

Nickel-Diffusion in α -Eisen übersättigt mit Kohlenstoff

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„*Doctor rerum naturalium*“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Thomas Kresse

aus Sömmerda

Göttingen 2013

Betreuungsausschuss:

Prof. Dr. Reiner Kirchheim
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission:

Referent:

Prof. Dr. Reiner Kirchheim
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:

Prof. Dr. Michael Seibt
IV. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Markus Münzenberg
I. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans C. Hofsäss
II. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Wolfram Kollatschny
Institut für Astrophysik
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2013

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Lösungen der Fickschen Gleichungen	3
2.2 Leerstellenmechanismus	5
2.3 Thermodynamischer Faktor	7
2.4 Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff	9
2.5 Defactant-Konzept	10
3 Experimentelle Methoden	13
3.1 Feldionenmikroskop	13
3.2 Tomografische Atomsonde	14
3.2.1 Funktionsweise	14
3.2.2 Rekonstruktionsalgorithmus	16
3.2.3 Modifikationen	18
3.3 Focused Ion Beam	19
3.4 Sputteranlage	21
4 Probenpräparation	23
4.1 Ausgangsmaterial	23
4.2 Focused Ion Beam	24
4.3 Feldionenmikroskop	25
4.4 Schichtdeposition	27
4.5 Wärmebehandlung	28
4.6 Präparation aus Schichtpaket	28

5	Ergebnisse	31
5.1	Messparameter	31
5.2	Massenspektren	31
5.3	Rekonstruktion der APT-Messungen	34
5.4	C-Konzentration	37
5.5	Konzentrationsprofile	39
5.6	Interdiffusionskoeffizienten und Aktivierungsenthalpie	42
6	Diskussion	45
6.1	C-Konzentration	45
6.2	Diffusion von Nickel in Ferrit	49
6.3	Aktivierungsenthalpie	52
6.4	Diffusionskoeffizient als Funktion der C-Konzentration	54
6.5	Vergleich mit theoretischen Arbeiten	57
6.6	Thermische Stabilität der Komplexe	59
7	Zusammenfassung	63
	Literaturverzeichnis	65
	Danksagung	73

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konzentrationsprofil zweier zylinderförmigen Proben	5
2.2	Phasendiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff	10
3.1	FIM-Bild einer Wolframspitze	14
3.2	Schematischer Aufbau der Tomografischen Atomsonde	15
3.3	Schematischer Aufbau des Focused Ion Beam	20
3.4	Schematischer Aufbau der Sputteranlage	21
4.1	Probenpräparation im Focused Ion Beam (Liftout)	24
4.2	Probenpräparation im Focused Ion Beam (Zuschneiden)	25
4.3	FIM-Bilder präparierter Stahlproben	26
4.4	FIB-Präparation einer Probe aus einem Schichtpaket	29
5.1	Massenspektrum einer APT-Probe (LEAP)	32
5.2	Massenspektrum einer APT-Probe (LaWaTAP)	33
5.3	Kalibrierung des rekonstruieren Analysevolumens (TAP)	34
5.4	Ausschnitte rekonstruierter Probenvolumina (LaWaTAP und LEAP)	35
5.5	Intermetallische Ausscheidungen und Oxidation in APT-Proben	36
5.6	C-Konzentration in Abhängigkeit der mechanischen Verformung	38
5.7	Konzentrationsprofile an der Nickel/Ferrit-Grenzfläche	41
5.8	Interdiffusionskoeffizient bei 473 K in Abhängigkeit der mechanischen Verformung	43
5.9	Interdiffusionskoeffizient im unverformten Zustand in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur	44
6.1	Vergleich der C-Konzentration in α -Eisen mit früheren Arbeiten	47
6.2	Diffusionskoeffizienten in Metallen in Abhängigkeit der C-Konzentration aus früheren Arbeiten	56
6.3	DSC-Messung einer stark verformten Stahlprobe	60

Tabellenverzeichnis

4.1	Zusammensetzung der Stahldrähte	23
4.2	Einstellungen und Zeiten der Schichtdeposition der APT-Proben	27
5.1	Messparameter der APT-Messungen	31
5.2	C-Konzentration und Dicke der gemessenen Zementitlamellen	39
5.3	Berechnete Interdiffusionskoeffizienten von Nickel und Eisen	43

1 Einleitung

Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, auch bekannt als Stahl, gehören zu den wichtigsten und am meisten verwendeten metallischen Werkstoffen der heutigen Zeit. Besonders kaltgezogene perlitische Stähle sind aufgrund ihrer enormen Festigkeit [1] für vielerlei anspruchsvolle Zwecke geeignet, wie z.B. als Trägerkabel für Hängebrücken, Stahlcords in Autoreifen oder Stahlfedern in Fahrwerken. In diesem Zusammenhang ist aus wissenschaftlicher Sicht v.a. der Einfluss der zyklischen mechanischen Belastung auf die Materialeigenschaften hinsichtlich der Materialermüdung interessant, da ein genaueres Verständnis des Ermüdungsprozesses auf mikroskopischer Ebene zu einer besseren Materialoptimierung während der Herstellung und damit zu einer längeren Lebensdauer der entsprechenden Bauteile führen könnte. Es wird dabei allgemein angenommen, dass die Materialermüdung durch Akkumulation von während der zyklischen Belastung gebildeten Gitterdefekten zustande kommt. Besonders den im Material befindlichen Versetzungen wird in dieser Hinsicht eine hohe Bedeutung zugemessen, wobei diese für ihre Bewegung innerhalb des Festkörpers häufig auf Leerstellen angewiesen sind [2]. Aus diesem Grund kommt der Leerstellenkonzentration im beanspruchten Werkstoff eine hohe prinzipielle Bedeutung zu, weshalb der Einfluss der plastischen Verformung auf diese materialphysikalische Größe im Stahl genauer untersucht werden muss.

Aus mehreren früheren Untersuchungen [3–13] ist bekannt, dass es bei einer plastischen Verformung von kaltgezogenem perlitischen Stahl zu einer teilweisen Auflösung der kohlenstoffreichen Phase (Zementit) kommt, was zu einer Anreicherung der kohlenstoffarmen Phase (α -Eisen bzw. Ferrit) mit Kohlenstoff führt. In einigen Arbeiten wurde herausgefunden bzw. angenommen, dass sich die C-Atome dabei an Korngrenzen und Versetzungen im α -Eisen anlagern [10, 12, 13]. Diese Anreicherung an Gitterdefekten reicht allerdings nicht aus, um alle C-Atome im Ferrit unterzubringen. Da, wie in früheren Arbeiten festgestellt wurde [14, 15], während der plastischen Verformung und der damit verbundenen Zementitauflösung keine Aufweitung des Kristallgitters stattfindet, scheidet auch eine bevorzugte Besetzung der Zwischengitterplätze

mit C-Atomen weitestgehend aus. Stattdessen wird vermutet, dass ein nicht unerheblicher Teil der C-Atome in Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen gebunden ist, welche laut mehrerer theoretischer Arbeiten [16–18] eine niedrigere Bildungsenergie als Einzelleerstellen aufweisen und somit zu einer ansteigenden Leerstellenkonzentration führen. Allerdings sind diese Komplexe experimentell nur sehr schwer nachzuweisen, da es z.B. mittel Positronenannihilation lediglich möglich ist, freie Leerstellen sowie Leerstellen-Kohlenstoff-Paare zu detektieren [19], während Komplexe mit mehr als einem C-Atom, welche laut theoretischen Berechnungen die energetisch günstigeren und damit vermutlich auch die häufigsten Konfigurationen sind, kaum über Lebenszeitsmessungen der Positronen auszumachen sind [19, 20]. Eine gute Möglichkeit, eine indirekte Aussage über die Leerstellenkonzentration zu treffen, liegt in der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im beobachteten Material, eine Methode, die bereits bei mehreren anderen Metallen erfolgreich angewandt wurde [21–24]. Dort wurde der Effekt einer erhöhten Leerstellenkonzentration durch Zugabe von Kohlenstoff bereits für mehrere Metalle wie z.B. γ -Eisen (Austenit), Nickel oder Cobalt experimentell über eine erhöhte Diffusion von Matrixatomen nachgewiesen [21–24], für α -Eisen wurde allerdings im Widerspruch dazu in theoretischen Arbeiten eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit steigender C-Konzentration berechnet [25, 26].

In dieser Arbeit wird der Einfluss der mechanischen Verformung auf die Leerstellenkonzentration im α -Eisen über die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Temperaturen mittels Atomsondentomografie untersucht. Da die substitutionelle Diffusion im Festkörper bei diesen Temperaturen jedoch sehr langsam ist, ist eine Messung mit hoher Genauigkeit vonnöten, um die sehr kleinen Diffusionswege auflösen und vermessen zu können. Hierfür ist die Atomsondentomografie besonders gut geeignet, da sie eine Untersuchung im Nanometerbereich mit ausreichend hoher Auflösung ermöglicht. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Elemente Nickel und Eisen hinsichtlich der Atomgröße sowie der diffusionsspezifischen Größen wird hier der Einfachheit halber anstatt der Selbstdiffusion von Eisen die Diffusion von Nickel in α -Eisen untersucht.

In Kap. 2 werden zunächst kurz die grundlegenden Aspekte der Diffusion sowie ein Modell zur Erklärung der erhöhten Leerstellenanzahl in Anwesenheit von Kohlenstoff beschrieben, während in Kap. 3 die Atomsondentomografie sowie weitere in dieser Arbeit verwendeten Geräte vorgestellt werden. Im Anschluss folgt eine ausführliche Beschreibung der Probenpräparation (Kap. 4). In Kap. 5 sind die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse der Atomsondenmessungen aufgeführt, welche anschließend in Kap. 6 anhand früherer Arbeiten sowie im Rahmen des in Kap. 2 vorgestellten Modells diskutiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Lösungen der Fickschen Gleichungen

Als *Diffusion* wird der Transport von Teilchen bezeichnet, der dazu dient, lokale Konzentrationsunterschiede in einem physikalischen System auszugleichen. Der dabei auftretende Teilchenstrom J einer Atomsorte, der pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche in x -Richtung (im eindimensionalen Fall) fließt, lässt sich mit Hilfe des *1. Fickschen Gesetzes* beschreiben [27]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.1)$$

Dabei ist c die Konzentration und die Proportionalitätskonstante D der sogenannte *Diffusionskoeffizient* der entsprechenden Atomsorte. Der Teilchenstrom bewirkt eine Konzentrationsänderung, die durch die sogenannte *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.2)$$

gegeben ist. Durch Einsetzen von Gl. (2.1) ergibt sich so das *2. Ficksche Gesetz*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

Für den Fall, dass D konzentrationsunabhängig ist, vereinfacht sich Gl. (2.3) zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.4)$$

Die einfachste Lösung dieser Differentialgleichung liefert der Fall der sogenannten *Quellenlösung*. Dabei wird ein bestimmtes Material in Form einer unendlich dünnen Schicht zwischen den Stirnflächen zweier langer Stäbe (bestehend aus einem anderen Material) gebracht, die anschließend miteinander verschweißt werden (mit den Zylinderachsen in x -Richtung). Während des Diffusionsglühens dringt das Schichtmaterial dann zu

beiden Seiten in das andere Material ein. Für die Konzentration $c(x, t)$ des Schichtmaterials ergibt sich dann als Lösung der Gl. (2.4)

$$c(x, t) = \frac{s}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right), \quad (2.5)$$

wobei

$$s = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x, t) dx \quad (2.6)$$

die Gesamtmenge des aufgetragenen Schichtmaterials ist. Als Nächstes wird der Fall einer zylinderförmigen Probe mit einer einheitlichen Konzentration c_1 betrachtet, die an der Stirnseite mit einer zweiten Probe mit der Konzentration $c_2 < c_1$ verschweißt wird. Die Anfangsbedingungen lauten in diesem Fall:

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_1 & \text{für } x < 0 \\ c_2 & \text{für } x > 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

Für $x < 0$ kann die Probe nun als eine Summe einzelner Schichten mit der Dicke $d\kappa$ und der Materialmenge $ds = c_1 d\kappa$ beschrieben werden, die sich an Orten $x = \kappa_i < 0$ befinden. Der Konzentrationsverlauf $c(x, t)$ kann dann als Summe von Quellenlösungen der einzelnen Schichten nach Gl. (2.5) für alle $\kappa_i < 0$ geschrieben werden (Abb. 2.1), wobei die Summe für $d\kappa \rightarrow 0$ in ein Integral übergeht:

$$c(x, t) = \frac{c_1 - c_2}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\frac{(x - \kappa)^2}{4 D t}\right] d\kappa + c_2 \quad (2.8)$$

Durch Einführung der Variablen $\phi = (x - \kappa)/2\sqrt{D t}$ ergibt sich:

$$c(x, t) = \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{D t}}^{\infty} \exp(-\phi^2) d\phi + c_2 \quad (2.9)$$

$$= \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\infty} \exp(-\phi^2) d\phi - \int_0^{x/2\sqrt{D t}} \exp(-\phi^2) d\phi \right] + c_2 \quad (2.10)$$

Mit Einsetzen der Gaußschen Fehlerfunktion

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\phi^2) d\phi \quad (2.11)$$

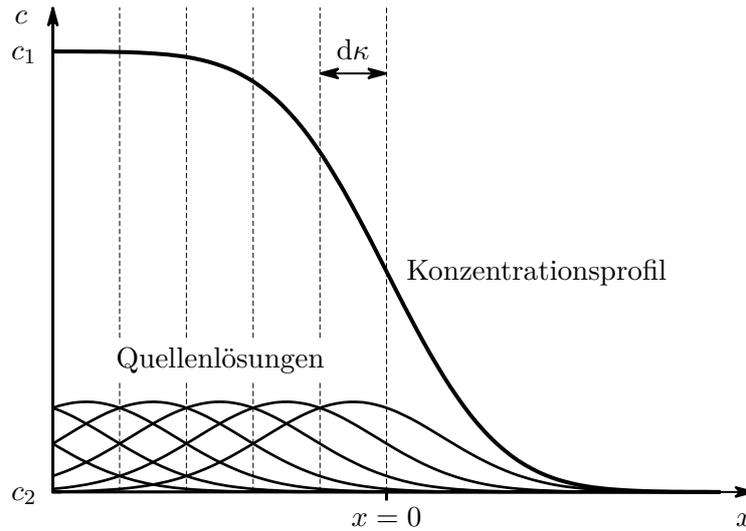


Abb. 2.1. Konzentrationsprofil zwischen zwei zylinderförmigen Proben unterschiedlicher Zusammensetzung als Summe von Quellenlösungen einzelner Schichten der Dicke $d\kappa$.

erhält man:

$$c(x, t) = \frac{c_1 - c_2}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] + c_2 \quad (2.12)$$

Damit lässt sich nun bei Kenntnis des Konzentrationsprofils für die gewählte Diffusionsglühzeit t der Diffusionskoeffizient D bestimmen.

2.2 Leerstellenmechanismus

Nach der Theorie der eindimensionalen Brownschen Molekularbewegung legt ein beliebiges Teilchen nach m Zufallsschritten der Länge b die Strecke

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{m} b \quad (2.13)$$

in x -Richtung zurück ($m \gg 1$), wobei $\langle x^2 \rangle$ das mittlere Verschiebungsquadrat darstellt [2]. Dieses entspricht der mittleren quadratischen Breite der Konzentrationsverteilung in Gl. (2.5):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int c(x, t) x^2 dx}{\int c(x, t) dx} = 2Dt \quad (2.14)$$

Eingesetzt in Gl. (2.13) ergibt sich

$$D = \frac{1}{2} b^2 \tau, \quad (2.15)$$

wobei $\tau = m/t$ die Sprungwahrscheinlichkeit der betrachteten Teilchen ist. Aufgrund der Relation

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (2.16)$$

tragen im dreidimensionalen Fall nur 1/3 aller Sprünge in $\langle r^2 \rangle$ zu $\langle x^2 \rangle$ bei, der entsprechende Vorfaktor in Gl. (2.15) beträgt dann 1/6.

In einem kristallinen Festkörper ist der Platzwechsel eines Atoms nur möglich, wenn einer der benachbarten Gitterplätze unbesetzt ist (*Leerstellenmechanismus*). Solche Leerstellen sind bei endlichen Temperaturen T schon aus energetischen Gründen im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden, da sie die Entropie S des Systems erhöhen und damit dessen Freie Enthalpie $G = H - TS$ (mit der Enthalpie H) senken. Die Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle in einem Material zu finden, ist durch die Leerstellenkonzentration

$$c_V = \exp\left(\frac{S_V^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

gegeben. Dabei ist H_V^F die Enthalpie, die für die Bildung der Leerstelle erforderlich ist (Bildungsenthalpie), und S_V^F die Bildungsentropie, die aus den Änderungen der Gitterschwingungen im System resultiert¹. Die Sprungwahrscheinlichkeit τ eines Gitteratoms lässt sich nun schreiben als

$$\tau = n c_V v, \quad (2.18)$$

wobei n die Anzahl der nächsten Nachbaratome und v die Sprungfrequenz des Atoms in eine benachbarte Leerstelle ist. Die thermischen Schwingungen (mit der Frequenz v_0) des Atoms um seine Ruhelage reichen jedoch nicht aus, um einen Platzwechsel vorzunehmen, da der Durchtritt des Atoms durch benachbarte Atome behindert wird. Für einen Platzwechsel muss deshalb eine Freie Verzerrungsenthalpie $G_V^M = H_V^M - TS_V^M$ aufgebracht werden, wobei H_V^M die Wanderungsenthalpie und S_V^M die Wanderungsentropie (aufgrund der Änderungen der Gitterschwingungen während des Platzwechsels) ist. Die Sprungfrequenz v ergibt sich somit aus der Frequenz v_0 und der Wahrscheinlichkeit, dass das Gitteratom die Energie G_V^M thermisch aufbringen kann:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{G_V^M}{k_B T}\right) = v_0 \exp\left(\frac{S_V^M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^M}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

¹Die benachbarten Gitteratome der Leerstelle weisen sowohl eine schwächere Bindung (aufgrund des fehlenden Bindungspartners) als auch eine leichte Verschiebung aus der Ruhelage in Richtung der Leerstelle auf, was zu veränderten Gitterschwingungen im Festkörper führt.

Durch Einsetzen der Gl. (2.17), (2.18) und (2.19) in Gl. (2.15) sowie der Berücksichtigung von Korrelationseffekten² durch einen Korrelationsfaktor $f < 1$ erhält man schließlich für den Diffusionskoeffizienten im dreidimensionalen Fall

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (2.20)$$

wobei

$$D_0 = \frac{b^2}{6} n f v_0 \exp\left(\frac{S_V^F + S_V^M}{k_B}\right) \quad (2.21)$$

der Vorfaktor und $Q = H_V^F + H_V^M$ die Aktivierungsenthalpie des Diffusionskoeffizienten ist.

2.3 Thermodynamischer Faktor

Im Gegensatz zur bisherigen Betrachtung ist der Diffusionskoeffizient D_i einer Komponente i in der Regel durchaus abhängig von der entsprechenden Konzentration c_i , da die Teilchen im Allgemeinen unterschiedlich stark mit Teilchen derselben Komponente und denen anderer Komponenten wechselwirken und damit eine konzentrationsabhängige Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen. In einem beliebigen System kann der Teilchenstrom einer Atomsorte i aus Kap. 2.1 an einer beliebigen Stelle geschrieben werden als

$$J_i = c_i v_i. \quad (2.22)$$

Dabei ist c_i die Konzentration und v_i die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen an dem gewählten Ort (das Koordinatensystem sei dabei so gewählt, dass die Geschwindigkeit in x -Richtung ausgerichtet ist) [28]. Da die Geschwindigkeit stets proportional zur auf die Teilchen wirkende Kraft K_i ist, ergibt sich für Gl. (2.22):

$$J_i = c_i B_i K_i \quad (2.23)$$

Der Proportionalitätsfaktor B_i wird auch als *Beweglichkeit* der entsprechenden Komponente i bezeichnet. Die treibende Kraft ist dabei auf das Bestreben des Systems,

²Im Gegensatz zur Brownschen Bewegung, bei der stets alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind, besteht beim Leerstellenmechanismus eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass nach einem erfolgten Platzwechsel das betreffende Gitteratom in die Leerstelle zurückspringt und dadurch das mittlere Verschiebungsquadrat verfälscht wird.

das thermodynamische Gleichgewicht herzustellen, zurückzuführen. Die in diesem Fall relevante Größe ist das chemische Potential

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln a_i, \quad (2.24)$$

wobei μ_i^0 das chemische Standardpotential und a_i die Aktivität ist, welche das Verhalten der Komponente i im betrachteten System beschreibt. Für die treibende Kraft auf die Teilchen der Atomsorte i gilt deshalb:

$$K_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -k_B T \frac{\partial (\ln a_i)}{\partial x} \quad (2.25)$$

Eingesetzt in Gl. (2.23) ergibt sich:

$$J_i = -c_i B_i k_B T \frac{\partial (\ln a_i)}{\partial x} \quad (2.26)$$

Die Aktivität a_i ist dabei eine eindeutige Funktion der Konzentration c_i , die in der Regel als Molenbruch $\nu_i = c_i/c_0$ angegeben wird (dabei ist c_0 die Gesamtzahl aller Teilchen im System pro Volumen, die hier konstant sein soll). Damit lässt sich Gl. (2.26) schreiben als

$$J_i = -c_i B_i k_B T \frac{d(\ln a_i)}{d\nu_i} \frac{\partial \nu_i}{\partial x} = -B_i k_B T \frac{d(\ln a_i)}{d(\ln \nu_i)} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.27)$$

Der Vergleich mit dem 1. Fickschen Gesetz in Gl. (2.1) liefert so für den konzentrationsabhängigen (auch *intrinsisch* genannten) Diffusionskoeffizienten:

$$\tilde{D}_i = B_i k_B T \frac{d(\ln a_i)}{d(\ln \nu_i)} \quad (2.28)$$

Für den Fall, dass alle Teilchen im System gleich stark miteinander wechselwirken, entspricht die Aktivität a_i gerade dem Molenbruch ν_i und man erhält analog zur obigen Rechnung für den konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten:

$$D_i = B_i k_B T \quad (2.29)$$

Dies entspricht dem Diffusionskoeffizienten aus Kap. 2.2, der für die gewählte Temperatur durch den Leerstellenmechanismus eindeutig festgelegt ist. Der Vergleich mit Gl. (2.28) liefert:

$$\tilde{D}_i = D_i \frac{d(\ln a_i)}{d(\ln \nu_i)} =: D_i \varphi \quad (2.30)$$

Der sogenannte *thermodynamische Faktor* φ , welcher für alle im System befindlichen Komponenten gleich ist, trägt dabei den unterschiedlichen Bindungskräften der Partneratome Rechnung. Den Diffusionskoeffizienten, der aus einem Konzentrationsprofil einer binären Lösung (mit den Komponenten A und B) bestimmt wird (vgl. Kap. 2.1), bezeichnet man allgemein als *Interdiffusionskoeffizienten* \tilde{D} . Dieser beschreibt das Diffusionsverhalten aller im System befindlichen Komponenten und ist durch die *Darkensche Gleichung* [2]

$$\tilde{D} = \nu_A \tilde{D}_A + \nu_B \tilde{D}_B \quad (2.31)$$

mit den intrinsischen Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten verknüpft.

2.4 Phasendiagramm Eisen-Kohlenstoff

Das Phasendiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff (Fe-C) ist in Abb. 2.2 dargestellt (durchgezogene Linien). Da sich reiner Kohlenstoff (Graphit) jedoch nur nach langer Glühzeit und extrem kleinen Abkühlraten bildet, ist in der praktischen Anwendung das Phasendiagramm des metastabilen Systems Eisen-Eisencarbid (Fe-Fe₃C, gestrichelte Linien) von größerer Bedeutung. Das in einer orthorhombischen Gitterstruktur vorliegende Eisencarbid Fe₃C wird auch *Zementit* genannt.

Eisen liegt im reinen Zustand bei unterschiedlichen Temperaturen in verschiedenen Gitterstrukturen vor. Bis 1185 K ist die kubisch-raumzentrierte (bcc) α -Phase (*Ferrit*) mit der Gitterkonstanten $a = 0.287$ nm stabil, während zwischen 1185 und 1667 K die kubisch-flächenzentrierte (fcc) γ -Phase (*Austenit*) thermodynamisch günstiger ist. Die δ -Phase (zwischen 1667 und 1811 K) kann dagegen wieder als Fortsetzung der α -Phase (mit einer bcc-Gitterstruktur) betrachtet werden. Die verschiedenen Gitterstrukturen der einzelnen Fe-Phasen haben auch unterschiedliche Löslichkeiten des Kohlenstoffs zur Folge. Die C-Atome sind dabei aufgrund ihrer geringen Größe interstitiell, d.h. auf den Zwischengitterplätzen des Eisens, gelöst. Da die γ -Phase wegen ihrer fcc-Struktur über deutlich größere und damit energetisch günstigere Zwischengitterplätze verfügt als die α -Phase, kann Austenit im thermodynamischen Gleichgewicht bis zu 9.23 at.% Kohlenstoff aufnehmen, während im Ferrit nur maximal 0.104 at.% gelöst werden kann³.

³In der Regel wird bei Eisen-Kohlenstoff-Legierungen die Konzentration in Gewichtsprozent (wt.%) angegeben. Da sich jedoch bei der Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen alle Konzentrationswerte auf die jeweilige Atomanzahl beziehen, werden in dieser Arbeit alle Konzentrationen in Atomprozent (at.%) angegeben.

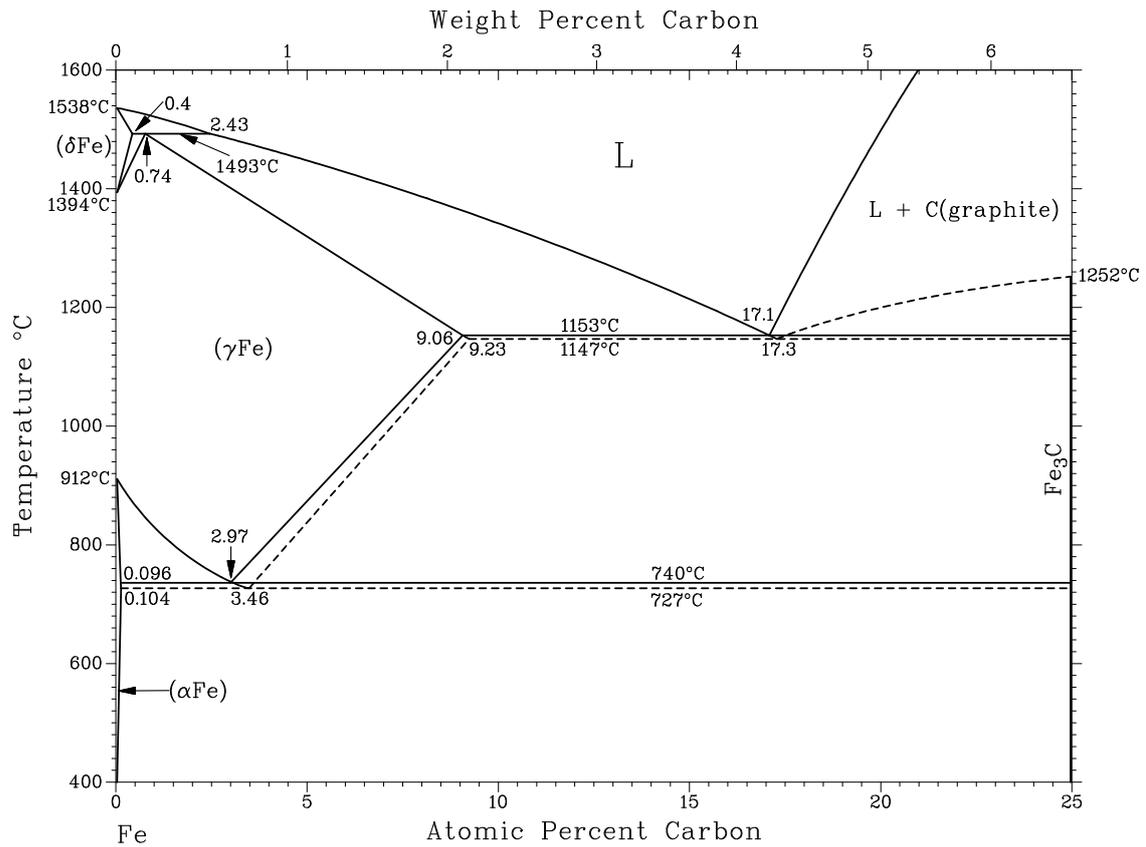


Abb. 2.2. Phasendiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff (Fe-C, durchgezogene Linien) und Eisen-Eisencarbid (Fe-Fe₃C, gestrichelte Linien) [29].

Wird reines Austenit mit einer C-Konzentration von weniger als 3.46 at.% sukzessiv abgekühlt, bildet sich ab einer bestimmten Temperatur zunehmend kohlenstoffarmes Ferrit aus, während der C-Gehalt im Austenit zunimmt. Bei 1000 K zerfällt das restliche Austenit in ein lamellares Gefüge mit abwechselnden Ferrit- und Zementitlamellen (*Perlit*). Bei mehr als 3.46 at.% gelöstem Kohlenstoff im γ -Eisen kommt es ebenfalls zur Perlitbildung, allerdings scheidet sich in diesem Fall oberhalb von 1000 °C kein α -Eisen, sondern Zementit aus, welcher sich in den Korngrenzen des Austenits anlagert.

2.5 Defactant-Konzept

In vielen Metallen konnte eine vermehrte Bildung von Defekten wie z.B. Korngrenzen [30] oder Versetzungen [31, 32] in Verbindung mit dem Einbringen von Fremdatomen beobachtet werden. Dieser Effekt kann unter thermodynamischen Gesichtspunkten mit

Hilfe des sogenannten *Defectant-Konzepts* [33–35] beschrieben werden. Analog zur von J.W. Gibbs beschriebenen Reduzierung der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten [36] durch entsprechende grenzflächenaktive Substanzen (*surface acting agents*, Abk. „surfactants“) wird in Festkörpern die Bildung von Gitterdefekten durch die Anlagerung von Fremdatomen erleichtert, indem die entsprechenden Freien Bildungsenthalpien G_i^F der Defekte abgesenkt werden. Die beteiligten Fremdatome werden dabei als „defactants“ (*defect acting agents*) bezeichnet. Die Energieabsenkung kann dabei mit Hilfe einer verallgemeinerten Form der *Gibbs'schen Adsorptionsgleichung* ausgedrückt werden [36]:

$$dG_i^F = -\Gamma d\mu_A \quad (2.32)$$

Dabei ist μ_A das chemische Potential des eingebrachten Materials A und Γ die mittlere Anzahl der am entsprechenden Defekt angelagerten A -Atome („defactants“).

Im Falle der erleichterten Bildung von Leerstellen in einem Festkörper nimmt man an, dass die Änderung der Freien Bildungsenthalpie $G_V^F = H_V^F - T S_V^F$ hauptsächlich durch die Bildungsenthalpie H_V^F gegeben ist, sodass näherungsweise gilt:

$$dH_V^F \approx dG_V^F = -\Gamma d\mu_A \quad (2.33)$$

Das chemische Potential ist dabei nach Gl. (2.24) von der Aktivität a_A der Komponenten A abhängig:

$$\mu_A = \mu_A^0 + k_B T \ln a_A \quad (2.34)$$

Für den Fall, dass die Komponente A vollständig im Material gelöst ist und deren Konzentration sehr klein ist ($c_A \ll 1$), kann die Aktivität a_A als lineare Funktion von c_A betrachtet werden („Henry's Gesetz“), wobei der Proportionalitätsfaktor γ_A als sogenannter *Aktivitätskoeffizient* bezeichnet wird [2]. Damit lässt sich Gl. (2.34) schreiben als

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^0 + k_B T \ln(\gamma_A c_A) \\ &= \mu_A^0 + k_B T \ln \gamma_A + k_B T \ln c_A. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Eingesetzt in Gl. (2.33) ergibt sich so bei konstanter Temperatur eine Abhängigkeit der Leerstellen-Bildungsenthalpie H_V^F von der Fremdatomkonzentration:

$$dH_V^F = -\Gamma k_B T d(\ln c_A) \quad (2.36)$$

Der Effekt der erleichterten Leerstellenbildung in Metallen durch Zugabe von sowohl substitutionellen als auch interstitiellen Fremdatomen wurde bereits in mehreren Arbeiten für verschiedene binäre Systeme beobachtet. So wurde in der Legierung Ag-Sb mit zunehmendem Sb-Gehalt eine nichtlineare Absenkung der Leerstellenbildungsenthalpie H_V^F [37, 38] sowie ein nichtlinearer Anstieg der Leerstellenkonzentration c_V [37, 39] und des Diffusionskoeffizienten D [37, 40] festgestellt. Das gleiche Verhalten war auch im System Cu-Ge [41, 42] zu beobachten. Im Falle interstitieller Fremdatome wurden v.a. der Einfluss von Wasserstoff und Kohlenstoff auf die Leerstellen in Metallen untersucht. Dabei wurde in mehreren Arbeiten festgestellt, dass die Zugabe von Wasserstoff die Leerstellenkonzentration in vielen Metallen um ein Vielfaches erhöht [43, 44] und damit die Diffusion in den Metallen bzw. Legierungen stark beschleunigt [45]. In Nickel führte die Zugabe von Kohlenstoff ebenfalls zu einer geringeren Bildungsenthalpie H_V^F [24], was wiederum zu einem nichtlinearen Anstieg des Diffusionskoeffizienten führte [22, 24]. Die interstitiell gelösten Fremdatome üben dabei einen viel stärkeren Einfluss auf die Diffusion von Metallen aus als substitutionelle Metallatome. So nahm bei einer Zulegierung von ca. 0.65 at.% Kohlenstoff der Diffusionskoeffizient von Nickel um ca. 38 % zu, während er bei der Zulegierung der gleichen Menge Germanium oder Zinn nur um 7 bzw. 10 % anstieg [22, 23].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Feldionenmikroskop

Mit Hilfe der *Feldionenmikroskopie* können Oberflächen elektrisch leitender Materialien nahezu atomar aufgelöst werden, was eine genaue Identifizierung der kristallographischen Orientierung ermöglicht.

Das Feldionenmikroskop (FIM) besteht aus einer UHV-Kammer, in der sich ein Detektor (bestehend aus zwei Mikrokanalplatten als Signalverstärker und einem fluoreszierenden Phosphorschirm) sowie die zu untersuchende Probe befindet. Diese hat die Form einer sehr dünnen Spitze (mit einem Krümmungsradius r von 10 bis 100 nm) und wird mittels eines integrierten Kühlsystems auf einer Temperatur zwischen 20 und 70 K gehalten. In die Kammer wird nun ein Bildgas (z.B. Neon) mit einem Druck von ca. 10^{-4} mbar eingelassen. Anschließend wird zwischen der Probe und dem Detektor eine Gleichspannung U_0 angelegt, wodurch an der Spitze ein elektrisches Feld mit der Feldstärke [46]

$$F = \frac{U_0}{k_f r} \quad (3.1)$$

anliegt. k_f ist hierbei ein Geometriefaktor, der die Abweichungen der Spitzenform von einer perfekten Halbkugel ($k_f = 1$) widerspiegelt. Die Bildgasatome zwischen Probe und Detektor werden durch das inhomogene elektrische Feld polarisiert und zur Probe hin beschleunigt, wo sie sich schließlich anlagern. Aufgrund des hohen elektrischen Feldes von einigen V/nm wird die Potentialbarriere der Elektronen der adsorbierten Bildgasatome so weit abgesenkt, dass ab einer bestimmten Feldstärke einige der Elektronen in das Leitungsband des Probenmaterials tunneln können und die zugehörigen Bildgasatome ionisiert werden (*Feldionisation*).

Die ionisierten Bildgasatome werden anschließend entlang der Feldlinien des elektrischen Feldes zum Detektor hin beschleunigt, wo das eingehende Signal durch die beiden

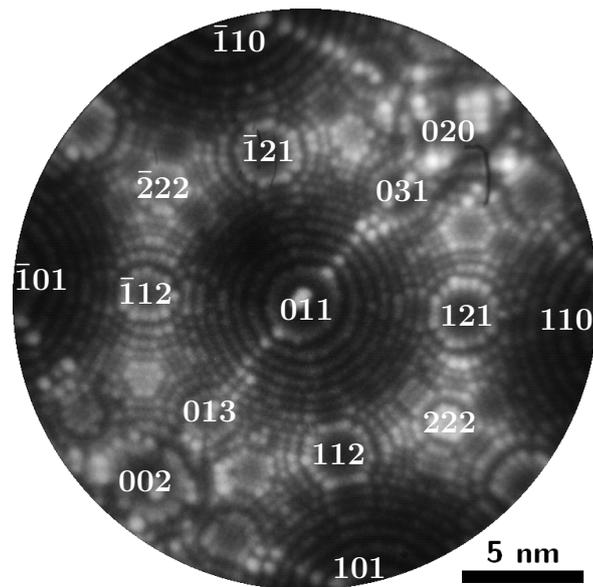


Abb. 3.1. Indiziertes FIM-Bild einer (011)-orientierten Wolframspitze (bcc) bei ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar (He), 70 K und $U_0 = 6.2$ kV.

Mikrokanalplatten (engl. *microchannel plates*, MCP) verstärkt und auf dem Phosphorschirm sichtbar gemacht wird. Die Eck- und Kantenatome der Spitzenoberfläche werden dabei heller dargestellt als die Flächenatome, da hier der lokale Krümmungsradius r kleiner und damit das elektrische Feld größer ist, sodass die Feldionisation verstärkt an diesen Stellen stattfindet. Die auf dem Phosphorschirm abgebildete Probenoberfläche ergibt so eine für die Gitterstruktur des Probenmaterials charakteristische Struktur, anhand der die kristallographische Orientierung der Probe eindeutig bestimmt werden kann (Abb. 3.1).

3.2 Tomografische Atomsonde

3.2.1 Funktionsweise

Ab einer bestimmten elektrischen Feldstärke werden einzelne Atome des Probenmaterials selbst ionisiert (*Feldverdampfung*) und zum Detektor hin beschleunigt. Dieser Effekt wird bei der Atomsondentomografie (engl. *atom probe tomography*, APT) ausgenutzt.

Der Aufbau einer Tomografischen Atomsonde ähnelt dem des Feldionenmikroskops, allerdings wird hier kein Bildgas in die UHV-Kammer eingelassen, sodass ein Druck von ca. 10^{-9} mbar vorliegt. Ein weiterer Unterschied zum FIM ist, dass sich anstelle des

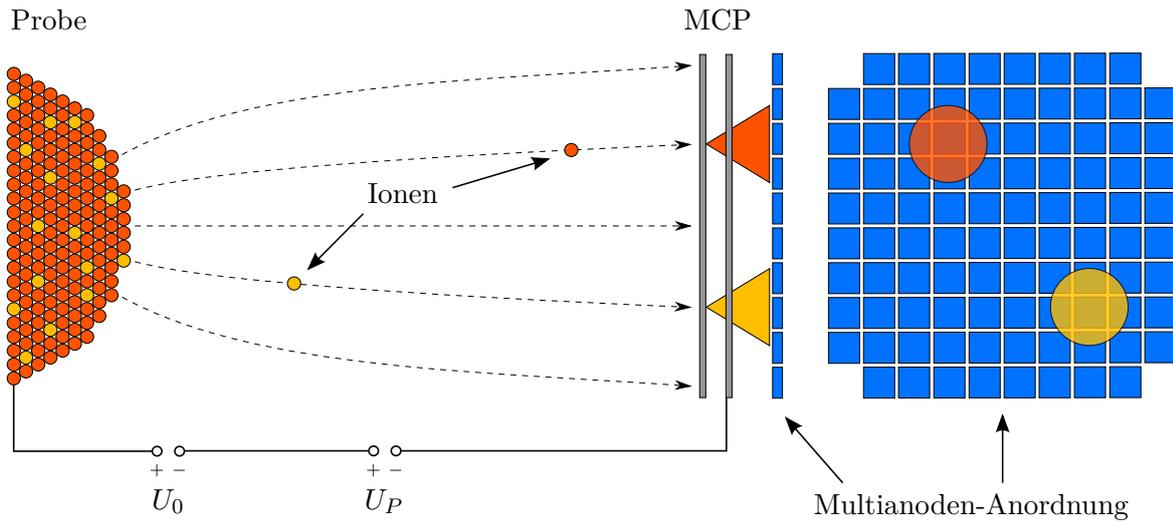


Abb. 3.2. Schematischer Aufbau der Tomografischen Atomsonde der Georg-August-Universität Göttingen (TAP). Aus den gemessenen Ladungsmengen der einzelnen Anoden lässt sich für jede Elektronenwolke, die mindestens 3 Anoden trifft, der Ladungsschwerpunkt und damit der Auftreffpunkt (X, Y) des entsprechenden Ions bestimmen.

Phosphorschirms ein positionsempfindlicher Detektor, bestehend aus mehreren rechteckigen Anoden, in der Kammer befindet, mit dem die genaue Position des eintreffenden Signals mittels Berechnung des Ladungsschwerpunktes bestimmt werden kann. Die angelegte Gleichspannung U_0 wird dabei so eingestellt, dass das resultierende Feld noch keine Feldverdampfung der Probenatome zulässt. Erst durch eine zusätzlich angelegte Pulsspannung U_P ist das elektrische Feld groß genug, um einzelne Probenatome evaporieren zu können (die für die Feldverdampfung notwendige elektrische Feldstärke wird als *Feldverdampfungsfeldstärke* F_E bezeichnet). Mit fortschreitender Feldverdampfung wird die Probe jedoch immer stumpfer und damit der Krümmungsradius

$$r = \frac{U_{eff}}{k_f F_E} \quad (3.2)$$

immer größer, weshalb die angelegte Spannung $U_{eff} = U_0 + U_P$ kontinuierlich nachgeregelt werden muss, um die Feldevaporation über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten. Der Geometriefaktor k_f liegt hierbei typischerweise zwischen 2 und 8 [46].

Die chemische Analyse der detektierten Probenatome erfolgt über eine Flugzeitanalyse, wobei für jedes detektierte Ion die Zeit t zwischen dem Anfang des Spannungspulses, welcher die Feldverdampfung des Atoms auslöst, und dem Auftreffen auf dem Detektor gemessen wird. Um einem feldverdampften Probenatom den jeweiligen Spannungspuls eindeutig zuordnen zu können, muss die Pulsspannung U_P so eingestellt sein, dass pro

Spannungspuls maximal nur ein Probenatom evaporiert wird. Obwohl die Feldlinien des elektrischen Feldes, auf denen sich die evaporierten Probenatome zum Detektor hin bewegen, aufgrund der Spitzengeometrie gekrümmt sind, geht man der Einfachheit halber sowohl bei der Flugzeitanalyse als auch bei der späteren Rekonstruktion der Messdaten von einer geradlinig gleichförmigen Bewegung der Ionen aus. Für ein evaporiertes Atom mit der Masse m , der Ladung q sowie dem Auftreffpunkt (X, Y) auf dem Detektor¹, der sich im Abstand d zur Probenspitze befindet, ergibt sich dann aus dem Energieerhaltungssatz:

$$\frac{m}{q} = 2(U_0 + U_P) \frac{t^2}{d^2 + X^2 + Y^2} \quad (3.3)$$

Anhand der chemischen Analyse der detektierten Probenatome sowie der Kenntnis ihrer Auftreffpunkte und der Verdampfungsreihenfolge lässt sich so das abgetragene Probenvolumen mit Hilfe eines entsprechenden Rekonstruktionsalgorithmus rekonstruieren.

3.2.2 Rekonstruktionsalgorithmus

Bei der Rekonstruktion des feldverdampften Probenvolumens geht man in der Regel von einer einfachen Zentralprojektion aus, deren Vergrößerung durch [46]

$$\eta = \frac{d}{\xi r} = \frac{d k_f F_E}{\xi U_{eff}} \quad (3.4)$$

gegeben ist. Der Bildkompressionsfaktor ξ trägt dabei den gekrümmten Ionentrajektorien Rechnung. Da diese allerdings mit zunehmender Entfernung von der Probenachse immer stärker von den elektrischen Feldlinien abweichen [47], ist ξ bei größeren Analysevolumina bzw. bei größeren Querschnittsflächen der Analysevolumen ein winkelabhängiger Faktor, während er bei kleineren Volumen als annähernd konstant betrachtet werden kann. Ist nun (X, Y) die ermittelte Position eines evaporierten Atoms auf dem Detektor, so gilt für dessen (x, y) -Koordinaten im Analysevolumen

$$x = \frac{X}{\eta} \quad \text{und} \quad y = \frac{Y}{\eta}. \quad (3.5)$$

Die z -Koordinate des Atoms berechnet sich dagegen aus der Reihenfolge, in der die feldverdampften Atome detektiert werden. Dabei nimmt man an, dass für jedes eva-

¹Der Koordinatenursprung $(0, 0)$ sei hierbei die Mitte des Detektors.

porierte Atom die Probe in z -Richtung um eine Strecke z_i verkürzt wird, die so geeicht ist, dass die Atomdichte im rekonstruierten Volumen gerade der im abgetragenen Probenmaterial entspricht. Die Strecke z_i , um die die Probe durch die Evaporation des i -ten detektierten Ions (aufgrund der anliegenden Spannung $U_{\text{eff},i}$) verkürzt wird, ist demnach gegeben durch [46]

$$z_i = \frac{\Omega_i}{\zeta S_A} = \frac{\Omega_i}{\zeta S_D} \left(\frac{d k_f F_E}{\xi U_{\text{eff},i}} \right)^2, \quad (3.6)$$

wobei Ω_i das Atomvolumen des Ions, $S_A = S_D/\eta^2$ die Querschnittsfläche des analysierten Probenvolumens, ζ die Detektionseffizienz und S_D die Fläche des Detektors ist. Der Einfachheit halber wird bei der Rekonstruktion statt Ω_i ein mittleres Atomvolumen Ω des untersuchten Probenmaterials verwendet, sodass z_i bei der Rekonstruktion einer homogenen Probe nur von der jeweiligen Spannung $U_{\text{eff},i}$ abhängig ist.

Des Weiteren muss für die Berechnung der z -Komponenten des Atoms noch ein Korrekturterm z' einbezogen werden, welcher die Krümmung der Probenoberfläche (im Gegensatz zur ebenen Detektorfläche, auf die die Probenoberfläche projiziert wird) berücksichtigt:

$$z' = r - \sqrt{r^2 - (x^2 + y^2)} \quad (3.7)$$

Damit ergibt sich schlußendlich für die z -Koordinate des n -ten detektierten Ions:

$$z = \sum_{i=1}^{n-1} z_i + z' \quad (3.8)$$

$$= \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\Omega}{\zeta S_D} \left(\frac{d k_f F_E}{\xi U_{\text{eff},i}} \right)^2 + \frac{U_{\text{eff},n}}{k_f F_E} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\xi^2}{d^2} (X^2 + Y^2)} \right) \quad (3.9)$$

Bei der Rekonstruktion wird der Faktor $(k_f F_E)$ nun solange angepasst, bis das rekonstruierte Volumen richtig skaliert ist, z.B. anhand des bekannten Abstandes benachbarter Atomebenen im Material.

Diese Rekonstruktionsmethode liefert jedoch nur im Falle einer über die gesamte Messung konstanten Verdampfungsfeldstärke F_E eine korrekte Berechnung der einzelnen (x, y, z) -Positionen. Besteht das Probenmaterial dagegen aus Komponenten mit unterschiedlichen Feldverdampfungsfeldstärken F_E , die inhomogen in der Probe verteilt sind, führt dies zu falschen Skalierungen des rekonstruierten Volumens, da aufgrund des konstanten Kalibrierungsfaktors $(k_f F_E)$ der Krümmungsradius r und die daraus berechneten Koordinaten nicht an die veränderte Feldverdampfung angepasst werden

können. Statt über die Verdampfungsfeldstärke F_E muss der Krümmungsradius hier über die geometrische Beziehung [48]

$$\frac{dr}{dz} = \frac{\sin \gamma}{1 - \sin \gamma} \quad (3.10)$$

berechnet werden, wobei γ der Schaftwinkel der zu untersuchenden Probe ist. Die Kalibrierung des Analysevolumens erfolgt in diesem Fall über den Krümmungsradius r_0 am Anfang der Messung und dem Schaftwinkel γ , welche mit Hilfe eines Elektronenmikroskops bestimmt werden können.

3.2.3 Modifikationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Modifikationen von Atomsonden benutzt, deren Besonderheiten und Unterschiede hier kurz beschrieben werden sollen.

An der Georg-August-Universität Göttingen wurde eine Tomografische Atomsonde (TAP) verwendet, die über ein integriertes Feldionenmikroskop (FIM) verfügt. So konnten die zu analysierten Proben für die APT-Messungen mittels FIM genau in der gewünschten kristallographischen Orientierung ausgerichtet werden. Allerdings kann mit diesem Gerät nur ein kleiner Ausschnitt („*field of view*“) der Probenoberfläche (ca. $25 \times 25 \text{ nm}^2$) untersucht werden. Die Detektionseffizienz ζ betrug hier 50 %, während die Wechselspannung U_P mit Pulsfrequenzen f von 1 oder 2 kHz betrieben werden konnte.

Des Weiteren wurde ein LEAP 3000X HRTM (*Local Electrode Atom Probe*) der Firma Cameca am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf verwendet. Diese kommerzielle Atomsonde verfügt über eine sogenannte *Local Electrode*TM, welche nur wenige μm von der Probenspitze entfernt ist. Aufgrund dieser geringen Entfernung ist im Vergleich zum TAP für ein bestimmtes elektrisches Feld eine viel geringere Spannung notwendig, sodass die APT-Messungen hier in einem viel größeren Spannungsbereich durchgeführt werden können. Das LEAP verfügt des Weiteren sowohl über einen konventionellen Spannungs-Modus (mit Pulsfrequenzen bis zu 200 kHz) als auch über einen Laser-Modus², sodass auch nichtmetallische Materialien (z.B. Halbleiter oder Oxide) untersucht werden können. Dank eines verbesserten Detektors können außerdem im Gegensatz zum TAP erheblich größere Ausschnitte der Probenoberfläche ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) analysiert werden. Mit Hilfe eines eingebauten Reflektrons, welches

²Statt einer Wechselspannung U_P wird hierbei ein gepulster Laserstrahl zusätzlich zur angelegten Gleichspannung U_0 verwendet.

die evaporierten Atome auf dem Weg zum Detektor durchfliegen, wird dabei eine sehr hohe Massenauflösung erreicht. Der Nachteil ist jedoch, dass das elektrische Feld des Reflektrons durch ein Gitter vom Rest der Kammer abgeschirmt werden muss. Dadurch werden sowohl beim Ein- als auch beim Austritt einige Ionen herausgefiltert, was zu einer niedrigeren Detektionseffizienz von ca. 37% führt. Auch die Auflösung in z -Richtung ist im Vergleich zum TAP schlechter.

Eine weitere kommerzielle Atomsonde, die im Laufe dieser Arbeit zum Einsatz kam, war das LaWaTAP (*Laser-assisted Wide-angle Tomographic Atom Probe*) der Firma Cameca an der King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) in Thuwal (Saudi-Arabien). Auch diese Atomsonde ist mit einem integrierten Laser sowie einem FIM ausgestattet, allerdings fehlt bei dieser Apparatur sowohl eine Local Electrode als auch ein Reflektron. Damit besitzt das LaWaTAP zwar eine niedrigere Massenauflösung als das LEAP, aber dafür eine höhere Detektionseffizienz ζ . Auch die Auflösung in z -Richtung ist beim LaWaTAP höher als beim LEAP, während das „field of view“ mit $50 \times 50 \text{ nm}^2$ kleiner als beim LEAP, aber immer noch größer als beim TAP ist. Wie auch beim LEAP sind auch hier größere Pulsfrequenzen und damit auch höhere Messgeschwindigkeiten als beim TAP möglich.

3.3 Focused Ion Beam

Die Präparation der für die Atomsondentomografie benötigten Proben wird heutzutage bevorzugt mit einem *Focused Ion Beam* (FIB) vorgenommen, da dieses Gerät eine sehr präzise Herstellung dünner Spitzen mit genügend kleinen Krümmungsradien ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür ein Nova 600 NanoLab™ der Firma FEI verwendet.

Der schematische Aufbau eines FIB ist in Abb. 3.3 dargestellt. Das FIB besteht dabei aus einer UHV-Kammer, in der sich ein verstellbarer Probenstisch (mit den Probenhaltern sowie dem Probenmaterial), eine Elektronenquelle sowie eine Ga-Ionenquelle befindet, welche um 52° zur Elektronenquelle verkippt ist. Für die gleichzeitige Verwendung der beiden Quellen muss sich der Probenstisch im Schnittpunkt der beiden Teilchenstrahlen befinden. Ein Detektor an der Seite der UHV-Kammer, welcher die Intensität der emittierten Sekundärelektronen und (im Falle des einfallenden Elektronenstrahls) gestreuten Primärelektronen misst, ermöglicht eine genaue Beobachtung des Probenstisches mit sehr hoher Vergrößerung.

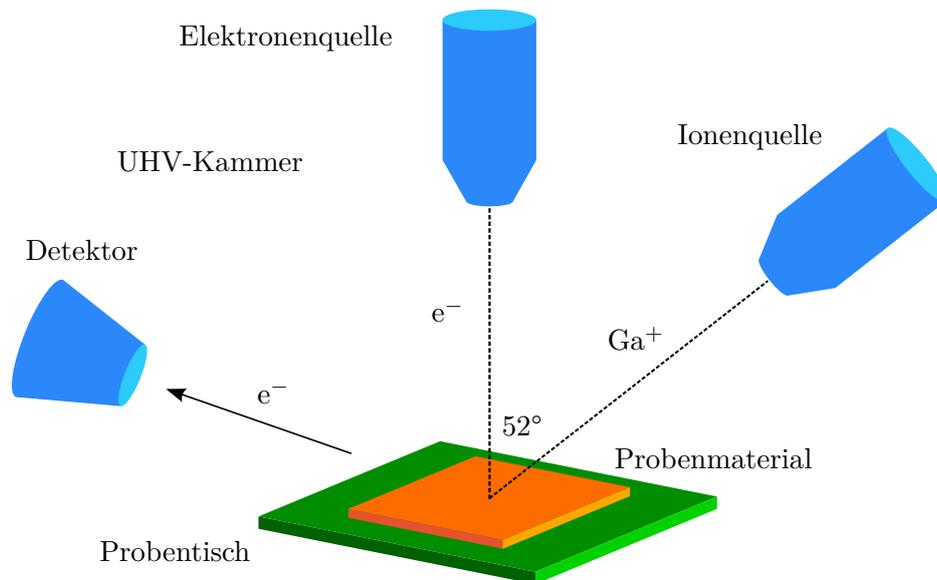


Abb. 3.3. Schematischer Aufbau des Focused Ion Beam (FIB).

Bei der verwendeten Ionenquelle handelt es sich um eine Wolframnadel, welche mit flüssigem Gallium benetzt ist. Durch Feldemission werden die einzelnen Ga-Atome ionisiert und mittels einer angelegten Spannung beschleunigt, wobei der entstehende Ionenstrahl mittels elektrostatischer Linsen auf wenige nm fokussiert wird. Der Ionenstrahl kann neben der optischen Abbildung (durch Emission von Sekundärelektronen) und des Materialabtrags (durch Herausschlagen der einzelnen Atome des entsprechenden Materials) auch zum Deponieren von Platin verwendet werden. Dazu wird über der entsprechenden Oberfläche ein gasförmiges Kohlenwasserstoff-Platin-Gemisch³ in die UHV-Kammer gelassen, welches an der Oberfläche adsorbiert [49]. Die Molekülketten dieses Gases werden beim Abrastern der Oberfläche durch den Ionenstrahl aufgebrochen, wodurch sich die freigesetzten Pt-Atome an der Oberfläche anlagern und so eine relativ gleichmäßige Pt-Schicht entsteht. Somit können einzelne Probenteile miteinander verklebt und befestigt werden.

Ein weiteres wichtiges Werkzeug des FIB ist der sogenannte *Mikromanipulator* (Omni-probe). Dabei handelt es sich um eine sehr feine Wolframspitze, die mittels manueller Steuerung sehr präzise innerhalb der Kammer bewegt werden kann und damit im Zusammenspiel mit der Pt-Deposition den Transport einzelner Materialteile innerhalb des FIB ermöglicht.

³hier: $(CH_3)_3(CH_3C_5H_4)Pt$

3.4 Sputteranlage

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Sputteranlage ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Der für die Deposition erforderliche Ionenstrahl wird mit Hilfe einer sogenannten *Kaufman-Quelle* erzeugt. Dazu werden aus einer Glühkathode Elektronen emittiert, welche auf dem Weg zur entsprechenden Anode mit Atomen eines in die Kammer eingelassenen Edelgases (z.B. Argon) zusammenstoßen und diese ionisieren. Die positiv geladenen Gasionen treten danach durch ein ebenfalls positiv gepoltes Gitter (an dem eine Spannung U_B anliegt), während die Elektronen an diesem (und an der Anode) herausgefiltert bzw. extrahiert werden (das entsprechende Gitter mit der angelegten Spannung U_B und dem durch Elektronenabsorption resultierenden Strom I_B wird daher auch *Extraktionsgitter* genannt).

Die Ionen werden anschließend mittels einer angelegten Spannung U_A (*accelerator voltage*) zu einem zweiten, negativ geladenen Gitter (*Beschleunigungsgitter*) hin beschleunigt und treten als Ionenstrahl mit einem Strahldurchmesser von ca. 3 cm aus der Quelle aus, wobei die Stärke des Strahls durch die Parameter U_B , I_B und U_A vorgegeben werden kann. Um die Aufweitung des Strahls infolge von Coulomb-Wechselwirk-

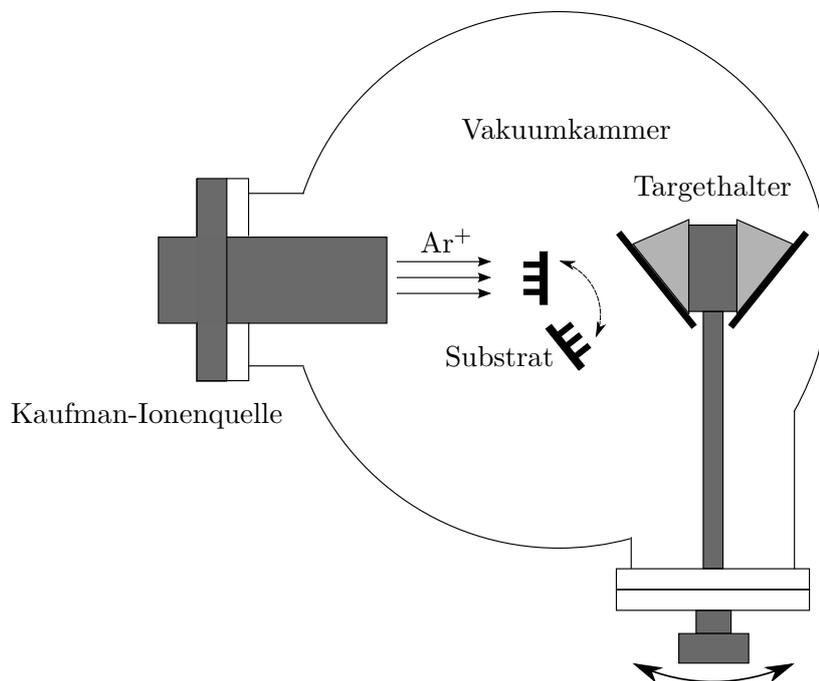


Abb. 3.4. Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Sputteranlage der Georg-August-Universität Göttingen. Das Substrat kann innerhalb der Kammer so gedreht werden, dass es senkrecht zum einfallenden Ionenstrahl steht und so durch diesen vor der Schichtdeposition gereinigt werden kann.

ungen der positiven Gasionen zu minimieren, werden dem Strahl über einen Glühdraht (*Neutralisator*) wieder emittierte Elektronen hinzugefügt.

Der Ionenstrahl trifft anschließend auf das Target, wo die beschleunigten Gasionen einzelne Atome des zu sputternden Materials herausschlagen, welche sich dann auf dem Substrat (d.h. den zu beschichtenden Proben) ablagern. Das Target ist an einer drehbaren Stange befestigt, sodass an der Anlage bis zu 3 verschiedene Targets verwendet werden können, ohne die Kammer belüften zu müssen. Des Weiteren kann das Substrat manuell in den Ionenstrahl gedreht und so vor der eigentlichen Deposition von Schmutz und groben Unebenheiten befreit werden.

4 Probenpräparation

4.1 Ausgangsmaterial

Bei dem zu untersuchenden Material handelte es sich um kommerzielle perlitische Stahldrähte der Nippon Steel Corporation mit nahezu eutektoider Zusammensetzung (die genaue Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist in Tab. 4.1 angegeben) und einem Ausgangsradius von ca. 1.7 mm. Dazu wurde das Material in Form eines Zylinders mit einem Durchmesser von 5.5 mm auf einen Durchmesser von 3.5 mm gestreckt und anschließend auf 1223 K erhitzt und danach auf 873 K abgekühlt, um das zuvor austenierte Material perlitisch umzuwandeln. Danach wird der Stahlzylinder wieder gestreckt, bis er den finalen Durchmesser von ca. 1.7 mm erreicht hat. Abschließend wird der Draht nochmals für 50 s auf 1223 K erhitzt und in einem Bleibad für 20 s auf 833 K abgekühlt [10].

Element	C	Mn	Si	P	S
at.%	3.66	0.48	0.39	0.01	0.01
wt.%	0.81	0.49	0.20	0.006	0.008

Tab. 4.1. Zusammensetzung der Stahldrähte.

Die Drähte wurden anschließend durch Kaltverformung unterschiedlich stark gedehnt, wobei der Grad der Verformung durch die sogenannte *wahre Dehnung*

$$\varepsilon = 2 \ln \left(\frac{d_0}{d} \right) \quad (4.1)$$

angegeben wird (d_0 und d sind dabei der Ausgangs- und der Endradius des jeweiligen Drahtes). In dieser Arbeit wurden neben unverformten Stahlproben ($\varepsilon = 0$) Drähte mit einer Dehnung ε von 1.04, 1.97, 3.05, 3.98 und 5.01 untersucht. Die Erwärmung des Drahtes während der Verformung betrug dabei nie mehr als 100 K [11].

4.2 Focused Ion Beam

Als Probenhalter für die mit dem FIB präparierten Spitzen dienten in dieser Arbeit elektrochemisch gedünnte Wolframdrähte (als Elektrolyt wurde eine 2%-ige NaOH-Lösung bei einer Wechselspannung von ca. 3.5 V verwendet), die in kleine Kupferröhrchen eingeklemmt wurden.

Im FIB wurde zunächst mit dem Ga-Ionenstrahl eine 2.5 μm dicke und ca. 12 μm tiefe Lamelle aus dem jeweiligen Stahldraht geschnitten. Anschließend wurde ein Stück der Lamelle bis auf eine kleine Stelle an der Seite freigeschnitten und die Omniprobe herangefahren. Diese wurde mittels Pt-Deposition mit dem fast freien Lamellenstück verklebt, bevor dieses per Ionenstrahl gänzlich freigeschnitten wurde (Abb. 4.1a). Dabei wurde das Freischneiden durch die Tatsache erschwert, dass sich das entsprechende Lamellenstück aufgrund ferromagnetischer Anziehung immer wieder an das restliche Probenmaterial anlagern wollte. Anschließend wurde die Omniprobe mitsamt dem Lamellenstück an die Spitze des jeweiligen Probenhalters herangefahren, das Lamellenstück mit der vorher abgeflachten Spitze der Wolframnadel mittels Pt-Deposition verklebt und die Omniprobe wieder freigeschnitten (Abb. 4.1b). Danach wurde das angebrachte Probenmaterial an allen Seiten durch weitere Pt-Depositionen an den Kontaktstellen befestigt, um die Probe im Hinblick auf die mechanischen Belastungen während der APT-Messungen ausreichend zu stabilisieren.

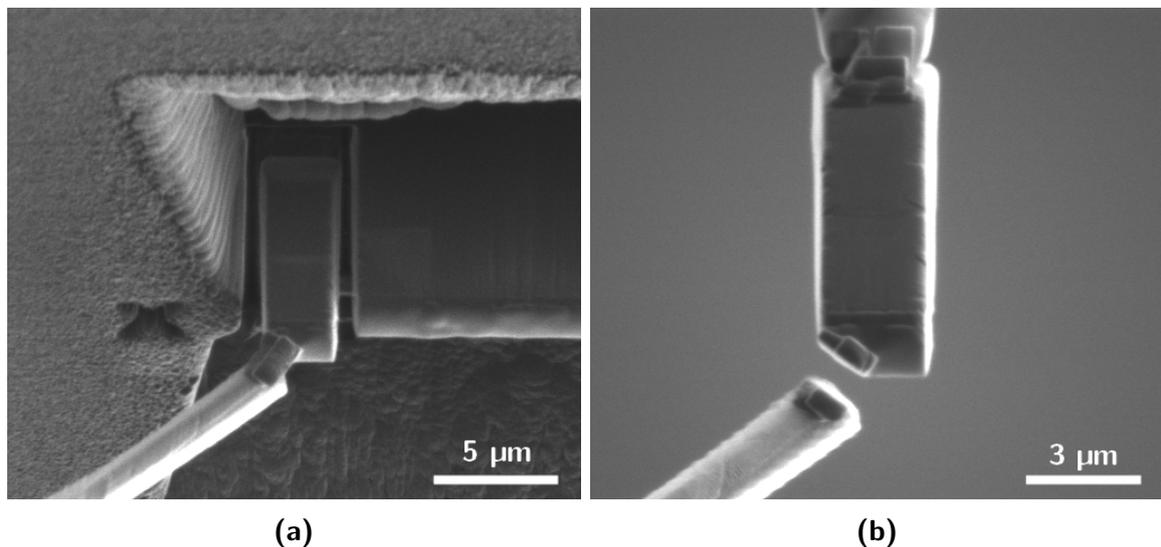


Abb. 4.1. Probenpräparation im Focused Ion Beam (FIB) mit Hilfe der Omniprobe: (a) Herauslösen des Probenmaterials ($\varepsilon = 0$) aus dem Stahldraht und (b) Befestigung des Probenmaterials am Probenhalter (Wolframspitze).

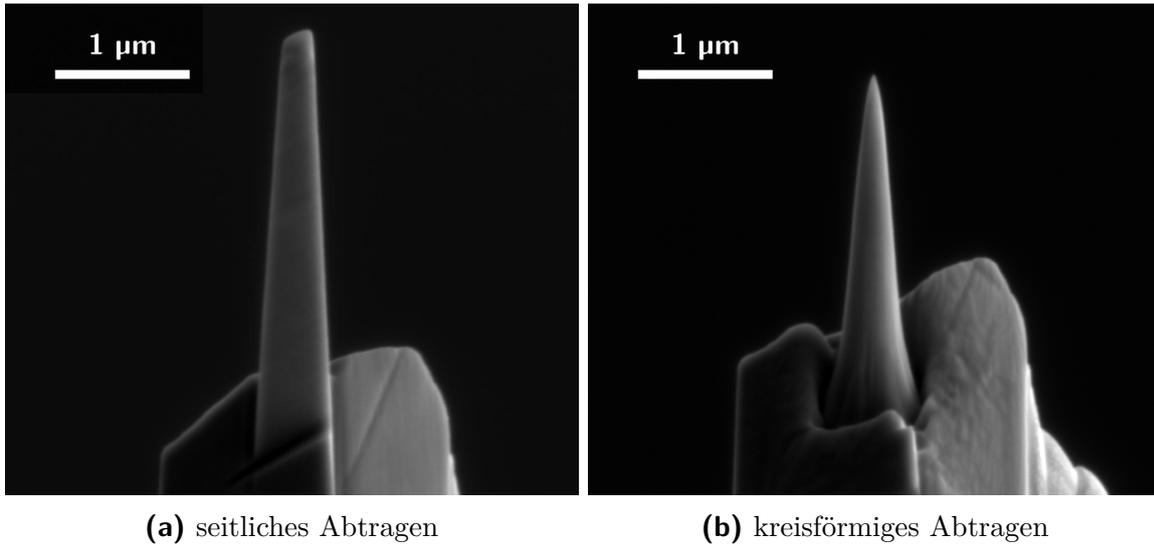


Abb. 4.2. Fertigung einer APT-Probe ($\varepsilon = 0$) im Focused Ion Beam (FIB) mit Hilfe des Ionenstrahls durch seitlichen (a) und kreisförmigen Materialabtrag (b).

In mehreren Schritten wurde dann durch seitlichen Ionenbeschuss Material an den Seitenflächen des Lamellenstücks abgetragen, sodass ein Pyramidenstumpf mit einer $250 \times 250 \text{ nm}^2$ großen Deckfläche und einem Schaftwinkel von 3° entstand (Abb. 4.2a). Dabei wurde der Ionenstrom des Ga-Strahls schrittweise von anfangs 50 auf 10 pA reduziert, um die durch die Ga-Ionen verursachte Schädigung des restlichen Probenmaterials zu minimieren. Als Letztes wurde die Probe gekippt und die pyramidenförmige Spitze durch mehrere kreisförmige Bewegungen des senkrecht auftreffenden Ionenstrahls solange gedünnt, bis eine für APT-Messungen geeignete Spitze mit genügend kleinem Krümmungsradius vorlag (Abb. 4.2b). Für diesen letzten Schritt wurde die Ga-Kontamination des Materials durch eine geringere Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls (10 statt wie bisher 30 kV) nochmals reduziert.

4.3 Feldionenmikroskop

Die APT-Proben wurden vor der Schichtdeposition im FIM bei einem Druck von ca. $1.5 \cdot 10^{-4}$ mbar (mit Neon als Bildgas) und einer Temperatur von 50 K bis zu Spannungen U_0 zwischen 5 und 14 kV entwickelt. Diese Nachbehandlung der mit dem FIB präparierten Spitzen hatte mehrere Gründe.

So sollte durch die Abtragung exponierter und rauerer Bereiche an der Probenoberfläche eine gleichmäßige, annähernd glatte halbkugelförmige Spitze geformt werden, um eine bessere Beschichtung in der Sputteranlage zu gewährleisten. Gleichzeitig diente

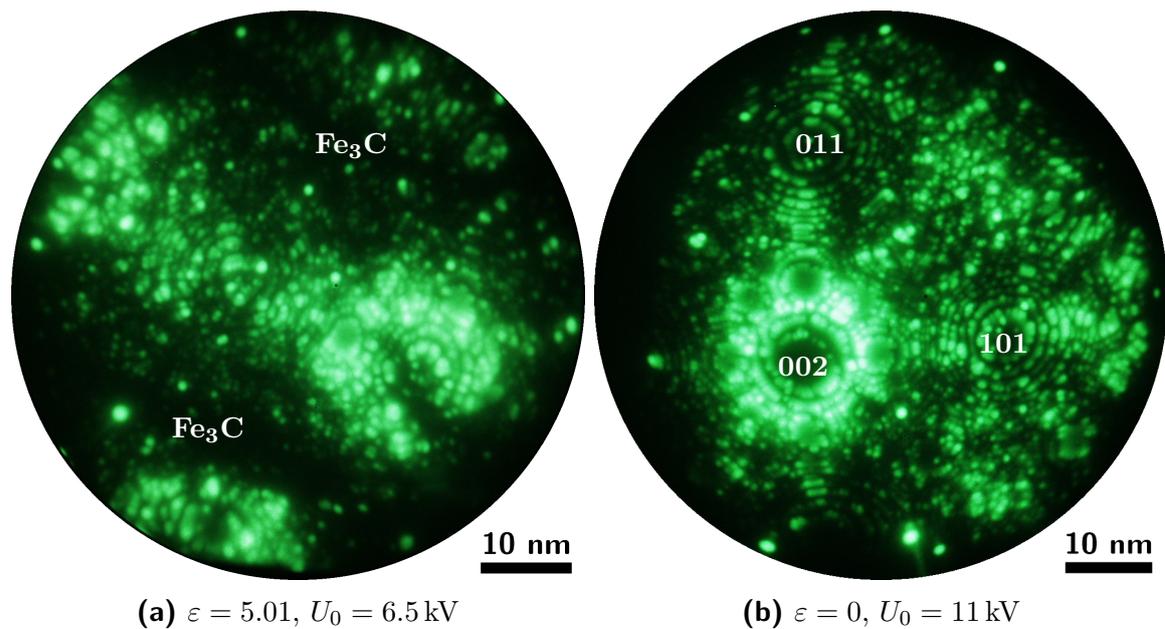


Abb. 4.3. FIM-Bilder präparierter Stahlproben bei ca. $1.5 \cdot 10^{-4}$ mbar (Ne) und 50 K: (a) Identifizierung von Ferrit- (hell) und Zementitlamellen (dunkel) und (b) Identifizierung der kristallographischen Orientierung im Ferrit.

die Abtragung der oberen Spitzenregion der Beseitigung von in ihrer Gitterstruktur beschädigten Probenbereichen, die im FIB durch die Kontamination von Ga-Ionen entstanden sind [50]. Des Weiteren wurden die Proben in der Regel solange entwickelt, bis an der Probenoberfläche (und damit der späteren Grenzfläche) keine bzw. relativ kleine Zementitbereiche (Fe_3C) zu sehen waren, da in dieser Arbeit hauptsächlich die Diffusion in Ferrit untersucht werden sollte und mit den eingesetzten Atomsonden nur ein Teil der Probenoberfläche analysiert werden konnte. Die Zementitbereiche konnten dabei in den FIM-Bilder sehr leicht als dunkle Bereiche neben den hellen Ferritbereichen identifiziert werden (Abb. 4.3a), da die im Eisencarbid enthaltenen C-Atome ein höheres elektrisches Feld für die Feldionisation und Feldverdampfung benötigen als die Fe-Atome, weshalb die Feldionisation im Zementit nicht so stark ausgeprägt ist wie im kohlenstoffarmen α -Eisen. Die FIM-Bilder der am Ende entwickelten Spitzen dienten außerdem der genauen Identifizierung der jeweiligen kristallographischen Orientierung (Abb. 4.3b), welche für die spätere Rekonstruktion des gemessenen Probenvolumens (im Falle der Kalibrierung durch Einstellen des Abstandes der Atomebenen der entsprechenden Kristallrichtung an der Grenzfläche) benötigt wird¹.

¹Die Identifizierung der kristallographischen Ordnung einer Probe kann bei einem in der Atomsonde integrierten FIM auch vor Beginn oder am Ende der APT-Messung vorgenommen werden.

4.4 Schichtdeposition

Nach der Behandlung der APT-Proben im FIM wurden diese in der Sputteranlage mit Nickel sowie im späteren Verlauf der Arbeit zusätzlich mit Silber beschichtet. Diese zusätzliche Ag-Schicht diente sowohl einem besseren Oxidationsschutz der Proben als auch einer gewissen Stabilisierung der Spitzen am Anfang der APT-Messungen, da in dieser Phase (wo die Probe aufgrund der noch unregelmäßigen Feldverdampfung infolge von noch exponierten Bereichen relativ instabil ist) wegen des Abtrags der Ag-Atome zunächst ein niedrigeres elektrisches Feld (24 V/nm) als im Nickel (35 V/nm) benötigt [46] und die Probe somit nicht gleich zu stark belastet wurde.

Die APT-Proben wurden wie auch die jeweiligen Targets vor der ersten Beschichtung nochmals kurz mit dem Ionenstrahl der Kaufman-Quelle gereinigt. Die Einstellungen der Kaufman-Quelle sowie die jeweiligen Zeiten sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Da sich im Laufe der Zeit herausstellte, dass es am Anfang der APT-Messungen stets zu Teilabrissen der Spitzen (und damit zu einem Verlust der aufdeponierten Schichten) kam, wurde die Dicke der Ag- und Ni-Schicht schrittweise erhöht, um nach einem Teilabriss noch eine genügend dicke Ni-Schicht für die spätere Auswertung zur Verfügung zu haben.

	Gasfluss [sccm]	I_B [mA]	U_B [V]	U_A [V]	Druck [10^{-4} mbar]	Zeit [s]
Target-Reinigung	1.05	20	600	200	1.5 – 3.0	120
Proben-Reinigung	1.05	20	600	200	1.5 – 3.0	30
Ni-Beschichtung	1.05	20	600	200	1.5 – 3.0	210 – 690
Ag-Beschichtung	1.05	20	600	200	1.5 – 2.2	180 – 240

Tab. 4.2. Einstellungen und Zeiten der Schichtdeposition der APT-Proben.

Die Sputterraten für Nickel und Silber für die in Tab. 4.2 genannten Einstellungen wurden im Vorfeld mit Hilfe planarer Si-Substrate bestimmt. Diese wurden für eine bestimmte Zeit mit dem jeweiligen Material beschichtet und die Schichtdicke im Elektronenmikroskop des FIB (nach dem Schneiden eines Grabens in das Substrat durch den Ga-Ionenstrahl) gemessen. Daraus ergab sich für Nickel eine Sputterrate von (6.1 ± 0.3) nm/min und für Silber (14.3 ± 0.4) nm/min². Allerdings ist bei der Beschichtung von APT-Proben zu berücksichtigen, dass die Sputterrate auf abgerundeten (halbkugelförmigen) Oberflächen um etwa 1/3 kleiner ist als auf planaren.

²gemessen von E. Franke am Institut für Materialphysik (IMP) der Georg-August-Universität Göttingen

4.5 Wärmebehandlung

Um die Diffusion von Nickel im Ferrit der Stahlproben untersuchen zu können, wurden die APT-Proben nach der Schichtdeposition bei verschiedenen Temperaturen für unterschiedliche Zeiten wärmebehandelt.

Die aus den unterschiedlich stark verformten Stahldrähten gefertigten Proben wurden bei 473 K für meist 8 h (manche auch für 24 h) in einem Halogenofen bei einem Druck von 10^{-7} bis 10^{-8} mbar ausgelagert. Der Vorteil dieses speziell für APT-Proben konstruierten Halogenofens liegt v.a. in der schnellen Abkühlung der jeweiligen Probe nach der Wärmebehandlung. Allerdings konnte in dieser Apparatur immer nur jeweils eine Probe ausgelagert werden. Auch die spätere Wärmebehandlung unverformter Stahlproben ($\varepsilon = 0$) bei 523 K wurden am Halogenofen durchgeführt, wobei die Glühzeit hier in der Regel bei 24 h lag, um durch die resultierende größere Diffusionslänge ein breiteres und damit besser auszuwertendes Konzentrationsprofil zu erhalten. Einige dieser Proben wurden nur für 8 h ausgelagert.

Des Weiteren wurden unverformte Stahlproben bei 423 K wärmebehandelt. Aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (vgl. Kap. 2.2) war hier eine entsprechend höhere Diffusionszeit erforderlich, um ein für die Auswertung ausreichend breites Konzentrationsprofil zu erhalten. Die Wärmebehandlung fand in diesem Fall in einem evakuierten Rohrofen bei Drücken zwischen 10^{-4} und 10^{-7} mbar statt, wobei hier mehrere Proben gleichzeitig ausgelagert werden konnten. Die Abkühlung der Proben erfolgte in diesem Ofen zwar deutlich langsamer als im Halogenofen, fiel allerdings angesichts der langen Auslagerungszeiten von 5 bis 6 Tagen (120 bzw. 144 h) sowie der sehr geringen Diffusiongeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich nicht so stark ins Gewicht.

4.6 Präparation aus Schichtpaket

Eine andere, im Verlauf dieser Arbeit angewandte Präparationsmethode war die Fertigung einer APT-Probe (mit Hilfe des FIB) aus einem vorher gesputterten Schichtpaket. Dadurch konnte eine ebene Grenzfläche zwischen Probenmaterial und Ni-Schicht hergestellt werden (im Gegensatz zur Präparationsmethode in den vorherigen Abschnitten, aus der eine gekrümmte, halbkugelförmige Grenzfläche resultierte), was eine einfachere Auswertung der gemessenen Konzentrationsprofile versprach. Die Probenpräparation beschränkte sich dabei auf das unverformte Probenmaterial ($\varepsilon = 0$).

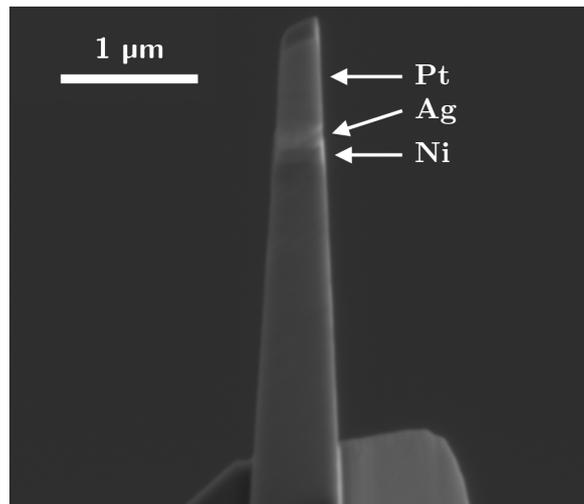


Abb. 4.4. SEM-Bild einer aus einem Schichtpaket herausgeschnittenen Probe ($\varepsilon = 0$) vor dem kreisförmigen Abtragen im Focused Ion Beam (FIB).

Zunächst wurde ein Stück unverformter Stahldraht in Epoxitharz eingebettet und nach dessen Härtung mit einer Schleifmaschine poliert, bis eine annähernd glatte Längsquer-schnittsfläche des Drahtes vorlag, welche anschließend in der Sputteranlage (mit den Einstellungen aus Tab. 4.2) mit Nickel (ca. 150 nm) und Silber (ca. 250 nm) beschichtet wurde. Aus diesem Schichtpaket wurde dann im FIB eine Lamelle (mit einer zusätzli-chen Pt-Schicht, um das Schichtpaket vor zu starker Ga-Kontamination zu schützen) herausgeschnitten und aus dieser wiederum entsprechende Probenspitzen präpariert (vgl. Kap. 4.2), wobei die Spitzen solange gedünnt wurden, bis die gesamte Pt- und Ag-Schicht abgetragen war. Dabei diente die Ag-Schicht als Orientierung, da schwere Elemente deutlich stärker Elektronen reflektieren bzw. emittieren als leichte Elemente. Die Ag-Schicht erschien somit im SEM-Bild deutlich heller als die anderen Schichten (Abb. 4.4).

5 Ergebnisse

5.1 Messparameter

Die APT-Messungen wurden anfangs am TAP des Instituts für Materialphysik (IMP) der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Allerdings stellten sich bereits nach wenigen Messungen massive technische Probleme am Detektor (Ausfall mehrerer Anoden) ein, die nicht behoben werden konnten, weshalb die restlichen Messungen an anderen, kommerziellen Atomsonden vorgenommen wurden.

Die Messungen am LEAP wurden von U. Tezins am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE) in Düsseldorf und die LaWaTAP-Messungen an der King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) in Thuwal (Saudi-Arabien) von Dr. T. Boll durchgeführt. Die verwendeten Parameter der APT-Messungen sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Atomsonde	T [K]	Evaporationsrate [Atome/Puls]	f [kHz]	U_P/U_0 [%]	Druck [mbar]
TAP	30 – 40	0.001 – 0.010	1 – 2	20	$10^{-10} - 10^{-9}$
LEAP	65 – 75	0.005	200	15	$\sim 10^{-10}$
LaWaTAP	50 – 60	0.001 – 0.050	10	17	$\sim 1.5 \cdot 10^{-10}$

Tab. 5.1. Messparameter der APT-Messungen.

5.2 Massenspektren

Das typische Massenspektrum einer im LEAP gemessenen Probenspitze ist in Abb. 5.1 dargestellt. Neben den Peaks für Eisen (27, 28 und 28.5 u), Nickel (29, 30, 30.5, 31 und 32 u), Silicium (14, 14.5 und 15 u), Mangan (27.5 u), Phosphor (10.33 und 15.5 u) und Schwefel (16 u, zusammen mit Sauerstoff) sind besonders die Peaks des

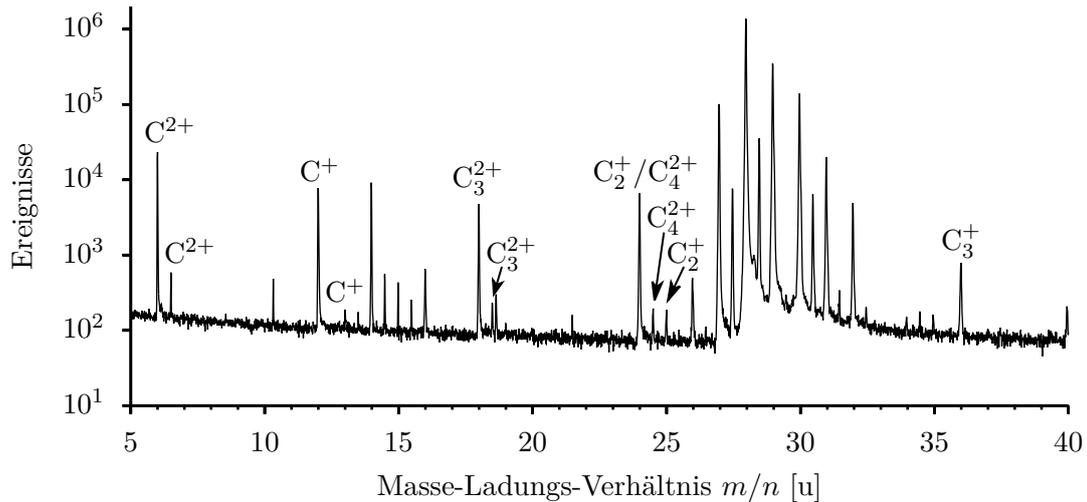


Abb. 5.1. Kohlenstoff-Peaks im Massenspektrum des rekonstruierten Analysevolumens ($69 \times 71 \times 83 \text{ nm}^3$) einer mit dem LEAP gemessenen APT-Probe ($\varepsilon = 0$, $523 \text{ K}/8 \text{ h}$). Die Peaks der anderen Komponenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht beschriftet.

Kohlenstoffs¹ (C^+ und C^{2+}) sowie seiner Moleküle (C_2^+ , C_2^{2+} , C_3^+ , C_3^{2+} und C_4^{2+}) für die spätere Auswertung (v.a. für die Bestimmung der C-Konzentration im Ferrit) von großer Bedeutung.

Die Peaks bei 12 und 24 u beinhalten dabei verschiedene Kohlenstoff-Moleküle (C^+ und C_2^{2+} bzw. C_2^+ und C_4^{2+}), was bei einer Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Material berücksichtigt werden muss. Für $m/n = 12 \text{ u}$ ermittelten Sha et al. [51] einen C_2^{2+} -Anteil von weniger als 5 %, weshalb der Peak für die weitere Auswertung ausschließlich C^+ zugeordnet wurde. Die Einordnung des Peaks bei $m/n = 24 \text{ u}$ erwies sich dagegen als schwierig, da der Anteil der C_2^+ - und C_4^{2+} -Ionen von der jeweiligen Phase, in der sich die Ionen befanden, abhängig ist. Li et al. [13] fanden heraus, dass der Peak im Ferrit (α -Eisen) zu 100 % aus C_2^+ -Ionen besteht, während im Zementit (Fe_3C) ein höherer Anteil an C_4^{2+} -Ionen (85 bis 90 %) vorliegt. Für die Bestimmung der C-Konzentration in Ferrit wurde demzufolge der Peak einfach C_2^+ zugeschrieben, während für die Konzentrationsbestimmung im Zementit der Anteil der C_4^{2+} -Ionen separat bestimmt werden musste.

Dies geschah anhand des $(^{12}\text{C}_3^{13}\text{C})^{2+}$ -Peaks bei $m/n = 24.5 \text{ u}$, welcher ausschließlich in Massenspektren mit zementithaltigem Material auftrat. Nach Sha et al. [51] sind dabei 4.29 % aller C_4^{2+} -Ionen in diesem Peak enthalten, während der Großteil (95.63 %) bei $m/n = 24 \text{ u}$ zu finden ist. Mit Hilfe dieser Verteilung ließ sich nun über die Anzahl

¹mit den Isotopen ^{12}C (98.9 %) und ^{13}C (1.1 %)

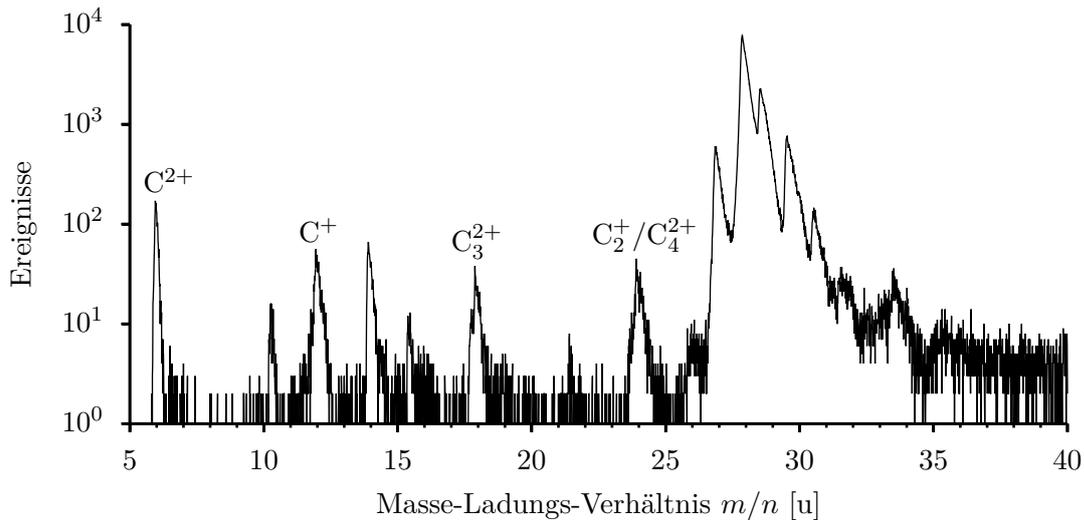


Abb. 5.2. Kohlenstoff-Peaks im Massenspektrum des rekonstruierten Analysevolumens ($20 \times 20 \times 28.5 \text{ nm}^3$) einer mit dem LaWaTAP gemessenen APT-Probe ($\varepsilon = 5.01$, $473 \text{ K}/24 \text{ h}$).

der Ionen bei $m/n = 24.5 \text{ u}$ der Anteil der C_4^{2+} -Ionen bei $m/n = 24 \text{ u}$ bestimmen, allerdings war es dabei nicht möglich, die Zementitbereiche separat zu betrachten, sodass sich die berechneten Anteile auf das gesamte Volumen (Ferrit und Zementit) bezogen und bei der Berechnung des C-Gehalts im Kohlenstoff weniger Kohlenstoff-Moleküle als C_4^{2+} betrachtet wurden als tatsächlich der Fall war.

Im Vergleich zum LEAP wies das LaWaTAP eine deutlich schlechtere Massenauflösung auf², was in den entsprechenden Massenspektren zu verhältnismäßig breiten Peaks führte (Abb. 5.2), wodurch kleinere benachbarte Peaks (wie der Mn^{2+} -Peak bei $m/n = 27.5 \text{ u}$) nicht mehr aufgelöst werden konnten. Dies betraf auch den C_4^{2+} -Peak bei $m/n = 24.5 \text{ u}$, sodass bei diesen Proben die Bestimmung des C_4^{2+} -Anteils bei $m/n = 24 \text{ u}$ entfiel. Die hierbei gemessenen Zementitbereiche wiesen demzufolge bei der Auswertung eine im Vergleich zu den mit dem LEAP gemessenen Proben geringere C-Konzentration als tatsächlich vorhanden auf. Außerdem standen aufgrund der kleineren Analysefläche („field of view“) weniger Atome zur Verfügung, was zu einer im Vergleich zum LEAP schlechteren Statistik führte. Dadurch konnten kleinere alleinstehende Peaks nicht vom Hintergrund unterschieden und damit nicht identifiziert werden.

²Für das LaWaTAP wurde ein Auflösungsvermögen $m/\Delta m$ von 89 ± 17 errechnet, während beim LEAP ein Wert von 935 ± 9 ermittelt wurde. Δm wurde dabei aus der Halbwertsbreite (FWHM) des Fe-Peaks bei $m/n = 28 \text{ u}$ bestimmt.

5.3 Rekonstruktion der APT-Messungen

Da die für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten benötigten Konzentrationsprofile an der Nickel/Ferrit-Grenzfläche lediglich eine Diffusionslänge von wenigen nm aufwiesen, musste für eine aussagekräftige Auswertung eine sehr präzise Rekonstruktion der gemessenen Probenvolumina vorgenommen werden. Diese erfolgte aufgrund der unterschiedlichen Auflösungsmöglichkeiten der verwendeten Atomsonden auf verschiedene Weise.

Im Falle der Messungen am TAP und am LaWaTAP wurde die Kalibrierung des Analysevolumens über die Anpassung des Faktors ($k_F F_E$) vorgenommen (vgl. Kap. 3.2.2), da sowohl beim TAP als auch beim LaWaTAP einzelne Atomebenen aufgelöst werden konnten, was (bei Kenntnis der kristallographischen Orientierung der Probe mittels integriertem FIM) eine sehr präzise Kalibrierung des gemessenen Probenvolumens ermöglichte (Abb. 5.3). Die Rekonstruktion und Auswertung der APT-Daten erfolgte dabei im Falle des TAP mit der institutseigenen Software Atoms3D und im Falle des LaWaTAP mit dessen Auswerteprogramm Tap3Ddata (Abb. 5.4a).

Da sowohl Eisen als auch Nickel eine Feldverdampfungsfeldstärke F_E von 35 V/nm besitzen [46], war an der Grenzfläche zwischen Ni-Schicht und Ferritkörnern auch keine Aufweitung des Analysevolumens infolge fehlerhafter Skalierung zu beobachten. Dagegen führte das Vorhandensein großer Zementitlamellen (mit großem C-Anteil)

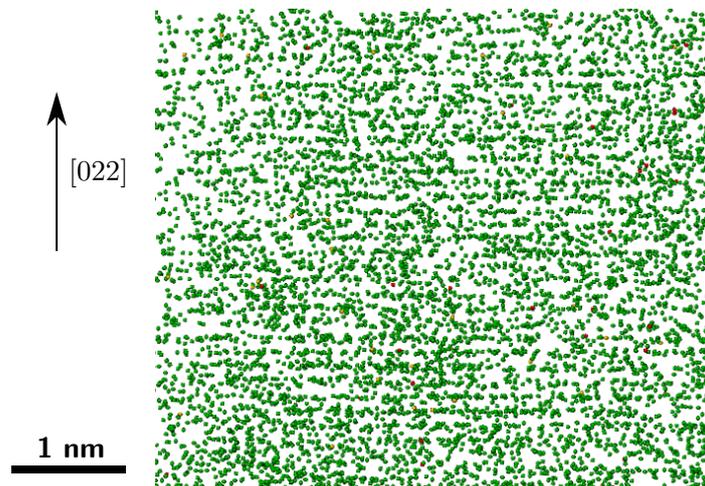


Abb. 5.3. Rekonstruktion einer TAP-Messung ($\varepsilon = 1.97$, ohne Wärmebehandlung). Die Probe wurde vor Beginn der Messung mit Hilfe des integrierten FIM an einem (022)-Pol der Ni-Schicht ausgerichtet. Bei der anschließenden Rekonstruktion wurde der Faktor ($k_F F_E$) solange angepasst, bis der Abstand der entsprechenden Atomebenen in der Ni-Schicht (grün) mit (0.126 ± 0.004) nm annähernd dem theoretischen Wert (0.124 nm) entsprach.

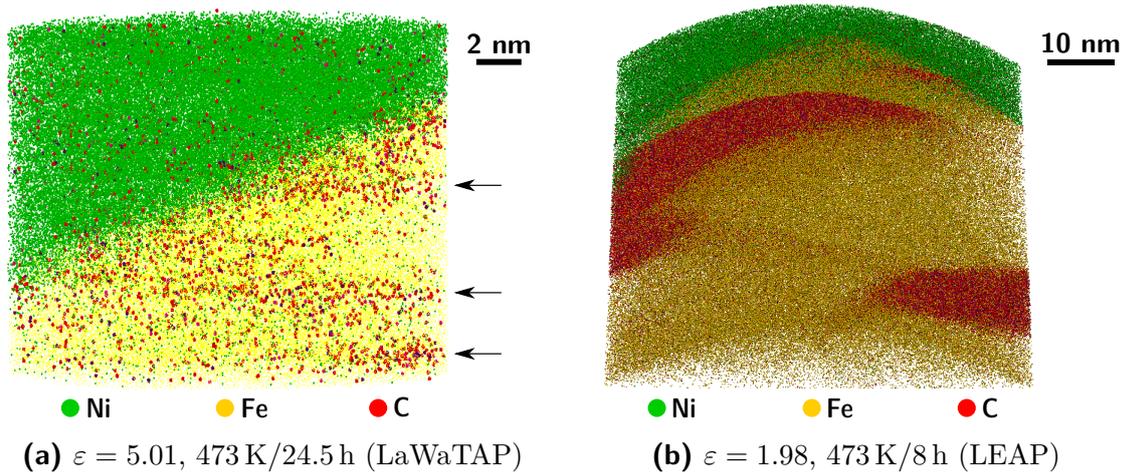


Abb. 5.4. Ausschnitte rekonstruierter Probenvolumina. (a) Die schmalen, kohlenstoffreichen Zementitlamellen (Fe_3C) sind mit Pfeilen gekennzeichnet. (b) Die Krümmung der (x, y) -Ebene an den Rändern ist deutlich zu sehen.

zu deutlichen Skalierungsfehlern, da Kohlenstoff eine im Vergleich zu den anderen im Probenmaterial vorhandenen Elementen sehr hohe Feldverdampfungsfeldstärke (C^+ : 142 V/nm, C^{2+} : 103 V/nm) besitzt [46]. Im Falle der LaWaTAP-Messungen stand bei der Rekonstruktion der Daten mit der Software Tap3Ddata die Möglichkeit zur Verfügung, diese lokalen Vergrößerungseffekte durch entsprechende Korrekturalgorithmen zu berücksichtigen. Allerdings war hierbei nicht klar, welche Korrektur konkret angewendet wurde, da der entsprechende Quellcode des Rekonstruktionsalgorithmus nicht einsehbar war.

Aufgrund der niedrigeren Tiefenauflösung sowie der geringeren Detektionseffizienz ζ konnten bei den mit dem LEAP gemessenen Probenvolumina keine einzelnen Atomebenen beobachtet werden, was eine Kalibrierung mit Hilfe des Faktors ($k_F F_E$) unmöglich machte. Stattdessen erfolgte hier die Rekonstruktion (mit Hilfe des geräteeigenen Software IVASTM) über die geometrische Beziehung in Gl. (3.10) mit dem jeweiligen Krümmungsradius am Anfang der Messung sowie dem entsprechenden Schaftwinkel γ . Da es jedoch am Anfang der LEAP-Messungen fast immer zu Teilabrissen der Probenspitzen (bzw. der aufdeponierten Schichten) kam und dadurch die Probengeometrie stark beeinflusst wurde, wurde das Analysevolumen stattdessen an den jeweiligen Krümmungsradius am Ende der APT-Messung angepasst. Die jeweiligen Krümmungsradien und Schaftwinkel der erfolgreich gemessenen Proben wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (Nova 600 NanoLabTM, Philips SEM 515) gemessen. Die weitere Auswertung der Daten wurde mit dem Programm Atoms3D durchgeführt.

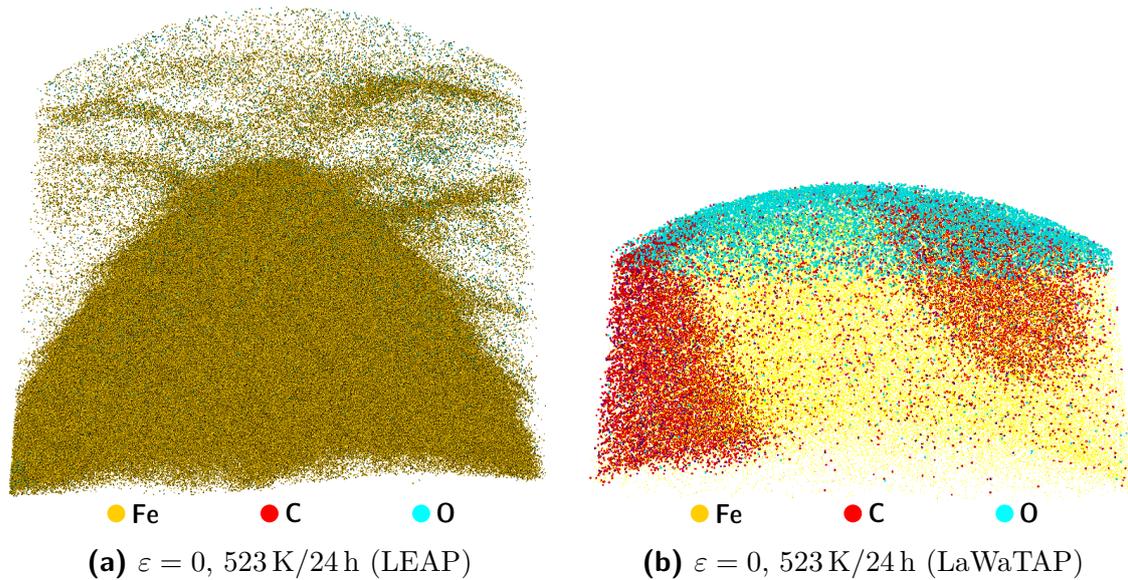


Abb. 5.5. Ausschnitte rekonstruierter Probenvolumina (unskaliert). (a) Intermetallische FeNi_3 -Ausscheidungen in der Ni-Schicht. Die Ni-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. (b) Aus dem Schichtpaket präparierte APT-Probe. Die Proben rissen dabei in den meisten Fällen im Bereich der Nickel/Stahl-Grenzfläche ab, welche stark mit Sauerstoff angereichert war.

Bei der Rekonstruktion der mit dem LEAP gemessenen Proben wurde stets eine leichte Krümmung in der (x, y) -Ebene beobachtet, was sich besonders bei den eigentlich gerade verlaufenden Zementitlamellen bemerkbar machte (Abb. 5.4b). Dies ist höchstwahrscheinlich auf die im Vergleich zu den anderen Atomsonden große Analysefläche („field of view“) und die damit verbundene starke Winkelabhängigkeit des Bildkompressionsfaktors ξ (vgl. Kap. 3.2.2) zurückzuführen, welche offenbar nicht vollständig beim Rekonstruktionsvorgang ausgeglichen werden konnte. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass die Randgebiete der rekonstruierten Probenvolumina im Vergleich zur Volumenmitte falsch skaliert worden und damit hinsichtlich der weiteren Auswertung mit einem gewissen Fehler behaftet sind.

In den bei 523 K ausgelagerten Proben wurden in den meisten Fällen schmale langgezogenen Eisenansammlungen innerhalb der Ni-Schicht beobachtet (Abb. 5.5a), während diese bei niedrigeren Auslagerungstemperaturen überhaupt nicht auftraten. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um Ausscheidungen der intermetallischen FeNi_3 -Phase, die sich erst bei Temperaturen über 473 K (und das anfangs auch nur innerhalb der Ni-Korngrenzen) bilden konnte. Da es aufgrund der bei höheren Temperaturen verstärkt auftretenden FeNi_3 -Ausscheidungen sehr schwierig geworden wäre, eine ausreichend große Nickel/Ferrit-Grenzfläche ohne Artefakte (Korngrenzen, Zementit im

Stahl und Ausscheidungen im Nickel) für die weitere Auswertung (Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Nickel in Eisen) zu finden, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Messungen bei höheren Auslagerungstemperaturen durchgeführt. Der Eisengehalt der Ausscheidungen lag mit 15 bis 20 at.% etwas über den bei dieser Temperatur zu erwartenden Wert von 12.5 at.% [29].

Die Messungen der aus dem Schichtpaket präparierten Proben (Kap. 4.6) verlief dagegen nicht sehr erfolgreich, da nahezu alle Spitzen bereits in der Ni-Schicht bzw. an der Grenzfläche abrissen, was eine weitere Auswertung der Messungen hinsichtlich der Diffusion im Bereich der Grenzfläche unmöglich machte. In den (meist unskalierten) rekonstruierten Analysevolumina war stets ein hoher Sauerstoffgehalt (8 bis 16 at.%) am Übergang von der Ni-Schicht in den Stahl festzustellen (Abb. 5.5b). Offenbar drang verstärkt Sauerstoff von den ungeschützten Seiten der Probenspitze in die betreffende Region ein, was infolge der Oxidation des Materials zu einer sinkenden elektrischen Leitfähigkeit und schließlich zu einer verstärkten Instabilität der Probe im Spannungs-Modus führte. Aus diesem Grund wurde die Präparation von Proben aus dem Schichtpaket nicht weiter verfolgt und stattdessen wieder die konventionelle Präparationsmethode (Schichtdeposition nach der FIB-Präparation) angewendet.

5.4 C-Konzentration

Für die Bestimmung der C-Konzentration im Ferrit wurde im rekonstruierten Probenvolumen in unmittelbarer Nähe der Nickel/Stahl-Grenzfläche ein möglichst breites Zylindervolumen ausgewählt und dessen C-Gehalt (unter Berücksichtigung der einzelnen C-Atome sowie der C₂- und C₃-Moleküle) bestimmt. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich das Zylindervolumen in ausreichender Distanz zu mit Kohlenstoff angereicherten Korngrenzen und Zementitlamellen befand, um keine aus diesen Bereichen stammenden Atome oder Moleküle des Kohlenstoffs mitzählen zu müssen, welche aufgrund der geringen Konzentrationswerte im Ferrit (weniger als 1 at.%) sehr stark ins Gewicht fallen würden. Die Konzentrationsbestimmung im Ferrit wurde auch bei den nicht skalierten Probenvolumina durchgeführt, da das Volumen auf die in at.% angegebenen Konzentrationswerte keinen Einfluss hat. Im Gegensatz dazu wurde für die Konzentrationsbestimmung im Zementit ein Zylinder senkrecht zur Lamelle positioniert und ein Konzentrationsprofil mit den entsprechenden C-Teilchen (C, C₂ und C₃) erstellt, wobei hier der entsprechende Anteil der C₄²⁺-Ionen (vgl. Kap. 5.2) berücksichtigt werden musste.

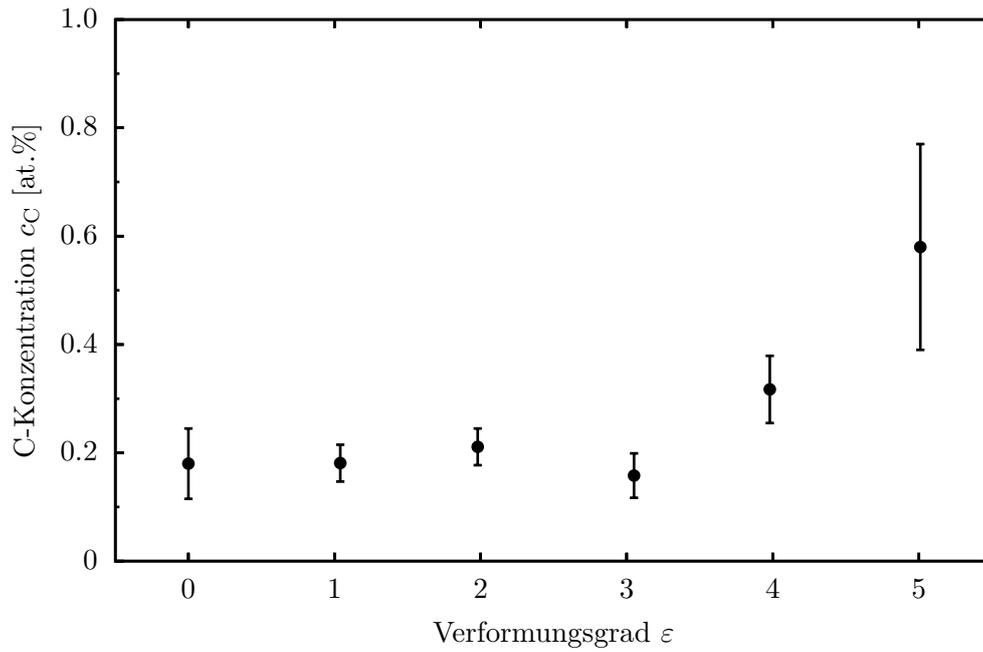
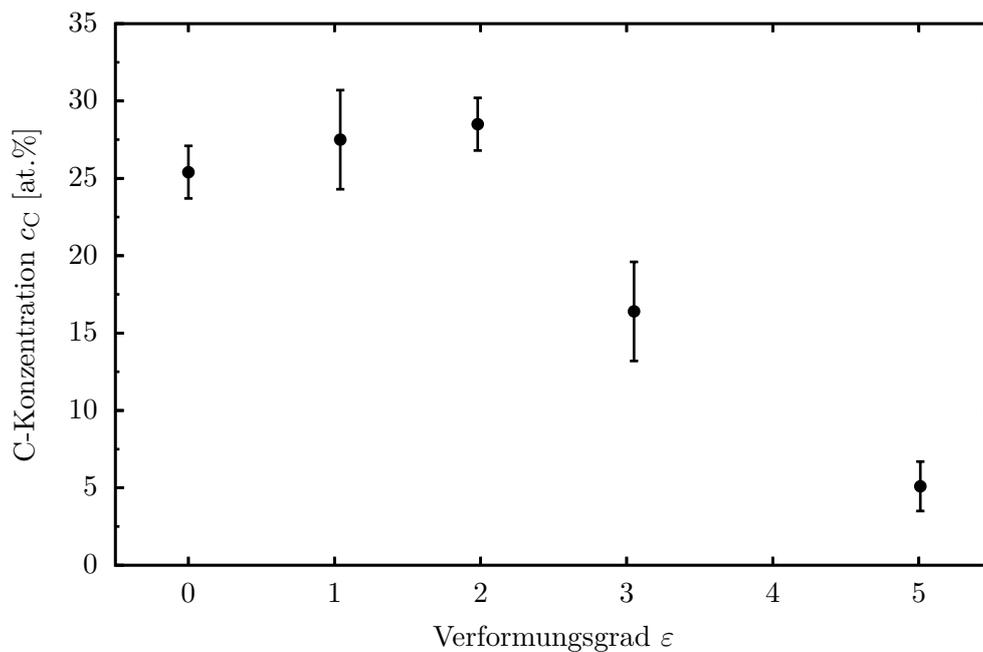
(a) Kohlenstoff in Ferrit (α -Eisen)(b) Kohlenstoff in Zementit (Fe_3C)

Abb. 5.6. C-Konzentration in Stahl (wärmebehandelt bei 473 K) in Abhängigkeit der mechanischen Verformung.

In Abb. 5.6 ist die C-Konzentration in Ferrit und Zementit (nach der Wärmebehandlung bei 473 K) in Abhängigkeit des Verformungsgrades ε dargestellt. Im Ferrit liegt die C-Konzentration im unverformten Zustand ($\varepsilon = 0$) mit (0.18 ± 0.07) at.% deut-

lich über der Konzentration im thermischen Gleichgewicht (ca. 0.01 at.%) und bleibt für kleine Dehnungen $\varepsilon \leq 3.05$ relativ konstant. Auch im Zementit bleibt die C-Konzentration für kleinere Verformungen konstant, wobei der Kohlenstoffgehalt mit 25 bis 30 at.% leicht über der stöchiometrischen Zusammensetzung des Zementits (Fe_3C) liegt. Bei höheren Verformungsgraden ($\varepsilon > 3.05$) steigt die C-Konzentration im Ferrit auf bis zu (0.58 ± 0.20) at.% ($\varepsilon = 5.01$) an, während fast gleichzeitig ($\varepsilon \geq 3.05$) der C-Gehalt im Zementit rapide abnimmt. Dabei setzt die teilweise Zementitauflösung bereits bei $\varepsilon = 3.05$ ein, während der Anstieg der C-Konzentration im Ferrit erst bei $\varepsilon = 3.98$ zu beobachten war. Des Weiteren zeigte sich im Zementit eine starke Abhängigkeit der C-Konzentration von der jeweiligen Lamellendicke d (Tab. 5.2), welche ebenfalls für kleine Dehnungen konstant bleibt und bei größerer Verformung kleiner wird. Aufgrund dieser offensichtlichen Korrelation wurde die C-Konzentration im Zementit nur bei korrekt rekonstruierten Probenvolumina ermittelt. Aus diesem Grund stand für $\varepsilon = 5.01$ nur eine brauchbare, mit dem LaWaTAP durchgeführte APT-Messung zur Verfügung stand, weshalb in diesem Fall aufgrund des fehlenden Peaks bei $m/n = 24.5$ u für die Konzentrationsbestimmung kein C_4^{2+} -Anteil berücksichtigt werden konnte. Die daraus resultierende C-Konzentration ist demzufolge kleiner als es der Realität entspricht.

ε	c_C [at.%]	d [nm]
0	25.4 ± 1.7	7 ± 1
1.04	27.5 ± 3.2	7 ± 1
1.97	28.5 ± 1.7	8 ± 1
3.05	16.4 ± 3.2	3 ± 1
5.01	5.1 ± 1.6	1.5 ± 0.5

Tab. 5.2. C-Konzentration und Dicke der gemessenen Zementitlamellen (wärmebehandelt bei 473 K).

5.5 Konzentrationsprofile

Für die Bestimmung der Konzentrationsprofile an der Nickel/Ferrit-Grenzfläche wurde in der Regel ein Analysezyylinder im rekonstruierten Probenvolumen möglichst senkrecht zur Grenzfläche ausgerichtet und die darin enthaltenen Atome in einer festgelegten Schrittweite von 0.1 nm in Blöcken der Dicke 0.1 nm entlang der Zylinderachse gezählt. Der Radius des Zylinders wurde dabei so gewählt, dass er sowohl groß genug war, um eine genügend hohe Anzahl beinhaltender Atome und damit eine aussage-

kräftige Statistik zu gewährleisten, aber auch klein genug war, um den Einfluss der gekrümmten Grenzfläche (und damit die Gefahr der „Aufweichung“ des entsprechenden Konzentrationsprofils) so klein wie möglich zu halten. Da aus den Konzentrationsprofilen der Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} von Nickel und Eisen bestimmt werden sollte, wurden bei der Konzentrationsbestimmung auch nur die jeweils enthaltenden Ni- und Fe-Atome berücksichtigt. Des Weiteren wurden für die Konzentrationsprofile möglichst Stellen an der Grenzfläche ausgesucht, die keine die Matrixdiffusion beeinflussende Defekte (Korngrenzen, Zementit- oder FeNi₃-Ausscheidungen) enthielten oder sich in deren unmittelbarer Umgebung befanden.

Beim Auswerteprogramm Tap3Ddata stand außerdem die Möglichkeit der Erstellung eines sogenannten *Proxigramms* zur Verfügung. Dazu wurde zunächst in einem ausgewählten Bereich des rekonstruierten Volumens eine sogenannte *Iso-Surface* (eine Fläche mit konstanter Konzentration) mit 50 at.% Ni erstellt und an mehreren Punkten dieser Fläche senkrecht dazu verlaufende Konzentrationsprofile erstellt. Diese wurden anschließend gemittelt und in einem einheitlichen Konzentrationsprofil zusammengefasst. Diese Methode stand zwar auch beim Auswerteprogramm IVAS des LEAP zur Verfügung, allerdings war es bei dieser Software nicht möglich, die Iso-Surface auf einen ausgewählten (defektfreien) Bereich der Grenzfläche zu begrenzen, sodass bei der Erstellung eines Proxigramms auch Korngrenzen oder Ausscheidungen mit einbezogen worden wären.

In Abb. 5.7 sind einige ausgewählte Konzentrationsprofile an der Nickel/Ferrit-Grenzfläche bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen dargestellt. Im Falle der nicht ausgelagerten Probe wurde davon ausgegangen, dass aufgrund der vernachlässigbar kleinen Beweglichkeit der Atome bei Raumtemperatur keine Diffusion stattfand. Trotzdem ist im Konzentrationsverlauf kein abrupter Übergang von der Ni-Schicht zur Fe-Matrix zu beobachten, vielmehr ist die Nickel/Ferrit-Grenzfläche durch einen ca. 1 nm breiten Übergangsbereich gekennzeichnet. Der Grund hierfür liegt neben der begrenzten Auflösung der Atomsonde und des Einflusses der gekrümmten Grenzfläche hauptsächlich im während des Sputterprozesses stattfindenden Eindringen hochenergetischer Ni-Atome in die präparierten Stahlspitzen. Dieser Effekt wurde bereits von Jeske und Schmitz [48] beobachtet, welche an der gleichen Sputteranlage und mit den gleichen Einstellungen eine Al-Schicht auf Ni-Proben deponierten und anschließend an der gleichen Atomsonde (TAP) einen Übergangsbereich von 1 bis 2 nm ausmachen konnten.

Im Falle der ausgelagerten Proben konnten keine Stufen im Konzentrationsprofil, die auf die Existenz intermetallischer Phasen hindeuten könnten, festgestellt werden. Des

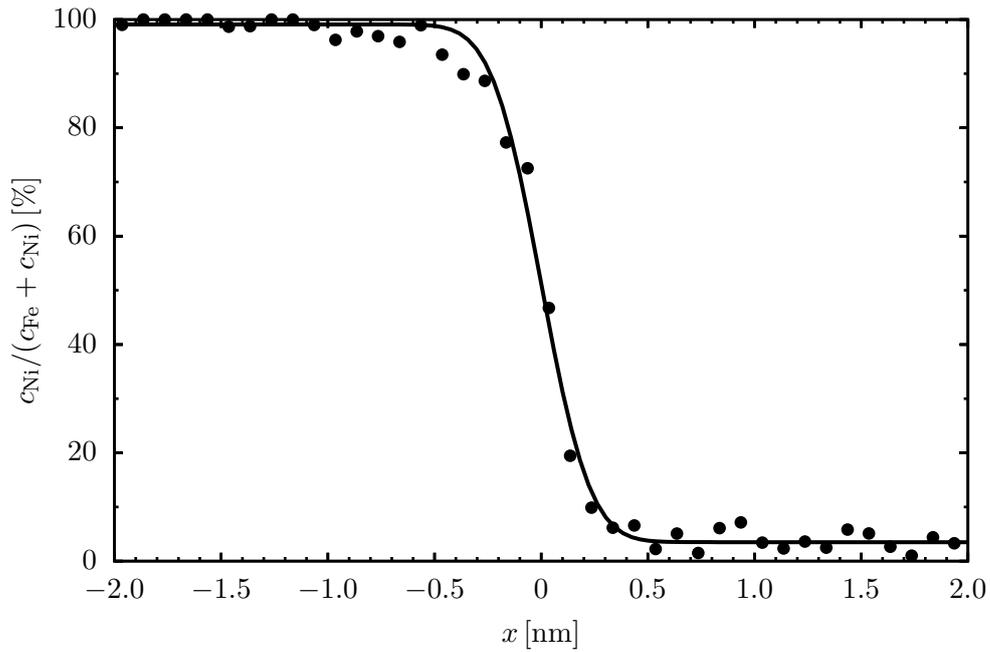
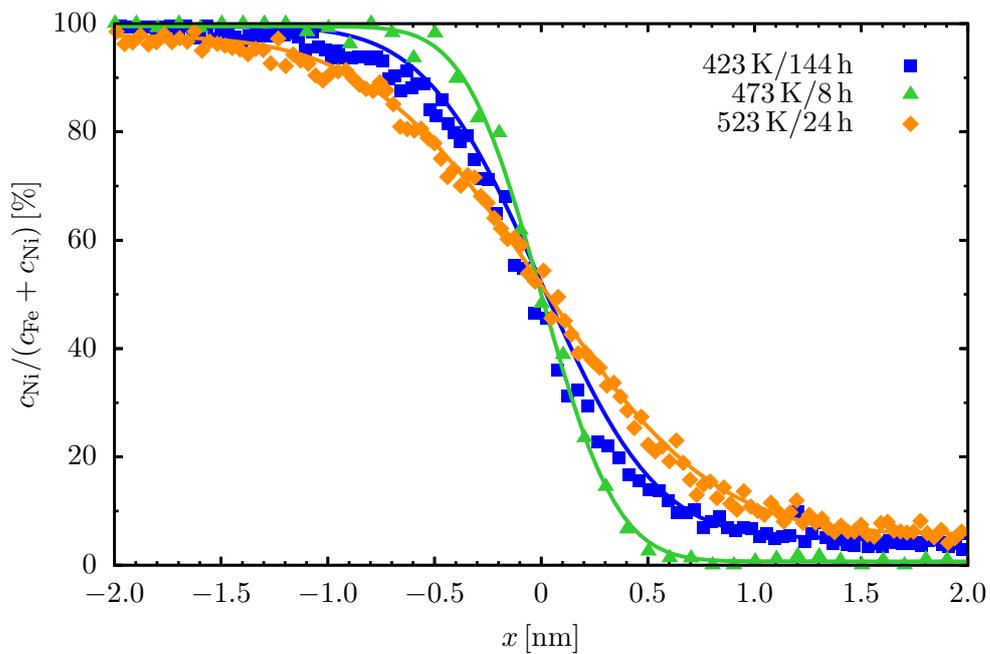
(a) ohne Wärmebehandlung ($\varepsilon = 1.97$)(b) mit Wärmebehandlung ($\varepsilon = 0$)

Abb. 5.7. Konzentrationsprofile an der Nickel/Ferrit-Grenzfläche in Abhängigkeit der Entfernung x von der Grenzfläche (mit 50 at.% Ni).

Weiteren zeichneten sich die Konzentrationsprofile durch eine sehr symmetrische Form aus, welche der Form der in Abb. 2.1 dargestellten Summe einzelner Quellenlösungen

als Lösung des Konzentrationsverlauf zweier miteinander verschweißten Zylinderproben unterschiedlicher Zusammensetzung entsprach.

5.6 Interdiffusionskoeffizienten und Aktivierungsenthalpie

Die gemessenen Konzentrationsprofile wurden mit Hilfe der Gl. (2.12) angefitet:

$$\frac{c_{\text{Ni}}}{c_{\text{Ni}} + c_{\text{Fe}}}(x) = \frac{c_1 - c_2}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] + c_2 \quad (5.1)$$

Das Produkt ($\tilde{D}t$) entspricht dabei dem Quadrat der Diffusionslänge l , also der mittleren Entfernung, die die Ni-Atome während der Auslagerungszeit t zurücklegen. Bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten musste allerdings noch das im vorherigen Abschnitt angesprochene Ausgangsprofil (Abb. 5.7a) berücksichtigt werden, welches das Konzentrationsprofil auf einer Länge von ca. 1 nm aufweicht und so zu einer größeren berechneten Diffusionslänge l_{exp} führt als es der Realität entspricht. Dem aufgeweichten Profil wurde dazu eine sogenannte *Grunddiffusionslänge* l_0 zugeordnet und diese mittels Anfiten des Konzentrationsprofils der nicht wärmebehandelten Probe in Abb. 5.7a berechnet:

$$l_0^2 = (1.64 \pm 0.14) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \quad (5.2)$$

Anschließend wurden die jeweiligen Interdiffusionskoeffizienten über die Beziehung

$$\tilde{D} = \frac{l_{\text{exp}}^2 - l_0^2}{t} \quad (5.3)$$

mit dem entsprechenden Fehler

$$\sigma_{\tilde{D}} = \frac{2}{t} \sqrt{l_{\text{exp}}^2 \sigma_{l_{\text{exp}}}^2 + l_0^2 \sigma_{l_0}^2} \quad (5.4)$$

berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 aufgelistet und, im Falle der Auslagerung bei 473 K, in Abb. 5.8 in Abhängigkeit des Verformungsgrades ε grafisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass im Falle von $\varepsilon = 0$ und $\varepsilon = 5.01$ die Mittelwerte der Einzelmessungen mit den entsprechenden Fehlern der Mittelwerte verwendet wurden, während bei den Verformungsgraden 1.04, 1.97 und 3.05 (wo pro Verformungsgrad jeweils nur ein Wert für die Auswertung zur Verfügung stand) die Ergebnisse der Einzelmessungen mit den entsprechenden Fehlern aus Gl. (5.4) zum Einsatz kamen.

ε	T [K]	t [h]	Atomsonde	\tilde{D} [m ² /s]	Mittelwert [m ² /s]
0	473	8	LEAP	$(1.15 \pm 0.07) \cdot 10^{-24}$	$(1.02 \pm 0.16) \cdot 10^{-24}$
	473	8	LEAP	$(1.11 \pm 0.07) \cdot 10^{-24}$	
	473	8	LEAP	$(8.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-25}$	
1.04	473	8	LEAP	$(1.11 \pm 0.07) \cdot 10^{-24}$	
1.97	473	8	LEAP	$(6.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-25}$	
3.05	473	8	LEAP	$(8.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-25}$	
5.01	473	8	LEAP	$(1.70 \pm 0.08) \cdot 10^{-24}$	$(1.52 \pm 0.23) \cdot 10^{-24}$
	473	24.5	LaWaTAP	$(1.31 \pm 0.02) \cdot 10^{-24}$	
	473	24	LaWaTAP	$(1.79 \pm 0.02) \cdot 10^{-24}$	
	473	24	LaWaTAP	$(1.27 \pm 0.02) \cdot 10^{-24}$	
0	423	144	LaWaTAP	$(1.45 \pm 0.04) \cdot 10^{-25}$	$(1.20 \pm 0.26) \cdot 10^{-25}$
	423	120	LaWaTAP	$(9.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-26}$	
0	523	8	LEAP	$(3.79 \pm 0.09) \cdot 10^{-24}$	$(3.7 \pm 1.2) \cdot 10^{-24}$
	523	24	LEAP	$(5.15 \pm 0.06) \cdot 10^{-24}$	
	523	24	LaWaTAP	$(2.15 \pm 0.02) \cdot 10^{-24}$	

Tab. 5.3. Berechnete Interdiffusionskoeffizienten von Nickel und Eisen.

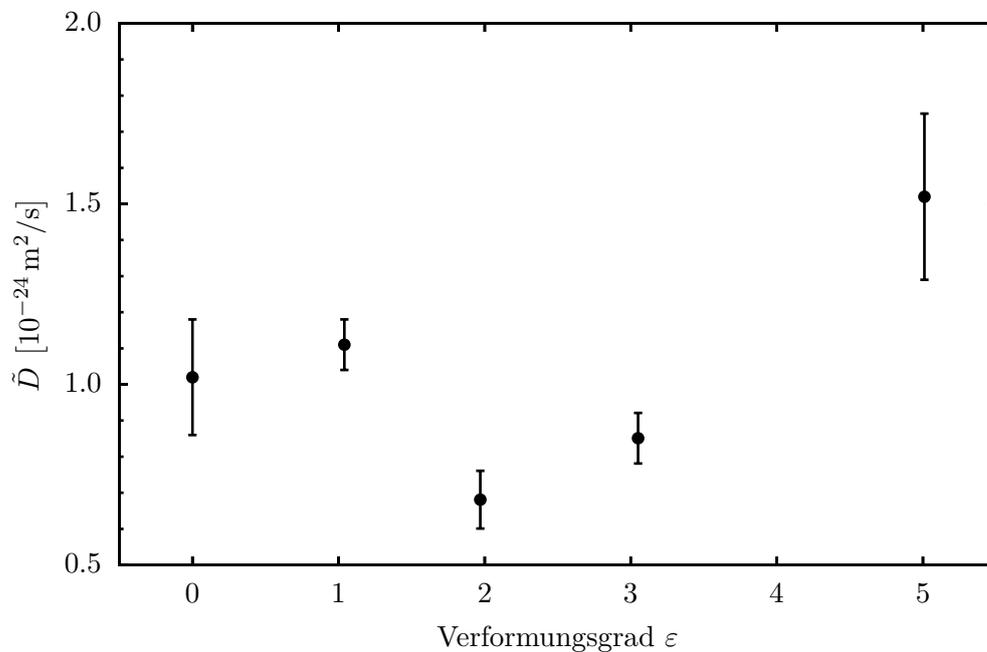


Abb. 5.8. Interdiffusionskoeffizient von Nickel und Eisen bei 473 K in Abhängigkeit der mechanischen Verformung.

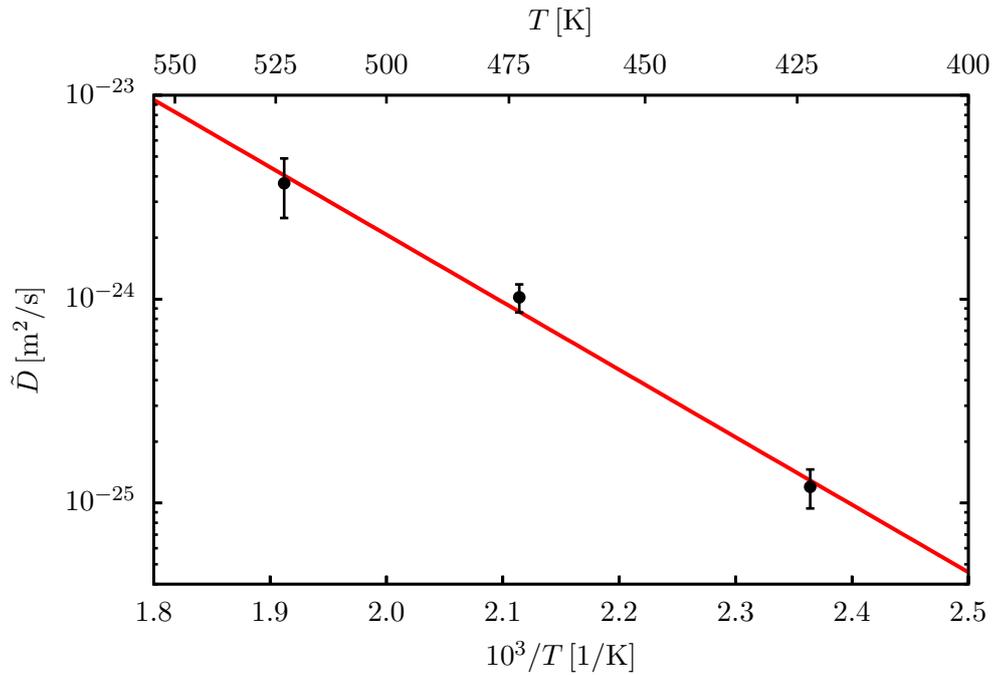


Abb. 5.9. Interdiffusionskoeffizient von Nickel und Eisen im unverformten Zustand ($\varepsilon = 0$) in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Aus der Regressionsgeraden (rot) ergibt sich die Aktivierungsenthalpie Q des Interdiffusionskoeffizienten.

Die Streuung der berechneten Einzelwerte bei $\varepsilon = 0$ und $\varepsilon = 5.01$ führte in der Regel zu einem im Vergleich zu den Einzelmessungen größeren Fehler, sodass bei einer größeren Anzahl von Einzelmessungen bei den Verformungsgraden 1.04, 1.97 und 3.05 ebenfalls ein größerer Fehler des entsprechenden Mittelwertes zu erwarten ist. Aus diesem Grund kann der Interdiffusionskoeffizient für $\varepsilon \leq 3.05$ als annähernd konstant angesehen werden, während er für $\varepsilon = 5.01$ einen deutlich höheren Wert annahm. Damit zeigt der Interdiffusionskoeffizient genau das gleiche Verhalten in Abhängigkeit des Verformungsgrades wie die im Ferrit vorliegende C-Konzentration (Abb. 5.6a).

In Abb. 5.9 sind die Mittelwerte der berechneten Interdiffusionskoeffizienten aus Tab. 5.3 für den unverformten Zustand ($\varepsilon = 0$) halblogarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung der angefitzten Regressionsgeraden ergab sich mit Hilfe der Gl. (2.20) für die Aktivierungsenthalpie des Interdiffusionskoeffizienten:

$$Q = (0.66 \pm 0.05) \text{ eV} \quad (5.5)$$

6 Diskussion

6.1 C-Konzentration

Der C-Gehalt der bei 473 K ausgelagerten Ferritkörner liegt im Falle des unverformten Zustandes ($\varepsilon = 0$) mit (0.18 ± 0.07) at.% deutlich über den Werten früherer APT-Untersuchungen, bei denen C-Konzentrationen zwischen 0.05 und 0.07 at.% gemessen wurden [4, 9, 12]. Allerdings wurden diese Werte in nicht ausgelagerten Proben bestimmt, was die Vermutung nahelegt, dass der in dieser Arbeit ermittelte höhere C-Gehalt auf einen Auflösungsprozess des Zementits und einen anschließenden Diffusionsprozess des Kohlenstoffs innerhalb des Stahls während der Wärmebehandlung zurückzuführen ist. Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten

$$D_C = D_{C,0} \exp\left(-\frac{Q_C}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

von Kohlenstoff in (ferromagnetischen) α -Eisen mit $D_{C,0} = 3.94 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ und $Q_C = 0.83 \text{ eV}$ [52] ergibt sich bei einer Auslagerungstemperatur von 473 K und einer Glühzeit von 8 h eine Diffusionslänge $l_C = \sqrt{D_C t}$ von ca. $4 \mu\text{m}$, d.h. der im Probenmaterial befindliche Kohlenstoff kann sich während der Auslagerung im gesamten mit der Atomsonde analysierten Probenvolumen verteilen.

Des Weiteren ist festzuhalten, dass selbst in nicht ausgelagerten Drähten früherer APT-Untersuchungen [4, 6, 9, 12] eine höhere C-Konzentration gemessen wurde, als es im thermodynamischen Gleichgewicht der Fall wäre (vgl. Kap. 2.4). Li et al. [12] ermittelten für das gleiche Material wie in dieser Arbeit im unverformten Zustand ($\varepsilon = 0$) einen C-Gehalt von ca. 0.05 at.% und äußerten die Vermutung, dass der Herstellungsprozess nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfand. Auf der anderen Seite ergaben die in dieser Arbeit vorgenommenen Konzentrationsbestimmungen in den gemessenen Zementitlamellen (Fe_3C) im Falle keiner bzw. geringer mechanischer Verformung ($\varepsilon \leq 1.97$) einen leicht über der stöchiometrischen Zusammensetzung liegenden

C-Gehalt zwischen 25 und 30 at.% bei einer Messtemperatur von ca. 75 K (LEAP). Eine solche überstöchiometrische C-Konzentration im unverformten, wärmebehandelten Zementit wurde auch von Takahashi et al. [53] gemessen, wobei dort eine Abnahme der C-Konzentration bei steigender APT-Messtemperatur (mit ca. 27 at.% bei 75 K) beobachtet werden konnte. Auch Danoix et al. [6] ermittelten einen leicht überstöchiometrischen C-Gehalt im Zementit. Allerdings wurden in beiden Fällen die Proben im Gegensatz zu den Proben in dieser Arbeit elektrochemisch gedünnt und damit parallel zur Drahrichtung gemessen, was (im Vergleich zu senkrecht zur Drahrichtung gemessenen Spitzen wie im Rahmen dieser Arbeit) zu tendenziell höheren gemessenen C-Konzentrationen führte [54]. Es ist demnach festzuhalten, dass die C-Konzentration im Stahl bei APT-Untersuchungen stets höher ist als es in der Realität der Fall ist. Eine mögliche Ursache dieses Phänomens wäre, dass bei der Detektion der evaporierten Atome relativ weniger Fe- als C-Atome erfasst werden. Daneben können auch andere Effekte (z.B. Oberflächendiffusion von Kohlenstoff an der Probenoberfläche und/oder abweichende Trajektorien von Fe- und C-Atomen) Einfluss auf die gemessene C-Konzentration haben [53]. Diese Phänomene bei der APT-Untersuchung von C-Atomen sind jedoch noch nicht vollständig geklärt und zum jetzigen Zeitpunkt noch Gegenstand der Forschung.

In früheren Arbeiten wurden im Falle einer mechanischen Verformung ein Anstieg der C-Konzentration im Ferrit auf 0.5 bis 0.6 at.% [9, 12] sowie ein gleichzeitiger Abfall des C-Gehalts und der Lamellendicke im Zementit [10–13] beobachtet. Der Anstieg der C-Konzentration im Ferrit nahm dabei mit zunehmendem Verformungsgrad ε zu und erreichte bei stärkerer Verformung schließlich ein konstantes Niveau (Abb. 6.1). Der Grund hierfür ist die bereits in mehreren Arbeiten beobachtete Zementitauflösung infolge der mechanischen Verformung [3, 6, 9–12], allerdings herrscht über die genaue Ursache dieses Phänomens bzw. über dessen Mechanismus noch keine endgültige Klarheit. Dies liegt zum einen an der generell sehr schwierigen Charakterisierung des Kohlenstoffs im Perlit aufgrund der meist sehr feinen Mikrostruktur und zum anderen an den unterschiedlichen Herstellungs-, Verformungs- und Auslagerungsbedingungen, die in den einzelnen Arbeiten zur Anwendung kamen, wodurch eine einheitliche Betrachtung kaum möglich ist [55].

Ein möglicher Mechanismus der Zementitauflösung ist der sogenannte „*carbon drag effect*“ [56, 57]. Dabei wandern aufgrund der mechanischen Verformung im Material befindliche Versetzungen durch den Perlit und durchqueren dabei die kohlenstoffreichen Zementitlamellen, wobei sie aufgrund der attraktiveren Bindungsenergie zwischen Versetzungen und C-Atomen (0.75 eV [58]) gegenüber der zwischen Fe- und C-Atomen

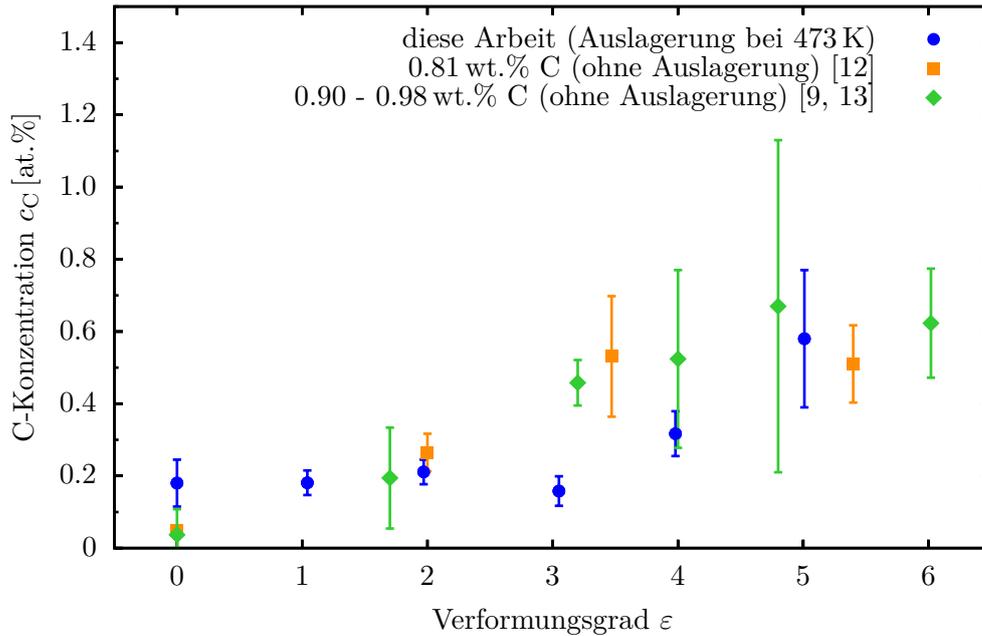


Abb. 6.1. Vergleich der C-Konzentration in α -Eisen in Abhängigkeit der mechanischen Verformung mit Ergebnissen aus früheren Arbeiten ohne Wärmebehandlung [9, 12, 13].

im Zementit (0.40 bis 0.42 eV [59, 60]) einzelne C-Atome mitreißen und in die benachbarten kohlenstoffarmen Ferritkörner transportieren. Dort lagern sich die C-Atome bevorzugt an energetisch günstigen Gitterdefekten wie Korngrenzen, Versetzungen und Leerstellen an [8].

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten [9, 12] wurde in dieser Arbeit die Änderung der C-Konzentration erst bei höheren Verformungsgraden ($\varepsilon > 1.97$) festgestellt, während bei geringerer Verformung die C-Konzentration in Ferrit (ca. 0.2 at.%) und Zementit (25 bis 30 at.%) relativ konstant blieb. Der Grund hierfür liegt in der Dicke der gemessenen Zementitlamellen, da die Versetzungen erst ab einer genügend kleinen Lamellendicke das entsprechende Zementitkorn vollständig durchqueren und die beinhaltenden C-Atome herauslösen können. Das Einsetzen der Zementitauflösung hängt demzufolge v.a. von dem jeweiligen Herstellungs- und Auslagerungsprozess des zu untersuchenden Materials ab, da dadurch u.a. die mittlere Lamellendicke der Zementitkörner im Ausgangszustand ($\varepsilon = 0$) festgelegt wird, welche nach einer gewissen mechanischen Verformung die kritische Lamellendicke für die Zementitauflösung erreicht. So ermittelten Nam et al. [61] für ihr untersuchtes Material eine kritische Lamellendicke von 10 bis 16 nm, weshalb die Zementitauflösung schon bei sehr geringer Verformung einsetzte und bereits bei mittleren Dehnungen ε (zwischen 2 und 2.5) ein Sättigungsniveau erreicht wurde. Li et al. [12] ermittelten für das Material, welches auch in dieser Arbeit

verwendet wurde, dagegen eine kritische Lamellendicke von ca. 8 nm, unterhalb der die Zementitauflösung stattfand.

Dieses Ergebnis wird durch die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die Zementitlamellen bestätigt, da für die Dehnungen $\varepsilon < 3.05$, wo keine Zementitauflösung beobachtet wurde, die Lamellendicke stets bei 7 bis 8 nm lag und erst bei stärkerer Verformung (wo auch die C-Konzentration im Zementit abnahm) unter diesen Wert fiel (vgl. Tab. 5.2). Die Lamellendicke blieb in dieser Arbeit für $\varepsilon < 3.05$ nahezu konstant, während sie in früheren Arbeiten kontinuierlich mit der mechanischen Verformung abnahm [11]. Allerdings muss hierbei erwähnt werden, dass für die Bestimmung der C-Konzentration und Lamellendicke im Zementit nur wenige vollständig detektierte Zementitlamellen (höchstens 2 pro Verformungsgrad) zur Verfügung standen, weshalb in dieser Arbeit keine ausreichend quantitative Aussage über die Lamellendicke in Abhängigkeit der mechanischen Verformung getroffen werden kann.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhte, aber konstante C-Konzentration von ca. 0.2 at.% im Ferrit bei kleinen Dehnungen $\varepsilon < 3.05$ hauptsächlich durch die Diffusion des Kohlenstoffs aus den Zementitbereichen infolge der Wärmebehandlung verursacht wurde, wobei zwei mögliche Szenarien denkbar sind. Die erste Möglichkeit wäre eine Auflösung des Zementits, die lediglich dessen Volumenanteil, aber nicht dessen C-Konzentration verringert. Dafür spricht zum einen, dass der C-Gehalt im Zementit bereits über dem theoretisch zu erwartenden Wert liegt und zum anderen, dass die Dicke der entsprechenden Lamellen knapp unter dem Wert liegt, ab dem der „carbon drag effect“ in diesem Material auftritt. Die zweite Möglichkeit wäre dagegen eine Konzentrationsabnahme des Kohlenstoffs im Zementit bei gleichbleibendem Volumenanteil. In diesem Fall wäre der C-Gehalt im Zementit im nicht ausgelagerten Zustand noch höher, als es in der wärmebehandelten Probe bereits der Fall ist. Takahashi et al. [55] gingen sogar davon aus, dass die nach der Verformung stattfindende Wärmebehandlung der Hauptgrund für die Zementitauflösung ist. Allerdings sind diese Ergebnisse mit einer gewissen Skepsis zu betrachten, da auch hier die Messrichtung bei der APT-Messung parallel zur Drahtachse lag, was zu verfälschten Konzentrationswerten des Kohlenstoffs führte. So wurde im Falle der Auslagerung bei 423 K eine vollständige Auflösung der Zementitlamellen beobachtet, während im Ferrit ein C-Gehalt von 4 bis 5 at.% gemessen wurde und sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Auslagerungstemperaturen wieder Zementitlamellen zu sehen waren.

Bei höheren Verformungsgraden $\varepsilon > 1.97$, wo die durch den „carbon drag effect“ verursachte Zementitauflösung stattfand, zeigte die C-Konzentration im Ferrit das

gleiche Verhalten und relativ identische Werte (0.5 bis 0.6 at.% bei ca. $\varepsilon = 5$) wie im Falle nicht ausgelagerter Proben [9, 12]. Der C-Gehalt im Ferrit wird demzufolge in diesem Bereich ausschließlich durch die Verformung und den einsetzenden „carbon drag effect“ bestimmt. Dies wird durch die Ergebnisse von Li et al. [1] bestätigt, welche den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Zementitauflösung in stark verformten Stählen ($\varepsilon = 6.02$) untersucht haben. Dabei zeigte sich, dass für die ausgelagerte (473 K/30 min) und die nicht ausgelagerte Probe kein Unterschied in den C-Konzentrationen und Volumenanteilen der beiden Phasen (Ferrit und Zementit) festgestellt werden konnte. Offenbar fand hier kein Diffusionsprozess des Kohlenstoffs mehr statt, da die C-Konzentration den Wert von 0.2 at.%, der sich bei kleinen Dehnungen durch die Auslagerung bei 473 K einstellt, infolge der Zementitauflösung bereits überschritten hat, sodass bei einer anschließenden Wärmebehandlung bereits vorher mehr Kohlenstoff im Ferrit gelöst ist, als durch den Diffusionsprozess in der Regel hinzukommen würde. Dass der C-Gehalt im Ferrit erst bei $\varepsilon = 3.98$ ansteigt, obwohl die Zementitauflösung bereits bei $\varepsilon = 3.05$ einsetzt, kann damit erklärt werden, dass die beginnende Zementitauflösung bei $\varepsilon = 3.05$ eine im Vergleich zu niedrigeren Verformungsgraden (wo noch kein „carbon drag effect“ auftritt) erhöhte C-Konzentration im Ferrit bewirkt, die in etwa der C-Konzentration entspricht, die sich bei geringerer Verformung im Ferrit aufgrund des diffusionsgesteuerten Prozesses während der Auslagerung der Proben einstellt. Die C-Konzentration bei $\varepsilon = 3.05$ ist somit zwar die gleiche wie bei niedrigeren Dehnungen, hat jedoch eine andere Ursache.

Abschließend muss noch erwähnt werden, dass v.a. die Konzentrationsbestimmung im Ferrit mit gewissen Problemen verbunden ist. So wirkten sich aufgrund der sehr geringen Konzentrationswerte von Kohlenstoff (weniger als 1 at.%) bereits kleine Änderungen der Atomanzahlen sehr stark auf das Ergebnis aus. Des Weiteren wichen die Konzentrationswerte besonders bei hohen Verformungsgraden ε sehr stark voneinander ab, was auch in anderen Arbeiten [9, 12] zu beobachten war (vgl. Abb. 6.1).

6.2 Diffusion von Nickel in Ferrit

Aufgrund der sehr kleinen Diffusionskoeffizienten (zwischen 10^{-23} und 10^{-25} m²/s) bei den relativ niedrigen Auslagerungstemperaturen zwischen 423 und 523 K wiesen die entsprechenden Diffusionslängen in den gemessenen Konzentrationsprofilen (Abb. 5.7) eine Ausdehnung von nur wenigen nm auf und bewegten sich damit an der unteren Grenze der Auflösung der APT-Messungen. Darum war für eine quantitative Bestim-

mung des Diffusionskoeffizienten eine genaue Kalibrierung des gemessenen Probenvolumens nötig, was sich im Falle der TAP- und LaWaTAP-Messungen anhand des genauen Einstellens des entsprechenden Atomebenenabstandes (vgl. Abb. 5.3) relativ gut realisieren ließ. Im Gegensatz dazu erfolgte die Rekonstruktion der LEAP-Messungen anhand von End-Krümmungsradien und Schaftwinkeln der jeweiligen Spitzen, die über aufgenommene SEM-Bilder ausgemessen wurden. Aufgrund der begrenzten Auflösung des Elektronenmikroskops bei den für die Ausmessung verwendeten Vergrößerungen (200 000 bis 500 000-fach) war hier eine präzise Bestimmung der für die Kalibrierung der APT-Messung benötigten Parameter nicht vollständig gewährleistet, weshalb die rekonstruierten Messvolumina und damit auch die daraus resultierenden Diffusionskoeffizienten mit einem gewissen Fehler behaftet sind, der zwar zur Schwankung der einzelnen Ergebnisse beitrug (vgl. Abb. 5.8), aber nicht die Aussagekraft des Gesamtergebnisses in Zweifel zog. Hinzu kommt die Tatsache, dass die Rekonstruktion der LEAP-Messungen an den Rändern der Analysevolumina aufgrund der Abweichungen der elektrischen Feldlinien von der Zentralprojektion (Kap. 5.3) fehlerhaft ist. Die daraus resultierende Krümmung der (x, y) -Ebene an den Rändern (vgl. Abb. 5.4b) verschmierte die Konzentrationsprofile, die zu nah an den Rändern gemessen wurden. Dieser Umstand wurde allerdings dahingehend abgemildert, dass die Konzentrationsprofile an mehreren Stellen der Grenzfläche gemessen und anschließend das am wenigsten aufgeweichte Profil für die weitere Auswertung ausgewählt wurde.

Die Auswertung der Konzentrationsprofile der bei 473 K ausgelagerten APT-Proben ergaben einen Interdiffusionskoeffizienten von ca. $10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$, welcher damit etwa 7 Größenordnungen über dem Wert von ^{63}Ni in reinem α -Eisen bei 473 K (ca. $10^{-31} \text{ m}^2/\text{s}$) lag [62]. Auf der anderen Seite lag der ermittelte Wert um etwa eine Größenordnung unter der Korngrenzendiffusion von Nickel in α -Eisen bei gleicher Temperatur ($2.2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ bei einer angenommenen Korngrenzendicke von 1 nm) [63]. Die in dieser Arbeit für die Konzentrationsmessungen verwendeten Bereiche der Nickel/Ferrit-Grenzfläche enthielten jedoch keine sichtbaren (mit Kohlenstoff angereicherten) Korn- oder Phasengrenzen, sodass der berechnete Interdiffusionskoeffizient ausschließlich auf die Matrixdiffusion im Ferrit und Nickel zurückzuführen ist.

Die deutlich schnellere Diffusion von Nickel in kohlenstoffreichem Ferrit im Vergleich zur Ni-Diffusion in reinem α -Eisen wird auf die Existenz von Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen im Ferrit zurückgeführt, die aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zwischen Leerstellen und C-Atomen und der relativ hohen C-Konzentration im Ferrit zusätzlich zu den thermischen Leerstellen in der Matrix gebildet werden. Die attraktive Wechselwirkung bewirkt bei kleinen Komplexen eine im Vergleich zur reinen Leer-

stellenbildung niedrigere Bildungsenthalpie, wie die Computer-Simulationen früherer Arbeiten [16–18, 26] zeigen. So berechneten beispielsweise Först et al. [18] für die reine Leerstellenbildung in Eisen einen Energieaufwand von $H_V^F = 2.02$ eV, während die Bildungsenthalpie kleiner Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe (mit maximal 3 C-Atomen) zwischen 1.5 und 2.0 eV lag, wobei (wie auch in anderen Simulationen) die Konfiguration VC_2 mit 1.53 eV am energetisch günstigsten war. Die Komplexbildung in Stahl sowie die übersättigte C-Konzentration im Ferrit führen so zu einer höheren Gesamtkonzentration an Leerstellen und damit zu einem im Vergleich zum kohlenstoff- und damit komplexfreien Eisen erhöhten Diffusionskoeffizienten.

Die in dieser Arbeit beobachtete Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Nickel in Ferrit von der mechanischen Verformung kann mit Hilfe des Defactant-Konzepts (vgl. Kap. 2.5) erklärt werden. Nach diesem Modell gilt für die Änderung der Leerstellen-Bildungsenthalpie H_V^F in α -Eisen aufgrund der Zulegierung von Kohlenstoff gemäß Gl. (2.36):

$$dH_V^F = -\Gamma k_B T d(\ln c_C) \quad (6.2)$$

Für kleine Dehnungen $\varepsilon \leq 3.05$ bleibt die C-Konzentration c_C und nach Gl. (6.2) auch die Leerstellen-Bildungsenthalpie H_V^F konstant. Daraus resultiert nach Gl. (2.17) eine konstante Leerstellenkonzentration c_V und damit ein konstanter Diffusionskoeffizient (Abb. 5.8). Für $\varepsilon = 5.01$ ist im Vergleich dazu aufgrund der fortgeschrittenen Zementitauflösung der Anteil gelöster C-Atome im Ferrit deutlich angestiegen (Abb. 5.6a), womit sich nach dem Defactant-Konzept eine noch niedrigere Bildungsenthalpie H_V^F und somit eine noch höhere Leerstellenkonzentration c_V ergab, was schlußendlich zu einem um ca. 50 % höheren Diffusionskoeffizienten führte.

Es ist demnach festzuhalten, das die mechanische Verformung der Stahldrähte bei kleinen Dehnungen $\varepsilon \leq 3.05$ mit anschließender Auslagerung bei 473 K zu keiner nennenswerten Vermehrung von Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen führte. Aufgrund der in dieser Arbeit beobachteten schnelleren Diffusion von Nickel in Ferrit im Vergleich zur Ni-Diffusion in reinem α -Eisen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bereits im unverformten Draht ($\varepsilon = 0$) aufgrund der relativ hohen C-Konzentration infolge der Wärmebehandlung solche Komplexe sowie freie Leerstellen im Ferrit vorhanden sind, wodurch die Gesamtzahl an Leerstellen im Material deutlich über dem thermodynamischen Gleichgewicht liegt. Diese Annahme wird auch durch die im folgenden Abschnitt geführte Diskussion der Aktivierungsenthalpie Q des Interdiffusionskoeffizienten bestätigt.

6.3 Aktivierungsenthalpie

Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Diffusionspartner Nickel und Eisen bezüglich ihrer Lage im Periodensystem und Atomgröße [64, 65] können die intrinsischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_{Ni} und \tilde{D}_{Fe} der Einfachheit halber als annähernd gleich angesehen werden, sodass sich die Gl. (2.31) für den Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} vereinfacht zu

$$\tilde{D} = \tilde{D}_{\text{Ni}} = \tilde{D}_{\text{Fe}}. \quad (6.3)$$

Diese Vereinfachung wird durch die nahezu symmetrischen gemessenen Konzentrationsprofile an der Nickel/Ferrit-Grenzfläche gestützt. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der Wärmebehandlung der Proben der Kohlenstoff sowohl in den Ferrit (Abb. 5.6a) als auch in die Ni-Schicht¹ hineindiffundierte, wodurch in beiden Materialien eine über dem thermischen Gleichgewicht liegende C-Konzentration vorlag [66, 67]. Dies führte, verglichen mit den reinen Elementen, aufgrund der verstärkten Bildung von Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen zu einem erhöhten Diffusionskoeffizienten sowohl in Eisen (vgl. Kap. 6.2) als auch in Nickel [22–24].

Nimmt man als weitere Näherung an, dass der thermodynamische Faktor φ (vgl. Kap. 2.3) viel weniger stark von der Temperatur T abhängig ist als der Exponentialteil des Diffusionskoeffizienten in Gl. (2.20), so kann die in Kap. 5.6 ermittelte Aktivierungsenthalpie Q des Interdiffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung der Gl. (6.3) näherungsweise als Summe der Bildungs- und Wanderungsenthalpie der Leerstellen betrachtet werden:

$$Q = -k_B \frac{\partial(\ln \tilde{D})}{\partial(1/T)} \approx H_V^F + H_V^M \quad (6.4)$$

Die in dieser Arbeit ermittelte Aktivierungsenthalpie $Q = (0.66 \pm 0.05)$ eV berechnete sich allerdings aus der linearen Regression von lediglich 3 verschiedenen Temperaturen zwischen 423 und 523 K, weshalb die folgende Diskussion (inklusive dem Vergleich mit Literaturwerten) bezüglich ihrer quantitativen Aussagekraft mit daraus resultierenden - aber unbekanntem - Fehlern behaftet sein könnte.

In früheren Arbeiten wurden für die Aktivierungsenthalpie Q der Selbstdiffusion in reinem (ferromagnetischen) α -Eisen meist Werte zwischen 2.55 und 2.63 eV ermittelt

¹In der Ni-Schicht wurde im Falle der bei 473 K ausgelagerten Proben eine C-Konzentration von 0.5 bis 0.6 at.% gemessen. Allerdings standen hierfür nur sehr wenige verwendbare APT-Messungen zur Verfügung, da die Ni-Schicht bei fast allen Messungen nur sehr dünn und die einzelnen Ni-Körner deutlich kleiner als die Ferritkörner waren, weshalb die Statistik (d.h. die jeweilige Anzahl der betrachteten Atome in dem entsprechenden Messvolumen) für solch kleine Konzentrationswerte nicht optimal ist.

[68–70], lediglich Geise und Herzig [71] kamen in ihrer Arbeit auf einen höheren Wert von $Q = 2.92$ eV. Im Falle der einzelnen Enthalpiewerte wurden in der Literatur für die Bildungsenthalpie H_V^F Werte zwischen 1.5 und 2.0 eV [72–74] und für die Wanderungsenthalpie H_V^M Werte zwischen 0.55 und 0.78 eV [16, 19, 75] gefunden. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für die Aktivierungsenthalpie Q für die Ni-Diffusion in Ferrit ist also deutlich kleiner als bei der Selbstdiffusion in reinem α -Eisen und liegt ungefähr im Bereich der Wanderungsenthalpie H_V^M . Im Kontext des Defectant-Modells lässt sich das dahingehend interpretieren, dass die Leerstellen-Bildungsenthalpie H_V^F durch die angelagerten C-Atome im Ferrit gemäß Gl. (6.2) so stark abgesenkt wurde, dass die Aktivierungsenthalpie Q fast ausschließlich von der Wanderungsenthalpie H_V^M bestimmt wird.

Es stellt sich dabei die Frage, inwiefern die Wanderungsenthalpie H_V^M durch den im Ferrit enthaltenen Kohlenstoff beeinflusst wird. In einigen Arbeiten [76, 77] wurde für kohlenstoffreiches α -Eisen ein höherer Wert für H_V^M (1.0 bis 1.2 eV) als in reinem α -Eisen (0.5 bis 0.6 eV) gemessen. Allerdings fanden diese Untersuchungen bei Temperaturen oberhalb von 580 K statt, wo die Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe bereits instabil sind und sich auflösen (vgl. Kap. 6.6). Auch in theoretischen Arbeiten wurde ein solcher Einfluss des Kohlenstoffs auf die Leerstellenwanderung beobachtet [25, 26]. Als Begründung wird in der Regel angeführt, dass die Leerstellen bei ihrer Wanderung durch den Kristall stets Komplexe mit den auf dem Weg liegenden C-Atomen bilden und diese Bindung für eine weitere Bewegung erst wieder aufbrechen müssen, weshalb bei der Wanderungsenthalpie H_V^M noch die Bindungsenergie zwischen Leerstelle und C-Atom berücksichtigt werden muss. Für diese wurden Werte zwischen 0.41 und 0.85 eV gefunden [19, 78]. Die in dieser Arbeit ermittelte Aktivierungsenthalpie Q lässt sich dagegen als Wanderungsenthalpie der Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe interpretieren, d.h. die Leerstelle und das bzw. die angelagerten C-Atome wandern aufgrund ihrer Beweglichkeit im betrachteten Temperaturbereich² gemeinsam durch das Material. Da die Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe während der Leerstellenwanderung größtenteils stabil bleiben und sich nicht auflösen (vgl. Kap. 6.6), entfällt im Gegensatz zu oben der Beitrag der Bindungsenergie der Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexes zu H_V^M . Dass der in dieser Arbeit bestimmte Wert für Q mit (0.66 ± 0.05) eV etwas über dem Wert von H_V^M in reinem α -Eisen lag, ist vermutlich dadurch zu erklären, dass im Gegensatz zur reinen Leerstellenwanderung auch etwas Energie für die Wanderung des bzw. der angelagerten C-Atome durch das Material aufgebracht werden muss.

²Die Wanderung von Leerstellen und C-Atomen im α -Eisen beginnt bei 220 bzw. 350 K [19].

6.4 Diffusionskoeffizient als Funktion der C-Konzentration

In diesem Abschnitt soll nochmal etwas ausführlicher anhand einiger früherer Arbeiten die Anwendbarkeit des Defactant-Modells in Bezug auf die Diffusion in Metallen in Abhängigkeit der Fremdatomkonzentration (hier mit C-Atomen als „defactants“ von Leerstellen) verdeutlicht werden, um die in den vorherigen Abschnitten beschriebene Diskussion der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zu bekräftigen.

Als ausgewählte Beispiele sollen hier die Selbstdiffusion von γ -Eisen (Austenit) [21] sowie die Tracerdiffusion von ^{60}Co in Ni-C-Legierungen [22, 24] betrachtet werden. In beiden Fällen wurde ein nichtlinearer Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der C-Konzentration c_C beobachtet, welcher einerseits quantitativ mit einer steigenden Leerstellenkonzentration c_V (aus thermischen Leerstellen und Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen) im Rahmen der Statistischen Mechanik [22] und andererseits qualitativ mit einer steigenden Leerstellenkonzentration und -beweglichkeit [21] erklärt wurde. Nun sollen diese Ergebnisse im thermodynamischen Rahmen des Defactant-Modells interpretiert werden.

In einem mit Kohlenstoff angereicherten Metall gilt für die mittlere Anzahl Γ der an den im Material befindlichen Leerstellen angelagerten C-Atomen nach Gl. (6.2):

$$\Gamma = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial H_V^F}{\partial(\ln c_C)} \quad (6.5)$$

Sowohl für γ -Eisen [21] als auch für Ni-C [24] wurde neben der Abnahme der Aktivierungsenthalpie Q auch eine Abnahme des in Gl. (2.20) enthaltenden Vorfaktors D_0 des Diffusionskoeffizienten festgestellt. Dies wurde im Falle der Selbstdiffusion von γ -Eisen [21] mit der Aufweitung des Kristallgitters durch den interstitiell gelösten Kohlenstoff erklärt, welche mit steigender C-Konzentration zunimmt. Dadurch sinken die Entropiebeiträge S_V^F und S_V^M und damit auch D_0 , während gleichzeitig aufgrund des aufgeweiteten Gitters die Leerstellenwanderung erleichtert und somit die Wanderungsenthalpie H_V^M bzw. die Aktivierungsenthalpie Q reduziert wird. Im Gegensatz zum Defactant-Modell trägt bei dieser Interpretation also H_V^M und nicht H_V^F maßgeblich zur Absenkung von Q bei. Allerdings zeigten verschiedene Röntgenuntersuchungen [14, 15], dass eine zunehmende C-Konzentration keinen Einfluss auf die Gitterkonstante in Eisen hat, was sich damit begründen lässt, dass sich die C-Atome bevorzugt an Gitterdefekten (Versetzungen, Leerstellen) anlagern bzw. in der Gegen-

wart von C-Atomen (gemäß dem Defectant-Modell) neue Defekte bilden. Die durch die stabilisierten bzw. neu gebildeten Defekte bewirkte Kontraktion (Stauchung) des Metallgitters kompensiert die durch den Kohlenstoff entstehende Dilatation (Aufweitung) des Gitters vollständig, woraus ein von der C-Konzentration unabhängiger, konstanter Gitterparameter resultiert [11]. Des Weiteren kam auch D. Schmid [24] zu dem Schluss, dass die erleichterte ^{60}Co -Diffusion in Nickel im Wesentlichen auf eine vermehrte Leerstellenbildung (mit einer entsprechend geringeren Bildungsenthalpie H_V^F) aufgrund der attraktiven Leerstellen-Kohlenstoff-Wechselwirkung und weniger auf eine kohlenstoffbedingte Gitteraufweitung zurückzuführen ist.

Im Folgenden sei aufgrund des konstanten Gitterparameters sowie der relativ konstanten Entropiebeiträge S_V^F und S_V^M der Vorfaktor D_0 unabhängig von der Anzahl der zulegierten C-Atome. Die in Gl. (6.5) enthaltene Abhängigkeit von H_V^F bezüglich der Konzentration c_C lässt sich dann mit Hilfe von Gl. (2.20) schreiben als

$$\frac{\partial H_V^F}{\partial(\ln c_C)} = -k_B T \frac{\partial(\ln D)}{\partial(\ln c_C)} - \frac{\partial H_V^M}{\partial(\ln c_C)}. \quad (6.6)$$

Die in dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenthalpie $Q = (0.66 \pm 0.05) \text{ eV}$, die aufgrund der starken Absenkung von H_V^F größtenteils von der Wanderungsenthalpie H_V^M bestimmt wird, weicht nur leicht vom experimentell bestimmten Wert $H_V^M = 0.55 \text{ eV}$ in reinem α -Eisen [19] ab und liegt innerhalb der sowohl experimentell als auch per Simulation bestimmten Werten von H_V^M [16, 19, 75]. Aufgrund dieser im Vergleich zur Bildungsenthalpie H_V^F geringeren Abhängigkeit der Wanderungsenthalpie H_V^M von der Konzentration c_C kann der letzte Term auf der rechten Seite in Gl. (6.6) vernachlässigt werden und man erhält als grobe Näherung:

$$\frac{\partial H_V^F}{\partial(\ln c_C)} \approx -k_B T \frac{\partial(\ln D)}{\partial(\ln c_C)} \quad (6.7)$$

Durch Einsetzen der Gl. (6.7) in Gl. (6.5) ergibt sich somit für die mittlere Anzahl Γ der an den Leerstellen angelagerten C-Atome:

$$\Gamma = \frac{\partial(\ln D)}{\partial(\ln c_C)} \quad (6.8)$$

In Abb. 6.2 sind die Werte für den Selbstdiffusionskoeffizienten von Eisen in γ -Eisen aus [21] und für den Diffusionskoeffizienten der Tracerdiffusion von ^{60}Co in Nickel aus [22, 23] in Abhängigkeit der C-Konzentration c_C doppeltlogarithmisch aufgetragen.

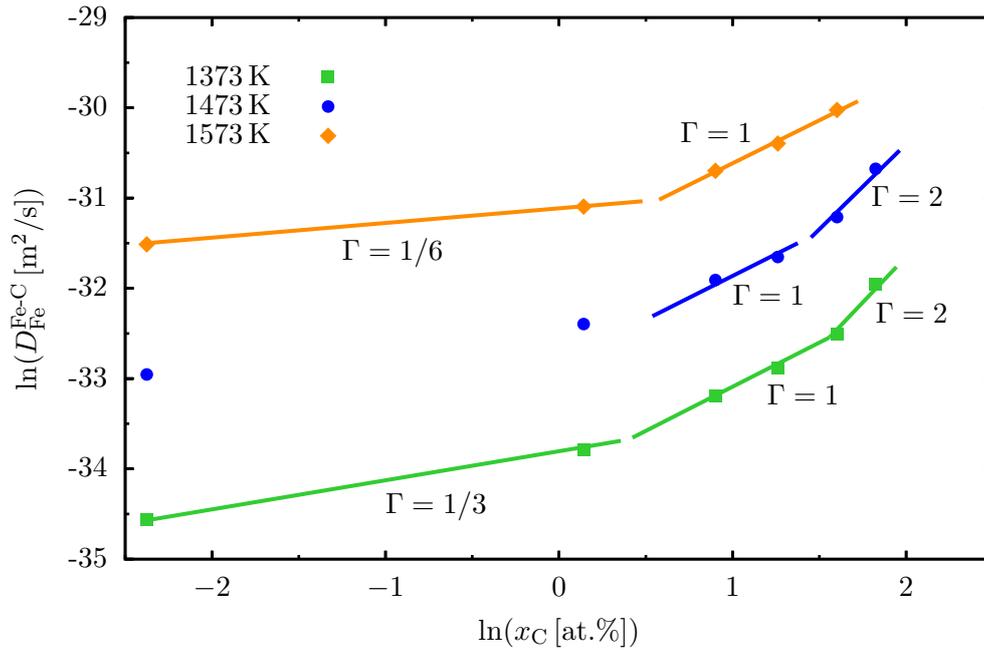
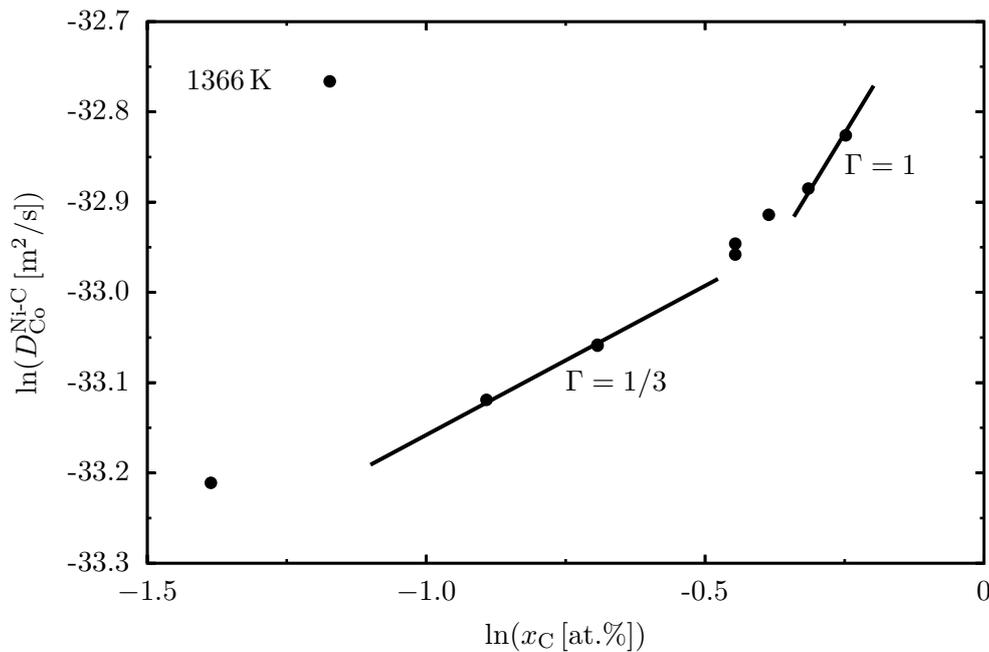
(a) Selbstdiffusion von Fe in γ -Fe (Mead und Birchenall [21])(b) Diffusion von ^{60}Co in Ni (Köstler et al. [22, 23])

Abb. 6.2. Doppeltlogarithmische Auftragung des Diffusionskoeffizienten in Metallen in Abhängigkeit der C-Konzentration im Metall aus früheren Arbeiten. Der Anstieg der Kurven entspricht nach Gl. (6.8) gerade der mittleren Anzahl Γ der an den im Material befindlichen Leerstellen angelagerten C-Atome.

Die jeweils mittlere Anzahl Γ der angelagerten C-Atome entspricht dann nach Gl. (6.8) gerade dem Anstieg der entsprechenden Diagrammkurven.

Dabei ist sowohl in γ -Eisen als auch in Ni-C bei annähernd gleicher Temperatur (1373 bzw. 1366 K) für geringe Konzentrationen c_C $\Gamma = 1/3$, d.h. in beiden Materialien besitzt im Mittel jede dritte Leerstelle ein C-Atom in nächster Nachbarschaft. Mit steigendem C-Gehalt nimmt auch Γ immer mehr zu, da die Leerstellen sukzessiv mit C-Atomen aufgefüllt werden, bis schließlich Werte von $\Gamma = 1$ und sogar $\Gamma = 2$ erreicht werden, was der Bildung von VC- bzw. VC₂-Komplexen entspricht. Dieses Ergebnis stimmt mit den Berechnungen vieler theoretischer Arbeiten [16–18, 25, 26] überein, nach denen diese Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe die energetisch günstigsten und damit bevorzugten Konfigurationen (im Vergleich zu größeren Komplexen bzw. zur reinen Leerstellenbildung) in α -Eisen sind. Das Defectant-Modell ist demnach trotz einiger Vereinfachungen gut dazu geeignet, das veränderte Diffusionsverhalten in Metallen durch Zulegierung von Kohlenstoff quantitativ zu erklären.

6.5 Vergleich mit theoretischen Arbeiten

Die bisherigen Erkenntnisse dieser Arbeit deuten auf eine beschleunigte Diffusion von Nickel in α -Eisen (Ferrit) bei zunehmender mechanischer Verformung infolge der durch die Zementitauflösung erhöhten C-Konzentration im Ferrit hin. Aufgrund der Symmetrie der gemessenen Konzentrationsprofile sowie der Ähnlichkeit der Diffusionspartner Nickel und Eisen kann dieses Diffusionsverhalten in guter Näherung auch auf die Selbstdiffusion von Eisen in α -Eisen angewandt werden (vgl. Kap. 6.3). Dies steht allerdings im Widerspruch zu den theoretischen Arbeiten von Fu et al. [25] und Kabir et al. [26], welche eine Absenkung des Selbstdiffusionskoeffizienten in α -Eisen bei ansteigender C-Konzentration berechnet haben. Auf der anderen Seite kamen beide Arbeiten, wie auch andere Simulationen zu Leerstellen-Kohlenstoff-Wechselwirkungen [16–18], zu dem Ergebnis, dass mit erhöhter C-Konzentration die Leerstellen-Bildungsenthalpie H_V^F ab- und die Leerstellenkonzentration c_V zunimmt. Dieser offensichtliche Widerspruch im Diffusionsverhalten von Eisen in Abhängigkeit des C-Gehalts soll im Folgenden kurz diskutiert werden.

Fu et al. [25] berechneten einen kontinuierlichen Abfall des sogenannten „effektiven“ Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem C-Gehalt. Dieser „effektive“ Diffusionskoeffizient ist definiert als

$$D_{eff} = \frac{D}{c_V} \propto \exp\left(-\frac{H_V^M}{k_B T}\right) \quad (6.9)$$

und ist damit eher ein Maß für den Diffusionskoeffizienten der Leerstellen als für die Selbstdiffusion von Eisen. Im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 K fällt D_{eff} mit zunehmender C-Konzentration ab, was auf eine höhere Wanderungsenthalpie H_V^M der Leerstellen aufgrund der angelagerten C-Atome schließen lässt. Andererseits nimmt im gleichen Temperaturbereich aufgrund der niedrigeren Bildungsenthalpie H_V^F die Leerstellenkonzentration c_V zu, wobei der Anstieg in diesem Temperaturbereich stets größer ist als der gleichzeitige Abfall von D_{eff} . Daraus folgt ein Anstieg des Selbstdiffusionskoeffizienten von Eisen bei zunehmender C-Konzentration im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 K. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Allerdings gingen Fu et al. in ihrer Arbeit davon aus, dass die Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe bei niedrigen Temperaturen ($T < 450$ K) relativ unbeweglich sind und die Leerstellen sich nur nach Auflösung des entsprechenden Komplexes weiterbewegen können, während in dieser Arbeit aufgrund der Beweglichkeit beider Komponenten im untersuchten Temperaturbereich von einer relativ hohen Beweglichkeit der Komplexe ausgegangen wird, was durch die gemessene niedrige Aktivierungsenthalpie $Q = (0.66 \pm 0.05)$ eV bestätigt wird.

Auch Kabir et al. [26] kamen in ihren Berechnungen auf einen abnehmenden Selbstdiffusionskoeffizienten von Eisen bei steigendem C-Gehalt, allerdings wurden die entsprechenden Computer-Simulationen unter der Anfangsbedingung durchgeführt, dass die Leerstellenkonzentration in Eisen während der sukzessiven Zugabe von Kohlenstoff konstant bleibt ($c_V = 0.1$ at.%). Die vorhandenen Leerstellen werden dann schrittweise mit zulegierten C-Atomen aufgefüllt, bis die C-Konzentration den doppelten Wert der Leerstellenkonzentration erreicht hat und damit alle Leerstellen mit jeweils 2 C-Atomen (da der VC_2 -Komplex der bevorzugte Leerstellen-Kohlenstoff-Komplex ist) dekoriert sind. Da auch hier davon ausgegangen wird, dass die Komplexe relativ unbeweglich sind und demzufolge nicht zur Diffusion beitragen (sondern nur kohlenstofffreie Leerstellen), kommt die Selbstdiffusion von Eisen bzw. die Leerstellendiffusion bei dieser kritischen Konzentration ($c_C = 2c_V$) vollständig zum Erliegen und der entsprechende Diffusionskoeffizient, der mit dem C-Gehalt fast stetig abnimmt, erreicht den Wert 0. Dieses Ergebnis steht jedoch im deutlichen Widerspruch zu experimentellen Arbeiten, in denen eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten in γ -Eisen [21], Nickel [22–24] und Cobalt [24] mit zunehmender C-Konzentration gemessen wurde. Der Grund für diese offensichtliche Diskrepanz liegt darin, dass in der Arbeit von Kabir et al. [26] der Einfluss der attraktiven Leerstellen-Kohlenstoff-Wechselwirkung auf die erleichterte Leerstellenbildung (mit niedrigerer Bildungsenthalpie H_V^F), welche die Bildung zusätzlicher Leerstellen im Material ermöglicht, durch die während der

gesamten Simulation konstant gehaltenen Leerstellenkonzentration von $c_V = 0.1 \text{ at.}\%$ nicht berücksichtigt wurde.

6.6 Thermische Stabilität der Komplexe

In vielen früheren Arbeiten wurde festgestellt, dass die in Ferrit enthaltenen Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe ab einer bestimmten Temperatur instabil werden und sich auflösen, wobei für die entsprechende Temperatur des Einsetzens der Komplexauflösung Werte zwischen 490 und 580 K gefunden wurden [19, 79–81]. Infolge der Komplexauflösung nimmt die Leerstellenkonzentration c_V im Material ab, da die nun nicht mehr durch die angelagerten C-Atome stabilisierten Leerstellen ausheilen und somit wieder eine Leerstellenzahl im Material vorliegt, die eher dem thermodynamischen Gleichgewicht des kohlenstoffarmen Systems entspricht. Daraus resultiert ein im Vergleich zum Fall noch stabiler Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe niedrigerer Diffusionskoeffizient bzw. eine höhere Aktivierungsenthalpie Q im Material. Es stellt sich somit die Frage, inwiefern der in dieser Arbeit ermittelte Diffusionskoeffizient von Nickel in Ferrit bei 523 K für die Bestimmung der Aktivierungsenthalpie aus der linearen Regression der Diffusionskoeffizienten zwischen 423 und 523 K von einer bereits eintretenden Auflösung der Komplexe beeinflusst wurde. Dies hätte eine falsche Steigung des Logarithmus des Diffusionskoeffizienten mit $1/T$ in Abb. 5.9 und damit auch eine fehlerhafte Aktivierungsenthalpie Q des Diffusionskoeffizienten zur Folge.

In Abb. 5.9 liegen alle Werte des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von $1/T$ sehr nah an der angefitzten Regressionsgeraden, der Wert für 523 K weicht demzufolge nicht signifikant von der Geraden ab, die durch die Diffusionskoeffizienten für auf jeden Fall stabile Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe bei 423 und 473 K vorgegeben ist, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Komplexe im hier untersuchten Material auch bei 523 K noch stabil sind. Dies wird auch durch die am Institut für Materialphysik (IMP) der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführten DSC-Messungen³, bei denen die aufgenommene Wärmemenge beim sukzessiven Aufheizen der Stahldrähte gemessen wurde, bestätigt (Abb. 6.3). Hierbei setzte bei ca. 550 K eine Umwandlung im Material ein, welche nach einer anschließenden Abkühlung und erneuten Erwärmung der Probe nicht mehr auftrat. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem betreffenden Umwandlungsprozess um das Ausheilen von Gitterdefekten, in diesem Fall von Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen, handelt,

³Dynamische Differenzkalorimetrie (eng. *differential scanning calorimetry*)

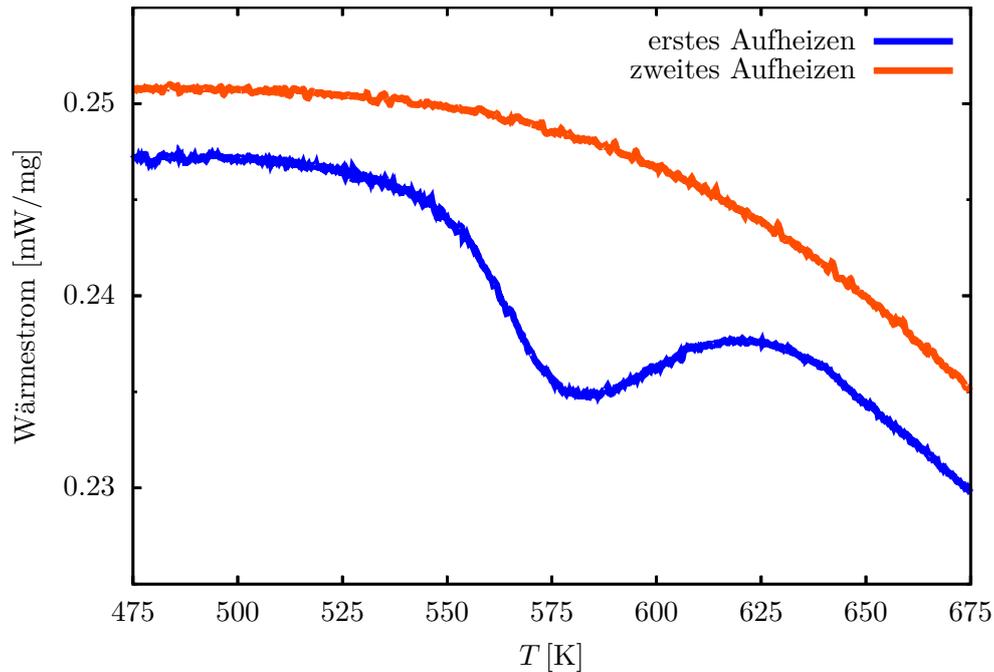


Abb. 6.3. DSC-Messung einer stark verformten Stahlprobe ($\varepsilon = 5.01$) bei einer Heizrate von 5 K/min, durchgeführt von M. Deutges, A. Lehmborg und C. Borchers am Institut für Materialphysik (IMP) der Georg-August-Universität Göttingen.

die beim zweiten Aufheizen nicht mehr vorhanden sind. Die Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe wären demnach bei 523 K noch stabil. Zwar muss bei DSC-Untersuchungen berücksichtigt werden, dass die Position der Peaks, welche die Umwandlungen in einem Material zeigen, von der verwendeten Heizrate des DSC-Gerätes abhängig ist [82] und der beobachtete Prozess bereits bei einer etwas niedrigeren Temperatur eingesetzt haben könnte, allerdings scheint die Temperaturdifferenz von ca. 25 K ausreichend groß zu sein, um die Stabilität der Komplexe bei 523 K anzunehmen.

Es ist demzufolge davon auszugehen, dass die Komplexe in dem hier untersuchten Material bei 523 K immer noch stabil sind und die Auflösung erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Neben der zwischen 473 und 523 K beginnenden FeNi_3 -Ausscheidung im Nickel stellt dieser Effekt eine weitere Schwierigkeit für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der mechanischen Verformung bzw. der C-Konzentration bei höheren Temperaturen dar, da sich mit der Auflösung der Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe die Bedingungen für die Diffusion, speziell die Anzahl der verfügbaren Leerstellen, radikal ändern.

Es sei hierbei noch zu bemerken, dass die totale Leerstellenkonzentration, hervorgerufen durch die mechanische Verformung und anschließende Wärmebehandlung des Drahtes, höher ist als die der Einzelleerstellen sowohl mit als auch ohne angelagerte C-

Atome. Der Grund dafür ist die Bildung von Leerstellen-Clustern, die sich während der mechanischen Verformung gebildet haben [15, 83]. Diese Cluster umfassen im Mittel etwa 10 Leerstellen für $\varepsilon \leq 3.05$ und ca. 15 für $\varepsilon = 5.01$, woraus (bei Annahme eines kugelförmigen Clusters) ein mittlerer Clusterradius von 0.3 bzw. 0.35 nm resultiert. Aufgrund der niedrigeren Oberflächenenergie γ von Graphit im Vergleich zu α -Eisen [84, 85] ist davon auszugehen, dass die Leerstellen-Cluster wahrscheinlich an ihrer inneren Oberfläche mit C-Atomen angereichert („dekoriert“) sind. Chen et al. [15] erklärten dies mit der Bildung der Cluster aus einzelnen Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen, die sich während der Verformung zu größeren Komplexen (Clustern) zusammenschließen. Aufgrund ihrer vergleichsweise enormen Größe sowie der großen Anzahl an agglomerierten C-Atomen ist anzunehmen, dass die Cluster im Vergleich zu den Einzelleerstellen und kleineren Komplexen sehr unbeweglich sind und demzufolge nicht zur Diffusion beitragen, weshalb sie in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt wurden. Des Weiteren findet die Auflösung dieser Cluster nahezu im selben Temperaturbereich (500 bis 600 K) statt [19] wie die Auflösung der Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe, was die Vermutung nahelegt, dass bei der in Abb. 6.3 beobachteten Materialumwandlung beide Auflösungsprozesse nahezu gleichzeitig stattfanden.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der mechanischen Verformung auf die Ni-Diffusion und damit auch auf die Leerstellenkonzentration in α -Eisen bei niedrigen Temperaturen mit Hilfe der Atomsondentomografie (APT) untersucht. Dabei wurden verschiedene Atomsonden mit jeweils unterschiedlichen Vor- und Nachteilen sowie verschiedene Rekonstruktionsverfahren verwendet, deren Ergebnisse sich am Ende in eine einheitliche Aussage über das Diffusionsverhalten des α -Eisens im kaltgezogenen und ausgelagerten perlitischen Stahl zusammenfassen ließen. Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten anschließend im Rahmen des von R. Kirchheim entwickelten Defectant-Modells interpretiert werden.

Für hohe Verformungsgrade konnte ein Anstieg der C-Konzentration in den Ferritkörnern infolge der durch die Verformung verursachten Zementitauflösung auf ca. 0.6 at.% beobachtet werden, wie er bereits aus früheren Arbeiten bekannt ist. Für kleinere Dehnungen sowie für den unverformten Zustand blieb die C-Konzentration im Gegensatz zu früheren Arbeiten (ohne anschließender Wärmebehandlung) konstant, wobei der ermittelte Wert von ca. 0.2 at.% deutlich über dem des thermischen Gleichgewichts lag. Dieses Verhalten der C-Konzentration im Ferrit bei kleinen Verformungen ist höchstwahrscheinlich auf eine Diffusion des Kohlenstoffs innerhalb des Stahls infolge der im Anschluss an die Probenpräparation erfolgte Wärmebehandlung des Materials zurückzuführen.

Mit Hilfe der Atomsondentomografie gelang es, an der Grenzfläche zwischen Stahl und aufgetragener Ni-Schicht Konzentrationsprofile mit wenigen nm Breite in ausreichender Auflösung zu messen, aus denen anschließend die entsprechenden Diffusionskoeffizienten von Nickel in α -Eisen bestimmt werden konnten. Dabei zeigten die ermittelten Diffusionskoeffizienten eine deutliche Korrelation zur im α -Eisen vorliegenden C-Konzentration, ein Effekt, der bereits in anderen Metallen wie Nickel, Cobalt und γ -Eisen (Austenit) beobachtet werden konnte. Die erhöhte Diffusion im Ferrit bei höheren Verformungsgraden wird hauptsächlich durch die vermehrte Anzahl von

Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexen verursacht, die aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Leerstellen von den durch die Zementitauflösung in den Ferrit hineintransportierten C-Atomen gebildet werden. Diese vermehrte Komplexbildung bewirkt somit eine höhere Leerstellenkonzentration und damit auch einen höheren Diffusionskoeffizienten. Dies erklärt auch die erhöhte Diffusion im unverformten Zustand im Vergleich zu früheren Arbeiten, da das α -Eisen aufgrund der Wärmebehandlung stark mit Kohlenstoff übersättigt ist und somit mehr Komplexe und damit auch Leerstellen im Material vorliegen.

Die erleichterte Bildung von Leerstellen im Ferrit durch zusätzliche C-Atome kann mit Hilfe des Defactant-Modells beschrieben werden. Danach senken die im Material befindlichen C-Atome die Bildungsenthalpie der Leerstellen auf nahezu Null herab, wodurch die Leerstellen einfacher generiert und so die energetisch günstigeren Leerstellen-Kohlenstoff-Komplexe gebildet werden können. Daraus resultiert eine deutlich geringere Aktivierungsenthalpie für die Diffusion als im reinen Eisen, was auch experimentell in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Diese Aktivierungsenthalpie kann auch als Wanderungsenthalpie der Komplexe interpretiert werden. Die Diskussion früherer Arbeiten im Rahmen des Defactant-Konzepts zeigte, dass dieses Modell eine gute Erklärung für die erleichterte Diffusion in Metallen durch die Zugabe von Kohlenstoff ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Atomsondentomografie eine gute Möglichkeit ist, um das Diffusionsverhalten in Metallen bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen, da die resultierenden Konzentrationsprofile nur eine sehr kleine Ausdehnung aufwiesen, welche mit der Atomsonde gerade noch ausreichend aufgelöst werden konnte, wobei der zur Verfügung stehende Temperaturbereich durch die thermische Instabilität der Komplexe nach oben begrenzt war. Anhand der ermittelten Diffusionskoeffizienten war so eine indirekte Aussage über die Leerstellenkonzentration in verformten α -Eisen möglich. Allerdings standen vor allem bei den mittleren Verformungsgraden nur wenige erfolgreiche Messungen zur Verfügung, des Weiteren wurden im Falle des unverformten Zustandes nur 3 verschiedene Auslagerungstemperaturen untersucht. Eine umfangreichere Untersuchung bei weiteren Auslagerungstemperaturen sowie zusätzliche Daten bei mittleren Verformungen würde deshalb ein quantitativ besseren Überblick über die beschriebene Problematik bieten.

Literaturverzeichnis

- [1] Y.J. Li, P. Choi, S. Goto, C. Borchers, D. Raabe und R. Kirchheim. Evolution of strength and microstructure during annealing of heavily cold-drawn 6.3 GPa hypereutectoid pearlitic steel wire. *Acta Materialia* 60 (2012), S. 4005–4016.
- [2] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. 3. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [3] V.N. Gridnev, V.G. Gavrilyuk, I.Y. Dekhtyar, Y.Y. Meshkov, P.S. Nizin und V.G. Prokopenko. Investigation of carbide phase in strained steel by the method of nuclear gamma resonance. *Physica Status Solidi A* 14 (1972), S. 689–694.
- [4] M.H. Hong, W.T. Reynolds Jr., T. Tarui und K. Hono. Atom probe and transmission electron microscopy investigations of heavily drawn pearlitic steel wire. *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999), S. 717–727.
- [5] K. Hono, M. Ohnuma, M. Maruyama, S. Nishida, A. Yoshie und T. Takahashi. Cementite decomposition in heavily drawn pearlite steel wire. *Scripta Materialia* 44 (2001), S. 977–983.
- [6] F. Danoix, D. Julien, X. Sauvage und J. Copreaux. Direct evidence of cementite dissolution in drawn pearlitic steels observed by tomographic atom probe. *Materials Science and Engineering A* 250 (1998), S. 8–13.
- [7] X. Sauvage, J. Copreaux, F. Danoix und D. Blavette. Atomic-scale observation and modelling of cementite dissolution in heavily deformed pearlitic steels. *Philosophical Magazine A* 80 (2000), S. 781–796.
- [8] X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki und K. Hono. Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation. *Scripta Materialia* 60 (2009), S. 1056–1061.
- [9] N. Maruyama, T. Tarui und H. Tashiro. Atom probe study on the ductility of drawn pearlitic steels. *Scripta Materialia* 46 (2002), S. 599–603.

- [10] S. Goto, R. Kirchheim, T. Al-Kassab und C. Borchers. Application of cold drawn lamellar microstructure for developing ultra-high strength wires. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007), S. 1129–1138.
- [11] C. Borchers, T. Al-Kassab, S. Goto und R. Kirchheim. Partially amorphous nanocomposite obtained from heavily deformed pearlitic steel. *Materials Science and Engineering A* 502 (2009), S. 131–138.
- [12] Y.J. Li, P. Choi, C. Borchers, S. Westerkamp, S. Goto, D. Raabe und R. Kirchheim. Atomic-scale mechanisms of deformation-induced cementite decomposition in pearlite. *Acta Materialia* 59 (2011), S. 3965–3977.
- [13] Y.J. Li, P. Choi, C. Borchers, Y.Z. Chen, S. Goto, D. Raabe und R. Kirchheim. Atom probe tomography characterization of heavily cold drawn pearlitic steel wire. *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 628–632.
- [14] A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai und T. Hamada. Structure analysis of ferrite in deformed pearlitic steel by means of X-ray diffraction method with synchrotron radiation. *Scripta Materialia* 51 (2004), S. 53–58.
- [15] Y.Z. Chen, G. Csiszár, J. Čížek, S. Westerkamp, C. Borchers, T. Ungár, S. Goto, F. Liu und R. Kirchheim. Defects in carbon-rich ferrite of cold-drawn pearlitic steel wires. *Metallurgical and Materials Transactions A*, in Druck.
- [16] C. Domain und C.S. Becquart. Ab initio calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys. *Physical Review B* 65 (2001), S. 024103.1–14.
- [17] C. Domain, C.S. Becquart und J. Foct. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe. *Physical Review B* 69 (2004), S. 144112.1–16.
- [18] C.J. Först, J. Slycke, K.J. Van Vliet und S. Yip. Point defect concentrations in metastable Fe-C alloys. *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 175501.1–4.
- [19] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson und J. Yli-Kauppila. Vacancies and carbon impurities in α -iron: Electron irradiation. *Physical Review B* 25 (1982), S. 762–780.
- [20] M.J. Puska und R.M. Nieminen. Carbon-vacancy interaction in α -iron: Interpretation of positron annihilation results. *Journal of Physics F* 12 (1982), S. L211–L216.
- [21] H.W. Mead und C.E. Birchenall. Self-diffusion of iron in austenite. *Journal of Metals* 206 (1956), S. 1336–1339.

- [22] C. Köstler. *Bestimmung von Matrixdiffusionskoeffizienten und Freien Leerstelle-Fremdatom-Bindungsenthalpien in Nickel- und Edelmetallegierungen*. Dissertation. Georg-August-Universität Göttingen, 1986.
- [23] C. Köstler, F. Faupel und T. Hehenkamp. Carbon-vacancy binding in Ni-C alloys. *Scripta Metallurgica* 20 (1986), S. 1755–1759.
- [24] D. Schmid. *Einfluss von interstitiell gelöstem Kohlenstoff auf die Matrixdiffusion in den Übergangsmetallen Kobalt und Nickel*. Dissertation. Georg-August-Universität Göttingen, 1990.
- [25] C.-C. Fu, E. Meslin, A. Barbu, F. Willaime und V. Oison. Effect of C on vacancy migration in α -iron. *Solid State Phenomena* 139 (2008), S. 157–164.
- [26] M. Kabir, T.T. Lau, X. Lin, S. Yip und K.J. Van Vliet. Effects of vacancy-solute clusters on diffusivity in metastable Fe-C alloys. *Physical Review B* 82 (2010), S. 134112.1–8.
- [27] H. Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. 2. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 2007.
- [28] T. Heumann. *Diffusion in Metallen*. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [29] T.B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. Aufl. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
- [30] R. Kirchheim. Grain coarsing inhibited by solute segregation. *Acta Materialia* 50 (2002), S. 413–419.
- [31] M. Deutges, I. Knorr, C. Borchers, C.A. Volkert und R. Kirchheim. Influence of hydrogen on the deformation morphology of vanadium (100) micropillars in the α -phase of the vanadium-hydrogen system. *Scripta Materialia* 68 (2013), S. 71–74.
- [32] Y.Z. Chen, H.P. Barth, M. Deutges, C. Borchers, F. Liu und R. Kirchheim. Increase in dislocation density in cold-deformed Pd using H as a temporary alloying addition. *Scripta Materialia* 68 (2013), S. 743–746.
- [33] R. Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background. *Acta Materialia* 55 (2007), S. 5129–5138.
- [34] R. Kirchheim. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. II. Experimental evidence and consequences. *Acta Materialia* 55 (2007), S. 5139–5148.

- [35] R. Kirchheim. On the solute-defect interaction in the framework of a defactant concept. *International Journal of Materials Research* 100 (2009), S. 483–487.
- [36] J.W. Gibbs. *The collected works of J. Willard Gibbs*. 1. Aufl. New York: Longmans, Green & Co., 1928.
- [37] T. Hehenkamp, W. Schmidt und V. Schlett. Solvent diffusion in silver-antimony alloys. *Acta Metallurgica* 28 (1980), S. 1715–1720.
- [38] T. Hehenkamp. Absolute vacancy concentrations in noble metals and some of their alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (1994), S. 907–915.
- [39] A. Sager. *Untersuchung der Beschleunigung der Leerstellenbildung und des Ausscheidungsverhaltens in verdünnten Edelmetallegierungen*. Dissertation. Georg-August-Universität Göttingen, 1989.
- [40] F. Faupel und T. Hehenkamp. Calculation of impurity-vacancy and impurity-impurity interactions from enhancement of solvent and solute diffusion. *Physical Review B* 34 (1986), S. 2116–2124.
- [41] T. Hehenkamp und L. Sander. Gleichgewichtsfehlstellen in Kupfer-Germanium-Legierungen. *Zeitschrift für Metallkunde* 70 (1979), S. 202–208.
- [42] J.-E. Kluin. *Vergleich von Positronenvernichtungsmessungen thermischer Leerstellen mit direkten Leerstellenkonzentrationsbestimmungen an Kupfer und α -Kupfer-Germanium-Legierungen*. Dissertation. Georg-August-Universität Göttingen, 1989.
- [43] Y. Fukai. Superabundant vacancies formed in metal-hydrogen alloys. *Physica Scripta* T103 (2003), S. 11–14.
- [44] J. Čížek, I. Procházka, F. Bečvář, R. Kužel, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim und A. Pundt. Hydrogen-induced defects in bulk niobium. *Physical Review B* 69 (2004), S. 224106.1–13.
- [45] E. Hayashi, Y. Kurokawa und Y. Fukai. Hydrogen-induced enhancement of interdiffusion in Cu-Ni diffusion couples. *Physical Review Letters* 80 (1998), S. 5588–5590.
- [46] M.K. Miller. *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- [47] R. Smith und J.M. Walls. Ion trajectories in the field-ion microscope. *Journal of Physics D: Applied Physics* 11 (1978), S. 409–420.

- [48] T. Jeske und G. Schmitz. Influence of the microstructure on the interreaction of Al/Ni investigated by tomographic atom probe. *Materials Science and Engineering A* 327 (2002), S. 101–108.
- [49] FEI Company. *xT Nova NanoLab User's Manual*. 2007.
- [50] M.K. Miller, K.F. Russell, K. Thompson, R. Alvis und D.J. Larson. Review of atom probe FIB-based specimen preparation methods. *Microscopy and Microanalysis* 13 (2007), S. 428–436.
- [51] W. Sha, L. Chang, G.D.W. Smith, L. Cheng und E.J. Mittemeijer. Some aspects of atom-probe analysis of Fe-C and Fe-N systems. *Surface Science* 266 (1992), S. 416–423.
- [52] A.E. Lord und D.N. Beshers. The mechanical damping of iron from room temperature to 400 °C at 7 megacycles/sec. *Acta Metallurgica* 14 (1966), S. 1659–1672.
- [53] J. Takahashi, K. Kawakami und Y. Kobayashi. Quantitative analysis of carbon content in cementite in steel by atom probe tomography. *Ultramicroscopy* 111 (2011), S. 1233–1238.
- [54] J. Takahashi, T. Tarui und K. Kawakami. Three-dimensional atom probe analysis of heavily drawn steel wires by probing perpendicular to the pearlitic lamellae. *Ultramicroscopy* 109 (2009), S. 193–199.
- [55] J. Takahashi, M. Kosaka, K. Kawakami und T. Tarui. Change in carbon state by low-temperature aging in heavily drawn pearlitic steel wires. *Acta Materialia* 60 (2012), S. 387–395.
- [56] V.N. Gridnev, V.V. Nemoshkalenko, Y.Y. Meshkov, V.G. Gavrilyuk, G. Prokopenko und O.N. Razumov. Mössbauer effect in deformed Fe-C alloys. *Physica Status Solidi A* 31 (1975), S. 201–210.
- [57] V.G. Gavrilyuk. Comment on „Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires“. *Scripta Materialia* 45 (2001), S. 1469–1472.
- [58] A.W. Cochardt, G. Schoek und H. Wiedersich. Interaction between dislocations and interstitial atoms in body-centered cubic metals. *Acta Metallurgica* 3 (1955), S. 533–537.
- [59] R.A. Johnson, G.J. Dienes und A.C. Damask. Calculations of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium. *Acta Metallurgica* 12 (1964), S. 1215–1224.

- [60] R.A. Johnson. Clustering of carbon atoms in α -iron. *Acta Metallurgica* 15 (1967), S. 513–517.
- [61] W.J. Nam, C.M. Bae, S.J. Oh und S.-J. Kwon. Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires. *Scripta Materialia* 42 (2000), S. 457–463.
- [62] K. Hirano, M. Cohen und B.L. Averbach. Diffusion of nickel into iron. *Acta Metallurgica* 9 (1961), S. 440–445.
- [63] D.W. James und G.M. Leak. Grain boundary diffusion of iron, cobalt and nickel in alpha-iron and of iron in gamma-iron. *Philosophical Magazine* 12 (1965), S. 491–503.
- [64] J.C. Slater. Atomic radii in crystals. *Journal of Chemical Physics* 41 (1964), S. 3199–3205.
- [65] E. Clementi, D.L. Raimond und W.P. Reinhardt. Atomic screening constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 electrons. *Journal of Chemical Physics* 47 (1967), S. 1300–1307.
- [66] K. Natesan und T.F. Kassner. Thermodynamics of carbon in nickel, iron-nickel and iron-chromium-nickel alloys. *Metallurgical Transactions* 4 (1973), S. 2557–2566.
- [67] J.A. Lobo und G.H. Geiger. Thermodynamics and solubility of carbon in ferrite and ferritic Fe-Mo alloys. *Metallurgical Transactions A* 7 (1976), S. 1347–1357.
- [68] F.S. Buffington, K. Hirano und M. Cohen. Self-diffusion in iron. *Acta Metallurgica* 9 (1961), S. 434–439.
- [69] D.W. James und G.M. Leak. Self-diffusion and diffusion of cobalt in alpha and delta-iron. *Philosophical Magazine* 14 (1966), S. 701–713.
- [70] R.B. McLellan und M.L. Wasz. Carbon-vacancy interactions in b.c.c. iron. *Physica Status Solidi A* 110 (1988), S. 421–427.
- [71] J. Geise und C. Herzig. Impurity diffusion of vanadium and self-diffusion in iron. *Zeitschrift für Metallkunde* 78 (1987), S. 291–294.
- [72] H.-E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger und J. Diehl. Vacancy formation in iron investigated by positron annihilation in thermal equilibrium. *Scripta Metallurgica* 11 (1977), S. 803–809.
- [73] L. De Schepper, G. Knuyt, L.M. Stals, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens und P. Moser. Migration and formation of vacancies in α -iron. *Materials Science Forum* 15-18 (1987), S. 131–136.

- [74] Q. Jiansheng, L. Yongli, H. Yina, X. Xin und W. Farong. Computer simulation on the interaction between vacancy and carbon impurity in α -Fe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009), S. 3179–3181.
- [75] G.J. Ackland, D.J. Bacon, A.F. Calder und T. Harry. Computer simulation of point defect properties in dilute Fe-Cu alloy using a many-body interatomic potential. *Philosophical Magazine A* 75 (1997), S. 713–732.
- [76] T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igaki und M. Isshiki. Determination of mobility of lattice vacancies in pure iron by high voltage electron microscopy. *Scripta Metallurgica* 15 (1981), S. 1317–1321.
- [77] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande und A. Barbu. Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1 MeV electron irradiations. *Journal of Nuclear Materials* 302 (2002), S. 143–155.
- [78] R.A. Arndt und A.C. Damask. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron - III. Calorimetry. *Acta Metallurgica* 12 (1964), S. 341–345.
- [79] M. Weller, J. Diehl und W. Triftshäuser. Investigations of neutron irradiated iron by positron annihilation and correlated internal friction measurements. *Solid State Communications* 17 (1975), S. 1223–1226.
- [80] T. Takeyama und H. Takahashi. *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*. Hrsg. von M.T. Robinson und F.W. Young Jr. Oak Ridge, Tennessee: U.S. Energy Research und Development Administration, 1976, S. 1100 ff.
- [81] S. Takaki, J. Fuss, H. Kuglers, U. Dedek und H. Schultz. The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation. *Radiation Effects and Defects in Solids* 79 (1983), S. 87–122.
- [82] T. Ozawa. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2 (1970), S. 301–324.
- [83] Y.Z. Chen, G. Csiszár, J. Čížek, C. Borchers, T. Ungár, S. Goto und R. Kirchheim. On the formation of vacancies in α -ferrite of a heavily cold-drawn pearlitic steel wire. *Scripta Materialia* 64 (2011), S. 390–394.
- [84] A.R. Miedema. Surface energies of solid metals. *Zeitschrift für Metallkunde* 69 (1978), S. 287–292.
- [85] M. Bilaniuk und J.M. Howe. Wetting, bonding and interfacial energy of nanocrystalline metal particles on crystalline DCH polymer and amorphous carbon substrates. *Interface Science* 6 (1998), S. 317–343.

Danksagung

Als Erstes danke ich Herrn Prof. Dr. Reiner Kirchheim für die Möglichkeit, meine Promotion am Institut für Materialphysik durchführen zu können sowie für die langjährige wissenschaftliche Betreuung. Herrn Prof. Dr. Michael Seibt danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe, v.a. Frau Dr. Christine Borchers und M.Sc. Martin Deutges, danke ich für das langjährige positive Arbeitsklima und die vielen hilfreichen Diskussionen. Martin Deutges danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen. Ein besonderer Dank gebührt auch Herrn M.Sc. Michael Sobol, der das Auswerteprogramm Atoms3D entwickelt hat und mir nicht nur viele fachliche Tipps und Ratschläge gab, sondern auch menschlich eine große Stütze war. Mein Dank gilt auch Herrn Tobias Schulz, der mir besonders bei der Atomsonde und der Sputteranlage immer zügig geholfen hat, sowie Herrn Dr. Peter-Jürgen Wilbrandt für seine schnelle und unkomplizierte Hilfe bei Problemen am FIB.

Herrn Prof. Dr. Dierk Raabe und Dr. Pyuck-Pa Choi danke ich für die Möglichkeit, Atomsonden-Messungen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE) in Düsseldorf durchführen zu lassen. Frau Dr. Yujiao Li danke ich für die große Hilfe bei den LEAP-Messungen und der anschließenden Rekonstruktion der Daten sowie für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen. Herrn Ulf Tezins danke ich für die Durchführung der LEAP-Messungen.

Ebenso bedanke ich mich bei meinem ehemaligen Betreuer PD Dr. Tala'at Al-Kassab, dass ich Atomsonden-Messungen am LaWaTAP der King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) durchführen lassen konnte, und bei Dr. Torben Boll für die Durchführung der Messungen sowie für die Hilfe bei der Auswertesoftware Tap3DData.

Schließlich danke ich meiner Familie (v.a. meinen Eltern Kirsten und Michael sowie meinem Bruder Matthias) und meinen Freunden für die langjährige moralische Unterstützung.

