

## Transmissionselektronenmikroskopie von Strukturwerkstoffen aus intermetallischen Phasen

### Transmission Electron Microscopy of Structural Materials Made of Intermetallic Phases

*Wilfried Wunderlich\*), Erika Bartsch  
(Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf)*

#### Einleitung

Verschiedene intermetallische Phasen (IP) erscheinen aussichtsreich, in Zukunft als Strukturwerkstoffe eingesetzt zu werden [1-3]. Bei Strukturwerkstoffen bestimmen die mechanischen Eigenschaften das Anwendungsprofil. Bei Funktionswerkstoffen sind dagegen die elektrischen oder magnetischen Eigenschaften wichtig. Neuartige Werkstoffe auf der Basis von intermetallischen Phasen sollten eine ausreichend hohe Festigkeit besitzen bei Temperaturen in Anwendungsbereichen, die zwischen hochlegierten Stählen und Nickelbasislegierungen einerseits (bis ca. 600 °C) und den keramischen Werkstoffen (über 1000 °C) andererseits liegen. Ein Schwerpunktprogramm am Max-Planck-Institut für Eisenforschung hatte zum Ziel, intermetallische Phasen auf Fe-, Ni- und Ti-Basis im Hinblick auf praktische Anwendbarkeit auszuwählen. In dieser sogenannten „Screening-Phase an exotischen IP-Legierungen“ wurden Gußgefüge verschiedener bisher wenig bekannter intermetallischer Phasen hergestellt. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die Werkstoffe charakterisiert, um die mechanischen Eigenschaften zu erklären.

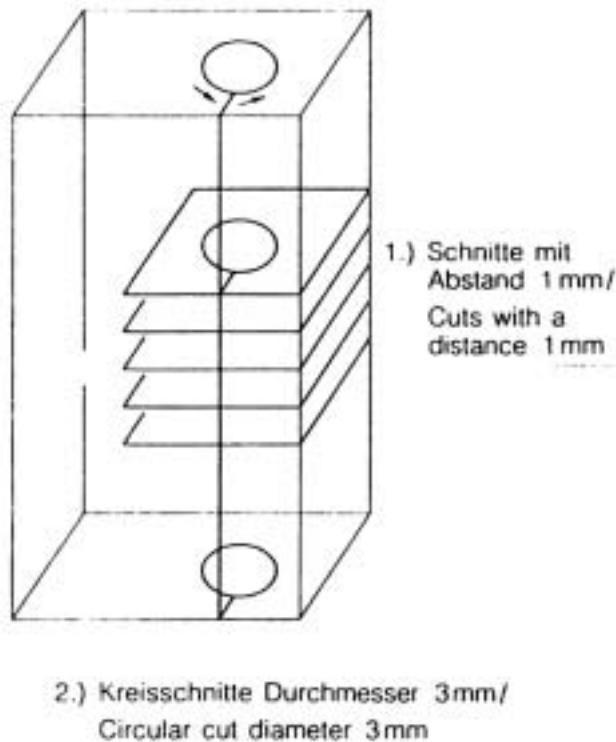
Das Ziel dieser Veröffentlichung ist, einen Überblick über TEM-Untersuchungen an derartigen Werkstoffen zu geben. In dem ersten Teil dieser Veröffentlichung werden die Präparationsverfahren für TEM-Proben beschrieben; im zweiten Teil werden Probleme und Ergebnisse der Gefüge- und speziell der Versetzungsanalyse dargestellt. Die Erfahrungen sind jeweils auch an Beispielen beschrieben, diese sind in Kursiv-Druck gesetzt.

#### Introduction

Different intermetallic phases (IP) are promising to be used in future as structural materials for engineering [1 to 3]. For these materials the mechanical properties are determining the profile of demands. In contrast, for functional materials the electrical or magnetic properties are important. New materials, based on intermetallic compounds, should have a sufficient high strength at temperatures in areas of application between highly alloyed steels and nickel based alloys on one hand (up to 600 °C) and ceramic materials (above 1000 °C) on the other hand. A research program at the Max-Planck-Institut für Eisenforschung had the goal to choose intermetallic phases on Fe-, Ni- und Ti-base for practical applications. During the so called "Screening project on exotic IP-alloys" several specimens of different less known intermetallic compounds were produced by casting. Observations by transmission electron microscopy (TEM) should clarify the microstructure for explanation of the mechanical properties.

The goal of this paper is to give an overview on the TEM studies on these materials. In the first part the techniques for preparation of TEM specimens are described; in the second part problems and results of the analysis of the microstructure and the dislocations are presented. The experiences are explained also on examples, which are written in italics.

\*) nun bei/now with: RWTH Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik, Aachen



### Probenvorbereitung

IP-Werkstoffe nehmen auch in der Präparation eine Mittelstellung zwischen Metallen einerseits und Keramiken andererseits ein. Dementsprechend sind die Verfahren auszuwählen, um vom angelieferten Material zunächst Plättchen von 500  $\mu\text{m}$  Dicke und 3 mm Durchmesser abzutrennen: a) mit der Trennscheibe, wie bei Metallen üblich [4, 5], b) mit der Funkenerosion oder c) mit der Diamantscheibe, wie bei Keramiken üblich [6 bis 11].

Das funkenerosive Trennen erweist sich als die optimale Methode, weil mit den modernen programmierbaren Draht- (oder Senk-) Erodiermaschinen zylinderförmige Proben mit 3 mm Durchmesser ohne großen Aufwand aus den zum Teil sehr festen Materialien exakt abgetrennt werden können. Die Proben werden nur einmal in die Fassung eingespannt und anschließend wird folgendes Schnittprogramm abgearbeitet: Zunächst werden parallele Schnitte angebracht, am besten gleich für ca. 5 bis 10 Proben; der Abstand der Schnitte beträgt unter Berücksichtigung der Schnittbreite ca. 1 mm (Fig. 1). Anschließend wird, nach Drehung um 90°, ein Kreis mit einem Durchmesser von 3 mm herausgeschnitten, passend für die TEM-Probenhalter. Die Scheibchen fallen in das Schmiermittel, meist Wasser, und

*Fig. 1. Schnittpfananordnung bei programmierbarer Funkenerosion zum optimalen Heraustrennen von Plättchen für die TEM-Präparation*

*Fig. 1. Position of the cuts for optimized separation of discs for TEM preparation using programmable spark erosion machines*

### Preliminary Specimen Preparation

Intermetallics take a place in between metals and ceramics for mechanical properties as well as for preparation. Several techniques are available to cut thin discs with diameter 3 mm and a thickness of 500  $\mu\text{m}$  from bulk specimens: a) using a saw as for metals [4, 5], b) using spark erosion or c) using a diamond saw as for ceramics [6 to 11].

The spark erosion method was found to be favorable, because with the modern, programmable machines with wires or sinkable tools spherical specimens with 3 mm diameter can be cut easily and precisely from the IP-materials with their ultrahigh strength. The bulk specimens have to be fixed only once, thereafter the following cut program is carried out: At first several parallel cuts are put in for about five to ten discs. The distance between the cuts is about 1 mm under consideration of the cut width (fig. 1). Then, the specimen is turned 90° and a circle is cut with a diameter of 3 mm suitable for the TEM-specimen holders. The small discs fall down into the lubricant, usually water, and should not be lost. Requirement for this method is the sufficient electric conductivity of the intermetallic specimens. If the material

sollten nicht verloren gehen. Voraussetzung für funkenerosives Bearbeiten ist eine gute elektrische Leitfähigkeit der Proben; bei Werkstoffen mit hohen keramischen Anteilen sind andere Verfahren zu verwenden.

Die 500 µm dicken Scheibchen werden dann beidseitig wie üblich auf Schleifpapier mit verschiedenen Körnungen, 220, 400, abschließend 600, möglichst planparallel auf eine Dicke von ca. 100 bis 150 µm Dicke geschliffen. Anschließend werden die Proben mit dem Muldenschleifgerät (Dimpler) bearbeitet, bis die Dicke in der Mitte 30 µm beträgt, wobei die Justierung, insbesondere die Übereinstimmung des Dreh-Zentrums von Ober- und Unterseite, beim beidseitigen Dimpeln überprüft werden sollte. Das Gewicht und die Geschwindigkeit am Dimpler sind bei empfindlichen Proben möglichst gering zu wählen. Die Erfahrung zeigt, daß bei intermetallischen Phasen im Gegensatz zu Metallen auf das Dimpeln nicht verzichtet werden kann, auch wenn elektrolytisch weitergedünnt wird: Die durchstrahlbare Fläche wird dadurch vergrößert. Je mehr Zeit für das Vorpräparieren aufgewendet wird, desto höher die Chance, daß alle Proben gelingen.

#### *Beispiel:*

*Besonders unangenehm zu präparieren sind mehrphasige Werkstoffe, die bereits zur Rißbildung neigen. Die TEM-Präparation einer zweiphasigen Guß-Legierung bestehend aus NbNiAl- und NiAl-Anteilen [12, 13] erforderte besondere Sorgfalt, da durch das Entfernen des umgebenden Materials vorher aufgestaute, innere Spannungen relaxieren und die dünnen Plättchen zerstören können. Präparationsrisse in der spröden NbNiAl-Phase breiten sich aus, oder vorhandenen Mikrorisse werden länger, so daß die Plättchen auseinanderbrechen. Die Ausschußquote lag bei ca. 50 % und ist noch tolerierbar.*

#### **TEM-Präparation**

Die so vorbereiteten Plättchen werden nun mit verschiedenen Methoden weitergedünnt. Um möglichst große durchstrahlbare Flächen im TEM zu erzielen, ist das Düsenstrahl-Poliervverfahren das vorteilhafteste und zuerst auszuprobieren.

contains a high amount of ceramic particles other methods have to be used.

The 500 µm thick discs are ground parallel on abrasive paper with different mesh size 220, 400 and 600, to a final thickness of 100 to 150 µm. Afterwards the discs are dimpled to a thickness at the center of about 30 µm using a carefully adjusted dimple grinder, especially it has to be checked whether the upper and the lower center match to each other. For sensitive and brittle specimens the weight and the velocity of the dimple grinder should be chosen as low as possible. Experience showed, that dimpling of intermetallic specimens – in contrast to metals – cannot be omitted, even in the case of subsequent electrolytical thinning: The translucent areas in TEM will be enlarged. The more time is spent for these preliminary preparation, the better the chance to receive good TEM-specimens.

#### *Example:*

*Very difficult for TEM preparation are brittle materials with the tendency of forming microcracks. A cast alloy consisting of the two intermetallic phases NbNiAl and NiAl [12, 13] needed special care, because after removing the surrounding material internal stresses may relax and can destroy the thin discs. While new cracks are spread out in the brittle NbNiAl phase or existing microcracks are elongated, the discs fall apart. About 50% of the discs were rejected, which may be tolerated.*

#### **TEM-Preparation**

The in such way prepared discs are then thinned with different methods. For large, translucent areas twin jet polishing is the most favorable method and is recommended to be tested first.



Dagegen ist bei Gefügen, die mehrere Phasen mit starken Unterschieden im elektrochemischen Potential enthalten, oder bei Werkstoffen mit großen Anteilen an keramischen Bestandteilen die Ionendünnung (s.u.) anzuwenden.

#### *Düsenstrahl-Poliervverfahren*

Das elektrolytische Polieren im Doppelstrahl-Düsenverfahren [4, 5] erfordert eine sorgfältige Auswahl des Elektrolyten und ein Probieren der Polierbedingungen. Die für die intermetallischen Phasen gefundenen Lösungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt und durch Angaben aus der Literatur ergänzt. Eine Lösung wird jeweils nur für Proben ähnlicher, chemischer Zusammensetzung verwendet. Das Strom-Spannungs-Plateau für den optimalen Polierbereich kann leicht durch langsames Hochregeln ermittelt werden. Bei tiefen Temperaturen sind die Elektrolyte zähflüssiger und die chemischen Reaktionen verzögert, so daß eine gleichmäßigere Abtragung erzielt wird. Wenn Lochfraß (Pitting) auftritt, waren die Spannung oder die Temperatur zu hoch. Die drei Lösungen aus Ethanol zum Abspülen werden stets frisch angesetzt. Ist bereits nach wenigen Sekunden ein Lochdurchbruch erreicht, so sollte der Elektrolyt verdünnt werden, um ein definiertes Abschalten zu gewährleisten.

#### *Bollmann-Verfahren*

Das Bollmannverfahren ist bei stark ferromagnetischen Werkstoffen sinnvoll anzuwenden, weil dabei die Masse der TEM-Probe stark reduziert ist. Ein Beispiel ist die Phase  $\beta$ -FeAl [14, 15], während bei der (Fe, Ni)Al-Phase mit steigenden Ni-Gehalten über ca. 40 Gew.-% [23] das weniger aufwendige Düsenstrahlverfahren ausreicht. Wegen der starken Kräfte im Magnetfeld der Objektivlinse ist darauf zu achten, daß die ferromagnetischen Proben fest in den TEM-Probenhaltern eingebaut sind und eine möglichst runde Form aufweisen.

#### *Ionendünnung*

Einige intermetallische Phasen, wie die meisten Silizide, ließen sich nur mit der Ionendünnung präparieren. Die Parameter für das Dünnen der

For materials containing several phases with different behavior in electrolytical thinning or containing high amounts of ceramics the ion milling method is applied.

#### *Twin Jet Polishing Method*

The twin jet polishing method [4, 5] requires a careful choice of the electrolyte and testing of the polishing conditions. The solutions used for preparation of intermetallic compounds are summarized in table 1 and are completed with prescriptions from the literature. An electrolyte is used only for specimens with similar chemical composition. The conditions for an optimum polishing have to be found at the beginning of the voltage/current plateau. At lower temperatures the solution gets more viscous and the chemical reactions are delayed, so the thinning is more evenly. If pitting occurs, either the voltage or the temperature were too high. The three solutions of ethanol for subsequent rinsing are freshly prepared. If the hole occurs already after a few seconds, the electrolyte should be diluted to ensure the defined switch off.

#### *Bollmann Method*

Using the Bollmann method makes sense for strongly ferromagnetic materials for reducing the mass of the TEM specimen. For example, the intermetallic phase  $\beta$ -FeAl [14, 15] has to be thinned by this method, while for (Fe,Ni)Al-phase with a nickel amount of more than 40 wt.% [23] the less time consuming twin jet method is sufficient. Because of the strong forces in the magnetic field of the objective lens, it should be guaranteed that the ferromagnetic specimens are strongly fixed within the TEM specimen holder and possess a nearly round shape of the hole.

#### *Ion Milling*

Some intermetallics, like most of the silicides, can only be thinned using the ion milling. The parameters for thinning of the dimpled discs are: angle

Tabelle 1: Elektrolyte für die TEM-Präparation von intermetallischen Phasen  
 Table 1: Electrolytes for TEM-preparation of intermetallics  
 Düsenstrahl-Elektropolier-Verfahren / Twin jet polishing method

Legierungsbezeichnung oder Zusammensetzung [at%]	Volumenanteil der Phasen	Ordnungsphase	Elektrolyt	Polierbedingungen [Literatur]
Name of alloy or composition [at%]	Volume-% of phases	Phase	Electrolyte	Polishing Conditions [Reference]
Ni89Al11	10% Ni 90% Ni <sub>3</sub> Al	γ L1 <sub>2</sub>	30% HNO <sub>3</sub> 70% Methanol	10V, -25°C
Waspaloy/ CMSX-6/ Nicrofer/ Mar M 247	Ni Ni <sub>3</sub> Al	γ L1 <sub>2</sub>	60% Methanol „A3“ 35% I-Buthanol 6% Perchloric acid	27V, -27°C [24]
MA 6000	Ni Ni <sub>3</sub> Al Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ L1 <sub>2</sub>	92,5% Ethanol 7,5% Perchloric acid	40V, -30°C [24]
SRR99	Ni Ni <sub>3</sub> Al	γ L1 <sub>2</sub>	99% Methanol 1% Perchloric acid	30V, -80°C [19]
Ni76Al17Ti6	Ni <sub>3</sub> (Al,Ti)	L1 <sub>2</sub>	99% Methanol 1% Perchloric acid	75V, -75°C [18]
Ni50Al50	NiAl	B2	25% HNO <sub>3</sub> 75% Methanol	30V, -25°C [12, 13]
Ni33Al33Cr34	50% NiAl 50% Cr	B2	60% Methanol „A3“ 35% I-Buthanol 6% Perchloric acid +Ionendünnung/Ion milling	30V, -25°C [25]
Fe47Ni44Al9	45% (Fe, Ni) Al 55% (Ni,Fe [Al])	β'-B2 γ-A2	16% Ethylenmonobutylether 16% Perchloric acid 67% Acetic acid	[23]
Al69Nb20Ni11	74% Al <sub>3</sub> Nb 22% NiAl 4% NbNiAl	DO <sub>22</sub> B2 C14	10% Perchloric acid 20% Glycerin 70% Methanol	30V, -25V [26]
Ni50Al46Nb4 or/oder Ni40Al39Nb21	13% NbNiAl 87% NiAl or 28% NiAl 72% NbNiAl	C14 B2	25% HNO <sub>3</sub> 75% Methanol	30V, -25°C [12, 13]
Ni50Co18Al32	(Ni, Co) <sub>3</sub> Al	L1 <sub>0</sub>	30% HNO <sub>3</sub> 70% Methanol	13V, -20°C
Ti52Al48	86% TiAl 14% Ti <sub>3</sub> Al	L1 <sub>0</sub> DO <sub>19</sub>	60% Methanol „A3“ 35% I-Buthanol 6% Perchloric acid	21V, -25°C [21]
Ti52Al48	86% TiAl 14% Ti <sub>3</sub> Al	L1 <sub>0</sub> DO <sub>19</sub>	96% Methanol 4% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21V, -20°C [27]

Ti52Al48V1	86% TiAl 14% Ti <sub>3</sub> Al	L1 <sub>0</sub> DO <sub>19</sub>	80% Methanol 20% Perchloric acid	21V, -55°C [28]
Ti83Co12Al5	70% α-Ti 30% Ti <sub>2</sub> Co	α E9 <sub>3</sub>	60% Methanol „A3“ 35% l-Buthanol 6% Perchloric acid +Ionendünnung/ion milling	20V, -25V [16]
Fe67Al24C6	70% Fe <sub>3</sub> AlC 30% α-Fe	L1 <sub>2</sub> A2	70% Methanol 30% HNO <sub>3</sub>	13V, -28°C [29]
Ni74Al25C1	Ni <sub>3</sub> AlC	L1 <sub>2</sub>	70% Methanol 30% HNO <sub>3</sub>	13V, -28°C [29]
Co67Ta33	TaCo <sub>2</sub>		80% Methanol 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10V, +3°C
Ti42Si38	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> TiSi <sub>2</sub>	D8 <sub>8</sub> C54	60% Methanol „A3“ 35% l-Buthanol 6% Perchloric acid	20V, -22°C 16V, -25°C [17]

## Bollmann-Verfahren / Bollmann-method

Fe74Ni12Al14 Fe63Ni18Al19	70% (Fe,Ni[Al]) 30% (Fe,Ni)Al	β A2 β' B2	86% conc. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 10% CrO <sub>3</sub> 4% conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[14]
Fe40Ni10Al50	(Fe,Ni)Al	β' B2	60% Methanol „A3“ 35% l-Buthanol 6% Perchloric acid	[15]

gedimpelten Plättchen sind: 12 bis 20° Winkel, 6 kV Hochspannung, 2 x 500 mA Ionenstrom (Duomill der Firma Gatan). Da alle untersuchten intermetallischen Phasen temperaturempfindlich sind, wurde während der gesamten Dünnungszeit von ca. 30h mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach dem Dünnen ist die Probe unter Vakuum ca. eine halbe Stunden aufzuwärmen, sonst bildet sich auf der kalten Probe eine Eisschicht. Für die Dünnung empfindlicher Proben wurden folgende Bedingungen gewählt: 10°, 3 kV.

In zweiphasigen Materialien mit großen Unterschieden in den Abtragraten ist ein Abtragwinkel unter 12° einzustellen. Dabei wird nur die plane Seite einer einseitig gedimpelten Probe abgesputtert und spezielle Flachwinkel-Halter verwendet, da sich sonst abgesputtertes Material auf der Probe niederschlägt. Die Abtragzeit verlängert sich allerdings derartig, daß auf Dünnungsapparaturen mit speziellen Hochleistungs-Ionenquellen übergegangen werden sollte, wie zum Beispiel auf die Ionendünnungsanlage der Firma Balzers [9] oder auf das PIPS-Gerät der Firma Gatan [10].

of 12 to 20°, voltage of 6 kV, and a current of 2x500 mA (for Gatan Duomill). The observed intermetallics were sensitive to high temperature, therefore they were cooled by liquid nitrogen during the whole thinning time of about 30h. After thinning the specimens have to warm up under vacuum about half an hour, to prevent forming of an icelayer. For more careful thinning of sensitive specimens the following conditions were used: 10°, 3 kV.

In two-phase materials with large differences in the sputter rates angles below of 12° were adjusted. In this case the plane side of an one-sided dimpled specimen was sputtered off and special low angle specimen holders were used to prevent fallout onto the specimen. The time for specimen preparation is delayed drastically. Special thinning machines with powerful ion sources should be used as for example the Balzers ion mill [9] or the Gatan PIPS [10].

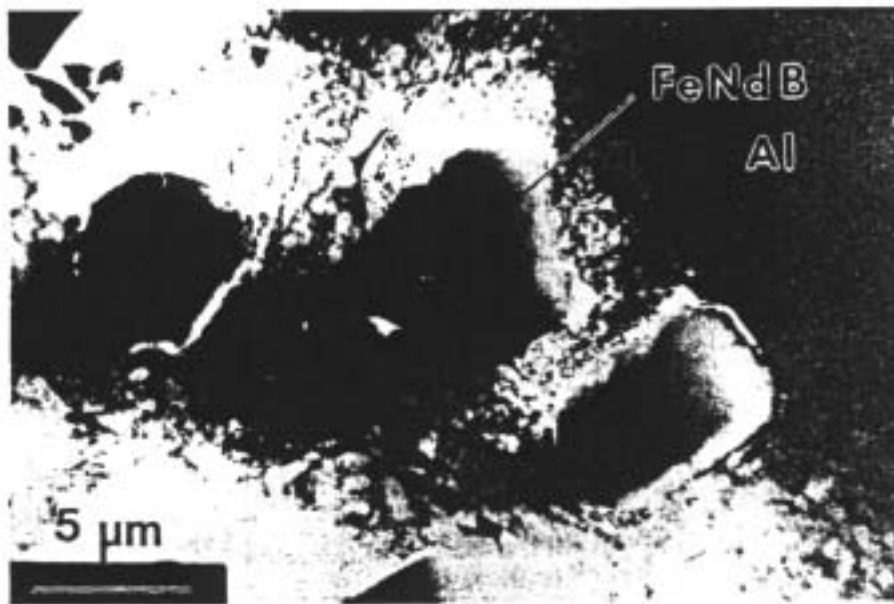


Fig. 2. Die TEM-Präparation einer Legierung aus FeNdB-Teilchen in Aluminium gelang mit Hilfe von Ionendünnung unter extrem flachen Winkeln

Fig. 2. An alloy consisting of FeNdB particles in aluminium could successfully be prepared for TEM by ion milling under very low angles

#### Beispiele:

Ein ferromagnetischer Werkstoff, bestehend aus FeNdB-Teilchen, die in einer stranggepreßten Aluminium-Matrix eingebettet sind, konnte mit dem PIPS-Gerät der Firma Gatan erfolgreich präpariert werden (Fig. 2). Bei anderen Präparationsmethoden waren die IP-Teilchen zu dick oder schon vorher herausgefallen. Durch die TEM-Aufnahmen konnten die geringe Versetzungsdichte in den Teilchen sowie die schlechte Haftung der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix nachgewiesen werden.

Bei dem Werkstoff Ti<sub>83</sub>Co<sub>12</sub>Al<sub>5</sub>, der aus  $\alpha$ -Ti und ca. 30 Vol.-% der intermetallischen Phase Ti<sub>2</sub>Co besteht [16], konnten TEM-Proben durch Ionenstrahldünnung erhalten werden. Allerdings werden die Ti<sub>2</sub>Co-Körner schneller abgetragen, so daß starke Kontrastunterschiede in den TEM-Bildern auftreten. Die duktile Ti-Phase dieser Legierungen zeigte nach superplastischer Verformung eine geringere Versetzungsdichte als bei geringen Umformgraden.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Präparationsverfahren für Strukturwerkstoffe erweist sich bei Funktionswerkstoffen aus intermetallischen Phasen, z.B. für elektronische Bauelemente, die Ionendünnung als das zweckmäßigste Verfahren, weil diese aus Verbundwerkstoffen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestehen. Oft verlangt die Aufgabenstellung eine

#### Examples:

The ferromagnetic material containing FeNdB-particles in an extruded aluminium matrix could be thinned successfully using the PIPS-machine of Gatan (Fig. 2). Other preparation techniques failed, because the intermetallic particles fell off or were too thick. The TEM micrographs showed the low dislocation density within the particles and the poor adhesion at the particle/matrix interface.

The alloy Ti<sub>83</sub>Co<sub>12</sub>Al<sub>5</sub>, which consists of  $\alpha$ -Ti and about 30 vol.% of the intermetallic phase Ti<sub>2</sub>Co [16], could be successfully prepared for TEM by ion milling. The Ti<sub>2</sub>Co grains however, are sputtered off faster. Hence, large differences in contrast within the TEM micrographs appeared. The ductile Ti phase of this alloy contained a lower dislocation density after superplastic deformation than after deformation with smaller elongations.

In contrast to the described preparation techniques for materials for structural applications materials for functional applications like for electronic devices are preferentially thinned by ion milling, because they consist of compounds of different chemical composition. Often the goal of research demands a special preparation of cross sections [8 to 11]. Large translucent areas are



spezielle Querschnittspräparation [8 bis 11]. Große durchstrahlbare Bereiche sind die Voraussetzung für zuverlässige quantitative TEM-Gefügeuntersuchungen.

### TEM-Gefügeuntersuchungen

Die Transmissionselektronenmikroskopie an intermetallischen Phasen kann zur Aufklärung von Beziehungen zwischen Gefüge und Eigenschaften beitragen. Zunächst ist es wichtig, Struktur und chemische Zusammensetzung der Gefügebestandteile zu kennen: Die Volumenanteile der einzelnen Phasen haben meist den größten Einfluß auf die Eigenschaften des Werkstoffes, während andere Strukturdetails, wie Form, Größe, Morphologie, Kristallbaufehler etc., im allgemeinen von sekundärer Bedeutung sind. Zum größten Teil reichen dafür die konventionellen TEM-Methoden aus. Bei Gefügeoptimierungen durch entsprechende Herstellungsverfahren oder Wärmebehandlungen treten jedoch spezielle Probleme auf, z.B. Nachweis kleinster Teilchen, Konzentrationsgradienten an Fremdatomen oder Änderungen der Phasengrenzstruktur. Derartige Probleme können nur mit den modernen Methoden der Elektronenmikroskopie (HRTEM, ESI, EDS, PEELS, CBED, XTEM usw.) gelöst werden.

Für Strukturwerkstoffe sind die Aufklärung der Verformungsmechanismen von wichtiger Bedeutung, und zwar insbesondere die Versetzungsanalyse. Im folgenden soll hierauf der Schwerpunkt gelegt werden.

#### *Kikuchi-Mappen*

Bei vielen exotischen intermetallischen Verbindungen sind die Burgersvektoren und Gleitebenen noch weitgehend unbekannt. Detaillierte Analysen erfordern ein TEM-Gerät mit hinreichend großen Kippwinkeln in x-, y-Richtung ( $> \pm 30^\circ$ ). Anders als bei Metallen reicht es bei intermetallischen Phasen mit komplizierter Kristallstruktur nicht mehr aus, nur das Standarddreieck der Kikuchiliniien für kristallographische Untersuchungen zu betrachten. Es ist notwendig, vor einer detaillierten Versetzungsanalyse eine Kikuchimappe zu erstellen.

necessary for reliable quantitative observations of the microstructure using TEM.

### TEM Observations of the Microstructure

The transmission electron microscopy of intermetallics can help to understand the relations between microstructure and properties. It is essential to know the structure and the chemical composition of the microstructural compounds: The volume fractions of the phases have usually the greatest influence on the materials properties. Other structural details, as shape, size, morphology, crystal defects are of less importance. For the characterization the conventional TEM methods are generally sufficient. For optimizing the microstructure by special heat treatments or production techniques special problems occur, as e.g. detection of small particles or concentration gradients or structure of interfaces. These problems can only be solved by the modern TEM techniques (HRTEM, ESI, EDS, PEELS, CBED, XTEM etc.).

For development of materials for structural applications the knowledge of the deformation mechanisms is essential, especially the analysis of the dislocations. Thereon this paper puts the main emphasis.

#### *Kikuchi-Maps*

For exotic intermetallics the Burgers vectors and slip planes are largely unknown. Detailed analysis requires a TEM with a high capability for specimen tilting (angles of more than  $\pm 30^\circ$  in x and y-direction). In contrast to metals, for the observation of intermetallic phases with complicated crystal structures more than the standard triangle of the Kikuchi pattern have to be considered for crystallographic observations. The detailed dislocation analysis requires a Kikuchi map for each phase.



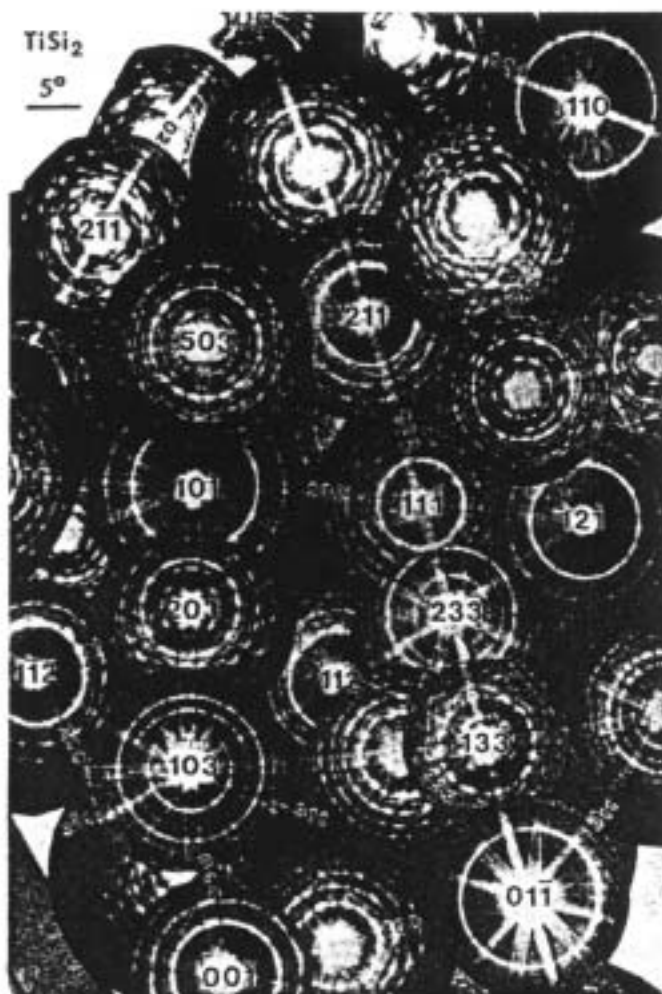


Fig. 3. Kikuchi-Karte der orthorhombischen  $TiSi_2$ -Phase zur Unterscheidung der  $[110]$ ,  $[011]$ ,  $[0\bar{1}1]$ -Pole bei der Burgersvektoranalyse

Fig. 3. Kikuchi-map of the orthorhombic  $TiSi_2$  phase, which is necessary to distinguish e.g. the  $[110]$ ,  $[01\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}1]$ -zone axis for Burgers vector analysis

**Beispiel:**

$TiSi_2$  besitzt eine orthorhombische C54 Struktur mit den Gitterkonstanten  $a = 0.8246 \text{ nm}$ ,  $b = 0.4785 \text{ nm}$ ,  $c = 0.8529 \text{ nm}$ . Da hierbei niedrigindizierte Richtungen, wie  $[001]$ ,  $[010]$  oder  $[100]$ , nicht äquivalent sind, ist eine sorgfältige Beobachtung nötig: Meist sind die Kikuchilinen an kleinen Details im Kontrast unterscheidbar, wie zum Beispiel die Muster der  $[110]$ ,  $[01\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}1]$ -Pole in Fig. 3. Die TEM-Untersuchungen zeigten, daß Versetzungen mit kurzen Burgersvektoren häufiger vorkommen [17].

**Example:**

$TiSi_2$  consists of an orthorhombic C54 structure with lattice constants  $a = 0.8246 \text{ nm}$ ,  $b = 0.4785 \text{ nm}$ ,  $c = 0.8529 \text{ nm}$ . Since the low index directions, like  $[001]$ ,  $[010]$  or  $[100]$ , are not equivalent, a detailed study is necessary. Often the Kikuchi line pattern can be distinguished on small details in contrast as for example the pattern of the zone axes  $[110]$ ,  $[01\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}1]$  in fig. 3. The TEM observations showed that dislocations with short Burgers vectors occur more frequently [17].

**Burgersvektoranalyse**

Für eine eindeutige Burgersvektoranalyse [5] ist es sinnvoll, mit allen erreichbaren  $\vec{g}$ -Vektoren Abbildungen derselben Versetzungen aufzunehmen. Erfahrungsgemäß kann eine ausgewählte Versetzung in drei bis vier niedrig indizierten Zonenachsen durchstrahlt werden, wo sich je-

**Analysis of Burgers Vectors**

For an unambiguous analysis of Burgers vectors [5] it is necessary, to take micrographs of the particular dislocations using all reachable  $\vec{g}$ -vectors. Experience shows that a particular dislocation can usually be imaged with three or four low index zone axes, in each of which up to four low index

weils bis zu vier niedrig indizierte Kikuchilinen kreuzen; das ergibt also ca. 10 bis 20 Abbildungen mit verschiedenen  $\vec{g}$ -Vektoren. Zweifache Auslöschungen einer Versetzung nach dem  $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium sind nötig, um den Burgersvektor eindeutig zu bestimmen. Die Bestimmung der Linienvektoren und Gleitebenen sind ebenfalls nach den üblichen Verfahren durchführbar [5].

*Beispiele:*

*Detaillierte Auswertungen einzelner Versetzungsreaktionen, auch durch hochauflösende Netzebenenabbildungen, sind zahlreich publiziert. In Ni<sub>3</sub>Al-Legierungen führte dies zur Aufdeckung neuartiger Mechanismen, wie z.B. das Aufspalten zu Superversetzungen mit vier Partialversetzungen, die jeweils durch Stapelfehler oder Antiphasengrenzen getrennt sind [18, 19]. Weiterhin wurde das Einschnüren von Versetzungen beim Wechseln der Gleitebene beobachtet, was zu den sogenannten Kear-Wiltsdorf-Locks führt. Zusammen mit anderen Mechanismen, wie Super-Kinks oder Ausbauchungen auf kubischer Ebene, konnte damit das anomale Verformungsverhalten der Ni<sub>3</sub>Al-Legierungen weitgehend erklärt werden.*

*Durch Vergleich verschiedener zweiphasiger TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Legierungen konnte nachgewiesen werden [20, 21], daß das Auftreten bestimmter Versetzungen an der TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Phasengrenzfläche zu verbesserter Duktilität führt: Anstelle der sonst beobachteten 60°-Misfit-Versetzungsnetzwerke treten Schrauben-Versetzungen in der TiAl-Phase auf. Sie sind gleitfähig, und es können sich Partialversetzungen ablösen: Die Bildung von Verformungszwillingen, die in diesen Legierungen die Plastizität tragen, wird auf diese Weise erleichtert.*

*Versetzungsanordnungen*

Neben den Einzelversetzungen sind für das plastische Verformungsverhalten die Anordnung und Wechselwirkung der Versetzungsmannigfaltigkeit entscheidend. Bei den meisten intermetallischen Phasen scheint – anders als bei Metallen – die Versetzungsbildung und nicht die Mobilität der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der

Kikuchi lines are situated. Hence, 10 to 20 micrographs with different  $\vec{g}$ -vectors can be taken. Two independent disappearances of a particular dislocation due to the  $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -criterion are required for the analysis of the Burgers vector. The estimation of the line vector and the slip plane can also be carried out as usual [5].

*Examples:*

*Detailed analysis of dislocation reactions, especially by lattice fringe images, have been published frequently. Observations on Ni<sub>3</sub>Al-alloys discovered new mechanisms, like the splitting of super dislocations into four partials, each separated by stacking faults or antiphase boundaries [18, 19]. Furthermore, the recombination of dislocations by change of the slip plane was observed, which leads to the so-called "Kear-Wiltsdorf-Locks". Together with other mechanisms as there are super-kinks or bow-outs on cubic planes, the abnormal deformation behavior of the Ni<sub>3</sub>Al-alloys could be explained.*

*By comparison of different two phase TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-alloys it could be detected [20, 21] that the occurrence of special dislocations at the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface lead to improved ductility. Instead of the usually observed 60°-misfit-dislocation networks screw dislocations appear in the TiAl phase. They can slip and partial dislocations can be separated. Hence, deformation twins, which cause the plasticity of these alloys, can be formed more easily.*

*Dislocation Arrangements*

Besides the single dislocations the appearance and interaction of the dislocation variety is essential for the plastic deformation behavior. In most of the intermetallic phases – in contrast to metals – the formation and not the mobility of the dislocations seems to be the time determinative for plastic deformation. The alternative activity of the

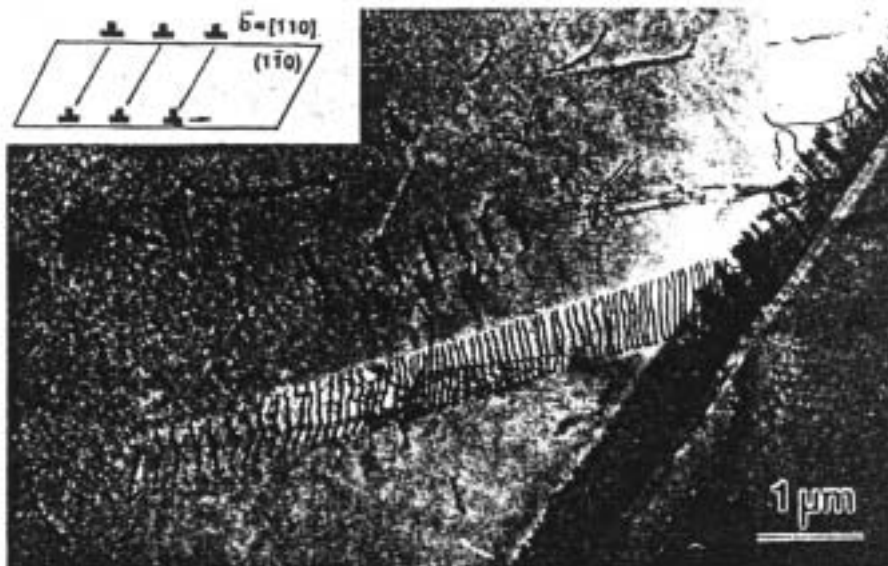


Fig. 4a. Aufstau gleitfähiger [110]-Versetzungen in der  $\gamma$ -Phase einer Fe-Ni-Al-Legierung [13]

Fig. 4a. Pile up of movable [110]-dislocations in the  $\gamma$ -phase of Fe-Ni-Al-alloy [13]

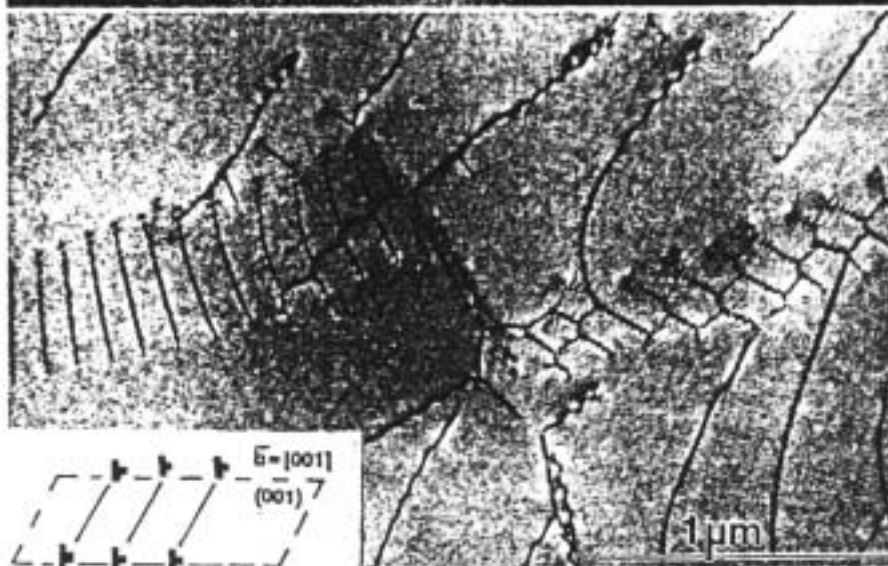


Fig. 4b. Kleinwinkelkorngrenze aus [001]-Versetzungen in  $Al_3Nb$  [26]

Fig. 4b. Subgrain boundary consisting of [001]-dislocations in  $Al_3Nb$  [26]

plastischen Verformung zu sein. Die alternierende Betätigung verschiedener Gleitsysteme prägt dann letztlich die plastische Verformbarkeit. Wird die Versetzungsgleitung behindert, z.B. an Korngrenzen, treten Spannungsüberhöhungen auf, die schließlich zu Rissen und zum Bruch führen können.

Eine starke Lokalisierung der Verformung in Gleitbändern, die sogenannte planare Gleitung [22], liegt vor, wenn sich alle Versetzungen auf einigen wenigen Gleitebenen bewegen. Sie führt verstärkt zum Aufbau innerer Spannungen und zu Instabilitäten im Spannungs-Dehnungs-Verhalten (z.B. PLC-Effekt, „strain-bursts“ usw.) und ist bei der Werkstoffentwicklung im allgemeinen unerwünscht. Die Ursache ist ähnlich wie in kohärent ausscheidungsgehärteten Legierungen, daß durch die erste Versetzung die Ordnungseinstel-

slip planes is responsible for the plastic deformation behavior. If dislocation gliding is hindered, e.g. at grain boundaries, stress concentrations occur, which may lead to cracks and finally to fracture.

Strong localization of the dislocation movement in slip bands, the so-called planar slip [22], occurs if all dislocations move on a few slip planes. This causes the appearance of internal stresses. Also, instabilities in the stress-strain-behavior, e.g. the PLC-effect or "strain-bursts" occur, which are unwelcome for material design. The reason is, similar as in alloys strengthened by coherent particles, that the first dislocation destroys the ordering locally. Hence, the following dislocations move on this particular slip plane, because they



lung lokal zerstört wird. Alle nachfolgenden Versetzungen bewegen sich dann auf dieser Gleitebene, weil sie dort eine geringere Energie zur Bewegung benötigen als anderswo.

Für die Werkstoffentwicklung entscheidend ist es, Versetzungsstrukturen, die durch die planare Gleitung verursacht werden, zu unterscheiden (Fig. 4) von solchen mit ähnlichem Aussehen aber anderen Ursachen, wie z.B. Kleinwinkelkorngrenzen. Diese entstehen bei höheren Temperaturen durch Klettern der Versetzungen. Nach Burgersvektor- und Gleitebenen-Bestimmungen fällt die Unterscheidung leicht: Während bei Versetzungsaufstaus durch planare Gleitung der Burgersvektor in der Gleitebene liegt, ist er bei Kleinwinkelkorngrenzen meist senkrecht zur Korngrenzenebene angeordnet. Außerdem nimmt der Abstand von gleitfähigen Versetzungen vor dem Hindernis ab, während sie sonst meist äquidistant liegen.

#### *Beispiel*

*Zur ausgeprägten, planaren Gleitung neigt die nickelreiche  $\gamma$ -Phase einer lamellaren Fe-Ni-Al-Legierung [23]. Figur 4a zeigt einen Versetzungsaufstau an einer Phasengrenze zur angrenzenden  $\beta'$ -Lamelle. Die plastische Verformung ist auf diese Gleitebenen mit hoher Versetzungsdichte beschränkt, während andere Kristallbereiche nahezu versetzungsfrei sind.*

#### *Hochtemperaturverformung*

Intermetallische Phasen werden vor allem für Hochtemperaturanwendungen entwickelt. Während der Kriechverformung tritt häufig bei Gußgefügen eine chemische Phasenumwandlung auf: Die Übersättigung des Mischkristalls, die durch den Herstellungsprozeß eingefroren wurde, baut sich nun langsam durch Diffusion ab, und es kommt zur Entmischung. Die Ausscheidungen entstehen bevorzugt an günstigen Keimplätzen, zum Beispiel Versetzungen, und sind anfangs noch nahe der Nachweisgrenze im TEM. Durch Vergleich verschiedener Behandlungs- und Verformungszustände lassen sich die Mechanismen aufdecken und gegebenenfalls auf frühe Stadien der Entmischung zurückschließen.

need there a lower energy for gliding than on any other slip plane.

For development of new materials it is essential to distinguish the dislocation structures caused by planar slip (fig. 4) from similar ones, which have different reasons, e.g. small angle grain boundaries. These occur at high temperatures by climbing of dislocations. After analysing the Burgers vector and the slip planes the distinction is easy: At dislocation pile ups due to planar slip the Burgers vector lies in the slip plane, while at small angle grain boundaries it lies perpendicular to the grain boundary plane. Furthermore, at pile ups the distance of dislocations decreases, while at small angle grain boundaries often networks appear.

#### *Example:*

*Planar slip is observed in the nickel-rich  $\gamma$ -phase within the lamellar Fe-Ni-Al alloy [23]. Figure 4a shows a pile up at the phase boundary to a neighboring  $\beta'$  lamella. The plastic deformation is focussed on the slip plane with its high dislocation density, while other crystal areas are nearly free of dislocation.*

#### *High Temperature Deformation*

Intermetallic phases are developed mainly for applications at high temperatures. During creep deformation of as cast alloys often a chemical phase transformation occurs: The supersaturation of the solid solution, which is frozen in during the production process, is now slowly reduced by diffusion and decomposition occurs. Precipitates are formed at suitable nucleation sites as for example at dislocations. In the beginning the size is near to the resolution limit in the TEM. By comparison of different states of processing or deformation the mechanisms could be detected and early stages of the dissolution can be found.

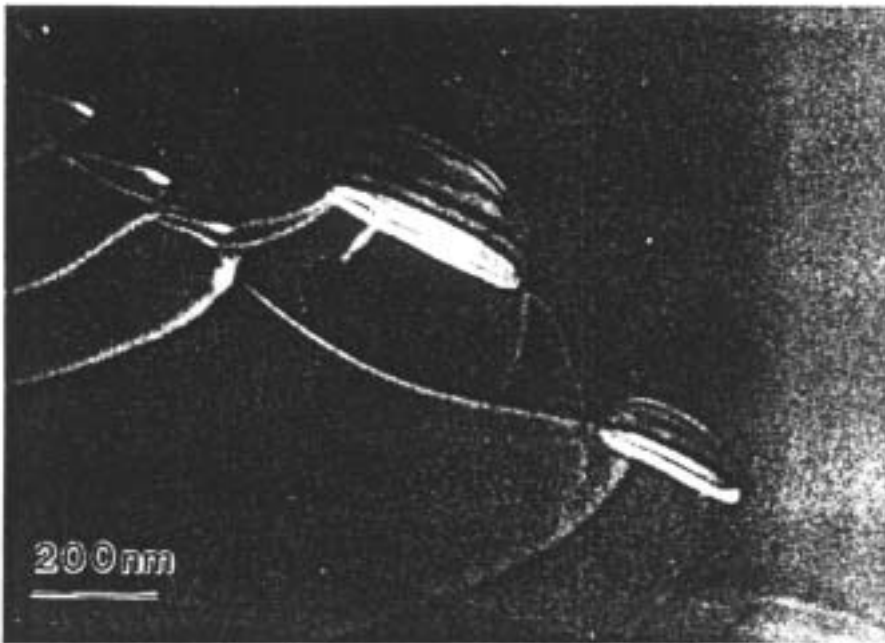


Fig. 5. TEM-Dunkelfeldaufnahme von halbkugelartigen NbNiAl-Teilchen in  $Al_3Nb$

Fig. 5. TEM dark field micrograph of hemispherical NbNiAl particles in  $Al_3Nb$

Auch für die Aufklärung der Verformungsmechanismen ist es sinnvoll, verschiedene Probenzustände zu vergleichen. Bei tiefen Temperaturen sehen Versetzungen im allgemeinen eckig und kantig aus durch die Behinderung an Hindernissen, die bei intermetallischen Phasen wegen der komplexeren Kristallstruktur häufiger vorkommen als bei Metallen. Bei hohen Temperaturen sind sie dagegen glatt ausgezogen und versuchen ihre Linienspannungsenergie zu minimieren. Verformungen bei hohen Temperaturen führen im Endstadium zur Ausbildung von Subkorn Grenzen wie in Fig. 4b, weil nun die Versetzungen auch klettern können. Sie bleiben an bereits vorhandenen Versetzungen hängen und bilden schließlich niederenergetische Netzwerke aus. Trotz ihrer optischen Faszination sind diese Netzwerke für die Werkstoffentwicklung uninteressant: Die Versetzungen liegen fest verankert und tragen nicht mehr zur Verformung bei. Um die Mechanismen zu verstehen, ist es wichtiger, die Strukturübergänge in früheren Stadien der plastischen Verformung zu unterscheiden, von einzelnen Versetzungs-Verhakungen über lockere Versetzungsagglomerate (Venen) und Zellen schließlich zu Subkörnern oder Mikrobandstrukturen.

*Beispiel:*

Die eutektische Legierung  $Al_{70}Nb_{21}Ni_9$ , bestehend aus  $Al_3Nb$  und NiAl [26], enthält nach

For elucidation of the deformation mechanisms several states of specimens have to be observed. Usually dislocations appear at low temperatures in an angular and edged manner, because of the interaction with obstacles, which appear in intermetallics with their complex crystal structure more frequently than in metals. At high temperatures dislocations are smooth and even and try to minimize their line tension energy. High temperature deformation leads in the final state to the formation of subgrain boundaries because of dislocation climbing. In spite of their optical fascination these networks are of less interest for the development of materials: The dislocations are totally fixed and do not contribute to the plastic deformation any more. For detection of new mechanisms it is more important to focus on the change in microstructure in early stages of deformation, as there are: interactions of single dislocations, loose dislocation agglomerations (vein structures), cells which finally end up in subgrain boundaries or microband structures.

*Example:*

The eutectic alloy  $Al_{70}Nb_{21}Ni_9$ , consisting of  $Al_3Nb$  and NiAl [26], contains after creep defor-

*Kriechverformung bei hohen Temperaturen zahlreiche Kleinwinkelkorngrenzen, wie in Fig. 4b in der  $Al_3Nb$ -Phase zu sehen. Der Burgersvektor steht senkrecht auf der Korngrenzenebene. Während des Hochtemperaturkriechens entstanden in der übersättigten  $Al_3Nb$ -Phase kleine NbNiAl-Teilchen mit ihrer charakteristischen halbkugelförmigen Form (Dunkelfeldaufnahme Fig. 5). Sie wurden bevorzugt an Versetzungen gebildet und wandeln sich später in globulitische Teilchen um.*

### Zusammenfassung

Intermetallische Phasen im Transmissionselektronenmikroskop zu untersuchen, erfordert eine sorgfältige Präparation. Das elektrolytische Polieren ist am vorteilhaftesten, aber bei einigen mehrphasigen Materialien ist die Ionendünnung unter flachem Winkel die einzig erfolgreiche Methode. Die Interpretation der Versetzungsaufnahmen setzt einige Erfahrung in der Burgers- und Linienvektoranalyse voraus. Durch Vergleich verschiedener verformter Proben sind die Mechanismen aufklärbar, und die Optimierung der plastischen Eigenschaften von Strukturwerkstoffen wird möglich.

### Dank

Diese Arbeit ist ein Ergebnis verschiedener Forschungsprojekte, die dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) gefördert wurden. Die Autoren danken Prof. Frommeyer und Dr. Sauthoff für die Beantragung der Finanzmittel und Bereitstellung der Proben.

### Literatur/References

1. G. Sauthoff, Z. Metallkde. 77 (1986) 654/666; 80 (1989) 337/344
2. G. Sauthoff, Z. Metallkde. 81 (1990) 855/861
3. S. Reuss, H. Verhoff, Scripta Metall. Mater. 24 (1990), 1021/1026
4. G. Petzow, Metallographisches Ätzen, Metallkundl. Reihe Bd. 1, Gebr. Bornträger Verl. Berlin, Stuttgart (1975)
5. J. W. Edington, Monographs in Practical Electron Microscopy, Philips, Eindhoven (1975)

*ation at high temperatures several subgrain boundaries, as shown in fig. 4b in the  $Al_3Nb$ -phase. The Burgers vector lies perpendicular on the grain boundary plane. During high temperature creep small NbNiAl precipitates are formed in the supersaturated  $Al_3Nb$  phase, which are shown in a dark field image (Fig. 5) with its characteristic hemispherical shape. They are formed preferentially at dislocations and transform at longer annealing times to globulitic particles.*

### Summary

The observation of intermetallics by transmission electron microscopy requires careful preparation. Electrolytical polishing is preferentially used, but for some materials consisting of several phases ion milling under low angles is the only successful method. The interpretation of dislocation images needs some experience in Burgers and line vector analysis. The comparison of differently deformed specimens leads to the detection of deformation mechanisms. Hence, the optimization of the plastic properties of materials for structural applications is possible.

### Acknowledgements

This work is a result of different research projects, for which support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) is acknowledged. The authors thank Prof. Frommeyer and Dr. Sauthoff, who applied for the financial funds and who provided the specimens.

6. C. Springer, M. Rühle, Sonderband Prakt. Metallogr. 9 (1978) 223
7. A. Strecker, G. Necker, M. Rühle, Prakt. Metallogr. 23 (1986) 417/429
8. A. Strecker, U. Salzberger, J. Mayer, Prakt. Metallogr. 30 (1993) 482/495
9. A. Barna, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 254 (1992) 3/22
10. R. Alanai, P. R. Swann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 254 (1992) 43/63



11. T. Schuhrke, M. Mändl, J. Zweck, H. Hoffmann, *Ultramicroscopy* 41 (1992) 429/433
12. W. Wunderlich, L. Machon, G. Sauthoff, *Z. Metallkde.* 83 (1992) 679/684
13. L. Machon, Dissertation RWTH Aachen (1992)
14. I. Jung, Dissertation RWTH Aachen (1986)
15. M. Rudy, Dissertation RWTH Aachen (1986)
16. G. Frommeyer, P. v. Czarnowski, *Z. Metallkde.* 81 (1990) 756/760
17. R. Rosenkranz, Dissertation TU Clausthal (1992)
18. A. Korner, *Phil. Mag. A* 58 (1988) 507/522
19. Y. Q. Sun, P. M. Hazzledine, *Phil. Mag. A* 58 (1988) 603/618
20. W. Wunderlich, Th. Kremser, G. Frommeyer, *Acta. Met.* 41 (1993) 1791/1799
21. W. Wunderlich, Th. Kremser, G. Frommeyer, *Z. Metallkde.* 81 (1990) 802/808
22. V. Gerold, H. P. Karnthaler, *Acta metall.* 37 (1989) 2177
23. J. Klöwer, Dissertation RWTH Aachen (1989)
24. J. H. Schröder, *VDI-Fortschrittsberichte* 131, VDI-Verlag Düsseldorf (1987)
25. W. Kowalski, Dissertation RWTH Aachen (1991)
26. C. P. Reip, Dissertation RWTH Aachen (1991)
27. S. A. Court, V. K. Vasudevan, H. L. Fraser, *Phil. Mag. A* 61 (1990) 141/158
28. S. C. Huang, E. L. Hall, *Acta met. mat.* 39 (1991) 1053/1060
29. W. Wunnike-Sanders, Dissertation RWTH Aachen (1992)

Angenommen: 10. Dezember 1993

Accepted: December 10, 1993

Translation: W. Wunderlich

Anschriften der Verfasser/Authors' addresses:

RWTH Aachen, Institut für Metallkunde und Metallphysik, Kopernikusstraße 14, D-52056 Aachen  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Straße 1, D-40237 Düsseldorf

---