

Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung
in der Metallographie

Helmut Knosp (Degussa, Pforzheim)

Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie ist noch relativ jungen Datums. Während für die speziellen Probleme der Erzmikroskopie bereits Anfang der 30er Jahre ein Mikroskop-Photometer entwickelt wurde, sind auf dem Gebiet der Metallographie erst vor etwa 8 Jahren Untersuchungen dieser Art bekannt geworden. Die Zahl der Anwendungen Beispiele ist infolgedessen im Vergleich zu der in der Erzmikroskopie vorliegenden gering. Obwohl die Anwendungsmöglichkeiten in beiden Fachgebieten im großen und ganzen dieselben sind, haben sich, vom heutigen Standpunkt aus beurteilt, in der Metallographie doch andere Schwerpunkte gebildet.

Anwendungen

Eine Übersicht der Anwendungsmöglichkeiten der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie ist in Tabelle 1 aufgezeigt. Diese können in zwei Bereiche aufgeteilt werden: einmal in die direkte Messung optischer Eigenschaften, zum andern in die Gefügeanalyse aufgrund unterschiedlicher optischer Eigenschaften.

Gefügeanalyse aufgrund unterschiedlicher optischer Eigenschaften

1. Identifizierung von Gefügebestandteilen
 - a. Erzminerale
 - b. metallische und nichtmetallische Phasen
 - c. nichtmetallische Werkstoffe
2. Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen
3. Orientierungsbestimmung nicht-regulärer Kristalle
4. Stereometrische Analyse
(Phasenintegrator)

Messung optischer Eigenschaften

1. Oberflächeneigenschaften
(Geometrie und physikalisch-chemischer Zustand der Oberfläche)
2. Bestimmung der optischen Konstanten einzelner Gefügebestandteile
3. Anisotropieeffekte
(Indikatrix-Flächen nichtregulärer Kristalle)
4. Farb- und Glanzmessungen
(insbesondere an gekrümmten Oberflächen)

Tabelle 1. Anwendungen der Mikrophotometrie in der Metallographie

Im folgenden sollen nur einige wenige dieser Anwendungen anhand von Beispielen näher betrachtet werden. Die Auswahl wird aufgrund der erwähnten bisherigen Schwerpunkte getroffen. Diese liegen in der Erzmikroskopie in erster Linie bei der Identifizierung heterogener Phasen und der Messung von Anisotropieeffekten, in der Metallographie bei der Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen und der Bestimmung der optischen Konstanten. Daneben sind gerade bei den Mikroreflexionsmessungen in der Metallographie die Oberflächeneigenschaften zu berücksichtigen. Der Zustand der Probenoberfläche kann, wie nachher noch gezeigt wird, insbesondere durch verschiedene Poliermethoden in unterschiedlicher Weise beeinflusst werden.

Mikroskop-Photometer

Das für die nachfolgenden Messungen verwendete Mikroskop-Photometer soll in seinen Grundzügen kurz beschrieben werden. Es handelt sich um ein Einstrahl-Photometer, dessen Strahlenverlauf im Auflicht in Bild 1 dargestellt ist.

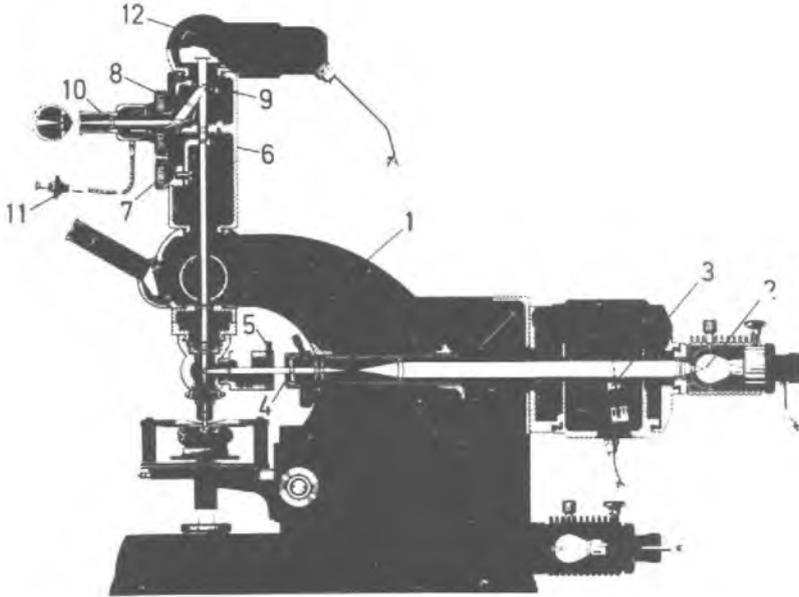


Bild 1. Strahlenverlauf im Mikroskop-Photometer bei Auflicht, 1 Stativ STANDARD UNIVERSAL, 2 Niedervoltlampe, 3 Lichtmodulator, 4 Filtermonochromator, 5 Leuchtfeldblenden-Revolver, 6 Photometerkopf, 7 Projektiv-Revolver, 8 Meßblenden-Revolver, 9 Ort der Meßblende im Strahlen-gang, 10 Beobachtungslupe, 11 Drahtauslöser zum Verschluss der Beobachtungslupe, 12 Gehäuse für Vervielfacher Typ RCA (Archivbild Carl Zeiss, Oberkochen/Württ.)

Die von einem Synchronmotor angetriebene Schwingblende moduliert den Lichtstrom mit doppelter Netzfrequenz, während gleichzeitig ein Signallämpchen über eine Photozelle eine Hilfsspannung zum Gleichrichten des vom Sekundärelektronenvervielfacher abgegebenen Photostroms steuert. Damit ist gewährleistet, daß die Messung weder vom Dunkelstrom des Vervielfachers noch von außen einfallendem Tageslicht gestört wird. Im Photometerkopf befinden sich Projektive für 10- bzw. 20-fache Vergrößerung. Auf einem Revolverring sind kreisrunde Meßblenden mit verschiedenem Durchmesser angeordnet. Das mikroskopische Objekt wird in die Ebene der Meßblende abgebildet. Es kann sowohl durch den normalen Tubus betrachtet, als auch durch eine Beobachtungslupe gleichzeitig mit den Meßblenden eingesehen werden. Da zur Ausschaltung von störendem Streulicht an Optik und Objekt das Bild der Leuchtfeldblende nur wenig größer sein sollte als das von der Meßblende im Photometerkopf begrenzte Meßfeld, wurde die Leuchtfeld-Irisblende durch feste Blenden von 0,1 bis 1,0 mm Durchmesser ersetzt. Der Durchmesser des Meßfeldes kann je nach Vergrößerung zwischen 1 und 200 μm variiert werden.

Die Absolutbestimmung des Reflexionsvermögens erfolgte durch Vergleichsmessung mit einem Carborund-Standard.

Oberflächeneigenschaften

Bei der Messung der Mikroreflexion ist, wie bereits erwähnt, der Oberflächenzustand von wesentlicher Bedeutung. Maßgebend hierfür sind insbesondere die verschiedenen Poliermethoden, die die Geometrie und den physikalisch-chemischen Zustand der Oberfläche in unterschiedlicher Weise beeinflussen und sich dadurch entscheidend auf die Meßgenauigkeit auswirken.

Den Einfluß verschiedener Poliermethoden auf die Reflexionsspektren von Gold und Kupfer zeigt Bild 2, wobei auf der Abszisse die Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich, auf der Ordinate das Reflexionsvermögen in % aufgetragen sind. In beiden Diagrammen wurden sowohl Messungen mit dem Mikroskop-Photometer als auch entsprechende Literaturwerte angegeben, die nach dem Drudeschen Verfahren gemessen worden sind und als Idealwerte betrachtet werden können. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten kann bei Gold als sehr gut bezeichnet werden; dies gilt für die Mikroreflexionsmessungen an elektrolytisch polierten und Mikrotom überschnittenen Oberflächen, die mit den Literaturwerten im gesamten Meßbereich praktisch zusammenfallen. Tonerdepoliertes Gold zeigt dagegen im ganzen sichtbaren Spektralbereich ein erheblich vermindertes Reflexionsvermögen. Bei Kupfer stimmen die Literaturwerte und die Reflexionsmessungen an elektrolytisch polierten bzw. Mikrotom überschnittenen Oberflächen nicht ganz so gut miteinander überein, wie dies bei Gold der Fall ist.

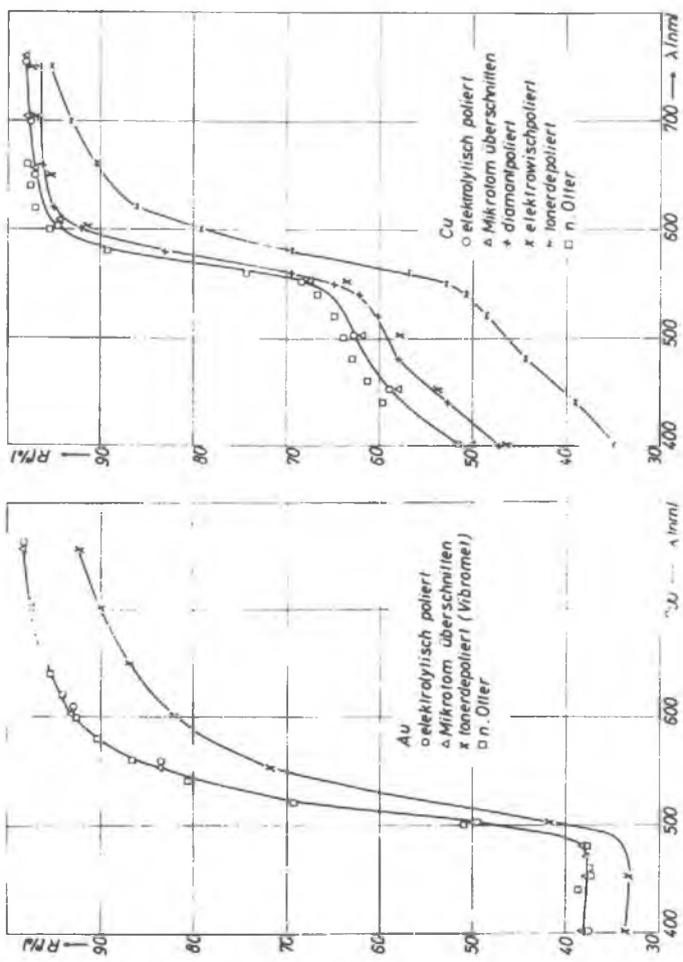


Bild 2.
Reflexionsspektren
von Gold und Kupfer
nach verschiedenen
Poliermethoden

Die Tonerdepolitur ergibt aber wiederum das schlechteste Reflexionsvermögen im gesamten Meßbereich, während Diamant- und Elektrowischpolieren dazwischen liegen.

Durch diese Messungen wird ersichtlich, in welchem starkem Maße der Oberflächenzustand durch verschiedene Poliermethoden beeinflusst werden kann. Um nochmals einen Überblick über diesen Einfluß zu gewinnen, sind in Bild 3 die über den gesamten Meßbereich gemittelten prozentualen Abweichungen des Reflexionsvermögens zwischen idealer und polierter Oberfläche für verschiedene Stoffe dargestellt.

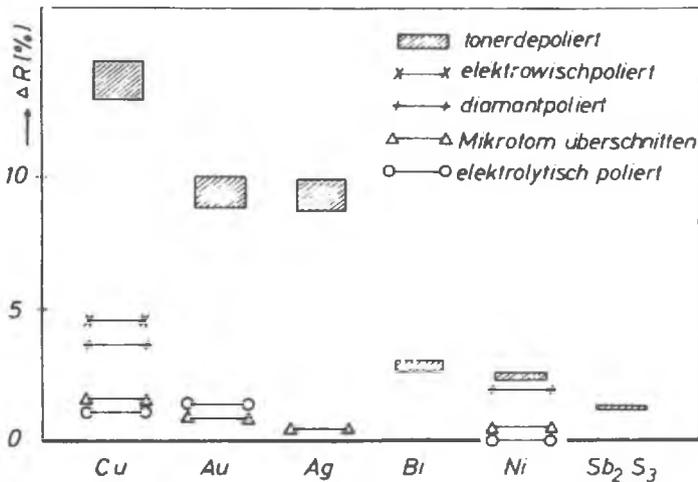


Bild 3. Mittlere prozentuale Abweichungen des Reflexionsvermögens ΔR zwischen polierter und idealer Oberfläche

Die Grundlinie gibt dabei den aus Literaturwerten bezogenen bzw. an frischen Spaltflächen gemessenen Idealwert des Reflexionsvermögens der betreffenden Oberfläche an; die mittleren prozentualen Abweichungen von diesem Idealwert sind für verschiedene Poliermethoden auf der Ordinate abgetragen. Beim Polieren mit Tonerde treten bei allen Stoffen die größten Abweichungen auf, während das elektrolytische Polieren und das Überschneiden mit dem Mikrotom den Idealwerten überall am nächsten kommen. Die verschiedenen Poliermethoden wirken sich außerdem bei den einzelnen Stoffen in recht unterschiedlicher Weise aus. Das Mineral Antimonglanz zeigt z.B. nach dem Polieren mit Tonerde etwa dieselben Abweichungen wie die Metalle Gold und Kupfer nach dem elektrolytischen Polieren oder nach dem Überschneiden mit dem Mikrotom.

Das Reflexionsvermögen ist daher nicht nur von der Poliermethode abhängig, sondern ein und dieselbe Poliermethode kann auch bei verschiedenen Stoffen unterschiedliche Abweichungen vom Idealwert zur Folge haben. Die Angabe des Reflexionswertes eines Metalls oder eines Gefügebestandteils sollte deshalb stets auch die hierbei verwendete Poliermethode mit enthalten.

Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen

Als eine der wichtigsten Anwendungen der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie soll die Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen an einigen Beispielen erläutert werden. In Bild 4 sind Messungen von SCHEIDL an MnO-FeO Mischkristallen bei der Wellenlänge 589 nm dargestellt.

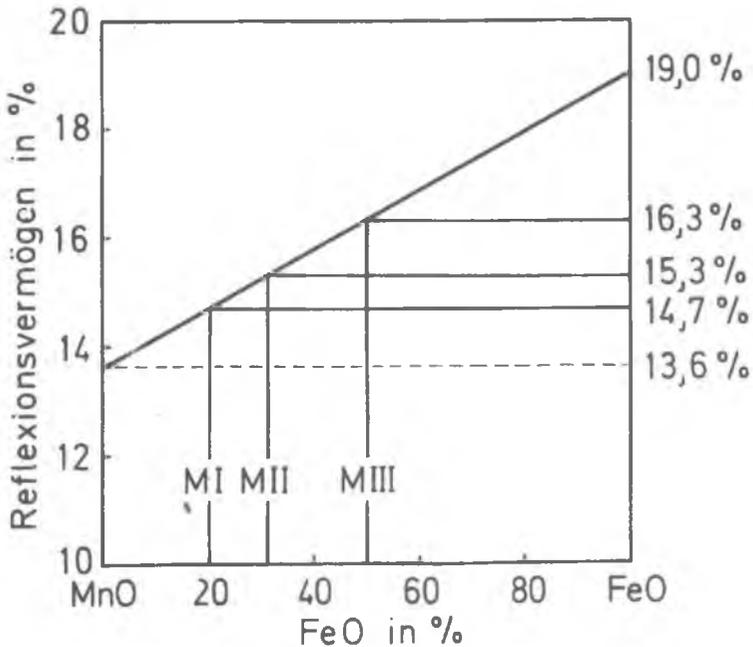


Bild 4. Reflexionsvermögen von MnO-FeO Mischkristallen bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ (nach H. Scheidl)

Durch Reflexionsmessungen an verschiedenen Mischgliedern dieser lückenlosen Mischkristallreihe wurde eine Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Konzentration gefunden, die offenbar einer Vegardschen Geraden entspricht. Die chemische Zusammensetzung von MnO-FeO Einschlüssen kann somit sehr einfach bestimmt werden, wenn das Reflexionsvermögen der Randkomponenten Manganosit (MnO) und Wüstit (FeO) genau bekannt ist. Die Konzentrationen der Mischkristalleinschlüsse MI, MII und MIII sind daher über die gemessenen Reflexionswerte dem Diagramm zu entnehmen.

Die Vegardsche Regel ist noch bei weiteren Mischkristallreihen erfüllt, z.B. bei MnS-FeS , wie TROJER gezeigt hat; sie gilt insbesondere bei durchsichtigen und schwach absorbierenden Mineralen.

Eine ganze Reihe, wenn nicht gar die Mehrzahl der Mischkristallreihen, folgt jedoch komplizierteren, wenig durchschaubaren Gesetzen.

Als Beispiele hierfür können die Mischkristallreihen TiN-TiC und ZrN-ZrC gelten. Ihre Reflexionsspektren in Bild 5 lassen bereits erkennen, daß es keine Wellenlänge gibt, bei der die Konzentration aus dem Reflexionsvermögen eindeutig zu bestimmen wäre.

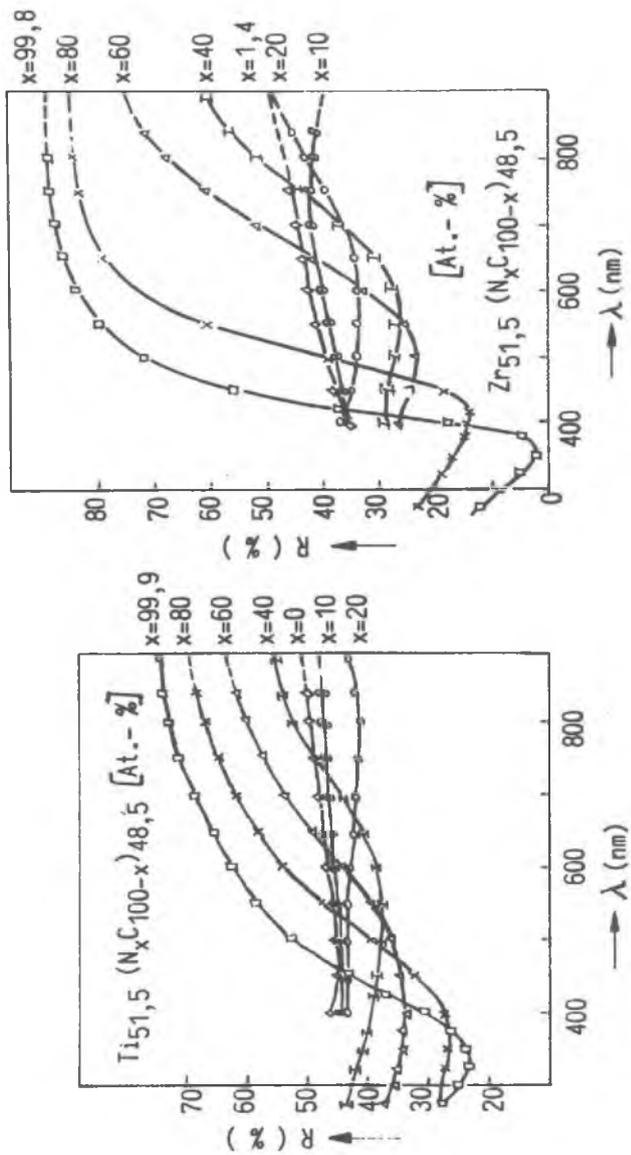


Bild 5. Reflexionsspektren der Mischkristalle von Titan- und Zirkonium-Karbonitriden

Der besseren Anschaulichkeit wegen ist in Bild 6 das Reflexionsvermögen der Zirkonium-Karbonitride für die drei verschiedenen Wellenlängen 450, 589 und 800 nm dargestellt.

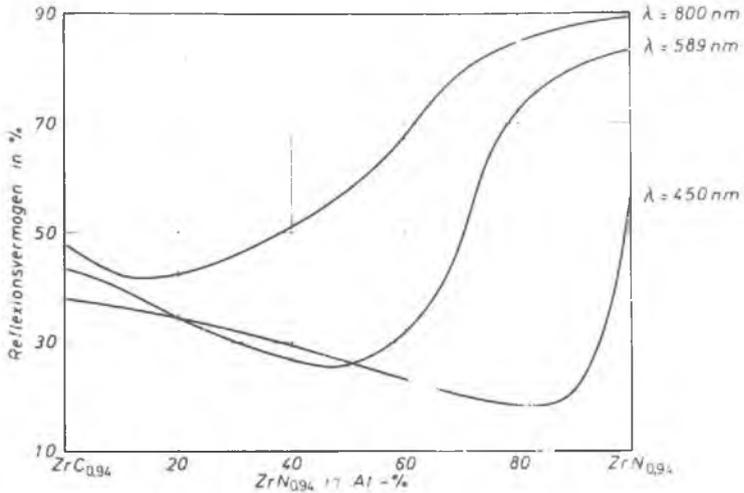


Bild 6. Reflexionsvermögen der Zirkonium-Karbonitride bei drei verschiedenen Wellenlängen

Aus dem Diagramm geht klar hervor, daß bei keiner Wellenlänge auch nur im entferntesten ein linearer Verlauf zwischen Reflexionsvermögen und Konzentration zu erwarten ist. Der Verlauf des Reflexionsvermögens ist sogar dergestalt, daß eine Bestimmung der Konzentration

bei einer Wellenlänge allein nicht mehr möglich ist; es müssen mindestens zwei möglichst weit auseinanderliegende Wellenlängen zur Messung herangezogen werden.

Die Bestimmung der Stickstoffkonzentration in Karbonitriden der Übergangsmetalle ist mit den zur Zeit gebräuchlichen Methoden sehr umständlich, zeitraubend und ungenau. Mit Hilfe der Mikroreflexionsmessung können einfache und rasche Stickstoffbestimmungen durchgeführt werden, da das Reflexionsvermögen, insbesondere bei den Nitriden der IV. Gruppe der Übergangsmetalle, schon auf kleine Änderungen der Stickstoffkonzentration sehr stark anspricht.

In Bild 7 sind die Reflexionsspektren von Zirkoniumnitrid mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt dargestellt; daneben ist das Reflexionsvermögen bei der Wellenlänge 800 nm in Abhängigkeit der Konzentration aufgetragen. Es nimmt mit abnehmendem Stickstoffgehalt zunächst sehr stark ab. Von 40 At.-% Stickstoff bis zur Phasengrenze, die etwa bei 32 At.-% liegt, ist eine geringere Abnahme zu beobachten. Eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes ist also mindestens im Bereich des Steilabfalls mit hoher Genauigkeit durchzuführen.

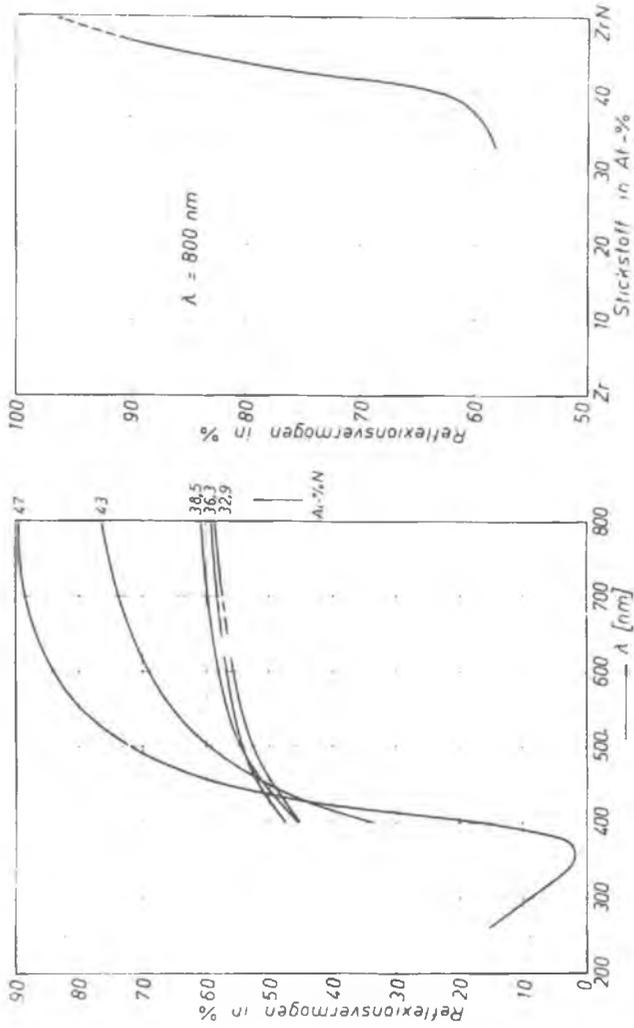


Bild 7. Reflexionsvermögen von Zirkoniumnitriden in Abhängigkeit von Wellenlänge und Konzentration

Bestimmung der optischen Konstanten

Die Messung der optischen Konstanten ist bei weitergehenden Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen unbedingt notwendig. Bei dem im Auflichtmikroskop annähernd verwirklichten senkrechten Lichteinfall auf die Probenoberfläche ist ihr Zusammenhang mit dem Reflexionsvermögen durch die Formel:

$$R = \frac{(n-n')^2 + k^2}{(n+n')^2 + k^2}$$

gegeben, wobei n und k die Brechzahl und den Absorptionskoeffizienten des Objekts, n' die Brechzahl des Immersionsmediums bedeuten. Durch Variation dieses Mediums, d.h. durch Messung gegen zwei Immersionsmedien mit verschiedener Brechzahl n' , können die optischen Konstanten n und k folglich aus zwei Reflexionsmessungen bestimmt werden.

Neben einer Reflexionsmessung an Luft mit $n' = 1$ muß also noch eine Messung gegen ein anderes Medium vorgenommen werden, das aus Gründen der Meßgenauigkeit eine möglichst weit über 1 liegende Brechzahl aufweisen sollte. Beim Interferenzschichten-Verfahren werden dünne Schichten absorptionsfreier Materialien auf die Probenoberfläche aufgedampft. Als geeignetes Schichtmaterial

hat sich für diese Zwecke z.B. Zinksulfid mit $n' = 2,36$ erwiesen. Da an anderer Stelle des Vortragsprogramms über diese Technik ausführlich berichtet wird, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Im folgenden seien lediglich Anwendungsbeispiele aus der Praxis des Interferenzschichten-Verfahrens aufgezeigt, mit dessen Hilfe die optischen Konstanten von Hartstofflegierungen bestimmt wurden.

Die Probenoberflächen wurden im Hochvakuum mit stufenförmigen Schichten aus Zinksulfid bedampft. In Bild 8 ist eine Reflexionsmessung an einem auf diese Weise präparierten TiN-TiC Mischkristall dargestellt.

Für jede Schichtdicke wird eine andere Lage des Interferenzminimums auf der Wellenlängenskala erhalten. Ein im sichtbaren Spektralbereich bei kurzen Wellen liegendes Minimum entspricht dabei einer gelben, ein in der Mitte befindliches einer violetten und ein bei langen Wellen auftretendes einer blauen Interferenzfarbe. Aus dem Reflexionsvermögen im Interferenzminimum und dem entsprechenden an Luft gemessenen Reflexionsvermögen bei derselben Wellenlänge können die optischen Konstanten berechnet werden.

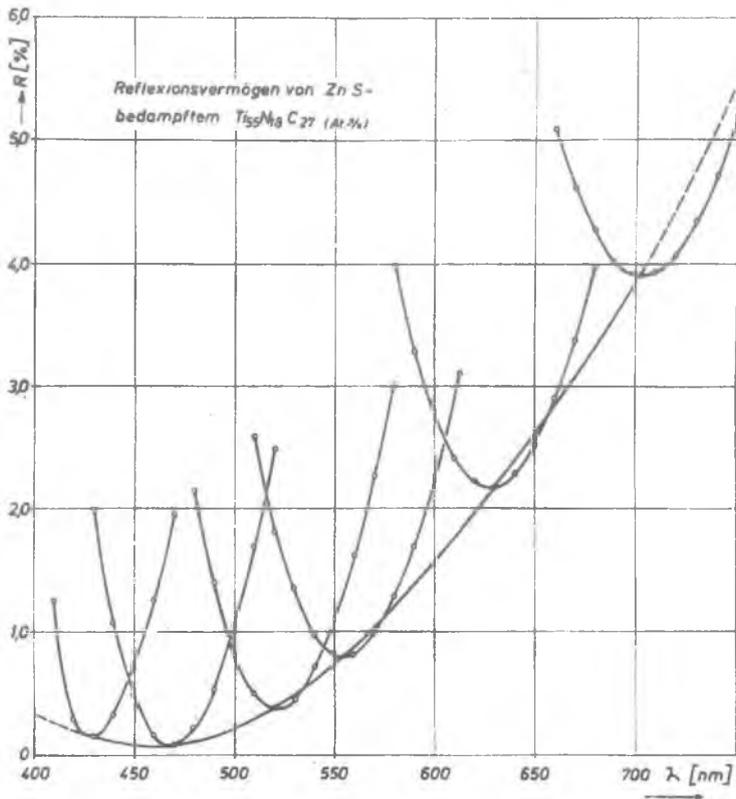


Bild 8. Interferenzminima einer stufenförmigen Zink-
sulfid-Schicht auf $Ti_{55}Ni_{18}C_{27}$ (At.-%)

Die an den Karbonitriden des Titans und Zirkoniums vorgenommenen Bestimmungen der optischen Konstanten sollten die bis jetzt nur in geringem Umfang vorhandenen optischen Untersuchungen an Hartstoffen mit Natriumchlorid-Struktur erweitern. Besonders interessant sind hierbei die Änderungen der optischen Eigenschaften beim gegenseitigen Austausch von Stickstoff und Kohlenstoff sowie bei unterschiedlicher Nichtmetall-Leerstellenkonzentration. Diese Änderungen machen sich schon rein äußerlich durch Farbunterschiede deutlich bemerkbar, so daß Messungen im sichtbaren Spektralbereich bereits einen Erfolg versprechen.

Die durch Drucksintern hergestellten Titan- und Zirkonium-Karbonitride liegen alle innerhalb der Homogenitätsbereiche dieser Systeme, deren Begrenzungen in Bild 9 durch die Mischkristallreihen TiN-TiC bzw. ZrN-ZrC und die Phasengrenzen der understöchiometrischen Legierungen AB dargestellt sind.

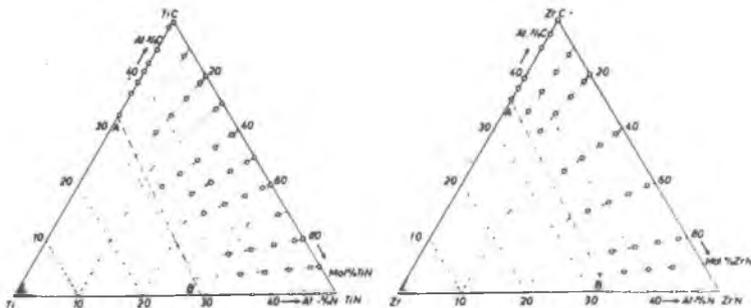


Bild 9. Lage der Proben in den Systemen Ti-TiN-TiC und Zr-ZrN-ZrC

Aus den an zahlreichen Legierungen dieser Systeme gemessenen optischen Konstanten konnte nach der Drudeschen Theorie die Zahl der freien Elektronen und der elektrische Widerstand berechnet werden; darüber hinaus waren Aussagen über verschiedene quantenhafte Absorptionsprozesse möglich. Die Zahl der freien Elektronen ergibt insbesondere Aufschluß über Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse in diesen Hartstoffen, wenn sie anstelle der Stickstoff- bzw. Kohlenstoffkonzentration in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration aufgetragen wird.

In Bild 10 ist diese Abhängigkeit für die Titan- und Zirkonium-Karbonitride gezeigt. Daneben sind noch Literaturwerte aus Halleffektmessungen an Titan-Karbonitriden in das Diagramm aufgenommen worden, die eine gute Übereinstimmung mit den optischen Messungen aufweisen.

Die Zahl der freien Elektronen in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration zeigt in beiden Hartstoffsystemen einen ähnlichen Verlauf. Sie fällt zwischen den Valenzelektronenzahlen 9 und 8, die den Nitriden bzw. Karbiden entsprechen, steil ab und bleibt unterhalb von 8 etwa konstant. Eine Erklärung dieses Verlaufs ist aufgrund bestehender Modelle zur Elektronenstruktur von Hartstoffen möglich, wobei Bändermodelle aus lockernden und bindenden Zustandsfunktionen zugrunde gelegt werden. Wenn die freien Elektronen die lockernden Zustände besetzen, so wird ihre Abnahme eine Entvölkerung

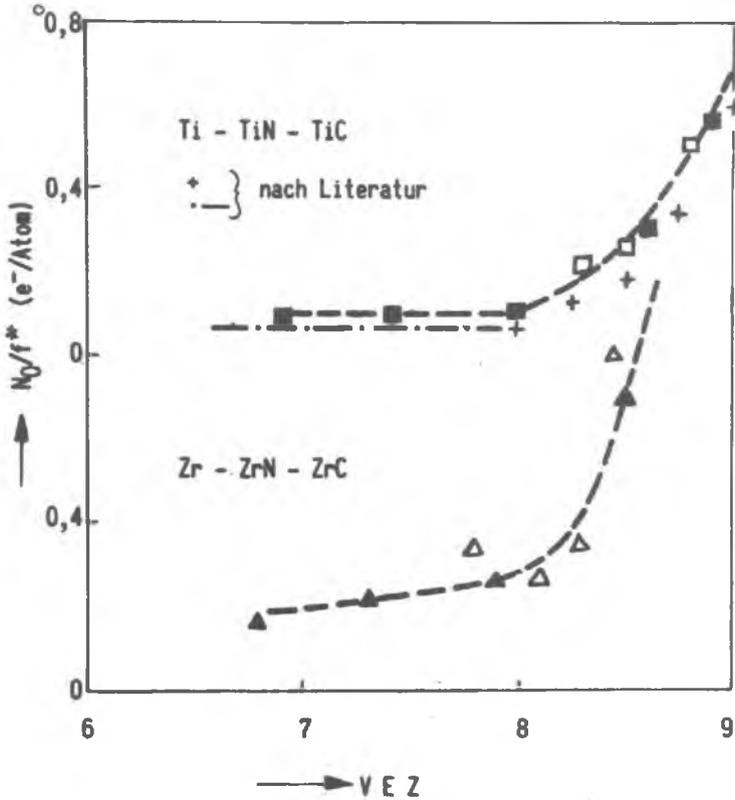


Bild 10. Freie Elektronen pro Metallatom in Abhängigkeit der Valenzelektronenzahl

dieser Zustände bewirken. Am Ende des Steilabfalls liegen demnach nur noch bindende Zustände vor. Aus den vorliegenden optischen Messungen kann deshalb der Schluß gezogen werden, daß das Maximum der Bindungsstabilität von Titan- und Zirkonium-Karbonitriden bei 8 Valenzelektronen liegen muß.

Zusammenfassung

Die Anwendungsgebiete der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie werden kurz umrissen. Nach der Beschreibung eines Mikroskop-Photometers werden die wichtigsten Anwendungen - die Untersuchung von Oberflächeneigenschaften, die Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen und die Bestimmung der optischen Konstanten - herausgegriffen und näher erläutert.

Der Oberflächenzustand wird durch verschiedene Poliermethoden in unterschiedlich starkem Maße beeinflusst. Bei Gold und Kupfer ergibt das elektrolytische Polieren und das Überschneiden mit dem Mikrotom das höchste Reflexionsvermögen.

Bei der Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen ist häufig keine lineare Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Konzentration zu erwarten. Anhand der Reflexionsspektren der Mischkristalle TiN-TiC und ZrN-ZrC wird deutlich gemacht, daß eine Konzentrationsbestimmung nur durch Messung des Reflexionsvermögens bei mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen möglich ist.

Die Kenntnis der optischen Konstanten erlaubt weitgehende Untersuchungen über die optischen Eigenschaften

von Metallen und Legierungen. Aus $d-n$ mit Hilfe des Interferenzschichten-Verfahrens an Legierungen der Hartstoffsysteme Ti-TiN-TiC und Zr-ZrN-ZrC bestimmten optischen Konstanten kann die Zahl der freien Elektronen berechnet werden. Diese ergeben, in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration aufgetragen, Aufschluß über Elektronenstruktur und Bindungszustände in Hartstoffen.