

# WERKSTOFFCHARAKTERISIERUNG MITTELS HOCHAUFLÖSENDE DREIDIMENSIONALER ATOMSONDENTOMOGRAPHIE

**Autoren:** Svea Mayer, Verena Maier-Kiener, Francisca Mendez-Martin, Michael Panzenböck, Boryana Rashkova, Helmut Clemens;  
**Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe, Department Metallkunde und Werkstoffprüfung,  
Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich**

Das Alleinstellungsmerkmal des Lehrstuhls für Metallkunde und metallische Werkstoffe der Montanuniversität Leoben in Österreich sind die beiden dreidimensionalen Atomsonden. Mit dieser Technik wird der innere Aufbau mikrostrukturell komplexer Werkstoffe bis in den atomaren Bereich analysiert. Durch die kombinierte Anwendung der „Focused Ion Beam-Technik“ und der Transmissions-Kikuchi-Beugung wird eine richtungsweisende wissenschaftliche Weiterentwicklung hinsichtlich der ortsspezifischen Probenpräparation erreicht. Dieser Beitrag zeigt an ausgewählten Fallbeispielen, wie die Atomsondentomographie – meist in Kombination mit komplementären Techniken – angewandt wurde, um ein umfassendes metallkundliches Verständnis von Hochleistungswerkstoffen zu erhalten.

Moderne metallographische Methoden spielen am Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe der Montanuniversität Leoben eine wichtige und nachhaltige Rolle, zumal die Metallographie das „Auge“ der Metallkunde bzw. Werkstoffwissenschaft darstellt. Zur Entwicklung und Charakterisierung von Hochleistungswerkstoffen wird am Lehrstuhl auf eine breite Palette von metallographischen Methoden zurückgegriffen, deren Beobachtungs- und Analysebreite vom Bauteil bis hin zur atomaren Auflösung reicht. Erklärtes Ziel dabei ist, die angewandte Grundlagenforschung auf Themengebiete mit industrieller Relevanz anzuwenden. Die am Lehrstuhl vorhandene Methodik und Expertise wird durch ein nationales und internationales Netzwerk aus Forschungseinrichtungen und Unternehmenspartnern abgerundet. Die synergetische Herangehensweise an aktuelle komplexe Themenstellungen stellt einen der Grundpfeiler für die internationale Sichtbarkeit und Wettbewerbsfähigkeit der Forschungsarbeiten des Lehrstuhls dar [1].

Der Schwerpunkt dieses Beitrags liegt auf der Werkstoffcharakterisierung unter dem Einsatz der beiden am Lehrstuhl vorhandenen dreidimensionalen Atomsonden, LEAP 3000X HR von Cameca, Frankreich, und 3DAP von Oxford Nanoscience, Großbritannien. Mittels dreidimensionaler Atomsondentomographie (engl. Atom Probe Tomography, APT)

werden hauptsächlich Informationen über die chemische Zusammensetzung und Morphologie mit atomarer Auflösung gewonnen. Die zu untersuchenden Atome werden aus einer Probe mit spitzenähnlicher Geometrie extrahiert, an der eine positive Gleichspannung anliegt, wobei die Feldverdampfung durch Überlagerung mit einem zusätzlichen Hochspannungs- oder Laserimpuls ausgelöst wird. Eine chemische Analyse kann durch eine Flugzeitmassenspektrometrie durchgeführt werden. Im Folgenden werden Fallbeispiele aus aktuellen Forschungsthemen des Lehrstuhls gezeigt, deren Ergebnisse zum Teil bereits in renommierten Fachzeitschriften publiziert wurden (siehe Literaturverzeichnis).

## **Fallbeispiel 1: $\omega$ -Phasenbildung in einer intermetallischen Titanaluminidlegierung**

Intermetallische Werkstoffe, basierend auf der  $\gamma$ -TiAl Phase, haben sich in den vergangenen Jahren als Hochtemperaturleichtbauwerkstoffe in der Luftfahrt- und Automobilindustrie etabliert. Die sogenannte TNM-Legierung, deren Akronym auf die Hauptlegierungselemente TiAl-Nb-Mo verweist und welche am Lehrstuhl gemeinsam mit Industriepartnern entwickelt wurde, wird heute aufgrund spezieller dem Verarbeitungsprozess angepasster Eigenschaften in modernsten Flugtriebwerken als Schaufelwerkstoff eingesetzt. Die Hauptphasen sind



dabei  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al und  $\beta_0$ -TiAl, wobei der Verteilung der Legierungselemente in den einzelnen Phasen eine besondere Bedeutung zukommt, speziell hinsichtlich Phasenumwandlung, Mikrostrukturentwicklung und Phasenstabilität [2, 3]. Ihre Analyse kann jedoch nur mittels hochauflösender Techniken erfolgen, bedingt durch die Feinheit der auftretenden Phasen.

Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 1 dargestellt [4]. Im Inneren der  $\beta_0$ -Phase kommt es in TNM-Legierung

der ungeordneten kubisch raumzentrierten (krz) Phase. Bei rascher Abkühlung, zum Beispiel durch Wasserabschrecken (engl. Water Quenching, WQ), bleibt die Matrix dagegen ungeordnet bis Raumtemperatur. Die Untersuchung der atomaren Ordnung in magnetischen FeCo-Basislegierungen durch z.B. Röntgendiffraktometrie gestaltet sich als äußerst schwierig. Im Gegensatz dazu ist APT ein sehr gutes Verfahren um geordnete Legierungssysteme zu untersuchen. Dies ergibt sich aus der Möglichkeit einzelne Atomlagen um die kristallographischen Pole,

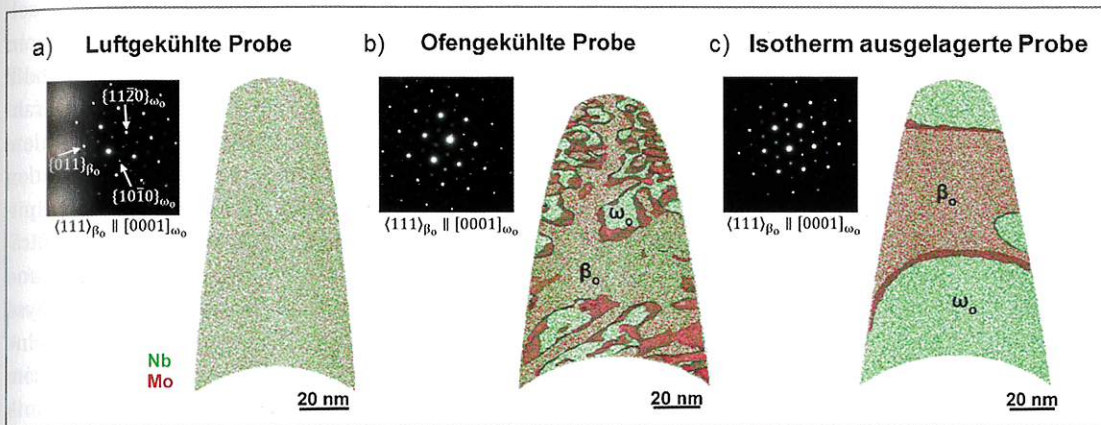


Abb. 1:

Rekonstruktionen der APT Messungen und zugehörige Feinbereichsbeugungsbilder: **a)** bei rascher Abkühlung von 1150 °C kommt es zum Umklappen des Gitters ohne Umverteilung von Mo, während **b)** bei langsamer Abkühlung bzw. **c)** isothermer Auslagerung eine starke Partitionierung von Mo sichtbar ist [4].

gen zur Ausscheidung einer geordneten  $\omega_0$ -Phase. Ihre morphologische Ausprägung hängt stark vom Legierungsgehalt ab, insbesondere vom Anteil an gelösten Refraktärmetallen Nb und Mo. Zur Untersuchung des Einflusses von Legierungselementen auf die  $\omega_0$ -Phasenbildung wurden daher Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und APT komplementär eingesetzt. Aus Abb. 1a wird deutlich, dass bereits bei rascher Abkühlung nach einer Glühung bei 1150 °C Reflexe, welche der  $\omega_0$ -Phase zugeordnet werden können, sichtbar werden, wobei noch keine Partitionierung der Legierungselemente erkennbar ist. Erst bei langsamerer Abkühlung (Abb. 1b) oder isothermer Auslagerung bei 850 °C (Abb. 1c) erfolgt die Umverteilung der Legierungselemente. Eine besonders starke Umverteilung von der  $\omega_0$ - zur  $\beta_0$ -Phase erfährt das Legierungselement Mo, sodass das Wachstum der  $\omega_0$ -Teilchen diffusionskontrolliert abläuft [4, 5].

### Fallbeispiel 2: Ordnungsstrukturen in Fe-Co-Mo Legierungen

Die Legierung Fe-25Co-9Mo (at.%) besteht aus einer FeCo-Matrix und Ausscheidungen der intermetallischen  $\mu$ -Phase (Fe,Co)<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> [6]. Im geglühten Zustand zeigt die Fe-29Co (at.%) Matrix bei kontinuierlicher, langsamer Abkühlung (engl. Slow Cooling, SC) eine A2  $\leftrightarrow$  B2 Ordnungsumwandlung aus

an denen die Evaporation kontrolliert abläuft, ortsaufgelöst abzubilden. Voruntersuchungen mittels komplementärer Transmissions-Kikuchi-Beugung (engl. Transmission Kikuchi Diffraction, TKD) und Feldionenmikroskopie (FIM) ermöglichten es, Matrixkörner mit einer definierten Orientierung zu analysieren. Für geordnete B2 Strukturen bietet sich die [001] Richtung an, da es in dieser zu einer periodischen Anordnung von unterschiedlich besetzten Kristallebenen mit Fe und Co Atomen kommt.

Abb. 2a-f zeigt die Felddesorptionskarte und die Rückkonstruktionen der (002) Pol-Bereiche für die WQ und SC Wärmebehandlungszustände. In Abb. 2b

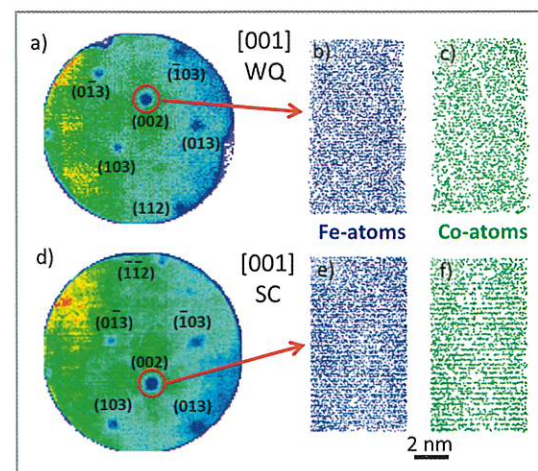


Abb. 2:

Felddesorptionskarte des **a)** WQ- und **d)** SC-Wärmebehandlungszustands. Der rote Kreis kennzeichnet den Bereich am Detektor, welcher für die Rückkonstruktion des (002)-Pols herangezogen wurde. Elementverteilung von **b)** Fe-Atomen und **c)** Co-Atomen des WQ-Zustands und Elementverteilung von **e)** Fe-Atomen und **f)** Co-Atomen des SC-Zustands. Deutlich erkennbar ist die regelmäßige und klar definierte atomare Anordnung der rückkonstruierten Gitterebenen im SC-Zustand. Im Gegensatz dazu erscheint die Verteilung der Fe- und Co-Atome im WQ-Zustand regellos [7].



und 2c ist die zufällige Verteilung der Fe- und Co-Atome im WQ Zustand gezeigt. Die Fe- und Co-Atome verteilen sich auf die einzelnen Gitterebenen in gleichem Maße, woraus sich keine bevorzugte Besetzung ergibt. Ein gänzlich anderes Bild zeigt die Elementverteilung für den SC Zustand in **Abb. 2e** und **2f**. In diesem Zustand ist der Gitterabstand für die Co-Atome doppelt so groß wie jener für Fe-Atome. Die Fe-Atome im SC Zustand zeigen eine gleichmäßige Verteilung über alle Gitterebenen. Folglich bilden die Fe- und Co-Atome im WQ Zustand einen vollständig ungeordneten Mischkristall mit einer A2 Struktur, während im SC Zustand eine atomare Ordnungsstruktur vom Typ B2 ersichtlich ist. Da der WQ Zustand ungeordnet ist, erfolgt die Besetzung der beiden Subgitter in gleicher Weise und entspricht der Matrixzusammensetzung mit Fe-29Co (at.%). Zusätzlich wurde die Besetzung des Subgitters im SC Zustand berechnet. Das Fe-Subgitter besteht hauptsächlich aus Fe-Atomen mit einem kleinen Anteil von ~2.3 at.% Co. Dagegen liefert die Berechnung des Co-Subgitters einen Co-Anteil von 54-56 at.% [7].

### Fallbeispiel 3: Korngrenzensegregationen in Mo-Legierungen

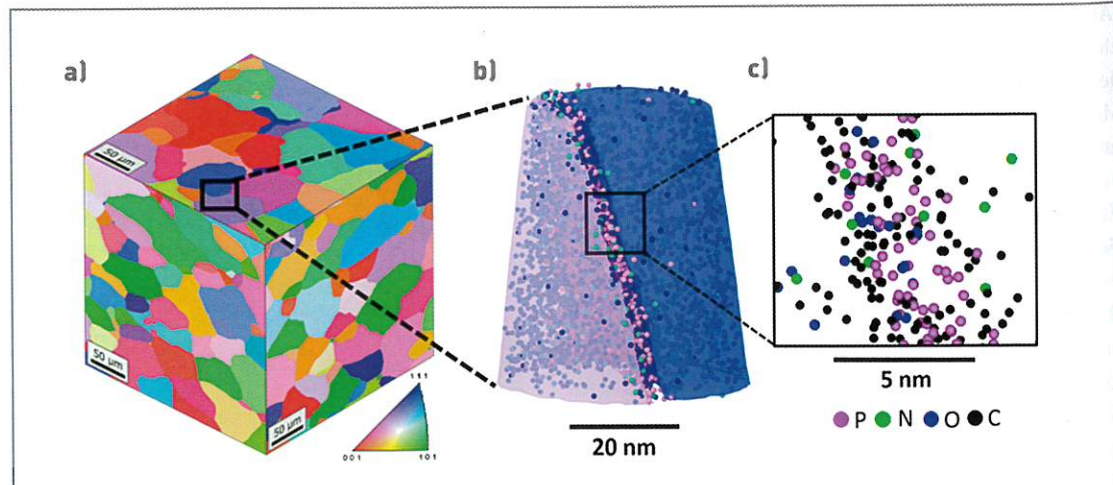
Molybdän zählt aufgrund seines hohen Schmelzpunkts von über 1772 °C zu den Refraktärmetallen und findet breite Anwendung in der Licht-, Elektronik-, Beschichtungs- und Hochtemperaturindustrie. Die Kombination aus hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit mit einem geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten und einer guten Warmfestigkeit zeichnen Mo als Hochleistungswerkstoff aus. Nichtsdestotrotz erschweren ein für krz Metalle typischer thermisch aktivierter Spröduktile Übergang nahe Raumtemperatur und die daraus resultierende interkristalline Sprödigkeit im rekristallisierten Zustand die Produktion und

Anwendbarkeit. Speziell Korngrenzenverunreinigungen, sogenannte Segregationen, beeinflussen die Festigkeit und Duktilität von Mo maßgeblich. Um ein besseres Verständnis über den Einfluss von Verunreinigungen auf diese Sprödigkeit zu erlangen, ist es notwendig mechanische Eigenschaften mit der Mikrostruktur und im Speziellen einer atomaren Analytik der Korngrenzenchemie zu verbinden. Hierfür wurden gezielt hochauflösende Charakterisierungsmethoden, wie APT, angewandt, um die Korngrenzenchemie in Abhängigkeit der Mikrostruktur von pulvermetallurgisch hergestelltem, technisch reinem Mo zu untersuchen. Um solche Segregationen möglichst effektiv analysieren zu können, konnte eine neue korrelative Methodik mit Hilfe der TKD, im deutschen auch Durchstrahlungs-EBSD (engl. Electron Backscatter Diffraction, Elektronenrückstreubeugung), zur Zielpräparation von Korngrenzen innerhalb einer Atomsondenspitze entwickelt werden [8-10]. Durch lokales Abtragen mittels Focused Ion Beam (FIB)-Technik und der anschließenden Durchstrahlung und Analyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird eine schnelle und informative Präparation von Atomsondenspitzen ermöglicht. Mit dieser neuen Technik war es möglich, eine große Anzahl von Großwinkel-Korngrenzen mittels APT zu untersuchen, um kristallographische und chemische Informationen der Korngrenze zu korrelieren.

Die Ergebnisse in **Abb. 3** zeigen, dass P, N und O typische Segregationen an den Korngrenzen von technisch reinem Mo darstellen [9, 10]. Diese Verunreinigungen sind dafür bekannt, einen negativen Einfluss auf die Korngrenzenfestigkeit zu haben und die Neigung zu interkristallinem Bruch und Sprödigkeit zu erhöhen. Mechanische Tests bestätigten diese Annahme [11]. Des Weiteren konnte ermittelt werden, dass sich Korngrenzensegregationen von C und B positiv auf technisch reines Mo auswirken,

**Abb. 3:**

Korngrenzensegregationen in technisch reinem Molybdän: **a)** EBSD-Darstellung der rekristallisierten Mikrostruktur mit ausgewählter Korngrenze, **b)** 3D-Rückkonstruktion der APT Daten und **c)** Vergrößerung der segregierten Elemente [10].





da sie transkristallinen Bruch fördern und zu einer Korngrenzenverfestigung führen. Zusätzlich kann die Konzentration der schädlichen Segregationselemente an den Korngrenzen durch Verringerung der Korngröße und des Gesamtgehalts an Fremdatomen im Material reduziert werden.

#### Fallbeispiel 4: Charakterisierung einer nanokristallinen Hochentropie-Legierung

In Zusammenarbeit mit dem Erich-Schmid Institut für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften wurden neue Erkenntnisse im Hinblick der Phasenstabilität einphasiger Hochentropie-Legierungen anhand APT-Charakterisierung gewonnen. Hochentropie-Legierungen werden aus einer Vielzahl von Komponenten aufgebaut, die alle in ähnlich starken Konzentrationen vorliegen, wie z.B. die untersuchte nanokristalline CoCrFeMnNi-Legierung. Nach einer starken plastischen Verformung und nachfolgenden Wärmebehandlungen zeigte dieses Legierungssystem einen Anstieg in der Härte. Durch die Charakterisierung mittels APT und TEM konnte gezeigt werden, dass einer der Hauptgründe für die Härtezunahme die Auflösung des Mischkristalls unter Bildung von nm-großen Teilchen war (Abb. 4) [12].

#### Fallbeispiel 5: Versagen von feuerverzinkten Stahlbauteilen

„Bridging length scales“, der Brückenschlag vom makroskopischen Bauteil bis hin zum atomaren Aufbau des Werkstoffs gewinnt auch im Bereich der Schadensanalytik immer mehr an Bedeutung. Viele Stahlkonstruktionen werden witterungsbedingten Einflüssen ausgesetzt. Um einer Schädigung durch Korrosion entgegenzuwirken, werden diese Stahlbauteile durch Feuerverzinken geschützt. Für eine gute Haftung der Zinkschicht erfolgt vor dem

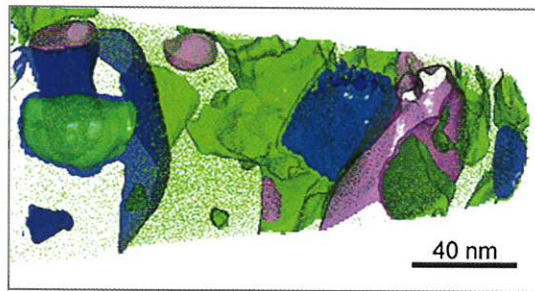


Abb. 4:

APT-Rückkonstruktion der geglühten nanokristallinen CoCrFeMnNi-Hochentropie-Legierung [12].

Verzinken ein Beizprozess. In den Jahren 2000 bis 2010 kam es jedoch immer wieder zum katastrophalen Versagen verzinkter Stahlkonstruktionen. In manchen Fällen hat sich gezeigt, dass flüssigmetallinduzierte Spannungsrisskorrosion (engl. Liquid Metal Embrittlement, LME), die sogenannte Lotbrüchigkeit, zum Versagen führte. Es handelt sich dabei um ein Phänomen, ähnlich der Spannungsrisskorrosion in wässrigen Lösungen. Im Fall der LME dient flüssiges Metall als Angriffsmedium. Als typische Verursacher hierfür konnten niedrig schmelzende Elemente, wie z.B. Pb, Sn und Sb, die sich in merklicher Konzentration in den Zinkbädern befanden, identifiziert werden.

Im hier dargestellten Beispiel kam es zum Versagen gebogener Stahlbauteile. Die Vorschädigung erfolgte im Bereich der inneren Biegekante durch Lotbruch und nicht durch Wasserstoffversprödung. Die mit Zn gefüllten Risse entstanden nur an ganz bestimmten Positionen. Es handelte sich dabei nicht um Stellen höchster Kaltumformung, sondern um jene mit den höchsten Zugspannungen, die beim Biegen an der inneren Randfaser nach Rückfederung (Entlastung) auftraten. Dies kann durch metallographische Untersuchungen und Methoden der Finiten Elemente verifiziert werden [13].

Die Vorschädigung durch flüssigmetallinduzierte Spannungsrisskorrosion konnte nicht auf Verun-

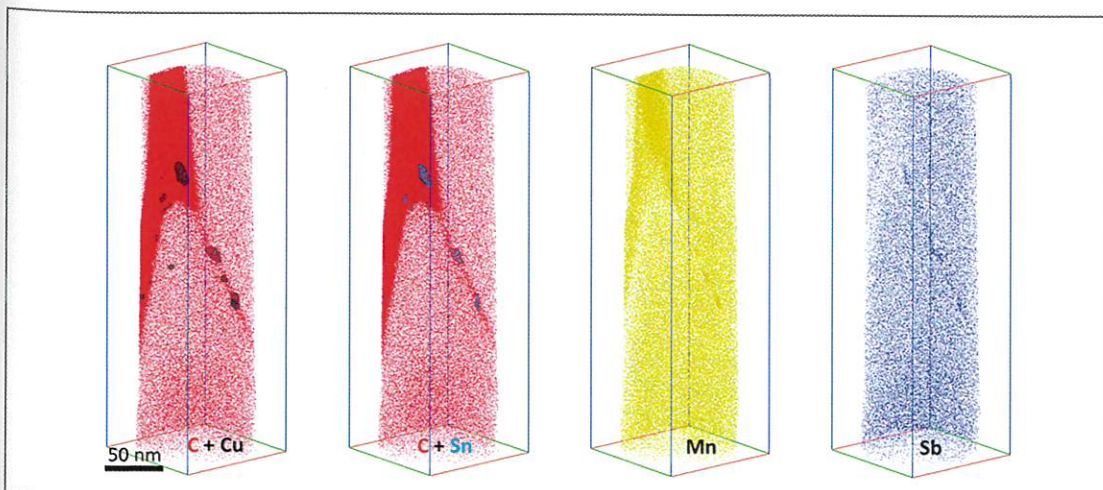


Abb. 5:

APT-Untersuchungen bestätigen das Vorliegen von Cu-Sn-Auscheidungen (schwarz, blau) sowie von Mn- (gelb) und Sb-Anreicherungen (violett) an Korngrenzen. Kohlenstoffsäume und tertiärer Zementit sind rot dargestellt [13].



reinigungen in der Zinkschmelze zurückgeführt werden. Chemische Analysen an nicht geschädigten und geschädigten Bauteilen, zeigten deutliche Unterschiede hinsichtlich Cu-, Sn- und Sb-Gehalt. In diesem Zusammenhang leisteten ATP-Untersuchungen wertvolle Aufklärungsarbeit. Die Schwierigkeit bestand jedoch darin, eine Atomsondenspitze, die eine Korngrenze enthält, zu präparieren. Hierbei sind die Anwendung vom FIB und TKD von außerordentlicher Bedeutung. Mit Hilfe der APT konnte das Vorliegen von feinsten Kupfer-Zinn Ausscheidungen und Anreicherungen von Mn und Sb an Korngrenzen bestätigt werden (Abb. 5), welche als Ursache der LME angesehen werden [13].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Atomsondentomographie eine aussagekräftige Methode zur Untersuchung von Hochleistungswerkstoffen darstellt. Ihre besondere Stärke liegt in der räumlichen, dreidimensionalen Auflösung, sodass die Verteilung und dadurch die Wirkung von Legie-

rungelementen untersucht werden kann. Besonders die Korrelation mit komplementären Untersuchungsmethoden führt zu einem detaillierten metallkundlichen Verständnis. Durch das dabei erlangte Grundlagenwissen können Legierungs- und Mikrostrukturkonzepte verfeinert werden, was in verbesserten Anwendungseigenschaften resultiert.

### Danksagung

Die meisten in diesem Beitrag beschriebenen Ergebnisse sind im Rahmen von nationalen und internationalen Projekten entstanden. Allen Personen, die daran mitgewirkt haben, sei unser Dank ausgesprochen. Ihre Namen sind im Literaturverzeichnis angeführt. Besonders hervorheben wollen wir die Beiträge von Gerhard Hawranek, Silvia Pölzl und Patric Schütz sowie unseren derzeitigen und ehemaligen Dissertanten Johann Kappacher, Thomas Klein, Katharina Leitner, Sophie Primig und Christoph Turk.

## LITERATUR

1. S. Mayer, G. Hawranek, F. Mendez-Martin, M. Panzenböck, S. Pölzl, S. Primig, B. Rashkova, H. Clemens: The role of metallography in the development and characterization of high-performance materials, *Pract Metallogr* 52 (2015) 59.
2. H. Clemens, S. Mayer: Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys, *Adv Eng Mat* 15 (2013) 191.
3. S. Mayer, P. Erdely, F.D. Fischer, D. Holec, M. Kastenhuber, T. Klein, H. Clemens: Intermetallic  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl based alloys – from fundamental research to application, *Adv Eng Mat* 19 (2017) doi:10.1002/adem.201600735.
4. T. Klein, M. Schachermayer, D. Holec, B. Rashkova, H. Clemens, S. Mayer: Impact of Mo on the  $\omega_0$ -phase in  $\beta$ -solidifying TiAl alloys: an experimental and computational approach, *Intermetallics* 85 (2017) 26.
5. M. Schachermayer, T. Klein, H. Clemens, S. Mayer: Preparation methods for examining the  $\omega_0$ -phase formation in a  $\beta$ -solidifying TiAl alloy via atom probe tomography, *Pract Metallogr* 53 (2016) 73.
6. C. Turk, H. Leitner, G. Kellezi, H. Clemens, W.M. Gan, P. Staron, S. Primig: Impact of the B2 ordering behavior on the mechanical properties of a FeCoMo alloy, *Mater Sci Eng A* 662 (2016) 511.
7. C. Turk, H. Leitner, I. Schemmel, H. Clemens, S. Primig: Atom probe study of B2 order and A2 disorder of the FeCo matrix in an Fe-Co-Mo-alloy, *Micron* 98 (2017) 24.
8. K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig: A novel approach for site-specific atom probe specimen preparation by focused ion beam and transmission electron backscatter diffraction, *Ultramicroscopy* 144 (2014) 9.
9. K. Babinsky, W. Knabl, A. Lorch, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig: Grain boundary study of technically pure molybdenum by combining APT and TKD, *Ultramicroscopy* 159 (2015) 445.
10. K. Leitner, P.J. Felfel, D. Holec, J. Cairney, W. Knabl, A. Lorch, H. Clemens, S. Primig: Towards grain boundary segregation engineering of molybdenum materials, submitted to *Mater Design* (2017).
11. K. Babinsky, S. Primig, W. Knabl, A. Lorch, R. Stickler, H. Clemens: Fracture behavior and delamination toughening of Molybdenum in Charpy impact tests, *JOM* 68 (2016) 2854.
12. B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker, E.P. George, H. Clemens, R. Pippan, A. Hohenwarter: Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation, *Acta Mater* 96 (2015) 258.
13. M. Panzenböck, F. Mendez-Martin, B. Rashkova, P. Schütz, R. Kaiser: Failure of hot-dip galvanized steel parts, *Pract Metallogr* 53 (2016) 10.

## KONTAKT

### MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

LEHRSTUHL FÜR METALLKUNDE UND METALLISCHE WERKSTOFFE

DEPARTMENT METALLKUNDE UND WERKSTOFFPRÜFUNG

Roseggerstraße 12, A-8700 Leoben

Tel.: +43 (0)3842 402-4201, Fax: +43 (0)3842 402-4202

materials@unileoben.ac.at, www.unileoben.ac.at