

Grenzen der klassischen Materialographie und moderne Methoden der Gefügeuntersuchung in der industriellen Praxis

Dr. Benedikt Moser, Rolf Winkler, Axel Stange, Simone Marek
Suisse Technology Partners AG, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall

1 Einführung

Hochleistungswerkstoffe wie z.B. nanokristalline Metalle und Keramiken oder Verbundwerkstoffe ermöglichen heute Anwendungen, die mit konventionellen Werkstoffen nicht möglich sind. So besitzen beispielsweise nanokristalline Werkstoffe hohe Festigkeiten bei gleichzeitig akzeptablen Bruchdehnungen sowie z.B. interessante magnetische Eigenschaften. Als Beispiel seien hier nanokristalline, reine Nickel-Folien genannt, welche ohne Legierungselemente eine Zugfestigkeit von 1300 MPa sowie eine Streckgrenze von bis zu 1100 MPa erreichen (Integran Technologies Inc., Mississauga, ON, Canada, <http://www.integran.com>). Solche hochfeste nanokristalline Folien werden über galvanische Prozesse hergestellt und finden in Schutzwesten oder als Lötchablonen ihren Einsatz. Langfaserverstärkte Aluminiumdrähte werden für Hochspannungsleitungen verwendet, welche eine besser Leitfähigkeit besitzen und dennoch die hohe Festigkeit von Stahldrähten haben (3M Center, St. Paul, MN, USA). Die Mikrostrukturen dieser Hochleistungswerkstoffe unterscheiden sich teilweise stark von konventionellen Werkstoffen.

Während vor einigen Jahren diesen Werkstoffe noch vor allem akademisches Interesse zukam, werden diese heute mehr und mehr industriell eingesetzt. Solange diese Werkstoffe im akademischen Umfeld beforscht wurden, waren auch akademische Methoden, wie z.B. Transmissionselektronenmikroskopie, zu deren Charakterisierung verfügbar. Im industriellen Umfeld wird es notwendig, ökonomische und einfach handhabbare Charakterisierungsmethoden einzusetzen, welche es erlauben, die notwendigen Untersuchungen zur Qualitätssicherung und Weiterentwicklung zu bewerkstelligen.

In diesem Manuskript stellen wir die Untersuchung von drei Werkstoffen mittels klassischer Metallographie sowie mittels Electron BackScatter Diffraction (EBSD) vor.

2 Die EBSD-Methoden

Die EBSD-System haben in den letzten 20 Jahren eine enorme Entwicklung durchgemacht und ihre Verbreitung hat stark zugenommen. Die Methode basiert auf der Elektronenbeugung. Dabei wird der Elektronenstrahl in einem flachen Winkel über die Probenoberfläche gerastert. Das dabei entstehende Beugungsbild wird von einer hochempfindlichen Kamera registriert, über verschiedene bildanalytische Algorithmen bearbeitet und mittels vorhandener Datenbanken und der vom Benutzer ausgewählten Phasenliste indexiert. Das Resultat ist an jedem Punkt die Phase sowie die kristallographische Orientierung. Heutige Systeme erledigen diese Arbeit mit einer hohen Effizienz von mehreren hundert Punkten pro Sekunde. Die Elektronen, welche die Beugungsbilder verursachen, stammen aus einem oberflächennahen Bereich von 10-30 nm. Diese Tatsache stellt besondere Anforderungen an die Probenpräparation. Es ist von grosser Wichtigkeit, verformungsfreie Schlitte herzustellen. Diese Herausforderung ist allerdings auch eine Chance.

Sofern ein guter EBSD-Scan möglich ist, ist dies ein starkes Indiz dafür, dass keine Verformungsschicht vorhanden ist. Somit gibt die EBSD-Untersuchung eine direkte Rückmeldung zur Präparationsqualität. Ebenso sollte die EBSD-Untersuchung möglichst rasch nach der Präparation erfolgen, um eine zu starke Oxidation der Schliffoberfläche zu verhindern.

3 Untersuchungen

3.1 Langfaserverstärkte Al-Drähte

Freileitungen zum Transport des elektrischen Stroms sollten im Wesentlichen eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. Jedoch sind die mechanischen Eigenschaften, Dichte und Preis wichtige Kriterien bei der Auswahl von möglichen Werkstoffen. Bisherige Al-Freileitungen bestehen aus einem Kern aus Stahldrähten, welche die mechanischen Kräfte aufnehmen. Als eigentlicher Leiter dient eine Hülle aus rein Aluminium-Drähten. Neue Entwicklungen, mit dem Ziel, Freileitungen mit noch weniger Masse zu fertigen, sind faserverstärkte Al-Drähte als Kernmaterial [1]. Diese Drähte haben verglichen mit Stahl eine höhere elektrische Leitfähigkeit, eine geringere Dichte, aber dieselbe Festigkeit [2]. Damit lassen sich entweder grössere Mast-Abstände realisieren oder bei bestehenden Leitungen mit gegebenem Mast-Abstand die Kapazität erhöhen.

Der Draht wurde druckinfiltriert und hat einen Durchmesser von ca. 2.7 mm. Metallographische Charakterisierungsmethoden sind aufgrund der nur ca. 10 µm dicken Al-Oxid Fasern in den Leitern jedoch Grenzen gesetzt (Artefakte Probenpräparation, etc.). Soll beispielsweise die Kornstruktur der Matrix dargestellt werden, so führt eine Korngrenzenätzung nicht zum Ziel. Es sind nur wenige Korngrenzen sichtbar, da diese mindestens teilweise von den Fasern gebildet werden. Zur Darstellung der Kornstruktur wurde deshalb die Barker-Oxidation gewählt.

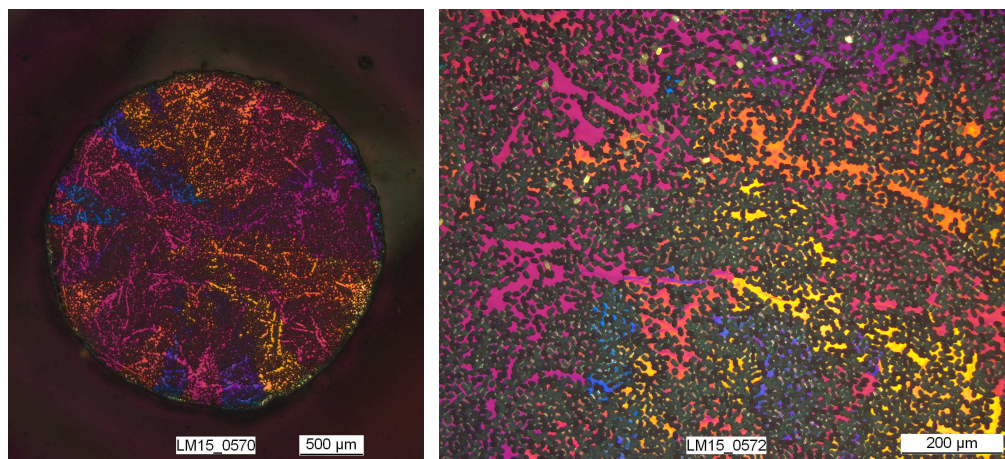


Abb. 1: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs nach Barker-Oxidation in der Übersicht (links) und im Detail (rechts).

Eine Barker Oxidation wurde gewählt, damit die Orientierung der einzelnen Dendriten farblich sichtbar wird. Andere Ätzmethode erbrachten keinen Hinweis auf vorliegende Korngrenzen. Bei der Barker Oxidation können bis zu einer Vergrößerung von 200x am Lichtmikroskop die einzelnen Körner mittels polarisiertem Licht gut farblich kontrastiert werden. Dieser Kontrast geht bei höherer Vergrößerung weitgehend verloren, weshalb mit dieser Ätzmethode bei ultrafeinen Korngrößen Grenzen gesetzt sind. Somit kann die Kornstruktur nicht eindeutig erfasst werden. Mittels EBSD-Untersuchung können nun problemlos auch kleinere Körner eindeutig dargestellt werden. Dabei wirkt aufgrund des Composite-Werkstoffs die Orientierungskarte zuerst eher verwirrend. Die

Indexierung erfolgte in diesem Fall nur mittels kfz Al als Vorgabe. Damit wurde natürlich im Bereich der Fasern entweder gar nicht indexiert oder aber ein eher zufälliges Resultat erzeugt. Wird jedoch dieses Ergebnis elektronisch bearbeitet und alle Fehlmessungen eliminiert, entsteht eine Kornstruktur, welche nun nur die Matrix zeigt. Dabei wird klar, dass durch die Barker-Oxidation eine ganze Reihe kleinerer Körner nicht identifiziert werden konnte.

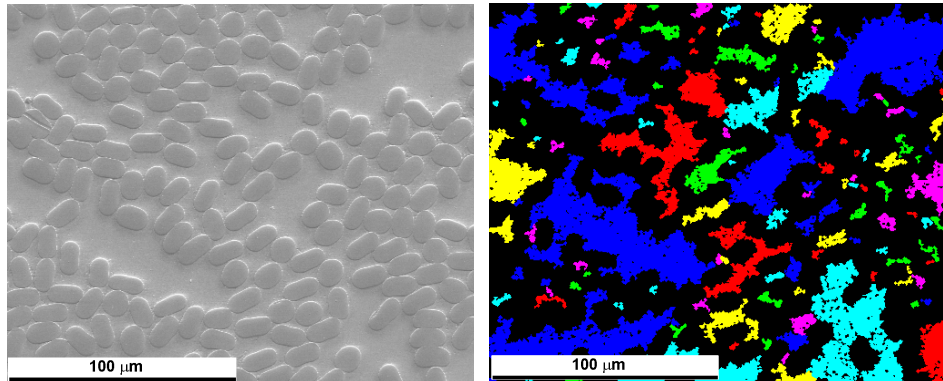


Abb. 2: SE-Aufnahme des Querschliffes sowie dazu gehörige Kornstruktur der Matrix, wie sie mittels EBSD erfasst wurde (Grenze der Kornerkennung: 15° Misorientierung).

3.2 Mikrostruktur von ultrafein kristallinem Nickel

Die mechanischen Eigenschaften von galvanisch hergestelltem ultrafeinkristallinem und nanokristallinem Nickel werden hauptsächlich durch die Korngrösse beeinflusst. Dabei steigt die Streckgrenze mit kleiner werdender Korngrösse bis zu einer kritischen Korngrösse an [3-5]. Somit ist die einfache und zuverlässige Bestimmung der Korngrösse für diese Materialien eine wichtige Analyse im Rahmen der Qualitätssicherung. Die hier untersuchte ultrafeinkristalline Nickelfolie hatte eine Dicke von ca. 125 µm untersucht [6]. Die klassische Präparation erfolgte durch mechanisches Schleifen und Polieren mit den üblichen Mitteln. Die Schlifflage war quer zur Oberfläche. Verschiedene Ätzverfahren wurden angewendet, um die Kornstruktur darzustellen. Die besten Ätz-Ergebnisse wurden mit einem Gemisch aus 50% Eisessig + 50% HNO₃ erreicht. Die folgenden Bilder zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen bei 500x und 1000x Vergrößerung. Es wird klar, dass zwar ein Eindruck der Kornstruktur gewonnen werden, diese jedoch nicht quantitativ beurteilt werden kann. Im akademischen Umfeld werden Mikrostruktur-Analysen dieser Werkstoffe mittels FIB oder TEM durchgeführt [6]. Diese Verfahren gelten jedoch im industriellen Umfeld als zu aufwändig und kostspielig.

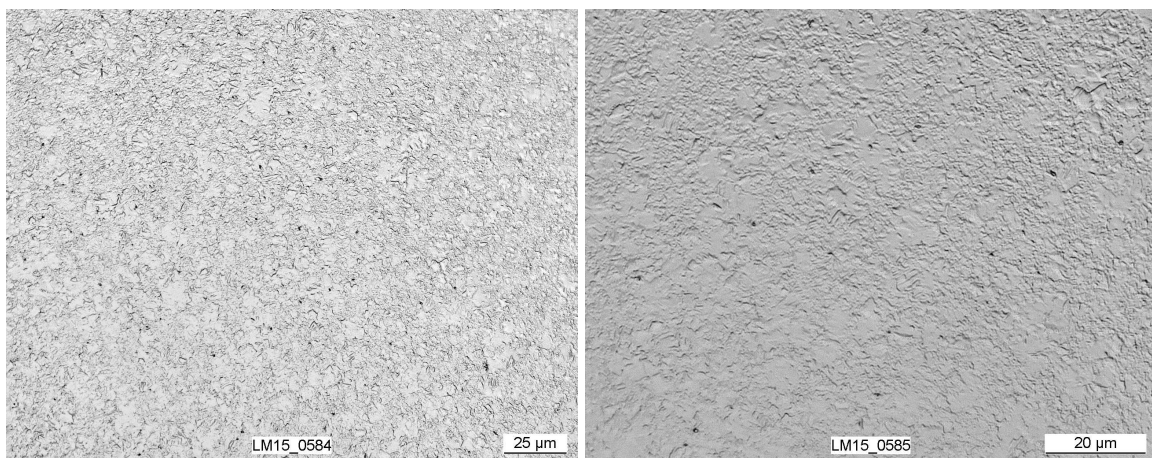


Abb. 3: Lichtmikroskopische Aufnahmen in 500x Vergrößerung (links) und 1000x Vergrößerung (rechts) der Mikrostruktur nach klassischer Präparation und Ätzung mittels Lösung aus 50% Eisessig und 50% HNO₃.

Die EBSD-Methode hat sich als sehr geeignet erwiesen, auch feinste Strukturen abzubilden und ist dabei deutlich kosteneffizienter [7]. Das gleiche Material wurde deshalb für eine EBSD-Aufnahme vorbereitet. Dabei ist zu beachten, dass in der Regel Standard-Schliffe, insbesondere Querschliffe von dünnen Blechen oder Folien, schlecht für EBSD-Untersuchungen geeignet sind. Die EBSD-Untersuchung erfordert hohe Spannungen und hohe Ströme im REM, was eine sehr gute elektrische Ableitung der Probe erfordert. Dabei ist die Nähe zum (in der Regel nicht leitenden) Einbettmittel bei Querschliffen hinderlich.

Aus diesem Grunde wurde die Folie direkt auf einen Al-Halter aufgeklebt und ein Anschliff präpariert. Anschliessend wurde die Ableitung mittels Überdeckung der Klebefuge mit Leitsilberpaste sichergestellt. Aufgrund der erwarteten Korngrösse wurde der EBSD-Scan mit einer Vergrösserung von 10kx durchgeführt. Das Ergebnis sind drei Orientierungskarten (in alle drei Raumrichtungen). Aus dieser Information lässt sich nun die Korngrösse quantitativ ermitteln, indem die Körner aufgrund der Misorientierung detektiert werden. Dabei kann die Grenze der Kornerkennung je nach Bedarf eingestellt werden. Üblicherweise befindet sich diese Einstellung zwischen 5 und 15°, wobei zu beachten ist, dass dadurch das Resultat natürlich beeinflusst werden kann. So ist im vorliegenden Fall deutlich zu sehen, dass bei einer Grenze von 15° Misorientierung für die Kornerkennung ein ganzer Bereich oben rechts im Bild zu einem Korn zusammengefasst wird, während bei 8° Misorientierung als Grenze dieser Bereich in mehrere Körner zerfällt (siehe Abb. 4). Diesem Umstand der Beeinflussbarkeit des Resultats muss Rechnung getragen werden. In der Regel lässt sich dies über eine Stabilitätsanalyse (wie stark verändert sich das Resultat, wenn die Misorientierungsgrenze verschoben wird) beurteilen.

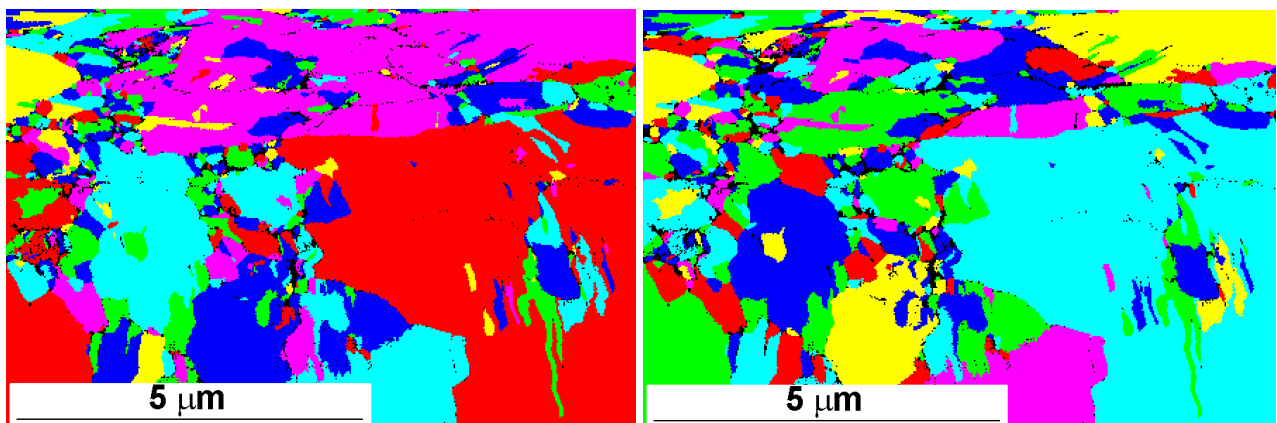


Abb. 4: Mikrokorn wie vom EBSD erfasst mit 15° (links) bzw. 8° (rechts) Misorientierung als Kornerkennungsgrenze.

3.3 Mikrostruktur von feinkörniger Titan-Legierung

Die mechanischen Eigenschaften von Titanlegierungen hängen neben der chemischen Zusammensetzung in entscheidendem Masse auch von dem jeweiligen Gefüge ab. Im vorliegenden Fall war ein feines, globulares Gefüge gefordert. Die zweiphasige Ti-Legierung Ti6Al4V ist ein gängiger Vertreter in der Medizinaltechnik. Die Eigenschaften dieser Legierung werden primär durch die beiden Phasen α und β bestimmt.

Die Kornstruktur der fein rekristallisierten α/β -Titanlegierung (Grad 5) wurde zunächst am metallographischen Schliff charakterisiert. Da Ti-Legierungen bei der Schliffpräparation zu Verformungsschichtbildung neigen, sind spezielle Präparationsschritte erforderlich. Die Anschliffe wurden mit verschiedenen Lösungen geätzt (Abb. 5).

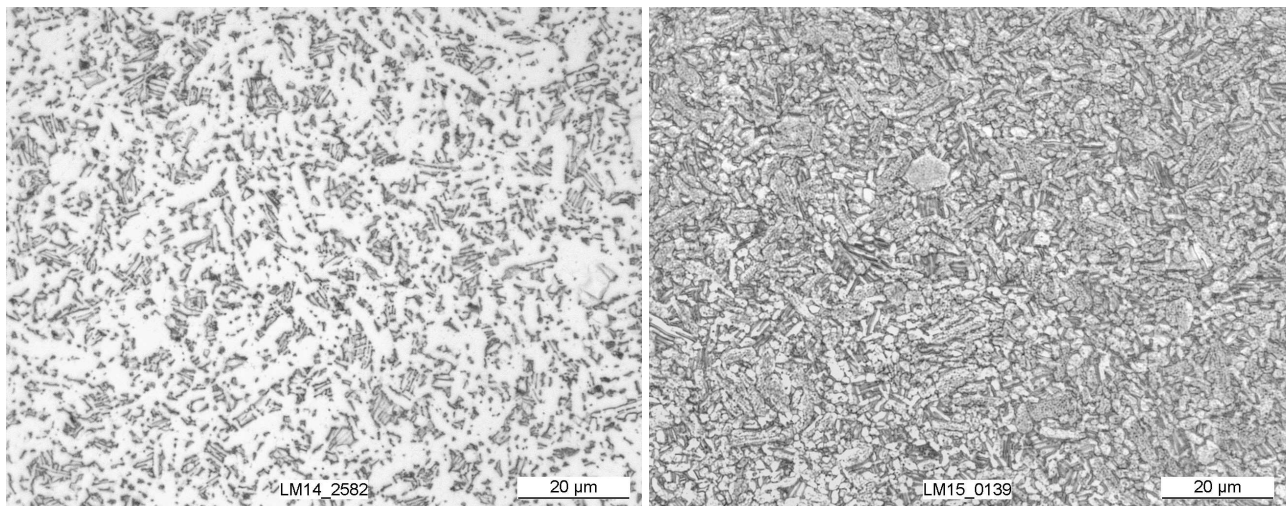


Abb. 5: Lichtmikroskopische Aufnahme 1000x des Querschliffs nach Ätzung mit Kroll (links) und Weck (rechts).

Je nach Ätzmethode sind Lichtmikroskopisch verschiedene Informationen zu erkennen. Zum einen sind die Gefügebestandteile (α und β) nachweisbar, zum anderen ein globulares, feinkörniges Gefüge. Letzteres lässt sich allerdings nur unzureichend quantitativ beschreiben und zu wenig eindeutig beurteilen. Durch EBSD-Messungen mit 2000x Vergrößerung sind jedoch die erzielten Informationen wesentlich genauer und umfangreicher. Neben der Kornorientierung und Korngrösse lassen sich die Phasenanteile quantitativ bestimmen (Abb. 6 und Abb. 7). Die Orientierungskarte lässt ausserdem über die festgestellte Deformation innerhalb der Körner eine Aussage über den Rekristallisationsgrad zu. Im Weiteren ist gerade bei diesem Material die Rückmeldung zur Präparationsqualität recht wertvoll: Die gute Qualität der EBSD-Messung gibt einen klaren Hinweis darauf, dass kein Präparationsartefakt in der Form einer Schmierschicht vorhanden ist.

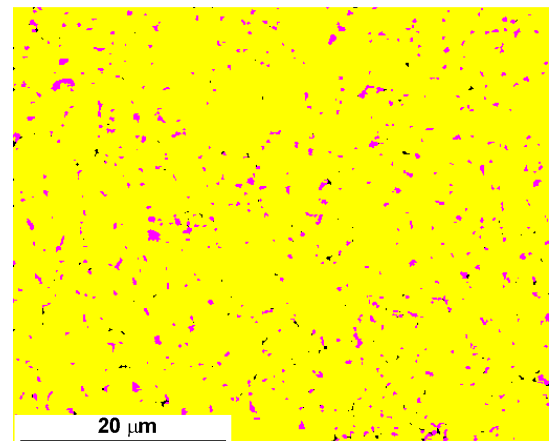


Abb. 6: Phasenerkennung hexagonal dichtest gepackte α -Phase (gelb) und kubisch raumzentrierte β -Phase (rosa).

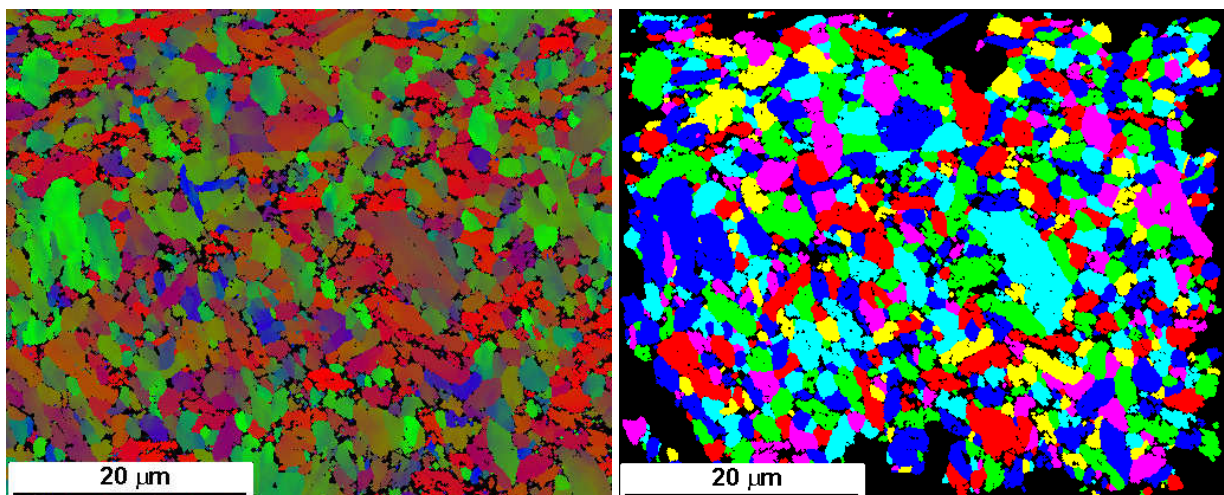


Abb. 7: Orientierungskarte normal zur Probenoberfläche (links) sowie Mikrokorn (rechts) detektiert mit 15° Misorientierung als Kornerkennungsgrenze.

4 Wirtschaftliche Beurteilung der EBSD-Methode

Die EBSD-Methode ist unumstritten aufwändiger und teurer als die klassische Metallographie. Bei Vorhandensein eines REM bewegen sich die Investitionskosten für die notwendige Zusatzausrüstung jedoch in einem vernünftigen Rahmen (ca. 50-100 kEUR). Betrachtet man nun die Kosten für die Untersuchung so kann festgestellt werden, dass die Präparationskosten (etwas Erfahrung vorausgesetzt) sich in einem ähnlichen Rahmen bewegen, wie dies für die klassische Metallographie der Fall ist. Zusätzliche Kosten entstehen natürlich durch die REM-Kosten, wobei die Scan-Zeit in der Regel auf die Nachtstunden gelegt wird und somit keine wertvolle REM-Untersuchungszeit besetzt wird. Nachteilig wirkt sich dabei aus, dass je nach Automatisierungsgrad des Systems ein bis ev. vier Proben pro Nacht untersucht werden können. Somit ist der wöchentliche Probendurchsatz in der Regel beschränkt. Vergleicht man nun die Kosten der EBSD-Untersuchung mit den Kosten einer klassischen Untersuchung, so kann man festhalten, dass die EBSD-Kosten in der Regel höher liegen. Betrachtet man jedoch schwierige metallographische Untersuchungen, welche wegen unklarer Befunde mehrere Ätzungen und Neupräparationen und ev. noch die REM-Untersuchung von geätzten Proben notwendig machen, so werden die Kosten der EBSD-Untersuchung relativiert. In solchen Fällen kann der frühzeitige Einsatz dieser Methode viel Ärger und Kosten sparen.

5 Zusammenfassung

An verschiedenen Beispielen wurde aufgezeigt, dass durch EBSD Messungen die Informationsdichte gegenüber herkömmlichen metallographischen Untersuchungen gesteigert werden kann. Insbesondere bei sehr fein ausgebildeten Korngefügen sind der metallographischen Auswertung durch lichtmikroskopische Verfahren physikalische Grenzen gesetzt. Bei mehrphasigen Werkstoffen lassen sich durch EBSD zusätzliche Informationen über deren Struktur ermitteln.

6 Literatur

- [1] McCullough, C., et al., *Overhead high power transmission cable comprising fiber reinforced aluminum matrix composite wire*. 2001: United States of America.
- [2] McCullough, C. and H.E. Deve. *Mechanical properties of pressure infiltration cast continuous fibre reinforced Al₂O₃/Al composites*. in *Second international conference on cast metal matrix composites*. Tuscaloosa, Alabama.
- [3] Petch, N.J., *The cleavage strength of polycrystals*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953. **174**(1): p. 25-28.
- [4] Knapp, J.A. and D.M. Follstaedt, *Hall-Petch relationship in pulsed-laser deposited nickel films*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(1): p. 218-227.
- [5] Trelewicz, J.R. and C.A. Schuh, *The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation*. Acta Materialia, 2007. **55**(17): p. 5948-5958.
- [6] Schwaiger, R., et al., *Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel*. Acta Materialia, 2003. **51**(17): p. 5159-5172.
- [7] Humphreys, F.J., *Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD)*. Scripta Materialia, 2004. **51**(8): p. 771-776.