

KfK 4213
März 1987

Gaskontrastieren von mehrphasigen Werkstoffen und Verbundwerkstoffen

E. Nold, G. Ondracek
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

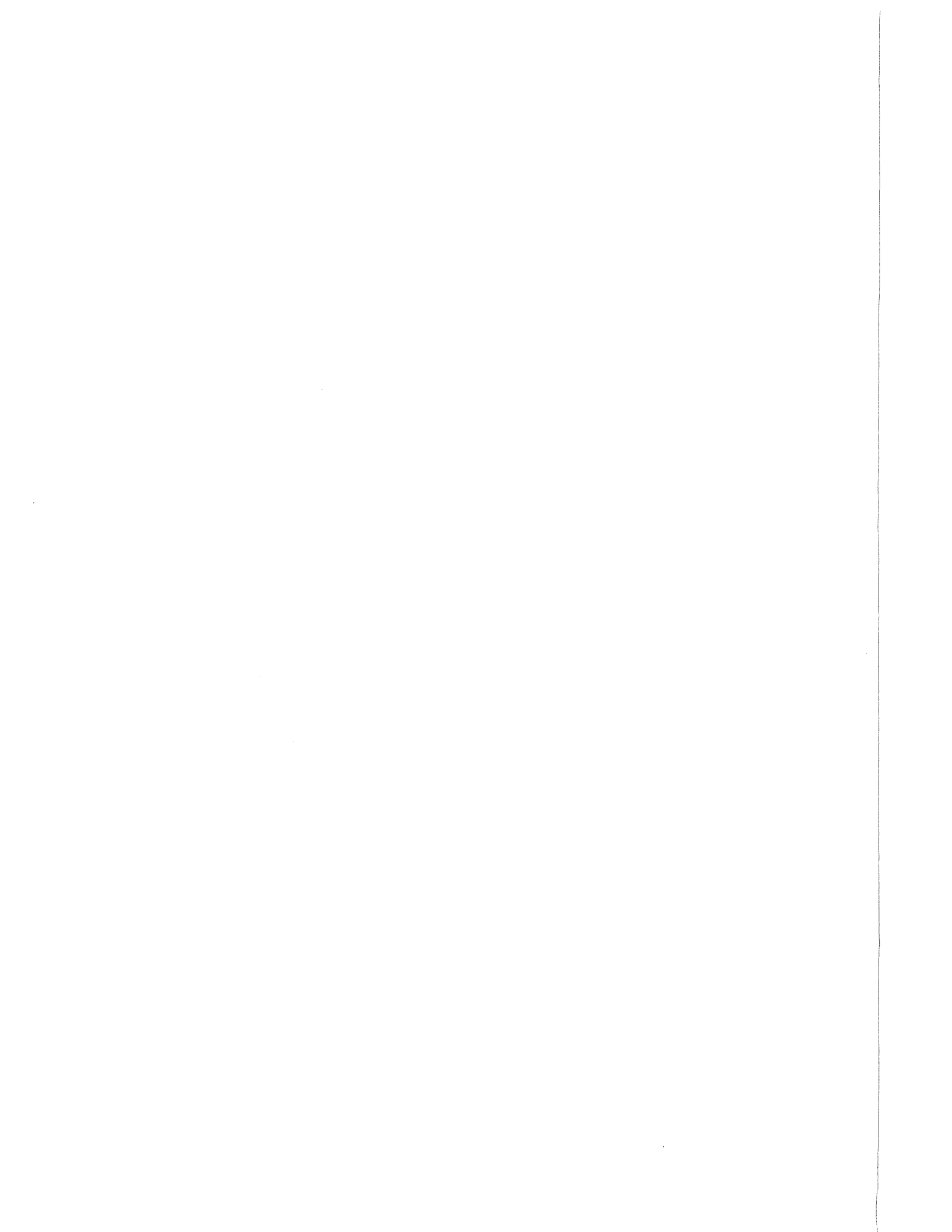
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4213

GASKONTRASTIEREN VON
MEHRPHASIGEN WERKSTOFFEN UND VERBUNDWERKSTOFFEN

E. Nold, G. Ondracek

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



Gaskontrastieren von mehrphasigen und Verbundwerkstoffen

G. Ondracek

Herrn Dr. Josef Gahm, Carl Zeiss, Oberkochen, gewidmet

Der Kontrast zwischen verschiedenen Gefügebestandteilen von Verbundwerkstoffen ist die wichtigste Voraussetzung ihrer Gefügeanalyse. Seine Erzeugung bzw. Steigerung durch Gasätzung – oder Gaskontrastierung – wird im vorliegenden Bericht zusammenfassend beschrieben. Er beginnt mit der Erläuterung zum Aufbau der Gaskontrastierkammer und des Vorganges der Gaskontrastierung. Danach werden gaskontrastierte Gefüge vorgestellt. Abschließend wird die durch Gasätzung erzeugte Farbkontrastierung auf der Grundlage der optischen Theorie interferenzfähiger Schichten gedeutet.

1 Einleitung

Die Vielfalt der Materialkombinationen, wie sie Verbundwerkstoffe darstellen, erhöht ständig die präparativen Anforderungen an die Gefügeanalyse, wobei der Kontraststeigerung besondere Bedeutung zukommt. Für mehrphasige Werkstoffe wie den oben erwähnten ist in den letzten Jahren das Gaskontrastieren entwickelt – und weiterentwickelt – worden [1–3]. Sein derzeitiger Entwicklungsstand wird nachfolgend zusammengefaßt.

Es ist das Ziel jeder mikroskopischen Gefügeanalyse, die verschiedenen Bestandteile des untersuchten Gefüges – wie Phasen, Kristallite oder Korngrenzen – zu erfassen. Voraussetzung dafür ist ihre Unterscheidbarkeit. Sie wird entweder über einen Hell-Dunkel-Kontrast (Intensitätsunterschied des Lichts) oder einen Farbkontrast (Wellenlängenunterschied des Lichts) erreicht und beruht auf der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen Lichtstrahlen und Oberflächen der verschiedenen Gefügebestandteile (Reflexion, Absorption). Durch geeignete Präparation der Probenoberfläche läßt sich diese Wechselwirkung so beeinflussen, daß ein möglichst großer Kontrast zwischen den Phasen, Kristalliten oder Korngrenzen des Gefüges entsteht. Bei der quantitativen Gefügeanalyse (vgl. *Abb. 1*) kommt dieser Kontrastierung daher besondere Bedeutung zu.

Die Kontrastierungsverfahren beruhen entweder allein auf dem Einsatz optischer Hilfsmittel (Polarisation, Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung, Filter, Phasenkontrast, Interferenzkontrast u.a.) ohne Änderung der Probenoberfläche oder auf der Bildung bzw. Abtragung von Oberflächenschichten [7, 11, 25–27]. Abtragung erfolgt beispielsweise bei der Materialzerstäubung durch positive Ionen beim kathodischen Ionenätzen, Schichtbildung dagegen beim Bedampfen [4, 6, 15], sowie in den meisten Fällen auch beim chemischen bzw. elektrochemischen Ätzen und auch bei dem hier zu besprechenden Gaskontrastieren [12–14].

2 Die Gaskontrastierapparatur

Die Gaskontrastierung wird in einer evakuierbaren Gaskontrastierkammer durchgeführt, wie sie schematisch in *Abb. 2* wiedergegeben ist [1–3]. Sie ist äußerlich einem Heiztisch vergleichbar und auf dem Kreuztisch eines Mikroskops befestigt (*Abb. 3*). In ihr befindet sich die Probe (Objekt, *Abb. 2*), die – entweder separat zwischen zwei Elektroden (Kathode, Anode) angebracht werden kann – oder selbst als Anode dienen kann, wenn sie ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt – bzw. auf einer schwenkbaren Anode angebracht und daher entweder in die Position gegenüber der Kathode gekippt oder unter dem Objektiv des Mikroskops angeordnet werden kann (*Abb. 2*).

Der Kontrastierungsvorgang kann daher durch Umschwenken der Probe mikroskopisch unmittelbar verfolgt werden.

Die hier gezeigte Prototyp-Ausführung der Gaskontrastierkammer (*Abb. 2* und *3*) [2, 3] erlaubt die Verwendung von normal großen, eingebetteten metallographischen Standardproben (etwa 25 mm ϕ). Die pneumatische Probenkipfung erhöht die Dichtigkeit der Kammer, da sie durch dasselbe Gas betätigt wird wie dasjenige, das als Kontrastiermittel dient. Ihre Arbeitsweise ergibt sich aus *Abb. 2*. In der oberen Skizze sind zwei Nadelventile (1, 2) geschlossen, eins (3) dagegen geöffnet. Im Zylinder entsteht dadurch ein Überdruck, der den Kolben und damit das eingebaute mechanische Hebelsystem bewegt. Die Probe wird pneumatisch unter das Objektiv

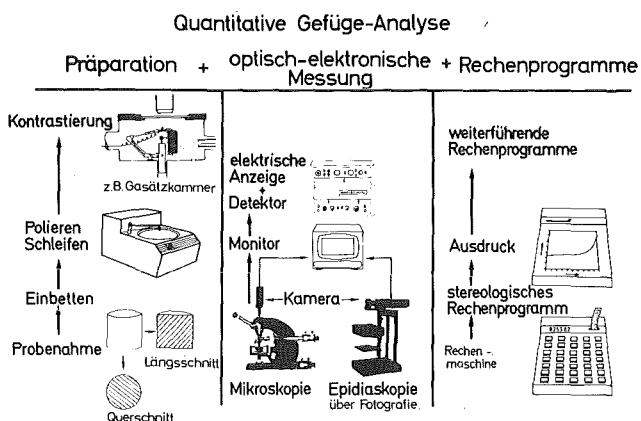


Abb. 1, Quantitative Gefügeanalyse.

Fig. 1. Quantitative microstructural analysis.

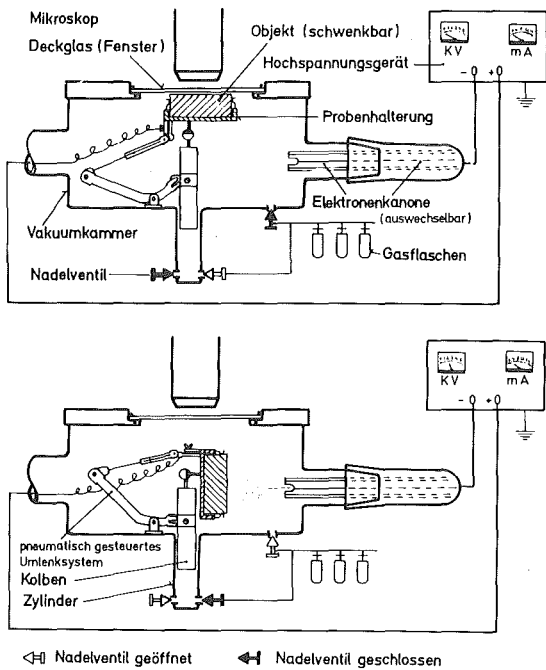


Abb. 2. Gaskontrastierkammer (schematisch) in Beobachtungsstellung (oben) und in Arbeitsstellung (unten).

Fig. 2. Gascontrasting unit (schematically) in observation position (above) and operation (below).

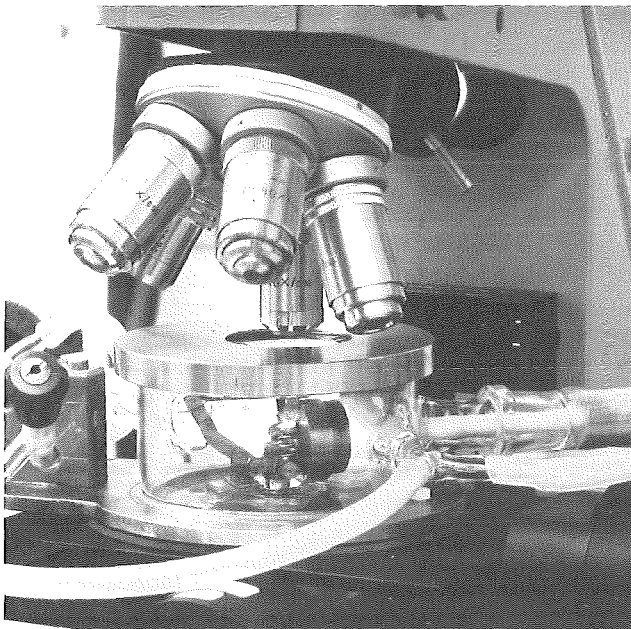


Abb. 3. Gaskontrastierkammer am Mikroskop.

Fig. 3. Microscope with gascontrasting unit.

gekippt und gleichzeitig automatisch durch Anlage am Deckglas justiert. Über Stellschrauben kann der Kolbenhub und damit die Probenhöhe (11 bis 15 mm) und der Probendurchmesser (≤ 27 mm) variiert werden. Ändert man die Ventilstellungen entsprechend der unteren Skizze (Abb. 2), so sinkt der Kolben. Da die Probe mit der Probenhalterung exzentrisch

über ein Kugelgelenk am Kolben befestigt ist, kippt sie durch ihr eigenes Übergewicht zurück in die Vertikale gegenüber der Kathode.

3 Der Gaskontrastvorgang

Nach vorheriger Evakuierung der Kammer wird diese über Nadelventile mit dem Kontrastiergas oder -gasgemisch gefüllt (vgl. Abb. 2 unten) und ein Lichtbogen zwischen den Elektroden gezündet. Ist die Kammer durchsichtig – z. B. in Quarzglas – ausgeführt, so kann die Fokussierung der Entladungssäule (Abb. 3) durch direkte Beobachtung erfolgen. Die Quarzglasausführung nimmt der Entladungssäule außerdem die Möglichkeit, auf einen anderen Teil der Kammer als die Anode überzuspringen. In der Entladungssäule wird das Kontrastiergas ionisiert. Gleichzeitig verdampfen Elemente des Kathodenmaterials und geraten ins Kontrastiergas. Gasdruck, Elektrodenabstand und -spannung bestimmen den Ionisierungs- und Verdampfungsgrad.

Die Gasionen können entweder durch Anlagerung von Elektronen an die neutralen Gasmoleküle zustande kommen (Oberflächenionisation, negative Ionen) [17] oder dadurch, daß beschleunigte Elektronen ihre kinetische Energie über Stoßprozesse an neutrale Gasmoleküle abgeben (Stoßionisation). In diesem letzteren Fall werden die – positiven – Gasionen nun ihrerseits beschleunigt auf die Kathode treffen und Atome aus dem Kathodenmaterial schlagen [18–20]. Auf diese Weise entsteht ein Gemisch von Atomen und/oder Ionen des Kontrastiergases und des Kathodenmaterials, die sich auf der Probenoberfläche niederschlagen und dort interferenzfähige Schichten bilden. Daß solche Schichten Farbkontraste zwischen verschiedenen Gefügebestandteilen hervorrufen können, ist bekannt [5, 6].

Grundsätzlich ist solche Schichtbildung nicht auf eine bestimmte Werkstoffgruppe beschränkt, sie findet also – sowohl auf metallischen Werkstoffen einschließlich intermetallischen Phasen

- auf Verbundwerkstoffen einschließlich Hartmetallen
 - wie auch auf keramischen Werkstoffen
- statt. Die Reaktionstendenz dieser verschiedenen Werkstoffe mit dem Kontrastiergas unter Betriebsbedingungen ist unterschiedlich. Demzufolge kann Schichtbildung
- entweder durch Wechselwirkung (Reaktion, Löslichkeit) zwischen dem Kontrastiergas und den Bestandteilen der Probenoberfläche („Reaktionsschichten“)
 - oder durch Adsorption bzw. Sublimation der Gasatome bzw. -ionen oder -moleküle ohne Wechselwirkung an der Probenoberfläche („Adsorptionsschichten“) erfolgen.

Im ersten Fall bestimmen die Reaktions- bzw. Lösungsenthalpien und deren Temperaturabhängigkeit die Schichtbildungskinetik. Da diese Enthalpien für die verschiedenen Gefügebestandteile insbesondere bei Verbundwerkstoffen, aber auch generell bei mehrphasigen Werkstoffen unterschiedlich sind, muß mit

- Unterschieden in der stofflichen Zusammensetzung und Struktur der Schichten und
- unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten – d.h. unterschiedlichen Schichtdicken

auf verschiedenen Gefügebestandteilen gerechnet werden. Temperaturerhöhungen, die die Reaktionsfreudigkeit steigern, können beim Gaskontrastieren durchaus auftreten [13].

Sublimation wäre dann begünstigt, wenn die Probe nicht mit der Anode verbunden und daher kälter als die Umgebung

wäre, weil Erwärmung entfällt [10]. Im Gegensatz zu Reaktionsschichten sollten Adsorptionsschichten annähernd gleiche stoffliche Zusammensetzung, Struktur und gleiche Dicke bzw. Wachstumsgeschwindigkeit auf allen Gefügebestandteilen haben.

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Auger-spektroskopische Untersuchungen [29] zum Schichtaufbau bei gaskontrastierten Hartmetallen ergaben, daß

- von der ursprünglichen, unbeschichteten Oberfläche ausgehend eine Schicht wächst, in der die Elemente des Kontrastiergases und des Kathodenmaterials dominieren. (vgl. Abb. 4, Zone $x_0 - x_1$)
- Elemente des Kontrastiergases während des Kontrastiervorganges in das Material eindringen und damit die ursprüngliche Oberfläche in ihrer stofflichen Zusammensetzung verändert wird (vgl. Abb. 4, Zone $x_1 - x_1 + dx$).
- Elemente des Grundmaterials in der aufwachsenden Schicht vorliegen können, daß dies aber von der Zusammensetzung der betreffenden Phase des Grundmaterials abhängt. (vgl. Abb. 4 oben: HfC-Phase/ kein Hf/C in der Schicht; Abb. 4 unten: Co-Phase/Co in der Schicht)

Die beim Kontrastieren entstehende Schicht besteht demnach aus zwei Zonen, einer auf dem Material gewachsenen Zone und einer in das Material hineinreichenden Diffusionszone und ist insgesamt wie auch hinsichtlich dieser Zonen inhomogen bzw. kann auf verschiedenen Phasen oder Gefügebestandteilen stofflich unterschiedlich zusammengesetzt sein.

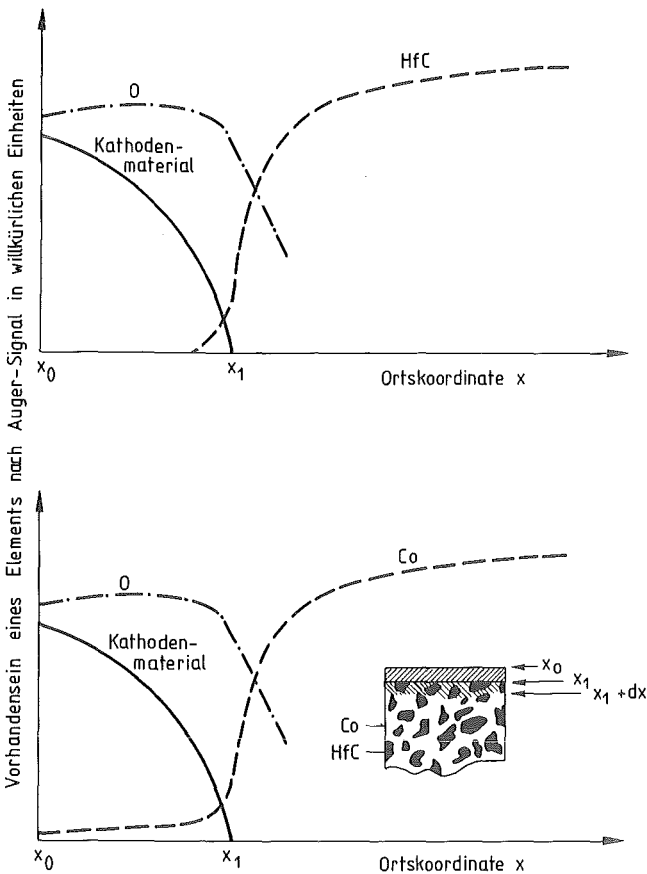


Abb. 4. Schichtaufbau bei gaskontrastiertem Hartmetall.
Fig. 4. Layer composition on gascontrasted hard metal.

Ein solcher inhomogener und chemisch nicht – stöchiometrischer Schichtaufbau, wie in Abb. 4 demonstriert, wurde auch in augerspektroskopischen Untersuchungen von Deckschichten gefunden, die bei chemischer Ätzung entstanden waren [16].

4 Gaskontrastierte Gefüge

Die Kontrastierungsversuche wurden an Gefügen von Verbundwerkstoffen durchgeführt und sollen an folgendem Beispiele erörtert werden:

Abbildung 5a zeigt ein Gefüge, das man beim Gaskontrastieren von gesinterten Eisen-Glas-Verbundwerkstoffen erhält. Beide Phasen durchlaufen mit steigender Kontrastierdauer eine charakteristische Farbfolge, jedoch treten dieselben Farben beim Eisen erst nach längerer Kontrastierdauer auf als beim Glas. Mit steigender Kontrastierdauer wird die Farbfolge wiederholt durchlaufen, der Farbkontrast nimmt aber ab und endet schließlich bei einem nicht mehr veränderlichen, unbunten Zustand.

Die Glasphase, beispielsweise, hat nach 40 min Kontrastierung bereits den unbunten Zustand erreicht, während die Eisenphase mit einem kräftigen blau den nächsten Durchlauf der Farbfolge beginnt: blau – grün – gelb – orange – rot – violett – blau Zusätzlich zu der ohnehin schwächer ausgeprägten Kontrastierfähigkeit der Oxidphase in Cermets [13, 28] erschwert im vorliegenden Fall die Lichtdurchlässigkeit der Glasphase deren Farbkontrastierung, obwohl diese eindeutig erkennbar ist.

Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen zusammenfassend, was für andere Werkstoffe schon früher festgestellt wurde [13, 14, 28]:

- die Gasätzung erzeugt eine charakteristische Farbfolge mit steigender Kontrastierdauer, die vom Gefügematerial, der Gasart und sonstigen Kontrastierbedingungen unabhängig ist.
- die Farben, die die verschiedenen Phasen bzw. Bestandteile eines Gefüges nach einer bestimmten Kontrastierdauer unter sonst gleichen Bedingungen annehmen, sind unterschiedlich; d.h. die relative Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Gefügebestandteile die charakteristische Farbfolge durchlaufen, ist materialabhängig. Für linienhaft erscheinende Gefügebestandteile wie Korn- und Phasengrenzen bietet die Gaskontrastierung keine Vorteile.
- die absolute Geschwindigkeit der Aufeinanderfolge der Farben ist abhängig von den Kontrastierbedingungen wie Gasart, Gasdruck, Stromstärke, Stromspannung und Elektrodenabstand.
- die Farbfolge endet immer mit einem – dann unveränderlichen – Unbunt.
- die relativ unterschiedliche Geschwindigkeit der Farbfolge auf verschiedenen Gefügebestandteilen ermöglicht deren Kontrastierung durch reproduzierbaren und regelbaren Farbkontrast.
- Farbkontraste können für Zwecke der quantitativen Gefügeanalyse in Hell-Dunkel-Kontraste umgewandelt werden. Man benutzt dann entweder monochromatisches Licht zur Beleuchtung der Probe (Verdunkelung bzw. Aufhellung durch Interferenz) oder schaltet einen Verlauffilter in den Strahlengang des von der Probe reflektierten Lichtes ein, so daß diejenige Phase dunkel erscheint, deren Farbe durch den Filter absorbiert wird.

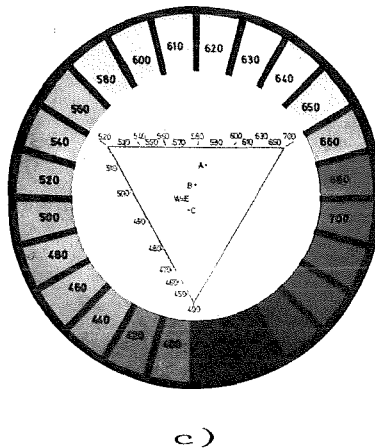
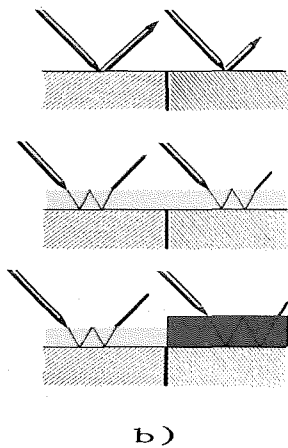
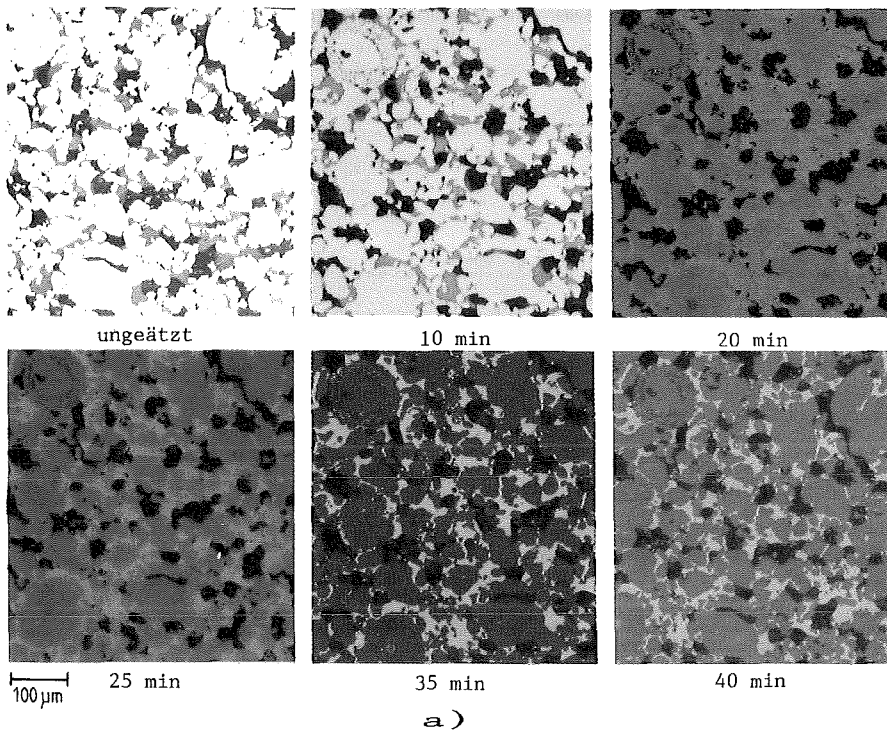


Abb. 5. Poröses Eisen-Glas-Gefüge (im ungeätzten Zustand Poren = schwarz, Glas = grau, Eisen = weiß), gaskontrastiert: Kontrastiergas = Sauerstoff, Stahlkathode, 0,9 KV (a); Reflexion von weißem Licht, schematisch (b) und Farbdreieck (c).

Fig. 5. Porous iron-glass-microstructure (pores = black, glass = grey, iron = white, when unetched), gascontrasted: oxygen, steelcathode, 0,9 KV (a); reflexion of daylight, schematically (b) and color triangle (c).

5 Zur Deutung des Effekts der Gaskontrastierung

Wie eingangs erwähnt, ist der Kontrast zwischen verschiedenen Gefügebestandteilen die notwendige Voraussetzung dafür, daß sie unterschieden und damit vermessen werden können. Der Hell-Dunkel-Kontrast (K) ist definiert als

$$K = \frac{R_\alpha - R_\beta}{R_\alpha} \quad (1)$$

wobei das Reflexionsvermögen (R) definiert ist als der Reflexionskoeffizient (r) bei senkrechtem Lichteinfall und der Reflexionskoeffizient als das Verhältnis der Intensität des reflektierten Strahles zu derjenigen des einfallenden ($R_\alpha =$

Reflexionsvermögen des Gefügebestandteils α ; $R_\beta =$ Reflexionsvermögen des Gefügebestandteils β).

Mit der Randbedingung

$$R_\alpha > R_\beta$$

erhält man

$$0 \leq K \leq 1$$

Maximaler Hell-Dunkel-Kontrast wird erreicht, wenn das Reflexionsvermögen eines Gefügebestandteils Null wird:

$$K = 1 \quad \text{für} \quad R_\beta = 0$$

bzw. – falls dies nur näherungsweise erfüllbar ist – wenn gilt

$$K \rightarrow K_{\max} \quad \text{für} \quad R_\beta \rightarrow R_{\min}$$

Geht man davon aus, daß durch Gaskontrastierung auf der Probe Schichten entstehen und diese kontraststeigernd wirken, so muß man das Reflexionsvermögen des Gefügebestandteils β einer beschichteten Probe ($R_{\beta S}$) betrachten, daß nach den Fresnel-Gleichungen für *senkrechten Einfall von monochromatischer Licht* lautet [4, 21–23, 28]:

$$R_{\beta S} = \frac{r_0^2 + r_1^2 + 2r_0r_1 \cos \Delta\lambda}{1 + r_0^2r_1^2 + 2r_0r_1 \cos \Delta\lambda} \quad (2)$$

mit dem Reflexionskoeffizienten (r_0) an der Grenzfläche Umgebung/Schicht

$$r_0 = \sqrt{\frac{(n_S - n_0)^2 + k_S^2}{(n_S + n_0)^2 + k_S^2}} \quad (3)$$

dem Reflexionskoeffizienten (r_1) an der Grenzfläche Schicht/Gefügebestandteil

$$r_1 = e^{-\frac{4\pi k_S}{\lambda} d_S} \sqrt{\frac{(n_\beta - n_S)^2 + (k_\beta - k_S)^2}{(n_\beta + n_S)^2 + (k_\beta + k_S)^2}} \quad (4)$$

und der Phasendifferenz ($\Delta\lambda$) zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi n_S}{\lambda} d_S \pm \delta_{0S} \mp \delta_{S\beta} \quad (5a)$$

n_0, n_S, n_β = Brechzahlen der Umgebung (0), Schicht (S) und des Gefügebestandteils (β)

k_0, k_S, k_β = Absorptionskoeffizient der Umgebung (0), Schicht (S) und des Gefügebestandteils (β)

λ = Wellenlänge des Lichtstrahls

d_S = Dicke der Schicht auf dem Gefügebestandteil.

In Gl. 5a entspricht der erste Ausdruck ($= 4\pi n_S/\lambda d_S$) dem in Bogenmaß umgerechneten Gangunterschied ($= 2\pi/\lambda$), der sich für monochromatisches Licht zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl aus dem optischen Weg durch die Schicht ($= 2n_S d_S$) ergibt. Der zweite Term (δ_{0S}) ist der Phasensprung beim Übergang des Strahls aus der Umgebung in die Schicht [21], der dritte Ausdruck entspricht dem Phasensprung ($\delta_{S\beta}$) an der Grenzfläche Schicht/Gefügebestandteil β .

Für Luft als Umgebung ($n_0 = 1$), absorptionsfreie Schichten ($n_0 < n_S < n_\beta$; $\delta_{0S} = \pi$; $k_S = 0$; $r_1 \neq f/d_S, \lambda$) und kaum absorbierende Gefügebestandteile ($k_\beta = 0$; $\delta_{S\beta} = \pi$) [21] wird

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi n_S}{\lambda} d_S + \pi - \pi \quad (5b)$$

Da außerdem für lösche Interferenz auf Gefügebestandteil β der Gangunterschied des Wellenstrahls die Form

$$\Delta\lambda = (2m + 1) \pi \quad (6)$$

$m = 0, 1, 2, \dots$

haben muß, erhält man

– aus Gl. 2 [28]

$$R_{\min} = \left[\frac{r_0 - r_1}{1 - r_0 r_1} \right]^2 \quad (7)$$

– aus Gl. 5b [28]

$$d_S = \frac{m \cdot \lambda}{2n_S} \quad (8a)$$

Gleichung 8a ist die bekannte Beziehung für lösche Interferenz.

Die Gln. 7 und 8a liefern die entscheidende Grundlage zur Interpretation der Gaskontrastierung; maximaler Hell-Dunkel-Kontrast ist entweder gegeben, wenn die optischen Konstanten von – absorptionsfreier – Schicht (n_S) und Gefügebestandteil β (n_β, k_β) so aufeinander abgestimmt sind, daß sich – schichtdickenunabhängig – nach Gl. 7

$$R_{\min} = 0$$

ergibt oder – unabhängig von den optischen Konstanten des Gefügebestandteils β – bei einer bestimmten Schichtdicke (d_S) auf dem Gefügebestandteil β , für die bei monochromatischem Licht (λ) und gegebener Schichtbrechzahl (n_S) Gl. 8a erfüllt ist.

Nun wird die mikroskopische Gefügeanalyse in der Regel mit weißem Licht durchgeführt, das von den verschiedenen Gefügebestandteilen im unbeschichteten Zustand zwar unterschiedlich reflektiert wird, aber keinen ausreichenden Kontrast ergibt (Abb. 5b oben). Nach Beschichtung gemäß Gl. 7 und/oder 8 wird eine bestimmte Spektralfarbe bei der Reflexion besonders geschwächt und zwar auf jedem Gefügebestandteil eine andere. Die nicht gelöschten Farben mischen sich zur Komplementärfarbe, die für jeden Gefügebestandteil anders ist: es entsteht Farbkontrast (Abb. 5b, Mitte und unten).

Wächst beim Gaskontrastieren auf verschiedenen Gefügebestandteilen eine Schicht mit *gleichem* – oder *ungleichem* – Aufbau und *gleicher* Dicke (Abb. 5b, Mitte), so kann Kontrast – und Farbkontrast – durch das unterschiedliche Zusammenwirken der optischen Konstanten der Gefügebestandteile mit denen der Schicht gemäß Gl. 7 entstehen.

Wächst diese – gleich oder ungleich aufgebaute – Schicht dagegen mit *ungleicher* Dicke auf den verschiedenen Gefügebestandteilen (Abb. 5b, unten), so kann Kontrast- und Farbkontrast – gemäß Gl. 8 auch dann entstehen, wenn das Zusammenwirken der optischen Konstanten der Gefügebestandteile mit denjenigen der Schicht außer Betracht gelassen wird.

Es ist nach den bisher vorliegenden Ergebnissen nicht zu entscheiden, ob *ein* Mechanismus und welcher beim Gaskontrastieren dominiert. Die vereinfachende Beschränkung der folgenden Betrachtungen auf den Fall unterschiedlicher Schichtdicken auf verschiedenen Gefügebestandteilen ohne Berücksichtigung der Wirkung der unterschiedlichen optischen Konstanten der Gefügebestandteile dient daher ausschließlich der ingenieurmäßigen Veranschaulichung des Vor-

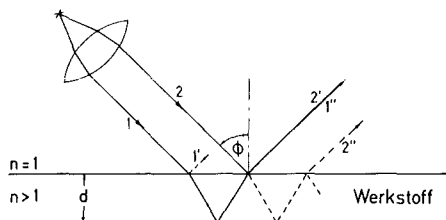


Abb. 6. Reflexion und Schichtdicke.
Fig. 6. Reflection and layer thickness.

gangs: gegeben sei eine durch Gaskontrastierung beschichtete Probe. Die interferenzfähigen Schichten seien transparent (absorptionsfrei) und unterschiedlich dick auf den verschiedenen Gefügebestandteilen (Abb. 5b, unten). Die vom Objektiv kommenden Lichtstrahlen 1, 2 werden teilweise reflektiert, (Abb. 6), zum anderen Teil in die Schicht hineingebrochen. Der in die Schicht eingetretene Teil des ersten Strahles 1 ändert entsprechend der Brechzahl der Schicht seine Richtung, wird an der Grenzfläche Schicht/Gefügebestandteil β erneut reflektiert und kehrt als Strahl 1' in die Umgebung zurück. Dabei kommt es zur Interferenz mit dem primär reflektierten Teil 2' des zweiten Strahles 2. Auslöschung tritt dann ein, wenn die Bedingung erfüllt ist [24]:

$$d_s = \frac{m \cdot \lambda}{2 \sqrt{n_s^2 - \sin^2 \Phi}} \quad (8b)$$

Gleichung (8b) führt für senkrechten Lichteinfall ($\Phi = 0$) zu Gl. 8a.

Erfolgt die Untersuchung der kontrastierten Probe im weißen Licht, so werden jene Farben aus dem Spektrum herausgelöscht, die den Bedingungen nach Gl. 8 genügen. Die nicht ausgelöschten Farben überlagern sich zur Komplementär- oder Mischfarbe. Da die Schichten beim Gaskontrastieren kontinuierlich wachsen, wird zunächst jene Schichtdicke erreicht ($\sim 400/2$ nm), bei der der blaue Anteil des weißen Lichts ausgelöscht wird. Man erhält aus Abb. 5c die dann auftretende Komplementärfarbe, indem man im Farbdreieck von der Wellenlänge des ausgelöschten Lichtes ausgeht und eine Gerade durch den Weißpunkt (W) zieht. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der gegenüberliegenden Dreiecksseite ergibt die Wellenlänge der Mischfarbe, die dann am Farbring verglichen werden kann. Wird z.B. die blaue Spektralfarbe ausgelöscht, so tritt die Komplementärfarbe Gelb auf. Der Weißpunkt für Tageslicht (E) verschiebt sich für künstliche Beleuchtung je nach Art der Lichtquelle (Punkte A, B, C, in Abb. 5c).

Bei Auslöschung von Spektralfarben größerer Wellenlänge führt die Ableitung im Farbdreieck auf die unbeschriftete Dreiecksseite, die sog. Purpur-Gerade. Auf ihr liegen die Purpur-Farbtöne, die selbst keine Spektralfarben sind, sondern aus der Mischung der roten und violetten Spektralfarbe entstehen.

Aus der Farbtabelle läßt sich die charakteristische Farbfolge beim Gaskontrastieren ablesen. Mit beginnendem Schichtaufbau interferieren die kurzwelligen Farben. Die Farbfolge beginnt daher bei Gelbtönen und durchläuft dann die Farben, wie sie im Farbkreis aufgetragen sind und wie sie beim Gaskontrastieren auftreten. Man muß noch berücksichtigen, daß bestimmte größere Schichtdicken für bestimmte Farben die Auslöschungsbedingungen nach Gl. (8a) bzw. Gl. (8b) erfüllen werden, gleichzeitig für andere Farben aber die Bedingung zur verstärkten Interferenz erfüllen:

$$d = \frac{(2m-1) \cdot \lambda}{\sqrt{n_s^2 - \sin^2 \Phi}} \quad (9a)$$

bzw. für senkrechten Lichteinfall

$$d = \frac{(2m-1) \cdot \lambda}{4n} \quad (9b)$$

($m = 1, 2, 3, \dots$). Diese Farben gehen dann intensiver in die Mischfarbe ein. Außerdem kann dann, wenn die Schichtdicke

wesentlich größer wird als die Wellenlänge, die Interferenzbedingung für unterschiedliche Vielfache mehrerer Wellenlängen erfüllt sein, wodurch beim wiederholten Durchlaufen der Interferenzfarbfolge modifizierte Farbtöne auftreten können. Wird die Schichtdicke schließlich so groß, daß aus allen Farbbereichen Licht gelöscht bzw. verstärkt wird, so verblaßt die Färbung, weil sich die Restbestandteile des Lichtes wieder zu farblos ergänzen. Die Phasen des Gefüges erscheinen dementsprechend wieder unbunt.

Literatur

1. G. Barth, German Patent DP 2130605 (1973).
2. K. Spieler, German Patent DP 2313801 (1973).
3. G. Ondracek, K. Spieler, German Patent DP 2433690 (1983).
4. W. Pepperhoff, H. H. Ettwig, Interferenzschichten-Mikroskopie, Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag (1970).
5. W. Pepperhoff, P. Schwab, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. 3, Teil 2: 65, Frankfurt/Main: Umschau Verlag (1968).
6. H. E. Bühler, G. Jackel, Tafeln zur quantitativen Metallographie mit aufgedampften Interferenzschichten. Arch. Eisenhüttenwesen 41-9 (1970) 859.
7. E. Weck, E. Leistner, Metallographic instruction for colour etching by immersion. 77: Deutscher Verlag für Schweißtechnik (1970).
8. G. Petzow, Metallographisches Ätzen, 5. Auflage, Berlin-Stuttgart: Gebr. Borntraeger (1976).
9. G. Petzow, E. Exner, Handbuch der Mikroskopie in der Technik III-1, 37 Frankfurt: Umschau-Verlag (1968).
10. F. Rinne, M. Berek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop 71, Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (1953).
11. G. Petzow, H. Knopp, Handbuch der Mikroskopie in der Technik III-2, 27 Frankfurt/Main: Umschau-Verlag (1969).
12. G. Bartz, Prakt. Metallographie X-5 (1973) 311.
13. G. Ondracek, K. Spieler, Prakt. Metallographie X-6 (1973) 324.
14. G. Ondracek, K. Spieler, Leitz-Mitt. Wiss. u. Techn. VI-6 (1976) 224.
15. K. Schmidt, H. Hoven, K. Koizlik, J. Linke, Gefügeanalyse metallischer Werkstoffe, Carl Hanser Verlag (1985).
16. H. Gahm, F. Jeglisch, E. M. Hörl, Prakt. Metallographie 19 (1982) 369.
17. W. Westphal, Kleines Lehrbuch der Physik: 129, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag (1948).
18. M. Kohlrausch, Praktische Physik, Bd. 2, Stuttgart: Verlag B. G. Teubner (1962).
19. S. Flügge, F. Trendelenberg, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 35; Berlin (1964).
20. G. Hass, Physics of Thin Films, Vol. 3, New York: Academic Press (1966).
21. L. Bergmann, C. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. III-Optik, Berlin-New York: Walter de Gruyter (1974).
22. A. Vasicek, Optics of thin films, Amsterdam: North Holland Publ. Co. (1960).
23. O. S. Heavens, Optical Properties of thin solid Films, New York: Dover Publications (1965).
24. C. Gerthsen, Physik, p. 383, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag (1956).
25. F. Hilbert, Neue Hütte, 6:368 (1962); 7 (1962) 416.
26. J. Rexer, M. Vogel, Praktische Metallographie 5 (1968) 361, 368.
27. P. Schwaab, Z. Metallkunde 55 (1965) 199.
28. G. Ondracek in G. F. Van der Voort, Handbook of Applied Metallography, Van Nostrand Reinhold Publ. Comp. New York (1986).
29. E. Nold, G. Ondracek, Praktische Metallographie XXII (1985)

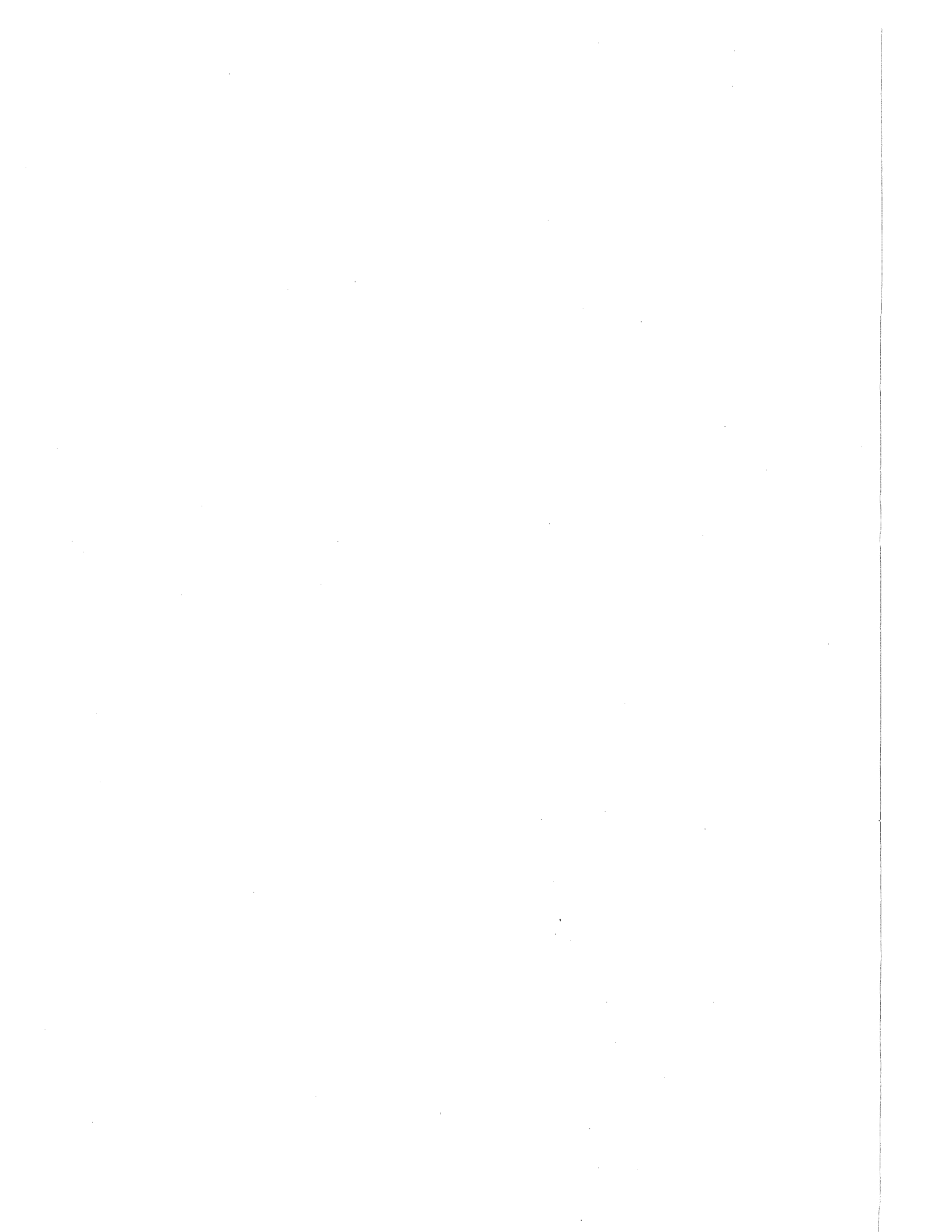
Danksagung

Die Erarbeitung dieses Manuskripts wurde durch Spendenmittel der Firma Degussa über den Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft unterstützt. Herr Prof. Kahle, Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe hat wertvolle Anregungen zur Klärung der theoretischen Grundlagen gemacht. Die Proben stammen aus dem Labor des Herrn Dipl.-Ing. Naumann; Frau Karcher, Frau Triplett sowie die Herren

Spieler und *Janzer* haben zur technischen Ausführung des Manuskriptes beigetragen. Der Autor bedankt sich für diese Hilfe bei allen genannten Damen und Herren recht herzlich.

Anschrift: Prof. Dr. G. Ondracek, Universität und Kernforschungszentrum, Postfach 3640-IMF, 7500 Karlsruhe.

[T125]



Sonderdruck aus:

Praktische Metallographie	Practical Metallography
--------------------------------------	------------------------------------

**Zweisprachig
Deutsch/Englisch**

**Bilingual
English/German**



**Dr. Riederer Verlag GmbH
Postfach 447 7000 Stuttgart 1**

Untersuchungen zum Aufbau von interferenzfähigen Deckschichten auf gaskontrastiertem HfC-Co-Hartmetall

Investigations about the Structure of Interference Coatings on Gas-Contrasted HfC-Co Hard Metal

EBERHARD NOLD, GERHARD ONDRACEK
(Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Dr.-Ing. E. h. Günter Petzow zum 60. Geburtstag gewidmet.
Dedicated to Prof. Günter Petzow on the occasion of his 60th birthday

Einleitung

Um die verschiedenen Bestandteile in einem mehrphasigen Gefüge unterscheiden zu können, muß die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche dieser Bestandteile und Lichtwellen einen ausreichenden Kontrast ergeben. Dies ist bei polierten Oberflächen meist nicht der Fall. Ihre spezielle Behandlung mit dem Ziel, Kontrast zu erzeugen oder vorhandenen Kontrast zu erhöhen, ist daher ein wesentlicher Teil der Präparation in der quantitativen Gefügeanalyse^{1) 2)}. Ein insbesondere für mehrphasige Werkstoffe erfolgreiches Kontrastierungsverfahren ist die Gaskontrastierung^{3) 4)}. Sie wurde hier zur Präparation eines HfC-Co-Hartmetallgefüges eingesetzt, dessen Deckschichten anschließend augerelektronenspektroskopisch untersucht wurden.

Gaskontrastierung

Die zu untersuchenden Proben enthielten Hafniumcarbid als Hartstoffphase und Kobalt als Bindephase. Sie wurden geschliffen, poliert und mit folgenden Bedingungen gaskontrastiert:

Apparatur: Gasatzkammer³⁾
Gas: Sauerstoff,
~ Atmosphärendruck
Kathoden: - Blei
- Stahl
- Platin
Temperatur: ~ 300 K
Kontrastierdauer: 10 min
Spannung: 1,05 kV

Introduction

In order to differentiate between the various components in a multiphase microstructure the interaction between the surface of these components and light waves must produce adequate contrast. This is not usually the case with polished surfaces. Their special treatment for developing contrast or for increasing existing contrast is therefore an important part of the preparation in quantitative micro-structural analysis^{1) 2)}. Gas contrasting is a successful contrasting technique, particularly for multiphase materials^{3) 4)}. It has been used here for the preparation of an HfC-Co hard metal microstructure, the surface coatings of which were subsequently investigated by auger electron spectroscopy.

Gas Contrasting

The specimens under investigation contained hafnium carbide as the hard phase and cobalt as the binding phase. They were ground, polished and gas-contrasted under the following conditions:

Equipment: Gas etching chamber³⁾
Gas: Oxygen,
~ atmospheric pressure
Cathodes: - Lead
- Steel
- Platinum
Temperature: ~ 300 K
Contrasting period: 10 min
Voltage: 1,05 kV

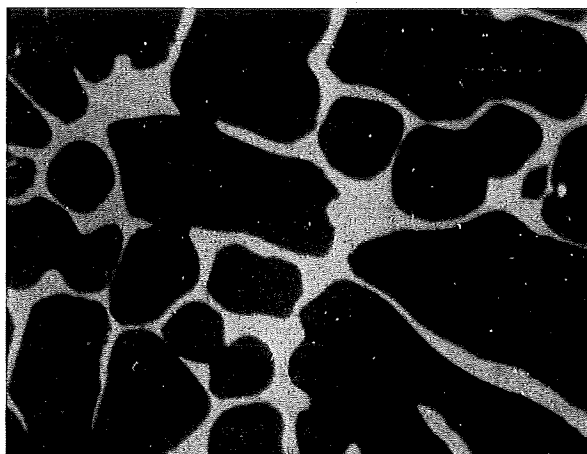


Fig. 1. HfC-Co-Hartmetallgefüge (HfC rot, Co gelb), 500 ×

Fig. 1. HfC-Co hard metal structure (HfC red, Co yellow), 500 ×

Figur 1 zeigt das gaskontrastierte Gefüge, in dem, bei Farbwiedergabe – unabhängig vom gewählten Kathodenmaterial – Kobalt gelb und Hafniumcarbid rot erscheint.

Fig. 1 shows the gas contrasted microstructure in which, in case of colour reproduction, independent of the cathode material selected, the cobalt appeared yellow and the hafnium carbide red.

Schichtuntersuchung

Mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie wurden die Deckschichten auf den beiden Phasen separat untersucht. Um unterschiedlich tiefe Lagen der Schichten zu erfassen, wurden diese stufenweise mit Ar-Ionen abgesputtert. Die Versuchsbedingungen wurden bei allen Proben annähernd konstant gehalten:

Spannung	E_p	= 3000 V
Stromstärke	I_p	= 40 μ A
Modulationsamplitude	V_{Mod}	= 2 eV
Verstärkerspannung	V_{Mult}	= 1500 V
Zeitkonstante	RC	= 30 ms
Empfindlichkeit	Sens	= 2 mV

Zum Vergleich wurde auch die stoffliche Zusammensetzung der unbeschichteten Oberfläche aufgenommen (Fig. 2), wobei zunächst eine dünne Schicht ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ m) abgesputtert und untersucht, danach wieder abgesputtert ($\sim 10^{-7}$ m) und nochmals untersucht wurde.

In beiden Fällen konnten hauptsächlich die Elemente der Phasen nachgewiesen werden, also Hafnium und Kohlenstoff beim Hartstoff und Kobalt bei der Bindephase.

Investigation of Coating

The coatings on two phases were separately investigated using auger-electron spectroscopy. In order to detect the location of the coatings at different depths they were sputtered off step by step using argon ions. The experimental conditions were maintained approx. constant for all specimens:

Voltage	E_p	= 3000 V
Current intensity	I_p	= 40 μ A
Modulation amplitude	V_{Mod}	= 2 eV
Amplifier voltage	V_{Mult}	= 1500 V
Time constant	RC	= 30 ms
Sensitivity	Sens	= 2 mV

For comparison the material composition of the uncoated surface was also recorded (fig. 2). In doing so, a thin coating ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ m) was sputtered off and investigated, then sputtered off again ($\sim 10^{-7}$ m) and reinvestigated.

In both cases the main elements of the phases were detected, i.e. hafnium and carbon in the case of the carbide phase and cobalt in the case of the binding phase.

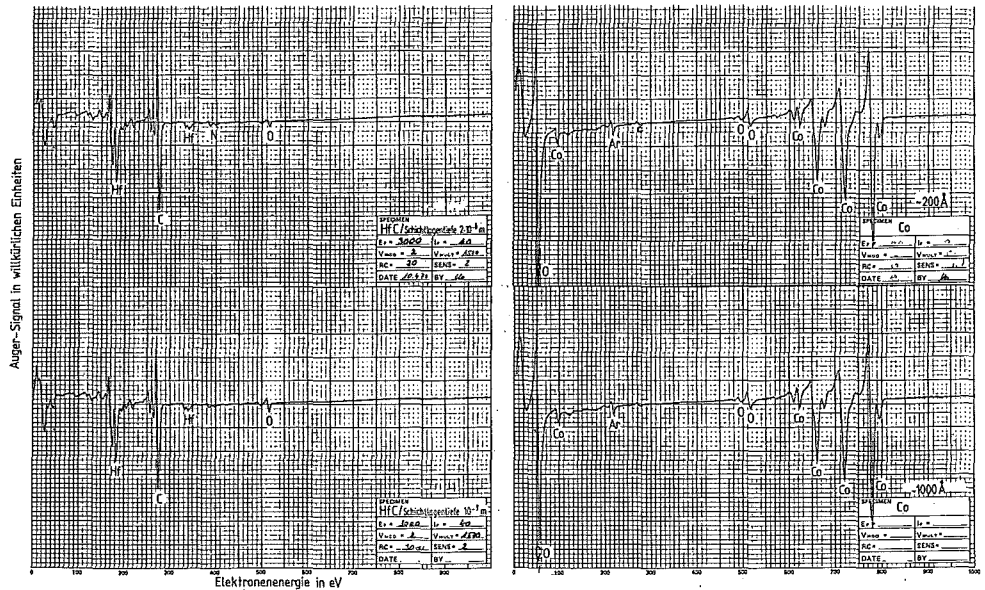


Fig. 2. Auger-Diagramme der unbeschichteten HfC- (links) und Co-Phase (rechts)
 Fig. 2. Auger diagrams of uncoated HfC- (left) and Co-phase (right)

Die Ergebnisse der Auger-Analyse der mit Bleikathode kontrastierten Probe zeigt Fig. 3, diejenigen der mit Stahl- bzw. Platinkathoden kontrastierten Proben sind in Fig. 4 und 5 wiedergegeben.

The auger analysis results of the specimen which had been contrasted with the lead cathode are shown in fig. 3; figs. 4 and 5 depict those results obtained for specimens contrasted with steel and platinum cathodes.

Zusammenfassend stellt Fig. 6 graphisch dar, daß

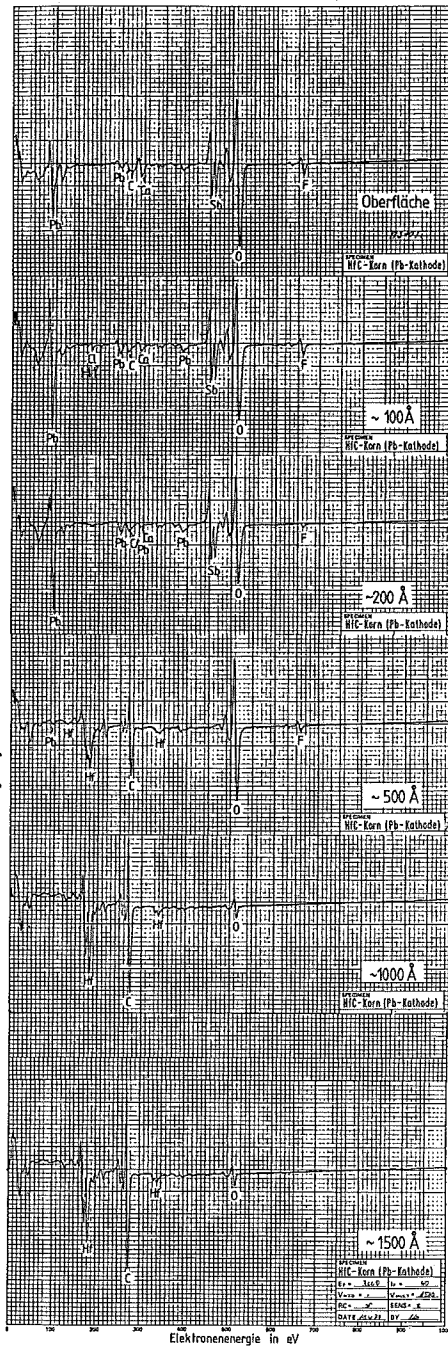
Fig. 6 summarizes in graphic form that

- auf der HfC-Phase durch Anlagerung von Sauerstoff und Elementen des Kathodenmaterials an die Oberfläche eine stofflich nicht homogen zusammengesetzte, interferenzfähige Schicht aufwächst, an der die Elemente des Grundmaterials (Hf, C) nicht beteiligt sind.
- auf der Co-Phase durch Anlagerung von Sauerstoff und Elementen des Kathodenmaterials an die Oberfläche ebenfalls eine Schicht aufwächst, an deren Aufbau im Gegensatz zu den Verhältnissen auf der HfC-Phase Kobalt beteiligt ist.
- a materially inhomogenously composed interference coating develops on the HfC phase as a result of oxygen and elements comprising the cathode material being deposited on the surface and that the base material elements (Hf and C) are not present in this coating;
- a coating is likewise formed on the Co phase as a result of oxygen and cathode material elements being deposited on the surface, X-ray-structure of which, in contrast to the conditions on the HfC phase, includes cobalt.

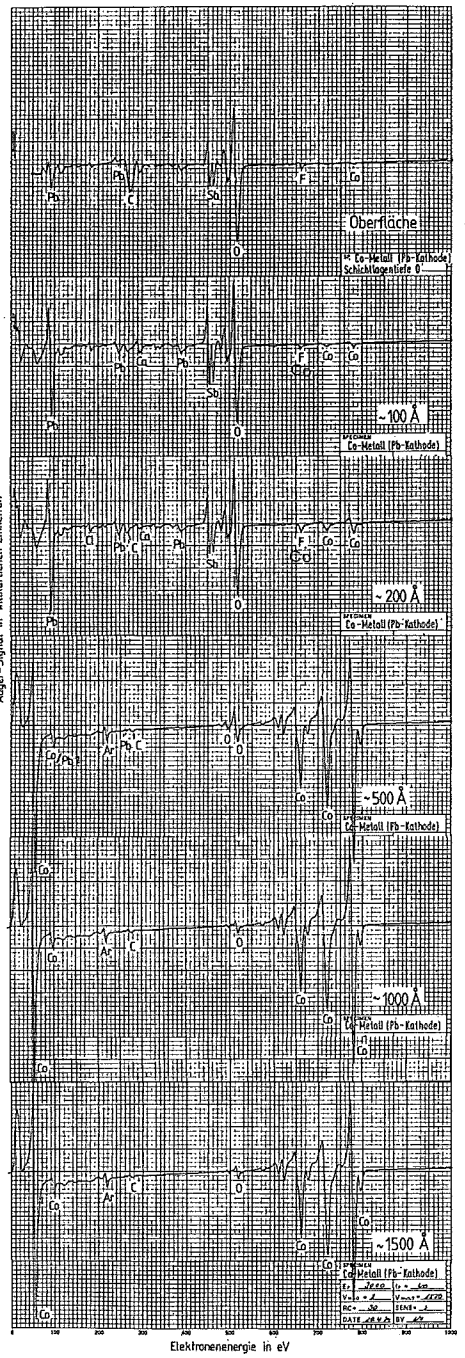
Fig. 3. Auger-Diagramme der beschichteten HfC- (links) und Co-Phase (rechts) nach unterschiedlicher Abtragung der Oberfläche durch Sputtern (Beschichtung mit Blei-Kathode)

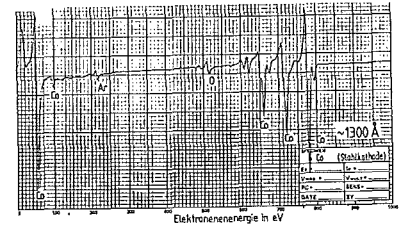
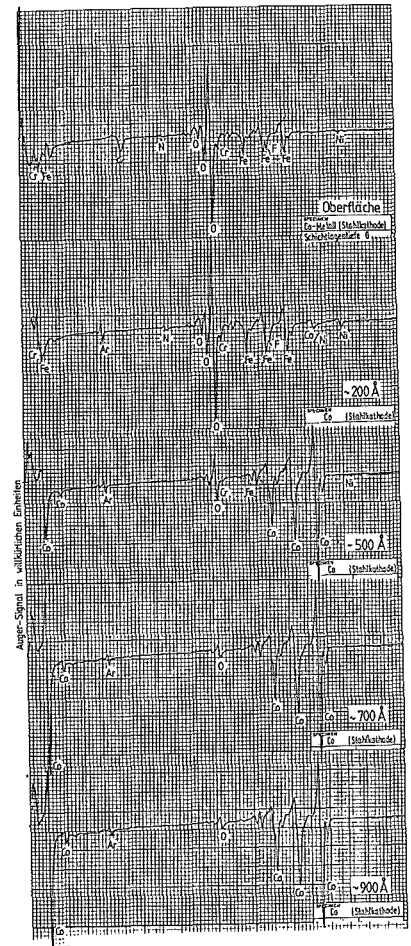
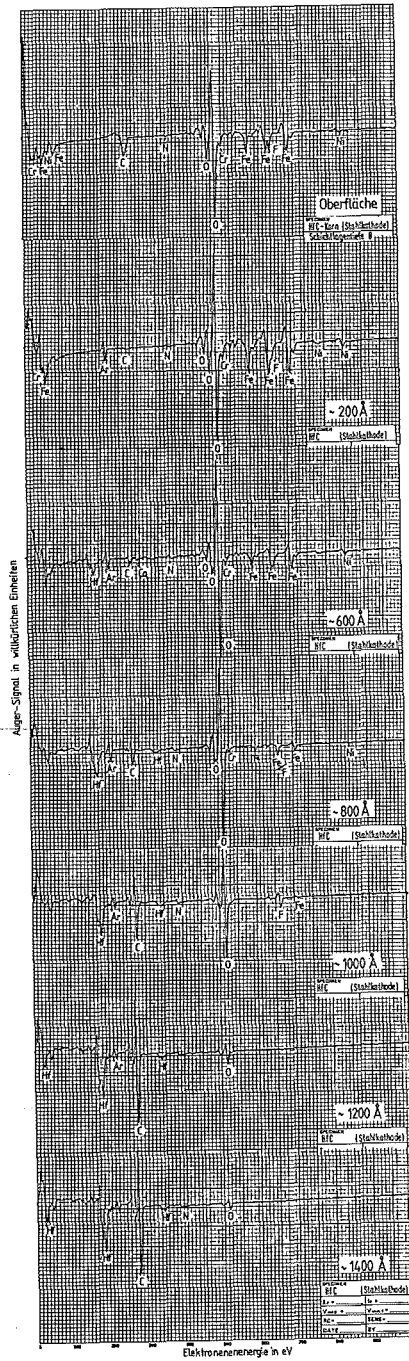
Fig. 3. Auger diagrams of coated HfC- (left) and Co-phase (right) after different degrees of surface removal by sputtering (coating with lead cathode)

Auger-Signal in willkürlichen Einheiten



Auger-Signal in willkürlichen Einheiten





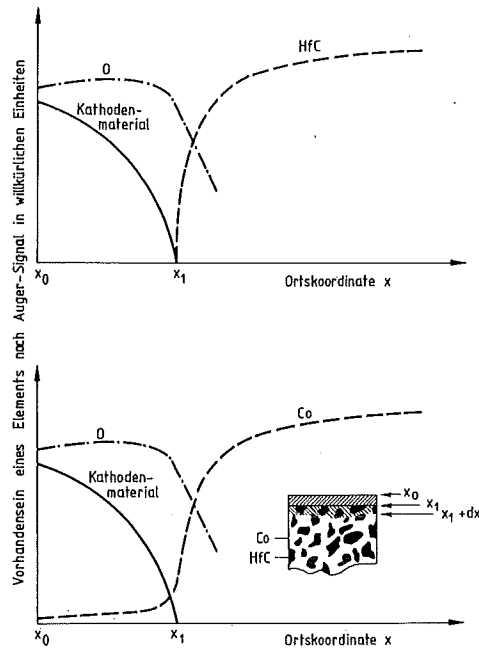


Fig. 6. Qualitative Veranschaulichung der Zusammensetzung der beschichteten HfC- (oben) und Co-Phase senoberfläche (unten)

Fig. 6. Qualitative illustration of the composition of coated HfC- (top) and Co-phase surface (bottom)

Die beim Kontrastieren entstehende Schicht besteht demnach aus einer aufgewachsenen Schicht und – möglicherweise – einer Übergangszone geringer Dicke und ist auf jeder der beiden Phasen insgesamt wie auch hinsichtlich dieser Zonen inhomogen und auf den beiden Phasen unterschiedlich stofflich zusammengesetzt.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Untersuchungen von Deckschichten erhalten, die sich bei chemischer Ätzung bilden⁵.

In Fig. 2 bis 5 sind Näherungstiefen für die untersuchten Schichtlagen angegeben, die sich nicht auf Messungen am Probenmaterial selbst beziehen. Vielmehr wurde bei den Sputterversuchen eine Stahlprobe als Standard mitgeführt, an der unter gleichen Bedingungen die angegebenen Schichtlagen bzw. die Abtragsrate bestimmt wurden.

In der Literatur⁶ sind für rostfreien Stahl, Glas und Aluminium Sputterraten angegeben (2 keV; Ar^+ -Ionenstromdichte $150 \mu A/cm^2$; Sputterrate 7–13 nm/min), deren Übertragung auf die geometrischen Verhältnisse des vorliegenden Falles die Extrapolation der Sputterrate erlaubt (2 keV;

The coating formed during contrasting thus consists of a developed coating and, possibly a transition zone of negligible thickness with respect to these zones inhomogeneously formed overall and has a different material composition on the two phases.

Similar results were obtained from investigations on coatings which form during chemical etching⁵.

Approximate depths are given in figs. 2 to 5 for the coatings under investigations which do not themselves relate to measurements on the specimen material. On the contrary, a steel specimen was used as a standard in the sputter experiments on which the coatings mentioned and the removal rate were determined under identical conditions.

Sputter rates for stainless steel, glass and aluminium are given in the literature⁶ (2 keV; Ar^+ -ion current density $150 \mu A/cm^2$; sputter rate 7–13 nm/min), which can be transferred to the geometric conditions of the present case to permit the extrapolation of the sputter rate (2

Emissionsstrom 30 mA; Argondruck $7 \cdot 10^{-8}$ bar; Sputterrate ~ 5 nm/min).

Um zu überprüfen, ob dieser Richtwert größenordnungsmäßig stimmt, wurde versucht, aus dem durch den Abtrag entstandenen Gewichtsverlust unter Zugrundelegung des mittleren Durchmessers des sichtbaren Sputterflecks und der Dichte des Materials, die Abtragstiefe zu berechnen. Es ergaben sich beispielsweise folgende Vergleichswerte:

	nach Richtwert according to approximate value	über Wägung und Messung by weighing and measuring
Stahl/Steel 14301	2,2 μm	2,2 μm
Stahl/Steel 14988	4,45 μm	4,2 μm
Stellite (Co-Basis)/ Stellite (Co-based)	2,2 μm	2,2 μm

Da die Dicke der zu untersuchenden Schichten auf den Proben um mindestens eine Größenordnung geringer war (< 100 nm) als diejenige für die Vergleichswerte, wurden zusätzlich Schichten bekannter Dicke von Al (60 nm) bzw. Ti (240 nm) auf Glas durch Ar-Ionen abgetragen und die bis zum Erreichen der Glasmatrix erforderlichen Zeiten registriert. Die in der Literatur angegebenen Abtragsraten für Al und Ti wurden bestätigt: Al hat eine ähnliche Abtragsrate wie rostfreier Stahl, die Abtragsrate von Ti ist etwa halb so groß.

Die in Fig. 2 bis 5 angegebenen Schichtlagentiefen beziehen sich ausschließlich auf diese Stahl- bzw. Al-Standards. Eine direkte Angabe zur Schicht- und Schichtlagendicke auf der HfC- bzw. Co-Phase erlauben sie nicht.

Zusammenfassung

Das Gefüge eines HfC-Co-Hartmetalls wurde zur quantitativen Gefügeanalyse gaskontrastiert. Dabei bilden sich auf den Gefügebestandteilen interferenzfähige Schichten. Sie verursachen den gewünschten Farbkontrast. Ihr Aufbau wurde in der vorliegenden Arbeit mittels Auger-Elektronenspektroskopie untersucht. Es wurde gefunden, daß unabhängig vom benutzten Kathodenmaterial die Schicht insgesamt hauptsächlich Sauerstoff und das Kathodenelement enthält, daß die Sauerstoffkonzentration ab einer gewissen Tiefe in der Schicht etwa den Wert der unbeschichteten Probe annimmt, daß unter-

keV; emission current 30 mA; argon pressure $7 \cdot 10^{-8}$ bar; sputter rate ~ 5 nm/min).

To check whether this approximate value is of the correct magnitude an attempt was made to calculate the removal depth from the weight loss caused by removal using as a basis the mean diameter of the visible sputter speck and the material density. The following comparative values were obtained by way of example:

As the thickness of the coatings to be investigated was at least a size smaller (< 100 nm) on the specimens than those for the comparative values, coatings of known thickness of Al (60 nm) and Ti (240 nm) on glass were also removed by Ar ions and the times required to the point of obtaining the glass matrix were recorded. The removal rates for Al and Ti given in the literature were confirmed: Al has a removal rate similar to stainless steel and the removal rate of Ti is about half that.

The coating layer depths given in figs. 2 to 5 refer solely to these steel and Al standards. They do not permit a direct statement on the coating thickness and coating layer thickness on the HfC and Co phase.

Summary

The structure of an HfC-Co hard metal was gas-contrasted for the purpose of quantitative microstructural analysis. Interference coatings were formed on the structural components in the process. These produce the desired colour contrast. Their structure is investigated in this work using auger electron spectroscopy. It was found that, independent of the cathode material used, the coating overall contains mainly oxygen and the cathode element, that the oxygen concentration beyond a certain depth in the coating assumes approximately the value of uncoated specimen, that below this depth in the coating

halb dieser Tiefe in der Schicht das Kathodenmaterial nicht mehr nachgewiesen werden kann und daß oberhalb dieser Tiefe in der Schicht auf der HfC-Phase kein Hafnium oder Kohlenstoff nachweisbar ist, während auf der Co-Phase Kobalt am Schichtaufbau beteiligt ist.

Dank

Für zahlreiche Diskussionen, Ratschläge bei der Auswertung und Hinweise bei der Abfassung des Manuskripts danken die Autoren Frau Vera Karcher, Herrn Klaus Spieler (beide Kernforschungszentrum Karlsruhe) sowie Herrn Dr. Linke (Kernforschungsanlage Jülich).

the cathode material can no longer be identified and that above this depth in the coating no hafnium or carbon is detectable on the HfC-phase while cobalt is present in the coating structure in the Co-phase.

Acknowledgements

The authors wish to thank Frau Vera Karcher, Herrn Klaus Spieler (both Kernforschungszentrum Karlsruhe) as well as Herrn Dr. Linke (Kernforschungsanlage Jülich) for numerous discussions, advice on the analysis and comments on composing the manuscript.

Literatur/References

- 1) G. ONDRACEK, Acta Stereol. 1, No. 1 (1982) 5
- 2) E. MACHERAUCH, Praktikum in Werkstoffkunde, Vieweg (1982) 94
- 3) G. ONDRACEK, K. SPIELER, Leitz-Mitt. Wiss. Technik 6 (1976) 224

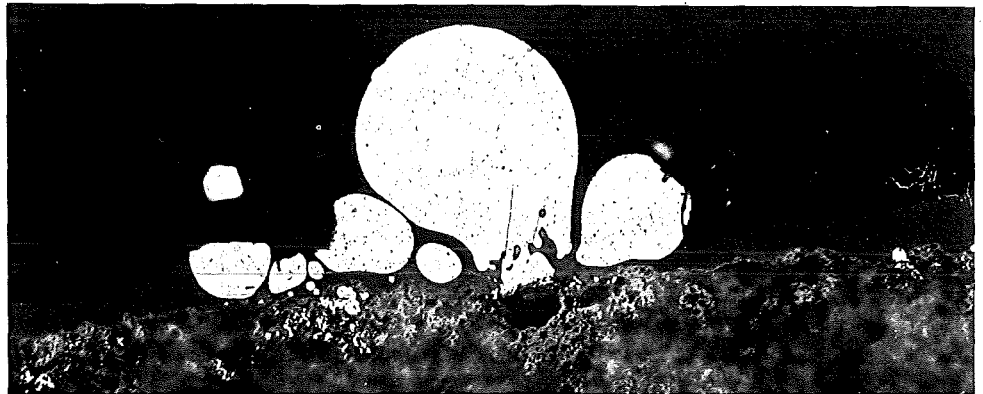
- 4) G. ONDRACEK, K. SPIELER, Prakt. Metallographie 10 (1973) 324
- 5) H. GAHM, F. JEGLITSCH, E. M. HÖRL, Prakt. Metallographie 19 (1982) 369
- 6) A. W. CZANDERNA, Methods of Surface Analysis, Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam, Oxford, New York (1975)

Angenommen: 4. September 1985

Accepted: September 4, 1985
Translation: Dr. Castle

Anschrift der Verfasser/Authors' address:

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Material- und Festkörperforschung I, Postfach 36 40, D-7500 Karlsruhe 1



Familie Champignon auf dem Sonntagsausflug!

A Mushroom Family on the Way to Their Sunday Picnic

Metalltropfen auf einer Sinterkeramik, ungeätzt. 200 ×

Metal droplets on sintered ceramic, unetched. 200 ×

Aufnahme/micrograph: Erika Bayer, BAYER AG, Krefeld-Uerdingen