

Elektronenspektroskopische Untersuchung der natürlichen Oxidhaut eines rostfreien Stahls*

Von

H. Fischmeister und I. Olefjord

Aus dem Institut für metallische Werkstoffe, Chalmers Tekniska Högskola,
Göteborg (Schweden)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1971)

Electron Spectroscopic Investigation of the Natural Oxide Surface Layer of a Stainless Steel

Spectrometry of photoelectrons, expelled by long wavelength X-rays from inner electron levels of an oxidized metal sample, can be used to determine the bond energy of the electrons in the oxide and hence the identity of the metal ions present, as well as their oxidation state. The high sensitivity of the method, and the fact that the photoelectrons detected are derived from a very thin surface layer, make the procedure applicable to the analysis of the thinnest oxide layers, such as those responsible for the passivity of stainless steel.

The fundamentals of the method are presented, and first studies of the primary oxide layer formed at room temperature on steel of the type Fe18Cr10Ni are reported. The oxide layer contains principally Fe⁺⁺ and Fe⁺⁺⁺; Cr or Ni could be detected.

Durch Spektrometrie der Photoelektronen, die von langwelliger Röntgenstrahlung aus den inneren Elektronenniveaus einer oxydierten Metallprobe ausgelöst werden, kann die Bindungsenergie der Elektronen im Oxid und damit die Identität der darin vorhandenen Metallionen sowie ihr Oxydationszustand ermittelt werden. Die hohe Empfindlichkeit der Methode und der Umstand, daß die erfaßten Photoelektronen einer sehr dünnen Oberflächenschicht entstammen, machen das Verfahren zur Analyse dünnster Oxidschichten geeignet, wie sie für die Passivität rostfreier Stähle verantwortlich gemacht werden.

Nach Darstellung der methodischen Grundlagen wird über erste Anwendungen auf die bei Zimmertemp. gebildete Primäroxidhaut eines Stahls vom Typ Fe18Cr10Ni berichtet. Die Oxidschicht scheint hauptsächlich Fe⁺⁺ und Fe⁺⁺⁺ zu enthalten; Cr und Ni sind nicht zu erkennen.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

1. Die Methode

Die Anwendung hochauflösender Elektronenspektrometrie auf chemische Fragestellungen wurde von *K. Siegbahn* und seiner Forschergruppe in Uppsala zwischen Mitte der fünfziger und Mitte der sechziger Jahre entwickelt¹⁻⁸. Die Methode wurde unter dem Namen *ESCA* (für *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) bekannt. Die vorliegende

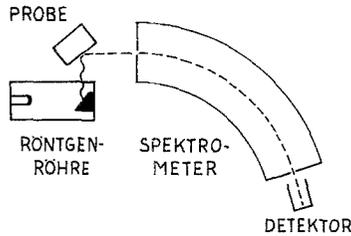


Abb. 1. Prinzip der *ESCA*-Methode

Arbeit berichtet über Versuche, sie auf das Studium dünnster Oxidschichten, die sich der Analyse mit konventionellen Methoden wegen ihrer geringen Dicke entziehen, anzuwenden. Es handelt sich um erste Ergebnisse, die — wenn ihre Verallgemeinerung auch erst durch weitere Versuche gesichert werden muß — doch ein Bild von der Aussagefähigkeit der *ESCA* vermitteln können.

Abb. 1 erläutert das Prinzip der Methode. Durch Protonen im langwelligen Röntgenbereich können Elektronen aus den inneren Schalen von Atomen herausgeschossen werden. Sie verlassen die Probe als Photoelektronen. In einem Elektronenspektrometer wird ihre Bewegungsenergie gemessen. Diese hängt nach dem Gesetz der Erhaltung der

¹ *C. Nordling, E. Sokolowski* und *K. Siegbahn*, *Physic. Rev.* **105**, 1676 (1957).

² *E. Sokolowski, C. Nordling* und *K. Siegbahn*, *Physic. Rev.* **110**, 776 (1958).

³ *K. Siegbahn, C. Nordling, S.-E. Karlsson, S. Hagström, A. Fahlman* und *I. Andersson*, *Nucl. Instr. and Meth.* **27**, 173 (1964).

⁴ *C. Nordling, S. Hagström* und *K. Siegbahn*, *Z. Physik* **178**, 433 (1964).

⁵ *C. Nordling, S. Hagström* und *K. Siegbahn*, *Z. Phys.* **178**, 439 (1964).

⁶ *A. Fahlman, S. Hagström, K. Hamrin, R. Nordberg, C. Nordling* und *K. Siegbahn*, *Ark. Fysik* **31**, 479 (1966).

⁷ *K. Siegbahn, T. Bergmark* und *S.-E. Karlsson*, An electrostatic double focussing instrument for *ESCA*, To be published *Inst. f. Physik, Univ. Uppsala*.

⁸ *K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren* und *B. Lindberg*, „*ESCA*“-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Uppsala. 1967.

Energie mit der Bindungsenergie der Elektronen in der Probe zusammen:

$$E_X = E_B + \phi + E_{kin} + E_r$$

E_X = Energie des excitierenden Photons.

E_B = Bindungsenergie des Elektrons im excitierten Atom.

E_{kin} = Bewegungsenergie des Photoelektrons beim Eintritt ins Spektrometer.

E_r = Rückstoßenergie (beim Auftreffen des Photons und Aussenden des Photoelektrons erhält auch das Atom Bewegungsenergie).

ϕ = Elektronenaustrittsarbeit des Spektrometermetalls.

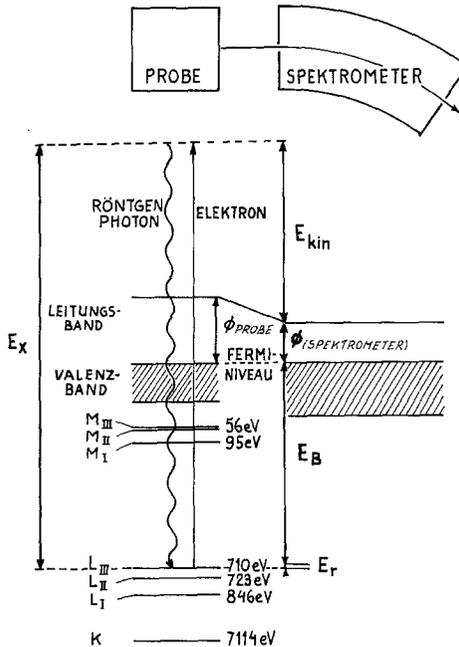


Abb. 2. Energieschema für die Analyse von Photoelektronen. Die Energieniveaus (in eV vom *Fermi*niveau aus) gelten für Fe

Daß im Ausdruck die Elektronenaustrittsarbeit des Spektrometers auftritt und nicht jene der Probe, erklärt sich daraus, daß die Bindungsenergien mit Bezug auf das *Fermi*niveau gemessen werden. Das *Fermi*niveau der Probe wird durch galvanische Verbindung dem des Spektrometermetalls angeglichen (Fig. 2). Die Austrittsarbeit ϕ spielt nur die Rolle einer Instrumentenkonstante, die in der Regel klein ist gegenüber der Meßgröße E_{kin} .

Als Photonenquelle bevorzugt man Röntgenröhren mit Leichtmetallanoden (Al oder Mg). Die natürliche Linienbreite der charakteristischen

Röntgenstrahlung nimmt mit der Atomnummer ab: für Mo beträgt sie 6,6 eV, für Cu 2,4 eV und für Al etwa 0,5 eV. Durch partielle Überlagerung der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linie wird die Gesamtlinienbreite für Al zwar auf etwa 1 eV erhöht, aber dies ist immer noch besser als die natürliche Breite der $CuK\alpha_1$ -Linie allein. Die Photonenenergie E_X beträgt für Al $K\alpha$ -Strahlung 1487 eV, für Mg $K\alpha$ 1253 eV.

Die Rückstoßenergie E_r kann — außer bei den allerleichtesten Atomen — gegenüber den anderen Termen vernachlässigt werden. Selbst für Li beträgt sie (bei Anregung mit Al $K\alpha$) nur etwa 0,1 eV.

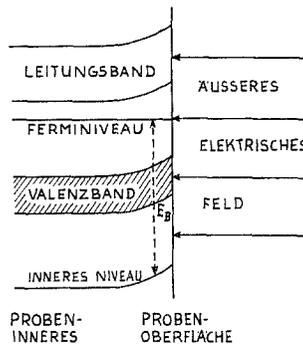


Abb. 3. Energieschema für die Oberflächenzone eines Isolators im elektrischen Feld

Mit modernen, doppelt fokussierenden Elektronenspektrometern kann die Bewegungsenergie der Photoelektronen auf etwa $1 : 10^3$ bis $1 : 10^4$ gemessen werden, was bei der üblichen Größenordnung von $E_{kin} \approx 10^3$ eV eine Unsicherheit von etwa 0,5 eV bewirkt. Unter Berücksichtigung der natürlichen Spektralbreite der anregenden Strahlung ist somit eine Meßgenauigkeit von etwa $\pm 0,7$ eV zu erwarten. Der ESCA-Apparat, der uns für diese Untersuchung zur Verfügung stand, hatte eine Linienhalbwertbreite von etwa 1,5 eV.

Das Energieschema in Fig. 2 gilt für eine metallisch leitende Probe. Auch „nichtleitende“ Körper lassen sich mit ESCA untersuchen, sofern sie genügend Ladungsträger zur Angleichung des Fermi-niveaus an das des Spektrometers enthalten. In der Regel bewirkt die Röntgenbestrahlung genügende Leitfähigkeit. Das Kontaktpotential zwischen Probe und Spektrometer, $\phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Spekt.}}$, ist aber bei Halbleitern und Isolatoren größer als bei Metallen. Dies verursacht ein elektrisches Feld zwischen Probe und Spektrometereingang. Raumladungszonen, die sich infolge dieses Feldes oder infolge inhärenter Störstellengradienten einstellen, erschweren den Absolutbezug der Bindungsenergien und können möglicherweise die Linienbreite erhöhen (Abb. 3). Die gemessenen

Bindungsenergien können auf Grund dieser Umstände geringfügig von den theoretischen (Abb. 2) abweichen.

Dennoch konnten *Siegbahn* und Mitarb. die *ESCA* mit großem Erfolg zum Studium der Bindungsenergien in anorganischen und organischen Verbindungen verwenden⁸. Es zeigte sich dabei, daß die Bindungsenergien von Elektronen der inneren Schalen deutlich vom Oxydationszustand des Atoms und von seiner elektronischen Umgebung abhängen.

„Chemische Verschiebungen“ (Chemical shifts) von Röntgen-Emissionslinien und Absorptionskanten waren zwar für leichte Elemente schon früh beobachtet worden^{9, 10, 11}; die Röntgenspektrometrie mißt aber die Übergangsenergie zwischen zwei Schalen im selben Atom, die von der Elektronenumgebung gleichsinnig beeinflußt werden. Deswegen sind die chemischen Verschiebungen in der Röntgenspektrometrie viel geringer als in der Elektronenspektrometrie, die die Bindungsenergien gegen einen festen Bezugspunkt (das *Fermi*niveau) mißt.

Siegbahn und Mitarb. haben in ausführlichen Untersuchungen die chemischen Verschiebungen für viele Elemente in verschiedenen Oxydationszuständen und Milieus festgelegt^{5, 8, 12, 13, 14}. Es liegen auch theoretische Abschätzungen der zu erwartenden Verschiebungen vor^{8, 15, 16}.

Der Umstand, daß *ESCA* durch deutliche chemische Verschiebungen den Oxydationszustand der Atome im untersuchten Körper anzeigt, ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Verwendbarkeit der Methode. Dabei ist zu bedenken, daß *ESCA* sowohl auf schwere wie auf leichte Atome angewandt werden kann und nicht von besonderen magnetischen Eigenschaften abhängig ist.

Wird durch Entfernung eines Valenzelektrons die Ladungsdichte in der Peripherie eines Atoms vermindert, so werden die verbleibenden Elektronen entsprechend stärker gebunden. Sämtliche Schalen ziehen

⁹ A. E. Lindh, in: Handbuch der Experimentalphysik (Hrsg. W. Wien und F. Harms), Bd. 24, Teil 2. Leipzig, 1930.

¹⁰ O. Stelling, Z. Physik 50, 506 (1928).

¹¹ A. Faessler und M. Goehring, Naturwiss. 39, 169 (1952).

¹² R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericsson, A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, C. Nordling, K. Siegbahn und B. Lindberg, Nature 214, 481 (1967).

¹³ R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericsson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn und B. Lindberg, Ark. Kemi 28, 257 (1968).

¹⁴ K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn und B. Lindberg, Chem. Phys. Letters 1, 557 (1968).

¹⁵ A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn, Nature 210, 4 (1966).

¹⁶ I. Lindgren, Röntgenspektren und chemische Bindung, S. 182. Leipzig: Physikal.-Chem. Inst. der Karl-Marx-Universität. 1966.

sich etwas zusammen. Die Bindungsenergien von Elektronen der inneren Schalen zeigen daher bei freien Kationen eine positive Verschiebung zu um so höheren Werten der Bindungsenergie, je höher der Ionisationsgrad ist. Für freie Anionen ist der chemische Verschiebungseffekt negativ (zu geringeren Werten der Bindungsenergie). Als Beispiel seien die Verschiebungen des 1s-Niveaus in isolierten Schwefelionen verschiedener Ladung gegenüber der Lage dieses Niveaus im neutralen Atom angegeben (Tab. 1, 2. Spalte).

Tabelle 1

Ion	chemische Verschiebung der 1s-Linie	
	für isoliertes Ion*	für gebundenes Ion**
S ⁻¹	— 11,3 eV	— 1 eV
S ⁽⁰⁾	0	0
S ⁺¹	+ 13,8 eV	+ 1,1 eV
S ⁺²	+ 29,8 eV	+ 2,2 eV
S ⁺⁴	+ 68,5 eV	+ 4,5 eV
S ⁺⁶	+ 115,0 eV	+ 6,3 eV

* Berechnet mit self consistent field-Methode¹⁶.

** Mittelwerte von Beobachtungen an organischen und anorganischen Schwefelverbindungen^{14, 15}.

Wird das Valenzelektron nicht auf unendlichen Abstand entfernt, sondern — wie im Falle hetero- oder homöopolarer Bindungen — ganz oder teilweise auf benachbarte Atome übertragen, so nehmen die chemischen Verschiebungen bei gleicher Richtung wesentlich geringere Werte an (Tab. 1, 3. Spalte). Effekte der weiteren Kristallumgebung sind erfahrungsgemäß gering⁹.

Obwohl die chemischen Verschiebungen in festen Körpern bedeutend geringer sind als in freien Ionen, lassen sie sich mit der heute in der Elektronenspektrometrie erreichbaren Energieauflösung durchaus feststellen.

Photoelektronen verlieren in Festkörpern bereits nach sehr kurzen Wegstrecken einen Teil ihrer Bewegungsenergie durch unelastische Zusammenstöße. Wiederholte Zusammenstöße dieser Art verringern ihre Energie so stark, daß sie schließlich im Leitungsband oder in Störstellen eingefangen werden. Abb. 4 zeigt ein typisches ESCA-Linienprofil, dessen Maximum von Elektronen herrührt, die das Spektrometer ohne Energieeinbuße erreicht haben. Der erhöhte Untergrund links davon, d. h. im Bereich kleinerer kinetischer Energie, wird von unelastisch gestreuten Elektronen verursacht.

Man schätzt, daß die energetisch unbeeinträchtigten Photoelektronen im wesentlichen aus einer Zone von etwa 10 Atomlagen unter der

Oberfläche herrühren. *ESCA* ist daher besonders zum Studium dünner und dünnster Oberflächenschichten geeignet. *Siegbahn* und Mitarb.⁸ haben selbst die Vorgänge der Korrosion und Oxydation als besonders günstige Anwendungsbereiche der *ESCA* angesprochen. Schon in ihren ersten Arbeiten finden sich Beispiele für die chemischen Verschiebungen bei der Oxydation von Cu^{2+} .

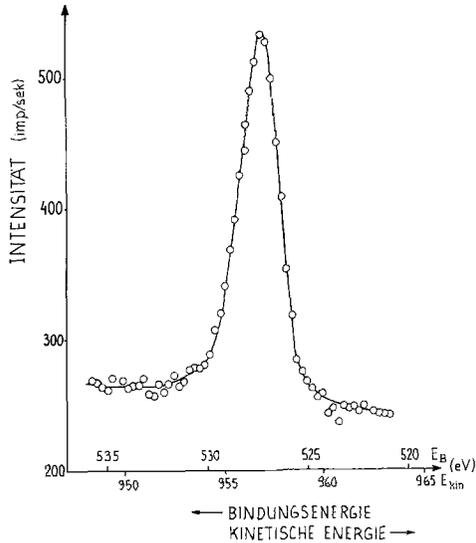


Abb. 4. Profil der Sauerstoff-K-Linie von Oxidschicht auf rostfreiem Stahl (18: 8, 500° C, 0,2 at O_2 , 16 Stdn.; vor Aufnahme des Spektrums ionengeätzt)

2. Apparatur zur *ESCA*-Untersuchung von Oxidschichten

Die Korrosionsbeständigkeit von an sich unedlen Metallen beruht darauf, daß sie sich schon bei Zimmertemp. an Luft mit einer dünnen Oxidschicht überziehen, die weitere Reaktionen unterbindet. Bei rostfreien Stählen bleibt diese Schicht unter dem Dickenbereich, in dem die ersten Interferenzfarben auftreten. So dünne Schichten lassen sich meistens weder vom Metall ablösen, noch können sie mit konventionellen Methoden *in situ* chemisch analysiert werden. Nur ihre kristallographische Beschaffenheit läßt sich durch Reflexions-Elektronenmikroskopie feststellen. Weiters kann ihre Dicke auf ellipsometrischem Wege angenähert festgelegt werden.

Die starke Abhängigkeit der Passivität legierter Stähle von geringen Legierungszusätzen legt aber die Vermutung nahe, daß im chemischen Aufbau gerade dieser dünnsten Schichten wesentliche Unterschiede vorliegen, die für die Passivität ausschlaggebend sind.

Man war bisher gezwungen, sich diesem Problem durch Rückschlüsse von dickeren (anodisch oder bei erhöhter Temperatur hergestellten) Schichten, die nach Ablösung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse oder anderer Mikromethoden studiert werden können, zu nähern. Hier sind vor allem die Arbeiten von *Rhodin*^{17, 18} zu nennen, die auf eine besondere Rolle des in Stählen stets anwesenden Siliciums hinweisen.

Für Untersuchungen dieser Art ist es wünschenswert, von physikalisch reinen Metalloberflächen ausgehen zu können, die mit Atmosphären gewünschten Sauerstoffpartialdruckes unter genau kontrollierten Bedingungen zur Reaktion gebracht werden. Zu diesem Zwecke wurde die *ESCA*-Anlage mit einer Vorsatzkammer versehen, in der das Präparat durch Ionenbeschuß gereinigt werden kann. Beim Beschuß entstandene Defekte im Metall können durch Erhitzen im Ultrahochvakuum (10^{-10} Torr) ausgeheilt werden. Durch Feinstventile kann eine beliebige Gasmischung bis zum gewählten Reaktionsdruck eingelassen und nach der Reaktion sehr schnell abgepumpt werden. Der Probenhalter ist so konstruiert, daß empfindliche Proben zur Vermeidung von Umlagerungen im Reaktionsprodukt beim Evakuieren oder während der Röntgenbestrahlung im *ESCA*-Apparat mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden können. Ein Restgasanalysator überwacht während aller Operationen im Vakuum die Atmosphäre.

Da das elektrostatische Elektronenspektrometer des *ESCA*-Apparates sorgfältig vor magnetischen Störfeldern geschützt werden muß, war es nötig, die Reaktionskammer außerhalb der das Spektrometer umgebenden *Helmholtz*spulen von etwa 2 m Durchmesser zu verlegen. (Die Reaktionskammer ist zwar aus unmagnetischem Stahl, aber Pumpen und Restgasanalysator erzeugen störende Magnetfelder.) Die Probe wird — gegebenenfalls unter ständiger Stickstoffkühlung — durch ein 1,5 m langes Rohr in die Analysenposition des *ESCA*-Apparates eingebracht. Sie kann auch dort noch gekühlt werden. Die ganze Anordnung zeigt Abb. 5. Eine eingehende Beschreibung wird veröffentlicht werden¹⁹.

Schon bei einem Vakuum von 10^{-9} Torr dauert es eine Stunde, bis genügend Gasmoleküle zur Bildung einer einmolekularen Schicht auf die Probe auftreffen. Eine einmal gereinigte Oberfläche kann also genügend lange rein erhalten werden.

Angesichts der hohen Empfindlichkeit der *ESCA*-Methode für Oberflächenverunreinigungen ist es schon bei der Untersuchung gewöhnlicher, dicker Proben zweckmäßig, durch Ionenbeschuß saubere Oberflächen freizulegen. Im vorliegenden Fall wurde darüber hinaus noch

¹⁷ T. N. Rhodin, Ann. New York Acad. Sci. **58**, 855 (1954).

¹⁸ T. N. Rhodin, Corrosion **12**, Nr. 3, 123t (1956).

¹⁹ I. Olefjord, int. Rept. Inst. f. metall. Werkst., Chalmers Tekn. Högskola Nr. R 64/71 (1971).

angestrebt, dickere Oxidschichten durch zeitdosiertes Ionenbombardement schrittweise abzutragen können, um auch Änderungen der chemischen Zusammensetzung in der Tiefendimension der Analyse zugänglich zu machen. Schon die ersten Erfahrungen bestätigen, daß damit der Anwendungsbereich der *ESCA* in sehr fruchtbarer Weise erweitert wird.

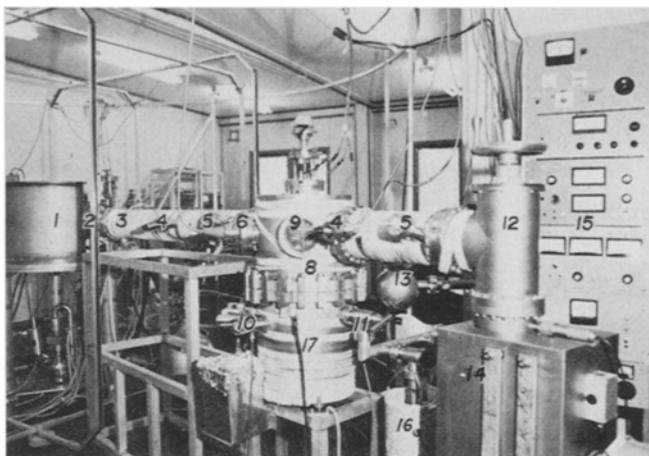


Abb. 5. *ESCA*-Apparatur mit Reaktionssystem. 1 *ESCA*-Spektrometer, 2 Probekammer des *ESCA*-Apparates (teilweise verdeckt durch Helmholtzspule), 3 Überführungrohr für Probe, 4 Manöverorgan (Rotationsdurchführung) für Proben transport, 5 Durchführung für flüssigen Stickstoff zur Probenkühlung, 6 Ionenkanone, 7 Probenmanipulator (Rotation und Translation), 8 Reaktionskammer, 9 Fenster, 10 Gaseinlaßventile, 11 Vorvakuumventil, 12 UHV-Ventil zum Abriegeln der Ionenpumpe 14, 13 Restgasanalysator, 14 Ionenpumpe, 15 Kontrolleinheit, 16 Vorvakuum-Adsorptionspumpen, 17 Titansublimationspumpe zur raschen Entfernung des Reaktionsgases

Allerdings muß von Fall zu Fall — etwa durch Rasterelektronenmikroskopie — geprüft werden, ob der Ionenbeschuß eine gleichmäßige Schichtabtragung bewirkt oder ob Bereiche besonderer Zusammensetzung stärker angegriffen werden.

Im nachstehenden sollen einige Ergebnisse der geschilderten Untersuchungsmethode und ihrer Anwendung auf die Oxydation rostfreier Stähle dargestellt werden. Wir beschränken uns dabei auf die Besprechung der Fe-(L_{III})-Niveaus; die Spektren von O-(K) und Cr-(L_{III}) sowie weitere Beispiele für die chemischen Verschiebungen von Fe-(L_{III}) sind einem an anderer Stelle erscheinenden, ausführlicheren Bericht zu entnehmen²⁰.

²⁰ I. Olefjord, paper Nr. 3, in: 6th Scandinavian Corrosion Meeting, Göteborg. 1971.

3. ESCA-Spektren des Fe in Oxidschichten und Referenzsubstanzen

Um eine Basis für die Deutung der ESCA-Spektren rostfreier Stähle zu schaffen, mußten zunächst synthetische Eisen- und Chromoxide untersucht werden. Die Fe-(L_{III})-Spektren von Fe₂O₃ und Fe₃O₄ sind in Abb. 6 als Kurven 4 und 5 gezeigt. Gegenüber dem metallischen Eisen (Kurve 1) zeigt Fe₂O₃ eine chemische Verschiebung von $\Delta E \approx +5$ eV, die offenbar dem Oxydationszustand Fe⁺⁺⁺ entspricht. Für Fe⁺⁺ erwartet man demnach eine geringere Verschiebung. In der Tat ist im Spektrum des Fe₃O₄ (Kurve 5) ein zweites Maximum mit $\Delta E \approx +3$ eV andeutungsweise zu erkennen.

In der inversen Spinellstruktur des Fe₃O₄ besetzen die Fe⁺⁺-Ionen Oktaederlagen, während die Fe⁺⁺⁺-Ionen zu gleichen Teilen auf Oktaeder- und Tetraederlagen verteilt sind. Man muß daher mit einer gewissen Verbreiterung des Fe⁺⁺⁺-Maximums auf Grund verschiedener Kristallfeldeffekte rechnen, wie sie auch im gemessenen Linienprofil zum Ausdruck kommt. Auch die Sauerstoff-K-Linie von Fe₃O₄ ist gegenüber dem Fe₂O₃ etwas verbreitert; die Halbwertbreiten betragen für Fe₂O₃ etwa 2,5 eV, für Fe₃O₄ etwa 3,5 eV.

Kurve 6 zeigt schließlich Messungen an einer dickeren Oxidschicht, die durch 16stdg. Erhitzen eines rostfreien Stahls (18 Cr, 10 Ni, 1,8 Mn, 0,5 Si, Rest Fe) auf 500° C in reinem Sauerstoff bei 0,2 atm. erzeugt wurde. Die Schicht wurde durch Ionenbeschuß schrittweise abgetragen und die Veränderung der ESCA-Spektren in der Tiefe verfolgt²⁰. Im vorliegenden Zusammenhang soll nur darauf aufmerksam gemacht werden, daß auch in diesem Oxid die beiden Maxima, die oben dem Fe⁺⁺ und Fe⁺⁺⁺ zugeordnet wurden, deutlich erkennbar sind. Ihr Auftreten mit verändertem Intensitätsverhältnis stützt die Zuordnung zu verschiedenen Ionen.

Die Oxydation des oben genannten Stahls bei Raumtemperatur wurde in der Weise studiert, daß zuerst durch Ionenbeschuß eine reine Metalloberfläche erzeugt wurde (Kurve 1 in Fig. 6). Darauf wurde die Probe in der Reaktionskammer 17 Stdn. in reinem Sauerstoff bei $4 \cdot 10^{-5}$ Torr oxydiert. Das Spektrum ist in Kurve 2 wiedergegeben. Schon diese leichte Oxydation führt zu einer Schwächung der Linie des reinen Eisens und zum Auftreten eines schwachen Maximums in dem für Fe⁺⁺ und Fe⁺⁺⁺ charakteristischen Bereich. Gleichzeitig tritt im entsprechenden Spektralbereich eine schwache Sauerstofflinie auf.

Danach wurde die Probe 15 Stdn. bei 1 atm in reinem Sauerstoff weiter oxydiert. Das Spektrum (Kurve 3) zeigt nun deutlich die beiden Linien des Fe⁺⁺ und Fe⁺⁺⁺, und im Spektralbereich der Sauerstoff-K-Linie erscheint ein deutliches Maximum. Im Bereich der Fe-(L_{III})-Linien

unterscheidet sich das Spektrum der luftoxydierten Probe von jenen der synthetischen Oxide (Kurven 4, 5) durch einen viel weniger steilen Abfall auf der rechten Seite, der sehr wahrscheinlich Photoelektronen des metallischen Eisens zuzuschreiben ist, die nach unelastischer Streuung die Oxidschicht gerade noch durchdringen konnten.

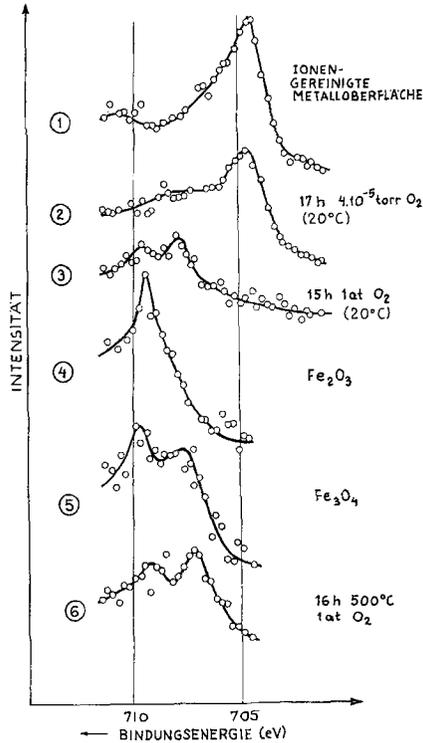


Abb. 6. ESCA-Spektren von Fe-(L_{III}) in verschiedenen Zuständen

Bemerkenswert ist, daß die bei Raumtemperatur oxydierte Probe kein vom Hintergrund unterscheidbares Cr- und Ni-Signal gibt.

Die ESCA-Spektren weisen also darauf hin, daß die natürliche Oxidhaut dieses rostfreien Stahls hauptsächlich aus Eisenoxid besteht, welches sowohl zwei- wie dreiwertige Ionen enthält.

4. Diskussion

Der Aufbau der Oxidschichten von rostfreien Stählen ist hauptsächlich für Hochtemperaturoxide untersucht worden. Die Ergebnisse

mehrerer Untersuchungen²¹⁻²⁵ zeigen an, daß sich zuerst eine Cr-reiche Oxidschicht vom Cr₂O₃- oder Spinelltyp ausbildet. Auch ESCA zeigt bei Oxydation des hier verwendeten Stahls in 0,2 atm reinen Sauerstoffs bei 500° C ein deutliches Cr-Signal mit der für dreifache Ionisierung typischen Verschiebung in den oberflächennahen Schichten²⁰. Außer Cr wurde in den meisten Untersuchungen auch Mn und Si in der zuerst gebildeten Oxidschicht angereichert gefunden. Im ganzen ergibt sich das Bild, daß bei Temperaturen, die schnelle Diffusion der Legierungselemente im Stahl zulassen, die Beteiligung an der Oxidbildung hauptsächlich von der Sauerstoffaffinität bestimmt wird, während die Konzentration des Legierungselementes im Stahl eine untergeordnete Rolle spielt.

Auf Grund dieser Befunde wird manchmal vermutet, daß auch die natürliche Oxidschicht rostfreier Stähle durch vorzugsweise Oxydation des Cr entsteht.

Jedoch ist zu erwarten, daß bei tieferen Temperaturen der Einfluß der Sauerstoffaffinität gegenüber dem des Angebotes an Metall zurücktritt. So fand Howes²⁶ bei der Oxydation von Fe-28%Cr-Stahl im Temperaturbereich 400—900° C, aber bei sehr niedrigen Drücken (10⁻² und 10⁻⁴ Torr) und kurzen Zeiten (ab 10 Sek.) als erstes Oxid kubisches (Fe,Cr)₃O₄ oder γ -(Fe,Cr)₂O₃, das erst später vom hexagonalen und vermutlich Cr-reicheren α -Oxid abgelöst wurde. Francis²² stellte bei der Oxydation von rostfreiem Stahl in CO—CO₂-Gemischen fest, daß der Anteil von Cr₂O₃ gegenüber Fe₂O₃ bei erhöhter Temperatur und längerer Zeit zunahm.

Als Trend läßt sich aus diesen Beobachtungen ablesen, daß bei niedrigen Temperaturen und geringen Schichtdicken der Anteil von Cr und anderen Elementen hoher Sauerstoffaffinität gegenüber jenem der hauptsächlichen Legierungskomponente Fe zurücktritt. Dies deutet in ähnliche Richtung wie unsere ESCA-Beobachtungen an bei Raumtemperatur gebildeten Schichten.

Für Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur ergibt die Literatur ein weniger einheitliches Bild. Diedrichsen²⁷ oxydierte rostfreien Stahl vom Typ 18 : 8-Ti bei Zimmertemperatur mehrere Wochen in H₂O₂. Die abgelösten Oxidfilme bestanden hauptsächlich aus Fe₂O₃. Rhodin^{17, 18} untersuchte mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie und colorimetrischen Methoden Filme, die nach Blankätzen in HNO₃—HF—

²¹ H. J. Yearian, H. E. Boren und R. E. Warr, Corrosion **12**, 561 t (1956).

²² J. M. Francis, J. Iron and Steel Inst. **204**, 910 (1966).

²³ M. G. Hobby und G. C. Wood, Oxid. Metals **1** (1) 23 (1969).

²⁴ T. Ericsson, Oxid. Metals **2**, 173 (1970).

²⁵ T. Ericsson, Proc. 4th Int. Congress Met. Corr., Amsterdam 1969.

²⁶ V. R. Howes, Corrosion Sci. **7**, 735 (1967).

²⁷ J. Diedrichsen, J. appl. Chem. **10**, 497 (1960).

HCl-Gemischen bei 80° C durch Luftoxydation bei 25° C oder in Passivierungsbädern vom Typ $\text{HNO}_3\text{—K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei 60° C erzeugt worden und dann mit Brom-Methanol vom Metall abgelöst worden waren. Elektronendiffraktion deutete auf halbamorphe Struktur, mit gewissen Ähnlichkeiten zu den wichtigsten Netzebenenabständen in Fe—Cr—Ni-Spinell und (Fe,Cr,Ni)—Si-Oxidhydrat. Dickere Filme, erzeugt durch Oxydation in Luft bei 200° C oder in Nitratschmelzen bei 300° C, zeigten deutliche Spinellstruktur. Für Filme, die bei Zimmertemperatur in Luft erzeugt worden waren, gibt *Rhodin* Zusammensetzungen an, die etwa um 50% Fe, 12% Cr, 7% Ni (Rest Sauerstoff) liegen. Si wurde in mit dem Legierungsgehalt schwankender Menge, aber stets angereichert gefunden. Bei den dickeren, im Passivierungsbad erzeugten Schichten trat außer Si auch Cr und Mn angereichert auf. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu unseren *ESCA*-Resultaten. Es ist aber zu bedenken, daß beim Blankätzen und beim darauf folgenden Waschen und Trocknen schon ein Primärfilm entstehen dürfte, der auf die Zusammensetzung der nach Luftoxydation abgelösten Schichten erheblichen Einfluß haben könnte.

Unsere Messungen wurden hingegen an Proben ausgeführt, die nach Elektrolytpolieren in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4$ so lange durch Ionenbeschuß gereinigt worden waren, bis sämtliche Nichtmetall-Linien aus den *ESCA*-Spektren verschwanden. Unsere Beobachtungen sollten also wirklich die ersten Phasen der Oxydation jungfräulicher Oberflächen wiedergeben. Es erscheint plausibel, daß gerade in den allerersten Oxydationsstadien die hauptsächlich dargebotene Legierungskomponente, d. h. das Eisen, den überwiegenden Teil des Oxidfilmes erstellt. Ob das Cr seinen Einfluß durch eine unter unserer derzeitigen Nachweisgrenze liegende Mischkristallbildung oder auf andere Weise ausübt, muß einstweilen noch dahingestellt bleiben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, wobei in erster Linie eine Kopplung mit Elektronenbeugung geplant ist, um die Kristallstruktur der Filme in verschiedenen Wachstumsstadien parallel mit der *ESCA*-Untersuchung zu charakterisieren.

Prof. *S. Hagström* und Prof. *E. Stenhagen* von den Instituten für Physik und Medizinische Biochemie der Universität Göteborg haben wir zu danken für die Erlaubnis, unsere Reaktionskammer an einen von ihnen gebauten *ESCA*-Apparat anzuschließen. Tek. lic. *P. Heden* hat wesentlich zum Zustandekommen dieses Apparates beigetragen. Ing. *U. Jelvestam* gilt unser besonderer Dank für seine Mithilfe beim Bau und den Messungen mit der beschriebenen Anordnung. Prof. *N.-G. Vannerberg* vom Institut für Physikalische Chemie von Chalmers danken wir für Zusammenarbeit bei der Planung und Ausführung des Projektes und dem Swedish Board of Technical Development für die Finanzierung.