, in vergelijkingen (B2) en (B3) levert:

$$R_b = \frac{R_c^2 + h^2}{2h}$$
(B5)

Substitutie van vergelijkingen (B4) en (B5) in (B1) geeft het oppervlak van de bolkap als funktie van R_c en h:

$$S_b = \pi \cdot (R_c^2 + h^2) \tag{B6}$$

B.1.1.2 het oppervlak van een kegel

Beschouwd wordt een kegel met hoogte h en een basiscirkel met straal R_c , zie figuur B3. De grootte van het gearceerde oppervlak, ΔS_k , bedraagt:

$$\Delta S_{k} = 2\pi r_{c} \Delta l = 2\pi r_{c} \cdot \frac{\sqrt{R_{c}^{2} + h^{2}}}{R_{c}} \Delta r_{c}$$
(B7)

Zodat voor de hele kegel gevonden wordt:

$$S_{k} = \int_{r_{c}=0}^{r_{c}=R_{c}} 2\pi r_{c} \cdot \frac{\sqrt{R_{c}^{2} + h^{2}}}{R_{c}} dr_{c} = \pi \cdot R_{c} \cdot \sqrt{R_{c}^{2} + h^{2}}$$
(B8)

B.1.2 'Kleine' blaren

Het honingraatachtige patroon waarin de kleine blaren zich rangschikken is geschetst in figuur B4. De blaren worden nu opgevat als de randen van een badkuip. Aangenomen wordt dat de bodem, waar het oxide direkt op het substraat ligt, en de randen volledig vlak zijn. Wederom wordt het binnenoppervlak van het lichaam ('de badkuip') berekend, en wordt dat vergeleken met dat van zijn projectie (een rechthoek). Figuur B5 geeft de dwarsdoorsneden van de model-blaar. Voor de gebruikte symbolen wordt naar deze figuur verwezen. Met behulp van detailtekening B6 is eenvoudig in te zien dat het oppervlak van de kuip, S_{bk}, gelijk is aan:

$$S_{bk} = L_{1,in} \times L_{2,in} + \frac{1}{2} (L_{1,in} + L_1) \times \left(\sqrt{u_{2,1}^2 + h_{2,1}^2 + \sqrt{u_{2,2}^2 + h_{2,2}^2}} \right) + \frac{1}{2} (L_{2,in} + L_2) \times \left(\sqrt{u_{1,1}^2 + h_{1,1}^2 + \sqrt{u_{1,2}^2 + h_{1,2}^2}} \right)$$
(B9)

B.2 Verband tussen de rek en de relatieve oppervlakteverandering

Stel dat een vierkant plaatje met ribbe L isotroop uitzet (door opwarming bijv.), waarbij de ribbe een bedrag ΔL langer wordt. Er geldt dan: -het oppervlak voor uitzetting:

$$S_1 = L^2 \tag{B10}$$

-het oppervlak na uitzetting:

$$S_2 = (L + \Delta L)^2 = L^2 + 2L\Delta L + \Delta L^2$$
(B11)

Hieruit volgt:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 2L\Delta L + \Delta L^2 \tag{B12}$$

en dus:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta S}{L^2} = 2 \cdot \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta L^2}{L^2} \approx 2 \cdot \frac{\Delta L}{L}$$
(B13)

Gebruikmaking van vgl. (B12), (B13) en

$$S_c = \pi \cdot R_c^2 \tag{B14}$$

levert met vgl. (B6) voor de bolkap:

$$\varepsilon_{\rm R} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\rm h}{\rm R_c}\right)^2$$
 (B15)

en met vergelijking (B8) voor de kegel:

$$\varepsilon_{\rm R} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{2} \cdot \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\rm h}{\rm Rc}\right)^2} - 1 \right]$$
(B16)

Voor de blaren van het badkuip-model geldt:

$$\varepsilon_{\rm R} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{2} \cdot \frac{S_{\rm bk} - S_{\rm r}}{S_{\rm r}} \tag{B17}$$

waarin S_{bk} gegeven wordt door vgl. (B9) en het geprojecteerde oppervlak, S_r , door:

$$S_r = L_1 \times L_2 \tag{B18}$$

De intensiteit van de magnetietpieken wordt beïnvloed door de bedekkende hematietlaag, die een deel van de straling absorbeert. Indien de röntgenstraling met intensiteit I_0 op de hematietlaag invalt, heeft de straling die de magnetietlaag bereikt een intensiteit $I_{0,m}$ [Cullity]:

$$I_{o,m} = I_o \cdot e^{-\mu_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{d_{Fe_2O_3}}{\sin\theta}$$
(C.1)

In vergelijking (C.1) is $\mu_{Fe_2O_3}$ de lineaire absorptiecoëfficiënt van hematiet , $t_{Fe_2O_3}$ de dikte van de hematietlaag en θ de hoek die de invallende röntgenstraling met het substraatoppervlak maakt (zie figuur C1). Ook de gediffracteerde straling met intensiteit $I_{d,m}$ zal verzwakt worden door absorptie in de hematietlaag. Analoog aan vergelijking (C.1) wordt voor een (hkl)-piekintensiteit van magnetiet, $I_{p,m}$, bij een hoek $\theta = \theta_{hkl}$ gevonden:

$$I_{p,m} = I_{d,m} \cdot e^{-\mu_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{d_{Fe_2O_3}}{\sin\theta_{hkl}}$$
(C.2)

De intensiteit van de door magnetiet gediffracteerde straling is evenredig met de intensiteit waarmee magnetiet aangestraald wordt, $I_{d,m} \div I_{o,m}$. Met vergelijkingen (C.1) en (C.2) leidt dit tot:

$$I_{p,m} = I_{p,m}^{O} \cdot e^{-2\mu_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{\iota_{Fe_2O_3}}{\sin\theta_{hkl}}$$
(C.3)

waarin $I_{p,m}^{O}$ de (hkl)-piekintensiteit van magnetiet bij afwezigheid van een bedekkende hematietlaag voorstelt.

Met $\mu_{Fe_2O_3} = 0.1141 \ \mu m^{-1}$ bij het gebruik van $Cu_{k\alpha}$ -straling [Cullity] kan de absorptiefaktor, 1 - exp(- $2\mu_{Fe_2O_3} \cdot \frac{d_{Fe_2O_3}}{\sin\theta_{hkl}}$), als funktie van de laagdikte van hematiet worden berekend. In figuur C2 is dat voor een aantal magnetiet reflecties gedaan.