

# Mikroanaliza faz v zlitini Nimonic 80 A s kombinacijo REM — EDS

UDK: 620.187:621.385.833.28  
ASM/SLA: M 21e, Nib

H. Kaker

*Razvoj in uporaba kompleksnih superzlitin za različne visokotemperaturne aplikacije zahteva poznavanje kvantitativnih podatkov, ki se nanašajo na morfologijo, velikost in porazdelitev precipitativov v teh superzlitinah. Članek obravnava mikroanalizo faz v zlitini Nimonic 80 A z energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS) v raster elektronskem mikroskopu (REM).*

## 1. UVOD

Nimonic 80 A je Ni-Cr zlitina z obstojnimi mehanskimi lastnostmi do 815°C<sup>1</sup>. Zato se uporablja predvsem za lopatice in druge dele turbin, sisteme izgoravanja pri plinskih turbinah, dele motorjev z notranjim izgoravanjem, kovaška orodja, matrice, dele za peči, vzmeti za visoke temperature itd.

Mehanizem utrjevanja te zlitine je sestavljen iz dveh delov, to je iz raztopinskega utrjevanja in izločevalnega utrjevanja. Prevladujoči mehanizem je izločevalno utrjevanje, ki ga povzroča faza  $\gamma'$ . Faza  $\gamma'$  — Ni<sub>3</sub> (Ti, Al) ima široko območje sestav v odvisnosti od vsebnosti Ti in Al v zlitini. Pomembna lastnost faze  $\gamma'$  v komercialnih zlitinah je, da tvori fino disperzne izločke s sferično ali kubično morfologijo. Ima urejeno ploskovno centrirano kubično kristalno strukturo, ki je koherentna s ploskovno centrirano kubično strukturo matrice. Zaradi tega imajo izločki te faze majhno površinsko energijo, kar ima za posledico dolgo časovno stabilnost pri visokih delovnih temperaturah. Toplotna obdelava Ni zlitin zajema prvo ogrevanje na visoko temperaturo, običajno v območje 1040 do 1100°C, da se raztopi vsa faza  $\gamma'$  in nekaj karbidov. Nato sledi žarjenje v območju 800 do 1050°C za precipitacijo karbidov in njihovo optimalno porazdelitev. Izločevalno utrjevanje poteka v območju 700–800°C, kjer se iz matrice izloča faza  $\gamma'$ , katere rast je časovno odvisna in je podvržena zakonu rasti  $\bar{r}^3(t) = k \cdot t$ , kjer je  $\bar{r}$  povprečna velikost faze  $\gamma'$ ; t je čas in k je konstanta.

Vpliv legirnih elementov v zlitini je takle:

Cr — je dodan zlitini prvenstveno zaradi tega, da poveča korozijsko obstojnost in tvori Cr karbide, ki imajo pomembno vlogo v procesu utrjevanja pri visokih temperaturah.

Al, Ti, Nb — so prisotni v utrjevalnem materialu pri tvorbi faze  $\gamma'$  — Ni<sub>3</sub> (Ti, Al). Nb lahko zamenja del Ti in Al v fazi  $\gamma'$ , pri večji vsebnosti (nad 4%) pa tvori posebno fazo Ni<sub>3</sub>Nb. Ti in Nb tvorita tudi karbide. Al ima ugoden vpliv na odpornost zlitine proti oksidaciji pri visokih temperaturah, ker tvori Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fe — je dodano zaradi tega, da zamenja Ni v zlitini in jo s tem poceni, vendar se s povečanjem njegove vsebnosti poslabša oksidacijska odpornost zlitine pri visokih temperaturah.

Co — je dodan namesto Ni, ker zmanjšuje topnost Al in Ti v Ni-Cr matrici.

Mo, W — sta prvenstveno odgovorna za raztopinsko utrjevanje pri visokih temperaturah. Oba tvorita tudi kompleksne karbide.

B, Zr — sta dodana zlitini z namenom, da izboljšata duktilnost zlitine in obstojnost proti lomom zaradi lezenja.

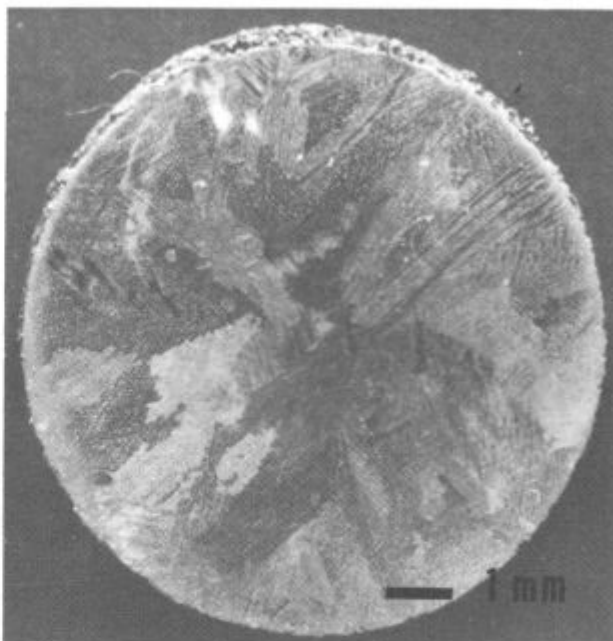
Ker je Nimonic 80 A izločevalno-utrjevalna zlitina, je proces utrjevanja kontroliran s precipitacijo faze  $\gamma'$ . Prisotnost C v zlitini da serijo karbidnih faz:

— Intergranularne primarne karbide, nitride in karbonitride splošne vrste M (C, N), kjer je M običajno Ti.

— Kromove karbide vrste M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> in M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, ki se večinoma tvorijo na mejah zrn in imajo znaten vpliv na trdnost teh območij.

## 2. EKSPERIMENTALNI POSTOPEK

Preiskovano zlitino Nimonic 80 A smo preiskovali z optično mikroskopijo (OM), raster elektronskim mikroskopom (REM), analizatorjem slike (MPA — Micro Particle Analyzer) in kvantitativno mikroanalizirali z energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS). Kemična sestava preiskovane zlitine (v mas. %) je bila na-

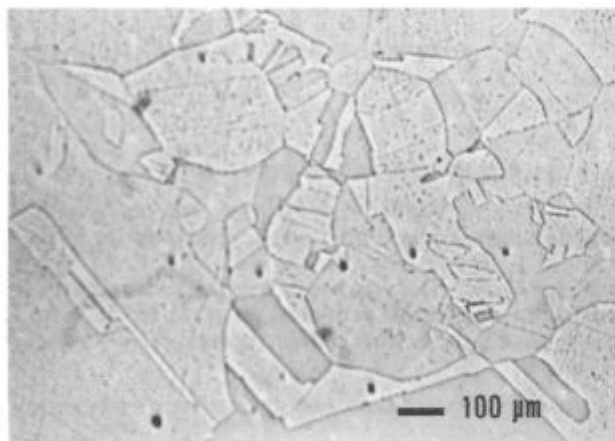


Slika 1  
Makrostruktura zlitine Nimonic 80A  
Fig. 1  
Microstructure of the Nimonic 80A alloy

slednja: 0,03 % C, 0,002 % S, 0,19 % Si, 19,40 % Cr, 75,53 % Ni, 2,28 % Ti, 1,26 % Al, 1,21 % Fe, <0,01 % Cu, 0,07 % Mn, <0,002 % Pb in 0,003 % Zr. Vzorce velikosti  $\varnothing 9 \times 10$  mm smo raztopno žarili 8 ur na 1080°C, jih nato počasi ohlajali v peči do sobne temperature in jih nato izločevalno utrjevali 16 ur na 700°C ter počasi ohlajevali v peči do sobne temperature. Vzorce smo nato brusili na SiC papirjih, gradacije 240, 320, 400, 600 in 1000, polirali z diamantno pasto ( $\sim 4-7 \mu\text{m}$ ) in glinico ( $1-3 \mu\text{m}$ ) ter jedkali s Fry-jevim jedkalom (200 g  $\text{CuCl}_2$ , 1 l koncentrirane  $\text{HCl}$  in 1 l destilirane vode). Vzorce smo pred preiskavo še ultrazvočno očistili.

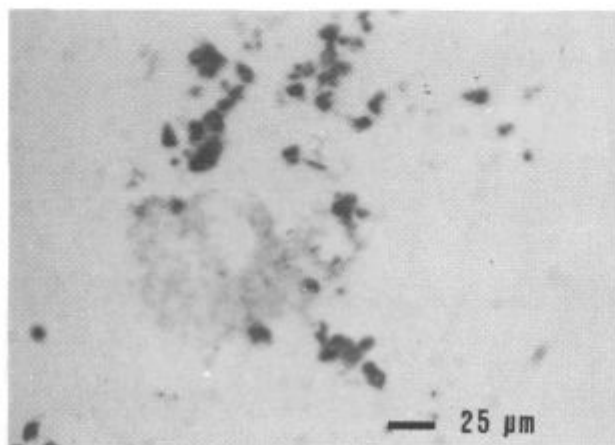
### 3. METALOGRAFSKE PREISKAVE

Slika 1 prikazuje tipično dendritno makrostrukturo zlitine Nimonic 80 A, makrojedkano s 50 % vodno raztopino  $\text{HCl}$ . Slika 2 prikazuje mikrostrukturo poliranega vzorca z vidnimi mejami zrn, dvojčki in karbidi, ki so locirani na mejah zrn ter v notranjosti posameznih zrn. Preiskava z OM na poliranem obrusu je odkrila tudi mesta, ki so obogatena z Al in Ti (slika 3). Takšna območja v vzorcih literatura<sup>1</sup> označuje kot mesta, ki so



Slika 2  
Mikrostruktura poliranega vzorca, pov. 100 $\times$ , OM

Fig. 2  
Microstructure of the polished sample, magn. 100 $\times$ , OM



Slika 3  
Mesta, obogatena z Al in Ti, pov. 500 $\times$ , OM

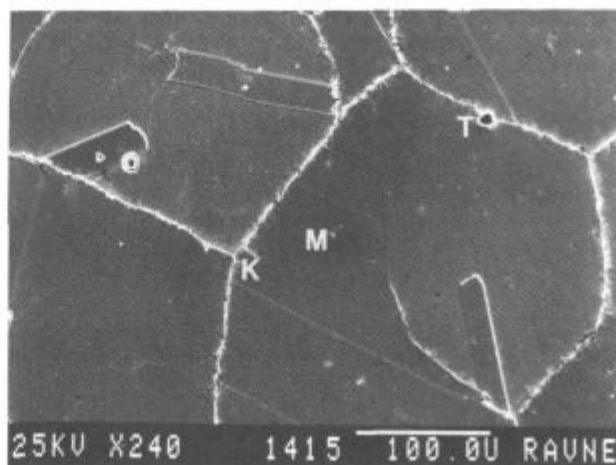
Fig. 3  
Spots rich in Al and Ti, magn. 500 $\times$ , OM

po vsej verjetnosti nastala zaradi segregacije Al in Ti v meddendritne prostore pri strjevanju ingotov te zlitine. Prisotnost teh mest v zlitinah je nezaželena, ker zmanjšujejo trdnost in duktilnost nikljevih zlitin.

### 4. MIKROANALIZA FAZ V ZLITINI NIMONIC 80A

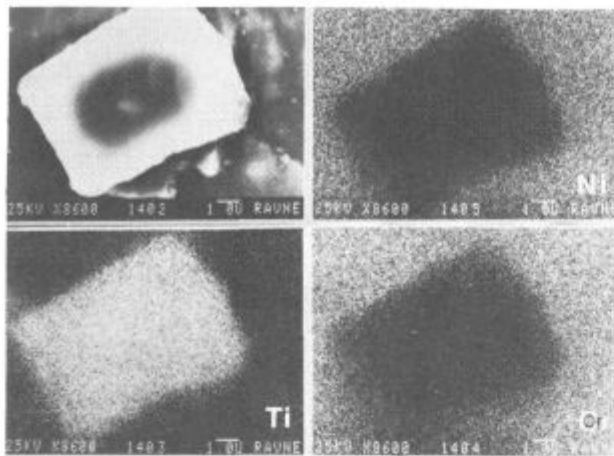
Mikroanaliza posameznih strukturnih faz v zlitini Nimonic 80A je bila izvršena z REM — firme JEOL JSM 35-CF in EDS firme EDAX. Vzorci so bili analizirani pri naslednjih eksperimentalnih pogojih: pospeševalna napetost 25 kV, nagibni kot vzorca 27,8°, odzumni kot detektorja 45,1° in čas zbiranja spektra 160 s.

Ker pa je ZAF postopek kvantitativne mikroanalize zasnovan na predpostavki, da je vzorec ali analizirana faza na območju 3 do 10  $\mu\text{m}$  lokalno ravna in kemično homogena, smo najprej analizirali vpliv morfoloških značilnosti posameznih mikrostrukturnih komponent v preiskovani zlitini na kvantitativno EDS mikroanalizo. Zaradi tega smo vzorec kvantitativno analizirali z analizatorjem slike (MPA), ki je sestavni del REM. Slika 4 prikazuje mikrostrukturo preiskovane zlitine, ki vsebuje titanove karbonitride (T), intergranularne kromove karbide (K) na mejah zrn in matrico (M), v kateri je enakomerno porazdeljena faza  $\gamma'$ . Slike 5, 6 in 7 prikazujejo titanov karbonitrid, kromove karbide in fazo  $\gamma'$  pri večjih povečavah. Kvantitativna metalografska analiza v 10 poljih je pokazala, da mikrostruktura vsebuje 2,36 % kromovih karbidov s povprečno velikostjo 3,3  $\mu\text{m}$  in približno 0,1 % titanovih karbonitridov s povprečno velikostjo 8,13  $\mu\text{m}$  ter da je velikost zrn matrice med 200—600  $\mu\text{m}$ . Iz opravljene kvantitativne analize mikrostrukture vidimo, da je velikost karbidov večja od spodnje meje za kvantitativno mikroanalizo, medtem ko so delci faze  $\gamma'$  premajhni. Nadaljnji pojav, ki onemogoča analizo te faze v metalografskih obrusih, je sekundarna fluorescenca Cr-Ni matrice, ki v celoti prekrije posneti spekter faze  $\gamma'$ . Slika 8 prikazuje shematski spekter zlitine Nimonic 80A in iz njega vidimo, da vsi energijsko višje ležeči karakteristični rentgenski vrhovi vzbujajo nižje ležeče karakteristične vrhove s sekundar-



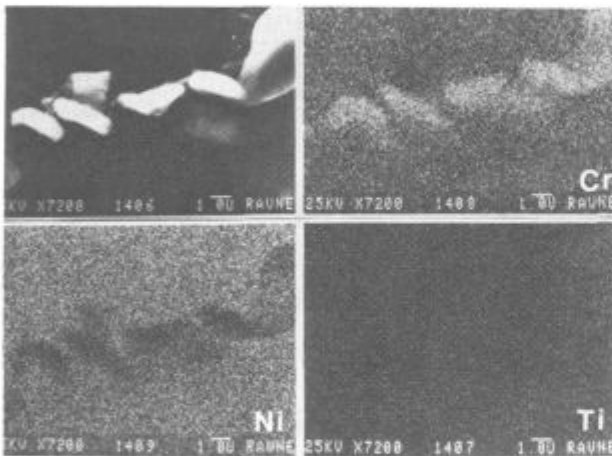
Slika 4  
Mikrostruktura zlitine Nimonic 80A, pov. 240 $\times$ , posneta s sekundarnimi elektroni

Fig. 4  
Microstructure of the Nimonic 80A alloy, magn. 240 $\times$ , photographed by the secondary electrons



Slika 5  
Titanov karbonitrid in porazdelitvene rentgenske slike za Ni, Ti in Cr, pov. 8600 ×

Fig. 5  
Titanium carbonitride and X-ray pictures of distribution of Ni, Ti, and Cr, magn. 8600 ×



Slika 6  
Kromova karbidna faza in porazdelitvene rentgenske slike za Cr, Ni in Ti, pov. 7200 ×

Fig. 6  
Chromium-carbide phase and X-ray pictures of distribution of Cr, Ni, and Ti, magn. 7200 ×

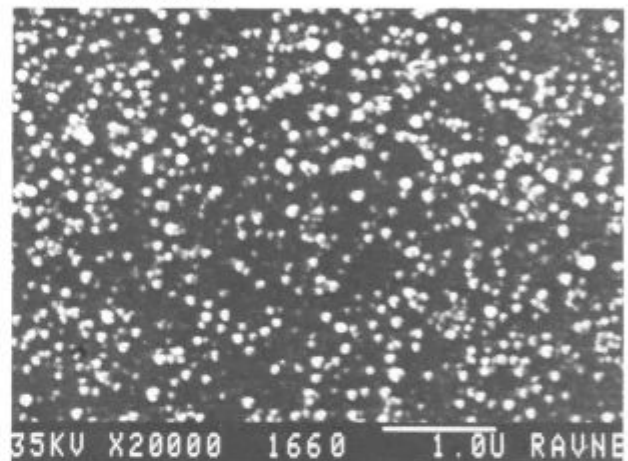
no fluorescenco. Problem analize faze  $\gamma'$  smo rešili s pripravo ogljikove ekstrakcijske replike faze  $\gamma'$  in uporabo modela za kvantitativno mikroanalizo tankih filmov<sup>2</sup>. Ta model se uporablja v mikroanalizi tankih vzorcev v TEM. Pri izračunu koncentracij ne upošteva absorpcije in fluorescenc rentgenskega sevanja ter je dober približek za mikroanalizo faze  $\gamma'$  v ogljikovi ekstrakcijski repliki.

Kvantitativno EDS rentgensko mikroanalizo posameznih mikrostrukturnih komponent smo opravili na jedkanem vzorcu po metodi brez standardov, to je z matematičnim izračunom čistih elementnih intenzitet za standarde. Slika 5 prikazuje tipičen vključek titanovega karbonitrida in posnete porazdelitvene rentgenske slike za Ni, Ti in Cr. Slika 9 prikazuje spekter titanovega karbonitrida in tabela 1 kaže rezultate točkaste kvantitativne mikroanalize.

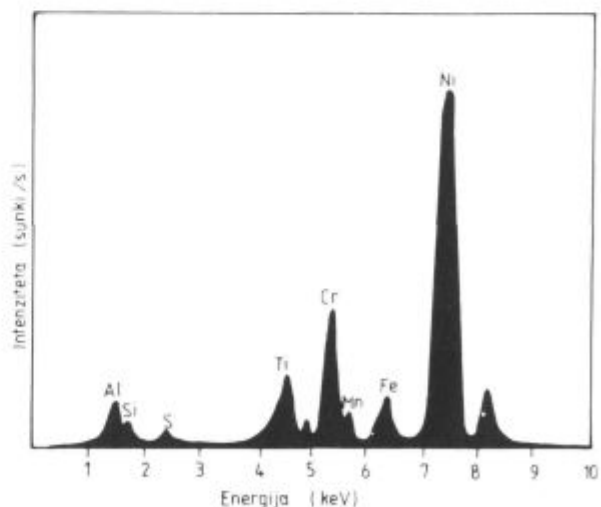
Tabela 1: Točkasta mikroanaliza titanovega karbonitrida

	masni %						
	Al	Si	S	Ti	Cr	Fe	Ni
1	0,30	—	—	91,63	1,62	0,25	6,19
2	0,36	0,22	—	90,96	1,64	0,30	6,51
3	—	—	0,13	91,56	1,39	0,31	6,60
4	—	—	—	90,99	1,78	—	7,22
5	—	—	—	91,55	1,93	—	6,52
6	0,24	0,24	—	92,35	1,56	—	5,60
7	0,55	0,45	—	90,23	1,39	0,37	7,02
8	0,34	—	—	91,03	1,54	—	7,08
9	—	0,38	0,19	91,18	1,66	—	6,57
10	—	—	—	90,38	1,83	0,34	7,44
$\bar{C}$	0,36	0,32	0,16	91,18	1,63	0,31	6,67
$\sigma$	0,11	0,11	0,05	0,62	0,18	0,04	0,54

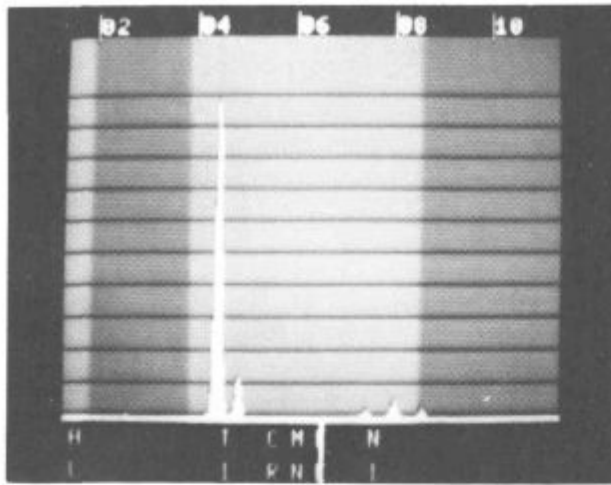
\* Kjer je  $\bar{C}$  srednja vrednost merjenih koncentracij in  $\sigma$  je standardni odklon.



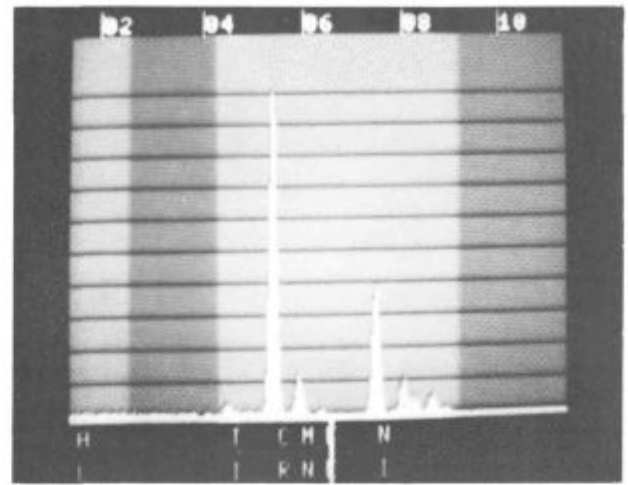
Slika 7  
Faza  $\gamma'$ , pov. 20.000 ×, posneta s sekundarnimi elektroni  
Fig. 7  
Phase  $\gamma'$ , magn. 20,000 ×, photographed by the secondary electrons



Slika 8  
Shematski spekter zlitine Nimonic 80A  
Fig. 8  
Schematic spectrum of the Nimonic 80A alloy



Slika 9  
Spekter titanovega karbonitrida  
Fig. 9  
Spectrum of titanium carbonitride



Slika 10  
Spekter kromovega karbida  
Fig. 10  
Spectrum of chromium carbide

Vidimo, da je povprečna sestava titanovega karbonitrida 0,36 % Al, 0,32 % Si, 0,16 % S, 91,18 % Ti, 1,63 % Cr, 0,31 % Fe in 6,67 % Ni. Velik prispevek Ni v povprečni sestavi faze je zaradi indirektnega vzbujanja matrice z emitiranim rentgenskim sevanjem in verjetno penetracijo elektronskega curka skozi analizirano fazo.

Slika 6 prikazuje Cr karbide na mejah zrn in porazdelitvene rentgenske slike za Cr, Ni in Ti. Slika 10 prikazuje spekter analizirane Cr faze, tabela 2 pa kaže rezultate kvantitativne mikroanalize.

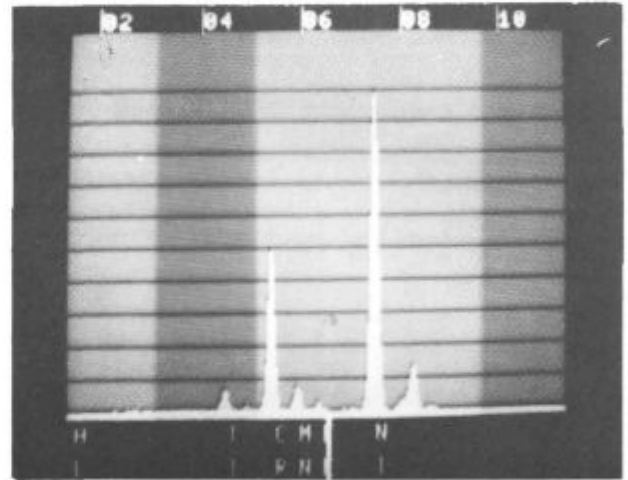
Tabela 2: Točkasta mikroanaliza kromovega karbida

	masni %					
	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
1	2,03	—	1,57	53,86	1,08	41,45
2	1,48	0,37	1,08	69,27	0,56	27,30
3	1,53	—	1,26	65,93	0,67	30,60
4	1,57	—	1,30	60,62	0,99	35,50
5	2,84	—	1,76	41,87	1,04	52,48
6	2,77	—	1,93	36,78	1,21	57,41
7	1,71	—	1,76	48,56	1,12	46,84
8	1,94	—	1,45	54,89	0,94	40,78
9	1,73	—	1,64	50,80	0,95	44,64
10	1,18	—	1,69	54,10	0,97	42,07
Č	1,87	0,37	1,54	53,66	0,94	41,90
σ	0,54	—	0,26	10,01	0,19	9,23

Iz porazdelitvenih rentgenskih slik za posamezne elemente vidimo, da je na meji zrna prisoten Cr, Ni pa je porazdeljen v matrici in ga na mejah zrn skoraj ni, medtem ko je Ti več ali manj enakomerno porazdeljen v mikrostrukturi.

Matrico preiskovane zlitine smo analizirali po načinu površinske mikroanalize in z velikostjo rastra 600 μm × 600 μm. Povprečna sestava 10 analiz je 2,23 % Al, 0,35 % Si, 2,29 % Ti, 19,32 % Cr, 1,10 % Fe in 74,99 % Ni. Rezultati mikroanalize kažejo, da se sestava matrice precej dobro ujema z rezultati kemične analize zlitine. Slika 11 prikazuje spekter matrice.

Kvantitativno mikroanalizo faze γ' v zlitini Nimonic 80A smo opravili na ogljikovi ekstrakcijski repliki faze γ', ki jo prikazuje slika 7.



Slika 11  
Spekter matrice  
Fig. 11  
Spectrum of matrix

Mikroanalizo smo izvršili na dva načina, in sicer s površinsko mikroanalizo preko celotnega zornega polja in s točkasto mikroanalizo.

Tabela 3: Površinska mikroanaliza faze γ'

	mas. %		
	Al	Ti	Ni
1	14,13	13,13	72,46
2	11,67	12,95	75,38
3	33,86	10,05	56,08
4	11,11	11,33	77,56
5	10,58	13,84	75,58
6	9,28	14,12	76,60
7	9,84	14,70	75,45
8	12,25	15,70	72,34
9	10,18	13,71	76,11
10	11,27	14,16	74,57
Č	13,42	13,40	73,21
σ	7,31	1,59	6,24



Tabela %: Točkasta mikroanaliza faze  $\gamma'$ 

	masni %		
	Al	Ti	Ni
1	15,59	12,16	72,25
2	11,42	14,48	74,10
3	14,46	13,13	72,42
4	11,40	13,51	75,08
5	12,04	13,95	74,00
6	10,40	13,71	75,89
7	12,04	13,95	75,88
8	10,40	13,70	75,85
9	12,46	11,39	76,14
10	9,76	13,64	70,60
$\bar{C}$	11,99	13,36	74,82
$\sigma$	1,82	0,92	1,55

Tabeli 3 in 4 kažeta, da med obema načinoma analize ni bistvene razlike v dobljenih rezultatih, ki se precej dobro ujemajo s stehiometrično sestavo faze

$\gamma'$  — Ni<sub>3</sub> (Al, Ti) (70,16 mas. % Ni, 19,08 mas. % Ti in 10,75 mas. % Al).

## 5. SKLEPI

Mikroanaliza faz v zlitini Nimonic 80A je pokazala, da so v preiskovanem vzorcu prisotni titanovi karbonitridi, Cr karbidi, ki so locirani na mejah zrn, in faza  $\gamma'$ , ki je enakomerno porazdeljena v matrici zlitine in ima povprečno velikost med 60 do 80 nm. Mikroanaliza faze  $\gamma'$  v ogljikovi ekstrakcijski repliki z uporabo modela za zvezne tanke filme je pokazala, da se dobljeni rezultati zelo dobro ujemajo s stehiometrično sestavo faze  $\gamma'$ .

## Literatura

1. W. Betteridge + sod.: The Nimonic Alloys, Edward Arnold, London, str. 36—105.
2. J. C. Russ: Principles of EDAX Analysis on the Electron Microscope, EDAX International Inc., 1978, str. 31—77.
3. H. Kaker: Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, 1986, str. 25—39.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel wird die Phasenmikroanalyse in der Legierung Nimonic 80A mit dem EDS im Rasterelektronenmikroskop behandelt. Die Mikroanalyse der einzelnen Phasen ist an einer geätzten Probe dieser Legierung durchgeführt worden und zeigte, dass in der Legierung Titankarbonitride mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung 0,36 % Al, 0,32 % Si, 0,16 % S, 91,18 % Ti, 1,63 % Cr, 0,31 % Fe und 6,67 % Ni im Innern und an der Grenze der Körner loziert sind. An den Korngrenzen dieser Legierung befinden sich Cr Karbide mit einer

durchschnittlichen Zusammensetzung 1,87 % Al, 0,37 % Si, 1,54 % Ti, 53,66 % Cr, 0,94 % Fe und 41,90 % Ni. Im Innern der Körner ist die  $\gamma'$  Phase — Ni<sub>3</sub> (Al, Ti) mit einer durchschnittlichen Größe von 60—80 nm (600—800 Å) gleichmäßig verteilt. Deren Zusammensetzung ist durch die Anwendung von Kohlenstoffextraktionsabdruck und dem Modell für die qualitative Analyse von dünnen Schichten bestimmt worden.

## SUMMARY

The present paper treats the phase microanalysis of the Nimonic 80A alloy by the energy-dispersive spectrometer in the scanning electron microscope. Microanalysis of single phases was made on an etched sample of this alloy and it revealed the presence of titanium carbonitrides in the alloy being placed on the grain boundaries and in the interior of grains, and having an average composition of 0.36 % Al, 0.32 % Si, 0.16 % S, 91.18 % Ti, 1.63 % Cr, 0.31 % Fe and 6.67 % Ni. On the grain

boundaries of the alloy there were found also Cr carbides of the average composition: 1.87 % Al, 0.37 % Si, 1.54 % Ti, 53.66 % Cr, 0.94 % Fe, and 41.90 % Ni. In the grain interior phase  $\gamma'$  — Ni<sub>3</sub> (Al, Ti) with the average size of 60 to 80 nm (600 to 800 Å) was uniformly distributed. Its composition was determined by the carbon extraction replica and by the model for quantitative analysis of thin films.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная статья рассматривает микроанализ фаз в сплаве Nimonic 80 A с энергетическим дисперсионным спектрометром в растровом электронном микроскопе. Микроанализ отдельных фаз был выполнен на травлённом образце этого сплава. Исследования показали, что в сплаве находятся карботитриды элемента титана, которые расположены на границах и в внутренности зёрен, их состав в среднем следующий: 0,36 % Al, 0,32 % Si, 0,16 % S, 91,18 % Ti, 1,63 % Cr, 0,31 % Fe и 6,67 % Ni.

На границах зёрен этого сплава размещены Cr карбиды, которых средний состав 1,87 % Al, 0,37 % Si, 1,54 % Ti, 53,66 % Cr, 0,94 % Fe и 41,90 % Ni.

Внутри зёрен равномерно распределена фаза  $\gamma'$  — Ni<sub>3</sub> (Al, Ti), величина которой в среднем 60—80 нм (600—800 Å) и состав которого определен при применении углеродовой реплики и модели для количественного анализа тонких плёнок.