

# Die Mikroanalytik der Titanlegierungen

DLR e.V.  
Institut für Werkstoff- Forschung

B.Sc. Alexander Francke



Wissen für Morgen



# Institut für Werkstoff-Forschung

## Institut für Bauweisen und Strukturtechnologie



# Teamvorstellung



**B.Sc. Frederic Kreps**

FIB, TEM, LSM und Metallographie



**Ulla Krebber**

Fotographie, REM



**Dr. Heike Simon**

REM, TEM, Projektarbeit



**Dr. Klemens Kelm**

Leiter Zentrale Analytik

TEM, REM, FIB, Lichtmikroskopie



# Vortragender



**-B.Sc. Alexander Francke**

-Stellv. Leiter Zentrale Analytik

-Metallographie

-Lichtmikroskopie / Laser-Scanning-Mikroskopie

-Zerstörungsfreie Werkstoff-Prüfung (Durchleuchtung)

-Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

-Chemische & elektrochemische Präparation

-Ionenpräparation



# 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



**DGM**



# 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**



**DGM**



## 2. Wahl der Untersuchungsmethode



### Lichtmikroskopie

- Gefügeabbildung  
Hell- & Dunkelfeld, DIC, Polarisation
- Gefügeanalyse: Größe, Form, Verteilung der Phasen
- Grenzflächencharakterisierung
- Auflösung: 0,5-1  $\mu\text{m}$



### Elektronenmikroskopie

#### REM

- Abbildung und chemische Analyse
- Auflösung:  
Feldemission: 0,8-2 nm  
Therm. Emmission: 2-5 nm  
Chem.Analyse: 0,5-1,5  $\mu\text{m}$



#### 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

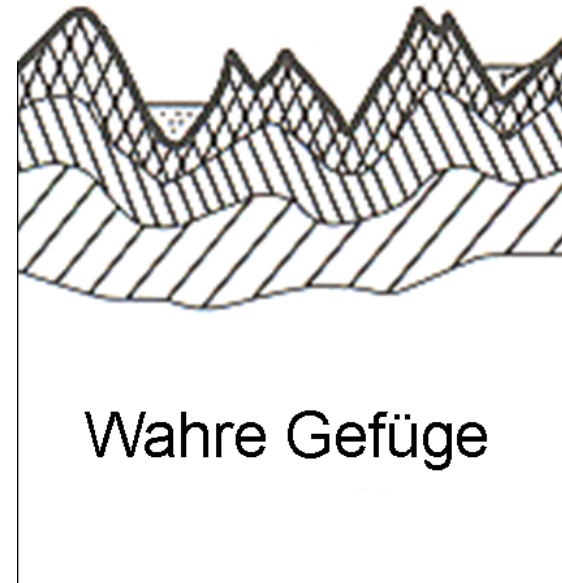
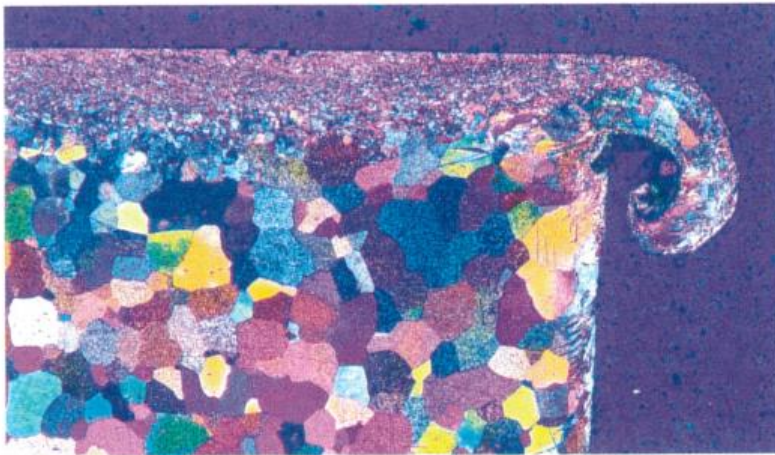
-Grundsätzlich: Man muss in 99% der Fälle mechanisch vorpräparieren



# 5.1 Mechanische Präparation

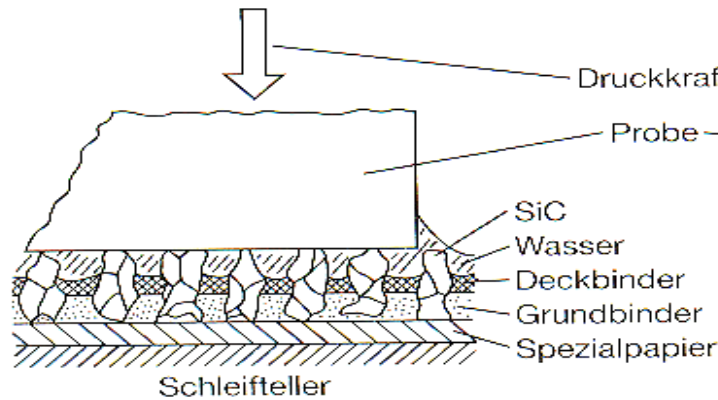
## Warum muss man Schleifen und polieren?

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

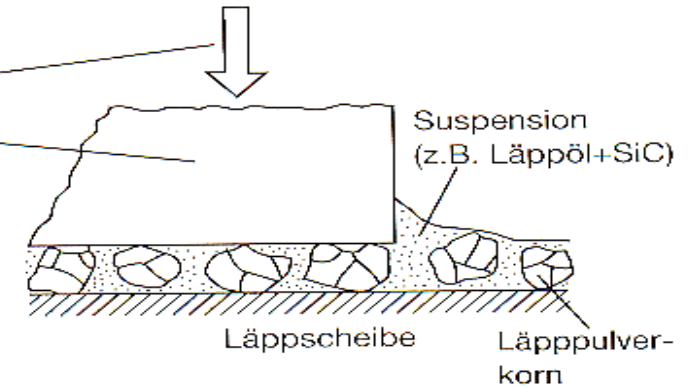


# 5.1 Mechanische Präparation

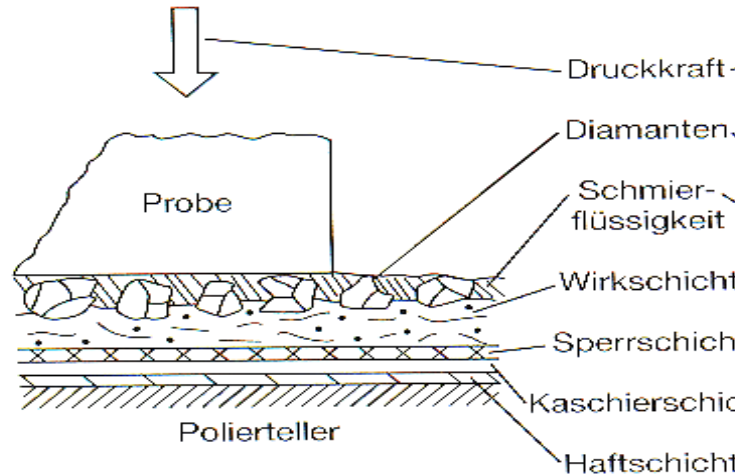
a) Feinschleifen mit SiC-Papier



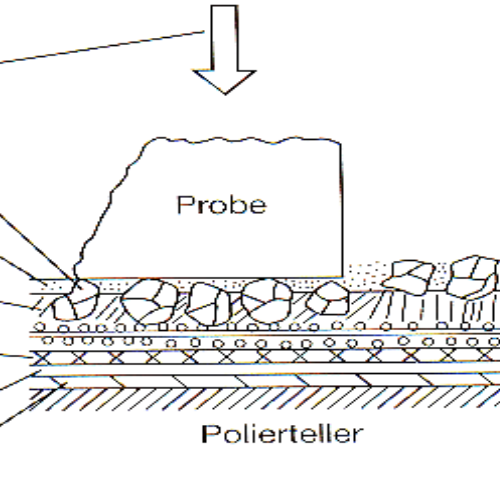
b) Läppen



d) harter Unterlage



e) weicher Unterlage



# 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 $\mu$ m)
- Oder
- Halb- oder vollautomatisches Schleifen mit Diamantschleifscheiben
  - metallgebunden oder polymergebunden,
  - beginnend mit 45 $\mu$ m, 20 $\mu$ m, 8 $\mu$ m
  - offen oder geschlossene Oberfläche
- Oder
- Lappen mit beliebige Partikelgröße,
  - abgestimmt auf Probenmaterial SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Diamant
  - Pulver/Pasten unterschiedlicher Größe verfügbar bis ca. 6 $\mu$ m



# 5.1 Mechanische Präparation (klassisch DLR)

## Mechanische Politur

- Vorpolieren
  - hartes Tuch (Seide)
  - mit Diamantsuspension 3 $\mu$ m und 1 $\mu$ m (alkoholisch)
- Endpolitur
  - auf weichen bis mittelhartem Tuch (Natur oder Synthetikfaser)  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub>-Partikel (~0,05 $\mu$ m)  
mit basischem Oxid-Poliermittel
  - ggf. Zwischenätzen
  - ggf. Vibrationspolieren



**DGM**



## 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**

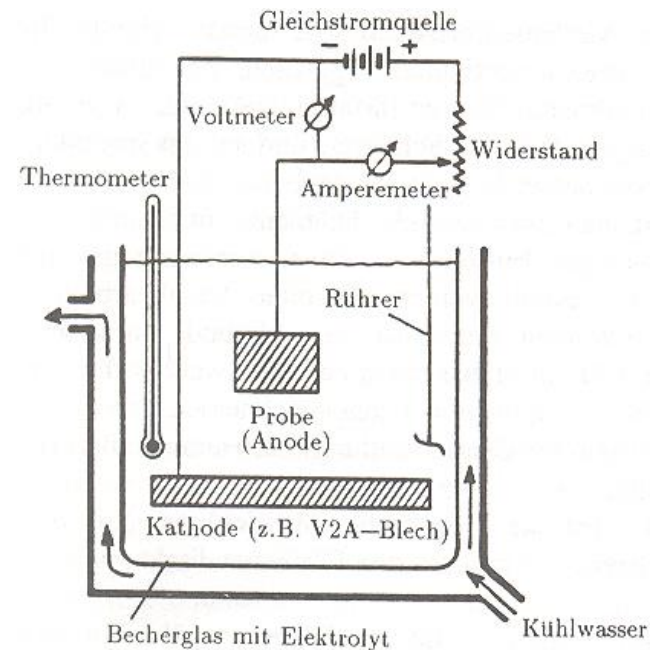
**(A2)**

700 ml Ethanol

100 ml Butylglykol

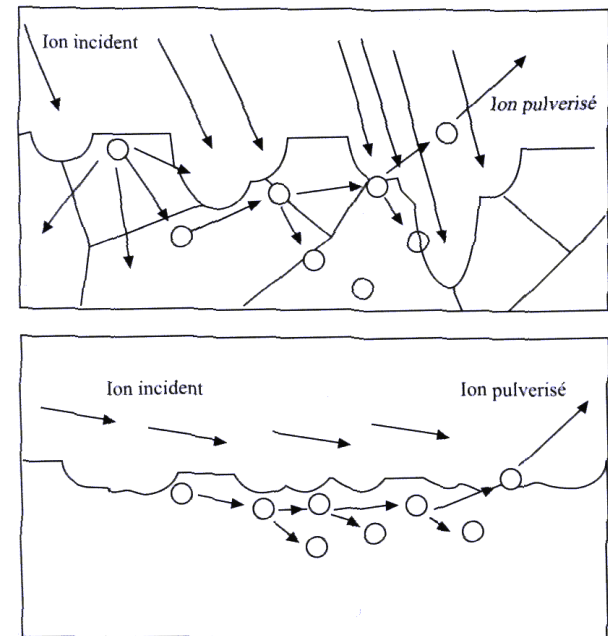
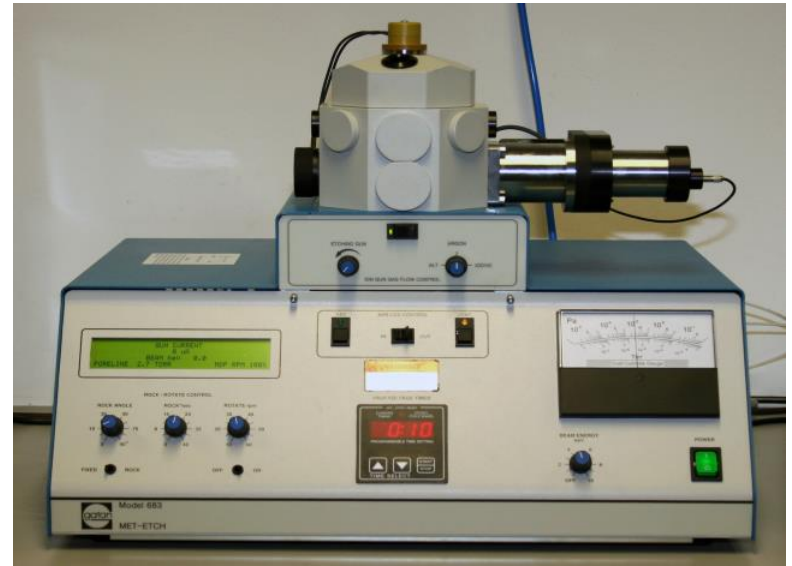
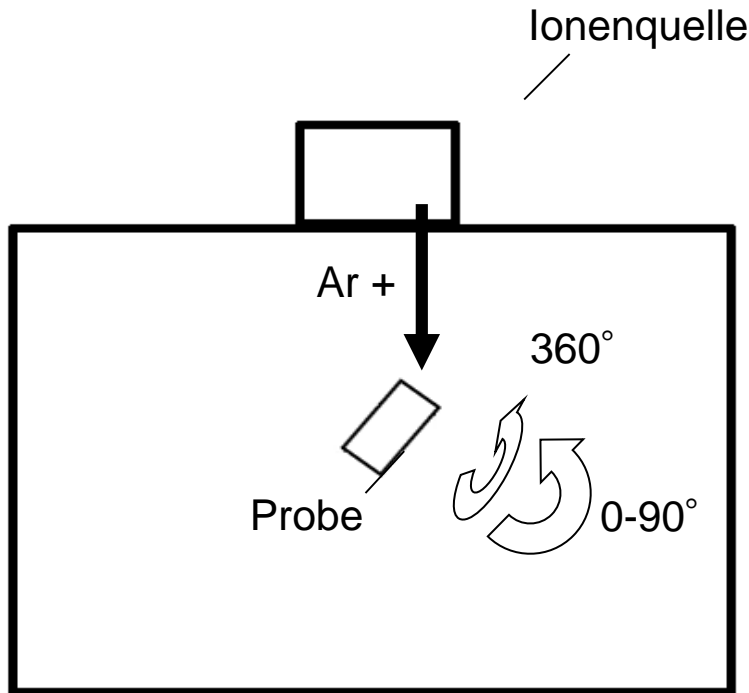
78 ml Perchlorsäure (60%-ig)

**-20° C**, 5 sec, 70V



# 5.3 Physikalische Präparation

## Ionenätzen



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

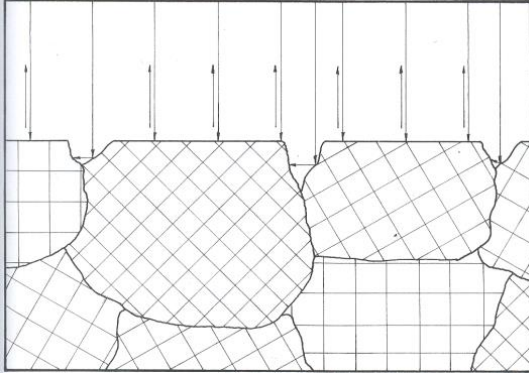




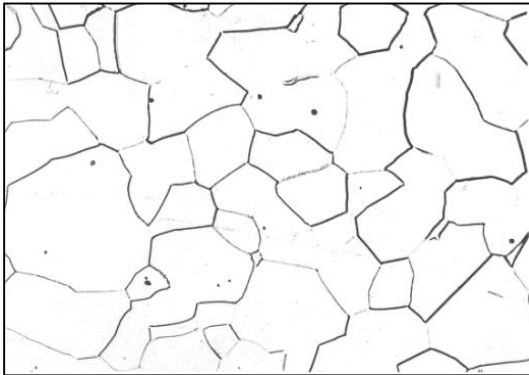
# 5.4 Chemisches Ätzen

## Korngrenzenätzung

Sichtbarmachung der Korngrenzen



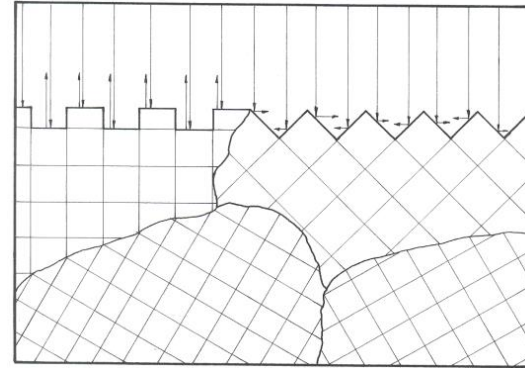
Schematische Darstellung der Lichtstrahlenreflexion an einem auf Korngrenzen geätztem Schliff



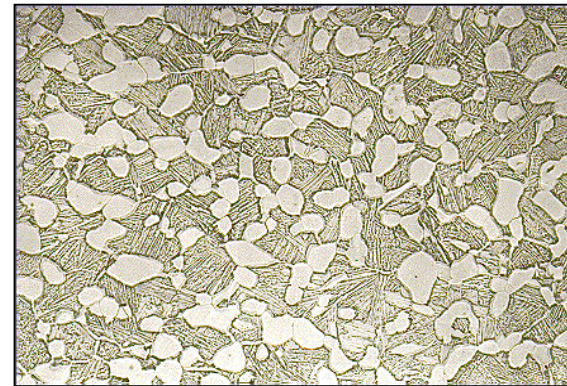
Ein mit  $\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  auf Korngrenzen geätzter Schliff

## Kornflächenätzung

Sichtbarmachung der Kornflächen



Schematische Darstellung der Lichtstrahlenreflexion an einem auf Kornflächen geätztem Schliff



Ein mit  $\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$  auf Kornflächen geätzter Schliff



## 5.4 Chemisches Ätzen

### Grundätzmittel für Titan und Titanlegierungen

- $\text{H}_2\text{O}$  Wasser
- $\text{HF}$  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)
- ( $\text{H}_2\text{O}_2$  Wasserstoffperoxyd)



DGM



## 5.4.1 Titanätzmittel (nach Günther Petzow)

### Ti 1

Ti-Basis

Ti 64

Ti 624

Ti 685

Ti 834

960ml H<sub>2</sub>O

25ml HNO<sub>3</sub> 65 %

15ml HF 40 %

Tauchätzen

Temperatur: RT

Zeit: sec bis min

### Ti 2

Ti-Basis

TiCu<sub>2</sub>

Makroätzmittel

für Ti 64

750ml H<sub>2</sub>O

125ml HF 40 %

125ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(95 bis 97 %)

Tauchätzen

Temperatur: RT

Zeit: sec bis min

### Kroll

Ti-Basis

Nachweis für

Sauerstoffdiffusion

940ml H<sub>2</sub>O

40ml HNO<sub>3</sub> 65 %

20ml HF 40 %

Tauchätzen

Temperatur: RT

Zeit: sec bis min

### Milchsäure-Ätzung

Ti-Basis

Gefüge beta-forged

Ti 6246

65ml H<sub>2</sub>O

15ml C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>

15ml HNO<sub>3</sub> 65 %

5ml HF 40 %

Tauchätzen

Temperatur: RT

Zeit: 5-20 sec.

nur frisch angesetzt  
verwenden!



**DGM**



## 5.4.1 Titanätzmittel (weitere Alternativen)

### KOH-Farbätzung

Ti-Basis

z.B. Darstellung von  
EB-Schweißungen  
Gleitbanddarstellung  
(Verformungsnachweis)

40ml H<sub>2</sub>O  
20g KOH  
10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
frisch ansetzen!

Tauchätzen  
Ansatztemperatur:  
ca. 60° C  
Zeit: 1 bis 5 min

### Farbätzung nach Weck

100ml H<sub>2</sub>O  
50ml Ethanol 96 %  
2g NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>

Siehe Petzow /  
Metallografisches Ätzen  
Ätzmittel-Nr. Ti m 14

### Kroll nach MTU Aero Engines

Ti-Basis

85ml H<sub>2</sub>O  
6ml HNO<sub>3</sub> 65 %  
2ml HF 40 %

Tauchätzen  
Temperatur: RT  
Zeit: sec bis min

Auf 93ml Stammlösung  
30ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Kroll nach Otto Fuchs KG

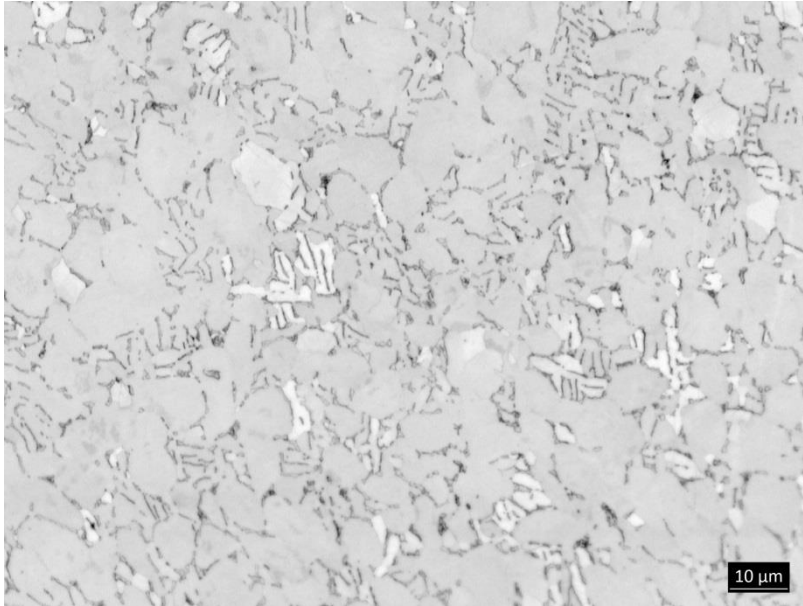
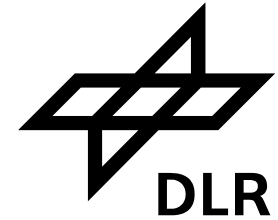
Ti-Basis  
Nachweis für Zirkon-Silizide  
in Ti 685

80ml H<sub>2</sub>O  
10ml HNO<sub>3</sub> 65 %  
10ml HF 40 %

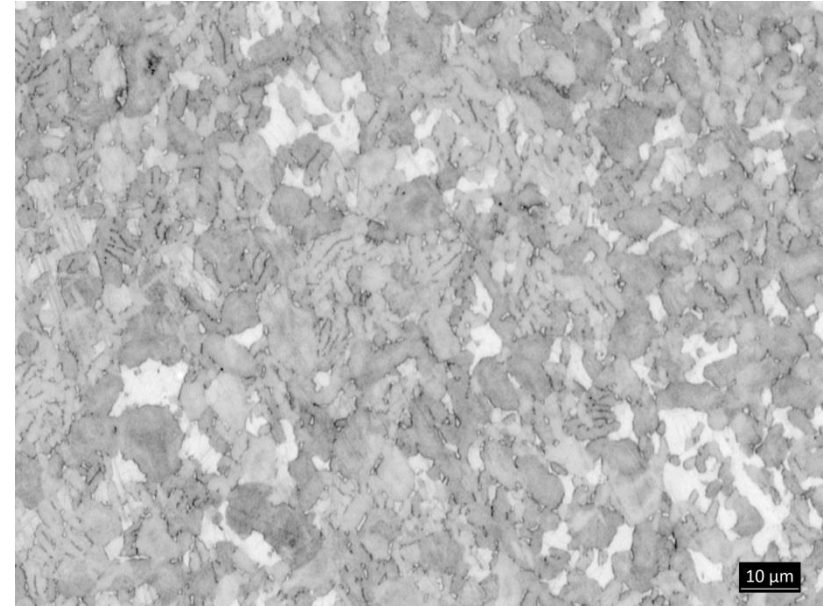
Tauchätzen  
Temperatur: RT  
Zeit: min



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



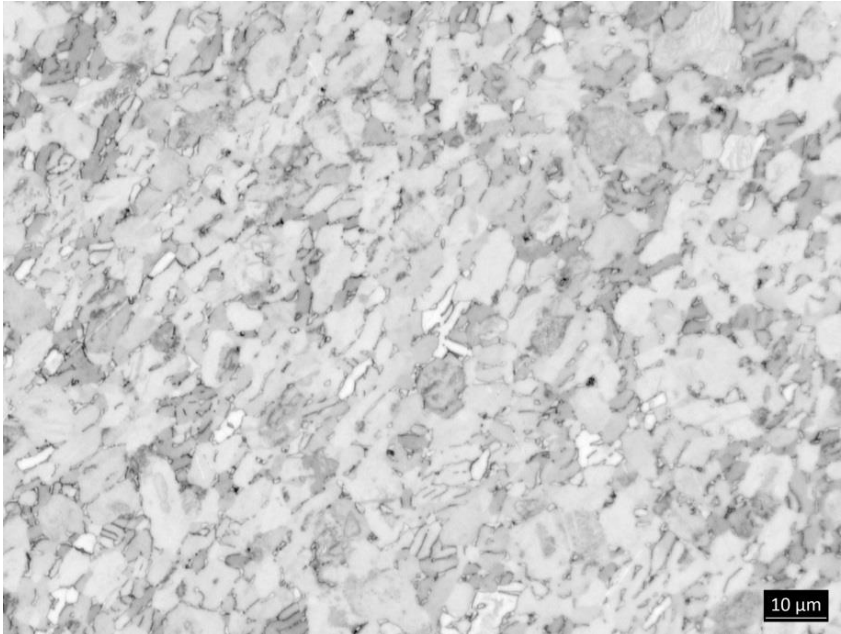
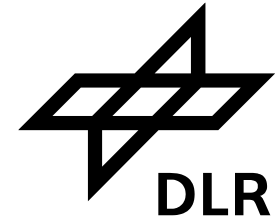
- 30 ml NaOH-Lsg. (30%ig)
- 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ig)
- 55 ml deionisiertes Wasser



3%-ige wässrige HF (=1,86 mol/l)

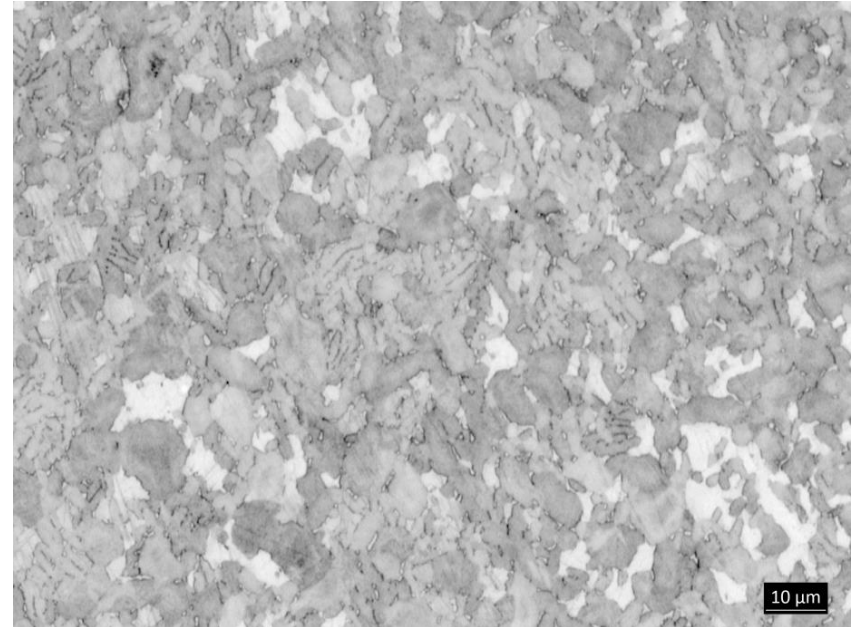


## 5.4.1 alternatives Titanätzmittel ohne HF Kalilauge (Beispiel Ti-6Al-4V)



- 30 ml KOH-Lsg. (40%ig)
- 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ig)
- 55 ml deionisiertes Wasser

Ätzzeit: 1-5 min (je nach Legierung)

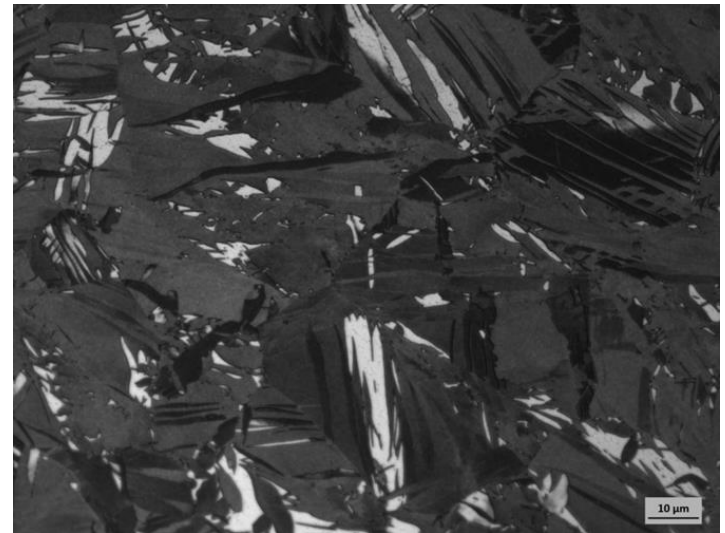
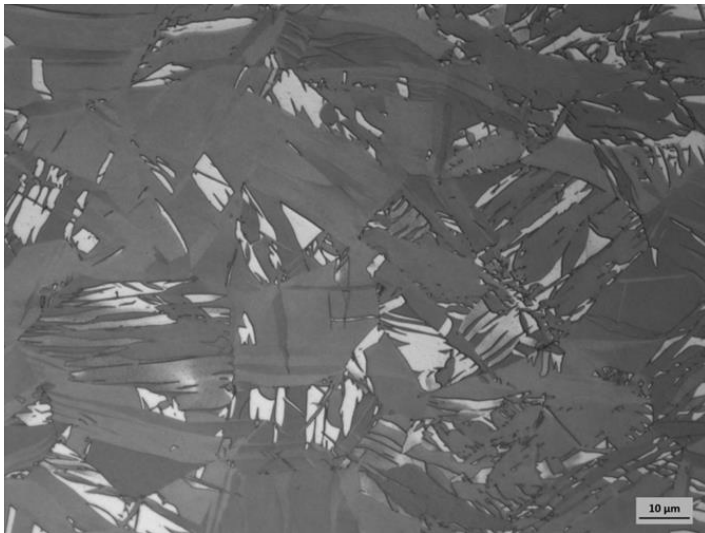
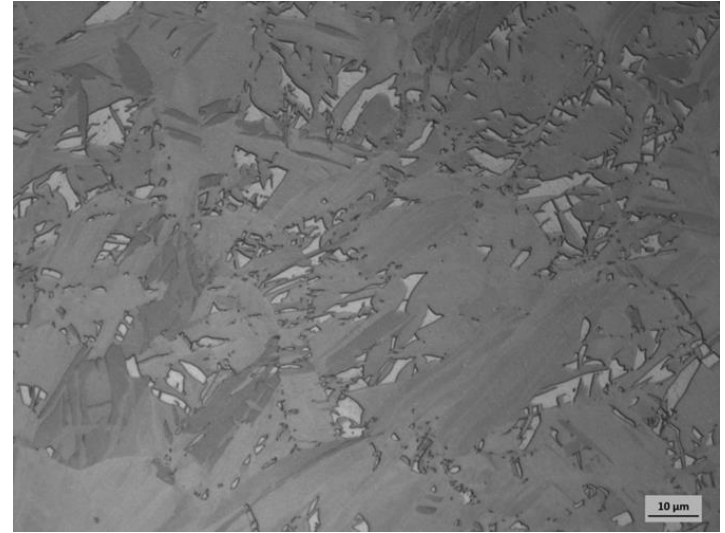
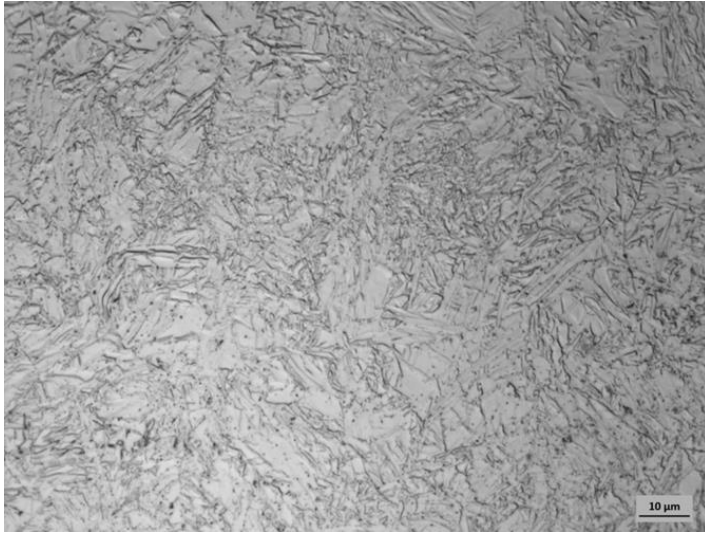


-3%-ige wässrige HF (=1,86 mol/l)

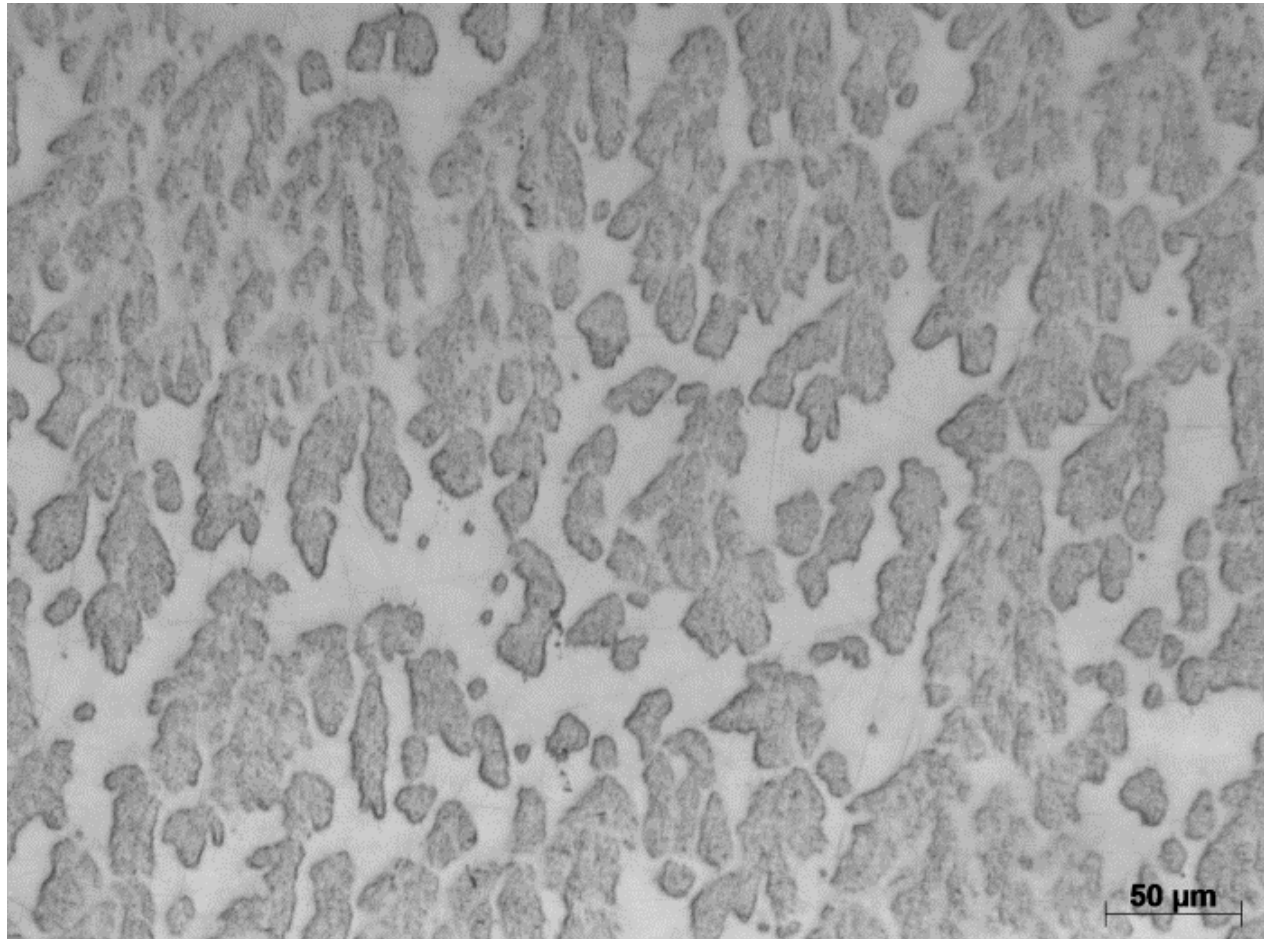
Ätzzeit: wenige Sekunden



## 5.4.1 – Alternatives Ätzmittel KOH – Abhängigkeit der Konzentration



## 6. Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan

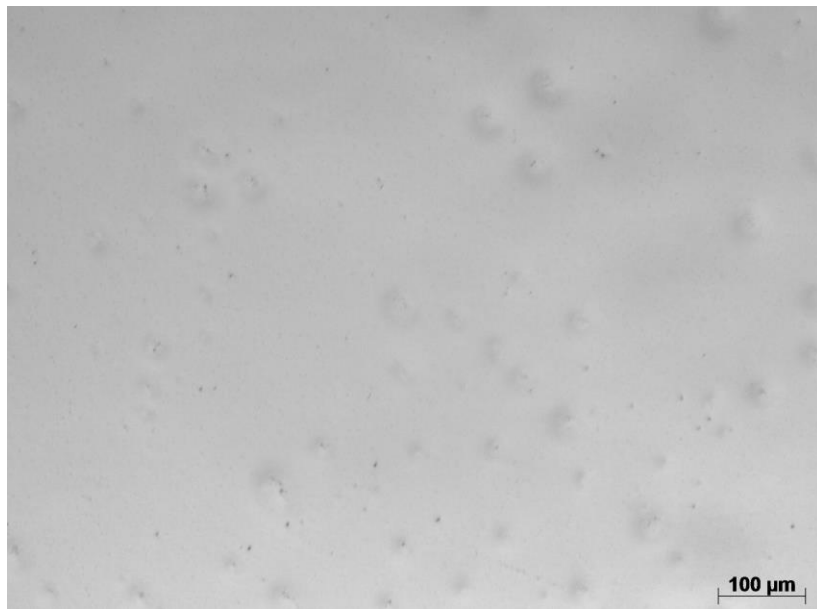


Reste der Verformungsschicht nach fehlerhaftem Polieren

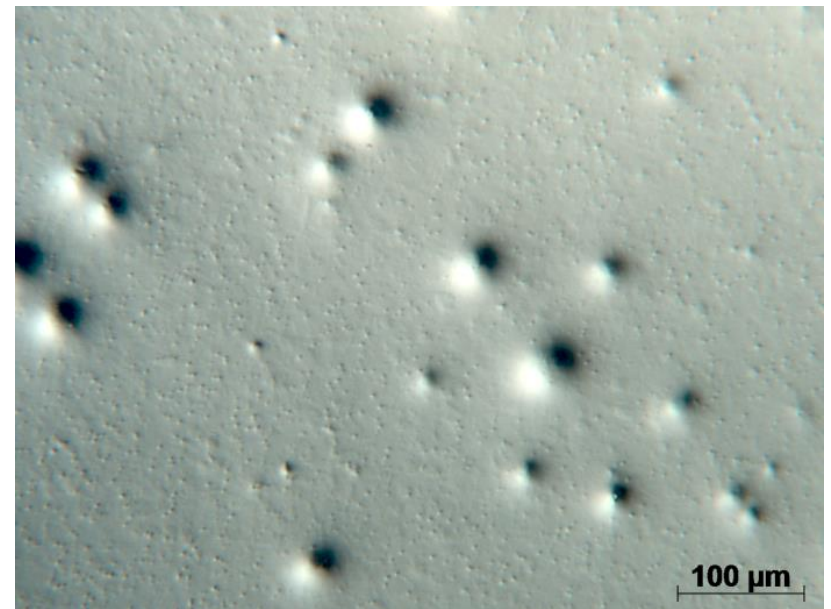




# Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan



Aufwerfungen (Hellfeld)



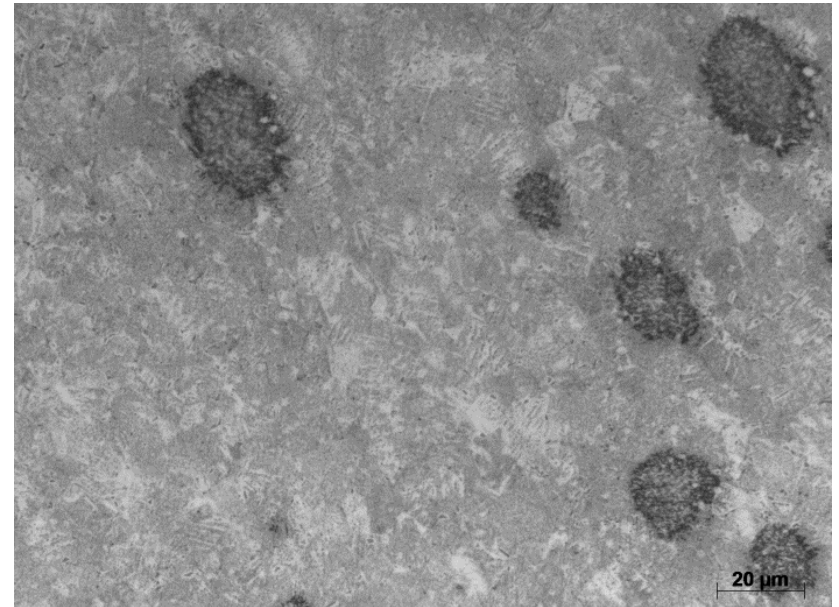
Aufwerfungen (DIC)



## 6. Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan



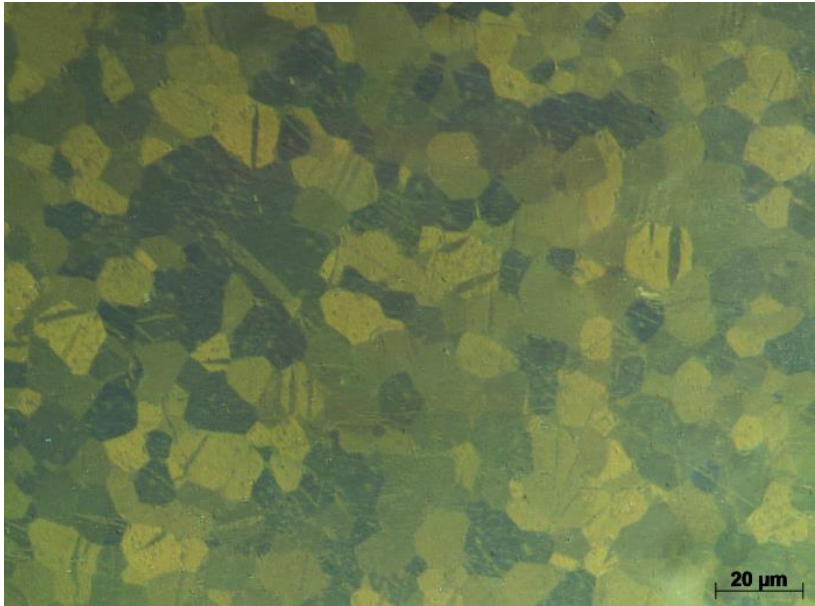
Aufwerfungen (Hellfeld)



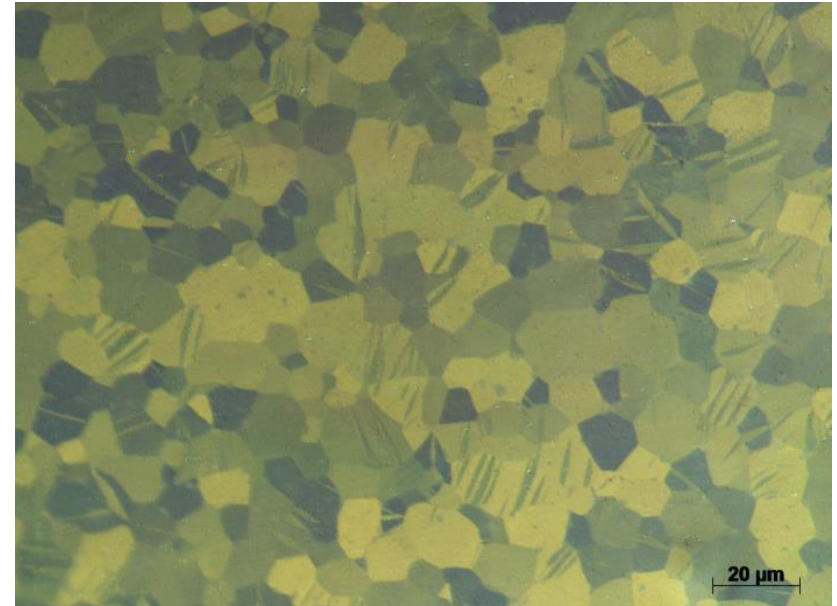
Aufwerfungen, geätzt (Hellfeld)



## 6. Präparationsartefakte am Beispiel Reintitan



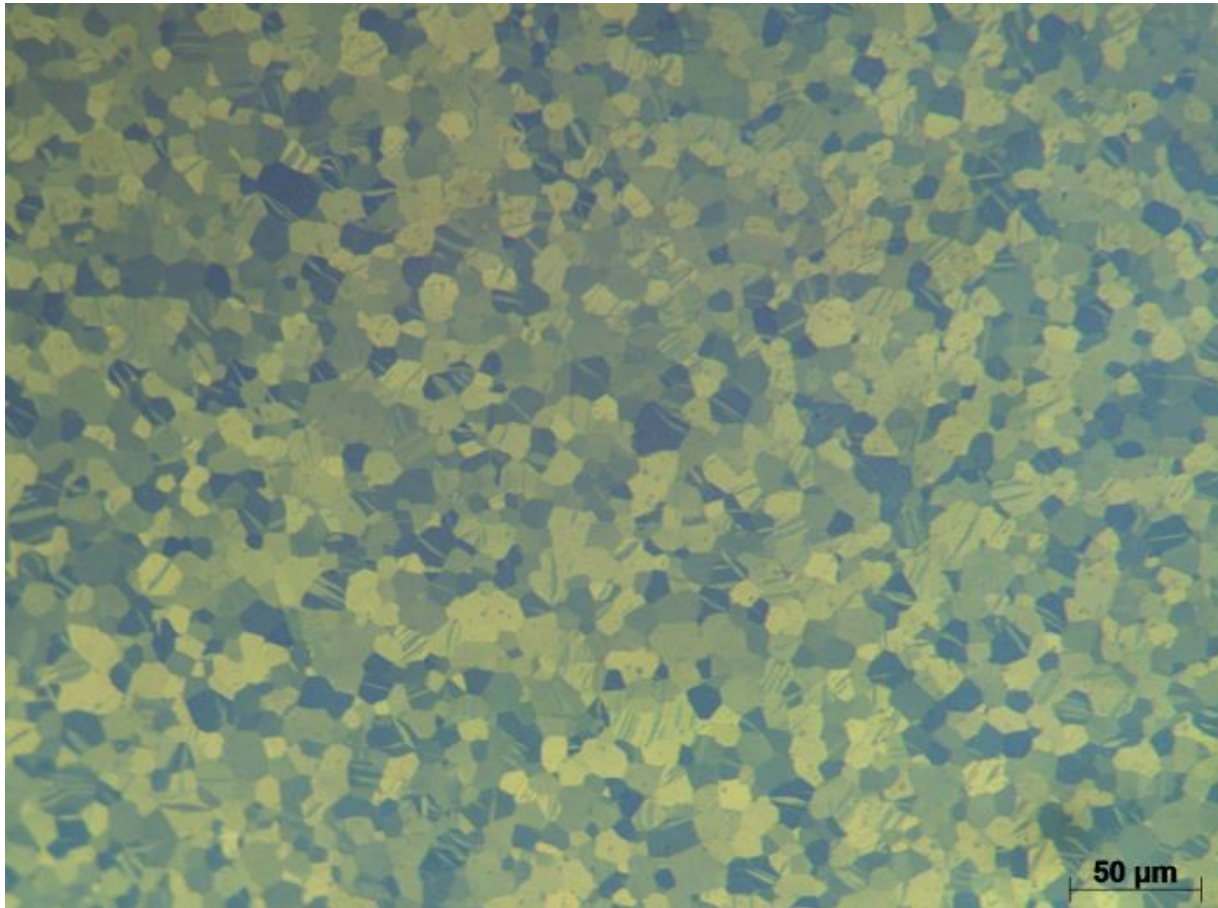
Feine Kratzer (polarisiert)



Optimales Präparationsergebnis durch Zugabe von  $H_2O_2$  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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### **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:**

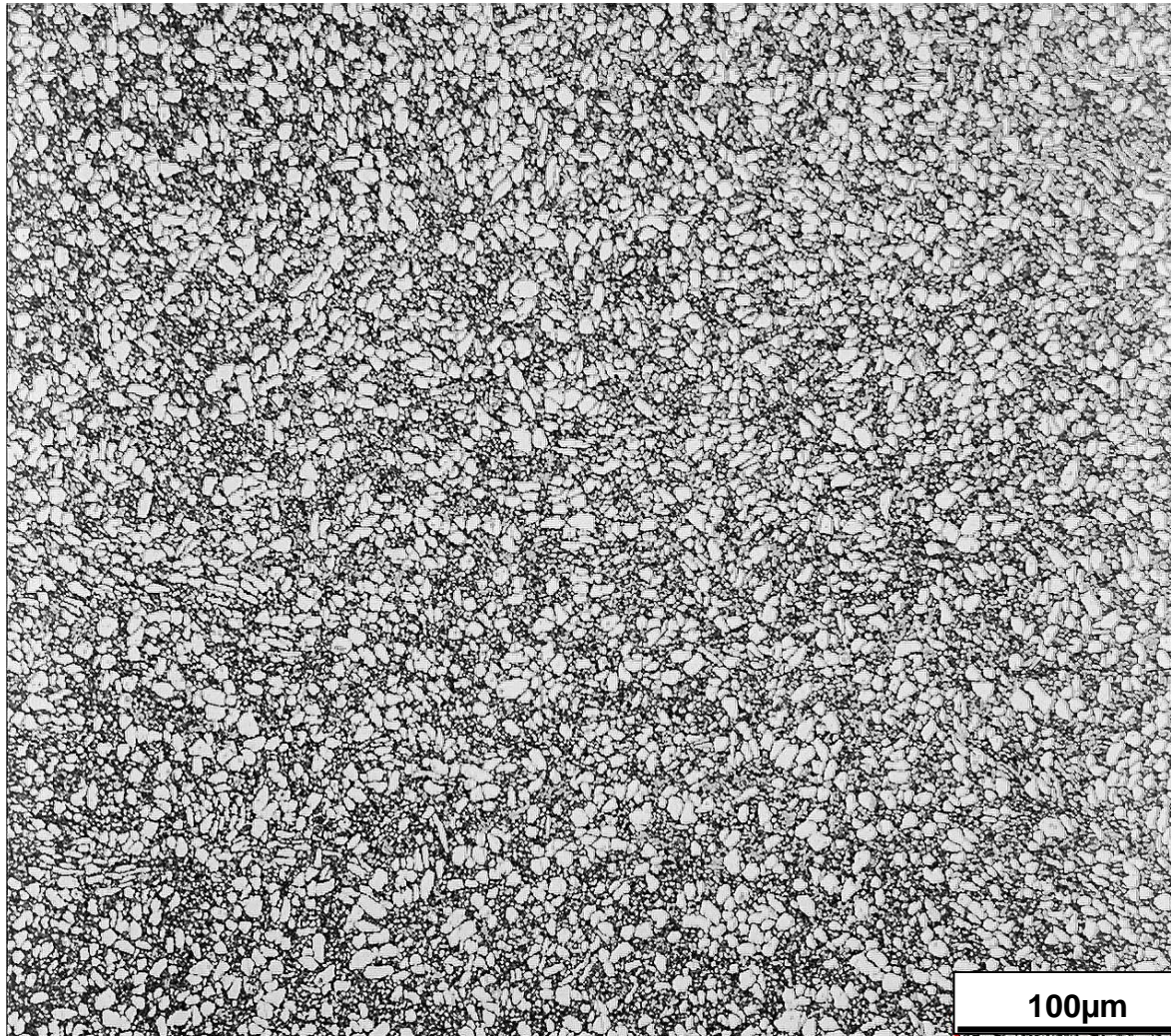
Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

### **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

*oder*

### **Schleifen:**

Ultraprep Diamantschleifolie  
20µm

### **Vorpolieren:**

Apex blau Diamantschleifolie  
blau 8µm

Hartes Seidentuch mit 3 µm  
Diamantspay

### **Endpolitur:**

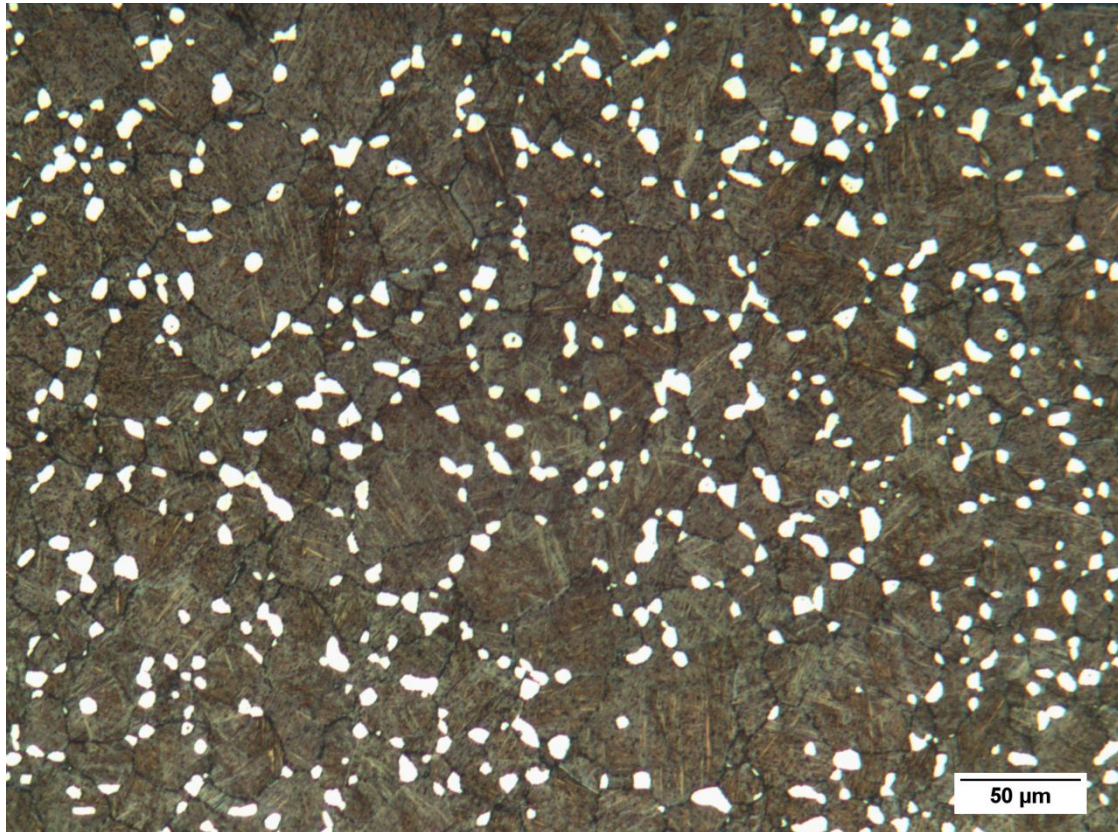
Weiches Tuch (Synthetikfaser)  
mit Final

### **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:**

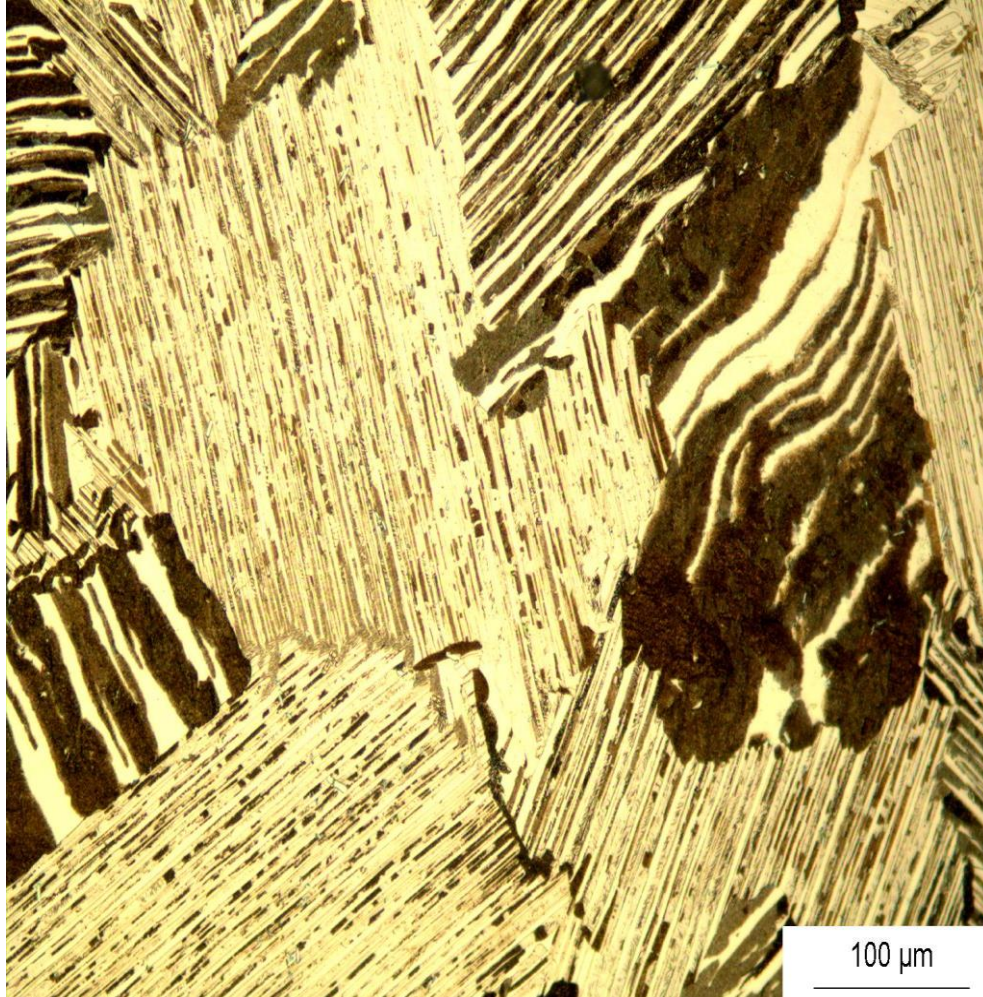
Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

### **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  $H_2O_2$  )

### **Ätzmittel:**

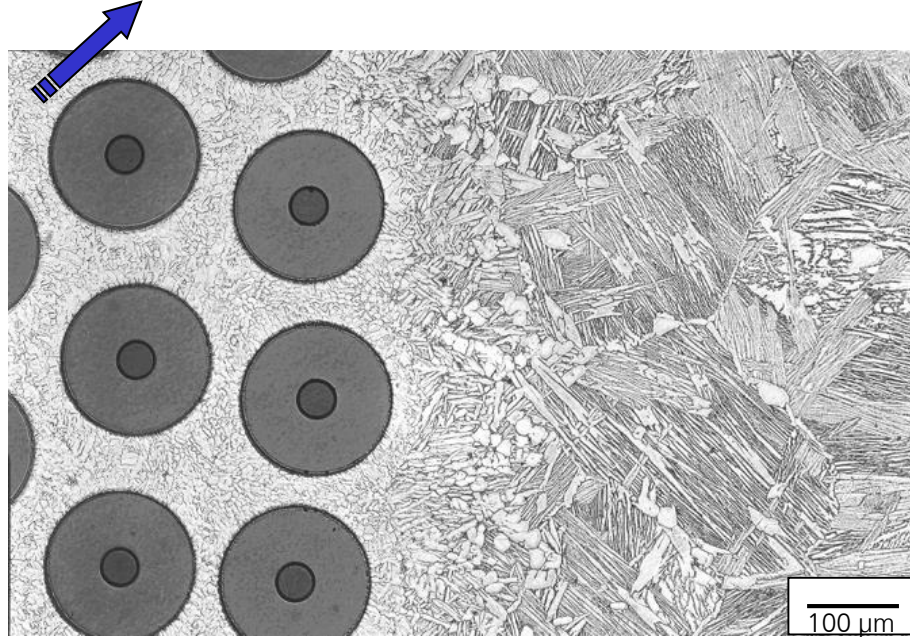
HF - $H_2O_2$  - $H_2O$ , gegebenenfalls  $HNO_3$   
zufügen





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

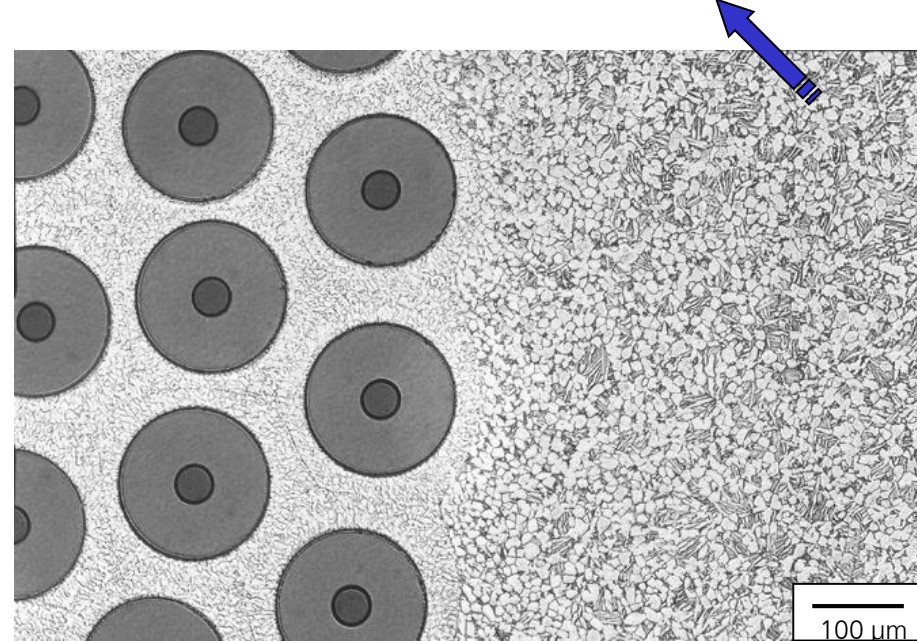
Faserumgebung: Sputtermaterial



lamellar

(Korbgeflecht, 'basket weave')

unverstärktes Hülsenmaterial

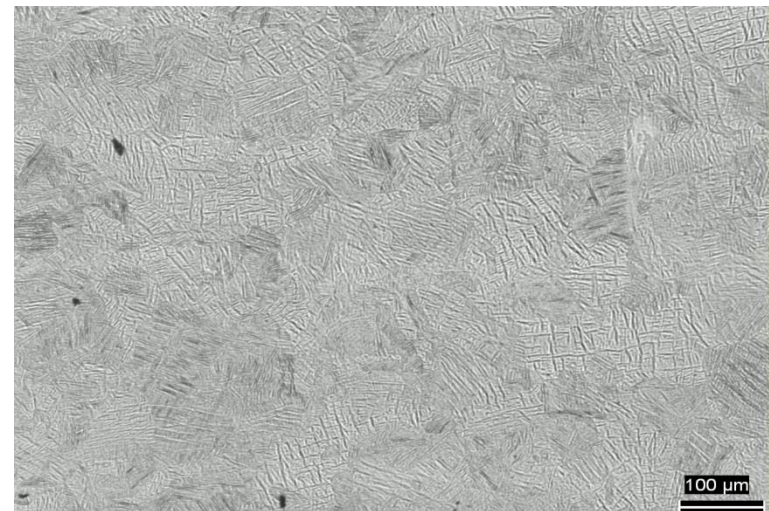
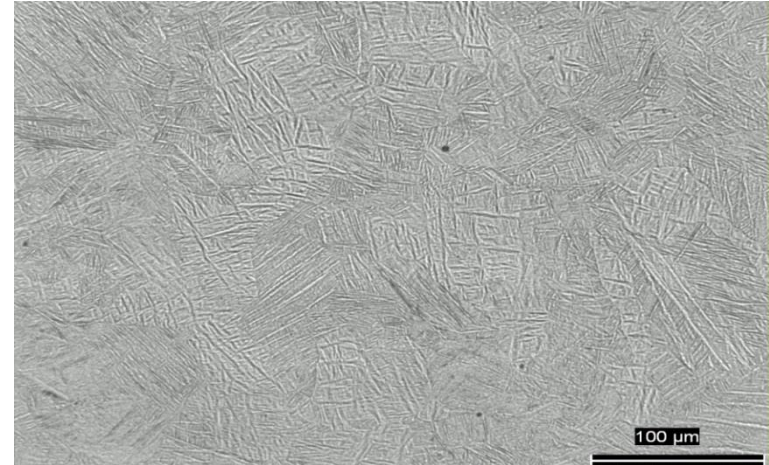


globular bimodal

(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)

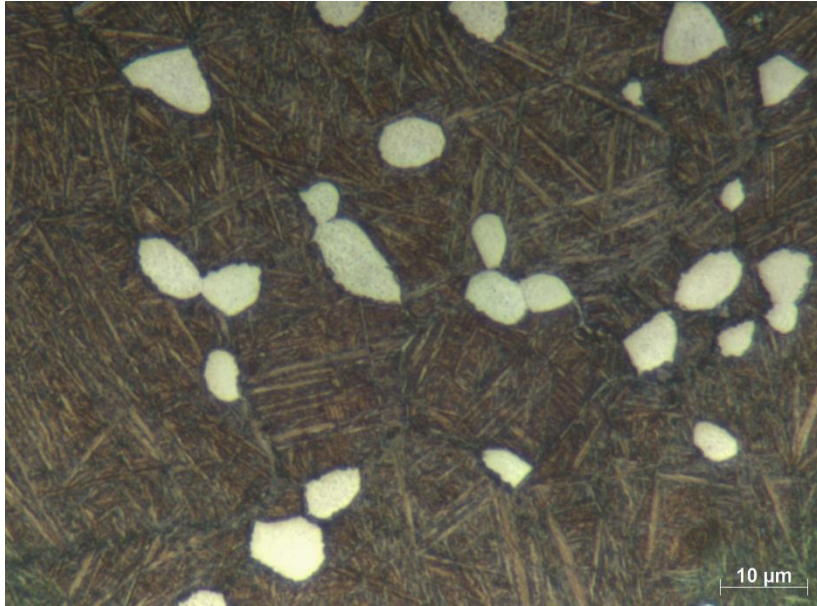
mit Final

**Zwischenätzen/Ätzen**

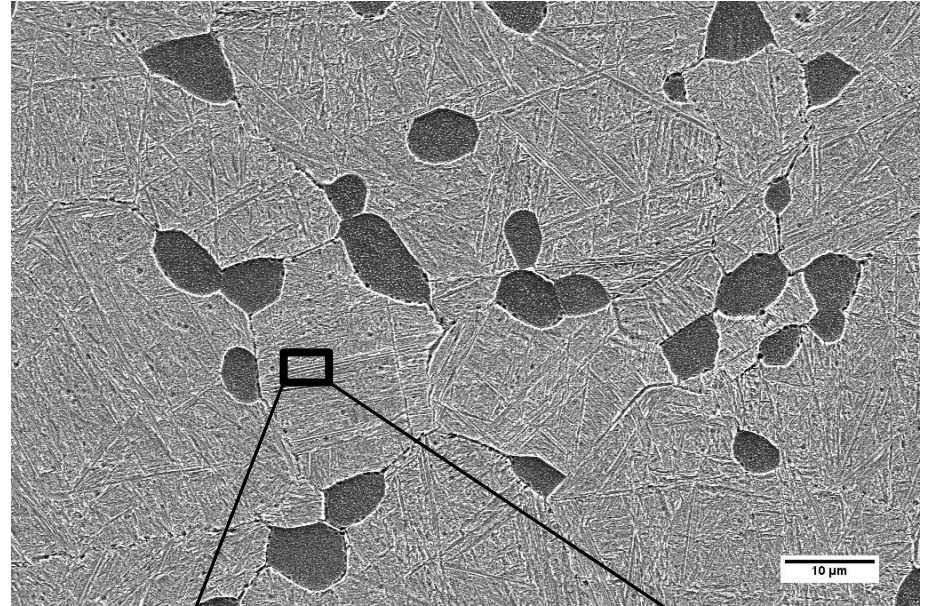
3%-ige wässrige HF-Lösung



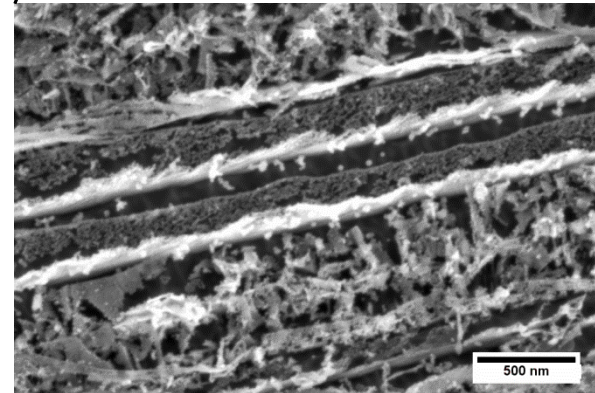
# 8. Rasterelektronenmikroskopie an TIMETAL 834



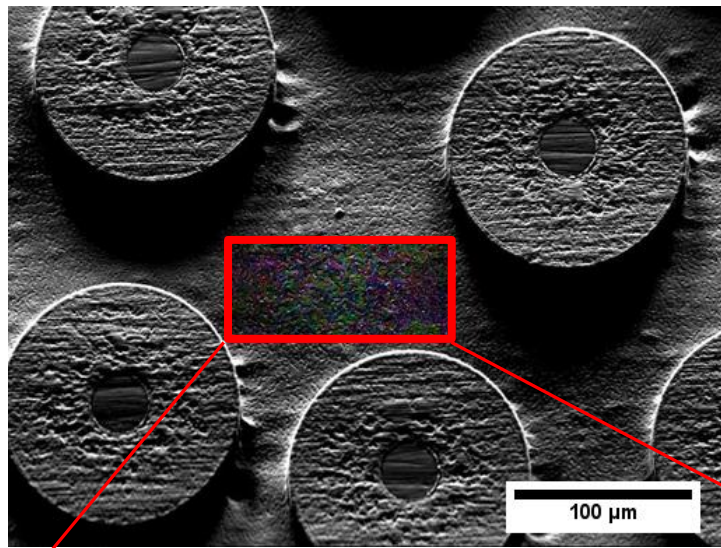
Lichtmikroskopische Abbildung



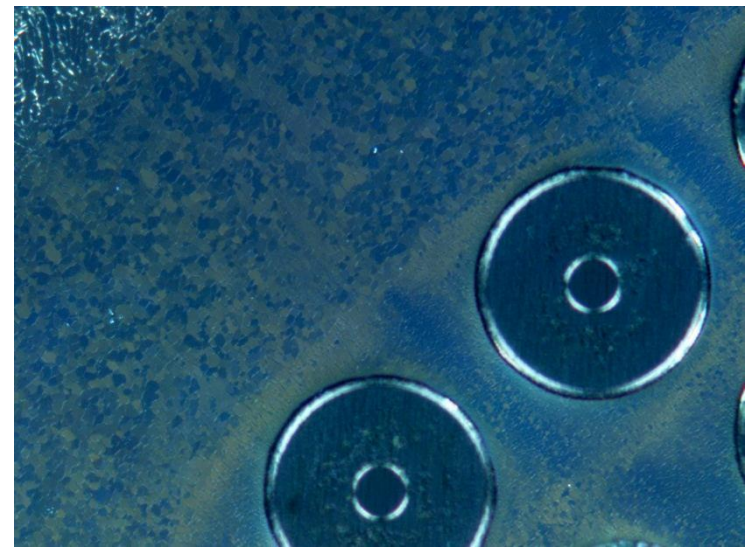
REM Abbildung



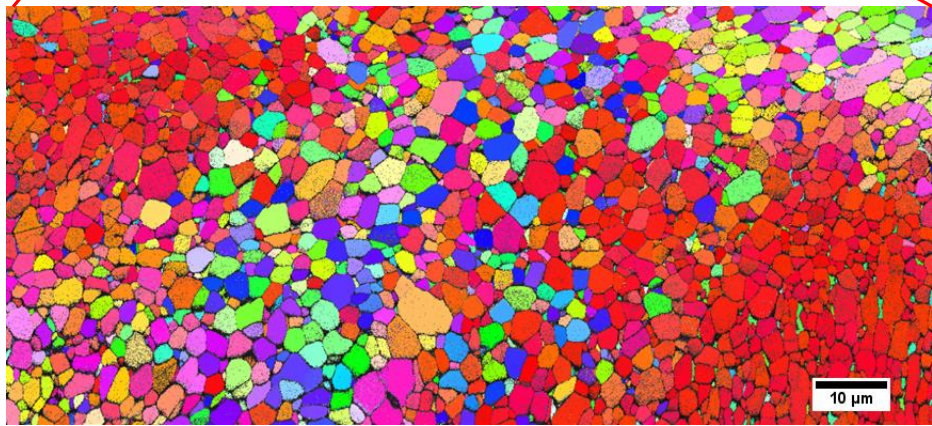
# 8. EBSD Untersuchung an Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si



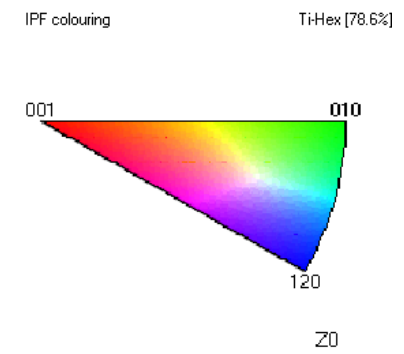
REM Abbildung



Lichtmikroskopische Abbildung (polarisiert)



IPF Mapping



# 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. Sibus, 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>



**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**



DLR

**DGM**

