

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

**FZR-368**

März 2003

ISSN 1437-322X

Archiv-Ex.:



*Ulrich Hornauer*

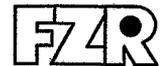
**Verbesserung des  
Hochtemperaturoxidationsverhaltens  
der intermetallischen Verbindung  
 $\gamma$ - TiAl mittels Ionenimplantation**

Herausgeber:  
Forschungszentrum Rossendorf e.V.  
Postfach 51 01 19  
D-01314 Dresden  
Telefon +49 351 26 00  
Telefax +49 351 2 69 04 61  
<http://www.fz-rossendorf.de/>

Als Manuskript gedruckt  
Alle Rechte beim Herausgeber

FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE



**FZR-368**

März 2003

*Ulrich Hornauer*

**Verbesserung des  
Hochtemperaturoxidationsverhaltens  
der intermetallischen Verbindung  
 $\gamma$ - TiAl mittels Ionenimplantation**

**Verbesserung des  
Hochtemperaturoxidationsverhaltens  
der intermetallischen Verbindung  $\gamma$ -TiAl  
mittels Ionenimplantation**

**Dissertation**  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt  
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von  
Diplom Physiker Ulrich Hornauer  
geb. am 18.7.1967 in Saarbrücken

Gutachter: Prof. Dr. Wolfhard Möller, TU Dresden  
Prof. Dr. Michael Schütze, RWTH Aachen  
Prof. Dr. Wolfgang Pompe, TU Dresden

Eingereicht am: 16.10.2002  
Tag der Verteidigung: 10.2.2003

# Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>Einleitung und Zielstellung</u>	<u>3</u>
<u>2</u>	<u><math>\gamma</math>- TiAl basierte Werkstoffe</u>	<u>7</u>
2.1	Phasendiagramm .....	7
2.2	Mechanische Eigenschaften.....	10
<u>3</u>	<u>Oxidationsverhalten von TiAl</u>	<u>13</u>
3.1	Theorie der Oxidation von Metallen .....	13
3.1.1	Oxidation von einfachen Metallen.....	13
3.1.2	Kinetik der Oxidation nach Wagner .....	14
3.1.3	Oxidation binärer Legierungen.....	18
3.2	Kenntnisstand für TiAl.....	19
3.3	Möglichkeiten der Verbesserung des Oxidationswiderstandes von TiAl- Werkstoffen .....	23
3.3.1	Makrolegierungselemente .....	23
3.3.2	Mikrolegierungselemente.....	24
3.4	Theorie des Cl- Effektes.....	25
<u>4</u>	<u>Methoden</u>	<u>29</u>
4.1	Grundlagen der Ionenimplantation .....	29
4.2	Experimentelle Details .....	32
4.2.1	Beamline- Implantation.....	32
4.2.2	Auger Elektronenspektroskopie .....	33
4.2.3	Röntgenfeinstrukturanalyse.....	34
4.2.4	Weitere Untersuchungsmethoden.....	35
<u>5</u>	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	<u>39</u>
5.1	Cl- Implantationen .....	39
5.1.1	Variation der Implantationsparameter .....	39
5.1.2	Implantation in technische Werkstoffe und andere Halogene.....	46
5.1.3	Untersuchung der Anfangsphase der Oxidation.....	48
5.1.4	Diskussion verschiedener Modelle für den Cl- Effekt.....	56
5.1.5	Niederenergieimplantationen .....	58

5.2	Si- Implantationen.....	63
5.2.1	Dosisvariation .....	63
5.2.2	Phasenbildung nach Implantation .....	65
5.2.3	Bildung der Silizid Barriere .....	69
5.2.4	Auflösung der Silizid- Barriere.....	71
<u>6</u>	<u>Zusammenfassung</u>	<u>75</u>
<u>7</u>	<u>Literaturverzeichnis</u>	<u>77</u>

## 1 Einleitung und Zielstellung

Intermetallische  $\gamma$ -Titanaluminide sind für Hochtemperaturanwendungen wegen der niedrigen Dichte und guten Hochtemperaturfestigkeiten sehr interessant. So kann z.B. in Flugzeugturbinen ihr Einsatz für Turbinenschaufeln die heute gebräuchlichen Superlegierungen in bestimmten Bereichen der Turbine ablösen, wodurch die Gewichtersparnis den Kerosinverbrauch erheblich senkt. Des Weiteren sind Anwendungen im Automobilbau in fortgeschrittener Entwicklung. Dort wird der Einsatz der Legierung für Motorventile und im Turbolader diskutiert. Ein weiterer Bereich erschließt sich bei Heißgasventilatoren in der chemischen Industrie. Spezielle Legierungen auf  $\gamma$ -TiAl Basis sind erst nach ausgiebiger Entwicklung in den Bereich der Anwendung gerückt, da bisher die unzureichende Bearbeitbarkeit und die zu hohe Sprödigkeit von TiAl dessen Anwendung aus mechanischer Sicht verhinderten. Komplexe maßgeschneiderte Legierungen und Verfahren erlauben heutzutage die Herstellung komplizierter Teile im Feingussverfahren. Pulvermetallurgische Herstellungsverfahren sind bisher wegen der hohen Herstellungskosten noch nicht praktikabel.

Nach wie vor ist der Einsatz jedoch auf Temperaturen unterhalb 800°C beschränkt, da es noch nicht gelungen ist, hinreichend oxidationsresistente Werkstoffe zu entwickeln. Ein großes Problem dabei ist, daß sich im Allgemeinen die mechanischen Eigenschaften bei Zulegieren von reaktiven Elementen drastisch verschlechtern.

Pulvermetallurgisch hergestellte TiAl Legierungen weisen eine Verunreinigung durch Cl im ppm Bereich auf, welche bei der Herstellung des Titanausgangsmaterials eingebracht werden. Diese Legierungen weisen ein überraschend exzellentes Oxidationsverhalten vor. Der Zusammenhang mit der Cl- Verunreinigung wurde von Kumagai [1] nachgewiesen. Bei der Herstellung von Gusslegierungen bilden sich in der Schmelze flüchtige Chloride, welche ausgasen. Infolge dessen scheidet eine definierte Cl Dotierung auf diesem Wege aus. Die Erklärung des Effektes wurde in der Literatur kontrovers diskutiert. In der Arbeit von Hald [2] wurde das von Kumagai vorgeschlagene Modell aus indirekten Schlüssen und thermodynamischen Überlegungen heraus angezweifelt und ein Alternativmodell vorgeschlagen. Eine

endgültige Entscheidung zugunsten eines Modells konnte jedoch nicht getroffen werden.

Einen vielversprechenden Zugang, um die mechanischen Eigenschaften und das Oxidationsverhalten von TiAl getrennt zu optimieren, stellt die Ionenimplantation dar. Dieses Verfahren erlaubt den oberflächennahen Bereich sehr kontrolliert zu modifizieren. Somit sind gezielte Modellexperimente möglich. Die Möglichkeit, schnell und definiert den oberflächennahen Bereich zu modifizieren, ist außerdem sehr attraktiv für Grundlagenuntersuchungen, die der Klärung von Mechanismen der Oxidation dienen können.

In dieser Arbeit wird der Einfluß einer oberflächennahen Dotierung von Titanaluminiden mittels Ionenstrahlverfahren untersucht. Vor Beginn des Projekts waren folgende Fragestellungen offen:

- Ist ein Oxidationsschutz durch Cl Implantationen in den oberflächennahen Bereich möglich?
- Kann durch Grundlagenuntersuchungen mittels Ionenimplantation eine der Modellvorstellung favorisiert werden?
- Wie verteilt sich inhomogen eingebrachtes Chlor während der Oxidation um?
- Was ist die optimale Cl Dosis und gibt es eine Energieabhängigkeit der Effekte?
- Wo liegt die benötigte Minimalenergie im Hinblick auf kostengünstige Implantation?
- Ist die Plasmaimmersions- Ionenimplantation als kostengünstiges Implantationsverfahren grundsätzlich anwendbar?
- Sind ähnliche Effekte wie für Cl auch bei anderen Halogenen zu erwarten?
- Zeigen technische Legierungen gleiche Eigenschaften wie binäres TiAl?

Neben der Mikrolegierung (Konzentration  $< 1\text{at}\%$ ) mit Halogenen wird das Makrolegierungselement (Konzentration  $> 1\text{at}\%$ ) Silizium untersucht, für das ein Oxidationsschutz erst bei hohen implantierten Dosen erwartet wurde, da die notwendigen Konzentrationen, um eine Schutzwirkung zu erhalten, um Größenordnungen über der des Chlors liegen [3]. Hierbei war es das Ziel, den Oxidationsschutzmechanismus und den Einfluß der Strahlenschäden infolge einer

Hochdosisimplantation gezielt zu klären. Der Mechanismus des Oxidationsschutzes von Silizium war zu Beginn des Projektes offen.

Zur Klärung dieser Fragen wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Beamline- Implantation mit verschiedene Parametern.
- Untersuchung des isothermen Oxidationsverhaltens bei 900 °C.
- Untersuchung der Umstrukturierung des oberflächennahen Bereichs nach Kurzzeitoxidation an ausgewählten Proben zur Überprüfung der Modellvorstellungen
- Tests von Niederenergieimplantationen bezüglich einer kostengünstigen Anwendbarkeit des Verfahrens zum Oxidationsschutz technischer Legierungen

## 2 $\gamma$ - TiAl basierte Werkstoffe

### 2.1 Phasendiagramm

Titan und Aluminium bilden neben den Mischkristallen  $\alpha$ - Ti,  $\beta$ - Ti mit gelöstem Al und Al mit gelöstem Ti auch verschiedene intermetallische Phasen. Diese besitzen im Gegensatz zu den Mischkristallen eine wohldefinierte Struktur und einen engen Existenzbereich. Das Phasendiagramm ist in Fig. 1 nach der Arbeit von Kattner et al. [4] dargestellt. Ausgehend von  $\alpha$ - Ti bildet sich mit zunehmendem Al Gehalt ab ca. 20at% die intermetallische Phase  $\alpha_2$ -  $Ti_3Al$ . Daran schließt sich der Existenzbereich von  $\gamma$ - TiAl an. Bei Al Gehalten ab 55at% bilden sich verschiedene Linienphasen ( $TiAl_2$ ,  $Ti_2Al_5$ ,  $TiAl_3$ ). Ab 75at% kommt es zur Bildung eines Al Kristalles in dem Titan gelöst ist.

Von besonderer technischer Bedeutung sind die Phasen  $\gamma$ - TiAl und  $\alpha_2$ -  $Ti_3Al$  wegen ihrer hohen Festigkeit bei gleichzeitiger geringer Dichte.

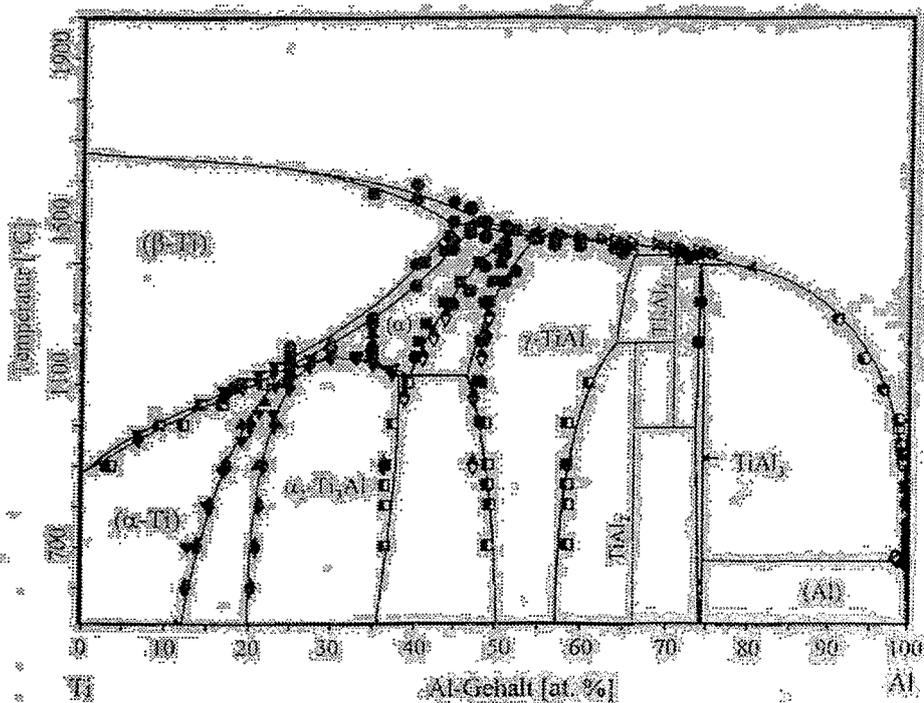


Fig. 1: Phasendiagramm des System Ti-Al nach Kattner et al. [4].

Die hier betrachteten Legierungen mit einem Al- Gehalt von etwa 50at% bilden aus der Schmelze im Allgemeinen ein zweiphasiges Gefüge [5]. Eine Schmelze mit 50% Ti scheidet zuerst über eine hypoeutektische Reaktion  $\alpha$ - Ti Präzipitate aus. Somit wird die Schmelze mit Al angereichert (Fig. 2 Punkt B). Es bildet sich Körner aus Al- reichen TiAl und die  $\alpha$ - Ti Präzipitate bilden lamellare Körner aus  $Ti_3Al/TiAl$ . (Fig. 2 Punkt C)

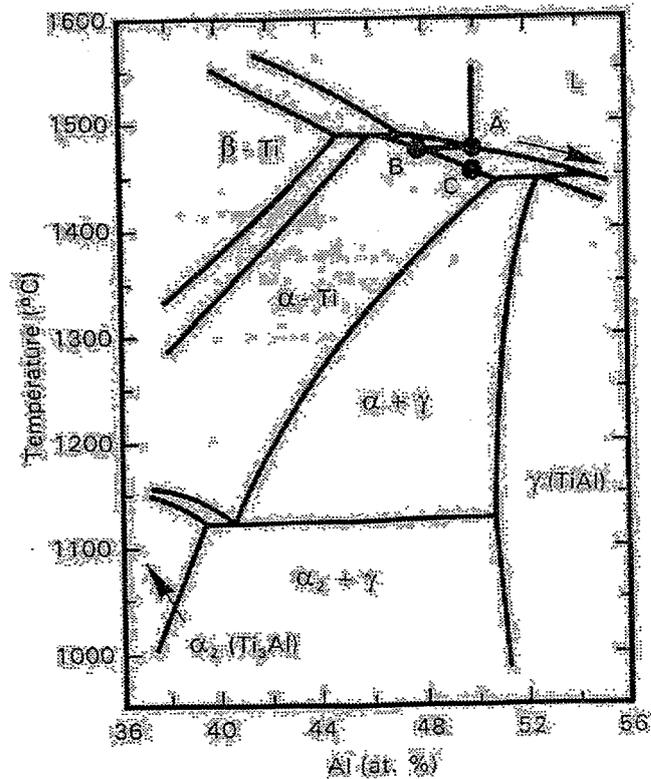


Fig. 2: Ausschnitt aus dem Ti-Al Phasendiagramm nach [5] zur Verdeutlichung der Vorgänge beim Kristallisieren aus einer Ti50Al Schmelze.

Im folgenden werden die beiden wichtigsten Phasen  $\gamma$ - TiAl und  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al detaillierter beschrieben.

$\gamma$ - TiAl: Erste metallographische Untersuchungen der Phase  $\gamma$ - TiAl sind in [6, 7] beschrieben. Diese zeigen, daß die Phase einen sehr großen Homogenitätsbereich besitzt. Die Struktur der Phase ist tetragonal L1<sub>0</sub> (CuAu- Typ) mit  $c/a=1.015$  für die stöchiometrische Zusammensetzung [8]. Es bilden sich abwechselnd Ebenen von

Titan und Aluminium aus [9]. Die Struktur ist in Fig. 3 aus verschiedenen Perspektiven dargestellt. Die elektronische Struktur der Bindungsverhältnisse hat einen entscheidenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. Die Resultate verschiedener Untersuchungen [10-14] können wie folgt zusammengefaßt werden:

- (i) Die Bindungen innerhalb der Ti- Ebenen sind gerichtete d-d Orbital Bindungen, welche durch Behinderung der Versetzungsbewegung einen großen Beitrag zu Sprödigkeit liefern.
- (ii) In den Al- Ebenen dominiert rein metallische Bindung.
- (iii) Die unterschiedlichen Ebenen sind über gerichtete Ti-d-Al-p Hybridisierung verbunden, welche zu einer hohen Anti-Phasengrenzenergie führt. Dies führt zu einer hohen Sprödigkeit des Materials.

Die Gitterparameter hängen von der Zusammensetzung ab [9]. Im Existenzbereich der Phase werden keine strukturellen Leerstellen gebildet, vielmehr bilden sich bei nichtstöchiometrischer Zusammensetzung Antisite Defekte aus, wie Positronlebensdaueruntersuchungen zeigen [15]. TiAl hat den höchsten Schmelzpunkt ( $T_M=1480^\circ\text{C}$  bei 51at% Al) im System Ti-Al und bleibt bis zur Schmelze geordnet.

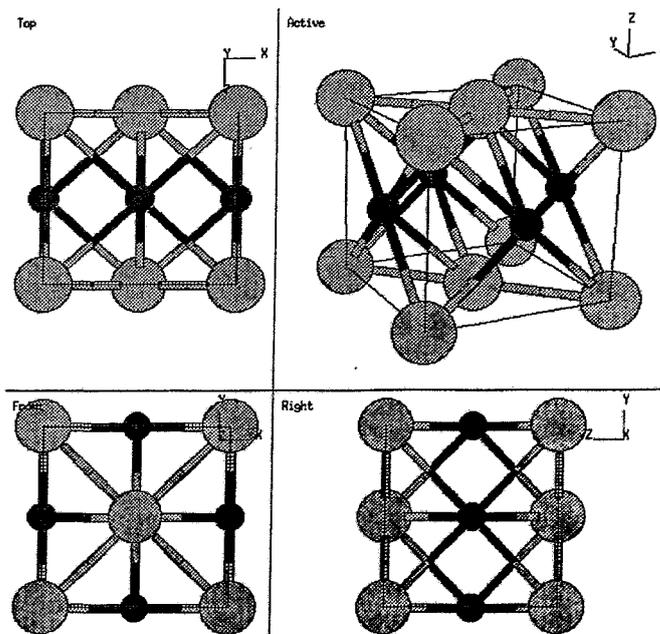


Fig. 3: Kristallstruktur der Phase  $\gamma$  TiAl. Die Projektion ist so gewählt, daß die Bildung der Ebenen erkennbar ist.

$\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al: Die Phase kristallisiert in einer hexagonalen D<sub>0</sub>19 Struktur (Ni<sub>3</sub>Sn- Typ). Diese ist isomorph zu  $\alpha$ - Ti. Die Phasengrenze  $\alpha$ - Ti/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al im Bereich von 20at% Al wurde stark diskutiert und ist mittlerweile gesichert [16].

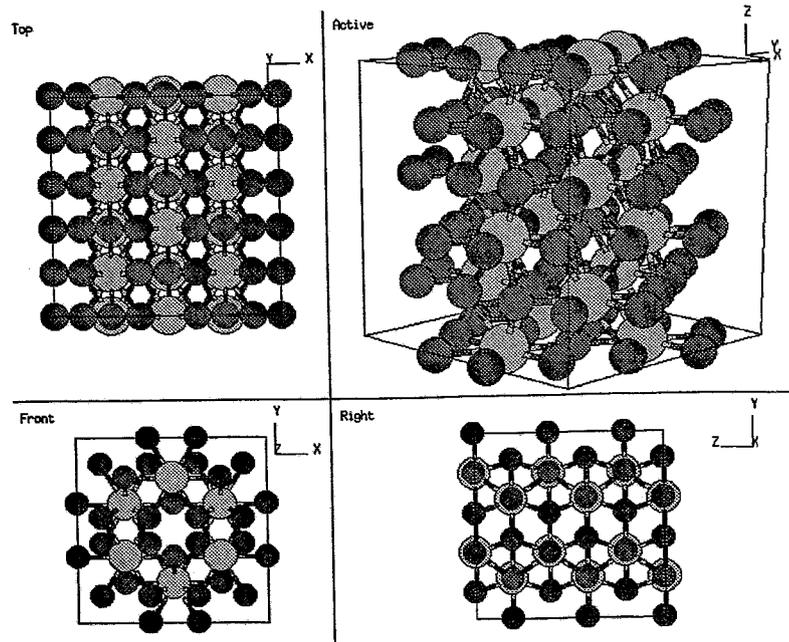


Fig. 4: Kristallstruktur der Phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. (Al- Atome groß, Ti- Atome klein)[17]

## 2.2 Mechanische Eigenschaften

Die intermetallische Phase  $\gamma$ - TiAl des Zweistoffsystems Titan- Aluminium wurde bereits Anfang der 70er Jahre als potentieller Hochtemperaturwerkstoff erkannt. Einphasige TiAl Werkstoffe haben als intermetallische Phase eine sehr hohe Festigkeit. Das Problem ist die geringe Duktilität und die schwierige Bearbeitbarkeit bei Raumtemperatur. Untersuchungen an zweiphasigen Legierungen (TiAl, Ti<sub>3</sub>Al) zeigen eine deutliche Verbesserung der Duktilität [18]. Die Mikrostruktur läßt sich durch thermo-mechanische Behandlung des Gussgefüges gezielt einstellen, wobei ein feinkörniges Gefüge mit einem hohen Anteil an lamellaren Körnern zu optimalen mechanischen Eigenschaften führt [19-23]. Somit wurde die Anwendbarkeit neu diskutiert. Neben kontrollierter thermischer sowie auch thermo- mechanischer Behandlung, ergibt sich ein weites Feld der Materialoptimierung. Zulegieren von

ternären Elementen im Bereich 1-3at% wie V, Hf, Cr und Mn erhöht die Duktilität signifikant; Nb, Ta und W wirken härtend und verschlechtern die Duktilität wesentlich [24- 30]. Das mikroskopische Verständnis der Effekte ist lückenhaft. Es wird diskutiert, daß die Bindungsverhältnisse elektronisch verändert werden [31]. Nach [32] kann die Versprödung von TiAl durch Wasserstoff und Mn auf atomarer Ebene durch die Behinderung der Versetzungsbewegung verstanden werden. Darüber hinaus hat die Legierung meist eine veränderte Mikrostruktur (grain-refinement) und andere thermodynamische Eigenschaften, so daß die Separation und Interpretation der Effekte erschwert ist.

Insgesamt läßt sich die Entwicklung von TiAl- basierten Werkstoffen an der Komplexität der Zusammensetzung und des mikrostrukturellen Designs der untersuchten Legierungen ablesen. Erste Untersuchungen fanden an binärem Gussmaterial statt [6, 7]. Nach Entwicklung von optimierten Gusstechniken zur Herstellung von sauerstoffarmen TiAl konzentrierten sich Untersuchungen auf ternäre Systeme (z.B. TiAl<sub>2</sub>Cr) und quaternäre Legierungen (TiAl<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Nb). Moderne Werkstoffe, die kurz vor der Anwendung stehen, sind z.B.  $\gamma$ -TAB mit einer komplexen Zusammensetzung: Ti<sub>47</sub>Al<sub>11,5</sub>Nb<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>Cr<sub>0,2</sub>Si<sub>0,2</sub>B. Die Kriechbeständigkeit wird durch Borid-Ausscheidungen deutlich verbessert im Vergleich zu ähnlichen TiAl-Legierungen ohne Bor, obwohl diese für ein sehr feinkörniges Gefüge sorgen. Die Boride verursachen eine wirkungsvolle Behinderung der Versetzungsbewegung

Zur endkonturnahen Herstellung von Halbzeug wurde die pulvermetallurgische Herstellung entwickelt, welche jedoch bis heute in den Herstellungskosten nicht konkurrenzfähig ist.

### 3 Oxidationsverhalten von TiAl

Das Oxidationsverhalten von TiAl wird seit der grundlegenden Arbeit von Choudury [33] intensiv untersucht. Das aufkeimende Interesse an dieser intermetallischen Phase spiegelt sich in mehreren Übersichtsarbeiten Anfang der 90'er wieder [34]. In jüngster Zeit wurden weitere zusammenfassende Arbeiten veröffentlicht [35]. Im Folgenden wird nach einer Einführung in die Theorie der Oxidation von Metallen der Kenntnisstand und die Interpretation der Ergebnisse bezüglich TiAl dargestellt.

#### 3.1 Theorie der Oxidation von Metallen

##### 3.1.1 Oxidation von einfachen Metallen

Die Oxidation von Metallen ist ein wichtiges Forschungsgebiet seit Anfang des letzten Jahrhunderts. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [36]. Hier sollen nur die wesentlichen Konzepte und Größen kurz angerissen werden.

Die Reaktion von gasförmigem Sauerstoff mit einer reinen Metalloberfläche wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz zu:

$$K = \frac{a_{Me_x O_y}}{a_{Me}^x \cdot P_{O_2}^{y/2}} \quad (2)$$

mit den Aktivitäten  $a_{Me_x O_y}$ ,  $a_{Me}$  der festen Bestandteile und dem Partialdruck  $P_{O_2}$  des gasförmigen Sauerstoffs. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion ist mit der freien Bildungsenthalpie verknüpft:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (3)$$

Bei reinem Metall und reinem Oxid werden die Aktivitäten zu eins gesetzt:

$$a_{Me} = a_{Me_x O_y} = 1 \quad (4)$$

Der Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht wird dann nur noch durch die Temperatur und die freie Bildungsenthalpie der Reaktion bestimmt.

$$\ln P_{O_2} (Me / Me_xO_y) = \frac{2\Delta G^0}{yRT} \quad (5)$$

Liegt der Sauerstoffpartialdruck an dem Metall über diesem kritischen Wert, so wird Oxid gebildet. In Fig. 5 sind für verschiedene Reaktionen die entsprechenden kritischen Sauerstoffpartialdrücke angegeben. Je niedriger dieser Partialdruck ist, desto unedler ist das Metall.

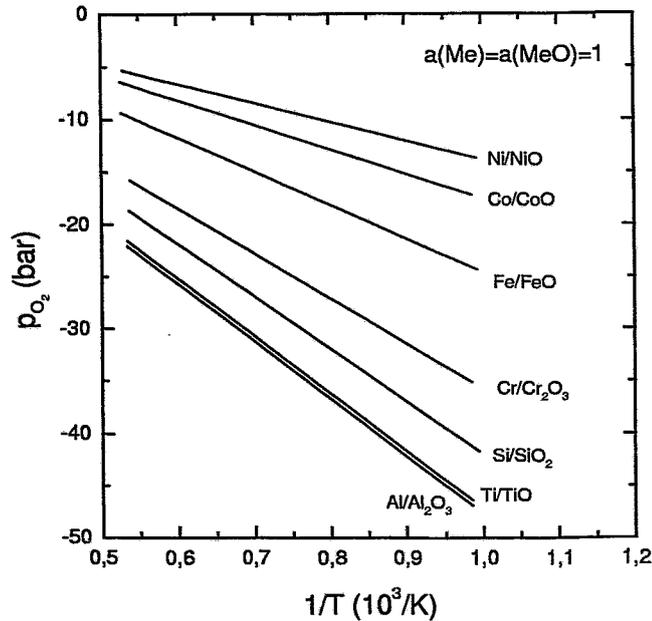


Fig. 5: Temperaturabhängige Sauerstoffpartialdrücke von reinen Metall/Oxid- Gleichgewichten [94].

### 3.1.2 Kinetik der Oxidation nach Wagner

Neben diesen thermodynamischen Stabilitätsbetrachtungen ist für die tatsächliche Ausbildung der geschlossenen Zunderschicht eine kinetische Beschreibung notwendig.

Die Wachstumskinetik von Oxidschichten wurde zeitgleich in [37] und [38] beschrieben. Die Reaktion der reinen Metalloberfläche mit Sauerstoff ist schon nach kurzer Zeit abgeschlossen. Ist eine geschlossene Zunderschicht gebildet, so ist der Materialtransport durch Diffusion von Metall- bzw. Sauerstoffionen durch diese der bestimmende Faktor für die Kinetik der weiteren Oxidation. Bei hohen Temperaturen

findet man bei dicken Oxiden im allgemeinen ein parabolisches Wachstum. Die zeitliche Änderung der Schichtdicke  $x$  ist dann umgekehrt proportional zur jeweils vorliegenden Schichtdicke:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad (6)$$

Integration von (6) liefert die zeitliche Änderung der Schichtdicke:

$$x(t)^2 = 2kt \text{ bzw. } x(t) = \sqrt{2kt} \quad (7)$$

Eine kontinuierliche Bestimmung der Schichtdicke bei hohen Temperaturen ist experimentell nur schwer möglich. Daher wird meist die flächenbezogene Massenzunahme infolge der Sauerstoffaufnahme beim Oxidieren gemessen (thermogravimetrische Analyse, TGA). Über die Dichte des Oxids  $\rho_{Me_xO_y}$  und die molaren Massen  $m_O$  und  $m_{Me_xO_y}$  wird die Dicke mit der entsprechenden Massezunahme  $\Delta M$  einer Probe mit der Oberfläche  $A$  unter Annahme einer porenfreien, homogenen Schicht der Dicke  $x$  verknüpft:

$$\frac{\Delta M}{A} = x \cdot \left( \rho_{Me_xO_y} \frac{y \cdot m_O}{m_{Me_xO_y}} \right) \quad (8)$$

Zusammenfassend ergibt sich dann aus (7) und (8) für das Zeitgesetz mit der Einführung der parabolischen Zeitkonstante  $k_p$ :

$$\frac{\Delta M}{A} = \sqrt{k_p \cdot t} \quad (9)$$

Aus dem zeitlichen Verlauf der Massenzunahme  $\Delta M$  folgt als die gemessene Größe die Wachstumskonstante  $k_p$  bei bestimmten Randbedingungen für einen gewissen Zeitraum der Oxidation. In Fig. 6 sind typische Werte für verschiedene Metalle bei Oxidation in  $O_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Die Unterschiede erstrecken sich über mehrere Größenordnungen und spiegeln die Variation der Diffusionskonstante im Oxid wider.

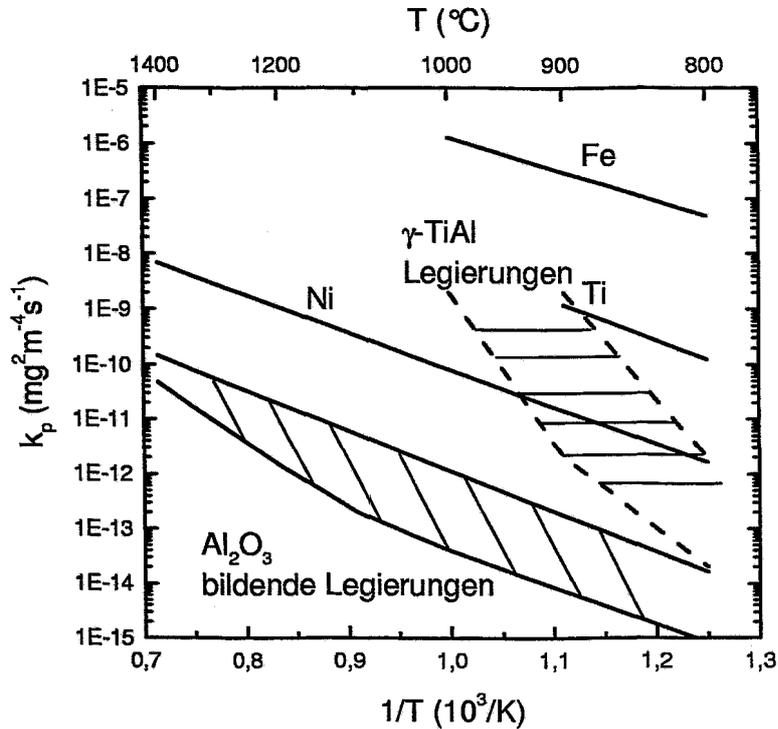


Fig. 6: Zusammenstellung der parabolischen Zeitkonstanten für verschiedene Metalle und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildende Legierungen [36, 39].

Zur Interpretation der parabolischen Wachstumskonstanten  $k_p$  ist eine atomistische Beschreibung notwendig. Diese wurde zuerst von Wagner [43] vorgeschlagen. Der Stofftransport während der Oxidation erfolge durch die kompakte Oxidschicht unter folgenden Annahmen [39]:

- a) In der Schicht wandern nur Ionen und Elektronen, aber keine neutralen Teilchen
- b) An den Grenzflächen  $\text{Me}/\text{Me}_x\text{O}_y$  und  $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{O}_2$  liegt stets thermodynamisches Gleichgewicht vor.
- c) An jeder Stelle der Schicht herrscht Elektroneutralität.

Der Stofftransport ist dann proportional dem Gradienten im elektrochemischen Potential und für die parabolischen Wachstumskonstanten  $k_p$  läßt sich zeigen:

$$k_p = c_0 \int_{a_{Me}^{MeO/O_2}}^{a_{Me}^{MeO}} \left( D_{Me} + \frac{z_O}{z_{Me}} D_O \right) d \ln a_{Me} \quad (10)$$

Hierbei ist  $c_0 = c_{Me} |z_{Me}| = c_O |z_O|$  die Äquivalenzkonzentration von  $Me_xO_y$ , mit den entsprechenden Wertigkeiten  $z$  der Reaktionspartner. Die Integrationsgrenzen beschreiben die beiden Phasengrenzen der Oxidschicht. Die parabolische Oxidationskonstante ist also im wesentlichen durch die Diffusionskonstanten  $D_{Me}$  und  $D_O$  bestimmt. Diese sind außer von der Temperatur stark von der Defektstruktur und der Dotierung der Oxidschicht abhängig.

Es sei angemerkt, daß im realen Experiment durchaus andere Zeitgesetze beobachtet werden. Ein lineares Wachstum wird beobachtet, wenn der begrenzende Faktor die Sauerstoffverfügbarkeit an der Grenzfläche  $MeO/O_2$ , der Sauerstoffantransport oder eine Rißbildung in der Schicht ist. Ein sog. logarithmisches Wachstum erfolgt bei niedrigen Temperaturen und dünnen Schichten („Blauglühen“). Es werden auch Kombinationen von verschiedenen Mechanismen und Änderungen im Oxidationsmechanismus während der Oxidation beobachtet. Die Auswertung der thermogravimetrischen Messungen und die Interpretation der Ergebnisse ist somit häufig nicht eindeutig und ohne weiterführende Untersuchungen schwierig zu führen.

Das Pilling- Bedworth Verhältnis [38] beschreibt die Volumenänderung pro Mol Metallatome infolge der Oxidation. Bei Volumenabnahme (PBR kleiner 1) reißen die Schichten infolge von Zugspannungen während der Oxidation auf. Nimmt das Volumen stark zu, so buckeln die Schichten auf. Das PB- Verhältnis hat großen Einfluß auf die Schichtmorphologie. Für die Oxidation von Titan und Aluminium findet man nach [40] Werte von 1,7 bzw. 1,3, was sich in der Schichtmorphologie bei Oxidation von Ti und Al widerspiegelt.

Oxidschichten mit Schutzwirkung bei hohen Temperaturen zeichnen sich dadurch aus, daß sie sehr dicht sind, gut haften und eine langsame Wachstumsgeschwindigkeit haben. Diese Eigenschaften erfüllen nur die Oxide  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  und  $Cr_2O_3$ . Cr- Oxid bildet ab 950 °C die flüchtige Verbindung  $CrO_3$  [41]. Somit verbleiben zum Oxidationsschutz bei hohen Temperaturen nur Werkstoffe, welche Al- bzw. Si Oxidschichten bilden. Die parabolische

Zeitkonstanten (Fig. 6) zeigen, daß die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten zu optimalen Oxidationsschutz bei hohen Temperaturen führt.

### 3.1.3 Oxidation binärer Legierungen

Zur Beschreibung der Oxidation binärer Legierungen sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

- a) freie Bildungsenthalpien aller in Betracht kommender Reaktionsprodukte
- b) die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Produkte
- c) gegenseitige Löslichkeiten
- d) Änderung der Transporteigenschaften durch Dotierungseffekte
- e) die Bildung ternärer Phasen
- f) Diffusionsprozesse und Änderung der Zusammensetzung im Grundwerkstoff
- g) innere Oxidation
- f) die Aktivitäten der beteiligten Elemente

Diese Randbedingungen sind oftmals nicht vollständig für eine spezielle Legierung bekannt, so daß das Oxidationsverhalten von Legierungen im Allgemeinen nicht vorhergesagt werden kann. Welches der Elemente die Oxidschicht bildet, wird durch die freie Bildungsenthalpie der Oxide sowie die Aktivitäten der beteiligten Reaktanten bestimmt. Die Aktivitäten können stark von eins abweichen. Experimentell sind sie durch sorgfältige Messung des Sauerstoffpartialdruckes über der Legierung meßbar (Fig. 7). Neben der Bildung der Oxidschicht kommt es bei Eindiffusion von Sauerstoff zu innerer Oxidation, wobei sich im Material Ausscheidungen des thermodynamisch stabilsten Elements vornehmlich an Korngrenzen bilden. Dies führt zu starker Versprödung des oberflächennahen Bereichs. Durch selektive Oxidation wird die Materialzusammensetzung des Werkstoffes beeinflußt. Insbesondere bei intermetallischen Phasen mit eindeutiger Stöchiometrie führt dies zur Bildung neuer Phasen im Grundwerkstoff.

Die kinetischen Aspekte der Bildung der Oxidschicht von binären Legierungen hängen von der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes ab. Die Oxidation von binären Legierungen wurde von Meier [42] zusammenfassend beschrieben. Im

folgenden werden die wesentlichen Aspekte dargestellt. Das Element mit der größten thermodynamischen Stabilität aller möglichen Oxide bildet erst bei hinreichend großer Konzentration die Oxidschicht der Legierung. Ist die Konzentration nicht hinreichend, findet innere Oxidation statt. Wagner [43] hat den Übergang von innerer Oxidation zur Bildung einer Oxidschicht  $BO_v$  auf einer Legierung AB quantitativ beschrieben. Die Grenzkonzentration des Elements B ergibt sich aus:

$$N_B^0 = \left( \frac{\pi g^* N_0 D_0 V_M}{2 \nu D_B V_{ox}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

wobei  $N_0 D_0$  die Sauerstoffpermeabilität in A,  $V_m$  und  $V_{ox}$  die molaren Volumen des Metalls bzw. des Oxids  $BO_v$  und  $D_B$  der Diffusionskoeffizient vom Element B in A ist. Der Faktor  $g^*$  beschreibt den kritischen Volumenanteil des Oxids, ab dem eine äußere, geschlossene Oxidschicht gebildet wird. Dieser einheitenlose Faktor beträgt in vielen Fällen ca. 0,3.

Diese Betrachtung gilt sehr gut für die Beschreibung der Hochtemperaturoxidation von Edelmetallegierungen (Au, Ag, Pt Legierungen). Zur Beschreibung der Oxidation von intermetallischen Phasen muß zusätzlich die eingeschränkte Stöchiometrie der Legierung, somit die Bildung neuer Phasen an der Oxid- Metall Grenze berücksichtigt werden. Des weiteren bilden sich in der Anfangsphase oft Mischoxide, so daß die Annahmen zu Gl. (11) nicht streng erfüllt sind.

### 3.2 Kenntnisstand für TiAl

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, ist die freie Bindungsenthalpie der Oxidation von Ti und Al sehr ähnlich. Somit bildet sich bei der Oxidation von reinem TiAl eine Mischoxidschicht, deren hoher Anteil von Rutil ( $TiO_2$ ) mit seiner hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit zu einer schnellwachsenden und porösen Oxidschicht führt [44]. Trotz des hohen Anteils von Al bildet sich keine schützende  $Al_2O_3$ -Schicht aus. Die Aktivität der Elemente liegt deutlich unter eins und ist stark von der Zusammensetzung abhängig [45, 46]. Die gegenseitige Abhängigkeit der Aktivitäten von Ti und Al ist in Fig. 7 dargestellt.

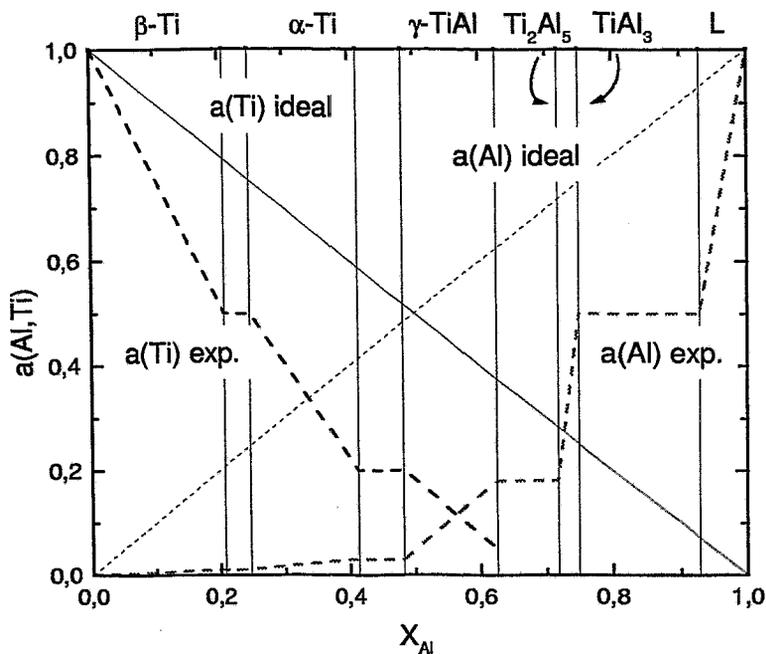


Fig. 7: Thermodynamische Aktivitäten im System Ti-Al nach [45]. Die Abweichung von idealem Verhalten ist deutlich.

Die kritische Al Konzentration für TiAl, ab der sich eine geschlossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht bilden soll, wurde in [47] zu 59at% nach Gl. (11) berechnet, in einer späteren Arbeit [91] mit aktualisierten thermodynamischen Daten gar zu 77at%. Diese Werte sind aber kritisch zu bewerten und entsprechen nicht den experimentell gefundenen Bedingungen. Durch die ähnlichen Stabilitäten von Ti und Al bildet sich ein Mischoxid aus, welches nicht den Annahmen von Gl. (11) entspricht. Eine weitergehende Beschreibung wird in [48] unter Berücksichtigung der Bildung eines Mischoxids dargestellt. Die kritische Konzentration erhöht sich in dieser Beschreibung im Vergleich zu der aus Gl. (11) bestimmten. Die quantitative Beschreibung erfordert genaue Kenntnis der thermodynamischen Daten aller sich bildenden Phasen und des Einflusses der Mikrostruktur der Oxidschicht, welche nicht vollständig vorhanden sind.

Die experimentellen Ergebnisse sind zahlreich und z.T. widersprüchlich. Generell wird immer eine deutlich strukturierte Oxidschicht gefunden, deren Aufbau sich in verschiedenen zeitlichen Phasen der Oxidation ändert. Diese Phasen lassen sich auch

anhand der zeitlichen Massenzunahme bei der Oxidation unterscheiden und sind in Fig. 8 schematisch dargestellt. Eine detaillierte Korrelation zwischen der Mikrostruktur der Oxidschicht und der zeitlichen Massenzunahme wurde in [49] erstellt. In der schnellen transienten Oxidation in den ersten Minuten bildet sich eine dünne Mischoxidschicht  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aus. Danach wächst in Phase II eine mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ausscheidungen angereicherte Mischoxidschicht mit einer äußeren  $\text{TiO}_2$  Deckschicht. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ausscheidungen wachsen zusammen und bilden in Phase III eine geschlossenen, vergrabene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schutzschicht. In dieser Phase findet man die kleinste parabolische Zeitkonstante. Diese ist jedoch nicht stabil.

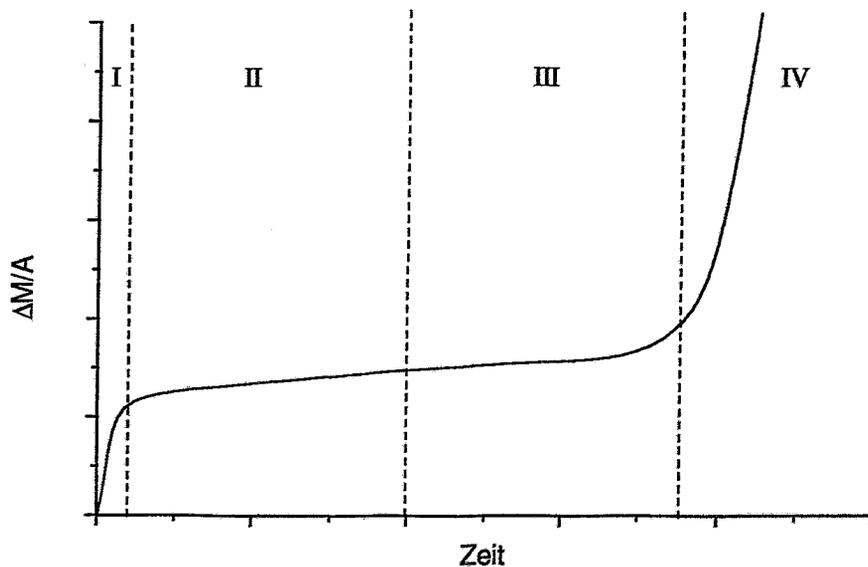


Fig. 8: Schematische Darstellung der Massenzunahme bei der Oxidation von TiAl an Luft bei  $900^\circ\text{C}$  [49].

In Fig. 8 ist in Phase IV eine katastrophale Oxidation („Break-away“) zu erkennen. Der Zeitpunkt, ab dem dies auftritt, variiert stark und liegt bei  $900^\circ\text{C}$  zwischen 300 h und 1000 h. Die genauen Gründe sind bisher noch umstritten. In [49, 50] wurde aus Markerexperimenten gefolgert, daß sich im Verlauf der „Break-away“ Oxidation der grundlegende Wachstumsmechanismus nicht ändert und somit die Bildung von Mikrorissen ausgeschlossen werden kann. Diese Überlegung wird in [49] weiter ausgeführt. Der Sauerstoffpartialdruck in dicken Oxidschichten sinkt so weit ab, daß sich die Defektstruktur im  $\text{TiO}_2$  ändert. Somit wird p-Typ  $\text{TiO}_2$ , welches eine

geringe Leitfähigkeit für  $\text{Al}^{3+}$  Ionen besitzt, zu n- Typ mit einer sehr guten Ionenleitfähigkeit. Dies führt zur Auflösung der Al- Oxid angereicherten Schicht und somit zu einer verstärkten Oxidation. Der Einfluß von Makrorissen in der Schicht infolge von mechanischen Spannungen wird in [51] diskutiert.

Der Einfluß des Luftstickstoffs auf die Oxidation wurde eingehend von Dettenwanger [52] untersucht. Es wurden bei Oxidation von TiAl an Luft Nitridphasen an der Metallrandzone gefunden. Diese behindern die Bildung einer geschlossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht und führen somit zu einer beschleunigten Oxidation in Phase II der Oxidation. Für die Oxidationseigenschaften ist auch die Oberflächenbehandlung der untersuchten Proben von entscheidender Bedeutung [33]. Durch Schleifen werden in die Oberfläche Deformationen eingepreßt, welche die Diffusionseigenschaften verändern. Dieser Effekt wurde bei Oxidation an reinem Sauerstoff gefunden. Die Oxidation an Luft ist unabhängig von der Oberflächenbehandlung [50, 53]. Der Einfluß von Wasserdampf zeigt sich bei Untersuchungen an künstlicher, trockener Luft im Vergleich zu Laborluft [54] (in diesen Untersuchungen wurde Laborluft mit 30% Feuchte verwendet). Im Allgemeinen hängen die Oxidation und die mechanischen Eigenschaften stark von der Mikrostruktur der untersuchten Legierungen ab. Die mechanischen Eigenschaften erfordern eine lamellare Struktur, welche durch den hohen Anteil von  $\text{Ti}_3\text{Al}$  zu schlechten Oxidationseigenschaften führt.

Durch selektive Oxidation von Al findet man direkt unterhalb der Oxidschicht eine Al- verarmte Zone. Wie in TEM Untersuchungen nachgewiesen wurde, bildet sich eine neue Ti-Al-O Phase (X- Phase). Die genaue Struktur dieser kubischen Phase ist bis heute in Diskussion [55]. Die thermodynamischen Daten dieser Phase sind nicht bekannt, so daß sich die in Kapitel 3.1.3 vorgestellten Diskrepanzen zwischen Oxidationstheorie und experimentellem Befund erklären. Die Phase bildet sich nach langen Oxidationszeiten (ab ca. 130h) in  $\alpha_2$ -TiAl um. Eine vollständige Umwandlung ist aber erst ab ca. 5000 h zu erwarten. Eine thermodynamische Beschreibung dieser Umwandlung findet sich in [55].

### 3.3 Möglichkeiten der Verbesserung des Oxidationswiderstandes von TiAl- Werkstoffen

Zur Verbesserung des Hochtemperaturoxidationsverhaltens von TiAl- Legierungen wird neben Coatings, welche keine Langzeitstabilität besitzen und deren Haftfestigkeit und mechanische Belastbarkeit zu wünschen übrig läßt, hauptsächlich versucht, durch Legieren des Grundwerkstoffes die sich bildende Oxidschicht zu beeinflussen. Dieser Weg erfordert die definierte Herstellung der Legierungen und die Untersuchung des Einflusses der Legierungselemente auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes. Eine Vielzahl von Arbeiten sind auf diesem Gebiet veröffentlicht. Die Elemente lassen sich gemäß ihres Schutzmechanismus und der benötigten Mindestkonzentration in zwei Klassen einteilen. Hier wird zwischen Mikro- und Makrolegierungselementen unterschieden.

#### 3.3.1 Makrolegierungselemente

Der „klassische“ Weg besteht im Zulegieren von einigen Gewichtsprozenten. In einer Reihe von Arbeiten wurde der Einfluß von einigen at% an dem betreffenden Legierungselement beschrieben.

Element	Wirkung	Referenz
V	negativ	[56]
Mn	negativ	[56]
Cr	negativ	[56]
Cu	negativ	[56]
Mo	positiv	[57]
Si	positiv	[57]
W	positiv	[57]
Nb	positiv	[57]

*Tabelle 1: Übersicht der in der Literatur beschriebenen Elemente, die in einem Konzentrationsbereich von einigen at% einen Effekt auf das Oxidationsverhalten zeigen.*

Die Legierungsentwicklung in Richtung eines Werkstoffes, der gute Hochtemperaturoxidationseigenschaften oberhalb von 800°C mit guten mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur verbindet, ist noch nicht abgeschlossen.

### 3.3.2 Mikrolegierungselemente

Liegt die benötigte Minimalkonzentration zur Veränderung des Oxidationsverhaltens deutlich unter 0,5at% so liegt ein Mikrolegierungseffekt vor.

Einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Elemente ist in Tabelle 2 zu finden.

Element	krit. Konz. (ppm)	Referenz
B	35	[57]
C	600	[57]
P	70	[58]
Cl	500	[59]
Br	k.A.	[59]
J	k.A.	[59]
F	k.A.	[59]
Te	60	[60]

*Tabelle 2: Übersicht der in der Literatur beschriebenen Elemente, die in einem Konzentrationsbereich kleiner als 0,5at% einen positiven Effekt auf das Oxidationsverhalten zeigen.*

Es ist anzumerken, daß der Großteil der Arbeiten rein empirisch eine Verbesserung des Oxidationsverhaltens feststellt. Eine systematische Untersuchung der Mechanismen und der Mikrostruktur der sich bildenden Schichten liegt nur für P und Cl vor [58, 59].

Im folgenden sei der Kenntnisstand bzgl. des Cl zusammengefaßt. Kumagai stellte 1995 an pulvermetallurgisch hergestelltem Ti47Al1,7Mn ein hervorragendes Oxidationsverhalten fest. Dies wurde auf eine „Verunreinigung“ des Werkstoffes mit 500ppm Cl zurückgeführt. Bei der Herstellung wurde das Material nicht aufgeschmolzen, so daß das über den Titanschwamm eingebrachte Cl nicht

ausdampfen konnte. Die Variation des Cl Gehaltes zeigt, daß eine Mindestkonzentration erforderlich ist. Der Effekt ist bis zur Degradationstemperatur von 1300°C wirksam. Es wird ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen, welcher in Kapitel 3.4 detaillierter diskutiert wird.

### **3.4 Theorie des Cl- Effektes**

In dieser Arbeit werden drei Modelle zur Erklärung des Cl- Effektes diskutiert, die in der Literatur Beachtung finden. Im Folgenden werden die wesentlichen Argumente dieser Modelle vorgestellt. Das mittlerweile favorisierte Modell wird dabei detailliert dargestellt. Die in dieser Arbeit gefundenen experimentellen Hinweise zu seiner Gültigkeit werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

In [61] wird zur Erklärung des Cl Effekts ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen. Der Effekt wird durch Dotieren des Titanoxids erklärt. Chlor besetzt aufgrund seiner Wertigkeit vornehmlich Sauerstoffvakanz und verringert somit die Ionenleitfähigkeit des Rutils. Auf diese Weise soll der Sauerstofftransport im Rutil verringert werden, wodurch die Bildung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barriere gefördert wird.

Von Taniguchi [62] wird vorgeschlagen, daß bei Anwesenheit von Cl selektiv Ti in Form von flüchtigen Titanchloriden dem Werkstoff während der Oxidation entzogen wird. Somit wird der Werkstoff an der Oberfläche effektiv mit Al angereichert, wodurch eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bildung gefördert wird. Des weiteren wird im thermogravimetrischen Experiment durch den Masseverlust eine geringere Oxidationsrate gemessen.

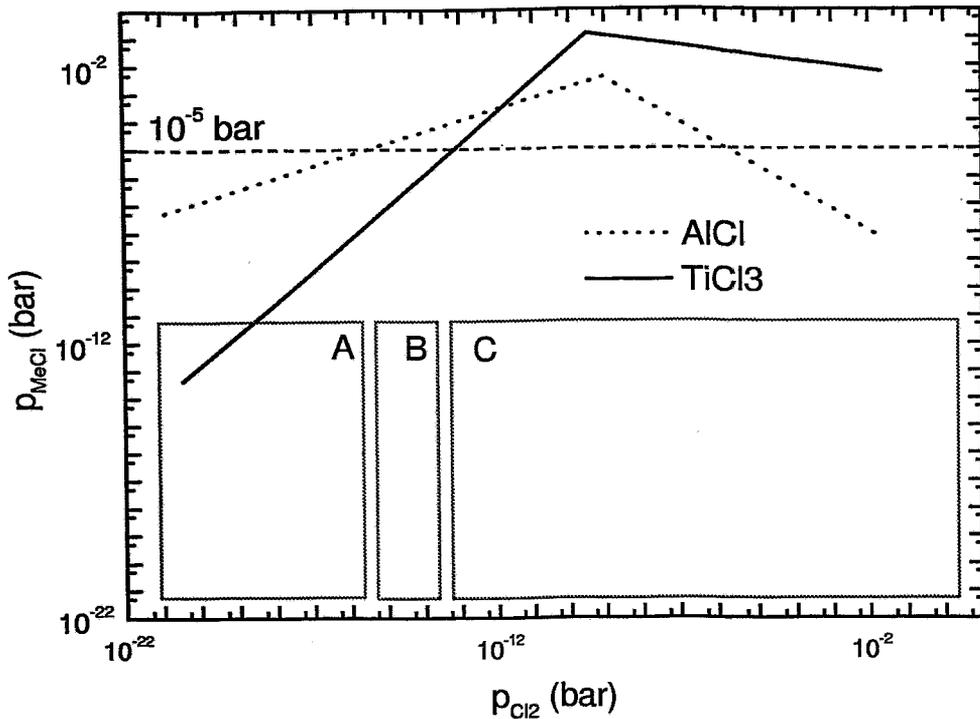


Fig. 9: Verlauf der Partialdrücke der gebildeten Metallchloride in Abhängigkeit vom Cl Partialdruck, gerechnet für den Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck der Reaktion Ti/TiO bei 900 °C von  $2.5 \cdot 10^{-37}$  bar. Die Bereiche A, B, C werden anhand Fig. 10 im Text diskutiert.

In [86] wird ein komplizierterer Mechanismus vorgeschlagen, welcher auf thermodynamischen Rechnungen beruht. Der stattfindende Korrosionsprozeß wird als 'aktive Oxidation' beschrieben, bei der flüchtige Chloride an der Metall/Oxid-Grenzfläche gebildet werden [63, 64]. Es wird angenommen, daß bei hohen Temperaturen ein verstärkter Massetransport über diese flüchtigen Metallchloride stattfindet.

Im Falle von TiAl sind beide Legierungselemente getrennt an einem solchen Prozeß beteiligt. Untersucht man den Gleichgewichtspartialdruck der Chloride von Titan und Aluminium bei 900 °C, so ergibt sich ein Verlauf, wie in Fig. 9 gezeigt.

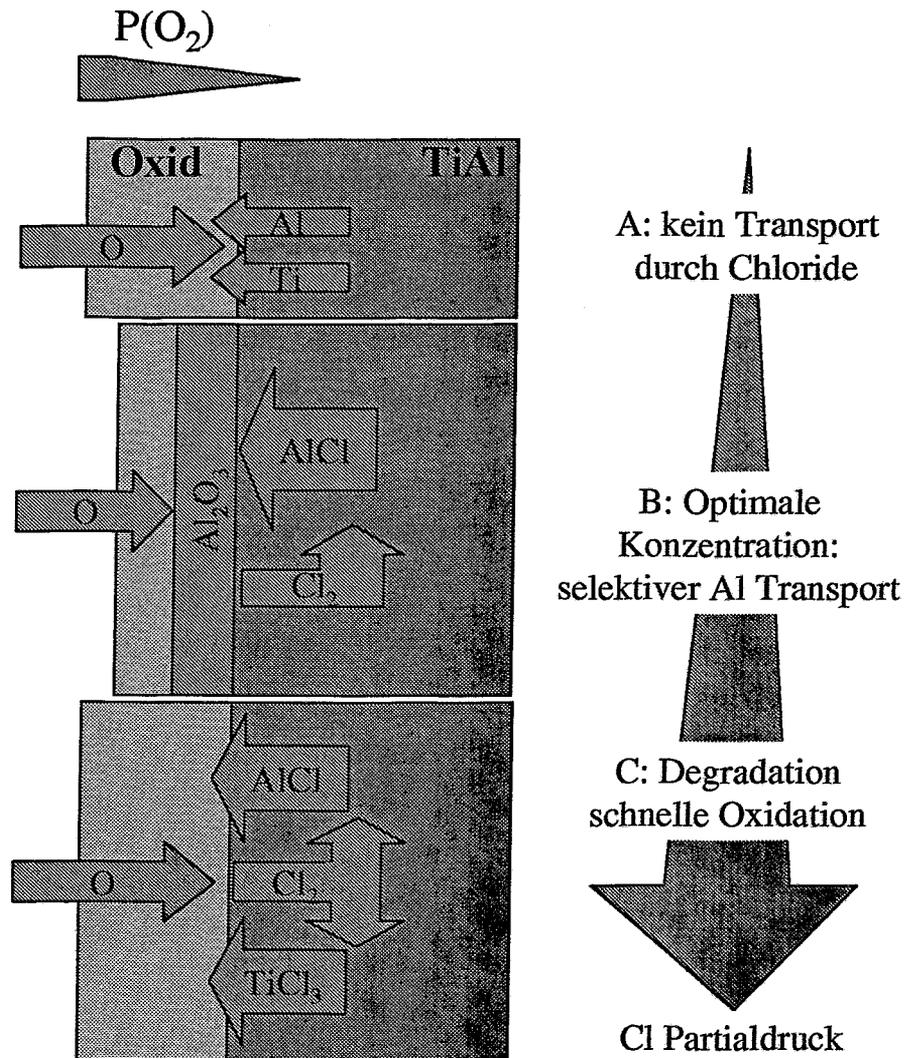


Fig. 10: Schematische Darstellung der drei Bereiche des Cl-Partialdruckes bei der Hochtemperaturoxidation von TiAl.

Bei kleinen Cl Partialdrücken ist AlCl die stabilste Verbindung. Wird nun analog zur aktiven Oxidation in chlorhaltigen Atmosphären angenommen, daß erst ab einem Partialdruck von  $10^{-5}$  bar ein signifikanter Materialtransport über das betreffende Metallchlorid stattfindet, so lassen sich drei Bereiche definieren. In Fig. 10 sind die Vorgänge bei der Oxidation in den jeweiligen Konzentrationsbereichen schematisch dargestellt. Bei sehr kleinem Cl Partialdruck findet kein signifikanter Materialtransport statt, da für alle Chloride der Partialdruck zu gering ist (Bereich A). Erhöht sich der Cl- Partialdruck, so wird zuerst AlCl in hinreichendem Maße gebildet,

sofern der Sauerstoffpartialdruck im Bereich von  $10^{-37}$  bar verbleibt. Dadurch kommt ein selektiver Al Transport über Mikrorisse zustande. Das Chlorid wird im oberflächennäheren Bereich der Oxidschicht, wo ein höherer Sauerstoffpartialdruck vorherrscht, oxidiert und bildet  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das frei werdende Cl steht dem Prozeß wieder zur Verfügung. Somit findet in diesem Konzentrationsbereich von Cl ein katalytischer Kreisprozeß statt, der zur Ausbildung und Stabilisierung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht führt (Bereich B). Dieser Kreisprozeß hat zur Voraussetzung, daß ein geeigneter Sauerstoffpartialdruckgradient vorliegt.

Bei noch höherem Chlorpartialdruck wird zusätzlich noch über  $\text{TiCl}_3$  Titan transportiert. Dadurch findet eine verstärkte Oxidation statt und es bildet sich eine Mischoxidschicht aus. Des weiteren werden durch Verdampfung dieser Chloride und anschließende Oxidation poröse und schlecht haftende Oxidschichten gebildet, welche bei Temperaturwechseln abplatzen können (Bereich C). Aus Fig. 9 ist ersichtlich, daß der Bereich, in dem Al selektiv transportiert wird, sehr eng ist und bei kleinen Cl Konzentrationen liegt.

## **4 Methoden**

### **4.1 Grundlagen der Ionenimplantation**

Bei der Ionenimplantation dringen hochenergetische Ionen in den Festkörper ein und werden infolge von einzelnen Streuprozessen abgebremst. Dieser Vorgang ist statistischer Natur und führt zu Verteilungsfunktionen. Eine erste analytische Beschreibung des Energieverlusts von energetischen Ionen im Festkörper wurde von Rutherford und Bohr [65, 66] erbracht und ist in mehreren Arbeiten zusammengefaßt z.B. [67-69]. Eine geschlossene Beschreibung erfolgte durch Lindhard, Scharff und Schiott [70]. Nach diesen Autoren spricht man von der LSS-Theorie. Heutzutage lassen sich die Prozesse sehr schnell auf einem handelsüblichen PC simulieren, so daß die praktischen Berechnungen zur Bestimmung der Tiefenverteilung der implantierten Spezies durchweg auf diesem Wege vollzogen werden.

Ein Ion wechselwirkt beim Eindringen in einen Festkörpers einerseits mit den Elektronen, andererseits mit den Kernen der Atome. Diese beiden Wechselwirkungen können in guter Näherung getrennt betrachtet werden. Der Energieverlust pro Längeneinheit wird Bremsvermögen (englisch: „Stopping Power“) genannt und ist für weite Energiebereiche in Abhängigkeit von der Projektil/Target Kombinationen beschreibbar. Der elektronische Anteil des Energieverlustes dominiert im hochenergetischen Bereich, der nukleare Anteil kommt erst bei kleineren Energien, d.h. kurz vor der endgültigen Abbremsung der Ionen, zum Tragen. In Fig. 11 ist das berechnete elektronische und nukleare Bremsvermögen für Cl in einem TiAl Target dargestellt.

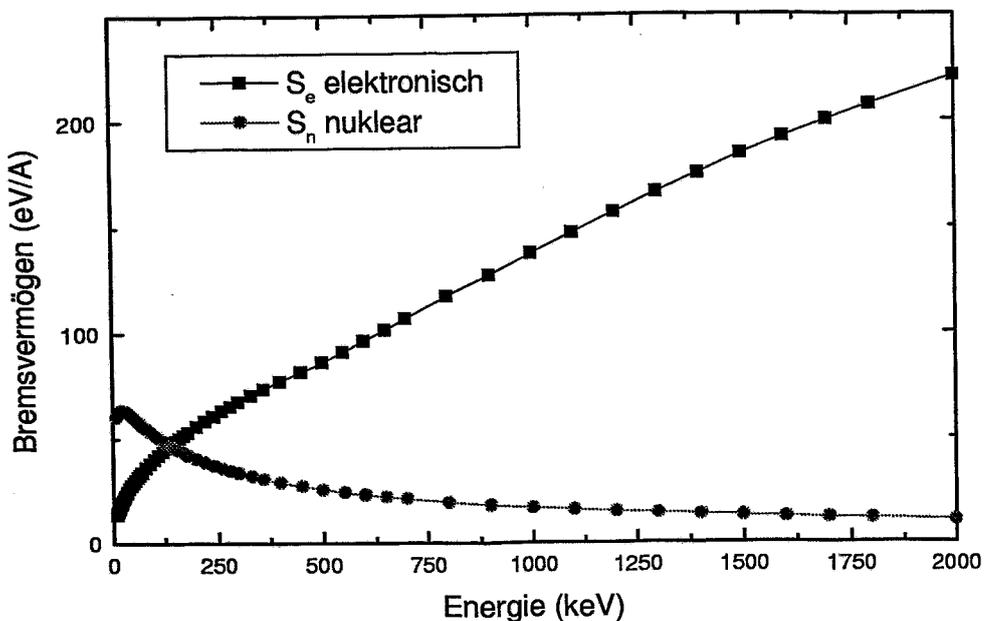


Fig. 11: Elektronisches und nukleares Bremsvermögen für Cl in TiAl  
Target für verschiedene Energien (TRIM [89]).

Nach der LSS Theorie haben die Ionen eine gaußförmige Reichweitenverteilung, die durch den Mittelwert und die Streuung eindeutig beschrieben ist. Diese Größen werden im Zusammenhang der Ionenimplantation meist als „projizierte Reichweite“  $R_p$  und „longitudinales Straggeling“  $\Delta R_p$  bezeichnet. Experimentelle Untersuchungen und Monte Carlo Simulationen (z.B. TRIM [89]) zeigen jedoch, daß durchaus unsymmetrische Verteilungen berücksichtigt werden müssen. Bei unsymmetrischen Verteilungen der Ionen werden zur Beschreibung zwei weitere Momente der Verteilung benötigt, die Schiefeit („Skewness“) und Flachheit („Kurtosis“). Dann läßt sich die Verteilung mittels Pearsonverteilungen anpassen. Diese ergeben sich als Lösungen einer Differentialgleichung [71]. Bei physikalisch sinnvollen Parametern genügt die Beschreibung der Verteilung durch Pearson 4, welche in dieser Arbeit durchgehend verwendet wurde. Das Softwarepaket PROFILE [72] (Implant Sciences Corporation) faßt die Daten vieler TRIM Simulationen zusammen und interpoliert die dritten und vierten Momente. Die so berechneten Tiefenverteilungen stimmen sehr gut mit experimentell gefundenen Verteilungen überein. Für hohe Dosen wird zusätzlich der Materialabtrag durch Ionenzerstäubung berücksichtigt, wodurch die

Profilform verbreitert wird und der Schwerpunkt der Tiefenverteilung näher zur Oberfläche rückt.

Der Impulsübertrag auf die Atome des Festkörpers führt zur Schädigung entlang des Weges der Ionen. Je nach Energie und Masse der implantierten Ionen und der Masse des Targets werden Atome von ihren Gitterplätzen verlagert. Diese wiederum besitzen nach dem Stoß ebenfalls eine gewisse kinetische Energie, so daß auch diese Stöße mit Targetatomen durchführen, bis sie gestoppt sind. Somit wird die eingebrachte Energie des primären Ions in einer Stoßkaskade dissipiert. Diese ballistischen Effekte werden sehr gut durch Monte Carlo Simulationen beschrieben (TRIM). Als einfachster Defekttyp entsteht eine Leerstelle und ein Zwischengitteratom (Frenkel- Paar). Durch Zusammenlagerung entstehen auch komplexere Defekte (z.B. Versetzungsringe, amorphe Cluster). Bei hohen Fluenzen überlappen sich die geschädigten Gebiete bis zur vollständigen Amorphisierung des geschädigten Gebiets.

In dieser Arbeit wurde bei Raumtemperatur bzw. bei erhöhten Temperaturen implantiert. Unter diesen Bedingungen findet schon während der Implantation eine Rekombination der Frenkel- Paare und somit ein Ausheilen der Schäden statt. Die quantitative Beschreibung erfordert demnach nicht nur die Berücksichtigung ballistischer Effekte, vielmehr auch die der thermodynamischen Aspekte der beteiligten Elemente und Phasen. Der Zustand direkt nach der Implantation ist fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses wird erst durch eine Temperung nach der Implantation erreicht (Ausheilungsstufen der Strahlenschäden). Bei einfachen Metallen dominiert wegen der Flexibilität der metallischen Bindung und der einfachen Struktur die Schadensausheilung schon während der Implantation. In geordneten intermetallischen Phasen mit teilweise kovalenten Bindungen muß der Einfluß der Strahlenschäden berücksichtigt werden. Der Einfluß einer Si Implantation mit hoher Dosis (z.B.  $8 \cdot 10^{17} \text{ Si cm}^{-2}$ ) auf die Phasen des Werkstoffs TiAl wird in Kapitel 5.3 diskutiert. Diese Ergebnisse zeigen, daß für die Implantationen der Mikrolegierungselemente wegen der geringeren Dosis (z.B.  $1 \cdot 10^{16} \text{ Cl cm}^{-2}$ ) die Strahlenschäden vernachlässigbar in Bezug zur Hochtemperatur-oxidation bei  $900^\circ\text{C}$  sind.

## 4.2 Experimentelle Details

### 4.2.1 Beamline- Implantation

Das Prinzip aller Beamline- Ionenimplanter ist gleich [73-75]. In einer Ionenquelle werden gasförmige, flüssige oder feste Stoffe ionisiert und durch ein elektrisches Feld extrahiert. Die Extraktionsspannung liegt im Bereich von einigen 10 keV. Dieses Ionengemisch wird nach der Masse und dem Ladungszustand der Ionen durch einen Magneten separiert, wodurch ein isotonenreiner Ionenstrahl entsteht. Dieser Strahl wird durch elektrische Felder auf die Endenergie beschleunigt und durch ionenoptische Elemente geformt. Zur lateral homogenen Implantation wird der Strahl in vertikaler und horizontaler Richtung gewobbelt. Die Bestimmung der Dosis erfolgt über Faraday Cups, in welchen die Sekundärelektronen durch eine Gegenspannung unterdrückt werden. Das Zeitintegral des gemessenen Stromes ist dann direkt zur implantierten Dosis proportional. Durch Eichung der Dosisbestimmung läßt sich eine Genauigkeit von etwa 5% erreichen. Zur Beschleunigung sind je nach Energiebereich unterschiedliche Techniken erforderlich. Bis zu einer Ionenenergie von wenigen MeV genügt eine elektrostatische Beschleunigung von positiven Ionen. Hierbei befindet sich die gesamte Quelle auf Hochspannungspotential. In solchen Maschinen (z.B. Danfysik 200 keV, Danfysik 500 keV am FZR) sind hohe Strahlströme bis zu 10 mA zu erreichen.

Um höhere Energien mit solchen „single- ended“ Beschleunigern zu erreichen, werden entweder höher geladene Ionen separiert, was den maximalen Strahlstrom verringert, bzw. es wird ein grundlegend anderes Konzept benötigt. In den sogenannten Tandem Beschleunigertypen werden negative Ionen in einer Quelle auf Erdpotential erzeugt. Diese werden zur positiven Hochspannungselektrode in der Mitte des Beschleunigerstrahlrohres beschleunigt. Durch ein Strippergas werden sie dort zu positiven Ionen umgeladen, wodurch sie weiter beschleunigt werden. Die Targetkammer liegt wiederum auf Erdpotential. Alle Teile auf Hochspannungspotential sind in einem Hochdrucktank durch SF<sub>6</sub> isoliert. Ein Beispiel sei das hier zur Implantation verwendete 3-MV-Tandetron, High Voltage Engineering.

Durch den Ionenstrahl wird Energie auf die Proben übertragen. Deshalb ist für hohe Energien und Strahlströme ein Kühltarget erforderlich. Bei den in dieser Arbeit

beschriebenen Implantationen wurde der Wärmekontakt zwischen Probe und Kühltarget mittels einer temperaturbeständigen und elektrisch leitfähigen Klebefolie optimiert. Die Temperatur wurde mit Thermoelementen während der Implantation gemessen und lag für alle Implantationen unter 100 °C.

#### 4.2.2 Auger Elektronenspektroskopie

Zur Tiefenprofilanalyse der Elementverteilung direkt nach der Implantation und nach Oxidation wurde hauptsächlich Auger- Elektronenspektroskopie mit dem Gerät Microlab 310F (Fisons) benutzt. Der theoretische Hintergrund dieser Standardmethode findet sich in zahlreichen Monographien, z.B. [76, 77]. Die Elektronenquelle ist eine Feldemissionskathode, die bei einer Anregungsspannung von 10 kV einen sehr gut fokussierten Elektronenstrahl liefert. Somit ist eine laterale Auflösung von 15 nm möglich. Die aus der Oberfläche emittierten Auger-Elektronen werden in einem hemisphärischen Detektor nachgewiesen und bzgl. ihrer Energie analysiert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt über die Intensität der elementspezifischen Augerline mittels tabellierter Sensitivitätsfaktoren [78]. Diese sind für einen speziellen Bindungstyp angegeben. Ändert sich die Linienform infolge einer veränderten chemischen Umgebung des entsprechend Elements, so kann dies mit dieser Methode nicht berücksichtigt werden. Die qualitativen Aussagen der Messungen werden aber nicht beeinträchtigt.

Die Tiefenprofilierung wurde mittels sukzessivem Materialabtrag durch einen 3 keV Ar<sup>+</sup>- Ionenstrahl mit einer Stromdichte von ca. 1-2  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  durchgeführt. Während des Zerstäubens rotiert die Probe, um einen symmetrischen Abtrag zu gewährleisten und Textureffekte auszuschließen. Die Zerstäubungszeit pro Schritt hängt von der erforderlichen Endtiefe ab und liegt im Bereich von einigen Sekunden bis zu einer Minute. Um Tiefen bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  zu erreichen, beträgt die Gesamtzeit der Messung mehrere Stunden, so daß diese aufwendigen Messungen nur an ausgesuchten Proben durchgeführt werden konnten. Bei solch langen Sputterzeiten kann eine signifikante Aufräumung der Oberfläche im Sputterkrater nicht ausgeschlossen werden.

### 4.2.3 Röntgenfeinstrukturanalyse

Die Phasenbildung nach Implantation von Si wurde mittels Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD) untersucht. Eine Beschreibung der Methode findet sich z.B. in [76]. Dazu wurde ein Siemens D5000 Gerät zur Aufnahme der  $2\Theta$  Scans verwendet. Durch einen flachen Einstrahlwinkel von  $4^\circ$  wird bevorzugt der oberflächennahe Bereich untersucht. Die Intensität  $I(z)$  der Röntgenstrahlung nimmt exponentiell mit der Tiefe  $z$  ab:

$$I(z) = I_0 e^{-z/(\lambda \sin \theta)} \quad (12)$$

Die Absorptionslänge  $\lambda$  ist eine materialspezifische Größe. Bei flachen Einfallswinkeln  $\theta$  begrenzt die Absorption die Eindringtiefe (Materialdicke bei der Primärintensität auf  $1/e$  geschwächt wurde) und damit die Informationstiefe des Experiments. In Fig. 12 sind für verschiedene Materialien berechnete Eindringtiefen dargestellt. Das untersuchte Informationsvolumen erstreckt sich daher von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von etwa der Eindringtiefe. Somit wird bevorzugt der implantierte Bereich untersucht.

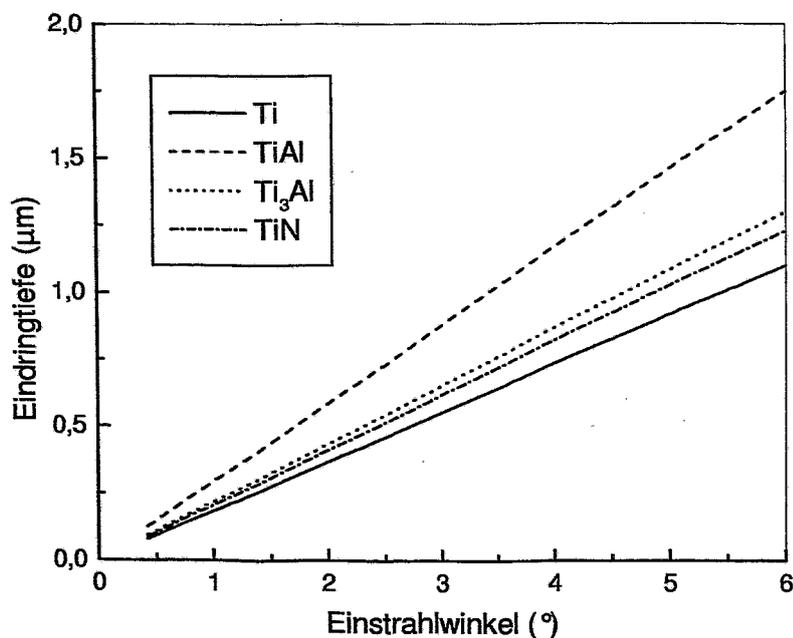


Fig. 12: Berechnete Eindringtiefen der verwendeten Cu Strahlung in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel für verschiedene Materialien mit den entsprechenden Absorptionslängen  $\lambda$ .

Die Proben wurden während der Messung rotiert, um über laterale Textureffekte zu mitteln. Die Beugungsdiagramme zeigen eine Vielzahl von Linien auf. Bei den gefundenen Phasen (Tabelle 3) liegen viele Linien übereinander. Eine eindeutige Identifizierung der vorhandenen Phasen erfordert einen weiten  $2\Theta$  Bereich ( $2\Theta=18^\circ-85^\circ$ ). Die Zuordnung der Beugungslinien erfolgte mittels der Datenbank JCPD [79]. Folgende Phasen wurden gefunden:

Phase	JCPD Nummer	Bemerkung
TiAl	05-0678	Grundwerkstoff
Ti <sub>3</sub> Al	14-0451	Grundwerkstoff
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	29-1362	Silizid nach Si-Implantation
TiO <sub>2</sub> (Rutil)	21-1276	nach Oxidation
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Korund)	46-1212	nach Oxidation

*Tabelle 3: Zusammenfassung der gefundenen Phasen und Nummern der JCPD Karten.*

Bei kleinem Einstrahlwinkel geht die Selbstfokussierung der gestreuten Strahlung (Bragg-Brantano- Fokussierung bei symmetrischer Streuung) verloren. Daher erfordern Untersuchungen mit einer Variation des Einstrahlwinkels bis zu sehr flachen Winkeln von  $1^\circ$  eine hohe Intensität und Parallelität des Röntgenstrahls. Diese Bedingungen sind sehr gut durch Synchrotronstrahlung erfüllt [80], welche am Strahlrohr ROBL der ESRF, Grenoble bereitgestellt wird. Zur Untersuchung der tiefenabhängigen Phasenverteilung wurden der Einstrahlwinkel systematisch zwischen  $0.3^\circ$  und  $8^\circ$  variiert. Die Ergebnisse werden in 5.2.2 diskutiert.

#### 4.2.4 Weitere Untersuchungsmethoden

##### Ionenstrahlmethoden

„Elastic recoil detection“ ERD und „Rutherford backscattering Spectroscopy“ RBS sind standardfreie Ionenstrahlanalysemethoden [69, 81]. Dabei wird ein hochenergetischer Ionenstrahl mit kleiner Intensität auf die zu untersuchenden Proben gelenkt, und die aus der Probe herausgestreuten Ionen werden

energieabhängig detektiert. Bei ERD werden schwere Ionen ( $30 \text{ MeV } ^{127}\text{J}^{6+}$ ) in flachem Winkel ( $\alpha=22.5^\circ$ ) auf die Oberfläche geschossen. Die aus der Probe herausgestreuten Targetatome werden nach Energie und Geschwindigkeit in einem „Time of Flight“ Detektor nachgewiesen. Details der Apparatur sind in [82] beschrieben. Dies erlaubt den Nachweis leichter Elemente mit hoher Tiefenauflösung und Nachweisempfindlichkeit. Bei RBS wird zum Nachweis schwerer Elemente ein Strahl leichter Ionen ( $2 \text{ MeV } ^4\text{He}^+$ ) implantiert und die rückgestreuten He Ionen werden detektiert [83]. Der Energieverlust infolge der Streuung an Targetatomen in gewisser Tiefe erlaubt eine Tiefeninformation und der kinematische Faktor der Einzelstreuung eine Elementtrennung [84].

### **Thermogravimetrische Untersuchung**

Die Messungen wurden am KWI der DECHEMA, Frankfurt durchgeführt und sind in [85] beschrieben. Hier sei kurz das Meßprinzip beschrieben. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung der Oxidation über die Massenzunahme während der Oxidation wird ein senkrecht stehender Rohrofen verwendet. Die Temperatur im Ofen wurde mit einem Pt/PtRh- Thermoelement kontrolliert. Die Oxidationsversuche erfolgten an Raumluft. Diese wurde mit konstantem Gasdurchfluß ( $83 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) durch den Ofen geleitet. Die relative Feuchte der Luft wurde konstant bei 30% gehalten. Die Probe wird an einer Mikrowaage (Sartorius M25D-V) befestigt und hängt frei im Ofen. Die nominelle Meßgenauigkeit dieser Waage beträgt  $1 \mu\text{g}$ . Durch Turbulenzen im Ofen entsteht eine Schwankung der Meßwerte im Bereich  $0.2 \text{ mg}$ . Die Massenzunahme wurde kontinuierlich vermessen und zur Auswertung auf die Probenoberfläche normiert.

### **Elektronenmikroskopie**

Die Oberfläche der Proben wurde mit einem Rasterelektronen Mikroskop ZEISS DSM 962 (max.  $30 \text{ kV}$ ) mit dem EDX System INCA (Oxford Instruments) untersucht. Zur Darstellung der Oxidschicht im Querschliff wurde ein hochauflösendes Transmissions- Elektronenmikroskop (TEM) CM300 mit einer Beschleunigungsspannung von  $300 \text{ kV}$ , einer LaB<sub>6</sub>- Kathode und SuperTWIN Elektronenlinse (Auflösung  $0,14 \text{ nm}$ ) verwendet. Die digitale Darstellung des Bildes

erfolgt mittels einer CCD- Kamera (GATAN). Zur Elementanalyse der Elemente mit  $Z > 4$  befindet sich zusätzlich ein EDX Zusatz mit Si- Detektor am Gerät. Die Probenpräparation der Oxidschicht erfolgte im Sandwich Verfahren. Hierbei werden zwei Proben zusammengeklebt und in einem Zylinder von ca. 5mm eingegossen. Dieser wird mit einer Bandsäge in Scheiben zersägt und mechanisch gedünnt. In diese Scheiben wird mit einem Dimpler eine Mulde geschliffen. Die Endpräparation des durchstrahlbaren Bereichs erfolgte durch Ionendünnen.

## **5 Ergebnisse und Diskussion**

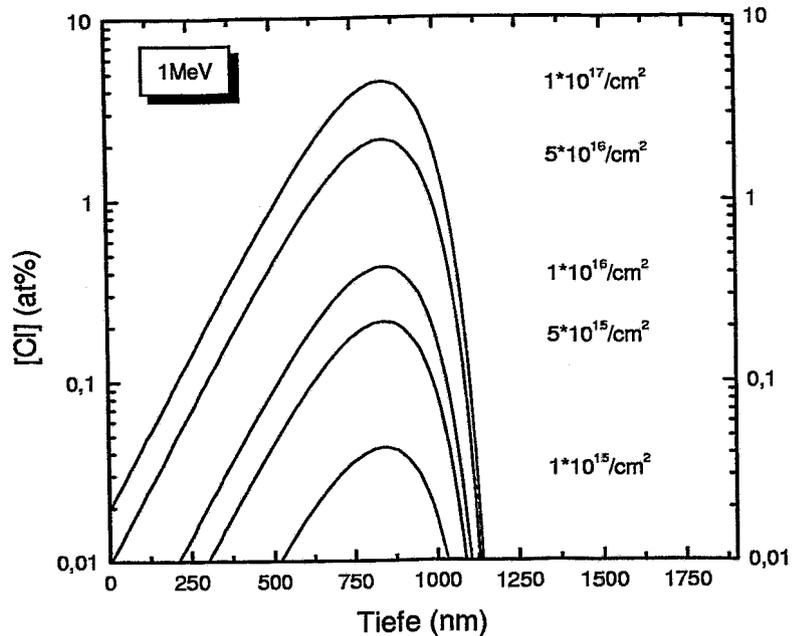
### **5.1 Cl- Implantationen**

#### **5.1.1 Variation der Implantationsparameter**

Aus der Literatur ist bekannt, daß eine Mindestkonzentration von 500 ppm Cl erforderlich ist, um eine schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht zu stabilisieren, welche die Oxidationsrate verringert [61].

Diese ist im Gegensatz zum hier untersuchten implantierten Chlor homogen im Werkstoff verteilt. Da ein implantiertes Profil sich während der Hochtemperatur-oxidation durch Diffusion verbreitern wird, war zu erwarten, daß im implantierten Oberflächenbereich eine weitaus höhere lokale Cl Konzentration erforderlich ist.

Diese Erwartung hat sich in Vorexperimenten [86] bestätigt. Eine Implantation von  $10^{14}$  Cl/cm<sup>2</sup> bei 1 MeV führte zu einer lokalen Konzentration von etwa 500 ppm, die erforderlich ist, wenn Cl homogen verteilt ist. Es zeigte sich im Oxidationsexperiment jedoch kein schützender Effekt. Nach Implantation von insgesamt  $1,2 \cdot 10^{16}$  Cl/cm<sup>2</sup> bei drei Energien (1 MeV, 2 MeV und 4 MeV) bildete sich ein über einen größeren Tiefenbereich ausgedehntes Profil mit einer mittleren Konzentration von 0,1at% aus. Diese Probe zeigt einen schützenden Effekt [86].

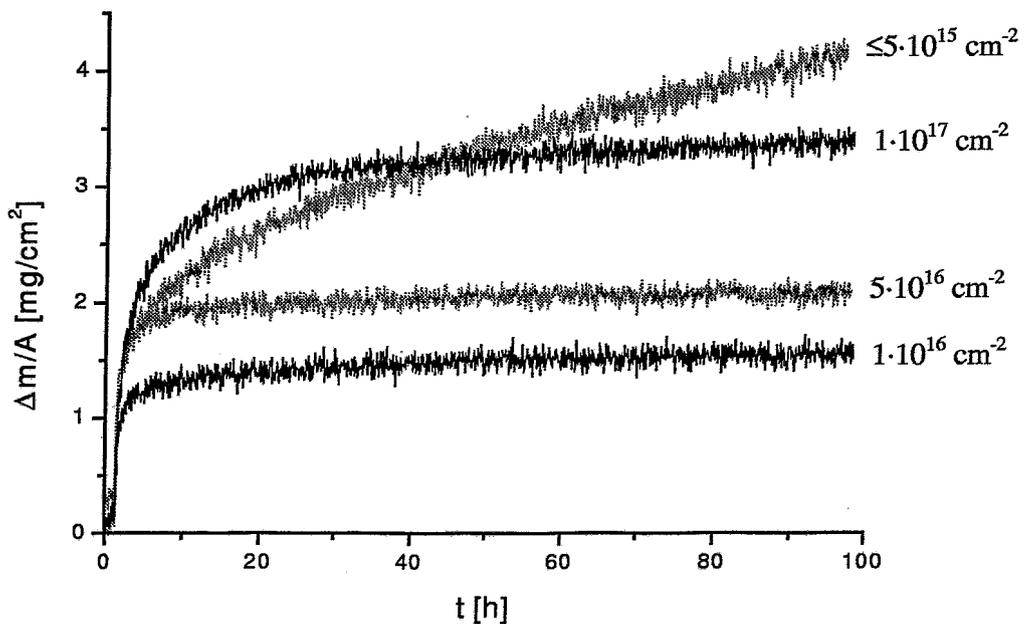


*Fig. 13: Simulierte Tiefenprofile in Abhängigkeit von der Dosis bei 1 MeV Implantationsenergie. Die Konzentrationskala ist logarithmisch dargestellt, um den gesamten Konzentrationsbereich darzustellen.*

Eine erste Zielstellung bestand daher darin, die implantierte Dosis bei konstanter Energie ausgehend von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  zu variieren, um einen optimalen Dosisbereich zu ermitteln. Als Kompromiß zwischen technischem Aufwand und hinreichend sicherer Tiefe wurde die Energie von 1 MeV ausgewählt, wodurch ein Profil mit einer Schwerpunkttiefe von 800 nm erzeugt wurde. Die Dosis wurde im Bereich von  $10^{15} \text{ Cl/cm}^2$  bis  $10^{17} \text{ Cl/cm}^2$  variiert. Die zu erwartende Tiefenverteilung der Cl Konzentration wurde durch TRIM Simulation [89] bestimmt. Fig. 13 zeigt die entsprechenden Resultate. Die Konzentration im Maximum überstreicht den Bereich von 0.04at% bis 4at% und liegt somit 10 bis 1000 mal höher, als die erforderliche Konzentration bei homogener Verteilung. Die Simulationen der Tiefenprofile wurden durch AES bzw. ERD Messungen bestätigt.

Die so implantierten Proben wurden bei 900 °C in Luft für 100 h ausgelagert. Dabei wurde die Oxidationsrate thermogravimetrisch bestimmt (vgl. Kapitel 4.3). In Fig. 14 sind die Ergebnisse der Oxidationstests dieser Serie zusammengefaßt.

Als Referenz wurde eine unimplantierte Probe analog vermessen. Es zeigt sich der typische Verlauf von TiAl Legierungen [87]. Nach einer gewissen Inkubationszeit, die durch eine schnelle, transiente Oxidation, sichtbar an der schnellen Massenzunahme in den ersten Stunden, charakterisiert ist, bildet sich eine parabolische Oxidationskinetik aus. Die parabolische Oxidationskonstante liegt im typischen Bereich von Mischoxidbildnern ( $k_p=5 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

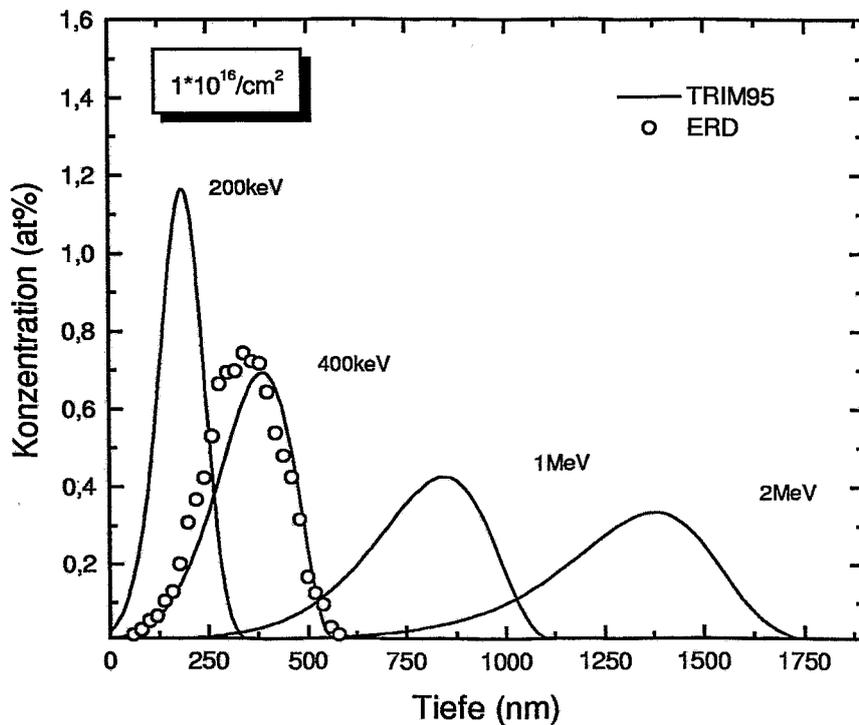


*Fig. 14: Thermogravimetrische Untersuchung der implantierten Proben im Vergleich zu unimplantiertem TiAl.*

Für die implantierten Dosen  $10^{15}$  und  $5 \cdot 10^{15} \text{ Cl/cm}^2$  ist kein Unterschied in der Oxidationskinetik zur unimplantierten Probe festzustellen. Im Bild sind diese Messungen durch eine Kurve repräsentiert. Für die höheren Dosen ist eine deutliche Schutzwirkung nach einer schnellen Anfangsoxidation zu erkennen. Die parabolische Oxidationsrate ist etwa um zwei Größenordnungen verringert und liegt im Bereich von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildenden Legierungen ( $k_p=5 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Mit zunehmender Cl Konzentration nimmt jedoch die Oxidation in der Anfangsphase zu.

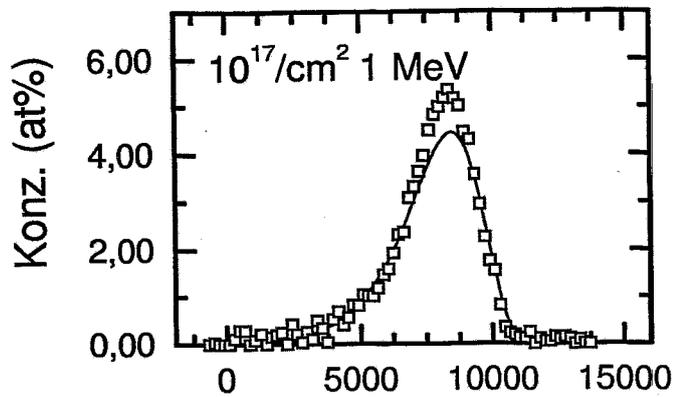
Die Dosis  $10^{16}$  Cl/cm<sup>2</sup> stellt sich bei 1 MeV als die optimale Dosis heraus. Dies ist im Vergleich zu Implantationen von z.B. Nb [88] eine sehr kleine Dosis (Mikrolegierungseffekt).

Für diese optimale Dosis wurde der Einfluß der Implantationsenergie untersucht. Hierzu wurden Proben bei Energien von 200 keV, 400 keV und 2 MeV mit  $10^{16}$  Cl/cm<sup>2</sup> implantiert und thermogravimetrisch untersucht. Die dafür zu erwartenden Tiefenprofile sind in Fig. 15 dargestellt. Die Implantation wurde mit ERD (Fig. 15) bzw. AES (Fig. 16) überprüft und stimmt sehr gut mit den simulierten Profilen [89] überein.

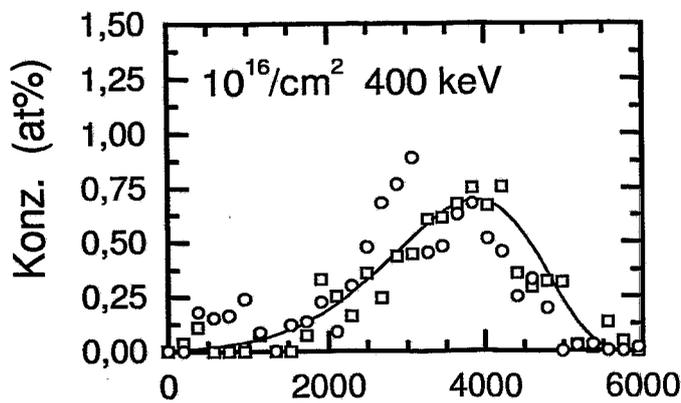


*Fig. 15: Simulierte Tiefenprofile bei verschiedenen Energien. Bei der Implantation mit 400 keV ist eine ERD Messung eingezeichnet. Es ist eine leichte Abweichung zu erkennen, die aber im Bereich der experimentellen sowie der simulierten Genauigkeit liegt.*

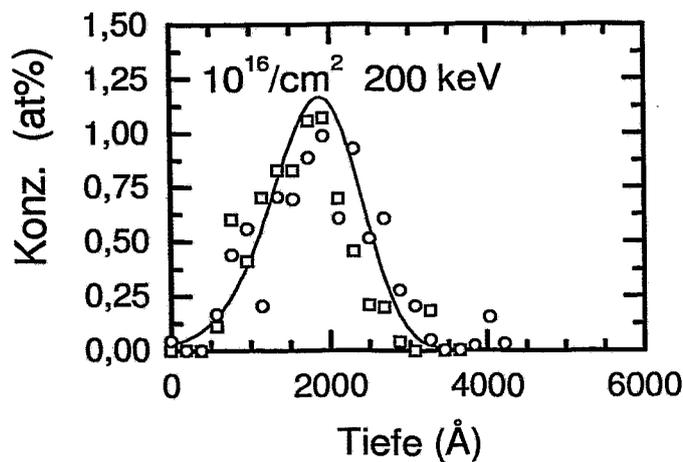
Die thermogravimetrische Untersuchung ergab, daß das Oxidationsverhalten der Implantationen bei 200 keV und 400 keV eine zu 1 MeV identische Schutzwirkung zeigt. Bei 2 MeV zeigt sich kein schützender Effekt. Es wurde kein gradueller Übergang beobachtet, die Oxidation verläuft vielmehr wie bei unimplantiertem TiAl. Dies läßt sich durch Umlagerungsprozesse während der Oxidation bei 900 °C erklären. Durch die größere Tiefe der Implantation steht in der Anfangsphase nicht genügend Cl oberflächennah zur Verfügung. Das Profil verbreitert sich während der Oxidation, wodurch die wirksame Cl Konzentration an der Metallrandzone unterhalb der Grenzkonzentration zu liegen kommt. Somit entspricht dieser Fall der Oxidation von unimplantierten TiAl. Nach Implantation von  $5 \cdot 10^{16}$  Cl/cm<sup>2</sup> bei 2 MeV wird wiederum der volle Schutzeffekt beobachtet. Der experimentelle Nachweis dieser Umverteilung ist aufgrund der Kombination von großer Tiefe und kleiner Cl Konzentration mit den verwendeten Methoden jedoch nicht möglich.



integrierte Dosis  
der AES Messung  
 $1.1 \cdot 10^{17}$



$0.97 \cdot 10^{16}$



$0.90 \cdot 10^{16}$

Fig. 16: AES Messungen an Cl implantierten Proben ( $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) im Vergleich zu Simulationsrechnungen. Die Tiefenskala wurde durch einen einheitlichen Zerstäubungskoeffizienten von  $0.32 \text{ nm/s}$  bestimmt. Die integrierten Konzentrationen stimmen sehr gut mit den nominellen Dosen überein.

In Fig. 17 ist der durch Implantation untersuchte Bereich von Dosis und Energie zusammengefaßt. Die lokale Maximalkonzentration  $N_{\text{Max}}$  sind gegen die resultierenden Reichweiten  $R_p$  aufgetragen. Das entsprechende laterale Straggeling  $\Delta R_p$  ist als horizontaler Fehlerbalken angedeutet. Die eingezeichneten Linien entsprechen konstanter Fluenz, welche am rechten Rand als Scharparameter angegeben ist. Diese ergeben sich aus der LSS Theorie. Die Ergebnisse der TGA Messungen sind in verschiedenen Symbolen dargestellt, wobei zwischen den Kinetiken nach der Inkubationszeit unterschieden wurde. Deutlich ist der Konzentrations-/Tiefenbereich des schützenden Cl Effekts erkennbar.

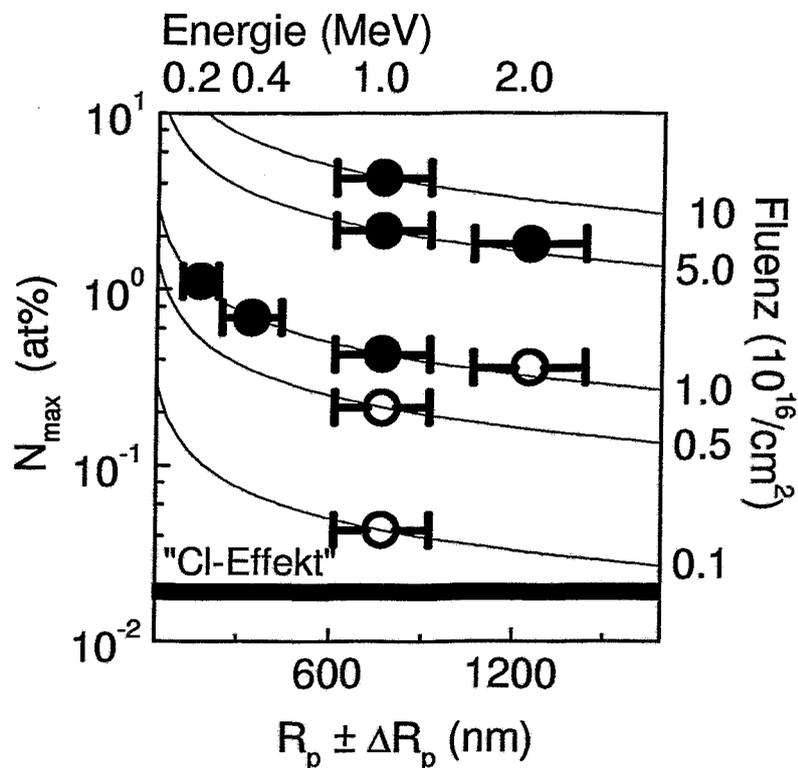


Fig. 17: Übersicht über die verschiedenen Parameter der untersuchten Implantationen. Offene Symbole stehen für ein Oxidationsverhalten, das dem unimplantierten TiAl gleicht. Geschlossene Symbole zeigen an, daß nach einer Inkubationszeit sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Kinetik ausbildet. Bei 0.02at% ist die Mindestkonzentration für den Cl- Effekt bei homogener Cl- Verteilung eingezeichnet.

### 5.1.2 Implantation in technische Werkstoffe und andere Halogene

Um die Ergebnisse der Implantation in binäres Ti50Al an technischen Werkstoffen zu verifizieren, wurde mit den optimalen Parametern ( $1 \text{ MeV}$ ,  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) zwei Werkstoffe mit Cl implantiert und untersucht. Dabei handelt es sich um TiAl1.5Cr, welches gute mechanische Eigenschaft aufweist, jedoch sehr schlechte Oxidationseigenschaften besitzt.

Des weiteren wurde  $\gamma$ -TAB ( $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{11.5}\text{Nb}_1\text{Mn}_1\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.2}\text{B}$ ) untersucht. Dieser moderne Werkstoff stellt einen Kompromiß zwischen Oxidation und mechanischen Eigenschaften dar. In Fig. 18 sind die Ergebnisse der Oxidationstest zusammengestellt. Wegen der starken Massenzunahme bei TiAl1.5Cr wurde die Ordinate in der Darstellung gebrochen.

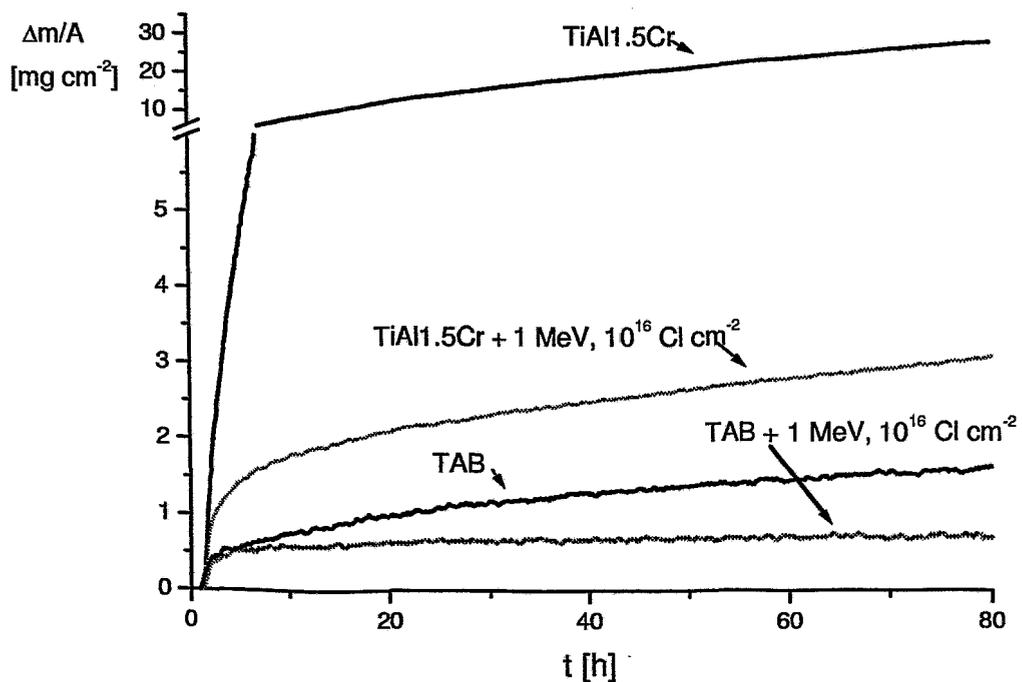
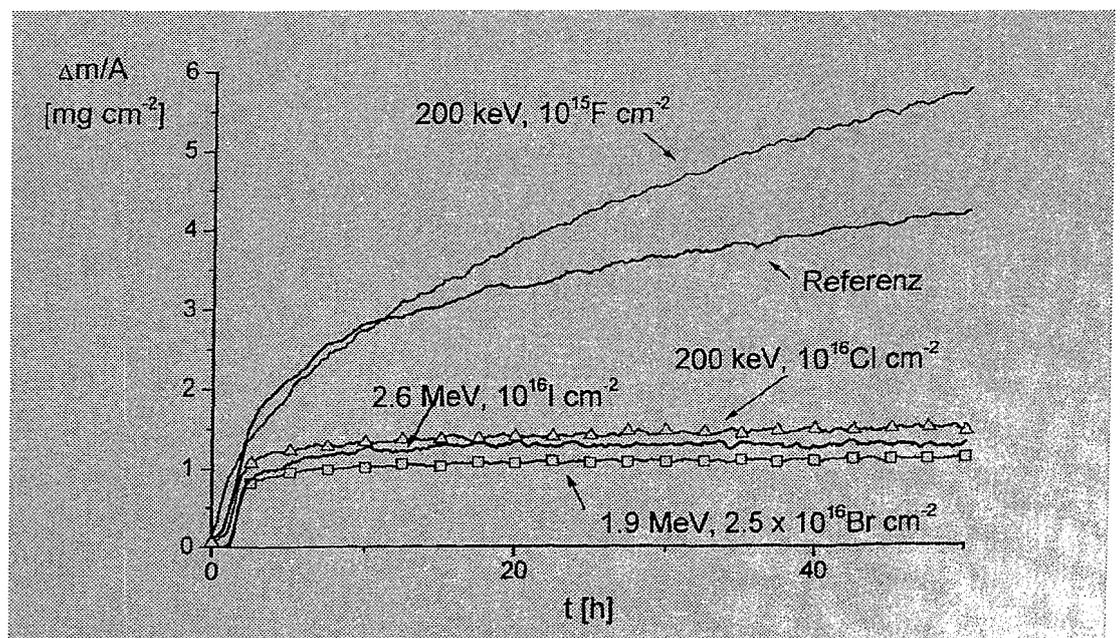


Fig. 18: Implantationen in technische Werkstoffe. Das Oxidationsverhalten läßt sich für einen auf die mechanischen Eigenschaften optimierten Werkstoff drastisch verbessern. Selbst ein schon auf Oxidation optimierter Werkstoff wird weiter verbessert.

Nach 100 h an Luft kommt es zu einer Massenzunahme von über 20 mg/cm<sup>2</sup>. Durch die Cl Implantation wird das Verhalten deutlich verbessert. Die guten Oxidationseigenschaften von  $\gamma$ -TAB lassen sich durch Implantation noch weiter verbessern.

Um den Effekt von den anderen Halogenen Brom, Jod und Flour zu untersuchen, wurden Ti50Al Proben implantiert. Dabei wurde für Br und J eine Fluenz von 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> gewählt. Für F wurde eine zehnfach geringere Fluenz implantiert, da die thermodynamischen Berechnungen dies nahelegten. Die Energien wurden so angepaßt, daß sich vergleichbare Tiefenprofile wie nach einer Implantation von Cl bei 1 MeV ergeben.



*Fig. 19 : TGA Untersuchungen von Ti50Al implantierten Proben. Die Energien der Implantationen wurden so angepaßt, daß sich vergleichbare Tiefenprofile ergeben.*

Implantation von Flour in einen weiteren technischen Werkstoff  $\gamma$ -Met mit der Zusammensetzung Ti46,5Al4(Cr, Nb, Ta, B) bei einer Energie von 25 keV mit einer Fluenz von 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> führt hingegen zu einem sehr guten Schutzeffekt, wie in Fig. 20 dargestellt. Flour nimmt im allgemeinen eine Sonderstellung in den chemischen Eigenschaften der Elemente der 7. Hauptgruppe ein, da es das elektronegativste Element ist. Dies spiegelt sich hier wieder, da eine viel höhere Dosis notwendig ist, um einen Schutzeffekt zu erzielen.

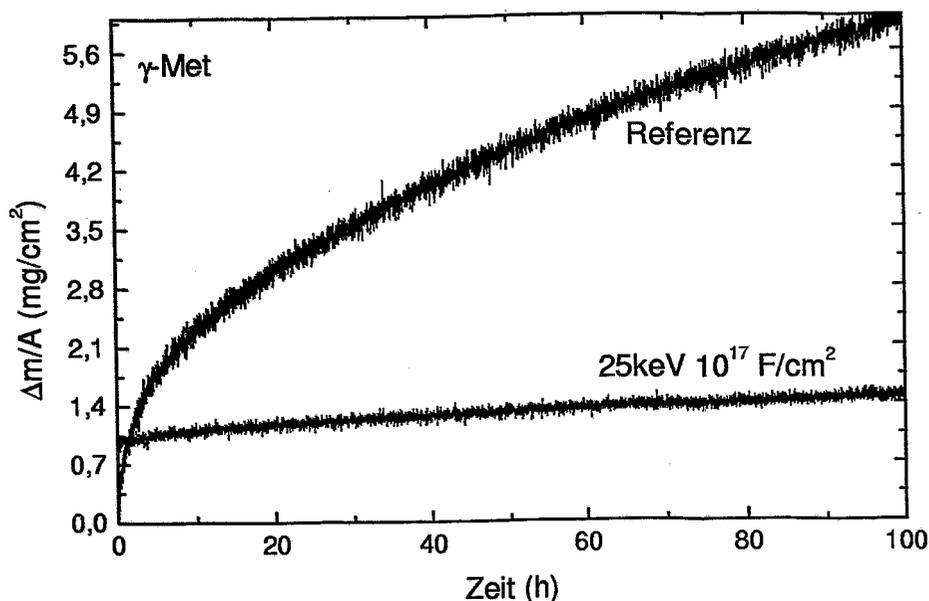


Fig. 20: TGA Untersuchungen nach F Implantation in den technischen Werkstoff  $\gamma$ -MET. Proben. Im Vergleich zu einer unimplantierten Vergleichsprobe zeigt sich ein sehr guter Schutzeffekt nach der Implantation von  $10^{17}$  F/cm<sup>2</sup>.

### 5.1.3 Untersuchung der Anfangsphase der Oxidation

Da die Bildung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Barrierschicht nach einer Inkubationszeit mit schneller, transientser Oxidation abgeschlossen ist, ist die Anfangsphase der Oxidation entscheidend. Um die Gültigkeit des favorisierten Modells genauer zu überprüfen, wurden die ersten Minuten der Oxidation detailliert untersucht. Analog zu der Langzeituntersuchung wurden verschiedenen CI Dosen bei 1 MeV implantiert. Die Oxidationstemperatur an Luft bei 900°C wurde nach 10 min unterbrochen und die Struktur der Oxidschicht mittels AES untersucht.

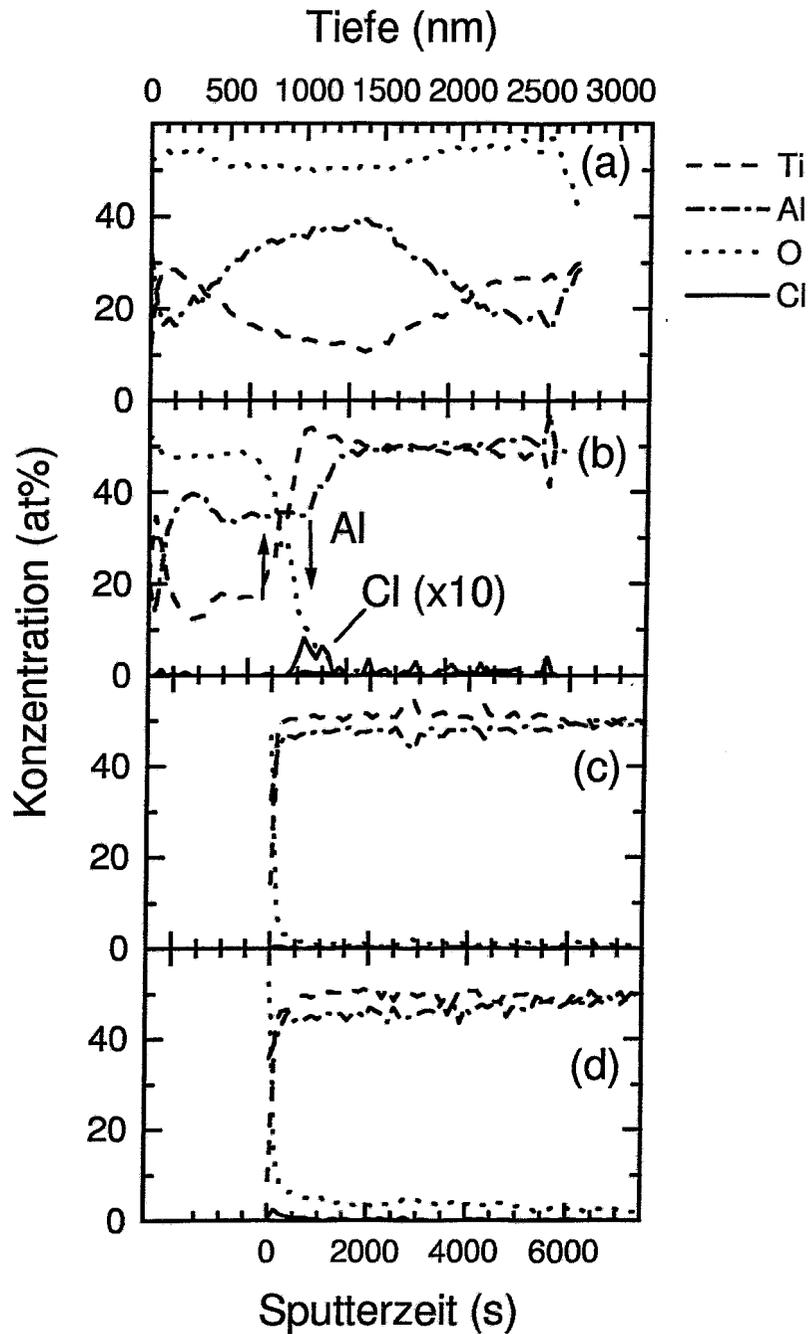


Fig. 21: AES Tiefenprofile nach Kurzzeitoxidation für 10 min bei 900°C an Luft für bei 1 MeV implantierte Proben mit Cl-Dosen von  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (b),  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (c) und  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (d). Bei den Bilder c und d wurde der Ursprung soweit verschoben, daß die Lage der Metallrandzone bei allen Bilder übereinstimmt.

In Fig. 21 sind die resultierenden AES Tiefenprofile zusammengefaßt. Für die kleinste untersuchte Dosis von  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (a) findet sich eine Struktur der Oxidschicht wie bei unimplantiertem TiAl (vgl. Kapitel 3.1). Die Oxidschicht besteht durchgehend aus Mischoxid und ist ca.  $3 \mu\text{m}$  dick. Die Messung mußte aufgrund der sehr langen Sputterzeit kurz vor Erreichen des Grundwerkstoffes abgebrochen werden. In dem gesamten Bereich konnte kein Cl nachgewiesen werden. Im Vergleich hierzu ist die Oxidschicht bei einer Dosis von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  wesentlich dünner. Die gesamte Oxidschicht wurde durchsputtert. Die Struktur der Schicht ist deutlich verändert (Fig. 21b). Es deutet sich eine Al Anreicherung ( $\uparrow$ ) im Oxid vor der Metallrandzone an. In dieser Zone ist dementsprechend Al verarmt ( $\downarrow$ ). Das implantierte Cl findet sich in der Metallrandzone wieder.

Bei den beiden höheren Dosen ( $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) bildet sich eine schlecht haftende Oxidschicht aus, die beim Abkühlen vollständig abplatzt, wodurch keine Information bzgl. der Struktur der Schicht gewonnen werden konnte. Aus den isothermen TGA Experimenten folgt, daß diese Schichten bei konstanter Temperatur durchaus einen schützenden Effekt zeigen. In Fig. 21 b und c sind die Tiefenskalen der Deutlichkeit halber verschoben. Die Abplatzung findet an der Metallrandzone statt. Im REM findet man eine poröse Struktur an der verbleibenden Oberfläche. Der Transport der gasförmigen Chloride erfolgt in diesem Bereich über Poren, welche eine bevorzugte Stelle für Abplatzungen sind. Es bleibt nur ein Teil des Cl nahe der Oberfläche in der Probe.

Es zeigt sich, daß schon in den ersten Minuten Cl maßgeblich das Oxidationsverhalten beeinflusst. Jedoch ist die schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht noch nicht vollständig ausgebildet. Dies zeigt sich auch im Langzeitexperiment, wo die Inkubationszeit bei der optimalen Dosis etwa 5 h beträgt. Der weitere Oxidationsverlauf zwischen 10 min und 5 h konnte mittels AES Messungen jedoch nicht verfolgt werden, da einerseits haftende und dicke Oxidschichten bei der AES Messung aufgrund ihrer schlechten elektrischen Leitfähigkeit zu Aufladungen führten, andererseits bei zu hohen Cl Konzentrationen die Schichten abplatzen und somit nicht untersucht werden können.

Bei der hohen Implantationsenergie von 1 MeV und der Dosis von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ist die lokale Cl Konzentration bereits direkt nach Implantation im Bereich der Auflösungs-

grenze der AES Messung. Somit ist die Untersuchung von Umlagerungsprozessen erschwert. In einem Modellexperiment wurde versucht, diese experimentellen Einschränkungen zu umgehen. Um die Umverteilung des implantierten Cl Profils direkt zu beobachten, wurde bewußt sehr viel Cl ( $2 \cdot 10^{17}$  Cl/cm<sup>2</sup>) bei 200 keV implantiert. Die Energie wurde auf 200 keV herabgesetzt, was zu einer weiteren Erhöhung der lokalen Cl- Konzentration führt. Die Oxidation fand in einer Ar-Atomsphäre mit einem Restsauerstoffgehalt von weniger als 5 ppm statt, um die sehr schnelle Oxidation in der Anfangsphase bei 900 °C in Luft zu verlangsamen. Die Oxidationszeit wurde des weiteren verringert. Für 1 min und 2 min wurde mittels RTA oxidiert, die 10 min Temperung fand in einem konventionellen Rohrofen in Ar statt.

In diesem Experiment waren alle Oxidschichten sehr gut haftend und ließen sich mittels AES vermessen. Die gemessene Cl- Verteilung direkt nach der Implantation ist in Fig. 22a gezeigt. In einer Tiefe von 200 nm befindet sich das Maximum von 30at%. Nach 1 min bei 900 °C ist ein starker Cl Verlust zu verzeichnen. Es verbleiben nur noch 30% des implantierten Cl in der Probe. Es ist ein deutlicher Oxidationsangriff zu erkennen, wobei die Oxidschicht mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angereichert ist. Nach 10 min ist die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Schicht offensichtlich schon geschlossen. In einer Tiefe von ca. 200 nm findet sich kein Ti mehr.

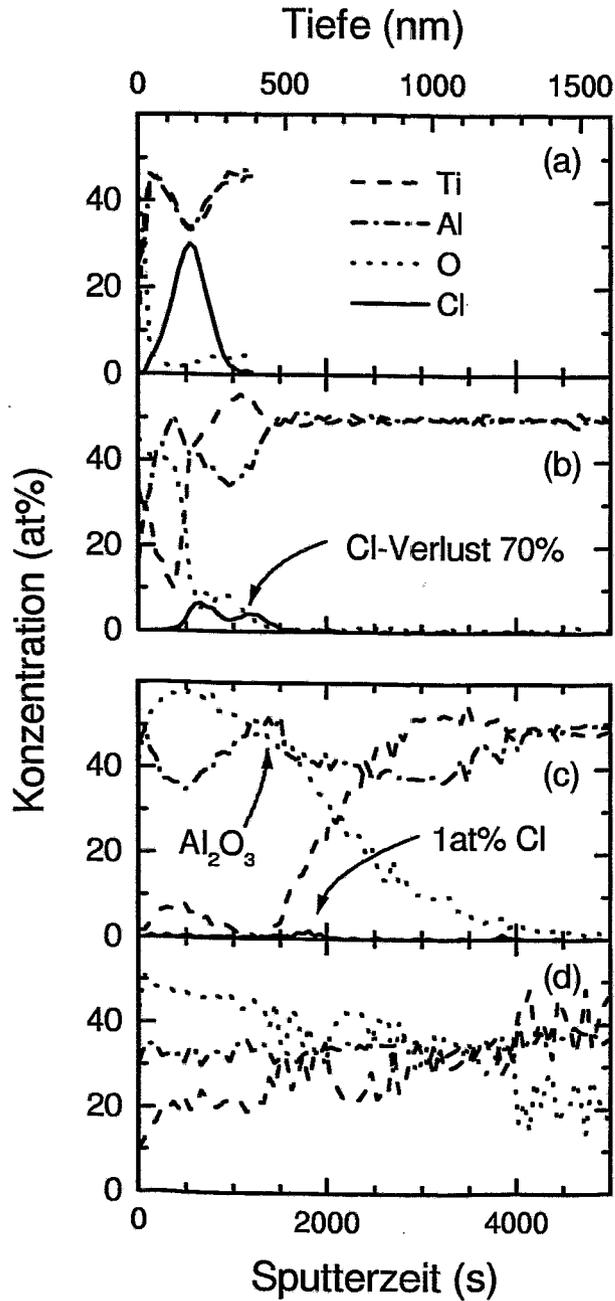


Fig. 22: AES Tiefenprofile der Elemente Ti, Al, O und Cl. (a) Direkt nach Implantation ( $200 \text{ keV}$ ,  $2 \cdot 10^{17} \text{ Cl/cm}^2$ ). (b) Nach 1 min bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ : Es zeigt sich ein deutlicher Verlust an Cl. (c) Nach 10 min bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  in Ar: Die Oxidschicht ist im Vergleich zu einer unimplantierten Probe (d) deutlich strukturiert. Es verbleibt ein Rest von ca. 1at% Cl direkt unterhalb einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barriere

Das verbleibende Cl befindet sich direkt an der Metallrandzone unterhalb der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barriere. Daran schließt sich die Al- verarmte Zone an. Ein Vergleich zu der Oxidation von unimplantiertem TiAl (Fig. 22d) zeigt, daß die nach 10 min gebildete Oxidschicht durch Cl schützenden Charakter hat. Das Oxid ohne Cl ist wesentlich dicker und zeigt keinerlei Struktur. Aus der Literatur ist bekannt, daß in Atmosphären mit verringertem Sauerstoffpartialdruck sich eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Schicht ausbildet. Somit läßt sich verstehen, warum in Gegensatz zur Oxidation an Luft (Fig. 21) die Barrierebildung schon nach 10 min abgeschlossen ist.

Im Folgenden wird die in Fig. 23 dargestellte Veränderung der Cl Verteilung genauer betrachtet. In allen Fällen ist die Cl- Verteilung nach der Oxidation durch einen Doppelpeak charakterisiert. Zur Bestätigung dieser Verteilung wurden die Proben mit ERD vermessen soweit dies vom Konzentrations- und Tiefenbereich möglich war.

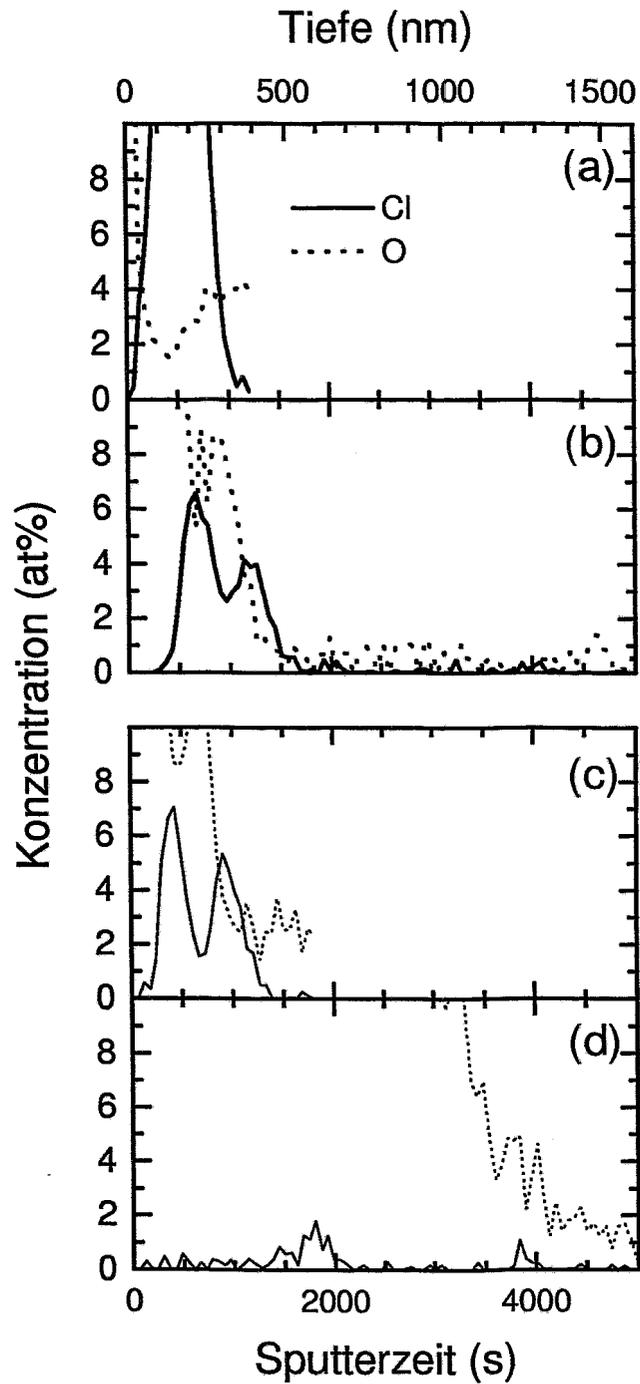
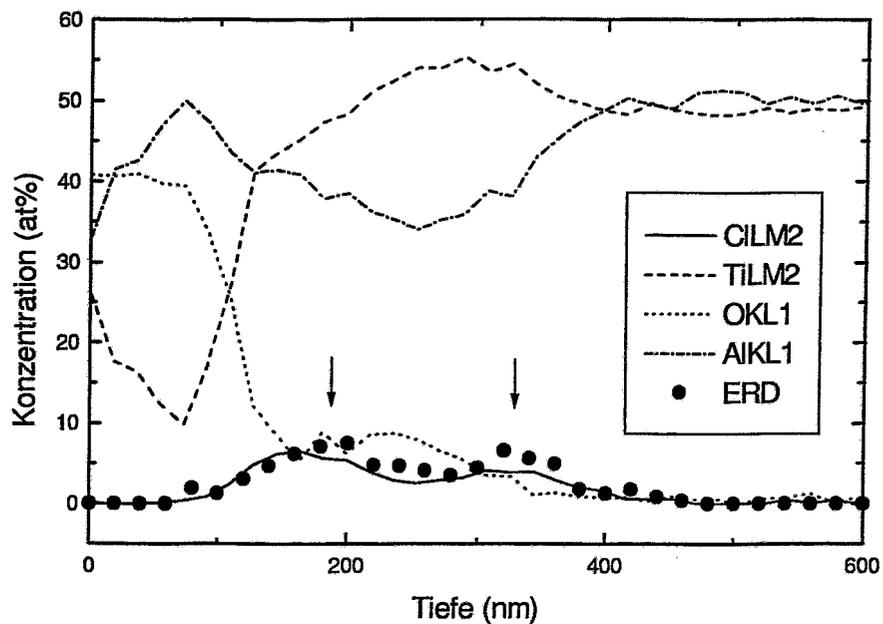


Fig. 23: Vergrößerte Darstellung der AES Tiefenprofile von Cl und O direkt nach Implantation (a) und nach Oxidationszeiten bei 900 °C von 1min (b), 2min (c) und 10min (d). In allen Fällen ist nach der Oxidation eine bimodale Cl Verteilung zu erkennen.

Das resultierende Cl Profil ist in Fig. 24 mit dem AES-Profil verglichen. Die Tiefenskalen stimmen bei einer Sputterrate von 0,3 nm/s überein. Das Profil wird bestätigt. Die beiden Maxima bei 190 nm bzw. 330 nm sind mit Pfeilen markiert. Die Umlagerung des unimodalen Implantationsprofil zu einer bimodalen Verteilung läßt auf einen komplizierteren Prozeß als reine Diffusion schließen. Eines der beiden Maxima liegt im Bereich von höherem Sauerstoffpartialdruck, das andere in der Metallrandzone. Dort ist der Werkstoff an Al verarmt (X-Phase). Folgt man dem Modell von [86], finden in diesen Bereichen die beiden Teilreaktionen des Kreisprozesses statt: Die Bildung von AlCl in der Metallrandzone bzw. die Oxidation des AlCl zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Oxid in einem Bereich näher zu Oberfläche.



*Fig. 24: Vergleich der mit AES und ERD bestimmten Cl Verteilungen nach Oxidation von 1 min bei 900 °C. Für eine angenommene Sputterrate bei der AES Messung von 0,3 nm/s stimmen die Messungen sehr gut überein. Die Positionen der beiden Maxima sind mit Pfeilen markiert.*

#### 5.1.4 Diskussion verschiedener Modelle für den Cl- Effekt

Zusammenfassend werden im Folgenden die Modellvorstellungen mit den experimentellen Befunden verglichen. Alle hier vorgestellten Ergebnisse lassen sich im Modell von [86] verstehen.

Die beobachtete Abhängigkeit des Effekts von der Cl Konzentration, insbesondere der scharfe Schwellwert zwischen  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , ab dem die volle Schutzwirkung eintritt, deckt sich mit der Vorstellung, daß erst, wenn ein hinreichender Transport über Chloride vorliegt, eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barriere stabilisiert werden kann. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Modellrechnungen (Kapitel 3.4). Die Verlängerung der Inkubationszeit bei zunehmender Cl Konzentration und die damit verbundene erhöhte Massenzunahme im TGA Experiment zeigt, daß der optimale Bereich der Cl- Konzentration sehr eng ist. Durch Bildung von flüchtigen  $\text{TiCl}_3$  wird überschüssiges Cl abgebaut, wodurch sich auch bei hoher Cl Anfangskonzentration im Laufe der Oxidation eine schützende Barriere ausbilden kann. An den nach der Abkühlung abgeplatzten Oxidschichten konnte eine erhöhte Porösität in der Metallrandzone festgestellt werden, was auf flüchtige Reaktionsprodukte hinweist. Diese Porösität vermindert die Haftung der Schicht und erleichtert somit die Abplatzung infolge der thermischen Spannungen nach dem Abkühlen. Die Tiefenprofile des Cl nach Kurzzeitoxidation zeigen eine bimodale Verteilung. Die Lage der beiden Maxima ist mit der Sauerstofftiefenverteilung korreliert. Dies spricht gegen einen einfachen Diffusionsmechanismus. Vielmehr entspricht dies der Modellvorstellung, daß ein Al- Transport von der Metallrandzone in das Oxid stattfindet. Die beschleunigte Ausbildung der Cl- induzierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barriere bei Oxidation mit reduziertem Sauerstoffpartialdruck  $P_{\text{O}_2}$  im Falle der Ar Temperatur ist ein weiterer Hinweis, da der vorgeschlagene Prozeß stark von  $P_{\text{O}_2}$  bestimmt ist.

Das Modell von [62], welches von einer Ti Verarmung infolge des Abdampfens flüchtiger Titanchloride ausgeht, kann nach den experimentellen Daten ausgeschlossen werden. Durch die Implantation wird absolut nur eine sehr kleine Cl Menge eingebracht, welche selbst bei vollständiger Abdampfung in Form von  $\text{TiCl}_3$

nur eine vernachlässigbare Wirkung auf die Zusammensetzung des oberflächennahen Bereichs hätte. Die beobachtete Lage des Cl Profils in der Metallrandzone zeigt, daß kein nennenswerter Materialtransport über Chloride bis an die Oberfläche stattfindet. Das von Kumagai vorgeschlagene Modell [61] geht von einer Verminderung der Sauerstoffionenleitfähigkeit durch Cl- Dotierung des Rutil aus. Es konnte zwar keine Dotierung des  $\text{TiO}_2$  mit Cl im AES Experiment direkt nachgewiesen werden, jedoch liegt die Nachweisgrenze der Untersuchungsmethoden bei ca. 0.5at%.

Das Modell kann mittels Ionenimplantation explizit getestet werden. Hierzu wurden Proben 20 min bei 900 °C an Luft oxidiert. Dies führte zu einer haftenden Mischoxidschicht von ca. 2  $\mu\text{m}$  Dicke. Die Proben wurden bei Energien von 15 keV bzw. 1 MeV implantiert. Diese Energien wurden so ausgewählt, daß entweder eine Dotierung des Oxids (15 keV) oder der Metallrandzone (1 MeV) erreicht wurde.

Die Proben wurden thermogravimetrisch bei 900°C an Luft untersucht. Das Oxidationsverhalten nach Implantation in den äußeren Bereich des Oxids bei 15 keV ist nicht verbessert. Die Massenzunahme entspricht der einer gleichartig voroxidierten Referenzprobe. Die Deponierung des Cl in die Metallrandzone führte jedoch zu dem vollen Cl Effekt [90]. Die Messungen widerlegen also, daß der Schutzeffekt durch eine Dotierung des Oxids zustande kommt. Vielmehr muß eine gewisse Cl Konzentration in der Metallrandzone vorliegen, um eine schützende Oxidschicht zu bilden. Weiterhin ist bemerkenswert, daß auch nach einer Anfangsoxidation ohne Einfluß von Cl das weitere Wachstum unter dem Einfluß des Cl noch zu einer schützenden Schicht führt.

### 5.1.5 Niederenergieimplantationen

Die vorgestellten Messungen zeigen, daß für die Oxidationskinetik nach Ionenimplantation nur die Fluenz entscheidend ist. Der Einfluß der Implantationsenergie und somit der Tiefenverteilung des implantierten Cl ist im Bereich von 200 keV bis 1 MeV vernachlässigbar.

Eine möglichst niedrige Implantationsenergie ist interessant, um die Implantationskosten zu senken. Neben der konventionellen Beam-Line Implantation ist die sogenannte Plasmaimmersions- Ionenimplantation eine effektive Methode zur allseitigen Implantation von kompliziert geformten Werkstücken. Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Implantation mit 15 keV stellen somit auch eine Vorstudie zu PIII Experimenten dar, bei denen die maximale Implantationsenergie pro Ion bis etwa 20 keV beschränkt ist, wenn man annimmt, daß vorwiegend  $\text{Cl}_2^+$  Ionen implantiert werden.

Die minimale Implantationsenergie am benutzten Implanter (HVVEE, bis 200KV) ist durch die Strahlführung begrenzt und liegt bei 15 keV. Diese Energie wurde gewählt, um den untersuchten Energiebereich weiter auszudehnen. Eine erste Frage betrifft die Lage des implantierten Cl bzgl. der natürlichen Oxidschicht des TiAl. Zusätzlich wurde versucht bei erhöhter Temperatur zu implantieren, um eine Eindiffusion des implantierten Cl zu stimulieren. In Fig. 25 sind die AES Tiefenprofile nach Implantation bei 15 keV für die Dosen ( $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und  $2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) und nach Implantation bei 500 °C im Vergleich zu unimplantiertem TiAl zusammengestellt. Der Übersicht halber sind hier nur die Elemente Chlor und Sauerstoff dargestellt.

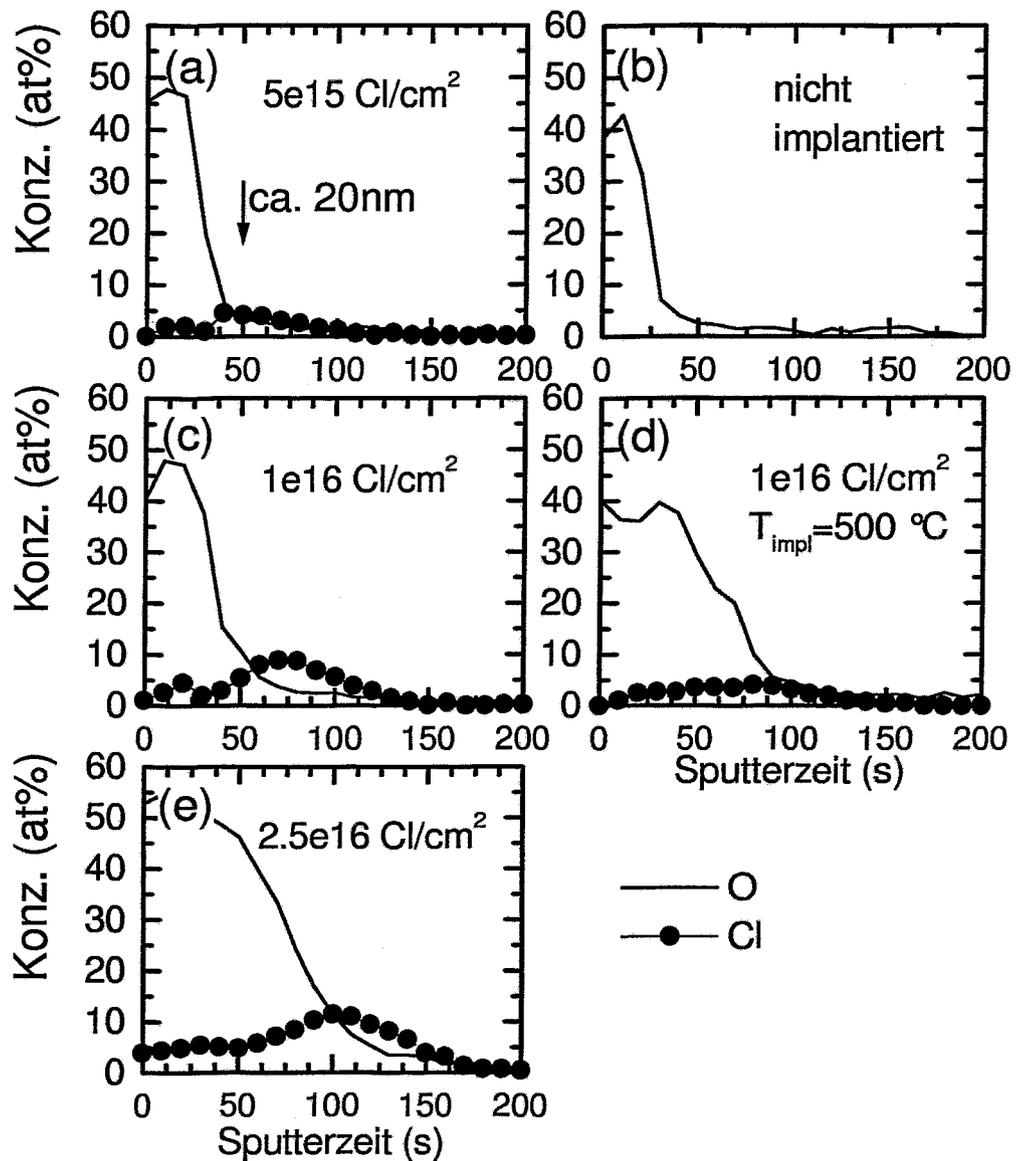


Fig. 25: AES Tiefenprofile der Elemente Cl und O nach Implantation bei 15 keV für die angegebenen Fluenzen.

Für die kleinste Dosis (a) zeigt sich im Vergleich zu einer unimplantierten Probe (b), daß die natürliche Oxidschicht nur unwesentlich verbreitert ist und von den implantierten Cl Ionen gerade noch durchdrungen werden kann. Nach Implantation von höheren Dosen (c, e) verbreitert sich die Oxidschicht bedingt durch

Restsauerstoff in der Kammer weiter. Dadurch kommt ein gewisser Teil des implantierten Chlors in der Oxidschicht zu liegen. Auch die Implantation bei erhöhter Temperatur (d) führte zu verstärktem Wachstum der Oxidschicht, wodurch im Gegensatz zu (c) der Großteil des Cl sich im Oxid befindet. Unter diesen Bedingungen ist somit die maximal in das Grundmaterial implantierbare Dosis durch das Wachsen der Oxidschicht während der Implantation nach oben hin beschränkt.

Um den Einfluß des Cl auf die Anfangsphase der Oxidation zu untersuchen, wurden die Proben bei 800°C für 10 min oxidiert. Die Tiefenprofile sind in Fig. 26 dargestellt. Die Struktur der Schicht ist bei der kleinsten Dosis (a) analog zu der oxidierten unimplantierten Referenzprobe (b). Es ist also kein Cl Effekt zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist die Struktur nach Implantation von  $1 \cdot 10^{16}$  Cl/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur deutlich verändert (c). Es deutet sich eine beginnende Al Anreicherung an (Fig. 26c). Das verbleibende Cl findet sich direkt unterhalb dieser Anreicherung wieder. Bei der höchsten Dosis von  $2,5 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> (e) und bei der Implantation von  $1 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> bei 500 °C (d) platzt die gesamte Oxidschicht an der Metallrandzone vollständig ab. Es verbleibt ein gewisser Teil des implantierten Cl sehr oberflächennah in der Probe, welcher jedoch weit unterhalb der benötigten Cl Menge liegt.

Nur die optimale Implantation von  $1 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> konnte für 100 h mit TGA vermessen werden. Es zeigt sich eine sehr gute Schutzwirkung. Der Massenzuwachs liegt sogar deutlich unter dem der mit 200 keV implantierten Probe. Die Oxidation während der Inkubationszeit ist geringer, wenn Cl näher zur Oberfläche implantiert ist. Offensichtlich befindet sich Cl direkt nach Implantation in der Metallrandzone (Fig. 25) in einer optimalen Tiefe. Nachdem die Schutzwirkung eingetreten ist, zeigt sich eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kinetik über den gesamten untersuchten Zeitraum.

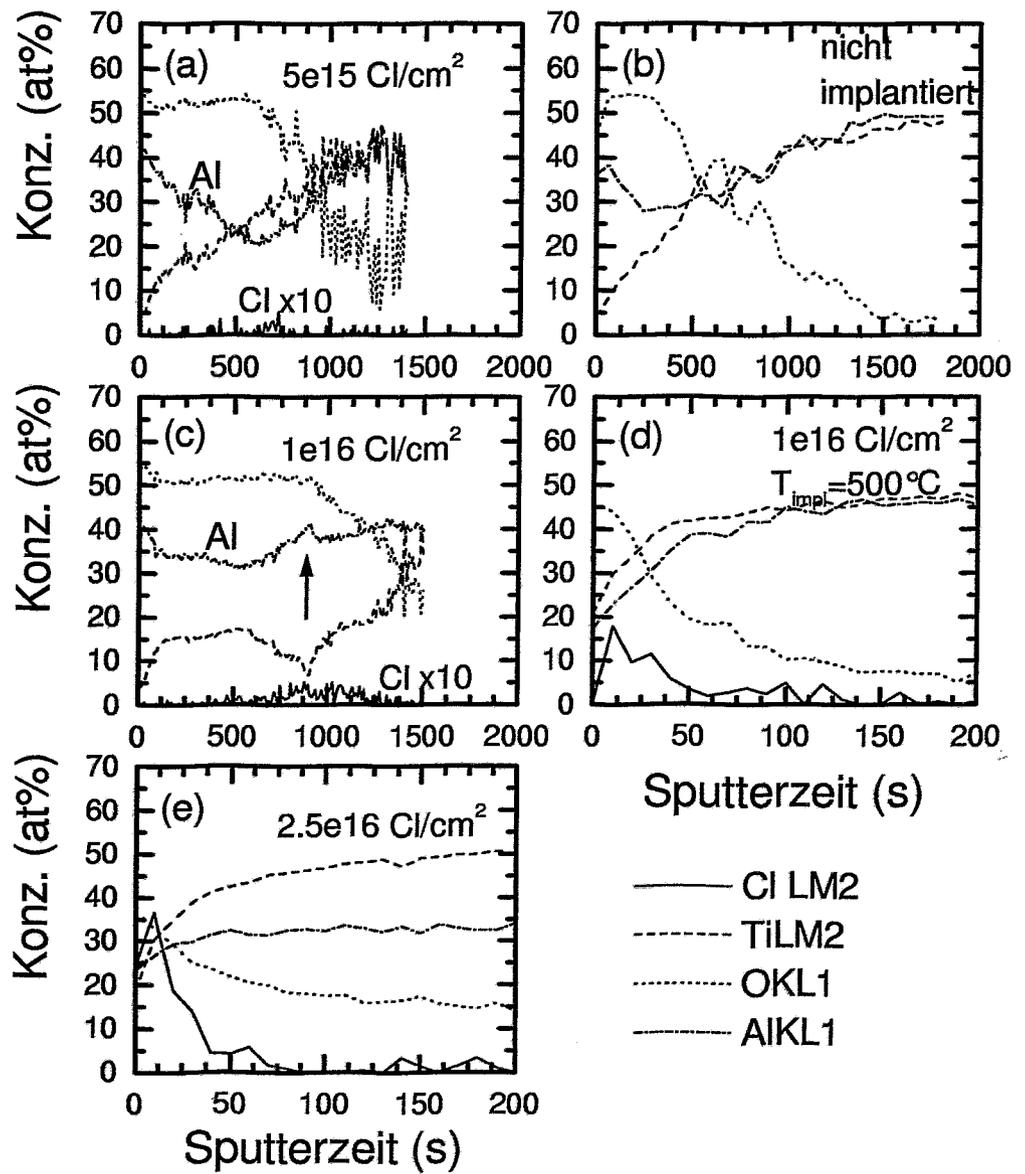


Fig. 26: AES Tiefenprofile der mit 15 keV implantierten Proben nach Oxidation bei 800 °C für 10 min mit den angegebenen Parametern. Um die Abplatzungen in (d) und (e) darstellen zu können, ist die entsprechende Zeitachse vergrößert dargestellt.

Der Bereich der notwendigen Implantationsenergie läßt sich somit zu kleinen Energien bis ca. 15 keV ausdehnen. Diese Unterschranke ist durch die natürliche Oxidhaut bedingt, welche durchdrungen werden muß. Diese Messungen bestätigen einerseits die Gültigkeit der Hypothese, daß die Schutzwirkung des Cl in der Anfangsphase der Oxidation stattfindet und durch die schnelle Umlagerung von der Ausgangstiefenverteilung in weiten Grenzen unabhängig ist, andererseits zeigen die Messungen, daß eine minimale Energie von 15 keV notwendig ist, um genügend Cl an die Metallrandzone zu implantieren.

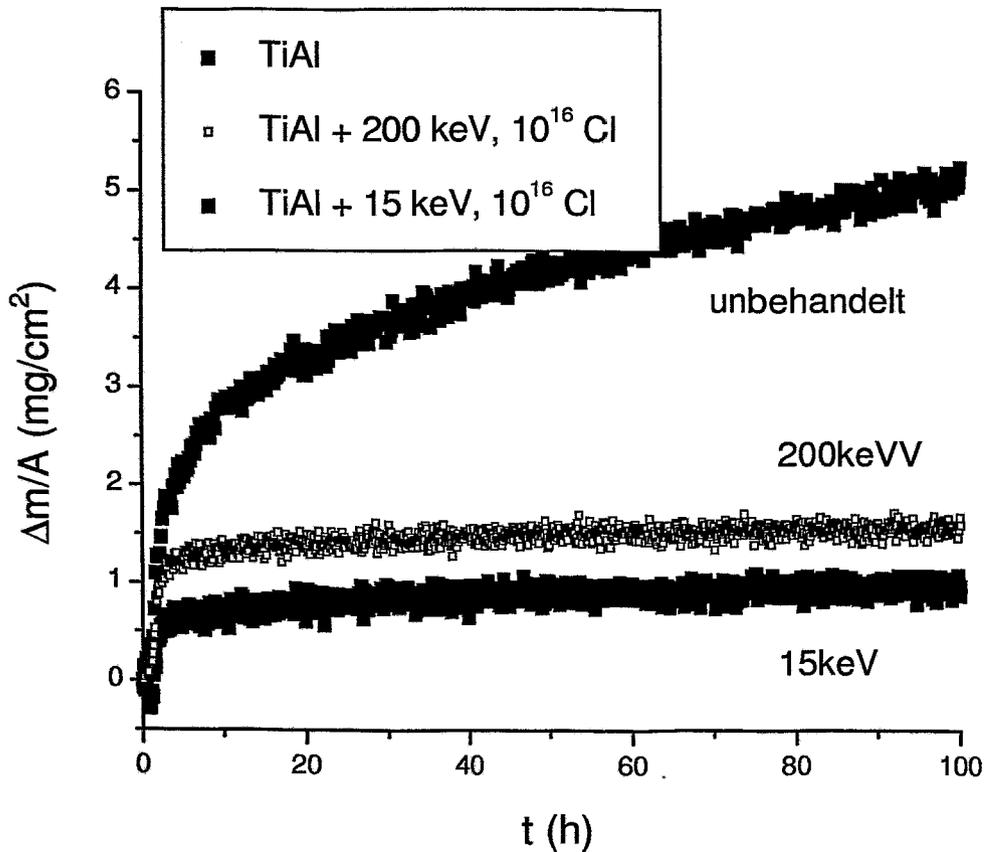


Fig. 27: TGA Oxidationsmessung der mit der optimalen Dosis von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  bei 15 keV implantierten im Vergleich zu einer unimplantierten Probe. Es ist eine sehr gute Schutzwirkung zu erkennen.

## 5.2 Si- Implantationen

Die erwartete Wirkung von Si auf das Hochtemperaturoxidationsverhaltens unterscheidet sich wesentlich von der des im vorherigen Kapitel beschriebenen Chlors [91, 92]. Deswegen sollte der Einfluß einer Hochdosis- Implantation von Si auf das Oxidationsverhalten untersucht werden. Hierbei wurde besonderer Wert auf die Untersuchung der Phasenbildung nach der Implantation und deren Entwicklung bei nachfolgendem Tempern bei verschiedenen Temperaturen gelegt.

### 5.2.1 Dosisvariation

Die implantierte Dosis wurde bei 1 MeV im Bereich von  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  bis  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  variiert. In Fig. 28 sind für die Dosen  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  die mit AES gemessenen und mit TRIM simulierten Tiefenprofile verglichen. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Die Maximalkonzentration von Si liegt in der Tiefe von  $1 \mu\text{m}$  bei ca. 35at% für die höchste Dosis und bei ca. 1at% für die niedrigste Dosis.

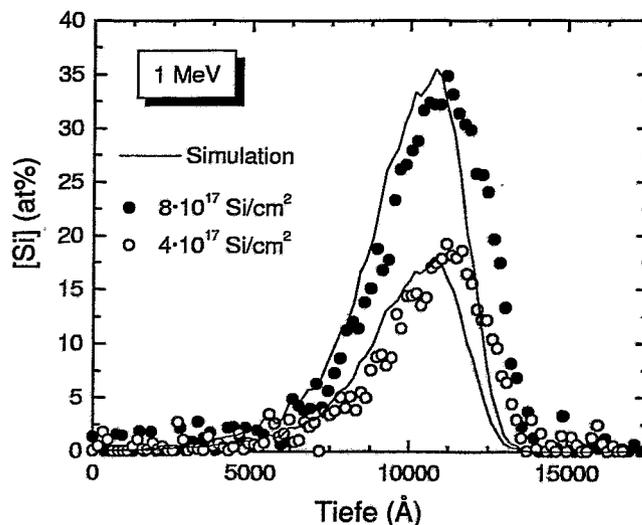


Fig. 28: Mit AES gemessene und mit TRIM simulierte Tiefenverteilung von Silizium nach Implantation bei einer Energie von 1 MeV für zwei Fluenzen. Die Tiefenskala der AES Messung wurde mit einer konstanten Sputterrate von 0,32 nm/s bestimmt.

Die implantierten Proben wurden thermogravimetrisch untersucht. Die Resultate sind in Fig. 29 zusammengefaßt. Das Oxidationsverhalten ist im gesamten untersuchten Bereich ähnlich. Im Vergleich zu reinem TiAl ist die Massenzunahme in den ersten Stunden deutlich reduziert. Diese Verringerung bleibt über den untersuchten Zeitraum bestehen und führt nach 100 h zu einer Reduzierung der Massenzunahme von ca. 30%. Der Anstieg der Masse nach etwa 5 h ist jedoch nahezu identisch mit der von ungeschütztem TiAl, d.h. die Oxidationskinetik nach der Anfangsphase ist nicht verbessert. Die Schutzwirkung des implantierten Si geht also verloren. Um diesen Effekt näher zu beleuchten, wurde der Fall der höchsten Konzentration detailliert untersucht.

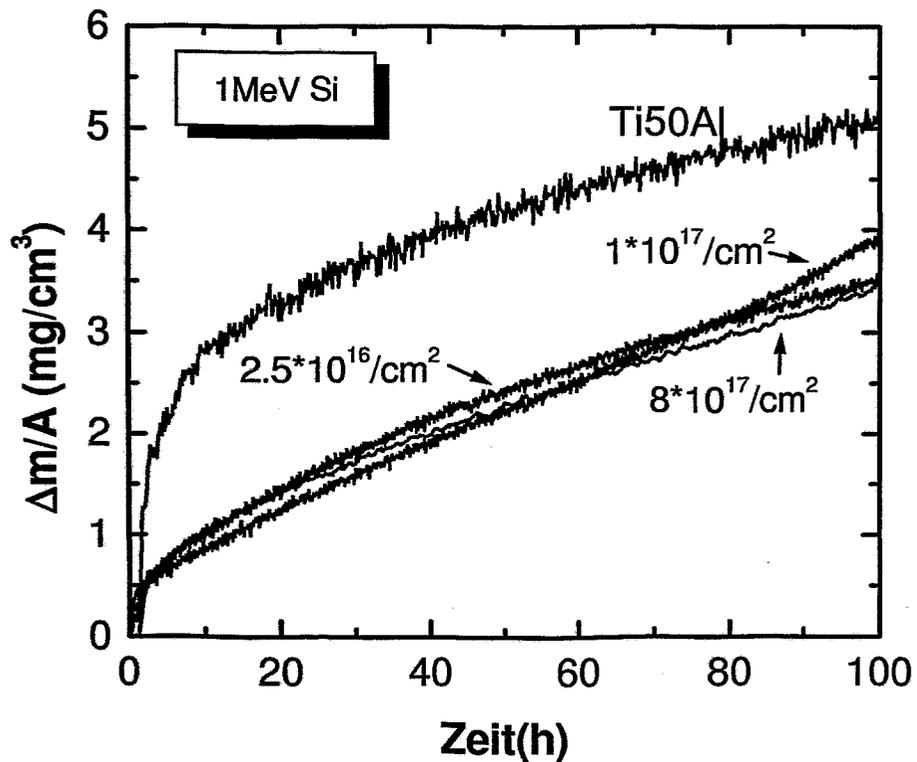


Fig. 29: Oxidationstests bei 900 °C nach Silizium Implantationen im Vergleich zu einer unbehandelten Ti50Al Probe.

### 5.2.2 Phasenbildung nach Implantation

Direkt nach der Implantation findet man keine neuen Phasen im System. Es zeigen sich außer TiAl- Phasen des Gußwerkstoffes keine neuen Linien in der Röntgenbeugungsmessung. Die Mikrostruktur ist jedoch insofern verändert, als sich bei der Röntgenbeugungsmessung im streifenden Einfall (GXR) ein Anstieg der mit der Ti<sub>3</sub>Al Phase korrelierten Linien zeigt. Zur Auswertung der Phasenanteile wurden die freistehende (203) Linie der  $\alpha_2$ - Ti<sub>3</sub>Al Phase und die (101) Linie der  $\gamma$ - TiAl Phase ausgewählt. Intensität, Lage und Halbwertsbreite dieser Linien sind in Fig. 30 in Abhängigkeit von der implantierten Dosis dargestellt. Die Intensität der (203)  $\alpha_2$ - Linie steigt nahezu linear mit der Dosis an. Der Anstieg ist also eindeutig durch die Implantation bedingt. Die Linienbreite, welche ein Maß für die Kristallitgröße darstellt, bleibt nahezu unverändert. Die Peaklage der  $\alpha_2$  Phase verschiebt sich geringfügig, dies kann durch Spannungen in der Phase infolge der Anreicherung mit Si erklärt werden.

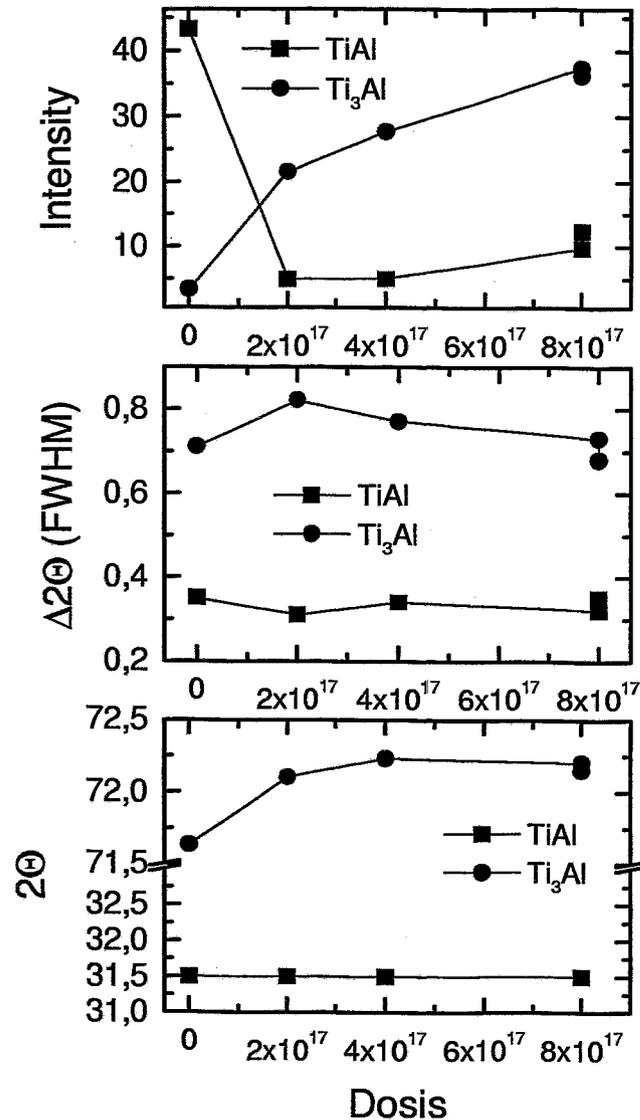
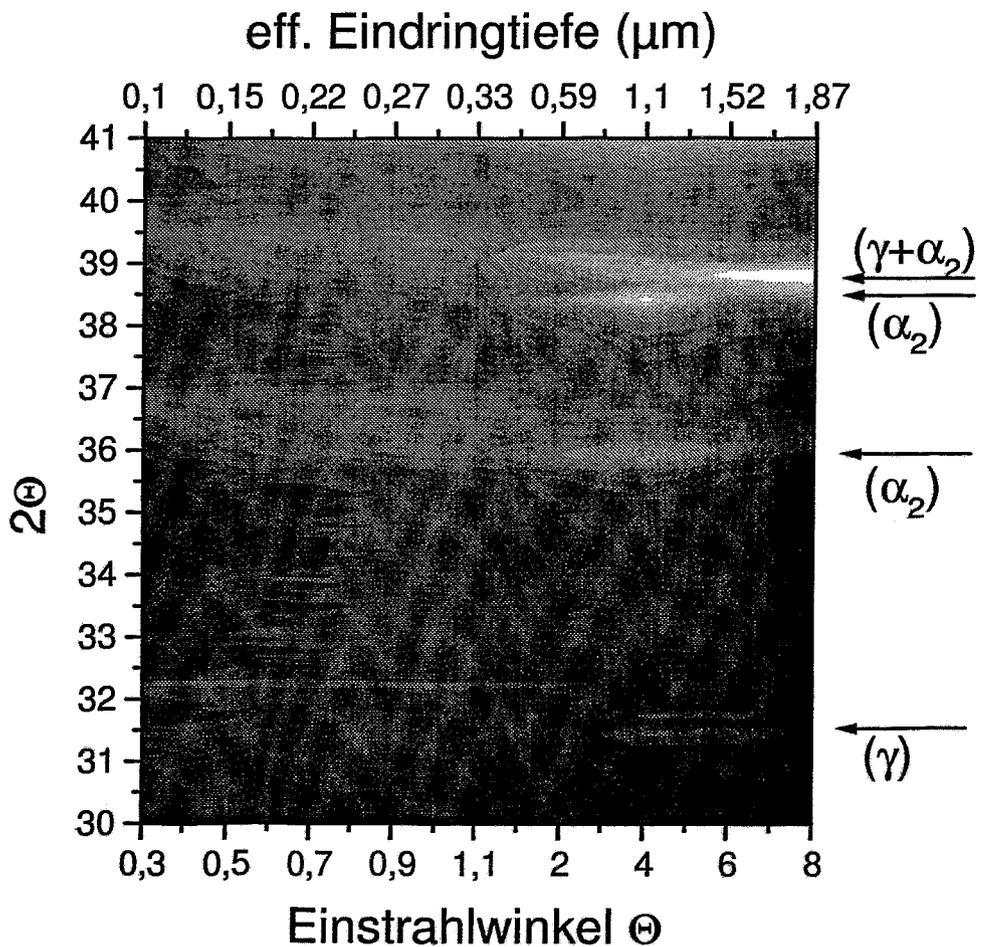


Fig. 30: XRD Parameter Intensität, Linienbreite und Linienlage der Phasen TiAl und  $Ti_3Al$  in Abhängigkeit der implantierten Dosis.

Eine mit der höchsten Dosis implantierte Probe wurde mit Synchrotronstrahlung am ROBL Strahlrohr vermessen. Durch die hohe Intensität und extreme Parallelität des Röntgenstrahls sind hier Röntgenbeugungsmessungen mit sehr kleinem Einfallswinkel möglich. Der Einstrahlwinkel wurde variiert, um zu einer tiefenaufgelösten Phaseninformation zu kommen. Die Tiefenskala kann durch die mittlere Eindringtiefe abgeschätzt werden. Der Intensitätsverlauf im  $2\theta$  Bereich von  $30^\circ$  bis

41° in Abhängigkeit von der Tiefe ist in Fig. 31 durch eine Graustufenskala dargestellt. Der gewählte Winkelbereich enthält vier Reflexe, die wie in Fig. 31 markiert, den Phasen  $\gamma$ - TiAl und  $\alpha_2$ - Ti<sub>3</sub>Al zugeordnet werden können. Bei einem Einstrahlwinkel von 4° ist bei den beiden Linienlagen, die der  $\alpha_2$  Phase entsprechen, ein Maximum zu erkennen. Dieser Einstrahlwinkel entspricht einer Eindringtiefe von ca. 1  $\mu\text{m}$ . Der Verlauf der Intensität mit der Tiefe folgt somit recht genau dem Konzentrationsprofil des implantierten Siliziums.



*Fig. 31: Röntgenbeugung im streifenden Einfall in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel. Die Darstellung der Intensität ist graustufencodiert (dunkel: niedrige Intensität, hell: hohe Intensität).*

Wie die in Fig. 32 gezeigte Abhängigkeit des Anteils der  $Ti_3Al$ -Phase von der Temperatur beim Anlassen nach der Implantation zeigt, ist die Zunahme der  $\alpha_2$ -Phase durch die Implantation nur bis 650 °C stabil. Sie ist somit nicht für das Oxidationsverhalten bei 900 °C relevant, obwohl die  $\alpha_2$  Phase die Oxidation begünstigt.

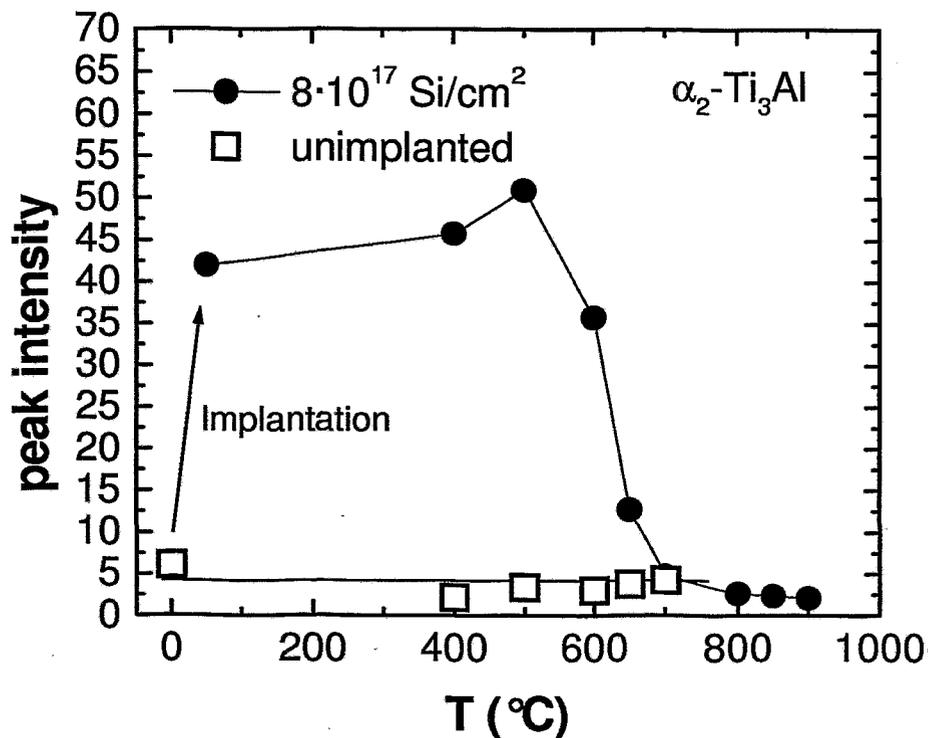


Fig. 32: Änderung der Peakfläche des (203)- Reflexes der Phase  $Ti_3Al$  für die mit  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  implantierte Probe bei nachträglichem Tempern im Vergleich zu unimplantiertem  $TiAl$ . Direkt nach Implantation ist ein deutlicher Anstieg zu beobachten, der bei 650 °C ausheilt.

### 5.2.3 Bildung der Silizid Barriere

Zur Untersuchung des Verhaltens des Siliziums und der erwarteten Bildung siliziumhaltiger Phasen [93, 94] wurde ein umfangreiches Temperprogramm durchgeführt (Ar- Atmosphäre). Nach jedem Behandlungsschritt wurden die Tiefenverteilung der Elemente mittels AES und die sich bildenden Phasen mittels GRXD untersucht.

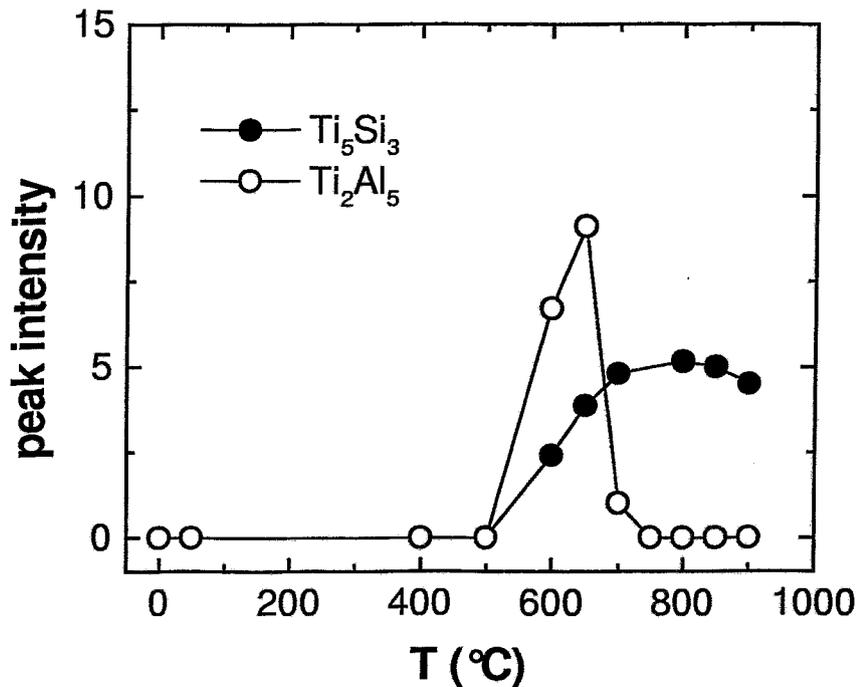


Fig. 33: Peakfläche von Reflexen der Phase  $Ti_5Si_3$  ( $\langle 222 \rangle$ ) und der Phase  $Ti_2Al_5$  ( $\langle 200 \rangle$ ) in Abhängigkeit der Temperatur. Ab  $650^\circ C$  setzt die Bildung von  $Ti_5Si_3$  ein.

Im Röntgenbeugungsdiagramm wird ab einer Temperatur von  $550^\circ C$  die Bildung von Silizid ( $Ti_5Si_3$ ) nachgewiesen. Diese Phase ist stabil bis mindestens  $850^\circ C$ . Nur in einem engen Temperaturbereich bildet sich  $Ti_2Al_5$ , welches sich ab  $700^\circ C$  wieder zurückbildet. Die Temperaturabhängigkeit der Reflexe ( $222$ ) von  $Ti_5Si_3$  und ( $200$ ) von  $Ti_2Al_5$  ist in Fig. 33 dargestellt. Wie Fig. 34 zeigt, ändert sich die Tiefenverteilung von Si bei dieser Phasenbildung nicht. Es diffundiert vielmehr

zusätzliches Ti in den entsprechenden Tiefenbereich. Dadurch findet man eine relative Anreicherung von Al direkt unterhalb des Si Profils, was zur Bildung der Al reichen  $Ti_2Al_5$ - Phase führt.

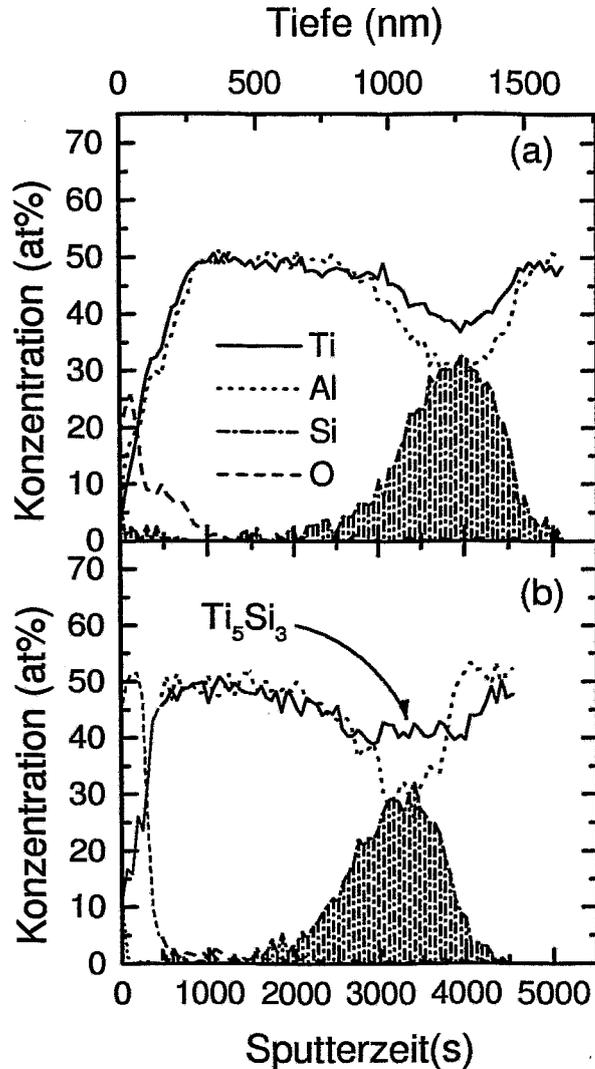
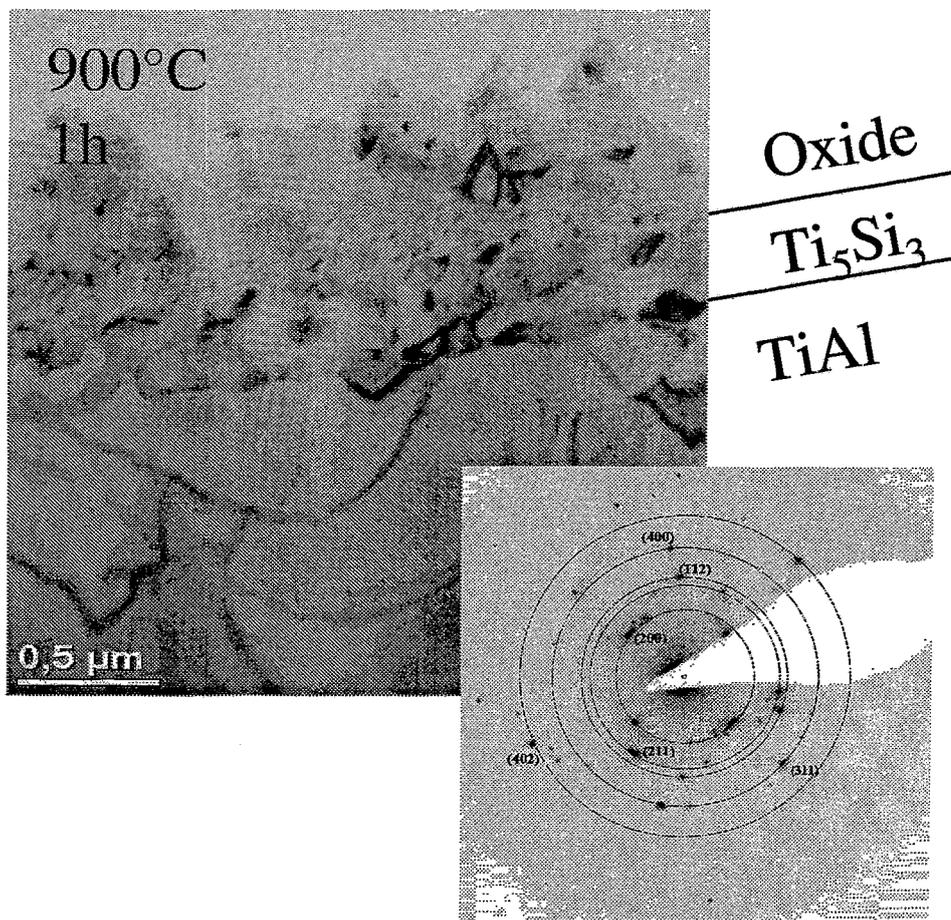


Fig. 34: Tiefenprofile von Si, Ti, Al und O (a) direkt nach Implantation, (b) nach dem Temperschnitt bei 650 °C.

Nach dem letzten Temperschnitt wurde eine Querschnittsprobe für TEM Untersuchungen präpariert. Man erkennt in Fig. 35 den Schichtaufbau, welcher sich nach 900 °C, 1 h ausbildet. Zwischen dem äußeren Mischoxid und dem Grundwerkstoff hat sich eine geschlossene Silizid-Schicht gebildet. In der Elektronenbeugung lassen sich alle Gitterebenenabstände der Phase  $Ti_5Si_3$  zuordnen.

Durch EDX Messungen wurde nachgewiesen, daß nur in dieser Schicht Silizium vorhanden ist.



*Fig. 35: Querschnitts- TEM Aufnahme und Elektronenbeugungsbild aus der Schicht nach dem letzten Tempersschritt bei 900°C für 1h.*

#### **5.2.4 Auflösung der Silizid- Barriere**

Die Auflösung der Silizid- Barriere wurde explizit in einem isothermen Experiment bei 900°C untersucht. Hierzu wurden Proben für 1h und für 5h bei 900°C oxidiert und die Struktur der sich bildenden Oxidschicht mit AES vermessen (Fig. 36). Nach 1h ist die Barrierewirkung der Silizid-Schicht am Tiefenprofil des Sauerstoffs zu erkennen. Die Silizid-Barriere ist geschlossen. Nach 5 h platzt die Oxidschicht direkt über der Silizid-Schicht ab. Die Si- Konzentration ist geringer, was auf die

Auflösung der Barriere hindeutet. Der eindringende Sauerstoff beginnt die Silizid-Barriere zu durchdringen, was am Sauerstoffprofil zu erkennen ist.

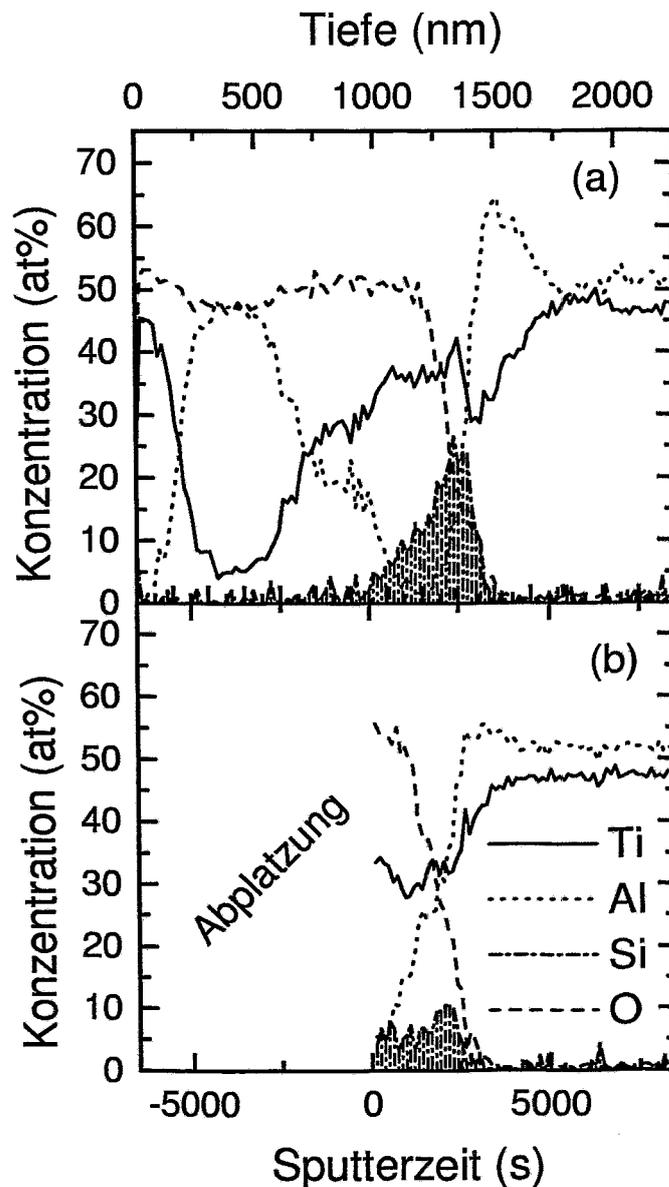
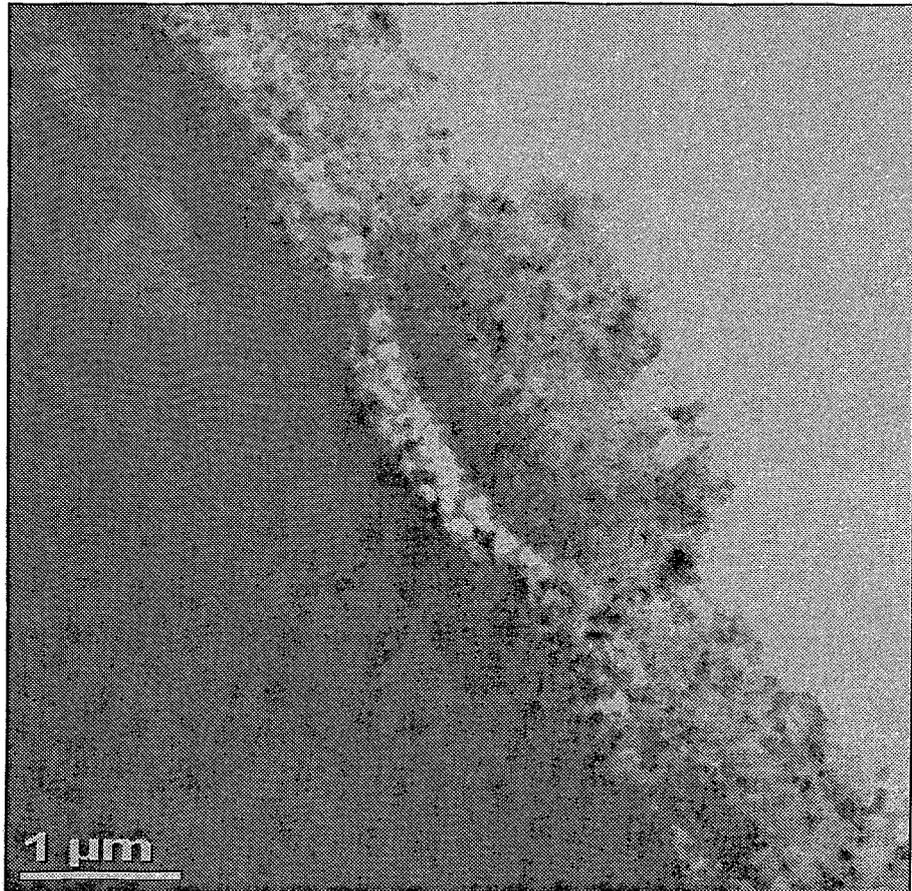


Fig. 36: AES Tiefenprofile nach Oxidation bei 900 °C für 1h (a) und 5h (b) für eine implantierte Dosis von  $8 \cdot 10^{17} \text{ Si/cm}^2$ .

In Fig. 37 ist eine andere Stelle des durchstrahlbaren Bereichs der in Fig. 35 dargestellten Probe dargestellt. Man erkennt schon nach 1 h erste Anzeichen der Ablösung der Oxidschicht.



*Fig. 37: TEM- Aufnahme nach 1 h bei 900 °C. Die hellen Bereiche über der dunklen Silizid-Schicht stellen erste Risse dar, an denen sich die Oxidschicht abzulösen beginnt.*

Die Ergebnisse zeigen, daß die anfängliche Verbesserung des Oxidationsverhaltens auf die Bildung von Titansilizid zurückzuführen ist. Diese behindern die Diffusion von Sauerstoff. Die Barrierewirkung ist jedoch nicht langzeitstabil. Die Auflösung konnte für die höchste Konzentration von Silizium direkt nachgewiesen werden.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der oberflächennahen Dotierung von Titanaluminiden zur Oxidationsverbesserung mittels Ionenstrahlverfahren untersucht.

Ausgehend von Literaturerkenntnissen wurde ein enges Parameterfenster für Ionenimplantation von Cl gefunden. Implantation mit einer Fluenz von  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  führt zu einem optimalen Schutzeffekt bis zu 1000 h. Dies ermöglicht einerseits eine Oberflächenbehandlung von TiAl Legierungen, welche keinen Einfluß auf die Oberflächenqualität hat und durch die geringe Tiefe der modifizierten Schicht dementsprechend auch keinen negativen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials hat. Der Einfluß der Implantationsenergie im Bereich 15 keV bis 1 MeV ist vernachlässigbar, da es zu sehr schnellen Diffusionsprozessen in den ersten Minuten der Oxidation kommt. Es konnte gezeigt werden, daß die anderen Halogene Br, J und F analoge Eigenschaften zeigen und daß der Schutzeffekt unabhängig von weiteren Legierungszusätzen auch in technischen Legierungen beobachtbar ist.

Erstmalig wurde der Effekt von Chlorimplantationen auf das Hochtemperaturoxidationsverhalten systematisch untersucht. Diese Resultate ermöglichen ein tieferes Verständnis des Effekts. Es wurden die vor Projektbeginn konkurrierenden Modelle diskutiert. Die dargestellten Experimente können nur mit dem Modell der katalytischen Wirkung des Cl verstanden werden. Andere Modelle stehen teilweise im direkten Widerspruch zu den Beobachtungen.

Die Ergebnisse nach Implantation von Silizium zeigen, daß die anfängliche Verbesserung des Oxidationsverhaltens auf die Bildung von Titansilizid zurückzuführen ist. Diese Barriere behindert die Diffusion von Sauerstoff. Die Barrierewirkung ist jedoch nicht langzeitstabil. Die Auflösung konnte für die höchste Konzentration von Silizium direkt nachgewiesen werden. Es wurde ein konsistentes physikalisches Bild diskutiert. Wegen der relativ kurzen Schutzwirkungszeit der Methode wurden die Experimente nicht weiterverfolgt.

Die Niederenergieimplantationen von Chlor zeigen ein Weg zur eventuellen kommerziellen Anwendung des Effekts auf. Ein kostengünstiges Verfahren, die sogenannte Plasmaimmersions- Ionenimplantation, wird in einem AiF- geförderten Nachfolgeprojekt auf seine Praxistauglichkeit untersucht. Diese rein anwendungsorientierten Untersuchungen sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß sich die Implantation von Cl aus einem Cl- haltigen Plasma als sehr komplexer Prozeß zwischen Implantieren, Ätzen und Oberflächenreaktionen darstellt. Die Reaktionen der Oberfläche mit dem Plasma hängen desweiteren von der Zusammensetzung der Legierung ab. Die Oxidationstests zeigen jedoch einen positiven Einfluß auf das Oxidationsverhalten.

## **7 Literaturverzeichnis**

- [1] M. Kumagai, K. Shibue, M. Kim, M. Yonemitsu, *Intermetallics* **4**, 557 (1996)
- [2] M. Hald, Dissertation, VDI Verlag (1998)
- [3] V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, *Surface and Coatings Technology* **105**, 147-154 (1998)
- [4] U.R. Kattner, J.-C. Lin, Y.A. Chang, Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System, *Met. Trans. A23*, 2081-2090 (1992)
- [5] A. Gil, E. Wallura, H. Grübmeier, W.J. Quadackers, *J. Mat. Sci.* **28**, 5869 (1993)
- [6] H.R. Ogden, D.J. Maykuth, W.L. Finlay, R.I. Jaffee, *Trans. AIME* **191**, 1150 (1951)
- [7] E.S. Bumps, H.D. Kessler, M. Hansen, *Trans AIME* **194**, 609-614 (1952)
- [8] J. Braun, M. Ellner, B. Predel, *Z. Metallkunde* **86**, 870-876 (1995)
- [9] P. Duwez, J.L. Taylor, *Journal of Metals* **23**, 70 (1952)
- [10] V.I. Anisimov, G.V. Ganin, V.R. Galakhov, E.Z. Kurmayey, *Phys. Met. Metall.* **63**, 192-197 (1987)
- [11] S.R. Chubb, D.A. Papaconstantopoulous, B.M. Klein, *Phys. Rev.* **B38**, 12120-12124 (1988)
- [12] M. Morinaga, J. Saito, N. Yukawa, H. Adachi, *Acta. Metall.* **38**, 25 (1990)
- [13] Y. Song, S.P. Tang, J.H. Xu, O.N. Mryasov, A.J. Freeman, C. Woodward, D.M. Dimiduk, *Philos. Mag.* **B70**, 987 (1994)
- [14] Y. Liu, K.Y. Chen, J.H. Zhang, G. Lu, Z.Q. Hu, *J. Mater. Res.* **13**, 290 (1997)
- [15] Y. Shirai, M. Yamaguchi, *Mat. Sci. Eng.* **A152**, 173-181 (1992)
- [16] R.D. Shull, A.J. McAlister, R.C. Reno, *Titanium Sci. Tech.* **3**, 1459 (1985)

- [17] „Crystal Structures of the Al-Ti System“;  
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/alloys/alti.html>
- [18] S.M. Kim, *Acta Metall. Mater.* **40**, 2793-2798 (1992)
- [19] M. Yamaguchi, *ISIJ Int.* **31**, 1127-1133 (1991)
- [20] Y. Umakoshi, Y. Nakano, T. Yamane, *Mater. Sci. Eng.* **A152**, 81-88 (1992)
- [21] H. Inui, M.H. Oh, A. Nakamura, M. Yamaguchi,  
*Acta Metall. Mater.* **40**, 3095-3104 (1992)
- [22] Y. Umakoshi, T. Nakano, *Acta Metall. Mater.* **41**, 1155-1161 (1993)
- [23] Y. Yamaguchi, H. Inui, in: *Structural Intermetallics*: R. Darolia, J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal (Eds.)  
 Warrendale, PA: TMS, 127-142 (1993)
- [24] G. Sauthoff, *Intermetallics*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995)
- [25] G. Chen, Z. Sun, X. Zhou, *Mater. Sci. Eng.* **A153**, 597-601 (1992)
- [26] W. Zhang, G. Chen, Y. Wang, Z. Sun, *Scr. Metall. Mater.* **28**, 1113-1118 (1993)
- [27] Y.-W. Kim, D.M. Dimiduk, *J. Met.* **43**, 40-47, (1991)
- [28] T. Kawabata, T. Tamura, O. Izumi, *Metall. Trans* **24A**, 141-150 (1991)
- [29] M. Strangewood, M.J. Bennett, C.A. Hipsley, J.H. Tweed, in: *Advanced Structural Materials*, Vol. 2,; W.T. Clyne, P.J. Withers (Eds.), London, The Institut of Materials, 340-348 (1992)
- [30] S. Knippscheer, G. Frommeyer, VDI Springer Verlag, Düsseldorf, *Ingenieur Werkstoffe* **3**, 32-34 (1998)
- [31] Y. Murata, M. Morinaga, Y. Takeda, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.* **33**, 419 (1992)
- [32] Y. Liu, K.Y. Chen, J.H. Zhang, G. Lu, Z.Q. Hu, *J. Mat. Res* Vol. **13**, 290-300 (1998)

- [33] N.S. Choudury, H.C. Graham, J.W. Hinze „Oxidation behaviour of Titanium Aluminides“, Proceedings of the symposium on Properties of high Temperature Alloys, Princeton, N.J., 668 (1976)
- [34] J. Doychak in: Intermetallic compounds, J.H. Westbrook, R.L. Fleischer eds. S. 977, Wiley (1994)
- [35] S. Taniguchi, Oxidation of Intermetallics – Japanese activity. Materials and Corrosion **48**, 1-9 (1997)
- [36] P. Kofstadt, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London, Great Britain (1988)
- [37] G. Tamann, Z. anorg. allg. Chem. **111**, 78 (1920)
- [38] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, J. Inst. Metals **29**, 529-591 (1923)
- [39] A. Rahmel, W. Schwenk, Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1977)
- [40] N. Birks, G.H. Meier, Edward Arnold Publisher Ltd, London, Großbritannien, (1983)
- [41] M.F. Stroosnijder, M.H. van de Voorde, Mat. wiss. u. Werkstofftechnik **21**, 1-5 (1990)
- [42] G.H. Meier, „Fundamentals of the Oxidation of High- Temperature Intermetallics“, Oxidation of High Temperature Intermetallics, ed. by T. Grobstein and J. Doychak, The Minerals, Metals & Materials Society, 157-169 (1989)
- [43] C. Wagner, Zeitschrift für Elektrochemie **63**, 772 (1959)
- [44] S.A. Kekare, P.B. Aswarth, Oxidation of TiAl based intermetallics, J. Mat. Sci. **32**, 2485-2499 (1997)
- [45] M. Eckert, K. Hilpert, Materials and Corrosion **48**, 10, (1997)
- [46] N.S. Jacobson, M.P. Brady, G.M. Mehrotra, Oxidation of Metals **52**, 475-495 (1999)

- [47] R.A. Perkins, K.T. Ciang, G.H. Meier, R. Miller, Formation of Alumina on Niobium and Titanium Alloys, „Fundamentals of the Oxidation of High-Temperature Intermetallics“, Oxidation of High Temperature Intermetallics, edited by T. Grobstein and J. Doychak, The Minerals, Metals & Materials Society, 1-16 (1989)
- [48] F. Gesmundo, F. Viani, Oxidation of Metals **25**, 269-282 (1985)
- [49] M. Hald, Dissertation, VDI Verlag (1998)
- [50] S. Becker, Dissertation, RWTH Aachen (1993)
- [51] M. Schmitz-Niederau, Dissertation, RWTH Aachen (1996)
- [52] F. Dettenwanger, Dissertation, Universität Stuttgart, (1997)
- [53] G.H. Meier, Materials and Corrosion **47**, 595-618 (1996)
- [54] R. Kremer, W. Auer, in Oxidation of Intermetallics, ed. H.J. Grabke, M. Schütze, Wiley-VCH, Weinheim S. 289 (1997)
- [55] F. Dettenwanger, E. Schumann, M. Rühle, J. Rakowski, G.H. Meier, Oxidation of Metals **50**, 239-307 (1998)
- [56] A. Rahmel, W. J. Quadackers, M. Schütze, Materials and Corrosion **46**, 271-285 (1995)
- [57] Y. Shida, H. Anada, Oxidation of Metals **45**, 197-219 (1996)
- [58] Y. Ikematsu, T. Hanurama, H. Morikawa, M. Tanino, J. Takurama, Proc. of Conf. on Intermetallic Compounds (JIMIS – 6), Sendai, Japan, 191-195 (1991)
- [59] M. Kumagai, K. Shibue, M. Kim, M. Yonemitsu, Intermetallics **4**, 557 (1996)
- [60] T. Hanamura, Y. Ikematsu, H. Morikawa, M. Tanino, J. Takurama, Proc. of Conf. on Intermetallic Compounds (JIMIS – 6), Sendai, Japan, 179-183 (1991)
- [61] M. Kumagai, K. Shibue, K. Mok-Soon and Y. Makoto, Intermetallics **4**, 557 (1996)
- [62] S. Taniguchi, Materials and Corrosion **48**, 1 (1997)

- [63] V.A.C. Haanappel, T. Fransen, P.J. Gellings; High Temperature Materials and Processes **10**, 67-89 (1992)
- [64] H.-J. Grabke, Werkstoffe und Korrosion **41**, 30-35 (1990)
- [65] N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10 (1913)
- [66] E. Rutherford, Phil. Mag, **21** 669 (1991)
- [67] P.Sigmund, Phys. Rev. B **184**, 383 (1969)
- [68] H. Ryssel, I. Ruge, Ionenimplantation, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1978)
- [69] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, Cambridge University Press (1996)
- [70] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiot, Kgl. Danske Videnskab. **124**, 124 (1963)
- [71] D.G. Ashworth, R. Oven, B. Munding, J.Phys.D: Appl. Phys. **23**, 870-876 (1990)
- [72] S.N. Bunker, A.J. Armini, Nucl. Instr. and Meth. **B39**, 7 (1989)
- [73] G. Dearnaley, J.H. Freeman, R. Nelson, J. Steffen, Ion Implantation, Amsterdam (1973)
- [74] R.G. Wilson, G.R. Brewer: Ion Beams, New York (1973)
- [75] Ion Implantation Techniques, ed. J.F. Ziegler, North Holland, Amsterdam (1992)
- [76] Werkstoffanalytische Verfahren, hrsg von H.J. Hunger, Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig (1995)
- [77] D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.): Practical surface Analysis Vol.1, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley (1990)
- [78] L.E. Davies, N.C. Mac-Donald, P.W. Palmberg, R.E Weber, Handbook of Auger electron spectroscopy, Eden (1976)
- [79] Powder diffraction file PDF-2; ICDD, Newton Square, PA 19073-3273, USA

- [80] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichhorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Strauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel;  
Technical Report FZR-256 (1999)
- [81] J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschenes, J. P. Labrie, B. Terrault, J.G.Martel und R.St-Jacques, *J. Appl. Phys.* **47**, 381 (1976)
- [82] U. Kreissig, R. Grötzschel, R. Behrisch, *Nucl. Instrum. Meth.* **B85**, 71-74 (1994)
- [83] R. Götzschel, private Mitteilung.
- [84] W.K.Chu, J.W. Mayer, M.A.Nicolet, *Backscatterng Spectrometry*, Academic Press (1978)
- [85] G. Schumacher, Dissertation, Frankfurt, 2000
- [86] M. Hald, M. Schütze, *Materials Science and Engineering A* **239-240**, 847-858 (1997)
- [87] C. Lang and M. Schütze. The initial stage in the oxidation of TiAl. *Materials and Corrosion* **48**, 13-22 (1997)
- [88] M.F. Stroosnijder, H.J. Schmutzler, V.A.C: Haanappel and J.D. Sunderkötter. Ion implantation as a tool to study the oxidation behaviour of TiAl based intermetallics. *Materials and Corrosion* **48**, 40-47 (1997)
- [89] J. Ziegler, J. Biersack and U. Littmark. *The stopping of ions in solids.* Pergammon Press. New York (1995)
- [90] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, U. Hornauer, E. Richter, E. Wieser and W. Möller. Microalloying effects in the oxidation of TiAl *Materials. Intermetallics* **7**, 1113 (1999)
- [91] Y. Shida and H. Anada. *Materials Transactions* **35**, 623-631 (1994)

- [92] K. Maki, M. Shioda, M. Sayashi, T. Shimizu and S. Isobe. Effects of silicon and niobium on the oxidation resistance of TiAl intermetallics. *Materials Science and Engineering*, **A153**, 591-596 (1992)
- [93] Z.Q. Guan, Th. Pfullmann and M. Oehring and R. Bormann. *J. Alloys and Compounds* **252**, 245-251 (1997)
- [94] A. Rahmel and P.J. Spencer. Thermodynamic Aspects of TiAl and TiSi<sub>2</sub> Oxidation: The Al-Ti-O and Si-Ti-O Phase Diagrams. *Oxidation of Metals* **35**, 53-68 (1991)

## Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Wolfhard Möller für die interessante Aufgabenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und das Vertrauen auch projektübergreifende Aktivitäten zu fördern.

Prof. Egbert Wieser und Dr. Edgar Richter sei für die ausdauernde und konsequente Begleitung der Projekte und der Anfertigung dieser Arbeit gedankt.

Ein besonderer Dank geht an die Projektpartner der DECHEMA in Frankfurt a.M: Prof. Michael Schütze, Dr. Franz Dettenwanger, Dr. Gerd Schumacher und Dr. Alexander Donchev für die problemlose und unbürokratische Zusammenarbeit im Projekt.

Den Teams des „Tandetron“, der „Danfysik“ und der Ionenstrahlanalytik ist für Ihre professionelle Arbeit, auch während vieler Nachtschichten, gedankt.

Für die schnelle Probenpräparation danke ich Frau Romi Aniol.

Die zahlreichen Auger- Spektroskopie Messungen wurden in vorbildlicher Weise von Frau Elke Quaritsch durchgeführt. Für die fachlich kompetente Diskussionsbereitschaft danke ich Dr. Helfried Reuther und Dr. Max Dobler.

Dank geht an die Röntgenbeugungsgruppe: Florian Berberich, Andrea Scholz und Dr. Wolfgang Matz und an Dr. Arndt Mücklich für die TEM Untersuchungen.

Allen Kollegen in Rossendorf, denen noch nicht explizit gedankt wurde, sei hiermit für die immer interessante Rossendorfer Arbeitsatmosphäre gedankt.

Einige davon sind mir gute Freunde geworden und haben mir in Dresden eine sehr gute Zeit bereitet. Ein sehr herzlicher Dank gilt meiner Familie und nicht zuletzt Dorit Manthey, die hoffentlich bald Dr. Hornauer heißen wird.

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Dissertation wurde am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung am Forschungszentrum Rossendorf e.V., Dresden unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Wolfhard Möller angefertigt.

Die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20.3.200 erkenne ich an.

Dresden, 16.10.2002