



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

**Institut für Reaktorwerkstoffe**

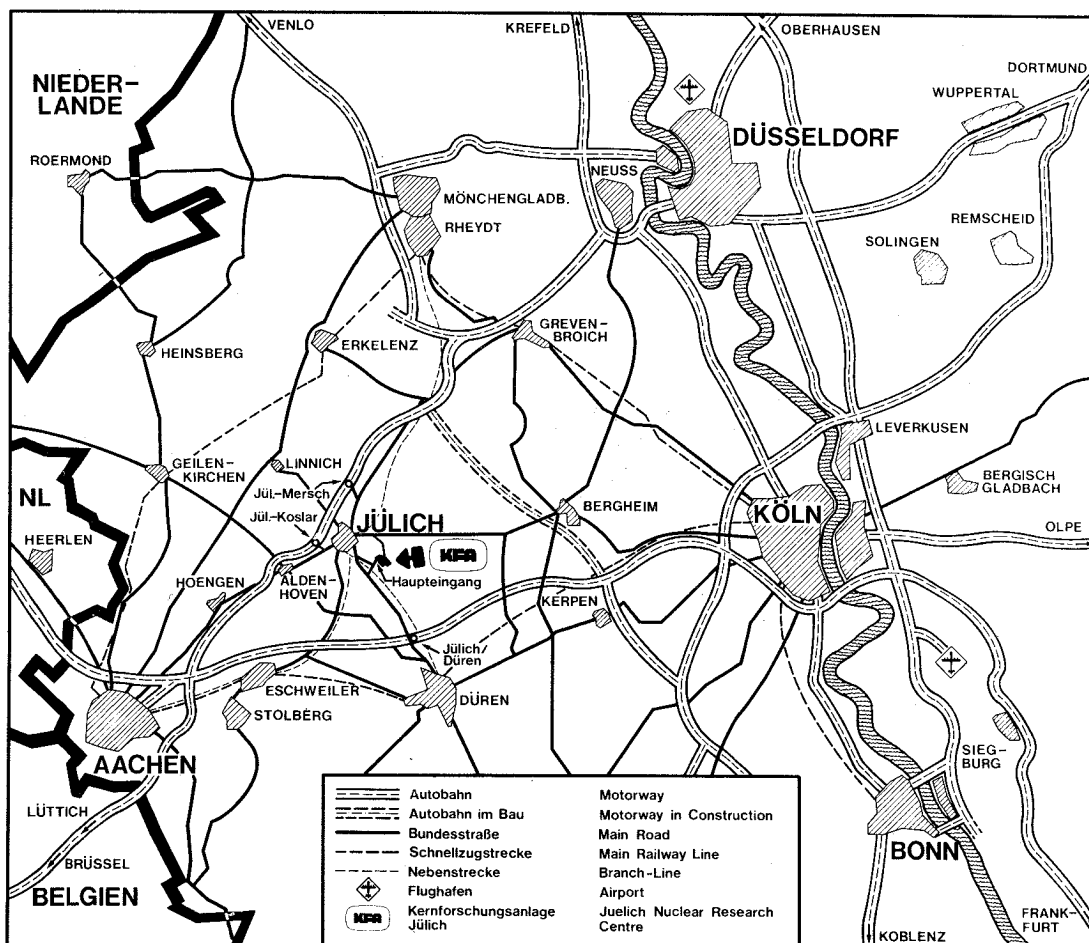
## **Interferenzschichten-Metallographie**

**Bestimmung optischer Konstanten für ihre  
Anwendung auf hochwarmfeste Legierungen**

von

K. Schmidt, H. Hoven, K. Koizlik, J. Linke, H. Nickel

**Jül - 1807**  
**September 1982**  
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

## Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1807

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül – 1807

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d

# **Interferenzschichten-Metallographie**

## **Bestimmung optischer Konstanten für ihre Anwendung auf hochwarmfeste Legierungen**

von

K. Schmidt, H. Hoven, K. Koizlik, J. Linke, H. Nickel

## INTERFERENCE LAYER METALLOGRAPHY

### - DETERMINATION OF OPTICAL CONSTANTS FOR ITS APPLICATION TO REFRACTORY ALLOYS -

K. Schmidt

H. Hoven

K. Koizlik

J. Linke

H. Nickel

#### Abstract

Refractory metallic materials for application in Gas Cooled High Temperature Reactors are age-hardened nickel or iron base alloys. To control their behaviour and to adapt it to realistic load conditions, these materials have to be subjected to suitable informing tests and characterized. In the past few years, interference layer metallography has proved to be a highly flexible characterization procedure, suitable as an independent investigation method as well as an outstanding way of sample preparation for application of automatic quantitative image analysis to refractory alloys. This paper reports the problems of characterization of the Ni and Fe base alloys to be solved by interference layer metallography and the physical background of this method. The procedure of chromatic contrasting is discussed. From these considerations arises the result that for technical applications the optimum layer material for each special sample should be selected a priori. For that purpose it is necessary to measure the optical constants of the respective structural elements of the alloys as well as those of the candidate layer materials. The measuring procedures are discussed in detail. A routine procedure is deduced which allows to determine a priori the layer material and thickness fitting best to a given problem.

INTERFERENZSCHICHTEN-METALLOGRAPHIE  
- BESTIMMUNG OPTISCHER KONSTANTEN FÜR IHRE  
ANWENDUNG AUF HOCHWARMFESTE LEGIERUNGEN

von

K. Schmidt  
H. Hoven  
K. Koizlik  
J. Linke  
H. Nickel

KURZFASSUNG

Hochwarmfeste metallische Werkstoffe für den Einsatz in Gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren sind ausscheidungsgehärtete Nickel- oder Eisenbasislegierungen. Um das Werkstoffverhalten zu kontrollieren und es an realistische Belastungskollektive anzupassen, müssen diese Materialien geeigneten Tests unterworfen und charakterisiert werden. Als ein geeignetes Charakterisierungsverfahren hat sich in der jüngsten Vergangenheit die Interferenzschichten-Metallographie erwiesen, und zwar sowohl als eine selbständige Untersuchungsmethode als auch als hervorragendes Verfahren zur Probenpräparation für die Anwendung der quantitativen Bildanalyse. Der vorliegende Bericht beschreibt die Probleme der Charakterisierung der Ni- und Fe-Basis-Legierungen, die mit der Interferenzschichten-Metallographie gelöst werden können, und deren physikalischen Hintergrund. Er diskutiert das Verfahren der Farbkontrastierung. Für die technische Anwendung ergibt sich die Notwendigkeit, für einen vorliegenden Werkstoff a priori den optimal geeigneten Schichtwerkstoff auszuwählen. In diesem Bericht werden die dafür notwendigen Bestimmungen der optischen Eigenschaften sowohl der infrage kommenden Legierungskomponenten der hochwarmfesten Ni- und Fe-Basislegierungen als auch der möglichen Schichtwerkstoffe ausführlich beschrieben. Daraus wird ein Schema hergeleitet, das es erlaubt, praxisorientiert eine dem jeweils vorliegenden Problem angepaßte Beschichtung vorab zu bestimmen.



Unser ganz besonderer Dank gilt den Herren

Dr. D. Kossel und

R. Ludwig

von der Firma Leitz, Wetzlar, für ihre Anregun-  
gen und für ihre freundliche Unterstützung.



# Inhalt

|                                                                                                               | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 EINLEITUNG                                                                                                  | 1     |
| 2 WERKSTOFFE                                                                                                  | 4     |
| 2.1 Härtemechanismen                                                                                          | 4     |
| 2.1.1 Mischkristallhärtung                                                                                    | 4     |
| 2.1.2 Ausscheidungshärtung                                                                                    | 5     |
| 2.1.3 Dispersionshärtung                                                                                      | 8     |
| 2.2 Hochwarmfeste Legierungen                                                                                 | 8     |
| 2.2.1 Eisenbasislegierungen                                                                                   | 9     |
| 2.2.2 Nickelbasislegierungen                                                                                  | 12    |
| 2.3 <u>Probleme der Gefügestabilität</u>                                                                      | 13    |
| 3 GEFÜGEENTWICKLUNG MITTELS INTERFERENZSCHICHTEN-METALLOGRAPHIE                                               | 17    |
| 3.1 Das Gasionenätzen                                                                                         | 17    |
| 3.2 Das Aufdampfen                                                                                            | 18    |
| 4 MATHEMATISCHER FORMALISMUS ZUR BESCHREIBUNG DER WIRKUNG VON INTERFERIERENDEN SCHICHTEN                      | 21    |
| 4.1 Grundlage zur Theorie der interferierenden Schichten                                                      | 21    |
| 4.2 Theorie der interferierenden Schichten                                                                    | 24    |
| 5 BESTIMMUNG OPTISCHER KONSTANTEN                                                                             | 39    |
| 5.1 <u>Bestimmung der optischen Gefügekonzanten</u>                                                           | 39    |
| 5.1.1 Bestimmung der optischen Gefügekonzanten durch Reflexionsmessungen in Luft und in Öl                    | 39    |
| 5.1.2 Bestimmung der optischen Gefügekonzanten durch Reflexionsmessung im beschichteten und polierten Zustand | 41    |
| 6 BESTIMMUNG OPTISCHER KONSTANTEN VON SCHICHTWERKSTOFFEN                                                      | 47    |
| 6.1 Bestimmung optischer Konstanten absorptionsfreier Schichtwerkstoffe                                       | 47    |
| 6.2 <u>Bestimmung optischer Konstanten absorbierender Schichtwerkstoffe</u>                                   | 49    |
| 6.2.1 Bestimmung optischer Konstanten an extrem dicken Schichten                                              | 50    |
| 6.2.2 Bestimmung der Kenngrößen mit Hilfe von Transmissions- und Reflexionsmessungen                          | 52    |

|       |                                                                                                    |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.2.3 | Bestimmung der optischen Konstanten aus dem Verlauf der Reflexion<br>als Funktion der Schichtdicke | 53 |
| 6.2.4 | Kontrolle des Verfahrens zur Bestimmung der Schichtkonstanten                                      | 60 |
| 6.3   | Optische Konstanten von aufgedampften oder aufgesputterten Schicht-<br>werkstoffen                 | 62 |
| 7     | KRITERIEN FÜR DIE AUSWAHL VON SCHICHTWERKSTOFFEN                                                   | 64 |
| 8     | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK                                                                       | 68 |
|       | LITERATURVERZEICHNIS                                                                               | 69 |

# 1 EINLEITUNG

Das Core des heliumgekühlten Hochtemperaturreaktors mit Kühlgasaustrittstemperaturen bis  $950^{\circ}\text{C}$  besteht abgesehen von Kontroll- und Steuerstäben ausschließlich aus graphitischen und keramischen Werkstoffen /1/. Lange Zeit beschäftigte sich daher die Reaktorwerkstoff-Entwicklung fast ausschließlich mit diesen beiden Werkstoffgruppen. Für mechanisch und thermisch hochbelastete Komponenten außerhalb des Cores, wie Heißgasleitungen und Wärmetauscher, werden hochwarmfeste metallische Legierungen auf Nickel- oder Eisenbasis eingesetzt, die sogenannten Superlegierungen /2, 3/. Entsprechendes gilt für Anlagenteile wie Spaltrohre bei nuklearen Prozeßgasanlagen, z.B. für die Wasserspaltung oder Methanreformierung.

Die hochlegierten Ni- und Fe-Basislegierungen können bei Einsatztemperaturen bis  $950^{\circ}\text{C}$  in der Umgebung von verunreinigtem Reaktorhelium oder Prozeßgas aufgrund ihrer korrodierenden Einflüsse die mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe verschlechtern /4,5/. Bei vorgesehenen Standzeiten einiger Komponenten bis  $10^5$  Stunden ist es notwendig, die Strukturveränderungen und ihren Einfluß auf die Lebensdauererwartung der Bauteile möglichst quantitativ zu erfassen. Grundsätzlich ähnliche Fragestellungen treten auf bei metallischen Legierungen, deren Transportvermögen für Wasserstoff (H, D und T) möglichst weitgehend reduziert werden soll, um z.B. die Wasserstoffdiffusion aus dem Prozeßgas in das Reaktorhelium und im Gegenzug die Permeation von Tritium aus dem Helium in das Prozeßgas zu unterbinden /6/.

Die angesprochenen Strukturveränderungen können grob in drei Gruppen unterteilt werden: Die Ni- und Fe-Basislegierungen bestehen aus einer kubischen  $\gamma$ -Mischkristallmatrix (Mischkristallhärtung), in die festigkeitssteigernde Ausscheidungen, etwa Karbide, eingelagert sind (Ausscheidungshärtung). Während der langen Standzeit bei hohen Temperaturen können solche Ausscheidungen durch Alterung ihre festigkeitssteigernde Wirkung verlieren. Der zweite Bereich umfaßt die Ausscheidung neuer Phasen während der Betriebszeit, die festigkeitsmindernd oder versprödennd wirken. Der dritten Gruppe schließlich sind die Korrosionsprozesse zuzuordnen, denen die hochwarmfesten Legierungen im Betrieb unterworfen sind, hier besonders die Aufkohlung und die Oxydation. Dabei soll nur angemerkt werden, daß bestimmte Korrosionsprozesse,

nämlich solche, die zur Ausbildung fest haftender, dicht geschlossener Oberflächenoxidschichten auf den metallischen Bauteilen führen, für die Unterdrückung der Aufkohlung oder zur Reduzierung der Wasserstoffpermeation günstig sind und daher bewußt angestrebt werden.

Um die Gesamtheit der genannten Strukturveränderungen quantitativ erfassen zu können, ist es notwendig, die Werkstoffe und ihre Strukturelemente physikalisch und chemisch vor und nach Auslagerung unter realitätsnahen Bedingungen zu charakterisieren. Im Rahmen der Metallographie geschieht das routinemäßig durch qualitative und quantitative Gefügeanalyse. Allerdings ist für die quantitative Gefügeanalyse hochwarmfester metallischer Legierungen eine hinreichend kontrastreiche Differenzierung der verschiedenen Gefügebestandteile Voraussetzung. Die quantitative Gefügeanalyse wird heute allgemein mit halbautomatischen oder automatischen quantitativen Bildanalysatoren durchgeführt. Hierfür ist es notwendig, den Kontrast zwischen unterschiedlichen Gefügebestandteilen durch eine kontraststeigernde Gefügeentwicklung anzuheben. Das kann durch folgende Verfahren geschehen:

- Optische Verfahren  
(Dunkelfeld, polarisiertes Licht, Phasenkontrast, Interferenzkontrast) /7,8/
- Elektrochemische Verfahren  
(chemisches Ätzen, anodisches Ätzen, potentiostatisches Ätzen) /9/
- Physikalisches Ätzen  
(Ionenätzen, thermisches Ätzen, Aufdampfen und Aufputtern von Interferenzschichten) /10,11/

In der Praxis der Kontrastierung vielphasiger metallischer Legierungen, also auch der Ni- und Fe-Basislegierungen, hat sich das Aufdampfen bzw. Aufputtern von Interferenzschichten am besten bewährt. Eine Werkstoffcharakterisierung unter Einschaltung dieser Präparationstechniken wird inzwischen mit dem eigenständigen Namen "Interferenzschichten-Metallographie" bezeichnet /12/. Das Ergebnis eines solchen Kontrastierprozesses hängt jedoch sehr stark von der Wahl des Beschichtungsmaterials, der Schichtdicke und - bei Verwendung von monochromatischem Licht - der Lichtwellenlänge ab. Die optimale Korrelation zwischen diesen drei Parametern ließ sich bislang nur durch aufwendige vorbereitende Beschichtungsreihen finden. Schneller und daher für den praktischen Gebrauch der Interferenzschichtenmetallographie besser geeignet ist die a-priori-Auswahl der für den jeweils vorliegenden

Werkstoff richtigen Kombination der drei Parameter Beschichtungsmaterial, Schichtdicke und Lichtwellenlänge bei der mikroskopischen Beobachtung. Um eine solche a-priori-Auswahl etwa durch Verwendung von Diagrammen oder Tabellen zu ermöglichen, müssen die optischen Konstanten sowohl aller interessierenden Phasen der metallischen Legierungen als auch der möglichen Beschichtungsmaterialien bekannt sein.

Der vorliegende Bericht gibt Verfahren an, mit denen die optischen Konstanten bestimmt werden können, diskutiert diese Verfahren und ihre Grenzen und zeigt, wie bei Kenntnis der optischen Konstanten die jeweils günstigste Kombination der genannten drei Parameter für einen vorliegenden Werkstoff bestimmt werden kann.

## 2 WERKSTOFFE

Die Festigkeit, das Verformungsverhalten und die Korrosionsbeständigkeit von Eisen- und Nickelbasislegierungen werden entscheidend durch das Verhalten der im Gefüge vorhandenen Phasen sowie durch ihre Größe, Form und Verteilung bestimmt, so daß für die Beurteilung des Verhaltens dieser Werkstoffe eine quantitative Erfassung der Gefügebestandteile notwendig ist. Im folgenden sollen die zu untersuchenden Werkstoffgruppen und die Mechanismen, die im wesentlichen die Warmfestigkeit bestimmen, erläutert werden. Die wichtigsten dieser Mechanismen sind die Mischkristallhärtung, die Ausscheidungs-  
härtung und die Dispersionshärtung.

### 2.1.1 Mischkristallhärtung

Im technischen Einsatz, insbesondere bei hohen thermischen und mechanischen Belastungen, finden metallische Werkstoffe nicht in reiner Form Anwendung, sondern enthalten Legierungselemente /13/ oder Verunreinigungen. Lösen sich diese Legierungspartner im Grundmetall, so wird, abhängig vom Radienverhältnis der Atome, ein Einlagerungs- (Fremdatome auf Zwischengitterplätzen) oder ein Substitutionsmischkristall (Fremdatome auf regulären Gitterplätzen) gebildet. Sind die Atomradien der Legierungspartner nahezu gleich, so ist damit eine wesentliche Bedingung für die Bildung von Substitutionsmischkristallen erfüllt.

Beide Formen der Mischkristallbildung führen zu einer Erhöhung der Härte und Festigkeit. Für einen solchen Fall zeigt Abbildung 2.1 den schematischen Verlauf der Streckgrenze. Dabei wurde ein System vollkommener Löslichkeit im festen Zustand vorausgesetzt, um den Einfluß anderer Effekte wie etwa Ausscheidungen unberücksichtigt lassen zu können.

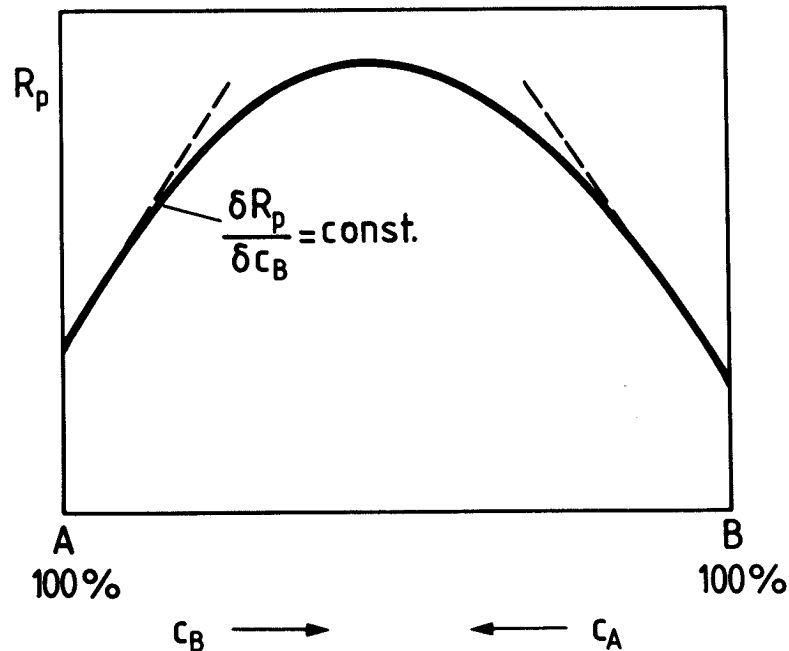


Abb. 2.1

Bilden zwei Legierungselemente A und B einen lückenlosen Mischkristall, so weist die Streckgrenze  $R_p$  einen von der Konzentration  $C$  abhängigen Verlauf auf /21/. Im Bereich der reinen Elemente A und B nimmt  $R_p$  linear zur Konzentration  $c_A$  bzw.  $c_B$  zu, so daß sich für eine bestimmte Legierungszusammensetzung  $C$  optimale Festigkeitseigenschaften ergeben.

### 2.1.2 Ausscheidungshärtung

Voraussetzung für diesen Mechanismus ist die Bildung von Mischkristallen, deren Löslichkeit für bestimmte Legierungselemente temperaturabhängig ist /14/. Wird die Legierung von hohen Temperaturen abgeschreckt, so ist ein Lösungsausgleich nicht möglich, und es entstehen übersättigte Mischkristalle. Aus denen wird bei einer anschließenden Auslagerung eine zweite Phase (Segregate) ausgeschieden. Abbildung 2.2 zeigt ein Zustandsschaubild für eine aushärtbare Legierung, wobei in diesem Beispiel das zulegierte Element, das für die Bildung der Ausscheidungen verantwortlich ist, mit der Konzentration  $C_L$  auftritt.

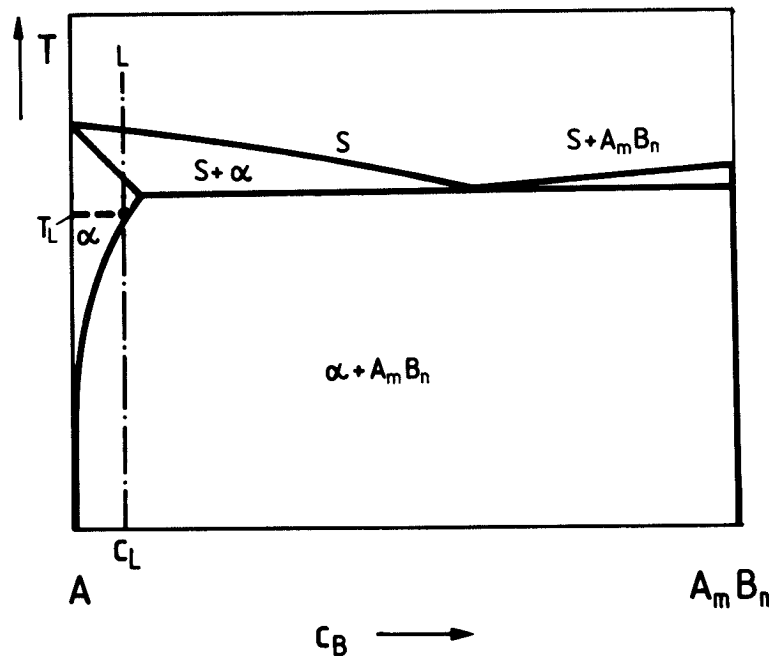


Abb. 2.2

Voraussetzung für die Ausscheidungshärtung ist die Bildung von Mischkristallen, deren Löslichkeit mit sinkender Temperatur  $T$  abnimmt /22/. In das schematische Zustandsschaubild für das binäre System mit den Phasen A und B ist eine aushärtbare Legierung L mit der Konzentration  $C_L$  eingetragen. Durch schnelles Abkühlen von der Temperatur  $T_L$  wird ein Lösungsausgleich unterbunden, so daß übersättigte Mischkristalle entstehen. Die anschließende Auslagerung bewirkt das Ausscheiden einer zweiten Phase /13,14/.

Die Bildung dieser Ausscheidungen verläuft im allgemeinen nicht kontinuierlich, so daß die Gitterstrukturen der ausgeschiedenen Phasen und der Matrix unterschiedlich sind. Dieser Vorgang läuft über metastabile Zwischenzustände ab, die sich in drei Arten unterteilen lassen:

- Bei der kohärenten Ausscheidung stimmen die Gitterstrukturen von Phase und Matrix überein.
- Bei der teilweise kohärenten Ausscheidung ergibt sich eine Übereinstimmung nur noch an einigen Grenzflächen.
- Bei der inkohärenten Ausscheidung unterscheiden sich die Gitterstrukturen von Phase und Matrix vollkommen.

Eine Übersicht über die verschiedenen Zwischenzustände gibt Abbildung 2.3. Zusätzlich bestimmen auch Auslagerungszeit und -temperatur diese Vorgänge,

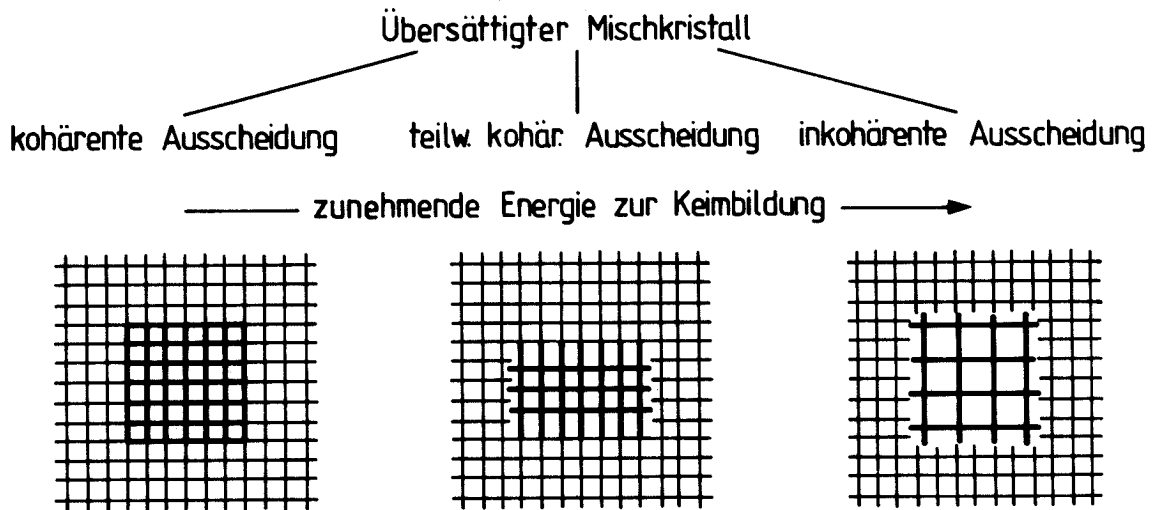


Abb. 2.3

Die Bildung von Ausscheidungen aus dem Gitterverband kann auf folgende drei Arten erfolgen: a) Das Kristallgitter der kohärenten Ausscheidung stimmt an allen Grenzflächen mit dem Matrixgitter überein, b) bei der teilweise kohärenten Ausscheidung besteht diese Übereinstimmung nicht an allen angrenzenden Flächen, c) bei der inkohärenten Ausscheidung sind die beiden Gitterstrukturen vollkommen unterschiedlich.

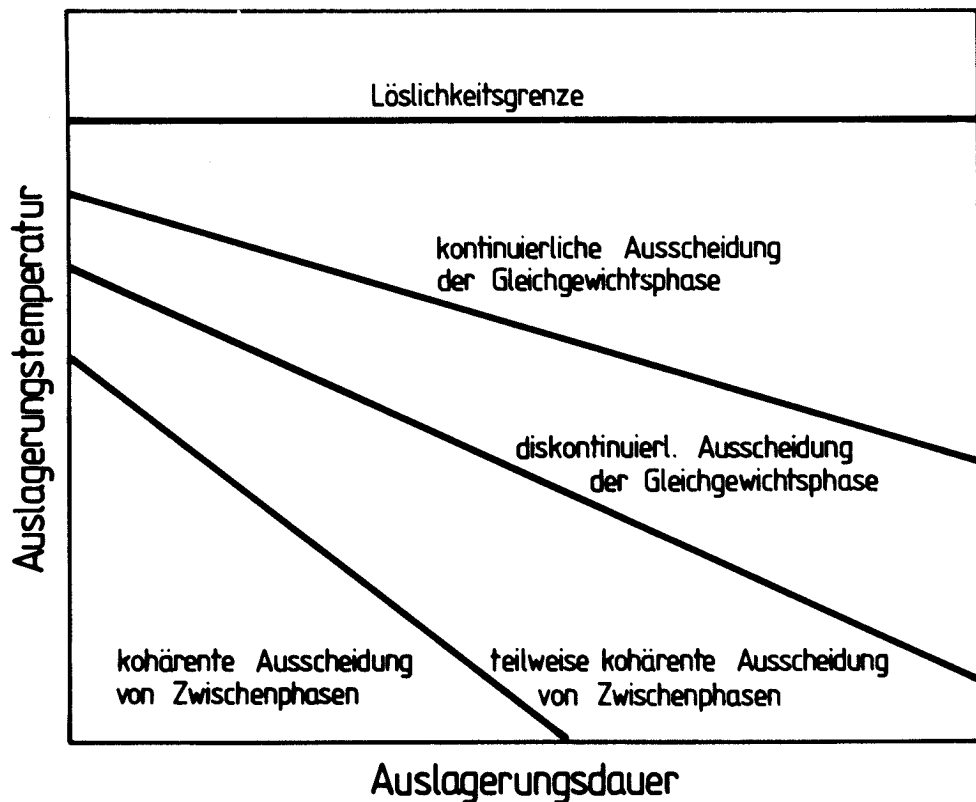


Abb. 2.4

Die Bildung der Zwischenzustände ist zusätzlich von der Auslagerungsdauer und der Auslagerungstemperatur abhängig.

was schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Mit steigender Temperatur und Dauer werden die einzelnen metastabilen Phasen durchlaufen. Die Ausscheidungshärtung spielt für die Einstellung der maximalen Festigkeit der Eisen- und Nickelbasislegierungen die entscheidende Rolle.

### 2.1.3 Dispersionshärtung

Unter diesem Begriff wird die Härtung durch Partikeln verstanden, die im Gefüge fein verteilt auftreten /23/. Diese Teilchen können pulvermetallurgisch in den Grundwerkstoff eingebracht werden oder aber durch eine chemische Reaktion in situ entstehen. Solch ein chemischer Vorgang ist zum Beispiel die innere Oxydation oder Nitrierung bei Metallen. Zwischen Ausscheidungs- und Dispersionshärtung besteht keine eindeutige Grenze.

## 2.2 Hochwarmfeste Legierungen

Zu den hochwarmfesten Legierungen werden die Legierungsgruppen gezählt, die bei Anwendungstemperaturen oberhalb 550 °C ein gutes Langzeitverhalten unter mechanischer Belastung sowie eine gute Korrosionsbeständigkeit in aggressiven Medien zeigen. Entsprechend dieser Abgrenzung werden heute im Reaktorbau für thermisch und mechanisch hochbeanspruchte Komponenten wie Heißgasleitungen, Wärmetauscher und Gasturbinen hochwarmfeste Legierungen auf Eisen- und Nickelbasis favorisiert /2,3/. Bei diesen ausschließlich austenitischen, auf einem kubisch-flächenzentrierten Mischkristall basierenden Legierungen lassen sich die geforderten mechanischen Eigenschaften über verschiedene Vorgänge einstellen:

- Verfestigung des Mischkristalls durch die gelösten Legierungspartner,
- Verfestigung durch Karbidausscheidungen,
- Verfestigung durch  $\gamma'$ -Teilchen bei Al-, Ti- und Nb-Gehalten, die die Löslichkeit im  $\gamma$ -Mischkristall überschreiten,
- Verfestigung durch die Einstellung eines geeigneten Korngefüges mittels Warmformgebung.

Die Beständigkeit dieser Legierungen gegen Heißgaskorrosion, insbesondere in oxydierenden Atmosphären, kann durch gezielte Gehalte an Aluminium, Titan, Silizium und Mangan günstig beeinflusst werden. Der Anwendungsbereich von

hochlegierten austenitischen Stählen und hochwarmfesten Legierungen geht fließend ineinander über. Eine Klassifizierung ist anhand der Basis der Mischkristallzusammensetzung und mit steigender Zeitstandfestigkeit soweit möglich, daß sich folgende Gruppen herausstellen lassen:

- Fe-Ni-Cr-Legierungen auf Fe-Basis ( $> 30 \% \text{ Fe}$ )
- Ni-Cr-Mo-Legierungen auf Ni-Basis
- Ni-Cr-Co-Mo-Legierungen auf Ni-Basis } ( $> 50 \% \text{ Ni}$ )
- Co-(Ni)-Cr-Legierungen auf Co-Basis ( $> 50 \% \text{ Co}$ )

Wegen des stärkeren Bezuges auf die für diese Arbeit ausgewählten Werkstoffe soll im folgenden nur auf die Eisen- und Nickelbasislegierungen eingegangen werden.

### 2.2.1 Eisenbasislegierungen

Hochwarmfeste Eisenbasislegierungen /5/ - Tabelle 2.1 zeigt einige typische Vertreter dieser Werkstoffgruppe - werden definiert als Legierungen, die entsprechend ihrer speziellen Verwendung  $30 - 70 \%^* \text{ Fe}$ ,  $5 - 45 \% \text{ Ni}$ ,  $13 - 30 \% \text{ Cr}$ ,  $\leq 20 \% \text{ Co}$ ,  $\leq 6 \% \text{ Mo}$ ,  $\leq 4 \% \text{ W}$ ,  $\leq 4 \% \text{ Nb}$ ,  $\leq 4 \% \text{ Ti}$  und  $\leq 1,5 \% \text{ Al}$  enthalten und durch karbidische oder intermetallische Ausscheidungen verfestigt sind. Diese etwas komplizierter zusammengesetzten austenitischen Legierungen enthalten zwar Eisen als größten Bestandteil, können aber nicht mehr als Stähle bezeichnet werden. Sie bilden vielmehr den Übergang zu den Nickel- und Kobaltlegierungen.

Basis für die Entwicklung dieser Legierungen waren jedoch die rost- und säurebeständigen Stähle mit  $16 - 18 \% \text{ Chrom}$  und  $8 - 16 \% \text{ Nickel}$ , deren Matrix einen kubisch-flächenzentrierten Gitteraufbau zeigt und als  $\gamma$ -Phase bekannt ist. Steigende Nickel-, Chrom-, Molybdän- und/oder Wolframgehalte bei gleichzeitigem Anheben des Gehaltes der aushärtenden Elemente Titan, Aluminium und Niob verbesserten entscheidend die Zeitstandfestigkeit und erhöhten die Resistenz gegen Oxydation.

Bei näherem Eingehen auf den Charakter und die Wirkungsweise der einzelnen Legierungspartner /15/ läßt sich folgendes feststellen:

---

\* Angaben in Mass. %

Eisen-Nickel bilden die Grundmasse für die  $\gamma$ -Mischkristallphase, wobei höhere Nickelgehalte die  $\gamma$ -Phase stabilisieren, der Bildung der versprödhenden intermetallischen  $\sigma$ -Phase entgegenwirken und/oder in der  $\gamma'$ -(Ni<sub>3</sub>Al,Ti)-Phase abgebunden werden.

Chrom verfestigt die  $\gamma$ -Phase durch Mischkristallbildung, verbessert die Korrosionsbeständigkeit durch Bildung einer Oberflächen-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder FeCr<sub>2</sub>·NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schutzschicht, bildet Karbide vom Typ M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> und begünstigt bei hohen Gehalten die  $\sigma$ -Phasenbildung.

Molybdän und Wolfram steigern als Mischkristallhärter die Warmfestigkeit, bewirken eine positive Verschiebung der Rekristallisationstemperatur ( $> 900^\circ\text{C}$ ), führen zur Bildung der Karbide vom Typ M<sub>6</sub>C und M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> und begünstigen in Abhängigkeit vom Verhältnis Ni:Mo, Co, W, Cr die Bildung der unerwünschten intermetallischen Laves-(Typ Fe<sub>2</sub>M), - $\sigma$  und  $\mu$ -Phasen.

Kobalt erhöht vor allem die Kriechfestigkeit und Duktilität; darüber hinaus stabilisiert es die  $\gamma$ -Phase.

Titan steigert die Mischkristallfestigkeit /13/, bildet Karbide vom Typ MC und ist bei hinreichend hohen Nickelgehalten an der  $\gamma'$ -Phase beteiligt.

Aluminium ist hauptsächlich an der Bildung der  $\gamma'$ -Phase beteiligt, verzögert die Entstehung der festigkeitsmindernden hexagonalen  $\eta$ -(Ni<sub>3</sub>Ti)-Phase und verbessert die Oxydationsbeständigkeit.

Niob verhält sich ähnlich wie Titan.

Kohlenstoff stabilisiert die  $\gamma$ -Phase und bildet in Abhängigkeit von den verschiedenen Gehalten und Kombinationen der karbidbildenden Elemente Ti-, Nb-, Cr-, Mo-, W- und Co-Karbide des Typs MC, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> und M<sub>6</sub>C.

Die hochwarmfesten Eisenbasis-Legierungen genügen in der Regel den Anforderungen für den Temperaturbereich von  $650^\circ\text{C}$  bis maximal  $800^\circ\text{C}$ . Für höher belastete Teile wie z.B. Gasturbinen mit Einsatztemperaturen oberhalb  $800^\circ\text{C}$ , wo der stark  $\gamma'$ -härtende Legierungstyp gefordert ist, werden sie im zunehmenden Maße durch Nickelbasislegierungen abgelöst.

Tabelle 2.1

Zusammensetzung hochwarmfester Eisen-Basislegierungen, geordnet  
nach steigender Warmfestigkeit

| Werkstoffe     | DIN-Bezeichnung   | Mittlere chemische Zusammensetzung (Mass. %) |      |      |      |      |      |      |     |     |      |      |       |      |         |
|----------------|-------------------|----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|-------|------|---------|
|                |                   | C                                            | Mn   | Si   | Cr   | Ni   | Co   | Mo   | W   | Nb  | Ti   | Al   | B     | Fe   | Andere  |
| 1.4550         | x10 CrNiNb 189    | 0,10                                         | 2,0  | 1,0  | 18,0 | 10,0 | -    | -    | -   | 0,8 | -    | -    | -     | Rest | -       |
| A 286          | x 5 NiCrTi 2615   | 0,05                                         | 1,4  | 0,4  | 15,0 | 26,0 | -    | 1,25 | -   | -   | 2,15 | 0,2  | 0,003 | Rest | 0,003 V |
| TIMKEN 16.25.6 | x10 NiCrMo 2516   | 0,10                                         | 1,35 | 0,70 | 16,0 | 25,0 | -    | 6,0  | -   | -   | -    | -    | -     | Rest | 0,15 N  |
| INCOLOY 800H   | x 5 CrNiAlTi 3020 | 0,08                                         | 0,75 | 0,5  | 21,0 | 32,5 | -    | -    | -   | -   | 0,4  | 0,4  | -     | Rest | -       |
| INCOLOY 825    | x 5 NiCrMo 4020   | 0,03                                         | 1,0  | 0,5  | 21,5 | 41,8 | -    | 3,0  | -   | -   | 0,9  | 0,15 | -     | 30   | 1,8 Cu  |
| MULTIMET M155  | x12 CrCoNi 2120   | 0,12                                         | 1,5  | 0,5  | 21,0 | 20,0 | 20,0 | 3,0  | 2,5 | 1,0 | -    | -    | -     | Rest | 0,15 N  |

Tabelle 2.2

Zusammensetzung hochwarmfester Nickel-Basislegierungen,  
geordnet nach steigender Warmfestigkeit

| Werkstoffe  | DIN-Bezeichnung | Mittlere chemische Zusammensetzung (Mass. %) |       |       |      |      |      |     |      |      |      |     |       |      |         |
|-------------|-----------------|----------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|-------|------|---------|
|             |                 | C                                            | Mn    | Si    | Cr   | Ni   | Co   | Mo  | W    | Nb   | Ti   | Al  | B     | Fe   | Andere  |
| INCONEL 600 | NiCr15Fe        | 0,1                                          | 0,5   | 0,25  | 15,5 | Rest | -    | -   | -    | -    | -    | -   | -     | 8,0  | 0,25 Cu |
| HASTELLOY X | NiCr22FeMo      | 0,1                                          | 0,5   | 0,5   | 22,0 | Rest | 1,5  | 9,0 | 0,6  | -    | -    | -   | -     | 18,5 | -       |
| INCONEL 625 | NiCr22Mo9Nb     | 0,06                                         | 0,15  | 0,30  | 22,0 | Rest | -    | 9,0 | -    | 4,0  | 0,2  | 0,2 | -     | 3,0  | -       |
| INCONEL 617 | NiCr22Co12Mo9Al | 0,07                                         | -     | -     | 22,0 | Rest | 12,5 | 9,0 | -    | -    | -    | 1,0 | -     | -    | -       |
| NIMONIC 80A | NiCr20TiAl      | 0,07                                         | 0,02  | 0,02  | 20,0 | Rest | -    | -   | -    | -    | 2,4  | 1,4 | -     | <5,0 | -       |
| INCONEL 718 | NiCr19FeNbMo    | 0,06                                         | 0,2   | 0,3   | 19,0 | Rest | -    | 3,0 | -    | 5,3  | 0,9  | 0,6 | -     | 18,5 | -       |
| M 21        | NiCr6Al6W10Mo   | 0,12                                         | <0,05 | <0,05 | 6,15 | Rest | -    | 2,0 | 10,6 | 1,12 | 0,05 | 6,0 | 0,026 | -    | -       |

### 2.2.2 Nickelbasislegierungen

Unter den Hochtemperaturlegierungen bietet die Gruppe der Nickelbasislegierungen /5, 16, 17/ aufgrund der sehr guten Warmfestigkeit und Oxydationsbeständigkeit die breitesten Einsatzmöglichkeiten. Sie enthalten je nach Anwendungsbereich etwa 45 - 80 % Nickel als Grundmetall und etwa 6 - 25 % Chrom zur Mischkristallverfestigung und Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Daneben zeigen sich als wesentliche Legierungsbestandteile 3 - 10 % Aluminium und Titan, 1 - 6 % Niob, hinzu kommen noch 3 - 10 % Molybdän, 10 - 20 % Kobalt und bis zu 35 % Eisen. Der Kohlenstoffgehalt liegt unterhalb 0,15 %. Tabelle 2.2 zeigt in der Reihenfolge steigender Warmfestigkeit einige typische Legierungen mit ihren chemischen Zusammensetzungen. Wenngleich die Wirkungsweise der einzelnen Legierungsbestandteile im wesentlichen dem entspricht, was für die Eisenbasislegierungen unter Pkt. 2.2.1 beschrieben wird, so lassen sich für diese auf Nickel basierende Legierungsgruppe doch einige weitere besonders charakteristische Zusammenhänge und Merkmale aufzeigen. Ausgangspunkt der Entwicklungen hochwarmfester Nickellegierungen waren Werkstoffe mit 15 - 20 % Chrom, die durch entsprechende Gehalte an Aluminium, Titan und Niob über die kohärente, kubischflächenzentrierte  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al,Ti,Nb}$ )-Phase ausgehärtet werden können. Allgemein gilt, daß diese  $\gamma'$ -Phase besonders bei hohen Einsatztemperaturen die Warmfestigkeit garantiert, da sie weitgehend stabil ist und auch im überalterten Zustand nicht die Kohärenz mit der Nickelmatrix verliert. Dabei sind jedoch Art, Form, Volumenanteil und Verteilung der  $\gamma'$ -Phase ausschlaggebend für die Festigkeit und Einsatzmöglichkeit der einzelnen Legierungen. Hier spielt das Verhältnis von Ti,Nb/Al im Zusammenhang mit der Mischkristallzusammensetzung eine wichtige Rolle. So ist beispielsweise für mittlere Einsatztemperaturen ( $\leq 800^\circ\text{C}$ ) ein relativ hohes Ti,Nb/Al-Verhältnis ( $> 1$ ) mit entsprechend hoher Kohärenzabweichung zwischen  $\gamma'$  und Matrix günstig. Höhere Al-Anteile führen zu besseren Zeitstandfestigkeiten bei höheren Temperaturen. Ein hoher Nb-Anteil (z.B. in INCONEL 718) setzt die  $\gamma'$ -Ausscheidungs geschwindigkeit herab und vermindert die Überhärtung. Die Effektivität dieser Ausscheidung ist gegeben, wenn mindestens 30 Vol.-%  $\gamma'$ -Teilchen vorliegen und diese bestimmte Teilchengröße und -verteilung aufweisen.

Die Form der  $\gamma'$ -Teilchen ist von der Zusammensetzung, Herstellung und Wärmebehandlung abhängig:

- Gußlegierungen zeigen die gußspezifische eutektische Ausbildungsform,
- niedriglegierte Schmiedelegierungen zeigen nach einer Mehrfach-Wärmebehandlung globulare gleichverteilte  $\gamma'$ -Ausscheidungen,
- höher legierte Schmiedelegierungen zeigen grobe blockförmige und auch feinste  $\gamma'$ -Ausscheidungen.

Neben der  $\gamma'$ -Phase sollen auch Karbide an den Korngrenzen und Fehlstellen zur Verfestigung beitragen. Karbide des Typs MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  und seltener  $M_7C_3$  können nach dem Guß, der Warmformgebung, dem Lösungsglühen oder je nach Auslagerungstemperatur entstehen.

Als Karbidbildner stehen die mischkristallverfestigenden Elemente Titan, Niob, Chrom, Molybdän und Wolfram zur Verfügung. Titan und Niob bilden zusammen mit dem Kohlenstoff Monokarbid vom Typ MC sowie Karbide des Typs  $M_{23}C_6$ . Chrom bildet vorwiegend  $M_{23}C_6$ . Molybdän und Wolfram bilden sowohl  $M_{23}C_6$  als auch  $M_6C$ -Karbide. Steigt der Mo + W-Gehalt über 6 Atom-%, so werden sie ausschließlich im  $M_6C$  eingebaut.

Von nicht geringer Bedeutung ist der Eisengehalt in diesen Legierungen. Er vermindert ebenso wie Niob die  $\gamma'$ -Ausscheidungsgeschwindigkeit, senkt die Rißempfindlichkeit und verbessert die Schweißbarkeit. Zudem erlaubt ein hoher Fe-Gehalt die Senkung des Ni-Gehaltes, was zu einer Kostenminderung führt. Für einzelne Anwendungen werden noch Bor (< 0,02 Mass.-%), Zirkonium (< 0,05 Mass.-%) und Hafnium (< 2,0 Mass.-%) zur Beeinflussung der Korngrenzenmorphologie bzw. Korngrenzenausscheidungen zulegiert.

Eine zusammenfassende Darstellung über die Wirkungsweise der Legierungspartner in Eisen- und Nickelbasislegierungen gibt Tabelle 2.3.

### 2.3 Probleme der Gefügestabilität

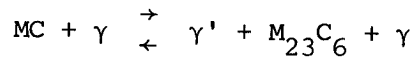
Die technische Entwicklung verlangt von den Hochtemperaturlegierungen immer höhere Lebensdauern bei hoher Korrosionsbeständigkeit. Bei dem Einsatz der Werkstoffe kommt es jedoch häufig zu Gefügeänderungen, die in der Regel eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften mit sich bringen, wie in Abbildung 2.5 dargestellt ist /5/.

Tabelle 2.3

| Element             | Wirkungsweise - Effekte - Phasen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aluminium           | bildet $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> (Al,Ti,Nb)-Phase, verhindert die Bildung von hexagonalem $\eta$ -Ni <sub>3</sub> Ti, beteiligt an der Bildung von Oxidschichten                                                                                                                                                                                      |
| Chrom               | erhöht die Oxydationsbeständigkeit, bildet Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bzw. FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Schutzschichten, verfestigt den $\gamma$ -Mischkristall, bildet Karbide vom Type M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> und M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , hohe Gehalte führen zur $\sigma$ -Phasenbildung |
| Eisen               | Grundmetall für $\gamma$ -Mischkristall, verbessert die Schweißbarkeit, senkt die Rißempfindlichkeit, vermindert die $\gamma'$ -Ausscheidungsgeschwindigkeit, bildet Laves-Phasen-Fe <sub>2</sub> Mo bzw. Fe <sub>2</sub> Nb, vermindert Kohärenzabweichung zwischen $\gamma'$ und Matrix, beteiligt an der $\mu$ -Phase                               |
| Kohlenstoff         | stabilisiert die $\gamma$ -Matrix, formt Karbide des Typs MC, M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> und M <sub>6</sub> C                                                                                                                                                                                                      |
| Molybdän<br>Wolfram | verfestigen den $\gamma$ -Mischkristall, bilden Karbide des Typs M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> und M <sub>6</sub> C, bilden Laves-Phase und $\mu$ -Phase                                                                                                                                                                                              |
| Nickel<br>Kobalt    | Grundmetalle für $\gamma$ -Mischkristall, geben durch ihre Gehalte (wie Eisen) die Löslichkeitsgrenzen für andere Elemente; Co steigert Duktilität, stabilisiert die $\gamma'$ -Phase, ermöglicht $\sigma$ -Phasenbildung                                                                                                                              |
| Niob<br>Titan       | bilden MC- und M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> -Karbide, ersetzen in der $\gamma'$ -Phase das Al, bewirken die Bildung von $\eta$ -Ni <sub>3</sub> Ti bzw. $\epsilon$ -Ni <sub>3</sub> Nb                                                                                                                                                               |
| Bor<br>Zirkonium    | beeinflußt positiv die Korngrenzen-Morphologie, hemmt Bildung unerwünschter Korngrenzenausscheidungen, verbessern das Dehnverhalten                                                                                                                                                                                                                    |
| Hafnium             | Zr kann MC-Karbide bilden                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

Das Auftreten von Hochtemperaturentfestigung und Tieftemperaturversprödung ist Folge unerwünschter und schädlicher Gefügeänderungen, die sich aus Umlösereaktionen und Alterungs- bzw. Ausscheidungsprozessen ergeben. Es zeigt sich beispielsweise, daß Monokarbide langfristig nicht vollständig stabil

sind und die Umlösereaktion /18/ entsprechend der Reaktionsgleichung



verläuft. Hinzu kommen die Versprödung durch feine teilkohärente Ausscheidungen des Karbides  $M_{23}C_6$  im Bereich der Korngrenzen oder die Umwandlungen des instabilen  $M_7C_3$  in das stabilere  $M_{23}C_6$  bzw. des  $M_{23}C_6$  in  $M_6C$  unter Beteiligung hochschmelzender Elemente aus der Matrix /19, 20, 21/. Darüber hinaus kann es zur Ausscheidung topologisch dichtgepackter Laves- /22/,  $\sigma$ - und  $\mu$ -Phasen kommen. Ihre Anteile hängen vor allem vom Fe,Cr/Mo,W-Verhältnis und von der Temperatur ab. Eine weitere Schädigung tritt auf bei Überalterung der ausscheidungshärtenden  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Ti,Nb)-Phase durch Umwandlung in die thermodynamisch stabilere  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>Nb-Phase und  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti-Phase (Legierung INCONEL 718) /23/. Werden die Werkstoffe noch in korrosiver Atmosphäre ausgelagert, so können sich über Oxydation und Aufkohlung zusätzliche Effekte ergeben. Ein Beispiel für mögliche Gefügeveränderungen beim Werkstoff INCONEL 625 /24/ in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gibt Abbildung 2.6 /24/.

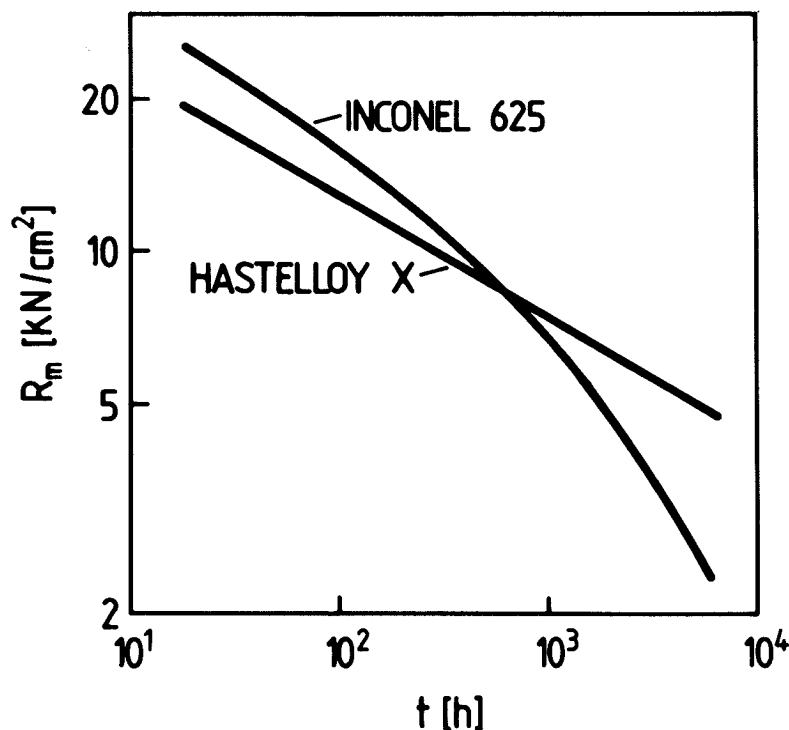


Abb. 2.5

Gefügeinstabilitäten unter thermischer und mechanischer Belastung führen zur Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften, wie das Beispiel der hochwarmfeste Legierungen INCONEL 625 und HASTELLOY X für die Temperatur von 750 °C zeigen /5/.

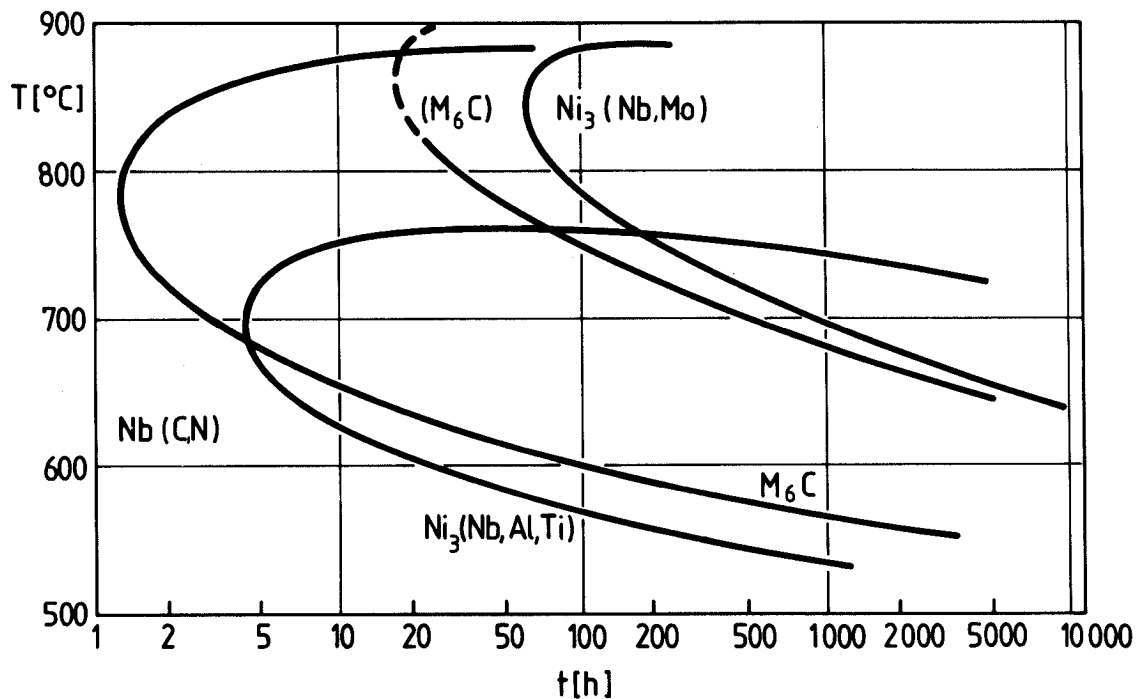


Abb. 2.6

Das Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild zeigt für den Werkstoff INCONEL 625 die Abfolge der am Gefüge beteiligten Phasen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und Auslagerungszeit /24/.

Um die Eigenschaften von Werkstoffen beurteilen zu können, ist es notwendig, alle am Gefüge beteiligten Phasen für die mikroskopische Untersuchung sichtbar zu machen. Diese Eigenschaften korrelieren mit den durch die quantitative Gefügeanalyse meßbaren Parametern wie Volumenanteil, Größe, Form und deren Verteilung. Zur Erfassung dieser Größen mit Halbautomaten oder Automaten ist ein starker Kontrast zwischen der zu differenzierenden Phase notwendig; dieser kann durch interferierende Schichten erzeugt werden.

### 3 GEFÜGEENTWICKLUNG MITTELS INTERFERENZSCHICHTEN-METALLOGRAPHIE

Die verschiedenen Gefügebestandteile innerhalb einer Legierung werden üblicherweise mit metallographischen Verfahren sichtbar gemacht. Zur quantitativen Gefügeanalyse reicht der Kontrast zwischen den Gefügebestandteilen im allgemeinen nicht aus und muß daher verstärkt werden. Bei der Kontrastverstärkung mit Hilfe der Interferenzschichten-Metallographie können die Schichtwerkstoffe durch eine Anzahl unterschiedlicher Verfahren aufgebracht werden. Zu den in der Praxis gebräuchlichsten Verfahren gehören das Gasionenätzen und das Aufdampfen nach Pepperhoff /25/, da diese Verfahren schnell durchführbar sind und gut reproduzierbare Ergebnisse liefern.

#### 3.1 Das Gasionenätzen

Bei dem Gasionenätzen befindet sich die Probe in einer Vakuumkammer, in der eine Glimmentladung stattfindet. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau einer Kontrastier-Kammer /19/. An der Kathode (a) aus einem beliebigen Material liegt eine negative Gleichspannung von 1000 bis 2000 Volt an. Das Gehäuse mit dem Probenhalter (c) ist geerdet, so daß zwischen der Kathode und der anodisch geschalteten Probe eine Potentialdifferenz entsteht. Zu Beginn einer Beschichtung wird die Kammer durch eine Vakuumpumpe (e) auf einen Druck von ca. 10 Pa gebracht. Mit Hilfe des Nadelventils (d) läßt sich der Partialdruck des jeweils gewählten Arbeitsgases einstellen /26/. Nach Anlegen der Hochspannung kommt es zu der Glimmentladung, die zu der Abscheidung einer interferierenden Schicht auf der Probenoberfläche führt /27/. Nach Zündung der Gasentladung werden durch die beschleunigten Elektronen im Gasraum positive Sauerstoffionen gebildet, die sich zur Kathode bewegen /28/. Da die Ionen in der Umgebung der Kathode stark beschleunigt werden, treffen sie mit einer Energie zwischen 0,3 keV und 1,3 keV auf die Kathode auf. Dadurch werden Atome des Kathodenmaterials aus dem Gitter geschlagen /29/, die sich nun ihrerseits im elektrischen Feld bewegen. Die freigesetzten Atome (95 %) bzw. Ionen (5 %) bewegen sich in Richtung Probenoberfläche /30,31/. Auf dem Weg dorthin werden die Atome durch den Sauerstoff des Kammergases oxydiert. Schließlich lagern sie sich auf der Probenoberfläche im Bereich der Gasentladungssäule an und bilden hier die interferierende Oxidschicht. Durch Auger-Elektronenspektroskopie konnte der Sauerstoffanteil in der Schicht nachgewiesen werden /32/.

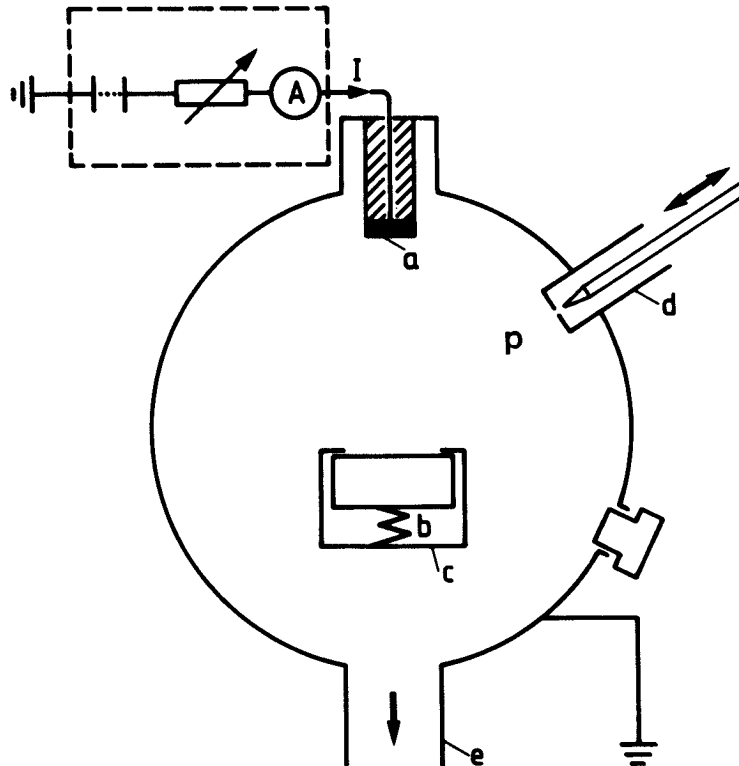


Abb. 3.1

Schematische Darstellung der Gasionenkammer. In der evakuierten Arbeitskammer (e) kommt es zwischen Kathode (a) und Probe (b) zu einer Gasentladung, die zur Bildung einer interferierenden Schicht führt. Der Vorgang lässt sich über den Partialdruck  $p$  des Arbeitsgases durch ein Nadelventil (d) steuern.

### 3.2 Das Aufdampfen

Hierbei handelt es sich um das älteste und einfachste Verfahren zur Aufbringung dünner Schichten. Dabei wird eine Substanz, die sich bei Raumtemperatur in festem Zustand befindet, im Vakuum verdampft. Das Arbeiten im Vakuum ist notwendig, um zu verhindern, daß der Dampf mit der Atmosphäre reagiert, und um unkontrollierte Strömungen, die den Vorgang beeinflussen und damit wenig reproduzierbar machen könnten, auszuschließen. Außerdem würde sich das Beschichtungsmaterial in pulveriger Form abscheiden, dadurch wäre es optisch unbrauchbar /33/.

Da nur geringe Substanzmengen verdampft werden müssen und die Proben im allgemeinen klein sind, reichen kleinere Anlagen aus, die sich schnell evakuieren lassen. Die Dicke der entstehenden Schicht wird visuell beurteilt, da

Tabelle 3.1

Die aufgezählten Materialien eignen sich für das Aufbringen interferierender Schichten durch Aufdampfen. Die Substanzen werden in einer evakuierten Kammer in widerstandsbeheizten Schiffchen erhitzt und scheiden sich anschließend auf der Probe ab /34/.

| Stoff                    | Brechzahl<br>( $\lambda=550\text{nm}$ ) | Schmelzpunkt<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Verdampfungs-<br>temperatur-<br>bereich<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Verdampfungs-<br>quelle     | Bemerkungen                                                                                                   |
|--------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Na}_3\text{AlFe}$ | 1,35                                    | 1000                                   | 900-1200                                                          | Mo                          | gut geeignet                                                                                                  |
| $\text{MgF}_2$           | 1,38                                    | 1230                                   | 1200-1600                                                         | Ta, $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Verdampfung aus der Schmelze                                                                                  |
| SiO                      | 1,5-1,8                                 |                                        | 1200-1600                                                         | Mo                          | starker Einfluß des Druckes und der Verdampfungsgeschwindigkeit                                               |
| $\text{ThF}_4$           | 1,52                                    |                                        |                                                                   | Mo, Ta                      | gut geeignet                                                                                                  |
| $\text{CeF}_3$           | 1,6                                     | 1325                                   | 1300-1600                                                         | Mo, Ta                      | Verdampfung aus der Schmelze                                                                                  |
| $\text{PbF}_2$           | 1,75                                    | 820                                    | 800-1100                                                          | W, $\text{Al}_2\text{O}_3$  | Verdampfung aus der Schmelze                                                                                  |
| $\text{Sb}_2\text{S}_3$  | 2,3-2,4                                 | 550                                    | 300- 400                                                          | Mo, Ta                      | als absorbierende Substanz geeignet                                                                           |
| ZnS                      | 2,4                                     | 1750                                   | 800-1200                                                          | Mo                          | gut reproduzierbare Brechzahl                                                                                 |
| CdS                      | 2,6                                     | 1750                                   | 800-1200                                                          | W, Mo, Ta                   |                                                                                                               |
| ZnSe                     | 2,6                                     | 1200                                   | 500- 800                                                          | Mo, W                       | sehr gut geeignet                                                                                             |
| $\text{TiO}_2$           | 2,7                                     |                                        |                                                                   |                             | keine direkte $\text{TiO}_2$ -Bedampfung.<br>$\text{TiO}$ bzw. $\text{Ti}$ bei $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$ |
| TiO                      |                                         | 1700                                   | 1700-2000                                                         | W                           |                                                                                                               |
| Ti                       |                                         | 1725                                   | 1700-2000                                                         | Graphit                     |                                                                                                               |
| ZnTe                     | 3,2                                     | 1240                                   | 800-1200                                                          | Mo, Ta                      | gut geeignet                                                                                                  |
| CdTe                     | 3,3                                     | 975                                    | 800-1000                                                          | Mo, Ta                      | teilweise Zersetzung möglich                                                                                  |
| InP                      | 3,4-3,5                                 |                                        |                                                                   | W                           | Verdampfung aus der Schmelze                                                                                  |

die sichtbaren Interferenzringe ein qualitatives Maß darstellen. Genauere Ergebnisse lassen sich mit Hilfe eines Schwingquarzschichtdickenmessers erzielen, der sich während der Beschichtung in der Kammer befindet.

Werkstoffe, die für die Bedampfung geeignet sind, müssen eine Reihe von Forderungen erfüllen /34/:

- Abscheidung dünner, homogener Schichten mit möglichst isotropen Eigenschaften;
- gute Haftung der Schicht auf der Probe;
- Beständigkeit gegen chemischen Angriff (vor allem Feuchtigkeit);
- geeignete optische Konstanten.

Die einfachste Art, einen für die Schichtabscheidung ausreichend hohen Dampfdruck zu erzeugen, besteht in der Verdampfung aus widerstandsbeheizten Schiffchen oder Spiralen. Diese Teile müssen aus einem Werkstoff mit geringem Dampfdruck gefertigt sein (Molybdän, Tantal, Wolfram) und dürfen keine chemische Reaktion mit dem zu verdampfenden Schichtwerkstoff eingehen. Die Qualität der Aufdampfschichten hängt stark von den Kondensationsbedingungen ab. Nicht alle Teilchen, die aus der Dampfphase die Probenoberfläche treffen, bleiben haften. Teilweise verdampft das Material sofort wieder, wobei Oberflächendiffusion bei diesem Prozeß eine erhebliche Rolle spielen soll.

Dieser Vorgang wird stark durch die Temperatur der Unterlage beeinflusst, so daß eine Kühlung das Ergebnis verbessert.

Der Druck in der Aufdampfkammer und die Aufdampfgeschwindigkeit beeinflussen die Reproduzierbarkeit der Interferenzschicht, was besonders für oxidische Schichten gilt. So sind Brechzahl und Absorptionskoeffizient einer Siliziummonoxidschicht über einen weiten Bereich um so niedriger, je langsamer die Aufdampfung erfolgt und je größer der Sauerstoffgehalt der Beschichtungsgasatmosphäre ist.

Für die Entwicklung metallischer Gefüge haben sich Schichten aus Zinkselenid und Zinksulfid sehr gut bewährt, da sie sich leicht aufdampfen lassen und gut reproduzierbare Ergebnisse liefern. Auch die Anwendung des höherbrechenden Zinktellurid ergibt gute Resultate. Für metallische Proben mit geringem Reflexionsvermögen eignen sich Schichtwerkstoffe mit niedriger Brechzahl ( $n_s < 2$ ).

## 4 MATHEMATISCHER FORMALISMUS ZUR BESCHREIBUNG DER WIRKUNG VON INTERFERIERENDEN SCHICHTEN

### 4.1 Grundlage zur Theorie der interferierenden Schichten

Häufig unterscheiden sich die Phasen eines Gefüges nur geringfügig im Reflexionsvermögen, so daß eine Kontraststeigerung vorgenommen werden muß. Bei dem Interferenzschichtverfahren wird dazu auf den polierten Anschliff der Probe eine Interferenzschicht aufgebracht, im allgemeinen mit einer der in Kapitel 3 beschriebenen Methoden. Wenn ein geeignetes Schichtmaterial gewählt wurde, wird bereits im weißen Auflicht ein guter Kontrast erzielt, der sich durch Verwendung von monochromatischem Licht noch steigern läßt. Dieser Vorgang der Kontrastanhebung läßt sich mit Hilfe des Wellenmodells des Lichtes anschaulich darstellen. Abbildung 4.1 zeigt schematisch eine Probe mit einer Interferenzschicht der Dicke  $d_s$ , auf die ein Lichtbündel der Wellenlänge  $\lambda$  fällt.

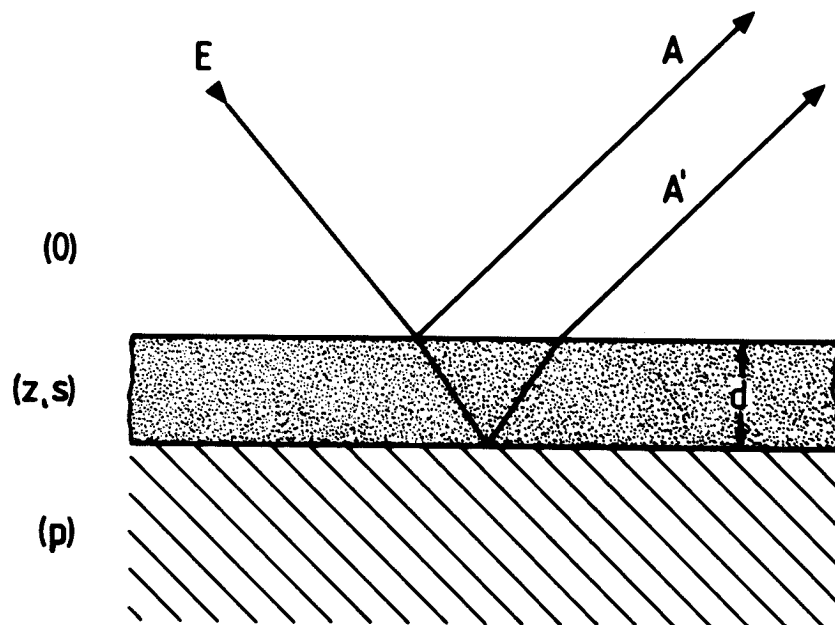


Abb. 4.1

Schema zur Wirkung von interferierenden Schichten. Ein Teil des einfallenden Lichtes E wird an der Oberfläche der Schicht direkt reflektiert (ausfallender Strahl A), während das Restlicht in die Schicht eindringt und an der Grenzfläche Schicht/Probe reflektiert wird. Dieser Strahl tritt teilweise aus (A') und überlagert sich mit dem direkt reflektierten Licht A. Aufgrund der Phasendifferenz zwischen den beiden Strahlen A und A' - bedingt durch Phasensprünge an den Grenzflächen bzw. durch die Lichtwegdifferenz in der Schicht - kommt es zur Verstärkung oder zur Verringerung der Lichtintensität. Dieses Phänomen wird bei der Interferenzschichtenmetallographie zur Kontraststeigerung genutzt.

Im folgenden steht der Index 0 für das Medium, durch das der Strahl in die Schicht eindringt. Meistens handelt es sich dabei um Luft mit dem Brechungsindex  $n_0 \approx 1$ , seltener um Immersionsöl, das üblicherweise eine Brechzahl ( $n_0 = 1,52$ ) besitzt, die über weite Bereiche der Wellenlänge konstant ist.

Die Größen, die durch die Schicht vorgegeben sind, werden mit dem Index s gekennzeichnet, falls es sich um einen absorptionsfreien Beschichtungswerkstoff handelt, oder bei absorbierenden Materialien mit dem Index z. Die durch die Probe vorgegebenen Parameter sind mit p gekennzeichnet.

Trifft Licht einer vorgegebenen Wellenlänge auf das System, so wird ein Teil (A) sofort reflektiert, während der Rest in die Schicht eindringt /35/. Nach mehrfacher Reflexion an den Grenzflächen Luft/Schicht und Schicht/Probe tritt wieder ein Teil (A') des Strahls aus und überlagert sich ( $R_{osp}$ ) dem direkt reflektierten Licht, wie in Abbildung 4.2 dargestellt ist /36/. Bei der Reflexion an der Grenzfläche Schicht/Probe ändert sich die Phasenlage des Lichtes, was als Phasensprung  $\delta_{sp}$  bezeichnet wird. Bei absorbierenden Schichten tritt zusätzlich ein Phasensprung an der Grenzfläche Luft/Schicht auf. Zusammen mit dem Phasensprung ergibt die Lichtwegdifferenz des Lichtes, das in die Schicht eingedrungen ist, eine Phasenverschiebung gegenüber dem direkt reflektierten Licht /38, 37/.

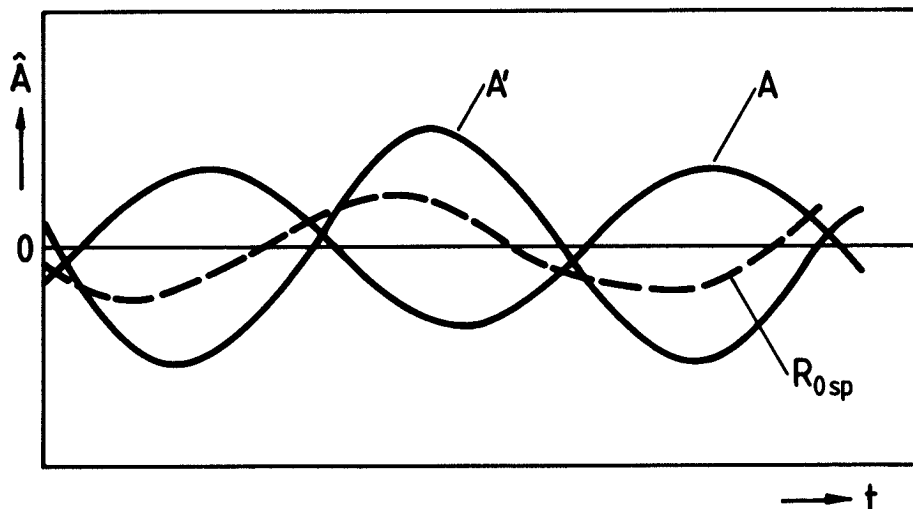


Abb. 4.2

Das Wellenmodell zeigt die Amplituden  $\hat{A}$  der Teilstrahlen A und A' sowie der Resultierenden  $R_{osp}$  als Funktion der Zeit t. Der an der Grenzfläche Luft/Schicht direkt reflektierte Strahl (A) bildet mit dem phasenverschobenen, an der Grenzfläche Schicht/Probe reflektierten Strahl (A') die Gesamtreflexion  $R_{osp}$  /35/.

Bei nichtabsorbierenden Interferenzschichten ist die Phasenverschiebung zwischen den Teilbündeln des reflektierten Lichts bei vorgegebenem Probenmaterial durch die Schichtdicke, die gewählte Lichtwellenlänge und den Brechungsindex des Schichtwerkstoffes bestimmt. Dadurch können durch Änderung dieser Parameter unterschiedliche Kontraste eingestellt werden /39/. Beträgt zum Beispiel die Phasenverschiebung ein geradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge, kommt es zu einer Verstärkung der Lichtintensität. Von praktischer Bedeutung für die Kontrastverstärkung bei vielphasigen metallischen Legierungen ist jedoch der Fall, bei dem der Gangunterschied ein ungeradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt und dadurch eine Verminderung der Intensität des reflektierten Lichtes entsteht. Dieser Zustand, bei dem "Wellenberg" und "Wellental" aufeinanderfallen, wird "Phasenbedingung" genannt. Sind zusätzlich die Amplituden  $A'$  und  $A$  gleich, so ist auch die "Amplitudenbedingung" erfüllt, und es kommt zu einer völligen Auslöschung des Lichtes. Die Interferenzschichtenmetallographie strebt die Erfüllung beider Bedingungen jeweils für einen der zu differenzierenden Gefügebestandteile an, da dann maximaler Kontrast zur Umgebung vorliegt /40/. Die Bedingungen für hohen Kontrast bei Beschichtung mit nicht absorbierenden Materialien lassen sich demnach folgendermaßen zusammenfassen:

- Phasenbedingung:

Sie ist erfüllt, wenn der Gangunterschied bzw. die Phasenverschiebung ein ungeradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt. Dann besteht zwischen Schichtdicke und Wellenlänge der Zusammenhang

$$d_s = m \cdot \frac{\lambda}{4 \cdot n_s} + \frac{\lambda}{4 \cdot n_s} (\delta_{sp} - 1)$$

Hierbei ist  $m$  die Ordnung der Interferenz /41/.

- Amplitudenbedingung:

Dazu müssen die Amplituden des direkt reflektierten und des nach Mehrfachreflexion in der Schicht austretenden Bündels gleich sein  
 $A = A'$

Sind diese beiden Voraussetzungen für einen Gefügebestandteil erfüllt, für die Umgebung aber nicht, nimmt der Kontrast  $K$ , der sich aus der Differenz der Reflexionsvermögen zweier Bestandteile errechnet, den maximalen Wert an. Da  $K$  normiert wird, liegt sein Wert zwischen 0 (kein Kontrast) und 1 (maximaler Kontrast) /42/.

$$K = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \quad (4.1)$$

mit  $R_1 > R_2$

Hierbei bedeuten:

K Kontrast

$R_1$  Reflexionsvermögen des Gefügebestandteils 1

$R_2$  Reflexionsvermögen des Gefügebestandteils 2

Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Verlauf des Reflexionsvermögens einer Phase A und einer Phase B, die zur Kontrastverstärkung beschichtet wurden. Das Reflexionsvermögen der Phase A erreicht bei der Wellenlänge  $\lambda_1$  ein Minimum, da die Interferenzbedingungen für diesen Gefügebestandteil erfüllt sind. Entsprechendes gilt für die Phase B bei der Wellenlänge  $\lambda_2$ . Die Differenz beider Kurvenzüge entspricht bis auf die jeweilige Normierung dem Kontrast K (vgl. Gl. (4.1)). In dem Bereich der Wellenlängen, bei denen das Reflexionsvermögen eines Gefügebestandteils minimal wird, liegt ein Kontrastmaximum vor (Abb. 4.4), während bei Gleichheit des Reflexionsvermögens beide Bestandteile nicht optisch voneinander getrennt werden können /43/.

Den tatsächlichen Verlauf des Reflexionsvermögens und des Kontrastes in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge zeigen am Beispiel des Werkstoffes HASTELLOY X die Abbildungen 4.5 und 4.6. Für diese Messung wurde die Probe in einer Gasionenkammer mit Eisenoxid beschichtet.

## 4.2 Theorie der interferierenden Schichten

Das Reflexionsvermögen eines nicht absorbierenden unbeschichteten Körpers läßt sich mathematisch auf der Grundlage der Fresnelschen Formeln beschreiben, in denen  $n_p$  den Brechungsindex des nichtabsorbierenden Körpers angibt und  $n_o$  die Brechzahl des angrenzenden Mediums, hier Luft mit  $n_o \approx 1$  /44/. Das Reflexionsvermögen ist dann folgendermaßen definiert:

$$R_{op} = \left( \frac{n_p - n_o}{n_p + n_o} \right)^2 \quad (4.2)$$

Das Reflexionsverhalten von Glas läßt sich zum Beispiel durch diese einfache Formel beschreiben, wobei der Brechungsindex für die meisten Glassorten den Wert  $n_p = 1.52$  annimmt /44/. Bei einer metallischen Oberfläche, die für Licht im Gegensatz zu Glas stark absorbierend ist, kann diese einfache

Abb. 4.3

Der schematische Verlauf des Reflexionsvermögens  $R$  zweier unterschiedlicher Phasen A und B, aufgetragen über der Lichtwellenlänge  $\lambda$ . Bei einer bestimmten Wellenlänge ( $\lambda_1, \lambda_2$ ) ist jeweils für eine der Phasen die Interferenzbedingung erfüllt, und das Reflexionsvermögen nimmt einen Minimalwert an.

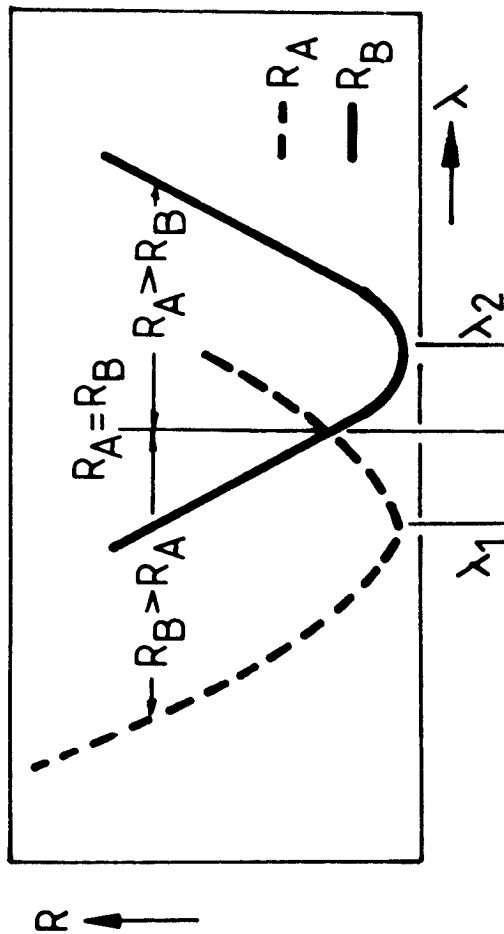
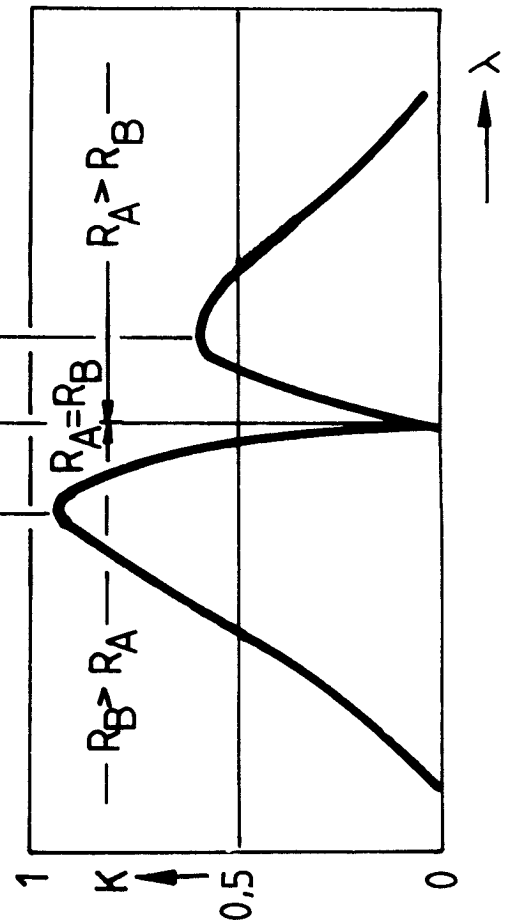


Abb. 4.4

Der Kontrast  $K$  zwischen den Phasen A und B als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ .  $K$  läßt sich nach Gl. 4.1 aus den Reflexionsvermögen zweier Phasen ermitteln. Der Kontrast wird in den Wellenlängenbereichen maximal, in denen das Reflexionsvermögen der einzelnen Phasen am geringsten ist. Bei Gleichheit der Reflexionsvermögenswerte ( $R_A = R_B$ ) strebt der Kontrast gegen Null /43/.



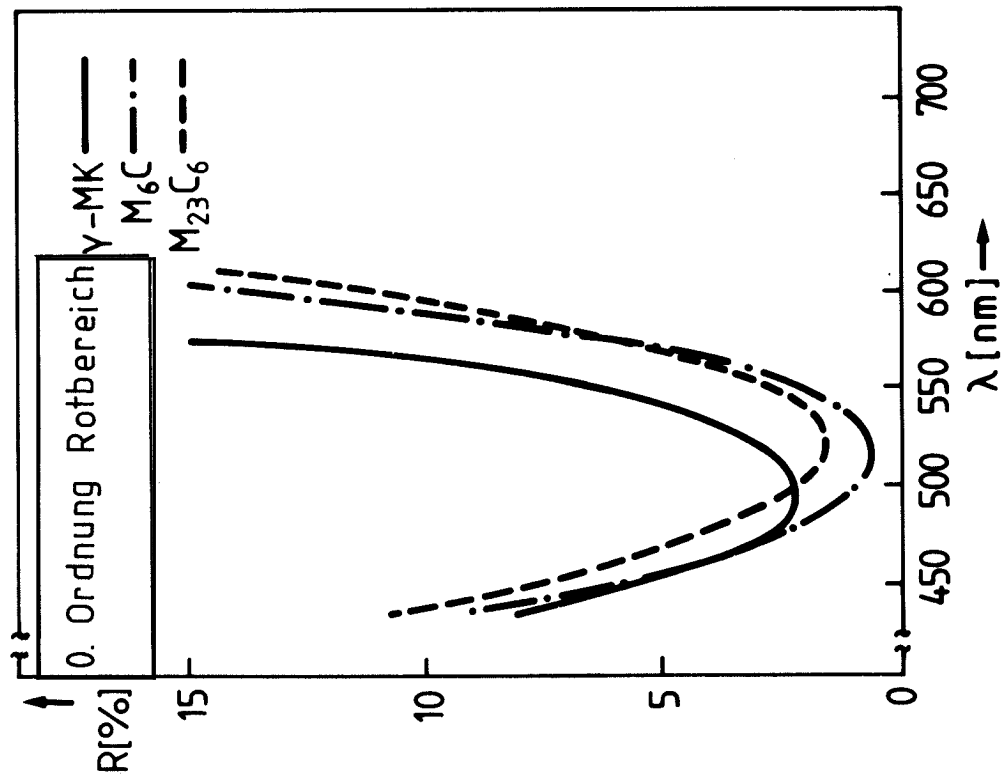


Abb. 4.5

Reflexionsvermögen  $R$  aufgetragen über der Wellenlänge  $\lambda$ : Die einzelnen Gefügebestandteile des Werkstoffes HASTELLOY X ( $\gamma$ -MK =  $\gamma$ -Mischkristall) nehmen bei unterschiedlichen Lichtwellenlängen ein Reflexionsminimum an.

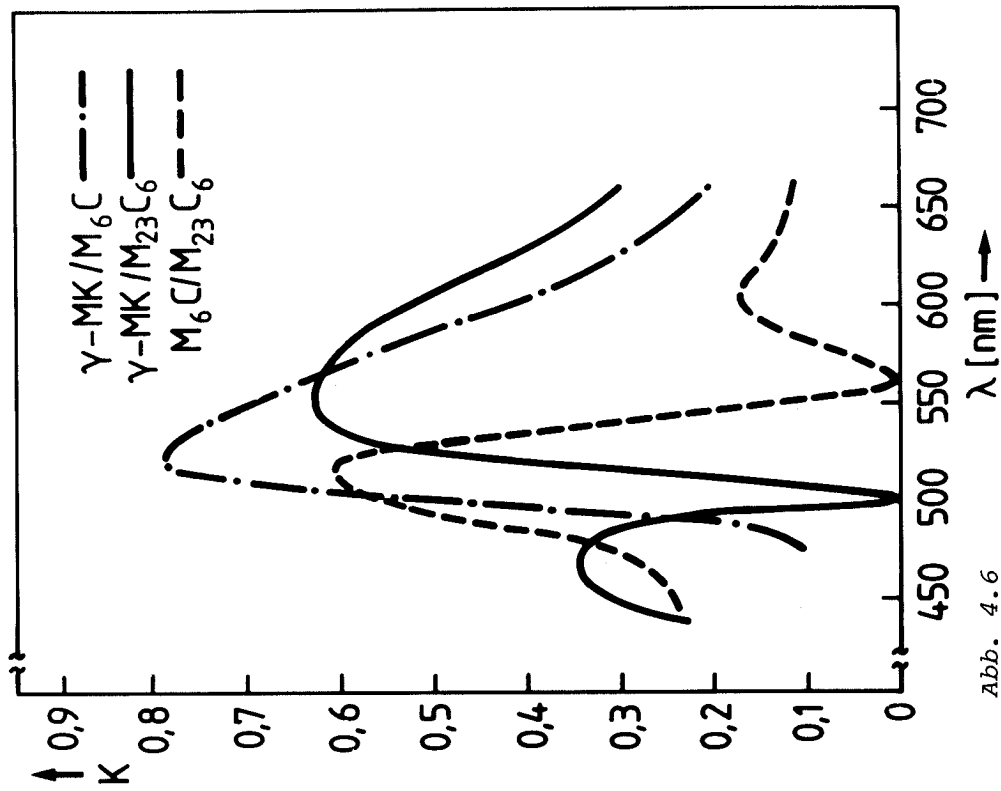


Abb. 4.6

Aus den Verläufen des Reflexionsvermögens (Abb. 4.5) läßt sich nach Gl. 4.1 der Kontrast zwischen den einzelnen Gefügebestandteilen bestimmen. Durch die Wahl der geeigneten Lichtwellenlänge  $\lambda$  kann der Kontrast für jeweils zwei Phasen immer optimal eingestellt werden. So weisen beispielsweise der  $\gamma$ -Mischkristall und die  $M_6C$ -Phase für eine Wellenlänge  $\lambda = 530$  nm einen extrem hohen Kontrast ( $K \approx 0,8$ ) auf.

Formel nicht angewandt werden. Für diesen Fall wird die Brechzahl  $n_p$  durch einen komplexen Wert  $n^*$  ersetzt, bei dem der Imaginärteil den Absorptionskoeffizienten  $k_p$  enthält /45/

$$n^* = n_p - i \cdot k_p$$

Durch Einsetzen von  $n^*$  in Gleichung (4.2) und Erweitern mit dem konjugiert komplexen Wert erhält man für das Reflexionsvermögen der metallischen Oberfläche:

$$R_{op} = \frac{(n_p - n_o)^2 + k_p^2}{(n_p + n_o)^2 + k_p^2} \quad (4.3)$$

Wird das Reflexionsvermögen als freier Parameter vorgegeben, so läßt sich Gl. (4.3) umformen, so daß eine formelmäßige Abhängigkeit zwischen  $k_p$  und  $n_p$  entsteht.

$$k_p^2 + (n_p - n_o \frac{1 + R_{op}}{1 - R_{op}})^2 = 4 R_{op} (\frac{n_o}{1 - R_{op}})^2 \quad (4.4)$$

Diese Beziehung stellt bei Variation von  $n_p$  und  $k_p$  Kurven gleichen Reflexionsvermögens  $R_{op}$  dar. Die Kurven sind Kreise mit den Koordinaten des Kreismittelpunktes:

$$k_p = 0, \quad n_1 = n_p = n_o \frac{1 + R_{op}}{1 - R_{op}} \quad (4.5)$$

und dem Radius:

$$\rho_1 = \rho_{op} = \frac{2 n_o R_{op}^{1/2}}{1 - R_{op}} \quad (4.6)$$

Aus Abbildung 4.7 läßt sich unmittelbar das Reflexionsvermögen  $R_{op}$  einer metallischen Phase mit Hilfe ihrer optischen Konstanten  $k_p$  und  $n_p$  ermitteln. Der Kontrast zu einer zweiten Phase läßt sich nach Gl. (4.1) als Differenz der Reflexionsvermögen beider Phasen ermitteln.

Wird die Probe mit einem absorptionsfreien Werkstoff beschichtet, kann das Diagramm nicht mehr verwendet werden, da nun das Reflexionsvermögen durch Überlagerung der Teilreflexionen an den Grenzflächen Luft/Schicht und Schicht/Probe entsteht. Die meisten Eisen- und Nickelbasislegierungen sind hochreflektierend. Bei ihnen ist die Reflexion an der Grenzfläche Luft/Schicht geringer als an der Grenzfläche Schicht/Probe.

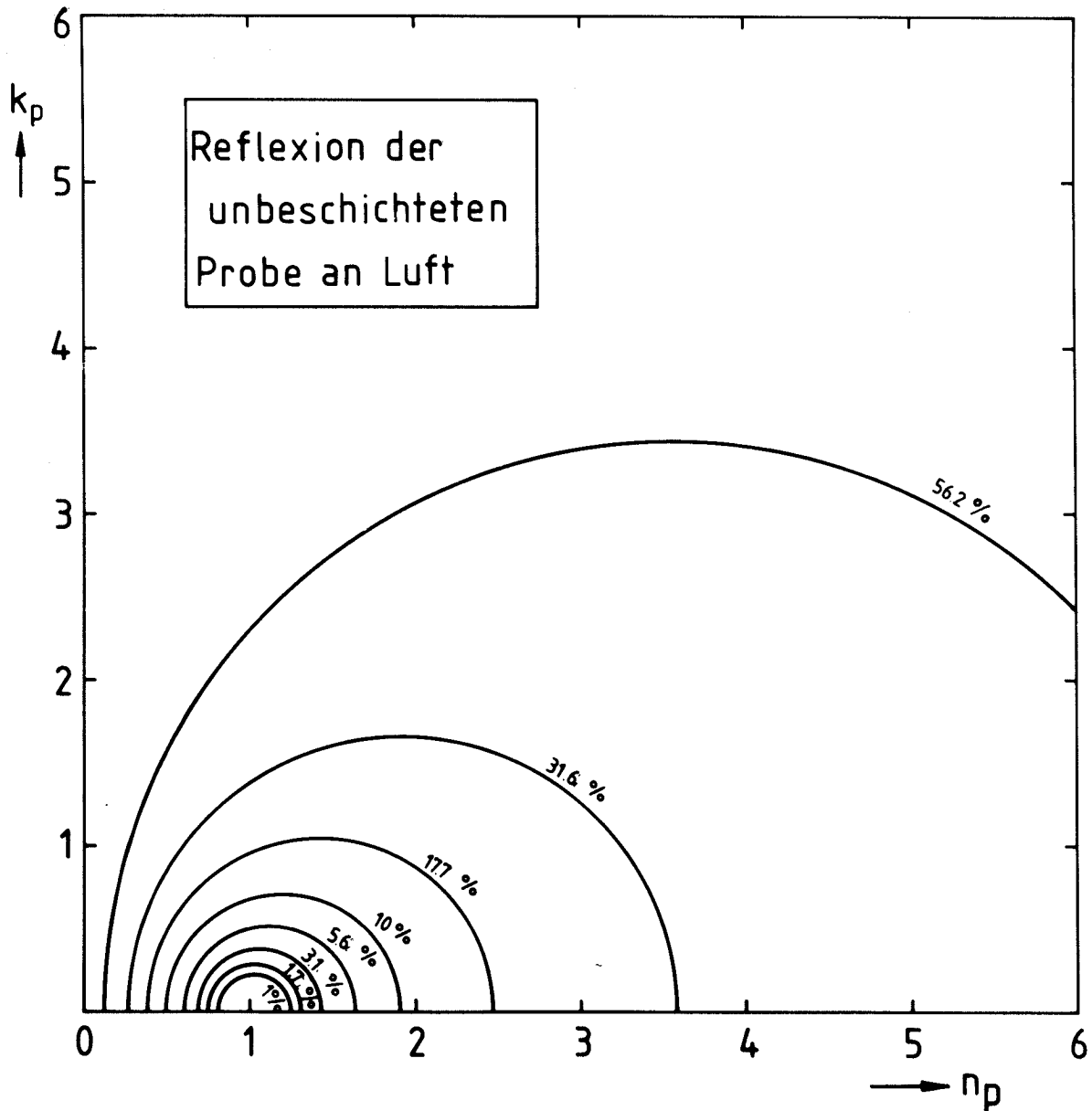


Abb. 4.7

Die Kreise stellen Kurven gleichen Reflexionsvermögens dar, aufgetragen über den optischen Konstanten Brechungsindex ( $n_p$ ) und Absorptionskoeffizient ( $k_p$ ) der metallischen Phase. Durch diese beiden Werte ist jeder Gefügebestandteil als ein Punkt in diesem Diagramm charakterisiert, so daß das zugehörige Reflexionsvermögen sofort abgelesen werden kann. Die Werte für das Reflexionsvermögen beruhen auf einer logarithmischen Teilung, bei der auf zwei benachbarten Kurven liegende Phasen immer konstanten Kontrast von  $K = 0,44$

$$\text{z.B. } K = \frac{0,56 - 0,316}{0,56} = 0,44$$

besitzen (Gl. 4.1). Da der Kontrast von einer Linie konstanten Reflexionsvermögens zur nächsten gleich ist, die Kurvenverläufe für hohes Reflexionsvermögen jedoch einen großen Abstand voneinander haben, sind hochreflektierende Gefügebestandteile, wie z.B. die der Eisen- oder Nickelbasislegierung, optisch nur schwer zu trennen.

An der Grenzfläche Luft/Schicht gilt für das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Amplitude:

$$r_{os} = \frac{n_s - n_o}{n_s + n_o} \quad (4.7)$$

Für das an der Grenzfläche Schicht/Probe reflektierte Licht gilt:

$$r_{sp} = \sqrt{\frac{(n_p - n_s)^2 + k_p^2}{(n_p + n_s)^2 + k_p^2}} \quad (4.8)$$

Zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl entsteht eine Phasendifferenz. Der Phasenwinkel  $\alpha$  beträgt:

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_s}{\lambda} \cdot d_s - \delta_{sp} \quad (4.9)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen läßt sich das Reflexionsvermögen der beschichteten Probe berechnen:

$$R_{osp} = \frac{r_{os}^2 + r_{sp}^2 - 2 r_{os} r_{sp} \cos \alpha}{1 + r_{os}^2 + r_{sp}^2 - 2 r_{os} r_{sp} \cos \alpha} \quad (4.10)$$

Wie schon in der Einführung dieses Kapitels erläutert wurde, wird versucht, die Bedingungen so zu wählen, daß ein Gefügebestandteil minimale Reflexion aufweist, um so maximalen Kontrast zu erzielen. Dies ist der Fall, wenn der Kosinus des Winkels  $\alpha$  maximal wird, d.h. den Wert 1 annimmt. Für das so festgelegte Reflexionsvermögen im Interferenzminimum gilt dann:

$$R_{osp_{Min}} = \left( \frac{r_{os} - r_{sp}}{1 + r_{os} r_{sp}} \right)^2 \quad (4.11)$$

Auch die Gleichung (4.11) kann mit  $R_{osp}$  als Parameter graphisch über den optischen Konstanten  $n_p, k_p$  aufgetragen werden. Man erhält eine Kreisschar, deren Gleichung lautet:

$$\left( n_p - n_s \frac{1 + r_{sp}^2}{1 - r_{sp}^2} \right)^2 + k_p^2 = \left( \frac{2 n_s}{1 - r_{sp}^2} \right)^2 r_{sp}^2 \quad (4.12)$$

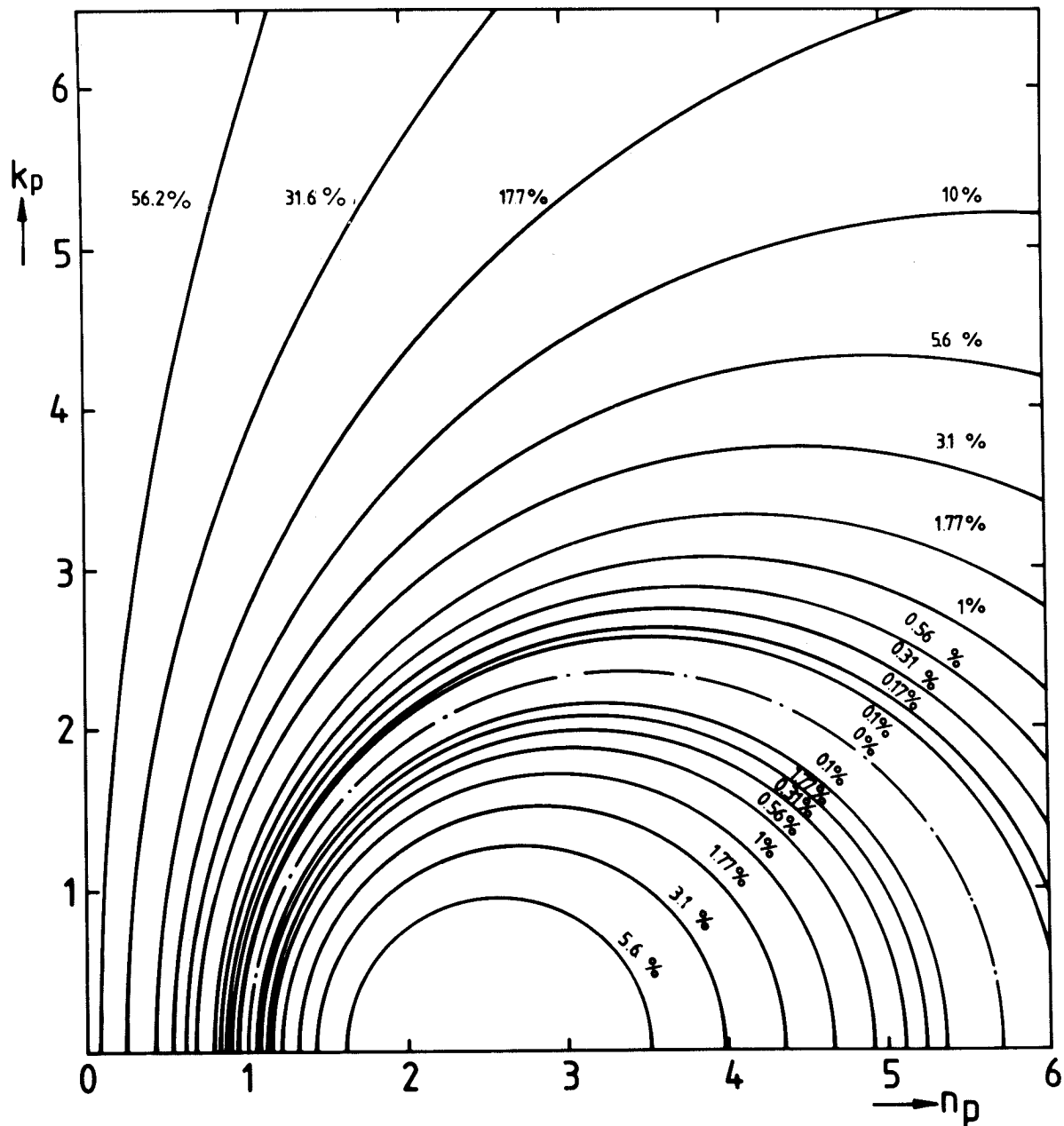


Abb. 4.8

Die Linien konstanten Reflexionsvermögens ( $R_{osp}$ ) gelten für das Interferenzminimum (0. Ordnung) bei einer Beschichtung mit ZnS ( $n_s = 2,39$ ,  $\lambda = 550$  nm). Es wurde für das Reflexionsvermögen dieselbe logarithmische Teilung wie in Abb. 4.7 gewählt, so daß der Kontrast zweier Phasen, die auf aufeinanderfolgenden Kurven liegen,  $K = 0,44$  beträgt. Dem engen Abstand der Linien ist zu entnehmen, daß die Beschichtung zu einer wesentlichen Erhöhung des Kontrastes führt (vgl. Abb. 4.7), insbesondere dann, wenn die zu unterscheidenden Phasen ähnliche optische Konstanten aufweisen. Auch für die hochreflektierenden Werkstoffe, die durch ihre Lage im oberen Teil dieses Diagrammes charakterisiert sind, ergibt sich eine gute Gefügeentwicklung. Von besonderer Bedeutung ist die Linie  $R_{osp} = 0$ . Wird das Reflexionsvermögen eines Gefügebestandteils vollkommen ausgelöscht, während die Umgebung eine Restintensität besitzt, so entsteht maximaler Kontrast  $K = 1$  (vgl. Kap. 4.1). Durch die Vorgabe frei wählbarer Parameter (Wellenlänge, optische Konstanten der Schicht) wird versucht, diesen Zustand für einen der Gefügebestandteile einzustellen.

Die Koordinaten des Mittelpunktes sind:

$$k_p = 0; n_2 = n_p = n_s \frac{1 + r_{sp}^2}{1 - r_{sp}^2} \quad (4.13)$$

Der Radius beträgt:

$$\rho_2 = \rho_{osp} = \frac{2 n_s r_{sp}}{1 - r_{sp}^2} \quad (4.14)$$

Abbildung 4.8 zeigt für eine Beschichtung mit ZnS ( $n_s = 2,4$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 550$  nm) die entsprechenden Kurven bei Erfüllung der Amplitudenbedingung. Mit Hilfe dieses Diagramms kann der Kontrast zwischen zwei Phasen im beschichteten Zustand bestimmt werden. Von besonderer Wichtigkeit ist in diesem Zusammenhang die Kurve  $R_{osp} = 0$ . Sind die Bedingungen so gewählt, daß die Reflexion einer Phase den Wert Null erreicht, während die der Umge-

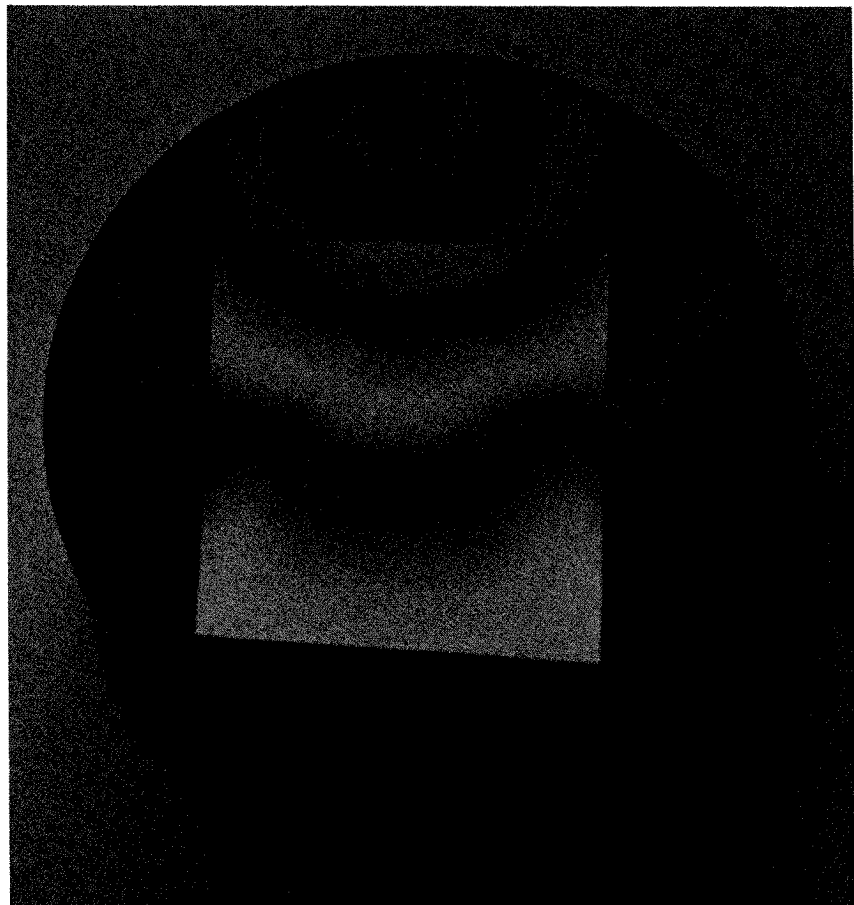
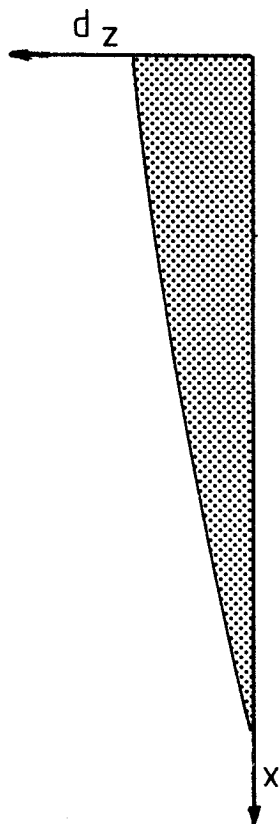


Abb. 4.9

Durch Interferenz werden Anteile des Lichtes herausgefiltert und die beschichtete Probe erscheint im weißen Auflicht farbig. Da die Schicht keilförmig ist, werden in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterschiedliche Farben unterdrückt, so daß Farbringsysteme, die "Newtonschen Ringe", entstehen. Die Skizze zeigt schematisch den Verlauf der Schichtdicke  $d_z$  in der Probenmitte.

bung nur gemindert wird, ist der Kontrast maximal (vgl. hierzu auch Kapt. 4.1). Allerdings arbeitet man hier bereits mit kleinen Absolutwerten der Reflexion, die bei der praktischen Messung große Fehler verursachen können.

Da in die Berechnung der Reflexion im Interferenzminimum weder die Schichtdicke noch die Lichtwellenlänge eingeht, hat dieser Fall für die Praxis besondere Bedeutung, wie im folgenden noch gezeigt wird.

Interferenzen sind auch die Erklärung für das Entstehen von Farbringsystemen auf beschichteten Proben bei Beleuchtung mit weißem Licht. Ist die aufgebraute Schicht keilförmig, werden in Abhängigkeit von der Dicke einzelne Wellenlängen herausgefiltert, und es entsteht die Komplementärfarbe. Die entstehenden Farbringsysteme werden als Newtonsche Ringe bezeichnet (Abb. 4.9).

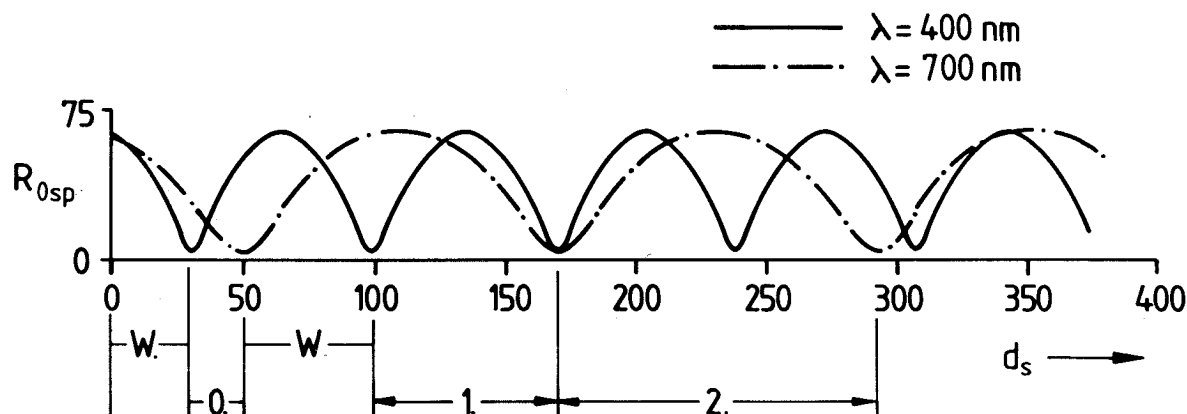


Abb. 4.10

Durch keilförmig aufgebraute Schichten entstehen mehrere aufeinanderfolgende Farbringe. Die Skizze zeigt schematisch die Entstehung solcher Farbringsysteme (vgl. Abb. 4.9) am Beispiel einer absorptionsfreien Zinksulfidschicht ( $n_s = 2,39$ ), aufgebracht auf einen Träger mit den optischen Konstanten  $n_p = 2,0$ ,  $k_p = 3,0$ . Der sichtbare Bereich des Lichtes erstreckt sich von  $\lambda = 400$  nm (—) bis  $\lambda = 700$  nm (— · — · — ·).

Stellvertretend für diese beiden Wellenlängen wurde das Reflexionsvermögen  $R_{0sp}$  über der Schichtdicke  $d_s$  aufgetragen. Durch Interferenz wird die Lichtintensität bei der entsprechenden Wellenlänge gemindert, und das Reflexionsvermögen nimmt ein Minimum an, d.h. dieser Anteil des weißen Lichtes wird herausgefiltert, und es erscheint die Komplementärfarbe. Die farbigen Bereiche der Farbringsysteme erstrecken sich zwischen den Minima gleicher Ordnung von oberer und unterer Grenzkurve. Der mit "0" gekennzeichnete Bereich stellt somit das Farbringsystem nullter Ordnung dar; entsprechendes gilt für die Bereiche "1", und "2". Bei noch höheren Ordnungen kommt es zu einer Überschneidung der Farbringsysteme. Außerhalb dieser Bereiche erscheint die Schicht unbunt (W).

Das Auftreten mehrerer Farbringsysteme unterschiedlicher Ordnung kann graphisch durch die Auftragung des Reflexionskoeffizienten über der Schichtdicke für die obere und die untere Grenze des sichtbaren Lichtes verdeutlicht werden. Der Bereich des sichtbaren Lichtes ist durch die Wellenlängen 400 nm und 700 nm begrenzt. Abbildung 4.10 zeigt für einen Werkstoff mit  $n_p = 2$  und  $k_p = 3$  die Farbringsysteme nullter, erster und zweiter Ordnung. Zwischen den einzelnen Bändern liegen Stellen, die auf der Probe weiß erscheinen bzw. Mischfarben sind.

Da in der Praxis der Werkstoff vorgegeben ist, muß durch die Wahl eines geeigneten Schichtmaterials maximaler Kontrast eingestellt werden, das heißt, das Reflexionsvermögen eines Gefügebestandteils ist möglichst vollständig zu unterdrücken. Bei hochreflektierenden Werkstoffen wie den hier betrachteten Eisen- und Nickelbasislegierungen würden bei Beschichtung mit nichtabsorbierenden Materialien Werkstoffe mit großen Brechzahlen benötigt. Abbildung 4.11 zeigt die berechneten Kurven mit  $R_{osp} = 0$  für unterschiedliche Brechzahlen. Zusätzlich sind die optischen Konstanten einer hochreflektierenden Legierung und ihrer Phasen eingetragen, die erst mit Schichtbrechzahlen  $n_s > 3$  die Bedingung  $R_{osp} = 0$  erreichen.

Für die Höhe der Schichtbrechzahlen besteht allerdings eine natürliche Grenze von ca.  $n_s = 4$ , so daß bei hochreflektierenden Werkstoffen kein guter Kontrast mit absorptionsfreien Schichten erzielt werden kann. Abbildung 4.12 zeigt am Beispiel der Matrix des Werkstoffes M21, daß eine Minderung des Reflexionsvermögens nur mit extremen Schichtdicken bzw. hohen Schichtbrechzahlen möglich ist.

#### Absorbierende Schichtwerkstoffe

Die Wirkung absorbierender Beschichtungen beruht auf der Schwächung des in die Schicht eindringenden Lichtes, so daß die direkt reflektierte und die aus tretende Welle Amplituden ähnlicher Größe aufweisen (Abb. 4.13).

Wird ein dünner, absorbierender Film auf ein Gefüge aufgebracht, muß bei der Aufstellung der Gleichungen zur Berechnung des Reflexionskoeffizienten der Absorptionskoeffizient  $k_z$  der Schicht berücksichtigt werden. Durch die Einführung eines komplexen Schichtbrechungsindex kann die Berechnung der optischen Konstanten und der Reflexion entsprechend dem bisherigen Verfahren durchgeführt werden.

Für den Reflexionskoeffizienten an der Grenzfläche Umgebung/Schicht gilt:

$$r_{oz} = \sqrt{\frac{(n_z - n_o)^2 + k_z^2}{(n_z + n_o)^2 + k_z^2}} \quad (4.15)$$

Der an dieser Stelle auftretende Phasensprung  $\delta_{oz}$  beträgt:

$$\delta_{oz} = \frac{2 n_o k_z}{n_o^2 - n_z^2 - k_z^2} \quad \delta_{oz} \neq \pi \quad (4.16)$$

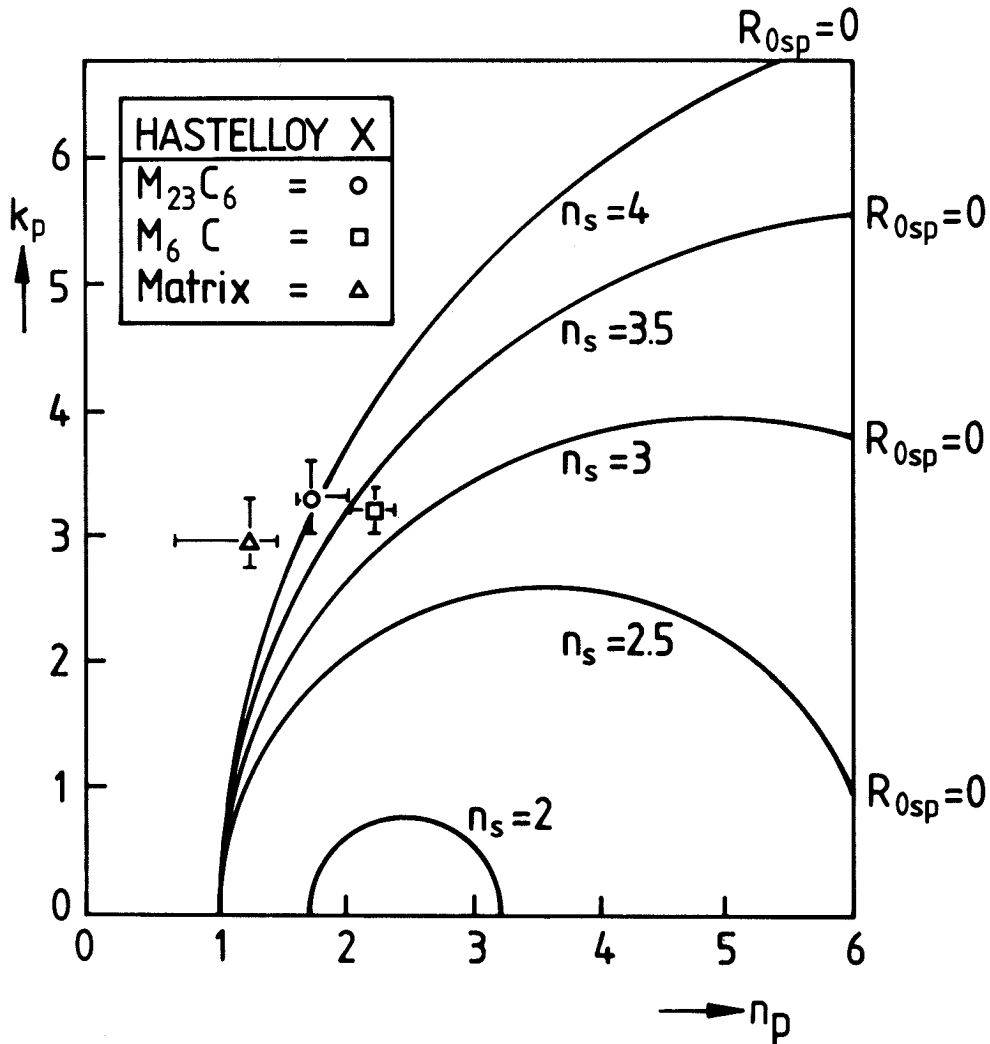
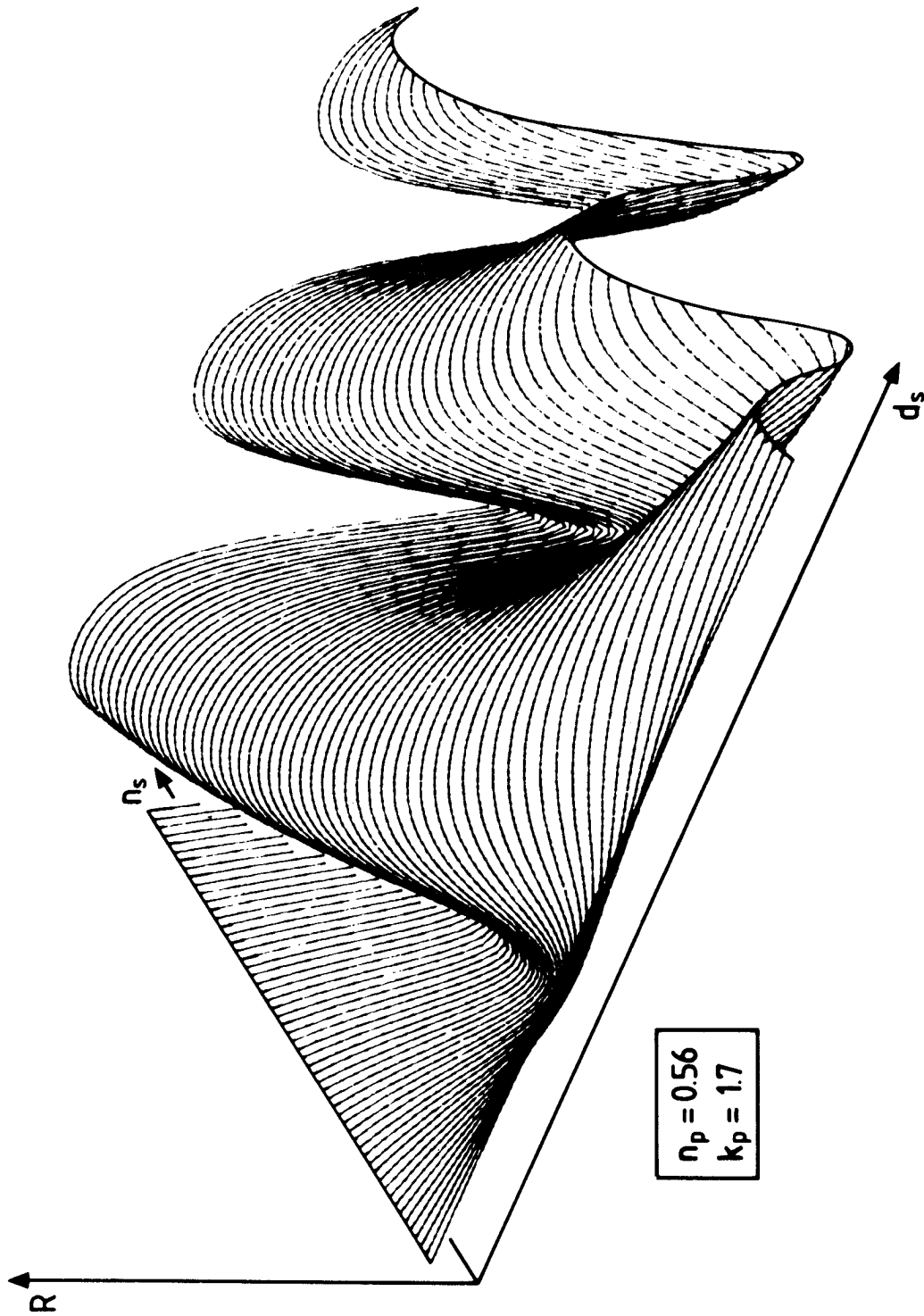


Abb. 4.11

Für absorptionsfreie Schichten sind die berechneten Kurven totaler Auslöschung  $R_{0sp} = 0$  bei steigender Brechzahl  $n_s$  über den optischen Konstanten der Phase ( $n_p, k_p$ ) aufgetragen. Soll das Reflexionsvermögen eines hochreflektierenden Gefügebestandteils (z.B. HASTELLOY X mit seinen Phasen) vollkommen gemindert werden, so ist eine Schichtbrechzahl von  $n_s > 3$  notwendig. In der Praxis werden jedoch bei absorptionsfreien Schichten maximale Brechzahlen von  $n_s \approx 3$  erreicht.



**Abb. 4.12:** Am Beispiel der Matrix des Werkstoffs M21 ist das Reflexionsvermögen  $R$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_s$  und der Schichtbrechzahl  $n_s$  für eine Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm dargestellt. Dabei wurde der Brechungsindex bis  $n_s = 4$  erhöht und die Schichtdicke von 0 bis 200 nm variiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß zur starken Minderung der Intensität an hochreflektierenden Metallen große Schichtbrechzahlen erforderlich sind.

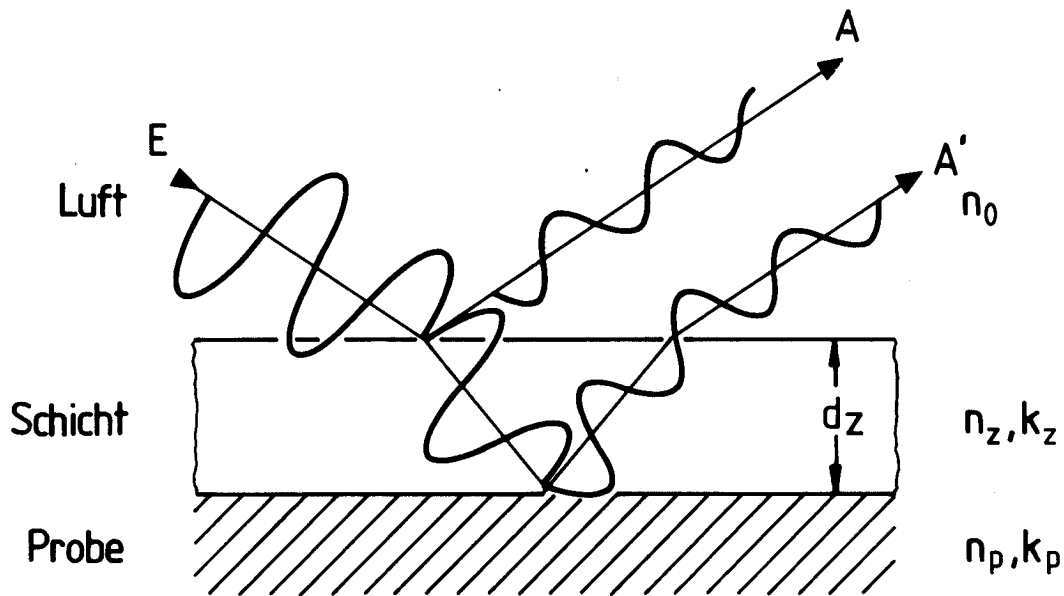


Abb. 4.13

Die Wirkung absorbierender Schichten beruht auf der Schwächung des in sie eintretenden Teilstrahls. Dies ist besonders bei hochreflektierenden Phasen von Bedeutung, bei denen die Teilreflexion an der Grenzfläche Schicht/Probe größer ist als diejenige an der Grenzfläche Luft/Schicht. Bei richtiger Wahl der Schichtparameter ( $n_z, k_z, d_z$ ) besitzen die sich überlagernden Strahlen A und A' gleiche Amplitude und löschen sich aus.

Der Reflexionskoeffizient an der Grenzfläche Schicht/Träger ergibt sich zu:

$$r_{zp} = \sqrt{\frac{(n_p - n_z)^2 + (k_p - k_z)^2}{(n_p + n_z)^2 + (k_p + k_z)^2}} \cdot e^{-\frac{4\pi k_p}{\lambda} \cdot d_z} \quad (4.17)$$

Für die Phasenlage  $\alpha$  an dieser Grenzfläche gilt:

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot n_z}{\lambda} d_z - \arctan \frac{2 n_z k_p - 2 n_p k_z}{n_z^2 + k_z^2 - n_p^2 - k_p^2} \quad (4.18)$$

Aus diesen Teilgrößen läßt sich das Reflexionsvermögen einer Oberfläche nach Beschichtung mit einem absorbierenden Film berechnen.

$$R_{ozp} = \frac{r_{oz}^2 + r_{zp}^2 + 2 r_{oz} r_{zp} \cos \delta_{oz} + \alpha}{1 + r_{oz}^2 \cdot r_{zp}^2 + 2 r_{oz} r_{zp} \cos \delta_{oz} - \alpha} \quad (4.19)$$

Abbildung 4.14 zeigt für diesen Fall den berechneten Verlauf der Reflexion über der Schichtdicke. Deutlich ist das Abklingen der Amplitude mit zunehmender Schichtdicke zu erkennen.

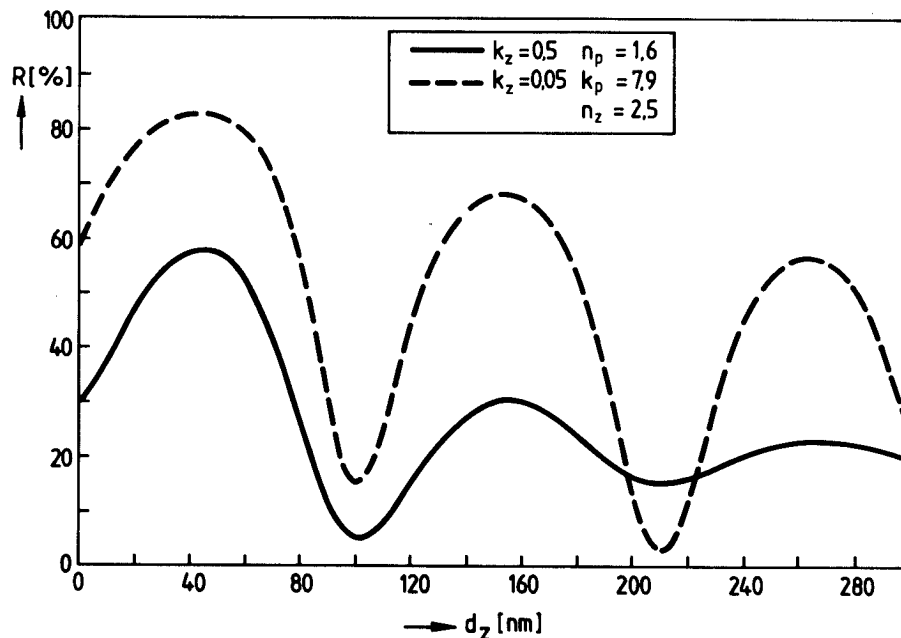


Abb. 4.14

Für Aluminium ( $n_p = 1,6$ ,  $k_p = 7,9$ ) ist der berechnete Verlauf des Reflexionsvermögens  $R$  für zwei verschiedene Beschichtungen ( $n_z = 2,5$ ,  $k_{z1} = 0,05$ ,  $k_{z2} = 0,5$ ) in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_z$  aufgetragen. Mit zunehmender Schichtdicke läßt das Reflexionsvermögen, bedingt durch die Absorption des Schichtwerkstoffes, nach.

Für diesen allgemeinsten Fall einer beschichteten Oberfläche läßt sich das Reflexionsvermögen in den Minima nicht mehr als geschlossene Funktion wie in den Abbildungen 4.7 und 4.8 in ein  $n_p$ -,  $k_p$ -Diagramm eintragen. Durch rechnergestützte Methoden lassen sich jedoch die Kurven konstanter Reflexion in einem Iterationsverfahren ermitteln und über den optischen Konstanten der Phase auftragen.

Besonders zur Untersuchung hochreflektierender Werkstoffe eignen sich absorbierende Schichten, wie das Beispiel in Abbildung 4.15 zeigt [47/].

In das Diagramm wurden die Kurven vollkommener Auslöschung eingetragen, wobei die Schichtbrechzahl  $n_z$  konstant gehalten ist und der Absorptionskoeffizient variiert.

Maximaler Kontrast zwischen Gefügebestandteilen kann durch die Wahl geeigneter Schichtwerkstoffe erzielt werden. Das Ergebnis einer Beschichtung läßt sich durch die beschriebenen Reflexionsrechnungen und den daraus resultierenden Kontrast abschätzen, wodurch umfangreiche vorbereitende Messungen umgangen werden können. Voraussetzung für solch eine Abschätzung ist jedoch die Kenntnis der in den Gleichungen vorkommenden optischen Konstanten sowohl des Gefüges als auch des Schichtwerkstoffes.

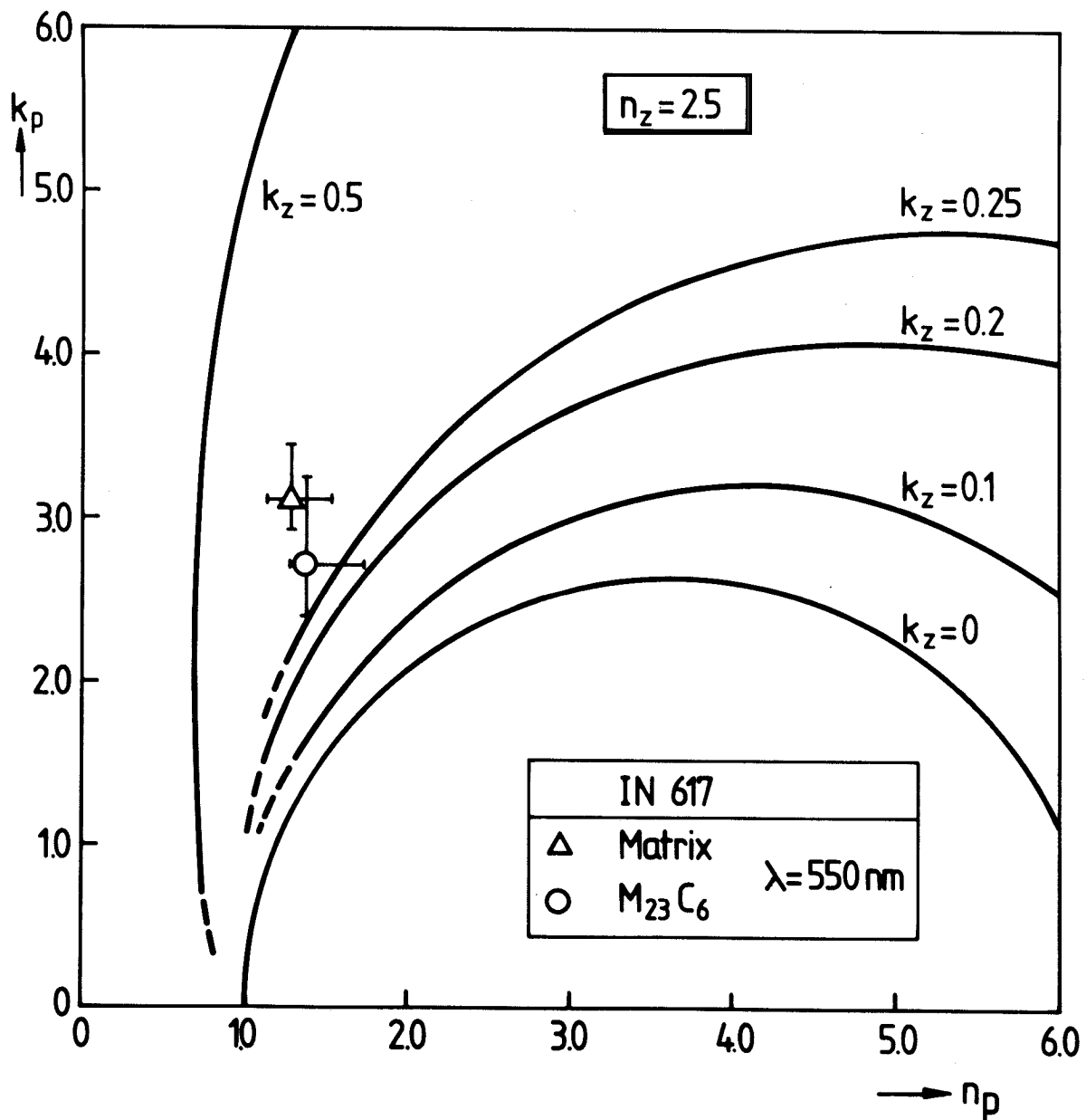


Abb. 4.15

Absorbierende Schichtwerkstoffe eignen sich besonders zur Kontrastierung hochreflektierender Legierungen. Bei konstanter Schichtbrechzahl  $n_z$  sind die Kurven völliger Auslöschung  $R_{0zp} = 0$  für verschiedene Absorptionskoeffizienten der Schicht  $k_z$  berechnet und über den optischen Konstanten des Gefüges ( $n_p$ ,  $k_p$ ) aufgetragen. Es wird deutlich, daß die Kurven mit steigendem Absorptionskoeffizienten sich dem Bereich der hochreflektierenden Werkstoffe - wie zum Beispiel der eingezeichneten Legierung IN 617 - nähern.

## 5 BESTIMMUNG OPTISCHER KONSTANTEN

In der überwiegenden Mehrzahl der hier interessierenden Fälle werden Untersuchungen an metallischen oder keramischen Werkstoffen durchgeführt, die stark absorbierende, d.h. hochreflektierende Oberflächen aufweisen. Die beiden optischen Konstanten, Brechungsindex ( $n_p$ ) und Absorptionskoeffizient ( $k_p$ ), müssen aus zwei unabhängigen Gleichungen ermittelt werden.

### 5.1 Bestimmung der optischen Gefügekonstanten

Das Reflexionsvermögen einer absorbierenden Oberfläche läßt sich berechnen, wenn der Absorptionskoeffizient und die Brechzahl bekannt sind. Zur Bestimmung der beiden unbekannten Größen werden zwei unabhängige Gleichungen benötigt. Es sollen zwei Verfahren vorgestellt werden, bei denen unterschiedliche Bestimmungsgleichungen die Berechnung der Absorption  $k_p$  und des Brechungsindex  $n_p$  erlauben.

#### 5.1.1 Bestimmung der optischen Gefügekonstanten durch Reflexionsmessungen in Luft und in Öl

Da das Reflexionsvermögen eines stark absorbierenden Werkstoffes nur durch seine eigenen optischen Konstanten und den Brechungsindex des umgebenden Mediums bestimmt ist, liegt es nahe, die einfache Beziehung Gl. (4.3) zur Bestimmung der charakteristischen Größen zu verwenden. Hierzu wird eine Reflexionsmessung in Luft ( $n_o = 1$ ) und eine weitere in Immersionsöl ( $n_o = 1.52$ ) durchgeführt /48/. Luft und Immersionsöl sind nicht absorbierende Medien, so daß die Kurven gleichen Reflexionsvermögens, aufgetragen über den optischen Gefügekonstanten, Kreisbögen darstellen. In Abbildung 5.1 geben die durchgezogenen Linien das Reflexionsvermögen in Luft und die gestrichelten das in Öl wieder. Durch den Schnittpunkt der zwei Kurven, die dem jeweils gemessenen Reflexionsvermögen in Luft bzw. in Öl entsprechen, sind die optischen Konstanten des Grundwerkstoffes und der darin enthaltenen Gefügebestandteile bestimmt.

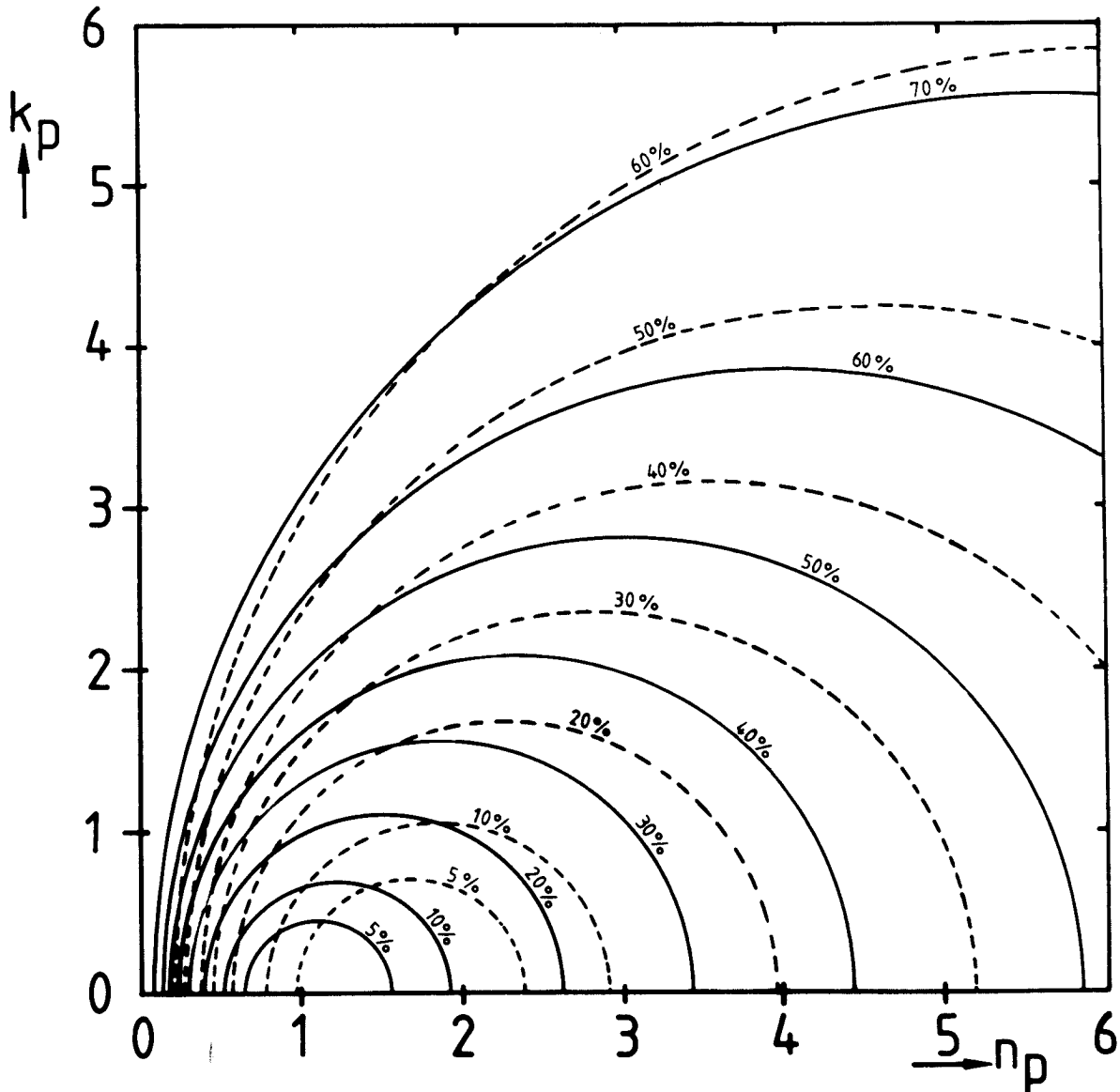


Abb. 5.1

Die optischen Konstanten eines Gefüges lassen sich durch Reflexionsmessungen in unterschiedlichen Medien (vgl. Gl. (4.3)) bestimmen. Eine Messung in Luft (ausgezogene Linien) und eine weitere in Immersionsöl mit  $n_o = 1,52$  (gestrichelte Linien) liefern die notwendigen Bestimmungsgleichungen. In der graphischen Darstellung lassen sich aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven die optischen Konstanten  $k_p$  und  $n_p$  ablesen.

Neben der graphischen Lösung ist es zweckmäßig, auf eine rechnerische Lösung zurückzugreifen. Der Brechungsindex von Luft wird im folgenden durch den Wert  $n_o = 1$  ersetzt, die mit dem zusätzlichen Index x versehenen Größen beziehen sich auf Immersionsöl /54/.

$$n_p = \frac{\frac{1}{2} (n_{ox}^2 - 1)}{n_{ox} \cdot \frac{1 + R_{opx}}{1 - R_{opx}} - \frac{1 + R_{op}}{1 - R_{op}}} \quad , \quad (5.1)$$

$$k_p = \sqrt{\frac{R_{op} \cdot (n_p + 1)^2 - (n_p - 1)^2}{1 - R_{op}}} \quad . \quad (5.2)$$

Die Bestimmung der optischen Konstanten der Gefügebestandteile durch Messung der Reflexion der unbeschichteten Probe in unterschiedlichen Immersionen hat sich jedoch nur bei schwach reflektierenden Werkstoffen als praktisch anwendbar erwiesen. Besitzt beispielsweise eine metallische Oberfläche an Luft ein Reflexionsvermögen von 60 % und in Öl eines von 50 %, treffen die Kurven unter einem schleifenden Schnitt aufeinander. Dadurch ergeben sich breite Zahlenbereiche als Lösungen. Auch der rechnerische Weg stößt auf Schwierigkeiten, da die Reflexionsmessungen immer mit Fehlern behaftet sind, so daß auch die resultierenden  $n_p$ - und  $k_p$ -Werte einer entsprechenden Streuung unterworfen sind.

Da Eisen- und Nickelbasislegierungen zu den hochreflektierenden Metallen gehören, muß die Bestimmung ihrer optischen Konstanten über ein etwas aufwendigeres Verfahren vorgenommen werden.

#### 5.1.2 Bestimmung der optischen Gefügekonstanten durch Reflexionsmessungen im beschichteten und polierten Zustand

Auch bei diesem Verfahren erhält man die erste Bestimmungsgleichung Gl. (4.3) aus der Reflexionsmessung in Luft, während die zweite durch eine Messung nach Beschichtung mit einem absorptionsfreien Werkstoff gegeben ist (Gl. (4.10)). Als Schichtwerkstoff ist Zinksulfid besonders geeignet /47/. Die Messung an der beschichteten Probe wird zweckmäßig im Interferenzminimum durchgeführt, da hier weder die Schichtdicke noch die Lichtwellenlänge in die Berechnung direkt eingehen. Mit der Kreiskoordinate  $n_1$  und dem Radius  $\rho_1$  für den unbeschichteten Zustand (Gl. (4.5) für  $n_1$ ; Gl. (4.6) für  $\rho_1$ ) und

den Daten für den beschichteten Zustand  $n_2$  (Gl. (4.13)) und  $\rho_2$  (Gl. (4.14)) lassen sich die optischen Konstanten des Gefüges berechnen /41/. Für den Brechungsindex gilt:

$$n_p = \frac{n_2 + n_1}{2} - \frac{\rho_2^2 - \rho_1^2}{2(n_2 - n_1)} \quad (5.3)$$

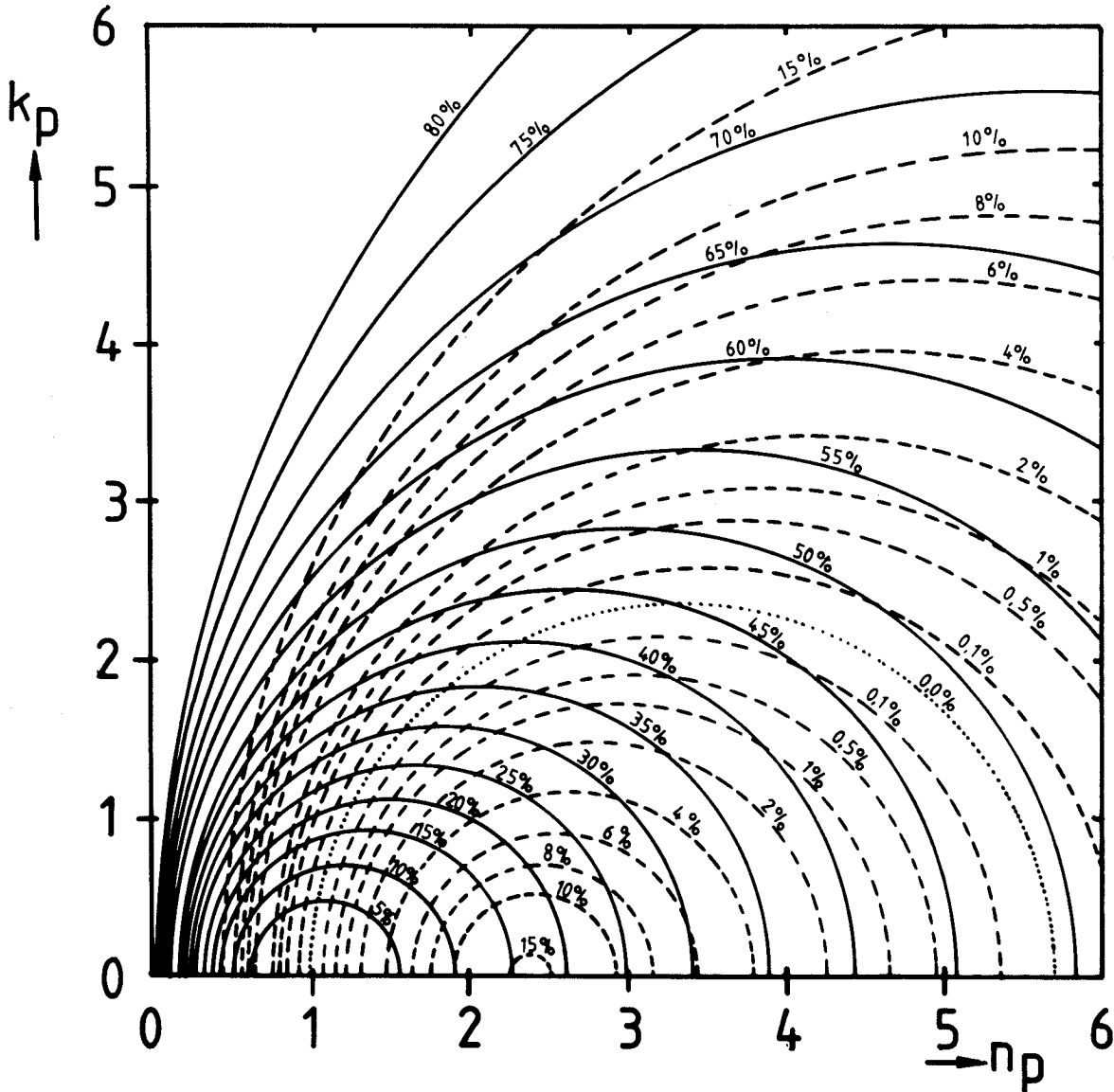


Abb. 5.2

Die optischen Konstanten Brechungsindex  $n_p$  und Absorptionskoeffizient  $k_p$  einer Phase lassen sich durch eine Messung im polierten Zustand und eine weitere nach Beschichtung mit einem absorptionsfreien Schichtwerkstoff bestimmen. In dem Diagramm stehen die durchgezogenen Linien für die Reflexion in Luft und die gestrichelten Linien für das Reflexionsvermögen bei Beschichtung mit Zinksulfid ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ). Der Schnittpunkt der Kurven erlaubt es, die optischen Gefügekonstanten auf den Achsen abzulesen.

und für den Absorptionskoeffizienten:

$$k_p = \sqrt{\frac{\rho_2^2 + \rho_1^2}{2} - \frac{(n_2 - n_1)^2 + \left(\frac{\rho_2 - \rho_1}{n_2 - n_1}\right)^2}{4}} \quad (5.4)$$

Für die praktische Anwendung bietet sich auch hier eine graphische Lösung (Abb. 5.2) an. Der Schnittpunkt der Kurven des jeweiligen Reflexionsvermögens im beschichteten Zustand und unbeschichtet bestimmt wieder die optischen Konstanten des Gefüges.

Ein Problem bei dieser Methode ist die Zweideutigkeit der Lösungen bei niedrig reflektierenden Oberflächen. Wie Abbildung 5.2 zu entnehmen ist, bestehen sowohl oberhalb als auch unterhalb der Kurve  $R_{\text{osp}} = 0$  Graphen gleichen Reflexionsvermögens im beschichteten Zustand. Die Werkstoffe, deren optische Konstanten unter der Kurve völliger Auslöschung liegen, weisen im beschichteten Zustand ein höheres Reflexionsvermögen an der Grenzfläche

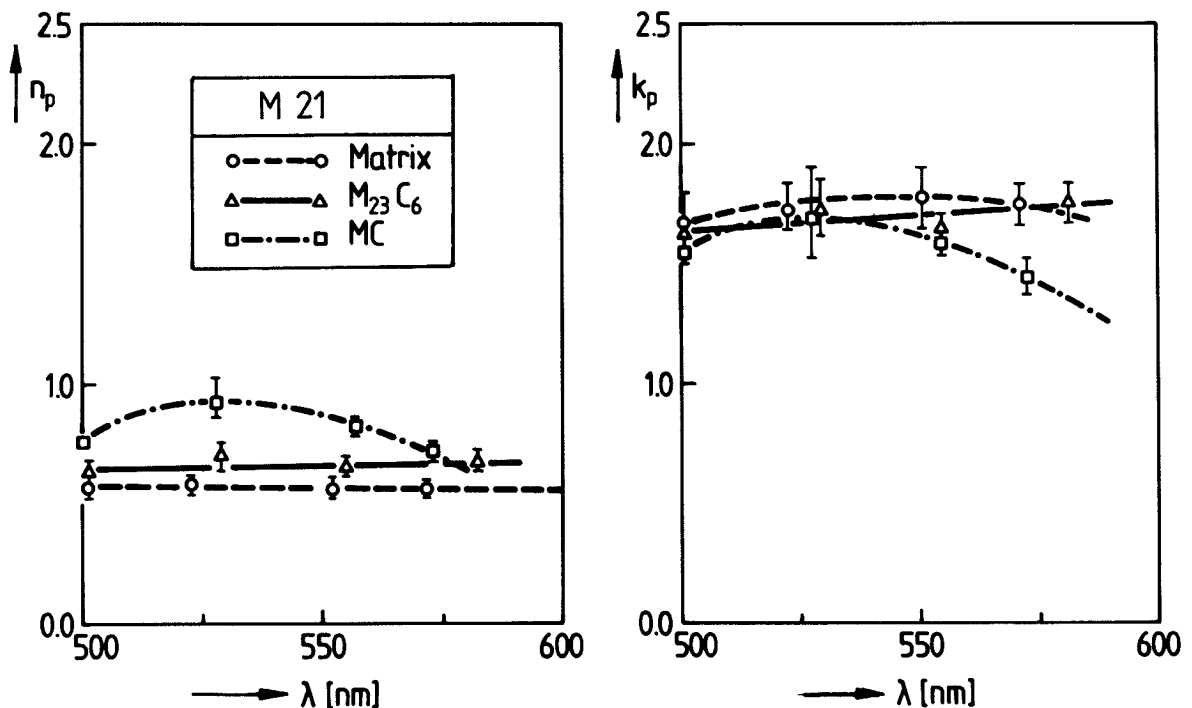


Abb. 5.3

Für die verschiedenen Phasen der modifizierten Legierung M21 wurden die Brechzahlen  $n_p$  und die Absorptionskoeffizienten  $k_p$  in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge  $\lambda$  bestimmt. Die optischen Konstanten wurden aus Reflexionsmessungen im polierten und im absorptionsfrei beschichteten Zustand ermittelt (vgl. Abb. 5.2). Für hochreflektierende Werkstoffe ist dieses Verfahren besonders geeignet.

Luft/Schicht auf als an der Grenzfläche Schicht/Probe. Die Zweideutigkeit entsteht in solchen Fällen, in denen ein Kreissegment für die Reflexion an Luft Kurven gleichen Reflexionsvermögens für den beschichteten Zustand einmal oberhalb, einmal unterhalb  $R_{osp} = 0$  schneidet. Eine Klärung schafft hier eine Messung in Luft und in Öl, wie sie bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben wurde. Der Verlauf der optischen Konstanten  $n_p$  und  $k_p$ , die mit Hilfe dieses Verfahrens ermittelt wurden, ist in Abb. 5.3 in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge  $\lambda$  für die Legierung M21 darstellt.

Tabelle 5.1

Die optischen Konstanten der Eisen- und Nickelbasislegierungen wurden nach dem in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Verfahren in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge bestimmt. Zusätzlich sind die obere (+) und untere Fehlerschranke (-) für die Brechzahl  $n_p$  und Absorptionskoeffizient  $k_p$  angegeben. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden bei allen Proben die Präparationsbedingungen konstant gehalten: Zunächst wurden die eingebetteten Proben geschliffen. Beginnend mit einer Körnung von 180 wurde der Schleifvorgang in mehreren Schritten bis zur Körnung 600 wiederholt. Anschließend wurden die Proben jeweils 10 Minuten mit 13  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste poliert. Den Abschluß bildete eine jeweils 2 Minuten dauernde Behandlung mit Tonerde 1 und Tonerde 3.

M 21 (4000 h; 900 °C)

| Matrix      | $\lambda$  nm | 501  | 523  | 552  | 572  | 585  |
|-------------|---------------|------|------|------|------|------|
| (Y',Y)      | n+            | 0,61 | 0,62 | 0,61 | 0,59 | 0,59 |
|             | n             | 0,57 | 0,58 | 0,57 | 0,56 | 0,56 |
|             | n-            | 0,53 | 0,55 | 0,53 | 0,53 | 0,54 |
|             | k+            | 1,80 | 1,83 | 1,91 | 1,82 | 1,88 |
|             | k             | 1,66 | 1,73 | 1,77 | 1,74 | 1,79 |
|             | k-            | 1,53 | 1,64 | 1,64 | 1,67 | 1,71 |
| $M_{23}C_6$ | $\lambda$  nm | 495  | 529  | 555  | 582  |      |
|             | n+            | 0,69 | 0,74 | 0,69 | 0,72 |      |
|             | n             | 0,65 | 0,69 | 0,65 | 0,68 |      |
|             | n-            | 0,62 | 0,65 | 0,63 | 0,65 |      |
|             | k+            | 1,78 | 1,85 | 1,70 | 1,83 |      |
|             | k             | 1,65 | 1,72 | 1,62 | 1,75 |      |
|             | k-            | 1,54 | 1,61 | 1,55 | 1,67 |      |
| MC          | $\lambda$  nm | 497  | 528  | 557  | 573  |      |
|             | n+            | 0,79 | 1,03 | 0,83 | 0,75 |      |
|             | n             | 0,78 | 0,93 | 0,81 | 0,72 |      |
|             | n-            | 0,76 | 0,86 | 0,79 | 0,69 |      |
|             | k+            | 1,59 | 1,91 | 1,65 | 1,53 |      |
|             | k             | 1,55 | 1,70 | 1,59 | 1,45 |      |
|             | k-            | 1,51 | 1,52 | 1,53 | 1,37 |      |

HASTELLOY X (300 h; 900°C aufkohlende Atmosphäre)

| Matrix            | $\lambda$  nm | 530  | 551  | 579  | 594  |      |
|-------------------|---------------|------|------|------|------|------|
| n+                |               | 1,65 | 1,45 | 1,53 | 1,54 |      |
| n                 |               | 1,50 | 1,28 | 1,42 | 1,18 |      |
| n-                |               | 1,38 | 1,15 | 1,33 | 0,98 |      |
| k+                |               | 3,50 | 3,33 | 3,45 | 3,61 |      |
| k                 |               | 3,29 | 3,07 | 3,30 | 3,04 |      |
| k-                |               | 3,12 | 2,84 | 3,16 | 2,64 |      |
| Phase $M_6C$      | $\lambda$  nm | 515  | 530  | 583  | 603  |      |
| n+                |               | 1,38 | 1,77 | 1,46 | 1,48 |      |
| n                 |               | 1,34 | 1,58 | 1,46 | 1,37 |      |
| n-                |               | 1,30 | 1,44 | 1,45 | 1,28 |      |
| k+                |               | 2,45 | 2,92 | 2,59 | 2,72 |      |
| k                 |               | 2,40 | 2,72 | 2,58 | 2,59 |      |
| k-                |               | 2,34 | 2,54 | 2,58 | 2,47 |      |
| Phase $M_{23}C_6$ | $\lambda$  nm | 508  | 530  | 558  | 575  | 598  |
| n+                |               | 1,92 | 2,22 | 2,01 | 2,56 | 2,53 |
| n                 |               | 1,72 | 1,96 | 1,74 | 2,14 | 2,29 |
| n-                |               | 1,56 | 1,76 | 1,53 | 1,85 | 2,10 |
| k+                |               | 3,47 | 3,69 | 3,61 | 4,16 | 3,93 |
| k                 |               | 3,25 | 3,45 | 3,32 | 3,81 | 3,76 |
| k-                |               | 3,06 | 3,24 | 3,08 | 3,52 | 3,60 |

INCONEL 617 (350 h; 800 °C)

| Matrix            | $\lambda$  nm | 500  | 525  | 550  | 575  | 600  |
|-------------------|---------------|------|------|------|------|------|
| n+                |               | 1,31 | 1,25 | 1,53 | 1,32 | 1,68 |
| n                 |               | 1,13 | 1,11 | 1,27 | 0,99 | 1,40 |
| n-                |               | 1,01 | 1,00 | 1,10 | 0,71 | 1,22 |
| k+                |               | 3,01 | 3,00 | 3,47 | 4,41 | 3,75 |
| k                 |               | 2,71 | 2,78 | 3,10 | 2,57 | 3,38 |
| k-                |               | 2,47 | 2,58 | 2,80 | 1,85 | 3,09 |
| Phase $M_{23}C_6$ | $\lambda$  nm | 500  | 525  | 550  | 575  | 600  |
| n+                |               | 2,19 | 1,57 | 1,70 | 1,91 | 1,67 |
| n                 |               | 1,61 | 1,39 | 1,31 | 1,56 | 1,46 |
| n-                |               | 1,30 | 1,26 | 1,09 | 1,33 | 1,31 |
| k+                |               | 3,60 | 3,00 | 3,24 | 3,44 | 3,18 |
| k                 |               | 3,05 | 2,76 | 2,72 | 3,06 | 2,93 |
| k-                |               | 2,66 | 2,56 | 2,36 | 2,76 | 2,71 |

INCONEL 718 (7 h; 1050 °C)

| Matrix | $\lambda$  nm | 501  | 521  | 550  | 580   | 595  |
|--------|---------------|------|------|------|-------|------|
| n+     |               | 0,97 | 1,04 | 0,89 | 0,90  | 0,94 |
| n      |               | 0,87 | 0,88 | 0,81 | 0,85  | 0,89 |
| n-     |               | 0,81 | 0,76 | 0,75 | 0,811 | 0,84 |
| k+     |               | 2,61 | 2,70 | 2,41 | 2,46  | 2,55 |
| k      |               | 2,39 | 2,34 | 2,23 | 2,34  | 2,43 |
| k-     |               | 2,21 | 2,06 | 2,07 | 2,24  | 2,32 |
| NbC    | $\lambda$  nm | 502  | 527  | 557  | 577   | 605  |
| n+     |               | 0,99 | 0,70 | 1,09 | 1,03  | 1,06 |
| n      |               | 0,94 | 0,69 | 1,03 | 1,02  | 1,01 |
| n-     |               | 0,90 | 0,67 | 0,98 | 1,01  | 0,94 |
| k+     |               | 1,97 | 1,60 | 2,13 | 2,03  | 2,26 |
| k      |               | 1,86 | 1,57 | 2,03 | 2,02  | 2,11 |
| k-     |               | 1,77 | 1,53 | 1,94 | 2,01  | 1,98 |
| TiC    | $\lambda$  nm | 497  | 535  | 551  | 568   | 599  |
| n+     |               | 0,71 | 0,68 | 0,53 | 0,57  | 0,50 |
| n      |               | 0,69 | 0,63 | 0,52 | 0,50  | 0,48 |
| n-     |               | 0,68 | 0,59 | 0,52 | 0,47  | 0,47 |
| k+     |               | 1,26 | 1,52 | 1,31 | 1,54  | 1,68 |
| k      |               | 1,20 | 1,36 | 1,29 | 1,41  | 1,60 |
| k-     |               | 1,14 | 1,22 | 1,27 | 1,28  | 1,52 |

INCONEL 800 H (350 h; 850 °C)

| Matrix            | $\lambda$  nm | 500  | 525  | 550  | 575  | 600  |
|-------------------|---------------|------|------|------|------|------|
| n+                |               | 0,83 | 0,87 | 1,20 | 0,95 | 0,96 |
| n                 |               | 0,75 | 0,80 | 0,94 | 0,87 | 0,87 |
| n-                |               | 0,68 | 0,74 | 0,78 | 0,86 | 0,80 |
| k+                |               | 2,37 | 2,48 | 2,96 | 2,68 | 2,68 |
| k                 |               | 2,18 | 2,28 | 2,57 | 2,48 | 2,50 |
| k-                |               | 2,02 | 2,12 | 2,27 | 2,31 | 2,34 |
| Phase $M_{23}C_6$ | $\lambda$  nm | 500  | 530  | 550  | 573  |      |
| n+                |               | 1,12 | 1,17 | 1,33 | 1,34 |      |
| n                 |               | 1,01 | 1,11 | 1,23 | 1,21 |      |
| n-                |               | 0,93 | 1,05 | 1,15 | 1,10 |      |
| k+                |               | 2,51 | 2,63 | 2,83 | 2,86 |      |
| k                 |               | 2,35 | 2,53 | 2,68 | 2,67 |      |
| k-                |               | 2,21 | 2,43 | 2,55 | 2,51 |      |

## 6 BESTIMMUNG OPTISCHER KONSTANTEN VON SCHICHTWERKSTOFFEN

Ebenso wie optische Kenngrößen des Substrats in die Reflexionsberechnung und somit in die Abschätzung des Kontrastes eingehen, ist es notwendig, die charakteristischen Größen des Schichtwerkstoffes zu kennen. Aus der Literatur sind Brechungsindex und Absorptionskoeffizient vieler Beschichtungsmaterialien bekannt. Jedoch gelten diese Daten nur, wenn die betreffende Schicht unter genau definierten Bedingungen auf das Substrat aufgebracht wird. Diese Bedingungen sind aber entweder gar nicht bekannt oder nur mit Schwierigkeiten reproduzierbar. Beim Gasionenätzen zum Beispiel lassen sich für einige Kathodenmaterialien der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient der Interferenzschicht durch den Partialdruck des Kammergases in weiten Bereichen steuern /49/. Da die verschiedenen Schichtmaterialien hinsichtlich des Kontrastes, den sie auf der Probe hervorrufen, nur recht grob gegeneinander abgegrenzt werden müssen, reicht eine Abschätzung der optischen Kennwerte der Schichtwerkstoffe aus.

### 6.1 Bestimmung optischer Konstanten absorptionsfreier Schichtwerkstoffe

Die Ermittlung des Brechungsindex eines absorptionsfreien Films läßt sich experimentell einfach durchführen, da hier nur diese eine Größe zu bestimmen ist. Allerdings sollte bei weniger gut bekannten Substanzen geprüft werden, ob es sich tatsächlich mit hinreichender Genauigkeit um einen nicht absorbierenden Werkstoff handelt. Dazu wird auf einen transparenten Träger (Glas) eine keilförmige Schicht aufgetragen. Diese Anordnung erlaubt eine Reflexionsmessung bei kontinuierlich zunehmender Schichtdicke  $d_s$ . Jedesmal, wenn die optisch wirksame Schichtdicke den Wert eines ungeradzahligen Vielfachen einer viertel Wellenlänge annimmt, durchläuft das Reflexionsvermögen ein Maximum /33/. Das Licht wird selbst bei größeren Werten der Schichtdicke nicht geschwächt, so daß die aufeinanderfolgenden Maxima einen konstanten Wert behalten. Abbildung 6.1 zeigt für Zinksulfid den Reflexionsverlauf  $R$  über der Wegkoordinate  $X$ , die der Schichtdicke  $d_s$  proportional ist.

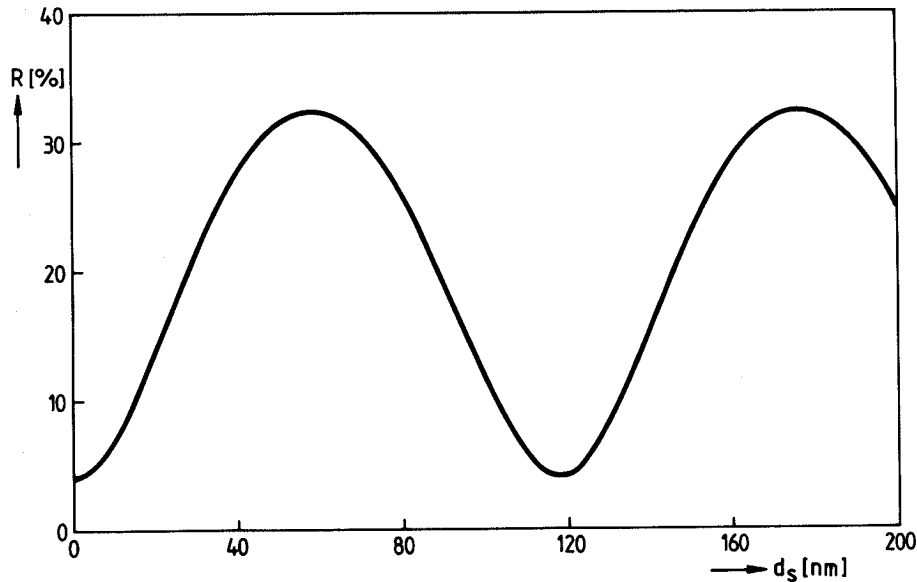


Abb. 6.1

Bei absorptionsfreien Schichtwerkstoffen kann die Brechzahl aus einer einzigen Reflexionsmessung ermittelt werden (vgl. Gl.(6.1)). Dazu wird auf einen Glasträger die Schicht keilförmig aufgebracht, um eine kontinuierliche Zunahme der Schichtdicke  $d_s$  zu erzielen. Da es sich, wie hier am Beispiel von Zinksulfid gezeigt, um einen absorptionsfreien Schichtwerkstoff handelt, nimmt das Reflexionsvermögen  $R$  in den Maxima immer den gleichen Wert an. Die Reflexionswerte in den Minima entsprechen denen des unbeschichteten Glasträgers ( $\sim 4\%$ ).

An den Stellen, an denen die optische Dicke ein geradzahliges Vielfaches eines viertels der Lichtwellenlänge aufweist, nimmt das Reflexionsvermögen den maximalen Wert an. Zwischen zwei Maxima fällt der Wert auf das Reflexionsvermögen des unbeschichteten Trägers ab (für Glas etwa  $4\%$ ).

Für die praktische Durchführung dieser Messung ist es wichtig zu vermeiden, daß Licht, das in den Träger eindringt, an dessen Rückseite reflektiert wird und so die Messung verfälscht. Dazu kann die Schicht auf ein Prisma aufgebracht werden, so daß das Restlicht umgelenkt und aus dem räumlichen Meßbereich entfernt wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von "Schwarzglas", das den Restlichtanteil fast vollständig absorbiert. Der optische Übergang zwischen dem nichtabsorbierenden Träger und dem "Schwarzglas" wird durch eine Immersion ermöglicht, die den selben Brechungsindex wie die beiden Gläser besitzt (Abb. 6.2).

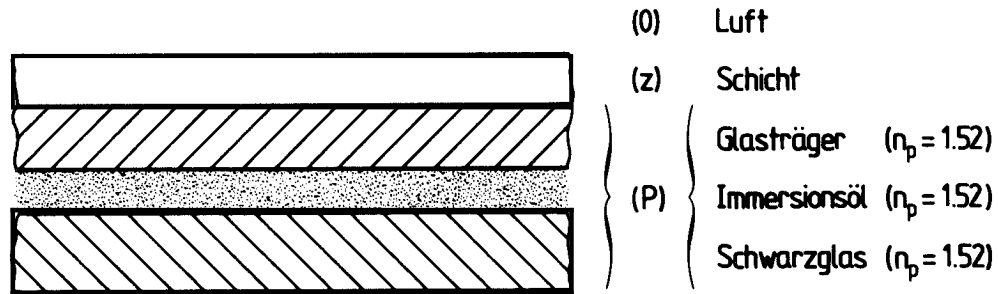


Abb. 6.2

Bei der Bestimmung der optischen Schichtkonstanten ist zu beachten, daß an der Unterseite des Glasträgers ein Teil des Lichtes reflektiert wird. Dieser Lichtreflex kann durch Absorption in "Schwarzglas" unterdrückt werden. Der optische Übergang wird durch eine Immersion ermöglicht, die die gleiche Brechzahl wie die verwendeten Gläser besitzt.

Bei bekanntem Brechungsindex des Trägerwerkstoffes, häufig Glas mit  $n_p = 1,52$  und  $k_p = 0$ , läßt sich unabhängig von der Schichtdicke der Brechungsindex  $n_s$  durch den maximalen Reflexionswert bestimmen. Für das Maximum gilt bei einer Messung an Luft:

$$R_{\text{osp}} = \left[ \frac{1 - \frac{n_s^2}{n_p^2}}{1 + \frac{n_s^2}{n_p^2}} \right]^2 \quad \text{mit } k_p = 0 \quad (6.1)$$

Mit Hilfe dieser Methode wurde die Brechzahl von Zinksulfid bestimmt (Abb. 6.3).

## 6.2 Bestimmung optischer Konstanten absorbierender Schichtwerkstoffe

Bei dieser Gruppe der Schichtwerkstoffe muß außer dem Brechungsindex auch der Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Obwohl es sich also nur um zwei charakteristische Größen handelt, muß auch die Schichtdicke ermittelt werden, da sie teilweise multiplikativ mit den beiden optischen Konstanten verknüpft ist und die Extremwerte des Reflexionsverlaufs - anders als bei nichtabsorbierenden Schichtwerkstoffen - nicht mehr unabhängig von diesem dritten Parameter sind.

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf die Probleme, die in diesem Fall zu überwinden sind und die oft einen großen technischen Aufwand notwendig machen. Da ein wichtiges Zwischenziel auf dem Weg zur a-priori-Auswahl geeigneter Schichtwerkstoffe in der Korrelation zwischen dem jeweiligen Gefüge und dem durch eine Interferenzschicht einstellbaren Kontrast besteht,

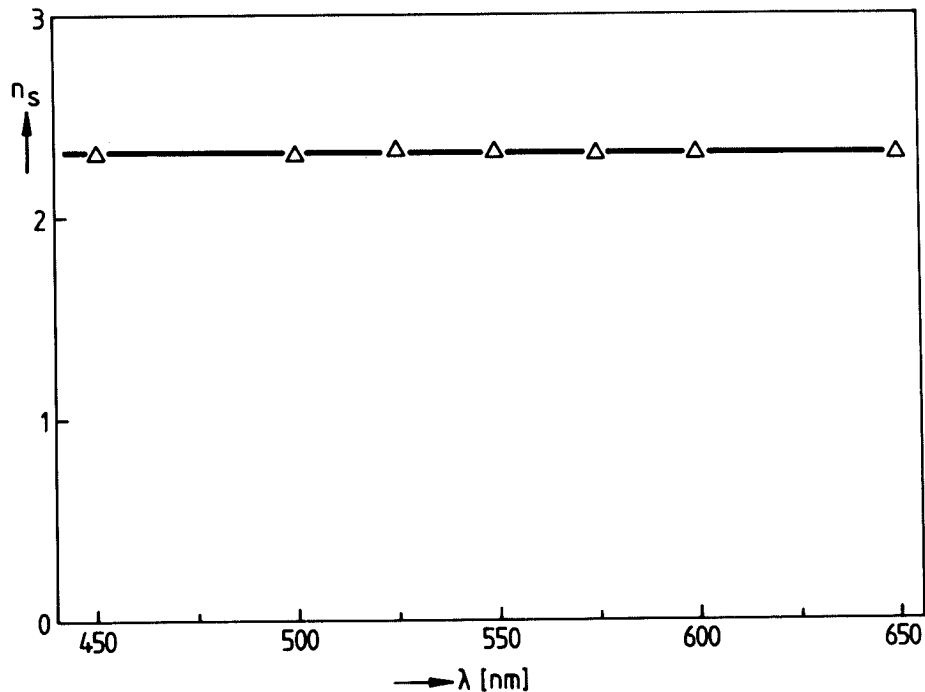


Abb. 6.3

Für den absorptionsfreien Schichtwerkstoff Zinksulfid wurde die Brechzahl  $n_p$  in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge  $\lambda$  mit Hilfe der Gl. (6.1) bestimmt.

reicht eine Abschätzung des zu erwartenden Kontrastes aus, um die Wirkung einzelner Beschichtungsmaterialien gegeneinander abgrenzen zu können. Die optischen Kenngrößen der Schichtwerkstoffe brauchen daher nicht exakt bestimmt zu werden, zumal die meisten geeigneten Untersuchungen für die Praxis zu kompliziert und zeitaufwendig sind.

#### 6.2.1 Bestimmung optischer Konstanten an extrem dicken Schichten

Es liegt nahe, die Methode, die bei absorbierenden metallischen Oberflächen zu guten Resultaten führt (Kapitel 5.1), sinngemäß auf die absorbierenden Schichtwerkstoffe zu übertragen. Dazu wird das zu untersuchende Schichtmaterial so dick auf einen Glasträger aufgebracht, daß eindringendes Licht vollständig absorbiert wird. Hiermit sind die Voraussetzungen geschaffen, die für absorbierende Werkstoffe allgemein gelten. In diesem Zustand wird eine erste Reflexionsmessung durchgeführt. Anschließend wird der zu untersuchende Werkstoff mit einer absorptionsfreien ZnS-Schicht bedeckt, und es folgt eine weitere Reflexionsmessung. Aus diesen beiden Werten können dann der Absorptions-

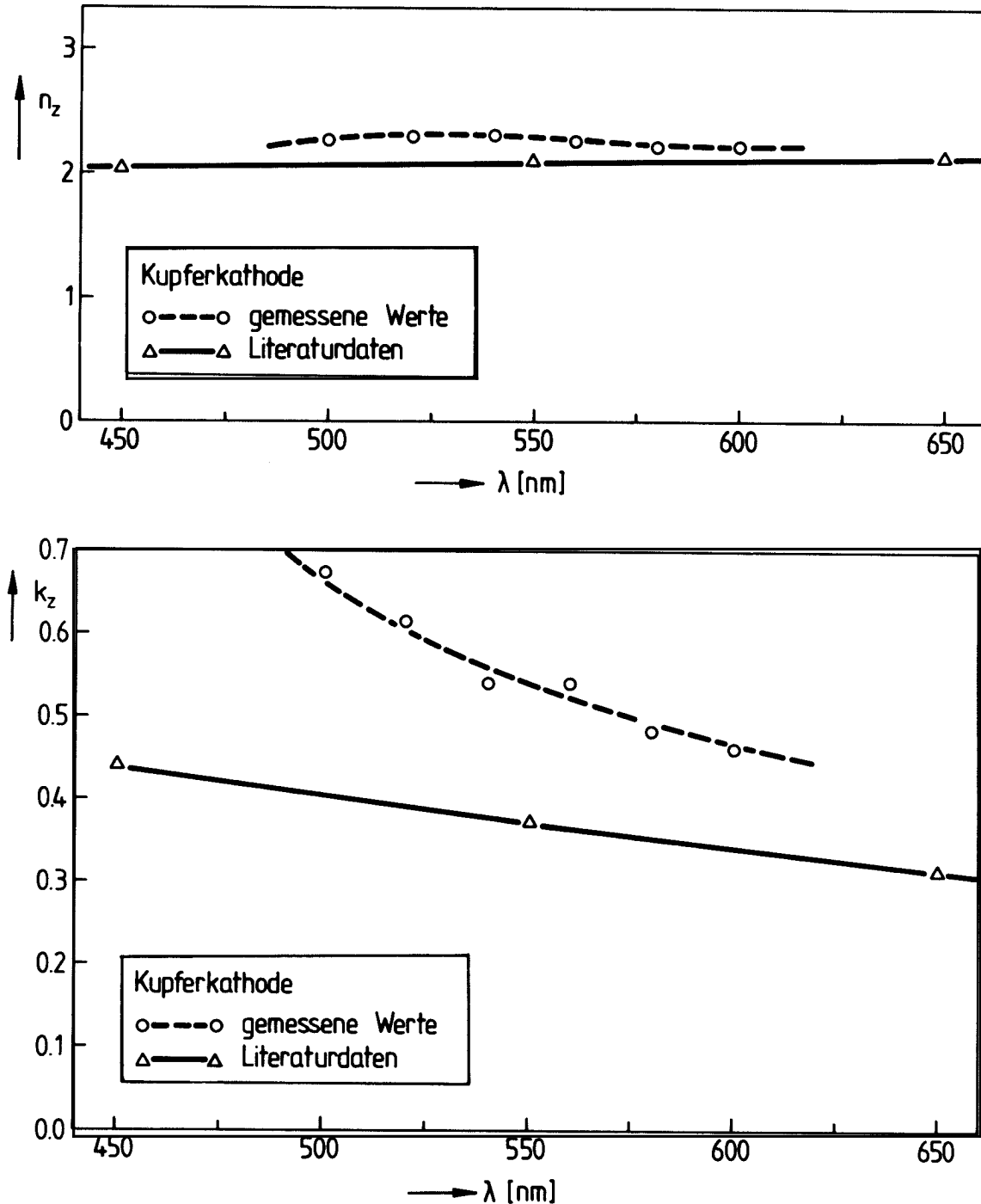


Abb. 6.4

Analog zu dem Verfahren zur Bestimmung optischer Konstanten an absorbierenden Oberflächen (vgl. Kap. 5.1) wurde eine Kupferoxidschicht vermessen. Dazu wurde eine sehr dicke Schicht auf einen Träger aufgebracht, so daß die Voraussetzungen für einen absorbierenden Körper gegeben waren. In diesem Zustand wurde eine erste Reflexionsmessung vorgenommen, der eine weitere nach einer Beschichtung mit Zinksulfid folgte. Aus den beiden Ergebnissen wurden die Brechzahlen  $n_z$  und die Absorptionskoeffizienten  $k_z$  bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit Literaturdaten verglichen. Der recht guten Übereinstimmung im Brechungsindex stehen starke Abweichungen der Absorptionskoeffizienten gegenüber. Eine mögliche Ursache können unterschiedliche Kristallisationsmechanismen in dicken bzw. dünnen Schichten sein.

koeffizient und der Brechungsindex, wie schon in Kapitel 5.1 beschrieben, errechnet werden. Abbildung 6.4 zeigt das Ergebnis einer Untersuchung an Eisenoxid und zusätzlich die entsprechenden Werte aus der Literatur.

Gute Übereinstimmung mit den veröffentlichten Werten konnte für den Brechungsindex erzielt werden. Dagegen ergaben sich für den Absorptionskoeffizienten beträchtliche Abweichungen, was wahrscheinlich auf einen bisher vernachlässigten Einfluß der Schichtdicke zurückzuführen ist.

### 6.2.2 Bestimmung der Kenngrößen mit Hilfe von Transmissions- und Reflexionsmessungen

Die unbefriedigenden Ergebnisse bei der Untersuchung absorbierender Schichtwerkstoffe mit dem Verfahren, wie es bei metallischen Oberflächen angewendet wird, macht den Einsatz einer geeigneteren Methode notwendig. Hier bieten sich Transmissions- und Reflexionsmessungen bei senkrechtem Lichteinfall an. Wie schon erwähnt wurde, muß neben den optischen Konstanten auch die Schichtdicke ermittelt werden. Daraus folgt, daß drei voneinander unabhängige Messungen bzw. Bestimmungsgleichungen notwendig sind. Die erste Gleichung beschreibt das Reflexionsverhalten des Systems Schicht/Träger für eine Anordnung, bei der das Licht auf die Schicht auftrifft und durch die Schicht in den transparenten Träger eintritt. Wählt man die Anordnung so, daß das Licht zuerst auf den transparenten Träger und durch diesen hindurch auf die absorbierende Interferenzschicht trifft, mißt man einen anderen Reflexionskoeffizienten. Hieraus ergibt sich die zweite Gleichung. Die dritte Meßgröße ist die Transmission, also der Anteil des Lichtes, der nach Durchdringen der Schicht und des Trägers gemessen wird. Abbildung 6.5 zeigt die gewählte Anordnung zur Bestimmung der drei Größen.

Die Berechnung wird nach den in der Literatur veröffentlichten Formeln für Vielfachreflexion vorgenommen /36/. Dazu wird ein Iterationsverfahren gewählt, das aus den drei gemessenen Größen die optischen Konstanten ermittelt. Bei diesem Näherungsverfahren ist es notwendig, einen Startwert vorzugeben, in dessen "Nähe" die gesuchte Lösung liegt, so daß die Rechnung konvergiert. Im hier diskutierten Fall ergab jedoch die Auswertung der Daten eine Mehrdeutigkeit des Ergebnisses, die durch die Wahl des Startwertes bedingt ist und grundsätzlich nicht abgestellt werden kann.

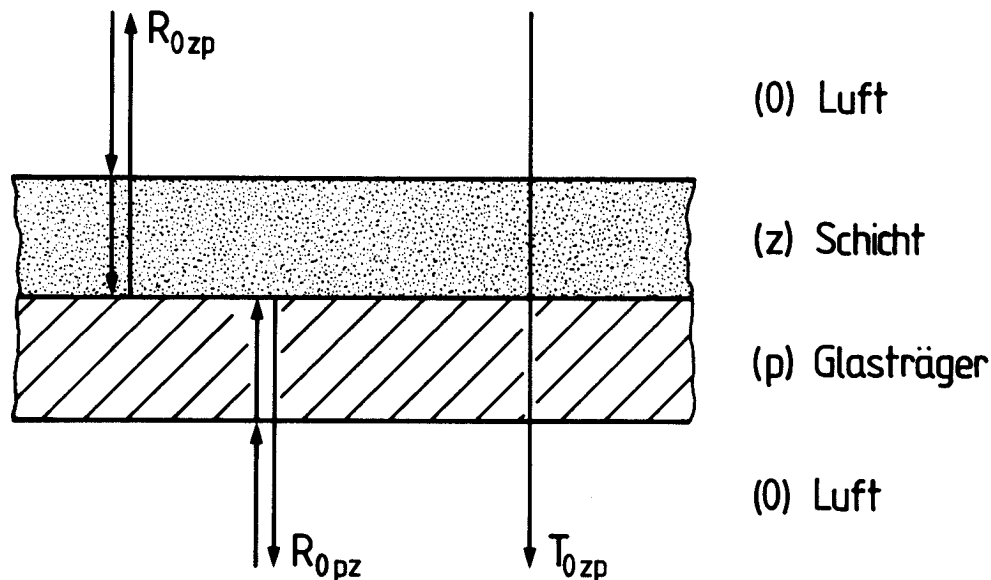


Abb. 6.5

Die Bestimmung absorbierender Schichten setzt die Kenntnis der Schichtdicke voraus, so daß zur Lösung des Problems drei Gleichungen benötigt werden. Dazu wird zunächst die Reflexion  $R_{0zp}$  an dem System Schicht/Glassträger gemessen und anschließend die Reflexion  $R_{0pz}$  an der Unterseite (Glassträger/Schicht). Als dritte Größe wurde die Transmission  $T_{0zp}$ , also das Restlicht nach Durchdringen des Systems, bestimmt.

### 6.2.3 Bestimmung der optischen Konstanten aus dem Verlauf der Reflexion als Funktion der Schichtdicke

Die Ausführungen des letzten Abschnittes zeigen, daß eine Lösung des Problems hauptsächlich durch den Einfluß der Schichtdicke erschwert wird. Obwohl dieser dritte Parameter von untergeordneter Bedeutung ist, muß er neben Absorption und Brechzahl dennoch bestimmt werden. Dabei liegt der Gedanke nahe, eine charakteristische Größe des Schichtmaterials zu suchen, die keine unmittelbare Funktion der Schichtdicke ist. Diese Bedingung erfüllt zum Beispiel der Verlauf des Reflexionsvermögens als Funktion der Wegkoordinate bei keilförmiger Beschichtung. Bei dieser Anordnung durchläuft die Reflexionskurve Maxima und Minima, deren Reihenfolge und absoluter Wert durch die optischen Konstanten bestimmt sind. Abb. 6.6 zeigt den berechneten Verlauf für den Schichtwerkstoff Eisenoxid mit  $n_z = 2,65$  und  $k_z = 0,25$ , aufgetragen auf einen absorptionsfreien Glasträger, als Funktion der Schichtdicke.

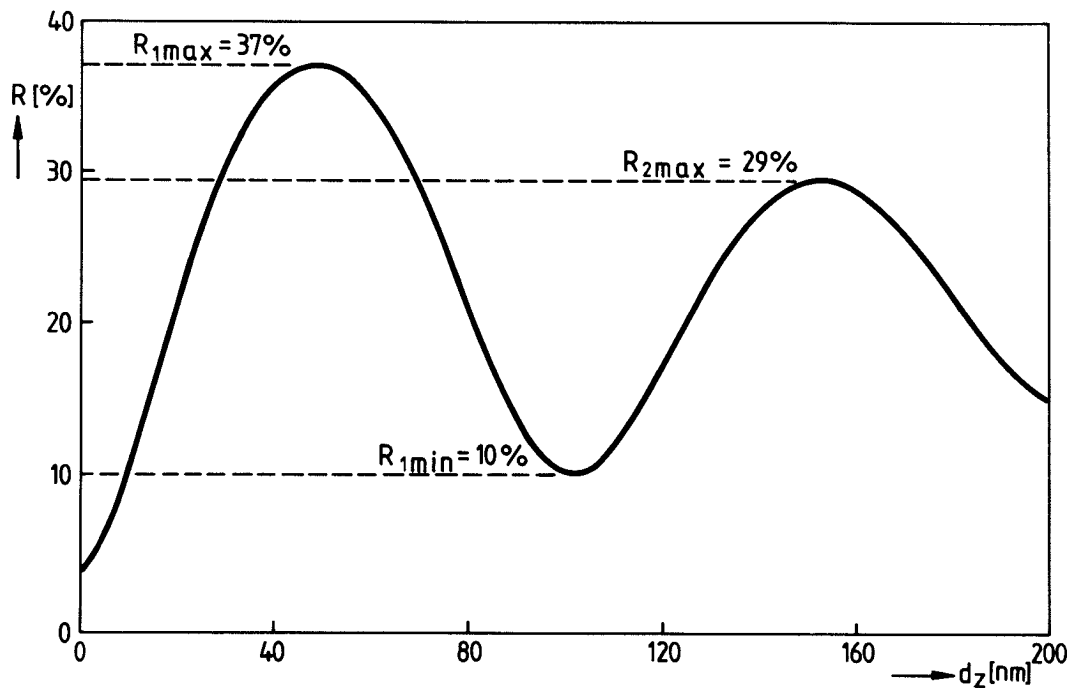


Abb. 6.6

Das Reflexionsvermögen  $R$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d_z$  charakterisiert durch seine Extremwerte die optischen Konstanten eines absorbierenden Schichtwerkstoffes. Der Verlauf wurde für eine absorbierende Schicht mit den optischen Konstanten  $n_z = 2,65$ ,  $k_z = 0,25$  berechnet, wobei als Trägermaterial Glas ( $n_p = 1,52$ ) angenommen wurde.

Stimmen die Extremwerte, die an der keilförmigen Schicht gemessen werden, mit dem berechneten Reflexionsverlauf überein, besitzt das Schichtmaterial die optischen Konstanten, die der Berechnung zugrunde gelegt wurden. Abbildung 6.7 zeigt eine Messung für reaktiv aufgesputtertes Eisenoxid. Darüber befindet sich eine schematische Darstellung der Schichtkontur.

Durch einen Vergleich der in Abbildung 6.7 eingetragenen mit den berechneten Meßwerten der Abbildung 6.6, ist eine sehr gute Übereinstimmung der ersten drei Extrema zu erkennen, wodurch die angenommenen Werte des Brechungsindex  $n_z$  der Schicht mit  $n_z = 2,65$  und des Absorptionskoeffizienten  $k_z = 0,25$  bestätigt sind.

Für die praktische Anwendung lassen sich die einzelnen Ergebnisse zu einer Graphik zusammenfassen, aus der die optischen Konstanten eines Schichtwerkstoffes abgelesen werden können. Dazu werden die gemessenen Reflexionswerte auf Abszisse und Ordinate aufgetragen. In dem dazwischen aufgespannten 1. Quadranten entsteht ein Funktionsnetz mit den Parametern des Schicht-

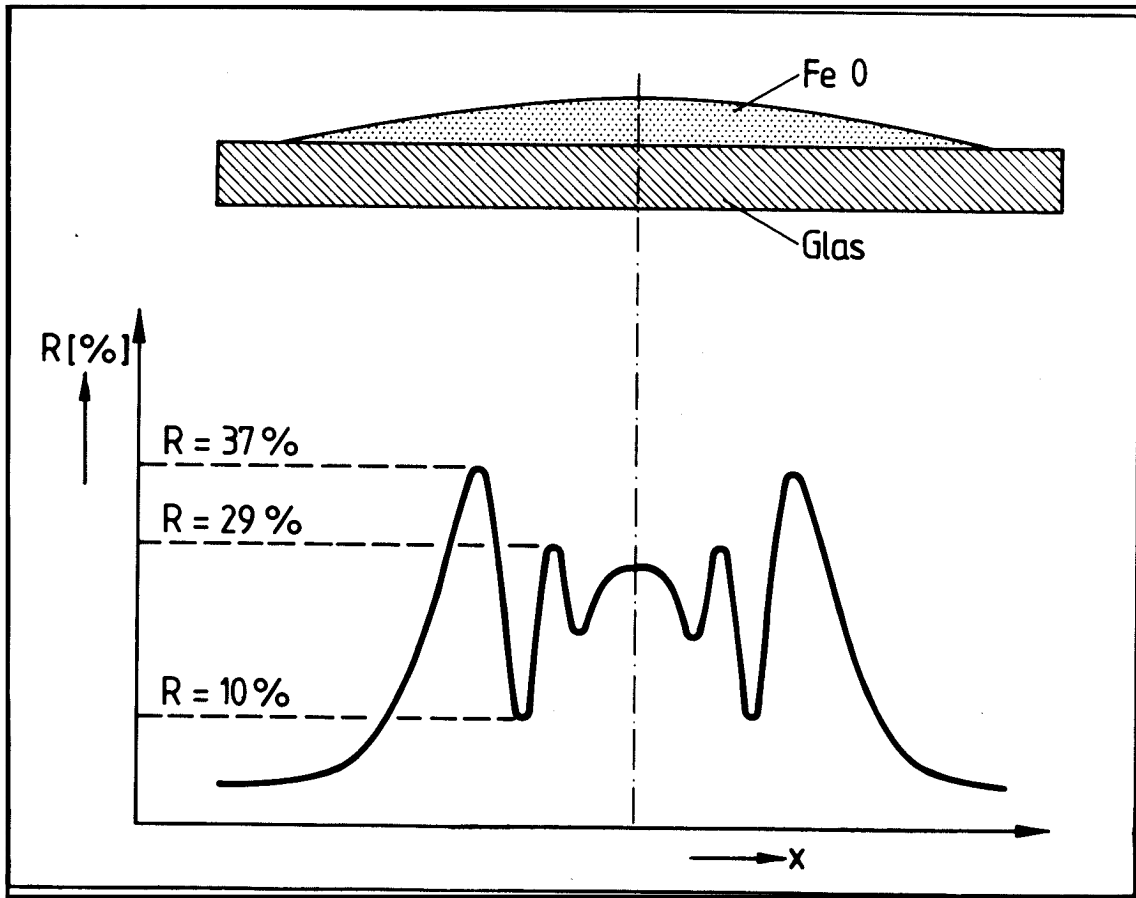


Abb. 6.7

Die Messung der Reflexionsmaxima und -minima erlaubt eine eindeutige Bestimmung der optischen Schichtkonstanten. Das Beispiel zeigt die linsenförmige Kontur einer reaktiv aufgesputterten Eisenoxidschicht, wodurch eine kontinuierlich zunehmende Schichtdicke gewährleistet ist. Im unteren Teil der Abbildung ist der Verlauf des Reflexionsvermögens  $R$  entlang der Wegkoordinate  $x$  aufgetragen. Die gemessenen Extremwerte stimmen mit den berechneten aus Abb. 6.6 überein. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Eisenoxidschicht die gleichen optischen Konstanten besitzt, die der Rechnung zugrundegelegt wurden.

werkstoffes  $n_z$  und  $k_z$ . Damit charakterisiert ein Meßwertpaar 1. Reflexionsmaximum/1. Reflexionsminimum (Abb. 6.8) bzw. 1. Reflexionsmaximum/2. Reflexionsmaximum (Abb. 6.9) genau ein Parameterpaar  $n_z$  und  $k_z$  und somit genau einen Schichtwerkstoff.

Eine höhere Genauigkeit als mit dem graphischen Verfahren läßt sich durch Tabellen erzielen. Dazu werden beispielsweise die ersten beiden Maxima und das dazwischenliegende Minimum errechnet. Mit hinreichend großem Rechenaufwand lassen sich die optischen Konstanten beliebig genau berechnen, was allerdings nur in dem durch die Meßgenauigkeit des Mikroskop-Photometers vorgegebenen Rahmen sinnvoll erscheint.

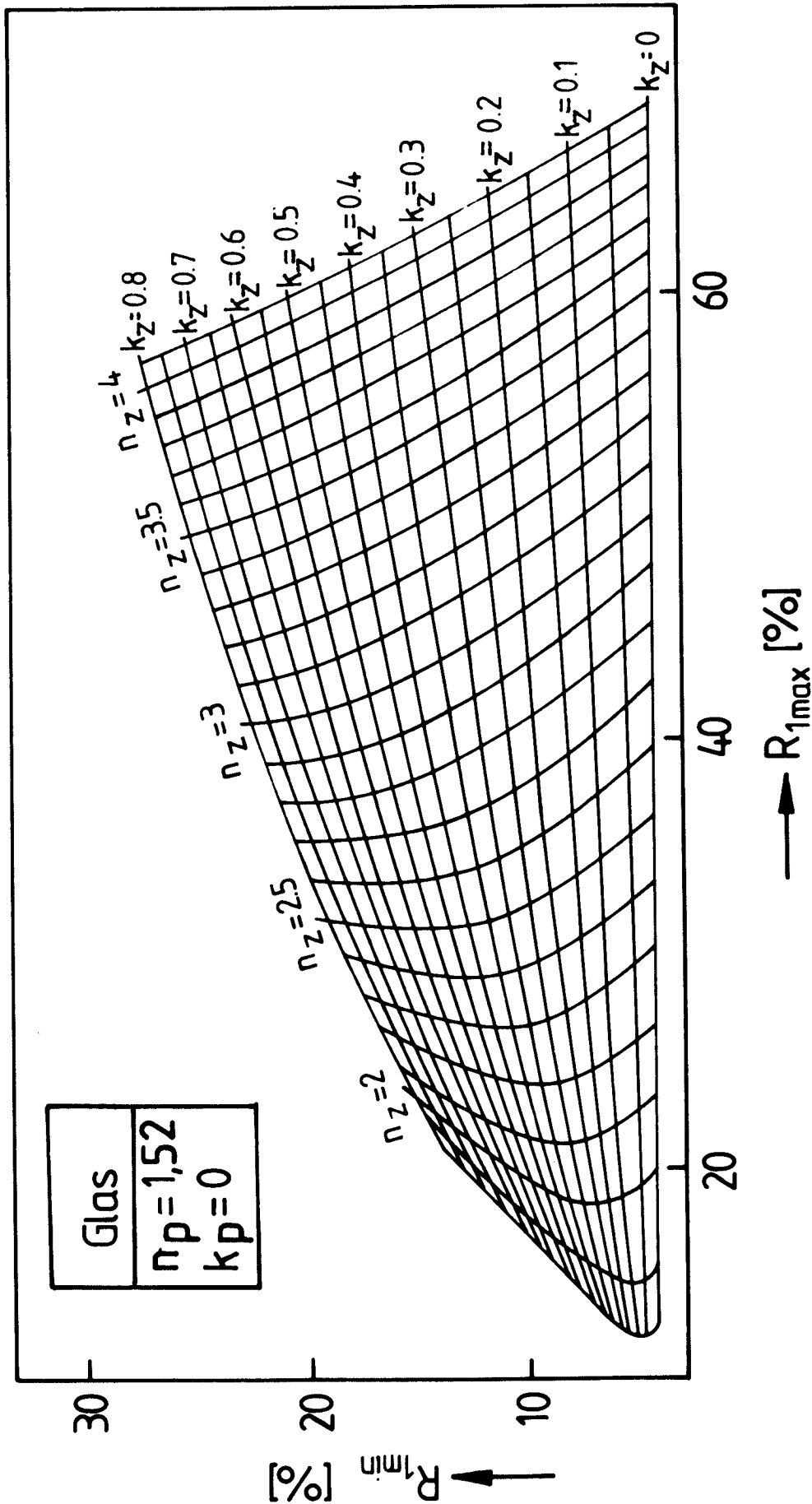


Abb. 6.8

Die optischen Konstanten einer keilförmigen Schicht lassen sich bei Verwendung eines transparenten Trägers (Glas  $n_p = 1,52$ ) mit Hilfe der Graphik (vgl. 6.9) hinreichend genau bestimmen. Dazu werden die Extremwerte des Reflexionsvermögens auf den Achsen aufgetragen, und im Funktionsgitter lassen sich Brechungsindex  $n_z$  und Absorptionskoeffizient der Schicht  $k_z$  ablesen. Da bereits zwei Extremwerte eine Schicht eindeutig charakterisieren, gibt es mehrere Möglichkeiten der Auftragung. In diesem Diagramm dient das erste Reflexionsmaximum ( $R_{1\max}$ ) auf der Abszisse und das 1. Reflexionsminimum ( $R_{1\min}$ ) auf der Ordinate zur Identifizierung der Schicht.

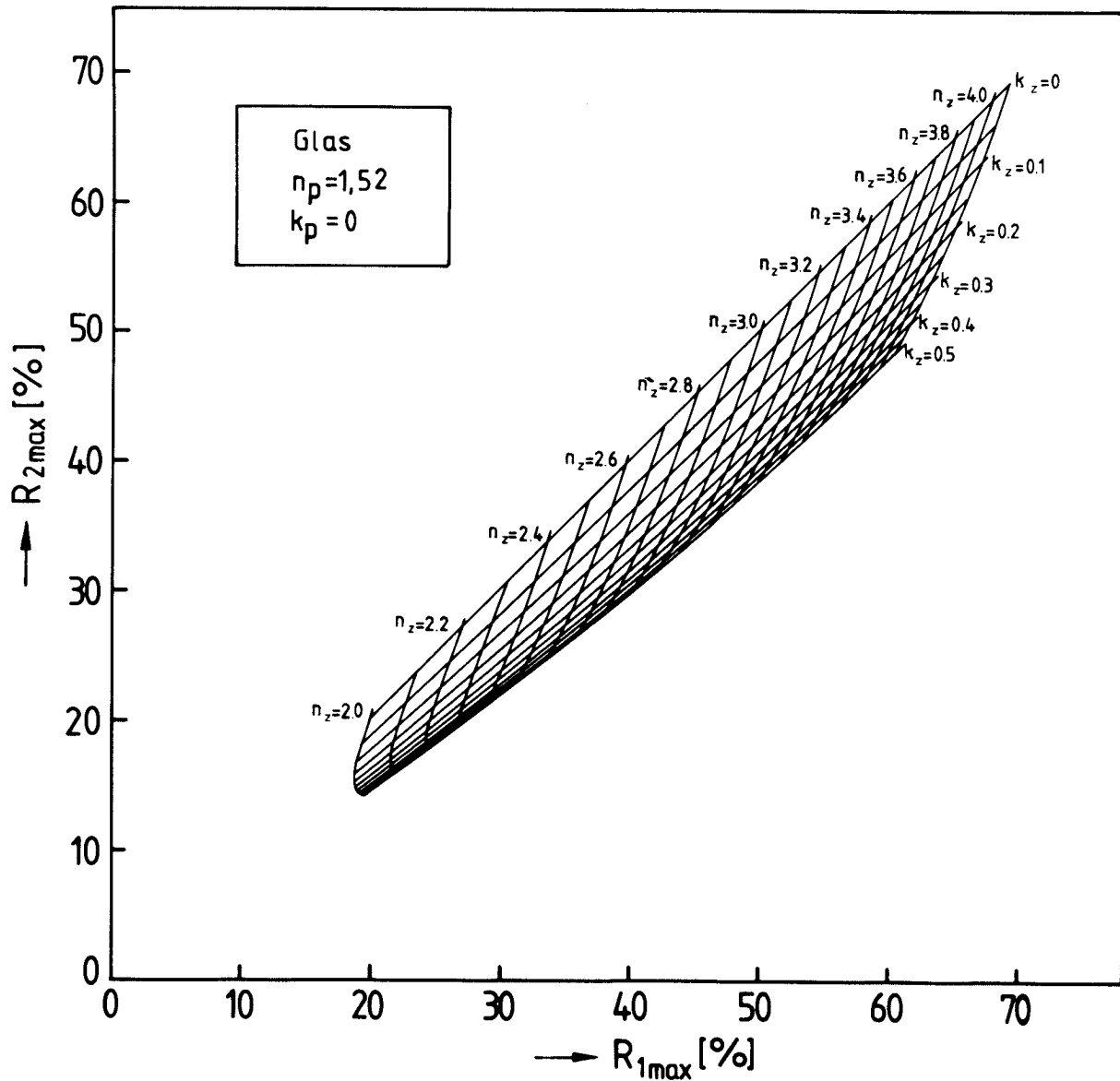


Abb. 6.9

Bei dickeren Schichten lassen sich Brechzahl  $n_z$  und Absorptionskoeffizient  $k_z$  auch mit Hilfe der ersten beiden Reflexionsmaxima bestimmen. Dieses Diagramm eignet sich vorwiegend für schwach absorbierende Schichtwerkstoffe, da die Ablesegenauigkeit für große  $k_z$ -Werte gering ist.

Da die Schichten zur Bestimmung der optischen Konstanten auf eine Glasunterlage aufgebracht und vermessen werden, ist es denkbar, daß sie gegenüber einer Beschichtung auf einem metallischen Werkstoff eine veränderte Struktur aufweisen. Dieser Einfluß läßt sich durch Verwendung eines entsprechenden

Trägermaterials bei der Bestimmung der optischen Schichtkonstanten vermeiden. Dazu wurden die optischen Konstanten eines hochreinen Nickelkörpers bestimmt, der dann als Träger zur Ermittlung der optischen Kenngrößen des Schichtmaterials dient. Die Verwendung eines Trägermaterials, das dem metallischen Matrixmaterial der tatsächlichen Proben sehr ähnlich ist, weist noch weitere Vorteile auf. Der Verlauf des Reflexionsvermögens über der Schichtdicke beim Aufbringen der Schicht auf einen Metallträger zeigt deutlich ausgeprägte Maxima bei gleichzeitig hohen Absolutwerten der Reflexion, Abb. 6.10. Für die praktische Messung bedeutet dies, daß in einem weiten Schichtdickenbereich das Reflexionsvermögen nahezu konstant ist. Dadurch wird der Meßfehler erheblich reduziert.

Für die praktische Anwendung lassen sich analog zu Abb. 6.8 und Abb. 6.9 auch für den Nickelträger Graphen für die Auswertung von Schichtwerkstoffen erstellen. Abbildung 6.11 zeigt das Kennliniennetz, aus dem mit Hilfe des

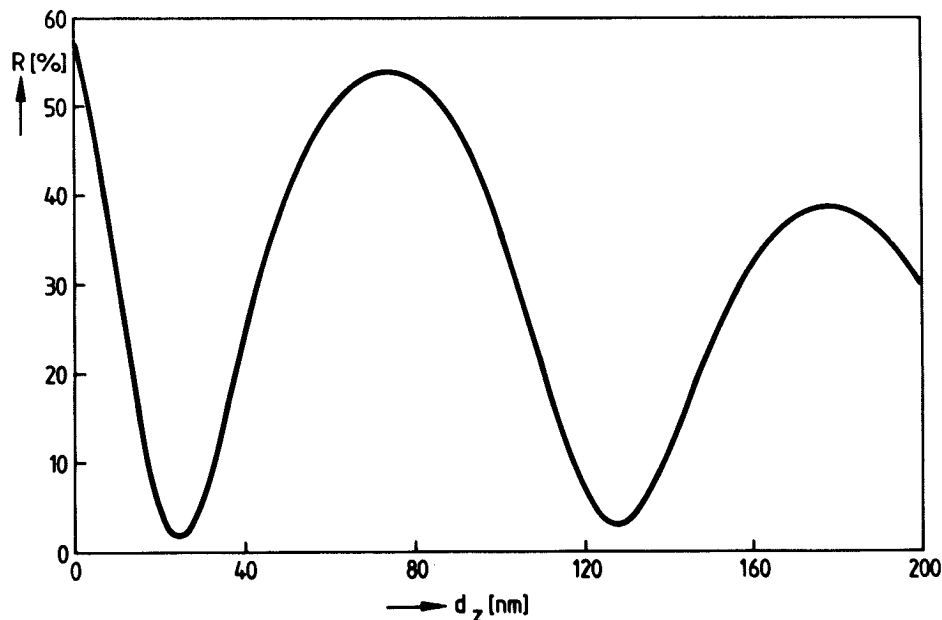


Abb. 6.10

Wird eine absorbierende Schicht ( $n_z = 2,65$ ,  $K = 0,25$ , vgl. Abb. 6.6) statt auf einen Glaträger auf eine metallische Unterlage aufgebracht, so werden vergleichbare physikalische Bedingungen wie bei der Beschichtung einer Werkstoffprobe geschaffen. Um ein ähnliches Temperaturverhalten und eine Reduktion von Epitaxie-Effekten zu erzielen, werden die zu untersuchenden Schichtwerkstoffe auf reines Nickel aufgebracht, dessen optische Konstanten im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 600 nm nahezu konstant sind ( $n_p = 0,76$ ,  $k_p = 2,1$ ). Ein weiterer Vorteil besteht in den ausgeprägten Maxima des Verlaufs von  $R$  über der Schichtdicke  $d_z$ , wodurch sich der Meßfehler erheblich reduzieren läßt.

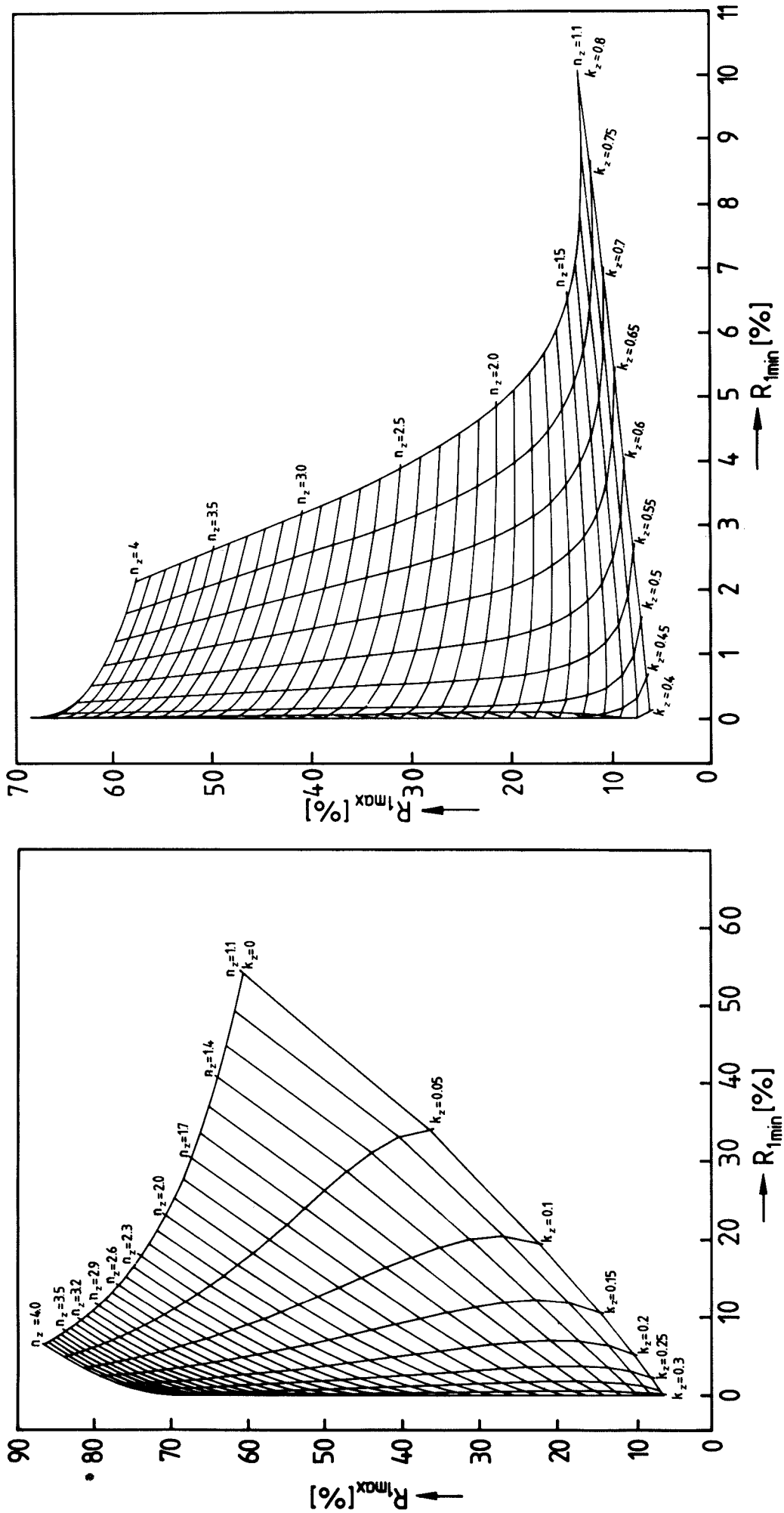


Abb. 6.11

Werden die zu untersuchenden Schichtwerkstoffe auf einen Nickelträger aufgebracht ( $n_p = 0,76$ ,  $k_p = 2,1$ ), so lassen sich die optischen Schichtkonstanten mit Hilfe des Reflexionsvermögens im ersten Minimum  $R_{\min}$  und im ersten Maximum  $R_{\max}$  bestimmen. Das erste Teildiagramm eignet sich für Schichtwerkstoffe, deren Absorptionskoeffizienten im Bereich von  $k_z = 0$  bis  $k_z = 0,4$  liegen, während das zweite Teildiagramm Aufschluß über höhere  $k_z$ -Werte gibt. Besonders wirkungsvoll ist dieses Verfahren zur Bestimmung schwach absorbierender Schichten, da der Bereich für niedrige  $k_z$ -Werte breit gefächert ist.

1. Maximums ( $R_{1\max}$ ) und des ersten Minimums ( $R_{1\min}$ ) die optischen Konstanten der Schicht abgelesen werden können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Diagramm in zwei Teildiagramme aufgeteilt.

Der Graphik ist zu entnehmen, daß die Nickelunterlage sich besonders für die Bestimmung von schwach absorbierenden Schichtwerkstoffen eignet, da der Bereich geringer Absorption besonders ausgeprägt ist. Mit steigenden Absorptionskoeffizienten wird das Liniennetz enger, und es kommt zur Zweideutigkeit der Lösung.

#### 6.2.4 Kontrolle des Verfahrens zur Bestimmung der Schichtkonstanten

Um die Leistungsfähigkeit und die Güte des Verfahrens zu überprüfen, wurde eine Kontrolle durch eine andere Methode und mit Hilfe von Literaturdaten vorgenommen. Zur Überprüfung wurde das sogenannte "ellipsometrische" Verfahren benutzt, das auf der Messung der Reflexion und der Transmission von polarisiertem Licht unter verschiedenen Lichteinfallswinkeln beruht /36/. Dazu wurde die Polarisationsrichtung des Lichtes senkrecht, in einer zweiten Meßreihe parallel zu der von einfallendem und reflektierten Strahl aufgespannten Fläche ausgerichtet. Um die optischen Konstanten bestimmen zu können, muß unabhängig von diesen Größen die Schichtdicke interferometrisch mit Hilfe des Tolansky-Verfahrens ermittelt werden. Der Fehler, der bei dieser Art der Schichtdickenbestimmung gemacht wird, beeinflusst stark das Ergebnis der gesamten Messung. Die Auswertung der gemessenen Größen wurde mit Hilfe eines Näherungsverfahrens vorgenommen /52/. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abbildung 6.12 mit Literaturdaten /35, 49/ und den optischen Konstanten verglichen, die nach der Extremwertmethode (vgl. Kap. 6.2.3) ermittelt wurden. Als Schichtmaterial wurde Blei bzw. das während der Beschichtung entstehende Bleioxid verwendet.

Die Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung besonders bei der Brechzahl. Die Abweichungen beim Absorptionskoeffizienten lassen sich mit den bereits erwähnten Fehlern bei der Schichtdickenbestimmung nach Tolansky erklären. Bei den Literaturdaten ist zu beachten, daß die genauen Bedingungen wie Partialdruck und Entladestrom, unter denen die Schicht aufgebracht wurde, nicht bekannt sind. Somit stellen diese Zahlenwerte nur Orientierungsgrößen dar.

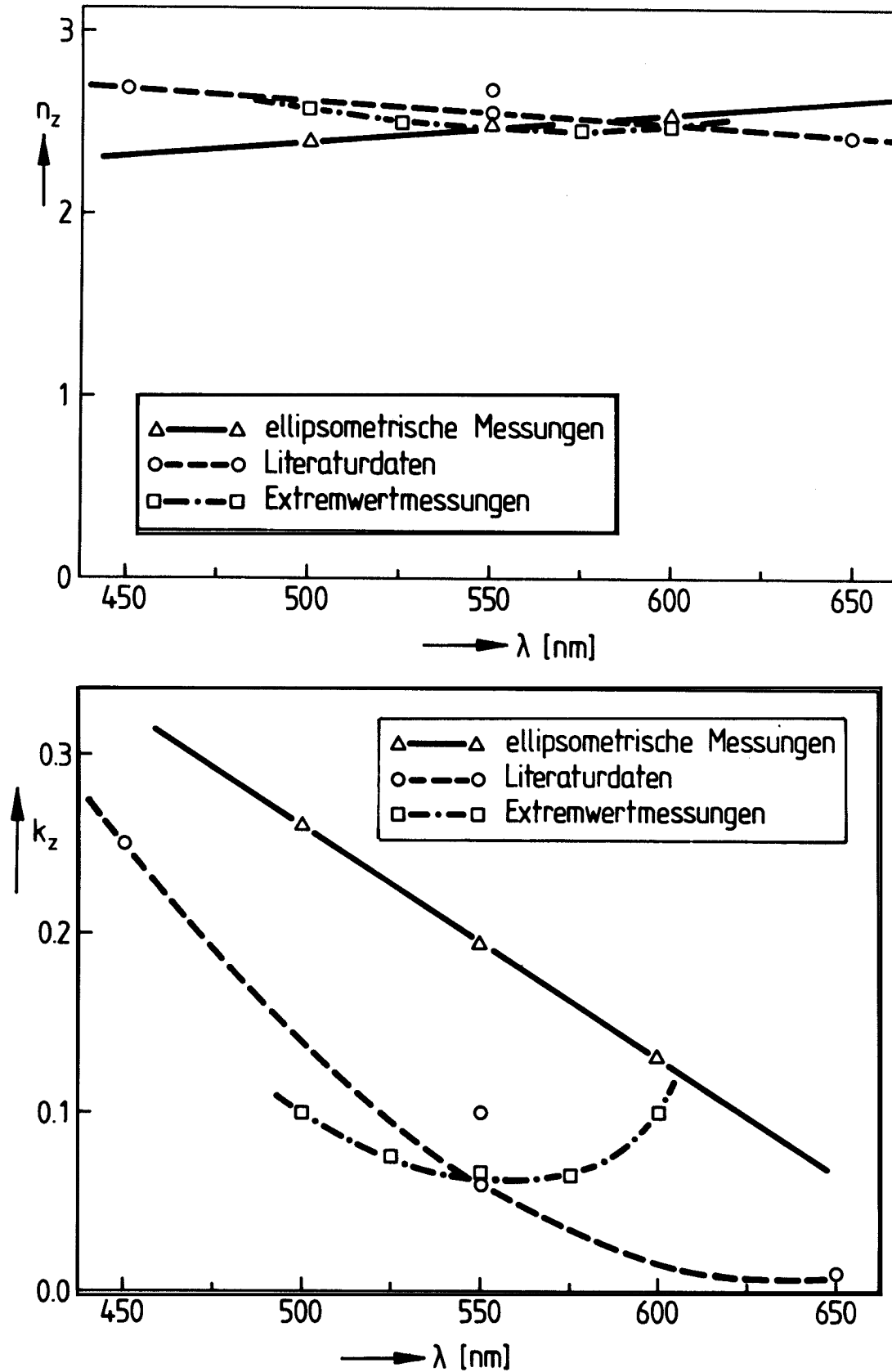


Abb. 6.12

Die Ergebnisse der Extremwertmethode zur Bestimmung optischer Schichtkonstanten wird mit denjenigen der ellipsometrischen Messungen und mit Literaturdaten verglichen. Die Diagramme zeigen für reaktiv aufgesputtertes Bleioxid den Verlauf von Brechzahl  $n_z$  und Absorptionskoeffizient  $k_z$  über der Lichtwellenlänge  $\lambda$ .

### 6.3 Optische Konstanten von aufgedampften oder aufgesputterten Schichtwerkstoffen

Die Extremwertmethode wurde auf Schichtwerkstoffe angewandt, die entweder im Vakuum aufgedampft oder in der Gasionenkammer durch Kathodenzerstäubung (sputtern) aufgetragen wurden. Dabei wurde je nach Verfahren folgende Bedingung gewählt:

- Beim Aufdampfen wurde der Schichtwerkstoff 4 Minuten lang bei  $4 \cdot 10^{-2}$  Pa aus einem Tantalschiffchen mit 100 A Heizstrom verdampft.
- Das Gasionenätzen wurde bei einem Sauerstoffpartialdruck von 30 Pa während jeweils 6 Minuten durchgeführt. In den meisten Fällen betrug die Stromstärke ca. 2 mA. Der Abstand zwischen Kathode und Probe bzw. Träger betrug 8 mm. In einigen Fällen wurde der Abstand auf 25 mm vergrößert, um eine bessere Flächenausnutzung zu erhalten. Zum Ausgleich mußte die Sputterzeit auf 15 min verlängert werden.

In der Tabelle 6.1 sind die Brechzahlen und Absorptionskoeffizienten verschiedener Schichtwerkstoffe für den Wellenlängenbereich von 500 bis 600 nm angegeben.

| Wellenlänge (nm)    |       | 500  | 525   | 550  | 575   | 600  |
|---------------------|-------|------|-------|------|-------|------|
| Kathodenmaterial    |       |      |       |      |       |      |
| Pt - Platin         | $n_z$ | 2.78 | 2.55  | 2.66 | 2.61  | 2.57 |
|                     | $k_z$ | 0.4  | 0.3   | 0.3  | 0.25  | 0.25 |
| Pd - Palladium      | $n_z$ | 2.45 | 2.58  | 2.65 | 2.65  | -    |
|                     | $k_z$ | 0.2  | 0.25  | 0.3  | 0.35  | -    |
| Pb - Blei           | $n_z$ | 2.6  | 2.5   | 2.45 | 2.48  | 2.5  |
|                     | $k_z$ | 0.1  | 0.05  | 0.04 | 0.04  | 0.1  |
| Au - Gold           | $n_z$ | 2.28 | 2.35  | 2.3  | 2.3   | 2.3  |
|                     | $k_z$ | 0.3  | 0.215 | 0.25 | 0.25  | 0.25 |
| Fe - Eisen          | $n_z$ | 2.61 | 2.65  | 2.65 | 2.65  | 2.6  |
|                     | $k_z$ | 0.35 | 0.3   | 0.25 | 0.175 | 0.1  |
| ZnS - Zinksulfid    | $n_z$ | 2.32 | 2.35  | 2.33 | 2.32  | 2.32 |
|                     | $k_z$ | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| ZnTe - Zinktellurid | $n_z$ | 2.7  | 2.73  | 2.77 | 2.73  | 2.7  |
|                     | $k_z$ | 0.6  | 0.5   | 0.35 | 0.65  | 0.6  |

## 7 KRITERIEN FÜR DIE AUSWAHL VON SCHICHTWERKSTOFFEN

Die Eignung der Kontrastierung durch interferierende Schichten für die quantitative Strukturanalyse hochwarmfester metallischer Legierungen ist von der Wahl eines optimalen Schichtwerkstoffes abhängig. Daher kommt der Auswahl des jeweils am besten geeigneten Schichtmaterials besondere Bedeutung zu. Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt wurde, liegt dann maximaler Kontrast vor, wenn das Reflexionsvermögen eines Gefügebestandteils auf Null reduziert werden kann. Diese Bedingung soll als Kriterium für die Auswahl von Schichtwerkstoffen benutzt werden. Unter dieser Voraussetzung kann bei Kenntnis der optischen Konstanten von Schichtwerkstoffen und Gefüge das am besten geeignete Material direkt aus einem Diagramm entnommen werden (Abb. 7.1). Die Darstellung zeigt für verschiedene absorbierende und nichtabsorbierende Schichtwerkstoffe die Kurven konstanten Reflexionsvermögens  $R_{\text{ozp}} = 0$ , aufgetragen über dem Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten der Phase. Liegt demnach eine Phase mit ihren  $n_p/k_p$ -Werten auf oder sehr nahe bei einer Kurve  $R_{\text{ozp}} = 0$ , kann dieser Gefügebestandteil durch eine Beschichtung mit dem betreffenden Schichtmaterial optisch ausgelöscht werden.

Da vollständige Auslöschung in der Praxis nur schwer zu erzielen ist und zudem bei der quantitativen Gefügeanalyse mittels eines automatischen Bildanalysators wegen der extrem geringen Bildhelligkeit auch nicht erwünscht ist, kann als Kriterium der Schichtauswahl auch noch ein geringes Restreflexionsvermögen zugelassen werden.

Abbildung 7.2 zeigt am Beispiel der Legierung IN 718, daß unter diesen Bedingungen durchaus ein hoher Kontrast zu erzielen ist, obwohl keines der Reflexionsvermögen ganz verschwindet. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß geringe Änderungen der Lichtwellenlänge die Kurvenverläufe verschieben, während die Gefügekosten keiner ausgesprochenen Wellenlängenabhängigkeit unterliegen. Somit kann mit einem einzigen absorbierenden Schichtwerkstoff eine Vielzahl von Gefügen gut kontrastiert werden.

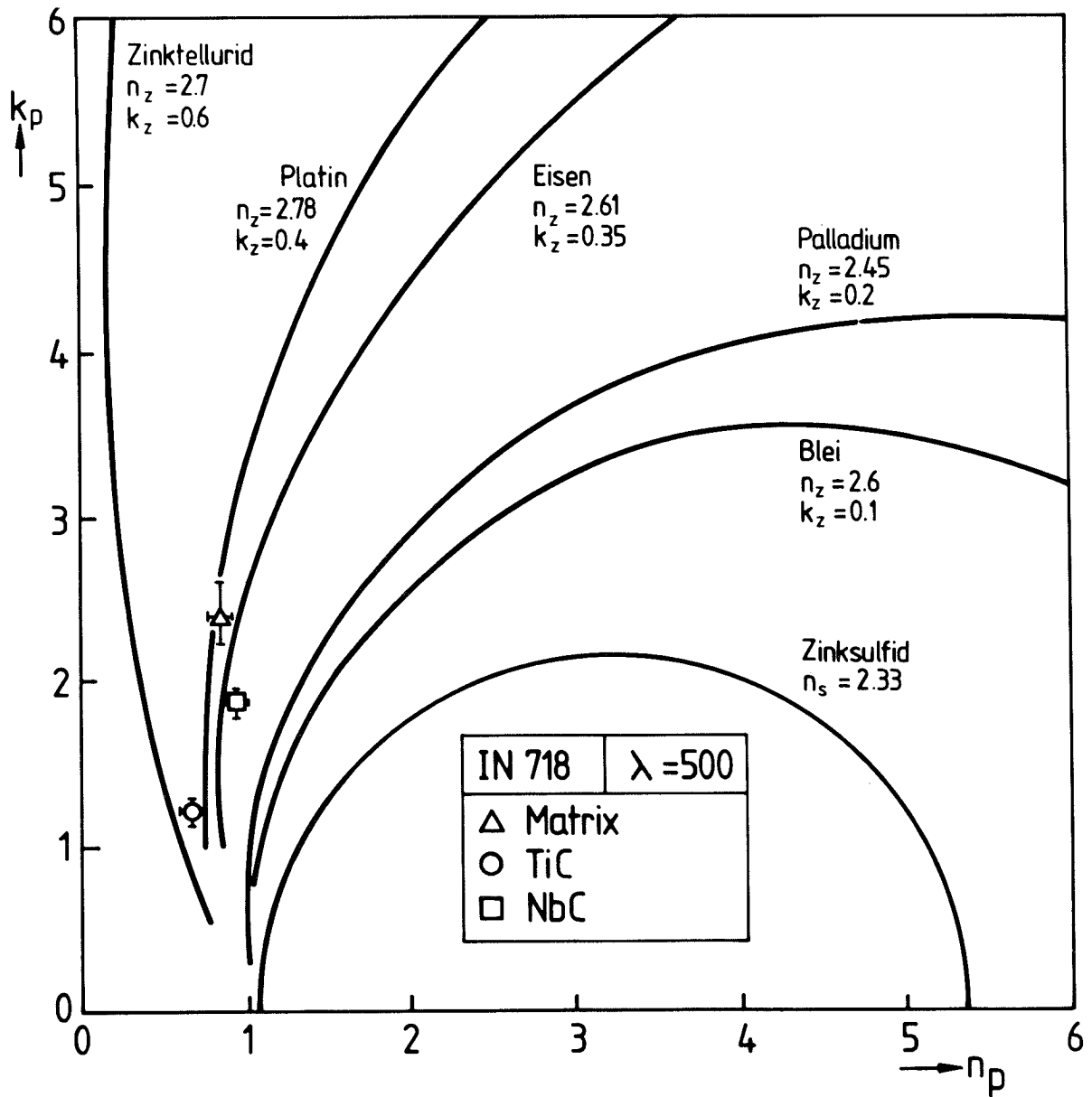


Abb. 7.1

Die Kurven bei völliger Auslöschung  $R_{Ozp} = 0$  wurden für absorbierende und absorptionsfreie Schichtwerkstoffe bei einer Wellenlänge  $\lambda = 500 \text{ nm}$  über den optischen Gefügekonsanten  $n_p$  und  $k_p$  aufgetragen. Wird in diesem Diagramm der das Gefüge charakterisierende Punkt von einer " $R_{Ozp} = 0$  - Kurve" geschnitten oder liegt er in deren unmittelbarer Nähe, so ist der entsprechende Schichtwerkstoff zur Kontraststeigerung geeignet. Dieses Kriterium kann für die Auswahl des geeigneten Schichtwerkstoffes zur Kontrastierung einer gegebenen Legierung - hier am Beispiel von IN 718 dargestellt - genutzt werden.

Bei Verwendung von absorptionsfreien Schichtwerkstoffen läßt sich eine Auswahl auch rechnerisch treffen. Dazu wird mit den optischen Konstanten des zu untersuchenden Gefüges eine Schichtbrechzahl berechnet, die zur Erfüllung der Amplitudenbedingung notwendig ist /53/. Dies geschieht nach folgender Gleichung:

$$n_s = \left( n_p + \frac{k_p^2}{n_p - 1} \right)^{1/2} \quad (7.1)$$

Anhand dieser Brechzahl muß nun ein geeignetes Beschichtungsmaterial gewählt werden, dessen Brechzahl  $n_s$  der berechneten möglichst nahekommt, wobei - wie bereits ausführlich diskutiert - berücksichtigt werden muß, daß für die Kontrastierung hochreflektierender Werkstoffe Schichtmaterialien mit sehr hohen Brechzahlen benötigt würden, die sich mit absorptionsfreien Werkstoffen nicht realisieren lassen.

#### Abb. 7.2

*Auch die Bereiche geringen Reflexionsvermögens - hier dargestellt am Beispiel einer reaktiv aufgesputterten Eisenoxidschicht - können zur Erzielung hinreichend hoher Kontraste dienen. Eine geringe Restreflexion ist besonders dann erwünscht, wenn eine quantitative Gefügeanalyse mit einem automatischen Bildanalysator vorgenommen werden soll, weil hier durch die Empfindlichkeit der Fernsehkamera Grenzen gesetzt sind.*

*Aufgetragen sind Linien konstanten Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von den optischen Konstanten des Grundwerkstoffes ( $n_p, k_p$ ) für eine Beschichtung mit FeO. Im linken Diagramm wurden die für eine Wellenlänge von 500 nm gültigen Schichtkonstanten zugrundegelegt; die rechte Abbildung wurde für  $\lambda = 600$  nm berechnet. Durch kontinuierliche Änderung der Lichtwellenlänge im Bereich von 500 bis 600 nm überstreichen die Kurven konstanten Reflexionsvermögens einen weiten Bereich des Diagramms, während dieser Einfluß bei den Gefügekonzanten nicht so ausgeprägt ist. Daraus resultiert eine gute "Steuerung" des Kontrastes mit Hilfe der Lichtwellenlänge. Für viele Anwendungsfälle ist somit ein einziger Schichtwerkstoff ausreichend, wie hier am Beispiel des Eisenoxid gezeigt.*

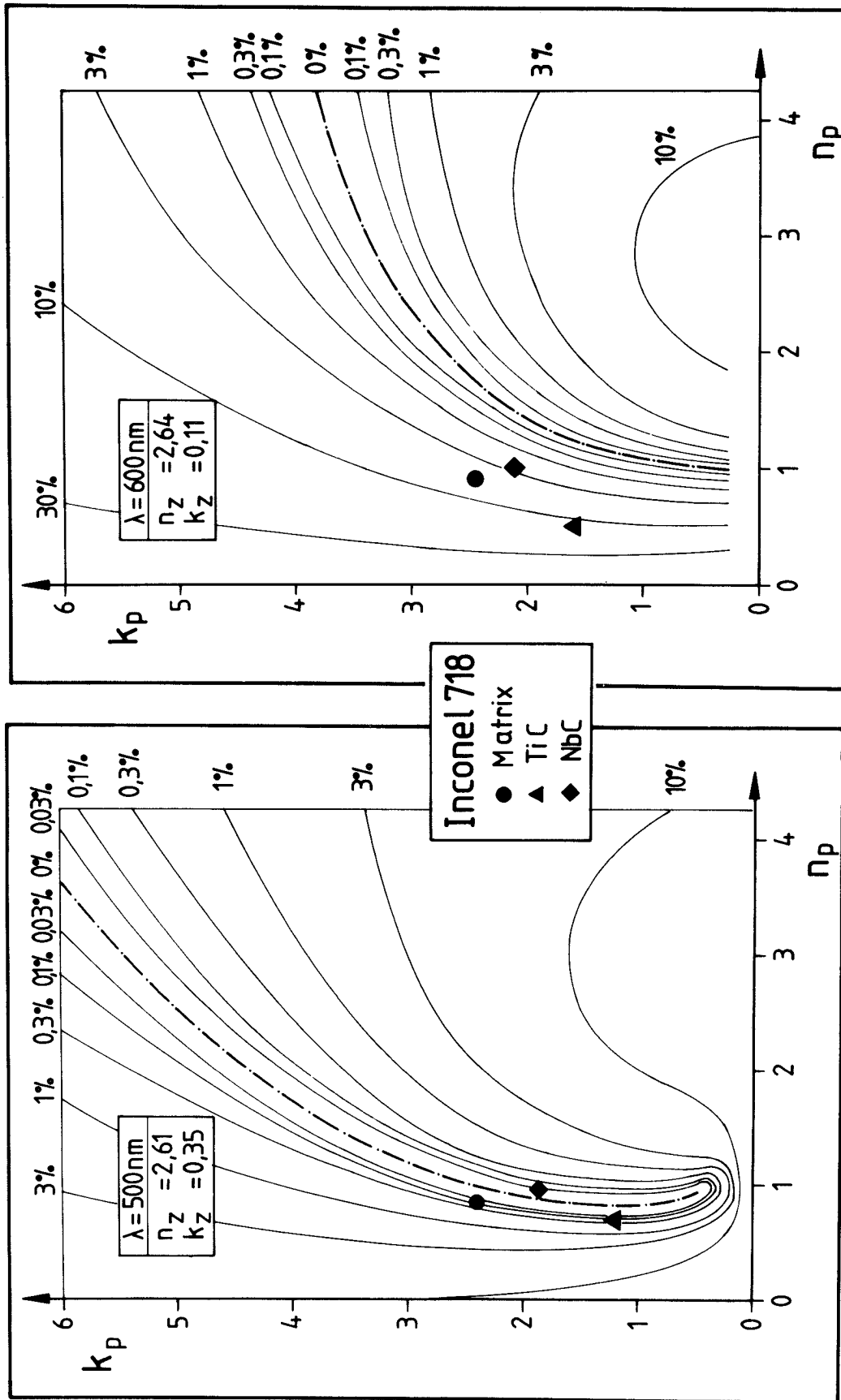


Abb. 7.2



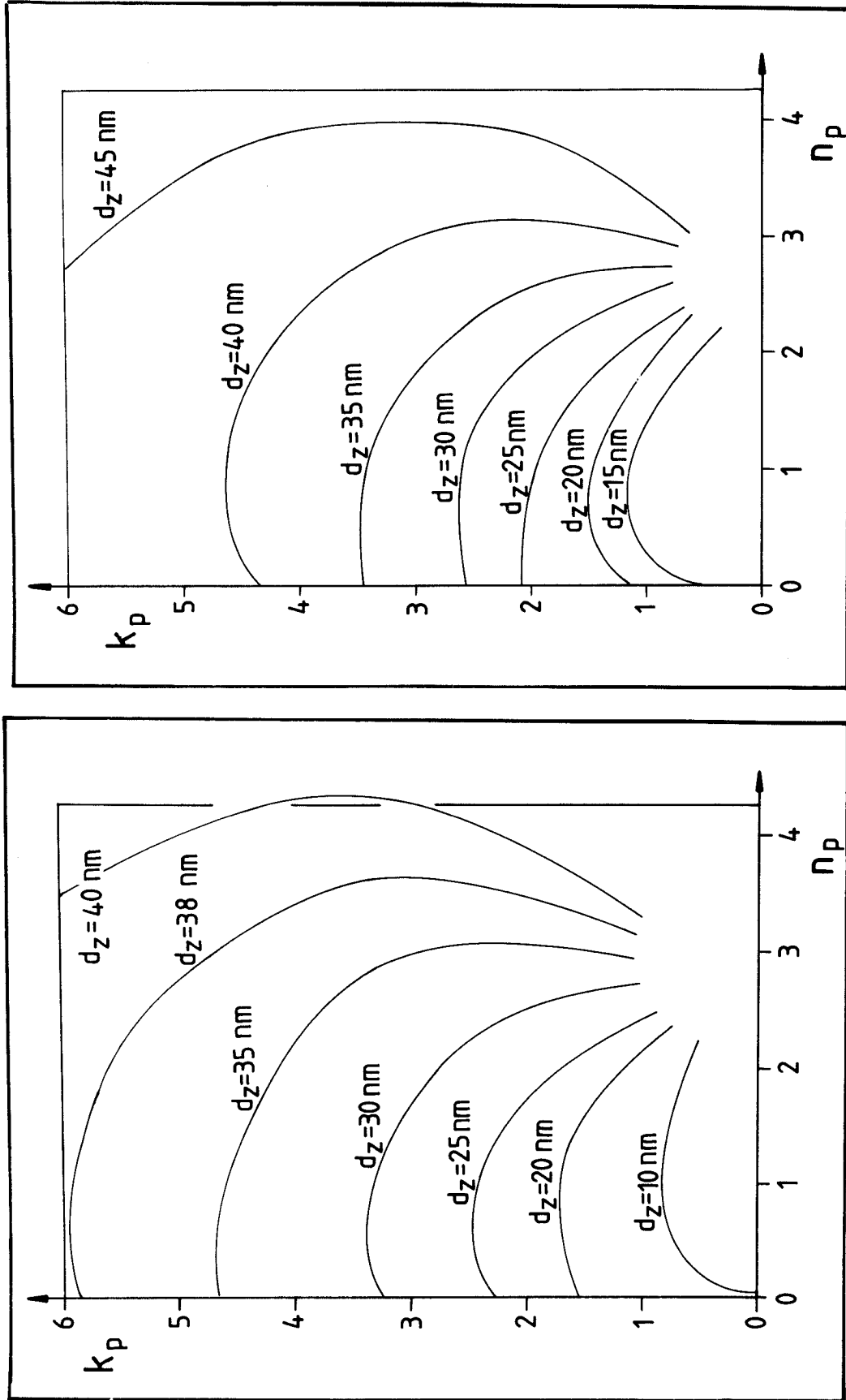


Abb. 7.2 a

Die Linien konstanter Schichtdicke wurden in Abhängigkeit der optischen Gefügekonstanten berechnet. Bei vorgegebenen  $n_p$ ,  $k_p$ -Werten einer metallischen Phase kann zusätzlich zum Reflexionsvermögen die benötigte Schichtdicke abgelesen werden.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Voraussetzung für eine quantitative Untersuchung metallischer Gefüge ist ein hoher Kontrast zwischen den einzelnen Bestandteilen. Der metallographische Schliff ist jedoch häufig so kontrastarm, daß eine Gefügeentwicklung vorgenommen werden muß. Die hierzu benutzten Kontrastierverfahren müssen gerade dann besonders leistungsfähig sein, wenn die quantitative Untersuchung mit einem automatischen Bildanalysator durchgeführt wird.

Das derzeit wirkungsvollste physikalische Verfahren stellt die Interferenzschichtenmetallographie dar. Durch Aufbringen von interferierenden Schichten auf den metallographischen Schliff läßt sich der Kontrast eines Gefüges so stark anheben, daß eine quantitative Bildanalyse möglich wird. Da der Kontrast nun primär durch die optischen Konstanten der Schicht bestimmt wird, kommt der Auswahl des geeigneten Schichtmaterials besondere Bedeutung zu.

Der vorliegende Bericht beschreibt Verfahren, die es ermöglichen, die Wirkung möglicher Schichtwerkstoffe a priori abzuschätzen und den für den jeweiligen Werkstoff am besten geeigneten auszuwählen. Dazu ist die Kenntnis der optischen Konstanten sowohl der Phasen als auch der Schichtwerkstoffe notwendig.

Auch zur Bestimmung dieser Größen werden Verfahren diskutiert, die wegen ihrer relativ einfachen technischen Durchführung für die Praxis geeignet sind. Schließlich werden Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Schichtwerkstoffes aufgestellt und an einigen Beispielen erläutert. Damit dürfte die unmittelbar praxisbezogene Übertragung der Interferenzschichten-Metallographie auf hochwarmfeste metallische Legierungen abgeschlossen sein.

In einer Weiterführung der beschriebenen Untersuchungen müssen die Auswahlkriterien für geeignete Schichtwerkstoffe dahingehend eingeengt werden, daß die Eigenschaften und Möglichkeiten des jeweiligen quantitativen Bildanalyse-Verfahrens mitberücksichtigt werden. Außerdem ist es notwendig, die Grenzen und Fehler der Interferenzschichten-Metallographie und der damit möglichen quantitativen Strukturanalyse zu bestimmen. Schließlich sind noch einige ergänzende Grundlagenuntersuchungen durchzuführen, so etwa zum Einfluß des Sauerstoffgehaltes im Beschichtungsgas der Gasionenkammer auf die Interferenzschicht, zu einer möglichen Epitaxie und ihrer Beeinflussung der optischen Konstanten der aufgetragenen Interferenzschicht und zu einigen ähnlichen Fragen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1 H. Nickel, E. Balthesen,  
KFA Report Jül-1159 (1975)
- 2 H. Nickel, F. Schubert, H. Schuster,  
Nuclear Technology Vol. 58, July 1982
- 3 H. Nickel, F. Schubert,  
Sonderdruck aus 3 R international, 20. Jahrg., Heft 8/81, S. 396
- 4 H.G.A. Bates, L.W. Graham, D.F. Lupton, U. Schmidt,  
KFA-Report Jül-1533 (1978)
- 5 W. Dienst,  
Hochtemperaturwerkstoffe, Werkstofftechn. Verlagsanstalt, Karlsruhe  
(1978)
- 6 D. Stöver, H.P. Buchkremer, R. Hecker, H.D. Röhrig, J. Schaefer,  
International Symposium Metal-Hydrogen System, 13-15 April, 19 ,  
Miami Beach, Florida, S. 129
- 7 G. Petzow, H. Knops,  
Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Umschau-Verlag, Frankfurt  
Bd. 3 (1962)
- 8 H. Beyer,  
Handbuch der Mikroskopie, VEB Verlag der Technik, Berlin (1977)
- 9 F. Jeglitsch,  
Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Umschau Verlag, Frankfurt,  
Bd. 3 (1968)
- 10 J. Rexer, M. Vogel,  
Praktische Metallographie 5 (1968) 361
- 11 P. Schwaab, H.J. Schüller,  
Mannesmann-Forschungsberichte 415 (1967)
- 12 P.N. Quested, K.W. Raine,  
Microstructural Science, Volume 9, Elsevier, New York (1981) 35
- 13 O. Knotek,  
Konstruktionswerkstoffe II, Vorlesung RWTH Aachen  
O. Knotek,  
Konstruktionswerkstoffe III, Vorlesung RWTH Aachen
- 14 A.G. Guy  
Metallkunde für Ingenieure, Akademische Verlagsanstalt, Wiesbaden 1978
- 15 C.P. Sullivan, M.J. Donachie, jr.,  
Metals Engineering Quarterly, November (1971)
- 16 F. Schubert,  
Hochwarmfeste Legierungen: "Festigkeit und Bruchverhalten bei höheren  
Temperaturen", Bd. 2, Verlag Stahleisen (1981) 211-280
- 17 F. Schubert,  
DEW-Berichte "Hochwarmfeste Nickel-Kobalt-Legierungen" Mai (1970)

- 18 E. Horn, F. Schubert, A. von den Steinen,  
DEW-Technische Berichte 12, 4 (1972) 231
- 19 C.T. Sims,  
J. Metals 21 (1969) 27
- 20 H.J. Beattie, W.C. Hagel,  
Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 277
- 21 C.T. Sims,  
Hochtemperaturwerkstoff, 6. Plansee-Seminar, Springer-Verlag, Wien  
(1969) 514
- 22 F.J. Rizzo, J.D. Buzzanelli,  
J. Metals 21 (1969) 24
- 23 J.F. Barker, E.W. Ross, J.F. Radavich,  
J. Metals 22 (1970) 31
- 24 K.P. Francke, F. Gazurolle, A. Gorscher,  
Zeitschrift für Metallkunde, Bd. 60 (1969) H. 8, S. 643-652
- 25 G. Bartz,  
Praktische Metallographie 10 (1973) 311
- 26 Leitz,  
Kontrastierkammer, Montage- und Betriebsanleitung, Leitz-Wetzlar, 1974
- 27 F.M. Penning,  
Elektrische Gasentladung. Aus dem Holländischen übersetzt, Eindhoven.
- 28 L. Maissel,  
An Introduction to Thin Films; Gordon ANP Breach, New York (1973)
- 29 Kohlrausch,  
"Praktische Physik", Bd. 2, Verlag B.G. Teubner, Stuttgart (1962)
- 30 S. Flügge, F. Trendelenburg,  
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 35, Berlin (1964)
- 31 G. Hass,  
Physics of Thin Films, Volume 3, Academic Press, New York (1966)
- 32 S. Hofmann, H.E. Exner,  
Z. Metallkunde 65 (1974) 778
- 33 H.A. McLeod,  
Thin Film Optical Filters, Adam Hilger Ltd., London (1969)
- 34 W. Brügel, R. Jäger,  
Wissenschaftliche Forschungsberichte, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag,  
Darmstadt (1971)
- 35 H.E. Bühler, H.P. Hougardy:  
Atlas der Interferenzschichtenmetallographie, Deutsche Gesellschaft  
für Metallkunde, Oberursel (1970)

- 36 O.S. Heavens,  
Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications Inc.,  
New York (1965)
- 37 L. Eckdedová,  
Physics of Thin Films, Plenum Press, London, New York (1978)
- 38 H. Mayer,  
Physik dünner Schichten, Teil 1, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft  
mbH, Stuttgart (1950)
- 39 K.D. Leaver, B.N. Shapman,  
Thin Films, Wykeham Publications Ltd., London (1971)
- 40 G. Petzow, R. Paris,  
Microstructural Science, Volume 9, S. 24, H. Bühler, "Interference Layer  
Metallography", Elsevier North Holland Publishing Company, New York (1981)
- 41 W. Pepperhoff, H.H. Ettwig,  
Interferenzschichtenmikroskopie, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darm-  
stadt (1970)
- 42 J. Flüge,  
Studienbuch zur technischen Optik, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttin-  
gen (1976)
- 43 H.E. Bühler, G. Jackel, E. Thiemann,  
Möglichkeiten der quantitativen Beschreibung von oxydischen Phasen mit  
Hilfe der ätzfreien Gefügeentwicklung nach W. Pepperhoff. Archiv für  
Eisenhüttenwesen, Max-Planck-Institut, Heft 5, Jahrg. 41, Mai (1970)
- 44 G. Hass,  
Physics of Thin Films, Academic Press, Volume 2, New York (1964)
- 45 L.L. Kazmerski,  
Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic Press,  
New York, London (1980)
- 46 H. Ettwig, H.E. Bühler,  
Absorbierende Schichtwerkstoffe in der Interferenzschichten-Mikroskopie,  
Archiv für Eisenhüttenwesen, 41. Jahrg., Heft 10, Oktober (1970) 957
- 47 H.E. Bühler, D. Kossel,  
Entwicklungs- und Anwendungsrichtlinien zur Interferenzschichten-Metallo-  
graphie, Praktische Metallographie 18 (1981)
- 48 H.E. Bühler, G. Jackel,  
Tafeln zur quantitativen Metallographie mit aufgedampften Interferenz-  
schichten, Archiv für Eisenhüttenwesen, 41. Jahrg. 9 (1970) 859
- 49 D. Kossel,  
Zwischenbericht zu dem Fördervorhaben 13 IV 5088, Ernst Leitz GmbH,  
Wetzlar (1980)
- 50 G. Hass,  
Physics of Thin Films, Academic Press, New York, Volume 1 (1963)
- 51 J. Wales, G.J. Lovitt, R.A. Hill,  
Thin Solid Films 1, 137 (1967)

- 52 P. Gruenberg,  
Institut für Festkörperforschung, KFA Jülich, persönliche Mitteilung
- 53 W.T. Wu, I. Aydin, H.E. Bühler,  
Die optischen Konstanten von Sulfiden, Praktische Metallographie 19  
(1982)
- 54 H. Piller,  
Microscope Photometry, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York  
(1977)



