

Die Mikroanalytik der Titanlegierungen

DLR e.V.
Institut für Werkstoff- Forschung

B.Sc. Alexander Francke



Gliederung

1. Metallographie
2. Wahl der Untersuchungsmethode
3. Probenentnahme
4. Einbettung
5. Präparationsverfahren
 - 5.1 Mechanische Präparation
 - 5.2 Elektrolytische Präparation
 - 5.3 Physikalische Präparation
 - 5.4 Chemische Ätzen
 - 5.4.1 Titanätzmittel
6. Präparationsartefakte
7. Präparationsbeispiele (lichtmikroskopische Gefügebilder)
8. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen
9. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen



1. Metallographie

- Teilgebiet der Metallkunde
- die Lehre vom Gefügebau der Metalle und Legierungen
- beinhaltet die Präparationsverfahren zur Untersuchung der Metalle
- umfasst die (optische) Untersuchung von Metallproben
- bedient sich hierzu mikroskopischer Verfahren

Ziel ist die qualitative und quantitative Beschreibung von Gefügen



2. Wahl der Untersuchungsmethode



Lichtmikroskopie

- Gefügeabbildung
Hell- & Dunkelfeld, DIC, Polarisierung
- Gefügeanalyse: Größe, Form, Verteilung der Phasen
- Grenzflächencharakterisierung
- Auflösung: 0,5-1µm



Elektronenmikroskopie

REM

- Abbildung und chemische Analyse
- Auflösung:
Feldemission: 0,8-2 nm
Therm. Emission: 2-5 nm
Chem. Analyse: 0,5-1,5 µm



TEM

- chemische Analyse
- Probendurchstrahlung
- Auflösung:
Optisch: 0,4-0,2 nm
Analytisch 0,8-0,4 nm



3. Probenentnahme

Die Probenentnahme sollte

- möglichst materialschonend erfolgen
- keine Materialveränderungen bewirken



Das Trennen erfolgt

- mit Bakelit gebundene Korund- oder Diamanttrennscheibe
- unter Verwendung von flüssigem Kühlmedium (Wasser und Kühlschmiermittel mit Korrosionsschutz)

(Kühlung der Schnittfläche zur Vermeidung hitzebedingter Gefügeveränderungen)



4. Einbettung

Lichtmikroskop

- elektrisch nichtleitend
- kalt oder warm

Methacrylat	Pulver+Flüssigkeit
Acrylat	Pulver+Flüssigkeit
Epoxid	Harz+Härter
Duroplast	Granulat

Sind auch mit Füllstoff zur Härtesteigerung im Handel

REM-Untersuchung

- elektrisch leitend
- kalt

z.B. kaltpolymerisierender Epoxidharz
Mit Füllstoff (Kupfer oder Graphit)

- elektrisch leitend
- warm

z.B. Duroplast mit Füllstoff
(Kupfer oder Graphit)



5. Präparationsverfahren

- Klassische Verfahren

- Mechanisches Präparieren
 - Schleifen
 - Polieren
 - Läppen
- Nasschemische Präparation
 - Chemische (Abtrags-)Ätzung
 - Kontrastierung
 - Farbgebung

-Moderne Verfahren

- Physikalische Präparation
 - Ionenätzen/Ionenpolieren
- Elektrolytisches Präparation
 - Dünnen von Proben (TEM)
 - Elektropolitur
 - elektrolytisches Ätzen

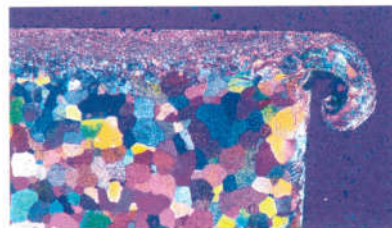
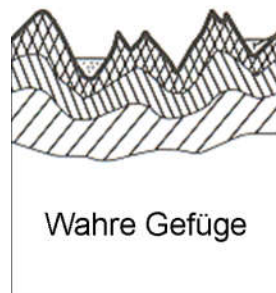
-Grundsätzlich: Man muss in 99% der Fälle mechanisch vorpräparieren



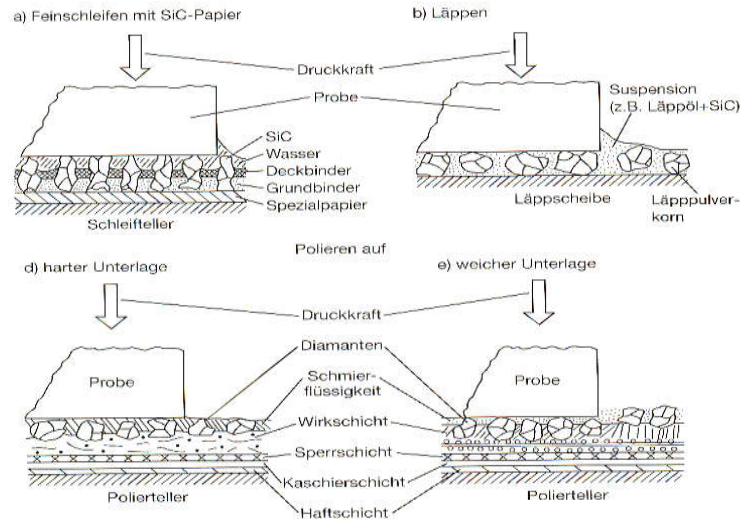
5.1 Mechanische Präparation

Warum muss man Schleifen und polieren?

- Entfernen von Verformungen durch mechanische Einflüsse
- Abtrag von Reaktionsschichten, z.B. Oxidschichten



5.1 Mechanische Präparation



5.1 Mechanische Präparation (klassisch DLR)

- Manuelles Schleifen
 - Stufenweise mit Schleifpapier
 - Als Faustregel gilt: Körnung der Schleifpapiere sollte von einem Schleifschritt zum nächsten jeweils halbiert werden
 - z.B. P120; P320; P500; P800; P1200; P2500; P4000
 - (Achtung: Deutsches und US-Benennung unterschiedlich P4000 ~ 6 μ m)
- Oder
- Halb- oder vollautomatisches Schleifen mit Diamantschleifscheiben
 - metallgebunden oder polymergebunden,
 - beginnend mit 45 μ m, 20 μ m, 8 μ m
 - offen oder geschlossene Oberfläche
- Oder
- Läppen mit beliebige Partikelgröße,
 - abgestimmt auf Probenmaterial SiC, Al₂O₃ oder Diamant
 - Pulver/Pasten unterschiedlicher Größe verfügbar bis ca. 6 μ m



5.1 Mechanische Präparation (klassisch DLR)

Mechanische Politur

- Vorpolieren
 - hartes Tuch (Seide)
 - mit Diamantsuspension 3µm und 1µm (alkoholisch)
- Endpolitur
 - auf weichen bis mittelhartem Tuch (Natur oder Synthetikfaser)
Al₂O₃ oder SiO₂-Partikel (~0,05µm)
mit basischem Oxid-Poliermittel
 - ggf. Zwischenätzen
 - ggf. Vibrationspolieren



5.2 Elektrolytisches Präparation

Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si

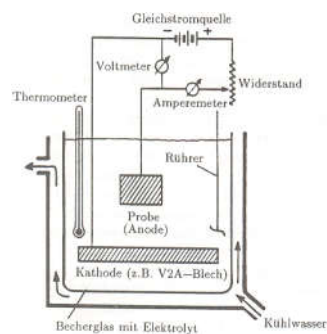
(≈A3)

390 ml Methanol
350 ml Ethylenglykol
35 ml Perchlorsäure (60%-ig)
25 ml dest. Wasser
-20° C, 4 sec, 70V

Ti-6Al-4V

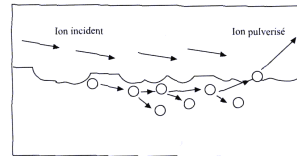
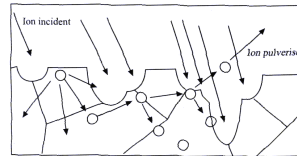
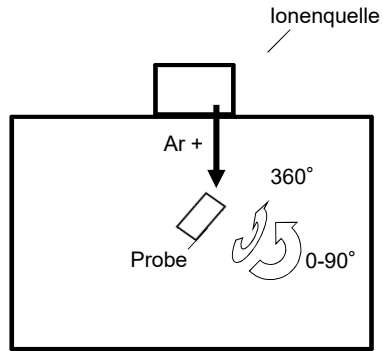
(A2)

700 ml Ethanol
100 ml Butylglykol
78 ml Perchlorsäure (60%-ig)
-20° C, 5 sec, 70V



5.3 Physikalische Präparation

Ionenätzen



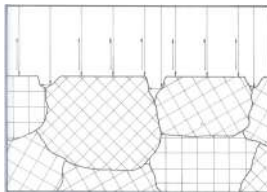
Quelle: Guide de Préparation des échantillons pour la Microscopie électronique en transmission



5.4 Chemisches Ätzen

Korngrenzenätzung

Sichtbarmachung der Korngrenzen



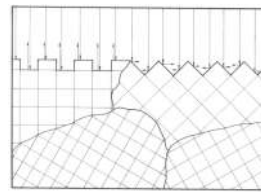
Schematische Darstellung der Lichtstrahlenreflexion an einem auf Korngrenzen geätztem Schliff



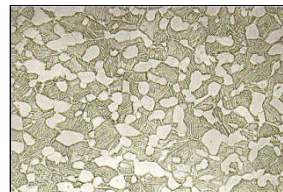
Ein mit HF-H₂O₂-H₂O auf Korngrenzen geätzter Schliff

Kornflächenätzung

Sichtbarmachung der Kornflächen



Schematische Darstellung der Lichtstrahlenreflexion an einem auf Kornflächen geätztem Schliff



Ein mit HF-H₂O₂-H₂O-HNO₃ auf Kornflächen geätzter Schliff



5.4 Chemisches Ätzen

Grundätzmittel für Titan und Titanlegierungen

- H_2O Wasser
- **HF** Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure)
 - sehr giftig (Hautresorption möglich)
 - löst Glas auf: Nicht in Glasgefäßen aufbewahren !!
 - geeignet sind spezielle Kunststoffbehälter, z.B. aus Teflon (PTFE)
Erste Hilfe mit Calciumgluconat (-Gel, -Creme)
- (H_2O_2 Wasserstoffperoxyd)



5.4.1 Titanätzmittel (nach Günther Petzow)

Ti 1

Ti-Basis
Ti 64
Ti 624
Ti 685
Ti 834

960ml H_2O
25ml HNO_3 65 %
15ml HF 40 %

Tauchätzen
Temperatur: RT
Zeit: sec bis min

Ti 2

Ti-Basis
 $TiCu_2$
Makroätzmittel
für Ti 64

750ml H_2O
125ml HF 40 %
125ml H_2SO_4
(95 bis 97 %)

Tauchätzen
Temperatur: RT
Zeit: sec bis min

Kroll

Ti-Basis
Nachweis für
Sauerstoffdiffusion

940ml H_2O
40ml HNO_3 65 %
20ml HF 40 %

Tauchätzen
Temperatur: RT
Zeit: sec bis min

Milchsäure-Ätzung

Ti-Basis
Gefüge beta-forged
Ti 6246

65ml H_2O
15ml $C_2H_5O_2$
15ml HNO_3 65 %
5ml HF 40 %

Tauchätzen
Temperatur: RT
Zeit: 5-20 sec.

nur frisch angesetzt
verwenden!

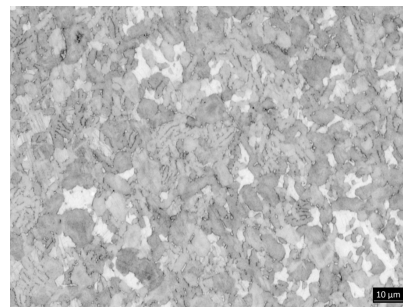
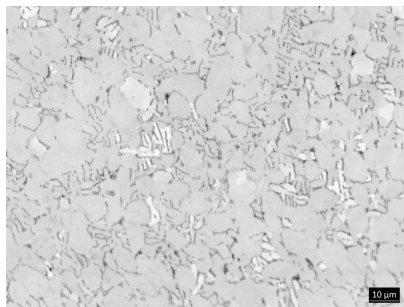


5.4.1 Titanätzmittel (weitere Alternativen)

KOH-Farbätzung	Farbätzung nach Weck	Kroll nach MTU Aero Engines	Kroll nach Otto Fuchs KG
<p>Ti-Basis</p> <p>z.B. Darstellung von EB-Schweißungen Gleitbanddarstellung (Verformungsnachweis)</p> <p>40ml H₂O 20g KOH 10ml H₂O₂ frisch ansetzen!</p> <p>Tauchätzen Ansatztemperatur: ca. 60° C Zeit: 1 bis 5 min</p>	<p>100ml H₂O 50ml Ethanol 96 % 2g NH₄HF₂</p> <p>Siehe Petzow / Metallografisches Ätzen Ätzmittel-Nr. Ti m 14</p>	<p>Ti-Basis</p> <p>85ml H₂O 6ml HNO₃ 65 % 2ml HF 40 %</p> <p>Tauchätzen Temperatur: RT Zeit: sec bis min</p> <p>Auf 93ml Stammlösung 30ml H₂O₂</p>	<p>Ti-Basis Nachweis für Zirkon-Silizide in Ti 685</p> <p>80ml H₂O 10ml HNO₃ 65 % 10ml HF 40 %</p> <p>Tauchätzen Temperatur: RT Zeit: min</p>



5.4.1 alternatives Titanätzmittel ohne HF Natronlauge (Ti-6Al-4V)

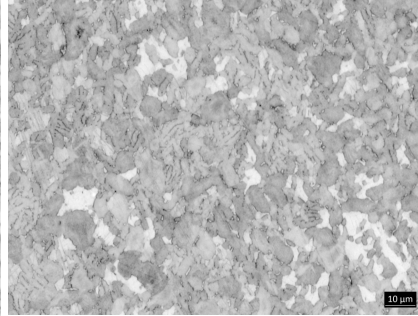
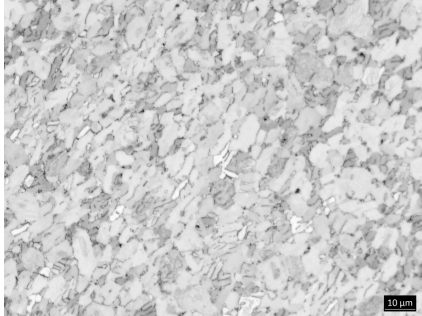


- 30 ml NaOH-Lsg. (30%ig)
- 15 ml H₂O₂ (30%ig)
- 55 ml deionisiertes Wasser

3%-ige wässrige HF (=1,86 mol/l)



5.4.1 alternatives Titanätzmittel ohne HF Kalilauge (Beispiel Ti-6Al-4V)



- 30 ml KOH-Lsg. (40%ig)
- 15 ml H₂O₂ (30%ig)
- 55 ml deionisiertes Wasser

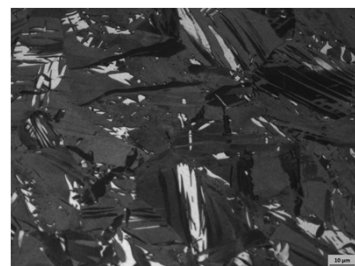
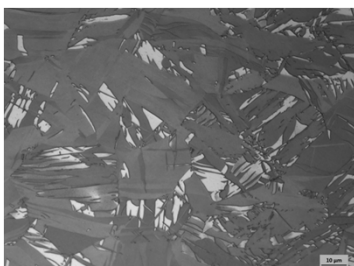
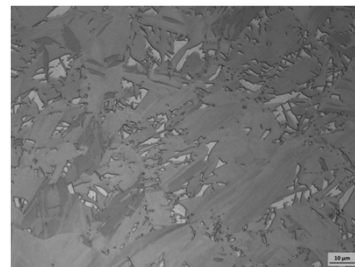
-3%-ige wässrige HF (=1,86 mol/l)

Ätzzeit: 1-5 min (je nach Legierung)

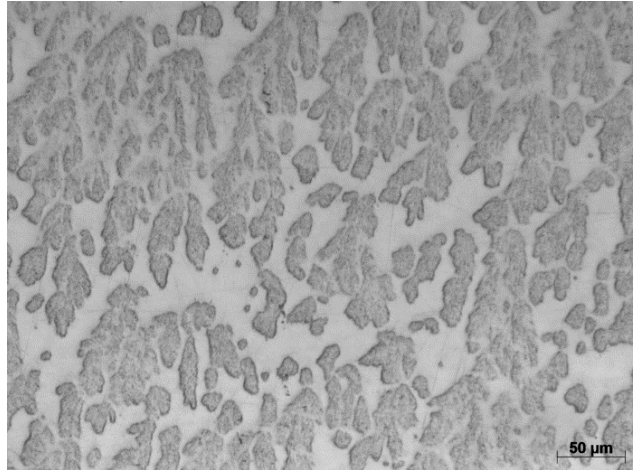
Ätzzeit: wenige Sekunden



5.4.1 – Alternatives Ätzmittel KOH – Abhängigkeit der Konzentration



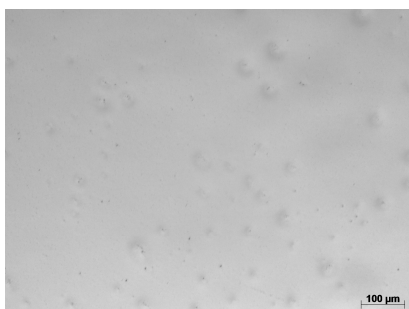
6. Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan



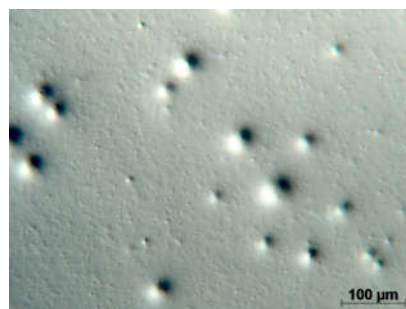
Reste der Verformungsschicht nach fehlerhaftem Polieren



Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan



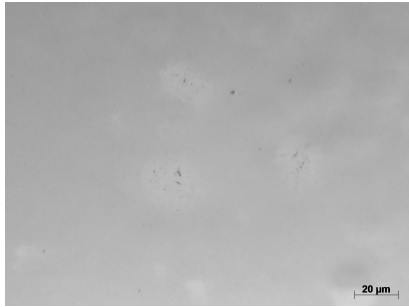
Aufwerfungen (Hellfeld)



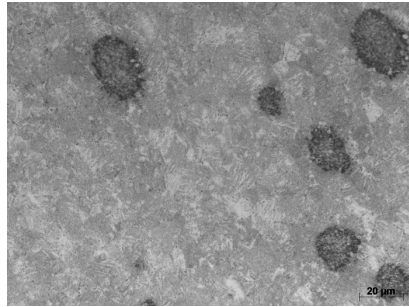
Aufwerfungen (DIC)



6. Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan



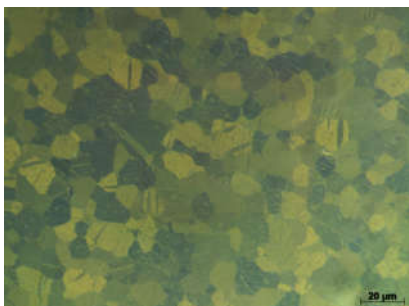
Aufwerfungen (Hellfeld)



Aufwerfungen, geätzt (Hellfeld)



6. Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan



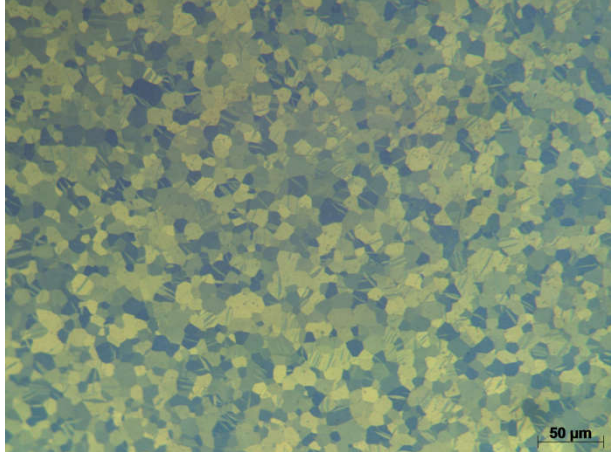
Feine Kratzer (polarisiert)



Optimales Präparationsergebnis durch Zugabe von H₂O₂ in das Oxidpoliermittel (polarisiert)



7. Reintitan Präparationsrezept



Schleifen:

SiC-Papier P120/320 P500 /
P800 / P1200 /
P2500

Vorpolieren:

Hartes Seidentuch mit 3µm
Diamantspray

Fertigpolieren:

Weiches Tuch (Synthetikfaser)
mit OPS

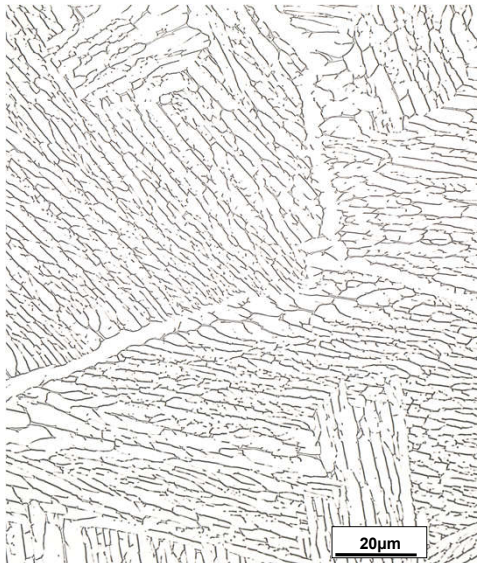
Und Zugabe von H₂O₂

Zwischenätzen/Ätzen

3%-ige wässrige HF-Lösung



7. Ti-6Al-4V 1050° C/30min/Ofen



Schleifen:

SiC-Papier P320 / P500 / P800 / P1200 /
P2500

Vorpolieren:

Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

Fertigpolieren:

Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final
oder

Schleifen:

Ultraprep Diamantschleifolie 20 µm

Vorpolieren:

Apex Diamantschleifolie blau 8µm

Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

Endpolitur:

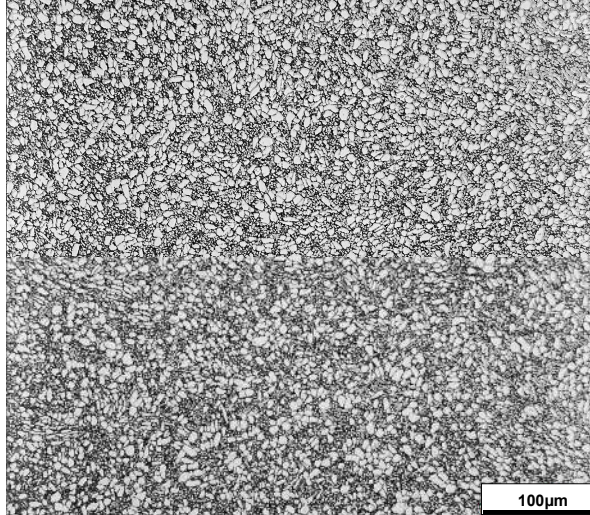
Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

Zwischenätzen/Ätzen

3%-ige wässrige HF-Lösung



7. Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si (Duplex- Gefüge)



Schleifen:
SiC-Papier P320 / P500 / P800 /
P1200 / P2500

Vorpolieren:
Hartes Seidentuch mit 3µm
Diamantspay

Fertigpolieren:
Weiches Tuch (Synthetikfaser)
mit Final

Schleifen:
Ultraprep Diamantschleifolie
20µm

Vorpolieren:
Apex blau Diamantschleifolie
blau 8µm

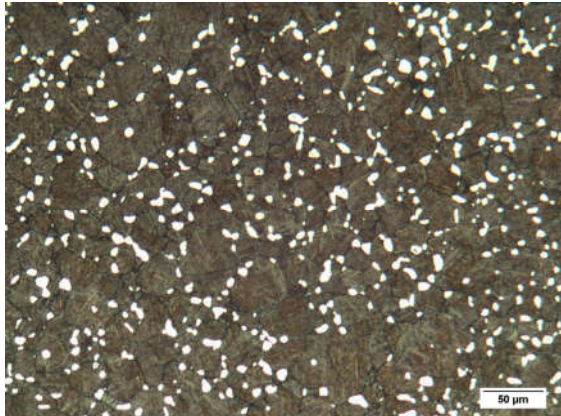
Hartes Seidentuch mit 3 µm
Diamantspay

Endpolitur:
Weiches Tuch (Synthetikfaser)
mit Final

Zwischenätzen/Ätzen
3%-ige wässrige HF-Lösung



7. TIMETAL 834 (Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,3Si)



Schleifen:
SiC-Papier P120/320 P500 / 800 /
P1200 / P2500/4000

Vorpolieren:
Hartes Seidentuch mit 3µm
Diamantspay

Fertigpolieren:
Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final
oder

Schleifen:
Ultraprep Diamantschleifolie 20µm

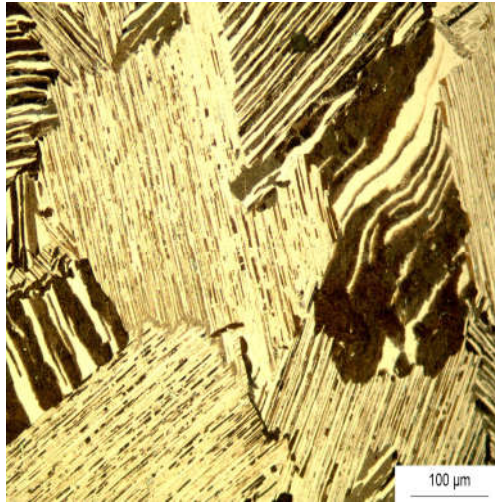
Vorpolieren:
Apex blau Diamantschleifolie blau 8µm
Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

Endpolitur:
Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

Zwischenätzen/Ätzen
3%-ige wässrige HF-Lösung



7. Titanaluminid (Ti-45Al-5Nb-0,2B-0,2C) lamellares Gefüge



Schleifen:

Ultraprep Diamantschleifolie 20μm

Vorpolieren:

Apex blau Diamantschleifolie blau 8μm

Hartes Seidentuch mit 3μm Diamantspay

Endpolitur:

auf weichem Tuch (Synthetikfaser) mit
Oxidpoliermittel (Zugabe von H₂O₂)

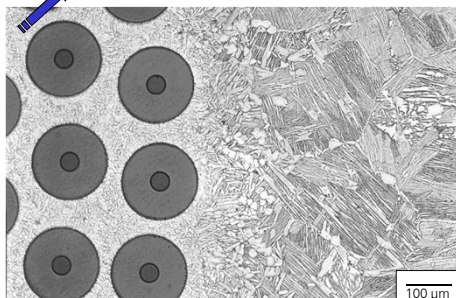
Ätzmittel:

HF -H₂O₂ -H₂O, gegebenenfalls HNO₃
zufügen



7. Titanmatrix-Verbundwerkstoff: SiC- Fasern in Ti-6Al-4V

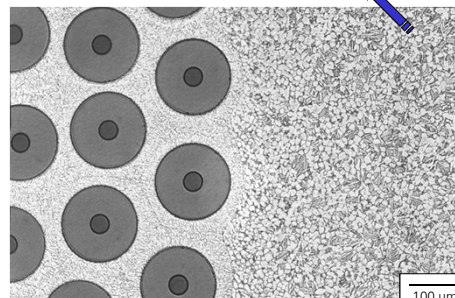
Faserumgebung: Sputtermaterial



lamellar

(Korbgeflecht, 'basket weave')

unverstärktes Hülsenmaterial



globular bimodal

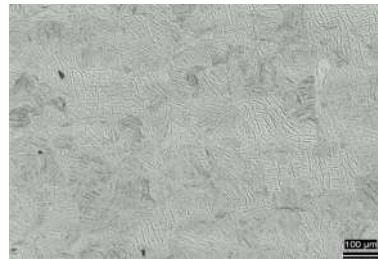
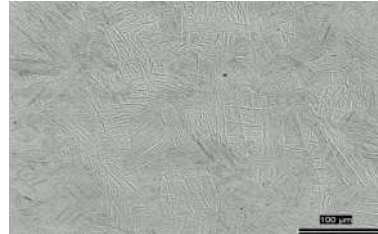
(Rekristallisationsgefüge nach
thermomechanischer Verformung)



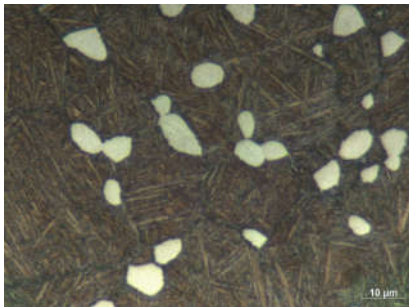
7. Lasergesintertes Ti-6Al-4V



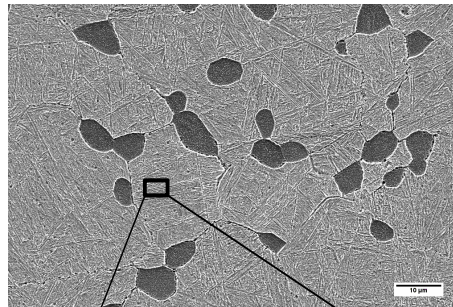
Schleifen:
Ultraprep Diamantschleifolie 20µm
Vorpolieren:
Apex blau Diamantschleifolie 8µm
Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay
Fertigpolieren:
Weiches Tuch (Synthetikfaser)
mit Final
Zwischenätzen/Ätzen
3%-ige wässrige HF-Lösung



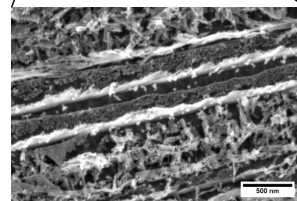
8. Rasterelektronenmikroskopie an TIMETAL 834



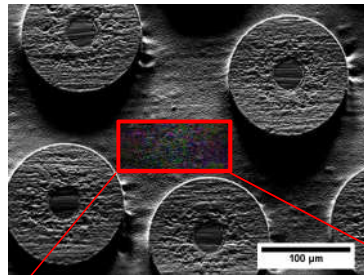
Lichtmikroskopische Abbildung



REM Abbildung



8. EBSD Untersuchung an Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si



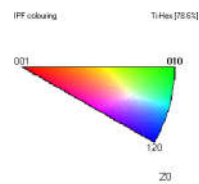
REM Abbildung



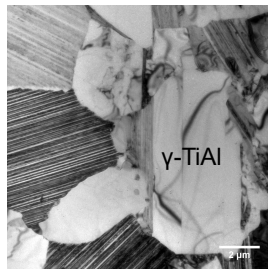
Lichtmikroskopische Abbildung (polarisiert)



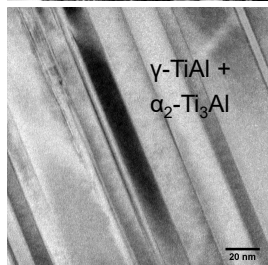
IPF Mapping



9. Transmissionselektronenmikroskopie an TiAl/Ti₃Al:Nb



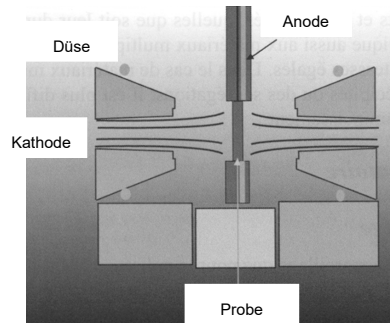
γ -TiAl



γ -TiAl +
 α_2 -Ti₃Al

Elektrolytisches Dünnen:

Elektrolyt:
Methanol : n-Butanol : HClO₄ (60%)
60:35:5 VV
Parameter: -15° C; 23,7 V;
Flussrate 30; Lichtschwellwert 30



Quelle: Guide de Préparation des échantillons pour la Microscopie électronique en transmission



Literatur

- H. Oettel, H. Schumann (Hrsg.), Metallographie; 15. Auflage, Wiley-VCH, 2011
- Peters, M., Leyens, C. (Hrsg.), Titan und Titanlegierungen, Wiley-VCH, 2002
- Riedel, E., Anorganische Chemie, de Gruyter, 4. Auflage, 1999
- A.F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter, 1995
- Praxis der Naturwissenschaften - Chemie, Aulis, Hallbergmoos, 1993, 5, 1-33
- H. Sibum, G. Stein, Metall, 1992, 6, 548-553
- G. Petzow, Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen, 6. Auflage, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1994
- H. Binder, Lexikon der chemischen Elemente, 667-673, 1999
- <http://www.thyssenkrupp-vdm.com/>
- <http://www.metallograf.de/>
- <http://www.arbeitskreis-metallographie-aachen.de>

