

**Sonderbände der Praktischen Metallographie**  
Herausgegeben von **Günter Petzow**

**Metallographie –**  
**Untersuchungs- und Präparationsmethoden**  
**zur Werkstoff-Forschung, Qualitätssicherung**  
**und Schadensanalyse**

**Bearbeiter:**

**Karin Dieser**  
**Wolf-Ulrich Kopp**  
**Michael Pohl**



*TU=UR ab.*

**Berichte der Metallographie-Tagung Garmisch-Partenkirchen**  
**28. bis 30. September 1988**

Veranstalter:

Fachausschuß Metallographie  
der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde

Unterausschuß Metallographie im Werkstoffausschuß  
des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung  
an der Montanuniversität Leoben

Technisch-Wissenschaftlicher Verein  
„Eisenhütte Österreich“

Deutsche Keramische Gesellschaft



Dr. Riederer-Verlag GmbH, Stuttgart 1989

# EXTRAKTIONSDREPLIKAS VON $\gamma'$ -AUSSCHIEDUNGEN UND DISPERSOIDEN AUS ODS-SUPERLEGIERUNGEN

J.H. Schröder, H. Opielka, B. Hauke, und E. Arzt

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

## Kurzfassung

Für ODS-Superlegierungen wurde eine Methode zur Herstellung von Extraktionsreplikas mit  $\gamma'$ -Ausscheidungen und Dispersoiden entwickelt. Die Replikas wurden im TEM, REM und im lichtmikroskopischen Dunkelfeld untersucht. Die Technik eignet sich dafür, Teilchen chemisch zu analysieren und die Dispersoidverteilung großflächig zu beurteilen.

## EXTRACTION OF $\gamma'$ PRECIPITATES AND DISPERSOIDS FROM ODS SUPERALLOYS

### Abstract

A method was developed to produce extraction replica foils with  $\gamma'$  precipitates and dispersoids of ODS superalloys for TEM, SEM and dark-field microscopy. This technique can be applied for element analysis of the particles and for assessing the dispersoids distribution over large areas.

### 1. Einleitung

Oxiddispersionsgehärtete (ODS = oxide dispersion strengthened) Superlegierungen stellen eine wichtige Klasse metallischer Hochtemperaturwerkstoffe dar. Sie werden in Gasturbinen, Verbrennungsmotoren und im chemischen Apparatebau eingesetzt. Ihre außergewöhnlich gute Hochtemperaturfestigkeit beruht auf einer Dispersion von nicht scheidbaren Oxidteilchen - den Dispersoiden -, die bis zu hohen Temperaturen thermisch stabile Hindernisse für die Versetzungsbewegung darstellen. Die Dispersoide bewirken noch bei homologen Temperaturen von 0,9, bei denen andere festigkeitssteigernde Mechanismen - wie z.B. Mischkristall- oder Ausscheidungshärtung - nicht mehr oder nur noch sehr schwach wirksam sind, einen deutlichen Kriechwiderstand. Die Dispersoide haben einen mittleren Teilchendurchmesser von ca. 30 nm und einen mittleren Abstand von ca. 100 nm. Die Festigkeit bei mittleren Temperaturen wird bei Ni-Basis-Superlegierungen von  $\gamma'$ -Ausscheidungen getragen.

Durch den pulvermetallurgischen Herstellungsprozeß des mechanischen Legierens sollen die Dispersoide möglichst homogen verteilt werden. Um statistisch gesicherte Aussagen über die Quali-

tät des mechanischen Legierens zu erhalten, ist eine großflächige Beurteilung der Dispersoidverteilung nötig. Einzelne TEM-Bilder können lediglich qualitative Aussagen über die Verteilung in sehr kleinen Bereichen liefern.

Außerdem muß geprüft werden, wie sich die chemische Zusammensetzung der Teilchen während der Herstellung und Beanspruchung ändert. Bei Elementanalysen an gedünnten Folien kann man die Teilchen aber immer nur zusammen mit der sie umgebenden Matrix analysieren.

Die oben genannten Schwierigkeiten können dadurch überwunden werden, daß die Teilchen aus der Matrix extrahiert und somit gesondert den Analysen zugänglich gemacht werden. Im folgenden stellen wir Verfahren vor, die es ermöglichen, Dispersoide oder  $\gamma'$ -Ausscheidungen getrennt zu extrahieren. Es wird erläutert, für welche Untersuchungen die Replikatechnik herangezogen werden kann.

## 2. Die Extraktionsreplika-Technik

Die nächsten Abschnitte geben Rezepte für ODS-Legierungen auf Ni-Basis ( $\gamma'$ -Ausscheidungen und Dispersoide) und auf Fe-Basis (nur Dispersoide) an. An den Replikas können dann Teilchengrößenverteilung, chemische Zusammensetzung und Strukturparameter bestimmt werden.

### 2.1 Extraktionsreplikas von Ni-Basis-Legierungen mit $\gamma'$ für TEM Untersuchungen

- Polieren mit Diamant bis  $1 \mu\text{m}$
- anodisch ätzen in 10%iger, wäßriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 5V bei RT, 8-10s. (Die Probe sieht dann makroskopisch matt-grau aus. Wenn sich ein bräunlicher oder blauer Niederschlag bildet, war die Ätzung für die spezielle Legierung zu stark. Man kann dann die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentration bis auf 3% und die Spannung bis auf 2V reduzieren. Ansonsten ist dies ein sehr sicheres Ätzmittel, das im allgemeinen im Becherglas und mit einfachen Netzgeräten durchgeführt werden kann.)
- Kohleschicht aufdampfen (3 bis 5 Kohlefäden; soweit die gerätetechnische Ausrüstung es zuläßt: langsam und allseitig schräg bedampfen)
- Verstärkungsschichten aus Formvar (2,5% in Chloroform) und Kollodium (10% in Isoamylacetat) aufbringen
- gewünschte Probenbereiche mit Skalpell einschneiden
- Ablösen der Folienstücke von der Probe nach Wechselbädern in heißem und kaltem Wasser
- Kollodium in Isoamylacetat auflösen
- Replikafolien mit Trägernetzchen auffischen.

Bild 1 zeigt eine TEM-Aufnahme eines  $\gamma'$ -Extraktionsreplikas. Die Würfelform der  $\gamma'$ -Ausscheidungen und ihre Größe (ca. 400 nm) sind gut zu erkennen. Bei der Beurteilung der  $\gamma'$ -Verteilung ist allerdings Vorsicht geboten, da nicht immer alle Teilchen extrahiert werden. Diese Replikas eignen sich insbesondere für STEM-EDX und die Gitterparameterbestimmung mittels Elektronenbeugung am TEM. Außerdem kann an solchen Folien direkt der  $\gamma'$ -Gitterparameter mittels Guinier-Aufnahme bestimmt werden. Es sei erwähnt, daß bei dieser Ätzung auch Oxide, Nitride, Boride und Carbide extrahiert werden.

## 2.2 Extraktionsreplikas mit Dispersoiden für TEM-Untersuchungen

- Diamantpolitur bis 1  $\mu\text{m}$
- anodisch ätzen in 10%iger Perchlorsäure in Eisessig mit 5V bei RT, 2s (der Schliff sieht dann makroskopisch hellgrau bis hellbraun aus)
- mit Methanol abspülen
- Kohlebedampfen wie in 2.1
- gewünschte Probenbereiche mit Skalpell einschneiden
- Lösungsätzen, d.h. Ätzen mit Perchlorsäure wie oben, bis sich die Folienstücke vom Schliff zu lösen beginnen
- Folienstücke in Methanol aufschwimmen lassen und mit Trägernetzchen auffischen.

Eine TEM-Aufnahme einer Replikafolie mit Dispersoiden von einer ferritischen ODS-Superlegierung (Bild 2) zeigt, daß dieses Verfahren Teilchen verschiedener Größenordnungen zu extrahieren vermag (15 nm bis 150 nm). Nach dieser Präparation, die in gleicher Weise auch auf Ni-Basis-Legierungen angewendet werden kann (Bild 3), können die Dispersoide sowohl nach Form und Größe als auch nach chemischer Zusammensetzung ausgewertet werden.

Als ein Beispiel für eine Anwendungsmöglichkeit der Extraktionsreplika-Methode dienen TEM-EDX Analysen an einzelnen Dispersoiden. In Bild 4 ist das Y:Al-Verhältnis von 12 Teilchen aufgetragen (0 Gew.-% Al bedeutet, daß nur  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vorliegt). Außerdem sind die theoretischen Zusammensetzungen von YAM (Y-Al Mischoxid, monoklin), YAP (Y-Al Oxid, Perowskitstruktur) und YAG (Y-Al Granat) eingetragen. Die Matrixelemente (z.B. B, Fe, Cr) traten bei den Replikas nur in vernachlässigbarer Konzentration auf. Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß während des Heraussetzens der Teilchen die Matrix vollständig aufgelöst wird. Das Diagramm zeigt, daß die Analyseergebnisse von Dünnschichten gut mit denen von Extraktionsreplikas übereinstimmen. Letztere Methode hat gegenüber der Dünnschichttechnik den Vorteil, daß schnell und reproduzierbar große Probenbereiche präpariert werden können.

### 2.3 Extraktionsreplika mit Dispersoiden für REM- und lichtmikroskopische Untersuchungen

- Polieren und Ätzen wie bei 2.2
- Schlifffläche mit wenig Aceton benetzen
- Zelluloseacetatfolie (Handelsname: Triafol) auflegen
- nach dem Trocknen (2 bis 10 min) Folie abheben
- für lichtmikroskopische Untersuchungen wird die Triafol-Folie mit Klebeband auf eine Glasplatte möglichst plan aufgeklebt
- für REM-Untersuchungen wird die Folie in eine Maske (z.B. zwischen zwei Unterlags-scheiben) gespannt und mit Kohle bedampft oder mit Gold besputtert
- Nitride, Boride und die meisten Carbide werden aber mitextrahiert

An solchen Replikas kann man großflächig beurteilen, ob die Verteilung der Dispersoide homogen ist, oder ob infolge einer ungenügenden Vermahlung der Ausgangspulver im Strangpreßprodukt Zeilen mit sehr wenig oder gar keinen Dispersoiden vorhanden sind. Bild 5 zeigt eine REM-Aufnahme mit gleichmäßiger Dispersoidverteilung. In der Bildmitte ist eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zeile zu sehen. In Bild 6 liegt eine inhomogene Dispersoidverteilung vor. EDX-Analysen belegten, daß die auffälligen Zeilen an yttriumhaltigen Dispersoiden verarmt sind. Ein Material mit einem solchen Gefüge ist für den Einsatz nicht geeignet.

Im REM werden schmale teilchenarme Zeilen und Kanten (Bild 6) durch SE-Kanteneffekte überstrahlt und erscheinen bei kleiner Vergrößerung genauso wie übermäßige Teilchenansammlungen hell. Zur Bildentstehung am REM ist außerdem anzumerken, daß man einzelne Dispersoidteilchen deshalb so gut hell auf dunklem Grund abbilden kann, weil sie zumeist vollständig in der Folie sitzen und sich aufladen, wodurch sie dann heller und größer erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Aus diesem Grund können die Bilder nicht zur Größenbestimmung herangezogen werden. Die Homogenität der Teilchenverteilung kann mit solchen Aufnahmen aber sehr gut beurteilt werden.

Als alternative Untersuchungsmöglichkeit kann die lichtmikroskopische Untersuchung im Dunkelfeld verwendet werden. Bild 7 zeigt eine gleichmäßige Dispersoidverteilung bei einer Ni-Basis-Legierung. Bild 8 zeigt eine ellipsenförmige Dispersoidanhäufung, die von ungenügend vermahlenden Pulverpartikeln herrührt. Im Dunkelfeld sind einzelne Dispersoide – obwohl sie nur einen Durchmesser von 20 nm aufweisen – deshalb gut zu erkennen, weil an ihnen Streulichtkegel, die einen wesentlich größeren Durchmesser als die Teilchen selbst haben und lichtmikroskopisch auflösbar sind, entstehen /1/. REM und Dunkelfeldmikroskopie vermögen im Prinzip bei diesen Untersuchungen das gleiche zu leisten. Mit dem Lichtmikroskop jedoch kann man für das Auge angenehmer mikroskopieren und Flächen zügiger absuchen. Es ist aber nicht einfach, die unterschiedlich hellen Dispersoide gemeinsam photographisch abzubilden. Deshalb ist es empfehlenswert, die visuelle Prüfung am Lichtmikroskop und die photographische Dokumentation am REM durchzuführen.

### 3. Diskussion

Die Dispersoide besitzen aufgrund ihrer geringen Größe Kolloideigenschaften /2/, d.h. eine Oberflächenladung und die Fähigkeit zur Agglomeration und zu Adsorptivverbindungen. Ätzt man ein gewisses Volumen an Matrix weg, so schwimmen die freien Teilchen nicht in die Lösung, sondern werden wegen ihrer Oberflächenladung zur Anode, also zum Schliff, hingezogen. Man sieht somit auf den Replikas immer die Projektion einer Volumenverteilung. Deshalb darf nicht zu lange geätzt werden. Es sammeln sich sonst auch in dispersoidarmen Zeilen so viele Teilchen an, daß ein dichter Eindruck entsteht. Wenn eine Probe nun aber schon nach dem Ätzen makroskopisch mittel- bis dunkelbraun aussieht, muß sie nicht gleich verworfen werden. Man kann zuerst mit einem Abdruck eine Lage Dispersoide abheben und dann einen zweiten Abdruck, der Untersuchungsgegenstand wird, herstellen.

Die Fähigkeit zur Agglomeration wirkt sich nach unseren Beobachtungen so aus, daß sich Agglomerate von Dispersoiden nur in einem Einzugsbereich von ca. 200 nm Durchmesser bilden. D.h., es lagern sich immer nur Dispersoide aus nächster Nachbarschaft aneinander an. Das Bild von Inhomogenitäten, die durch ungenügendes Vermahlen oder zu geringe Umformgrade beim Strangpressen entstehen, wird dadurch nicht beeinträchtigt.

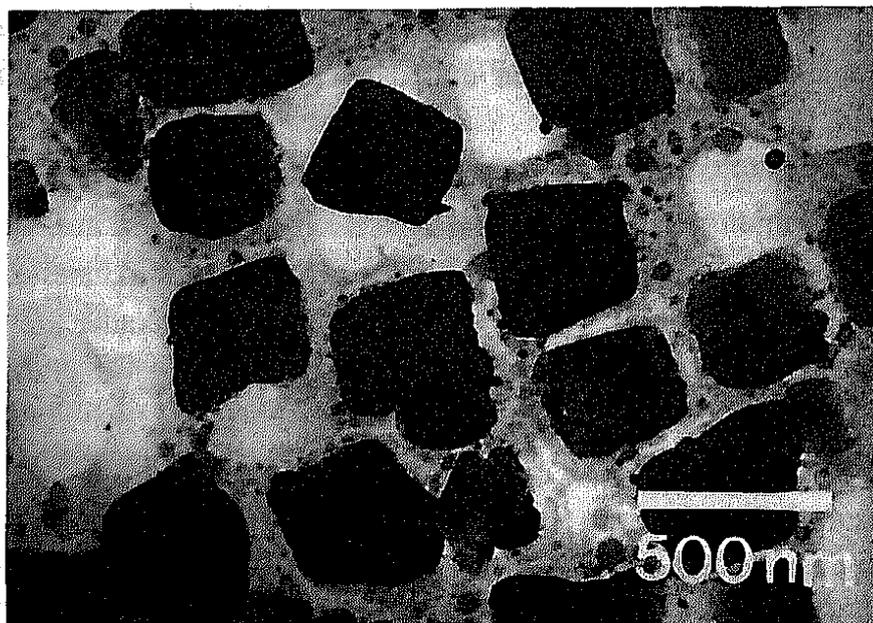
Die Fähigkeit zu Adsorptivverbindungen muß berücksichtigt werden, wenn man extrahierte Dispersoide zu Elementanalysen heranzieht. Da die Mitfällung von Fremdionen wahrscheinlich ist und quantitativ nicht ohne weiteres abgeschätzt werden kann, dürfen solche Analysen nur als grobe Näherung betrachtet werden.

### 4. Schlußbemerkungen

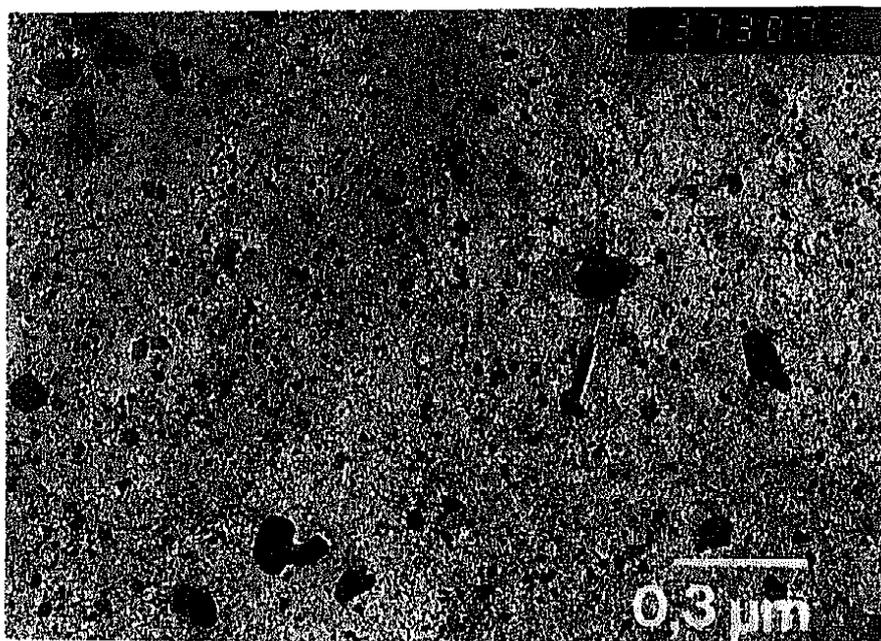
Die vorgestellten Verfahren zur Herstellung und Beurteilung von Extraktionsreplikas haben sich bei uns als gut reproduzierbare, schnelle Standarduntersuchungen zur Charakterisierung von Teilchenverteilungen sowohl in Fe- als auch in Ni-Basis-ODS-Superlegierungen bewährt. Es können  $\gamma'$ -Ausscheidungen oder Dispersoide verschiedener Größenordnungen extrahiert werden. Die Methode ermöglicht sowohl eine großflächige Beurteilung der Dispersoidverteilung als auch Zielpräparationen von bestimmten Probenbereichen (z.B. an Korngrenzen oder Defekten). An den extrahierten Teilchen können physikalisch-chemische Bestimmungen wie z.B. mit EDX gemacht werden, um die Änderung der chemischen Zusammensetzung von Dispersoiden während Herstellung und Betrieb zu verfolgen. Die Analyse von  $\gamma'$  kann Daten für PHACOMP-Rechnungen /3/ liefern. Die Extraktionsreplika-Technik ist somit für ODS-Superlegierungen eine wertvolle und aussagekräftige Untersuchungsmethode.

## 5. Literatur

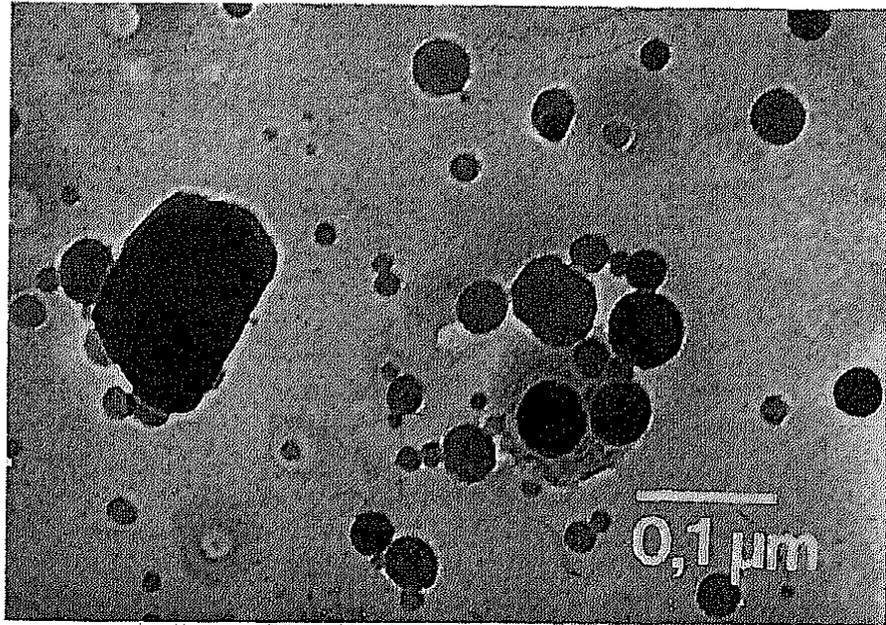
- /1/ M. Born, Optik, Springer-Verlag, Berlin (1981), S 288 ff.
- /2/ G. Jander, E. Blasius, Kolloidchemie und Chemie der Grenzflächen, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart (1973), S. 92 ff.
- /3/ C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, John Wiley & Sons, New York (1987), S. 233 ff.



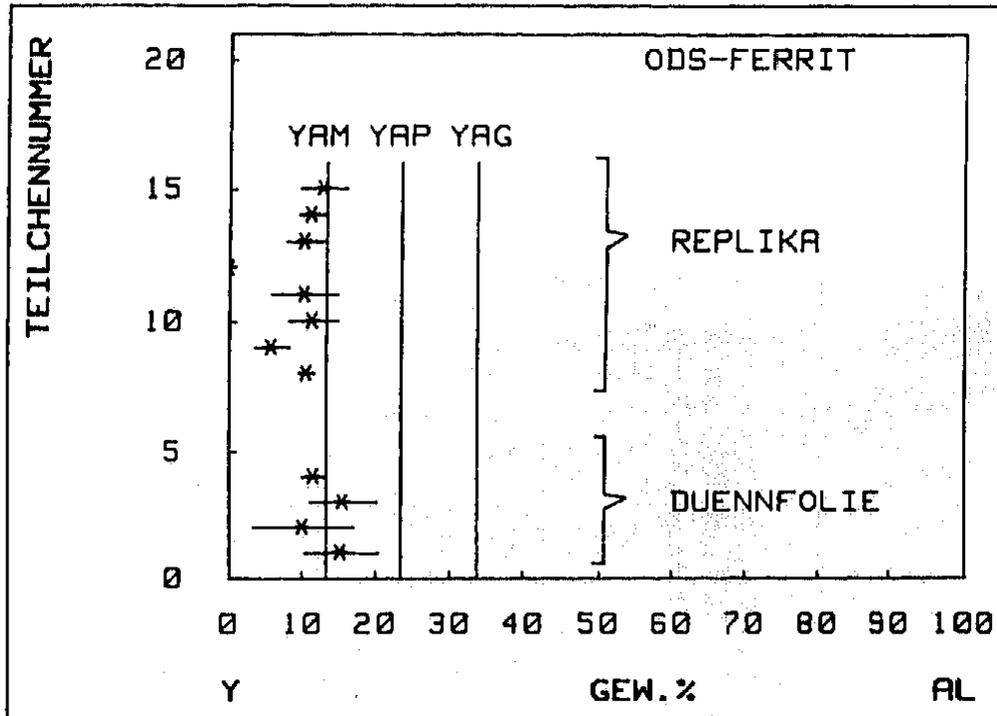
**Bild 1:** Extraktionsreplika mit  $\gamma'$ -Ausscheidungen, Ni-Basis ODS-Legierung, TEM-Aufnahme



**Bild 2:** Extraktionsreplika mit Dispersoiden, Fe-Basis ODS-Legierung, TEM-Aufnahme



**Bild 3:** Extraktionsreplika mit Dispersoiden, Ni-Basis ODS-Legierung, TEM-Aufnahme



**Bild 4:** TEM-EDX-Analyse: Y:Al-Verhältnis (Matrixelemente sind vernachlässigbar) in einer ferritischen ODS-Legierung. Vergleich Dünnsfolie - Extraktionsreplikafolie. Der Balken gibt die Größe des statistischen Fehlers an.

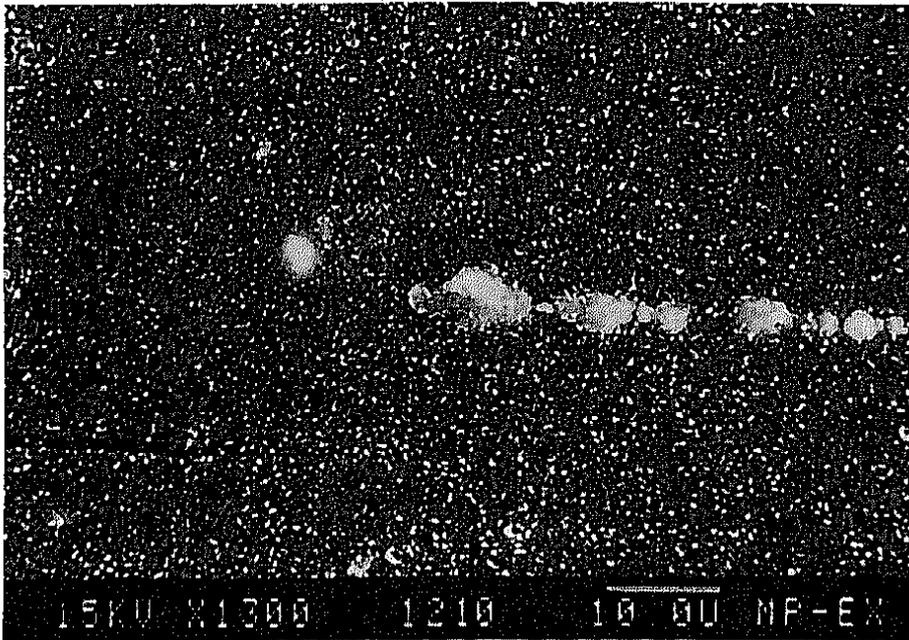


Bild 5: Triafolabdruck, homogene Dispersoidverteilung, REM-Aufnahme

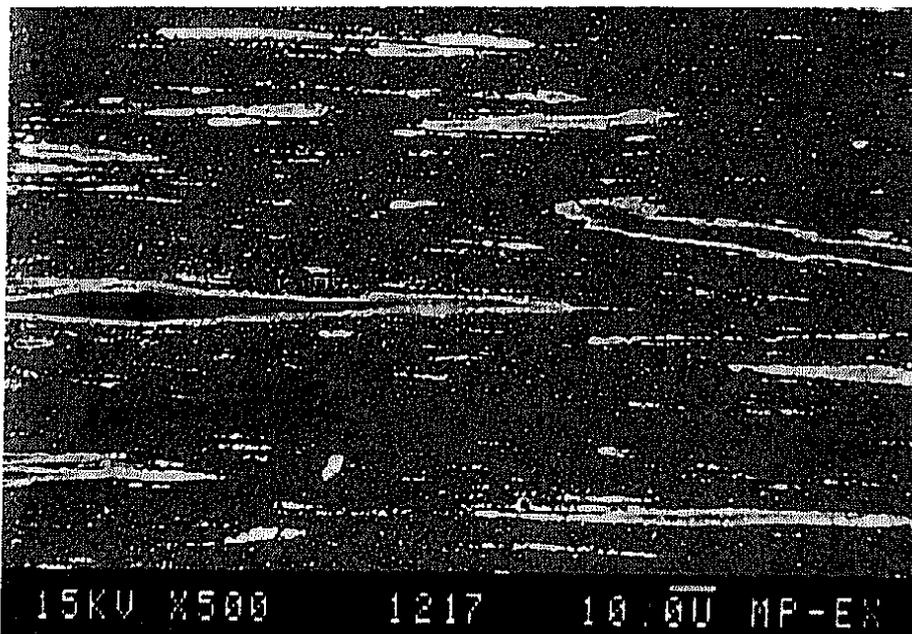


Bild 6: Triafolabdruck, inhomogene Dispersoidverteilung, REM-Aufnahme

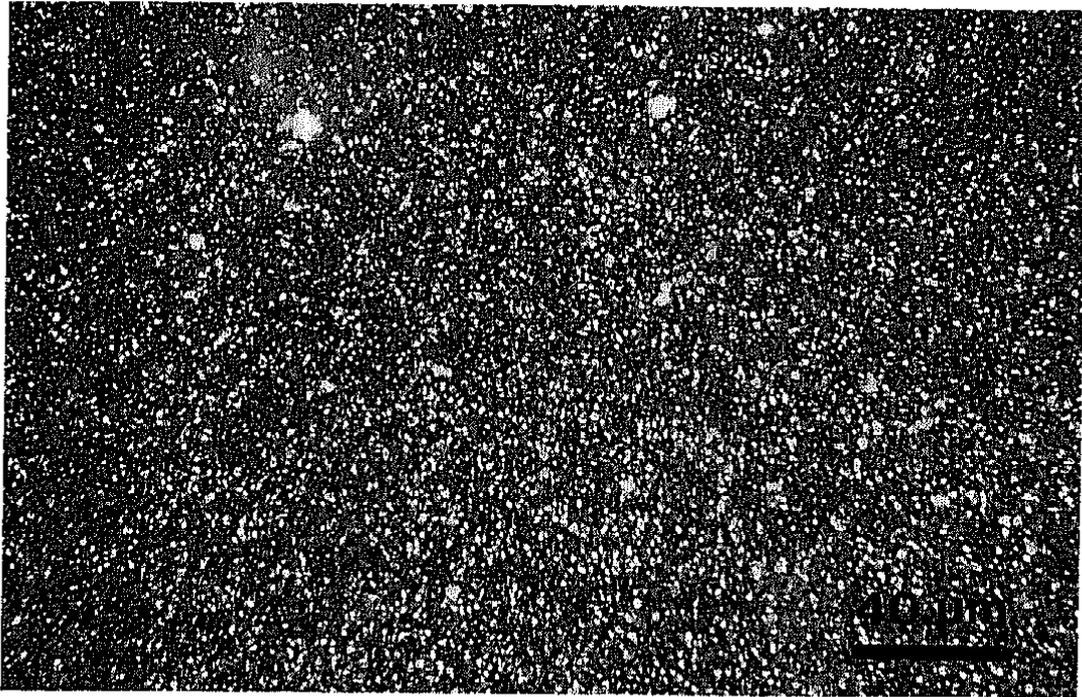


Bild 7: Homogene Dispersoidverteilung, Lichtmikroskop Dunkelfeld



Bild 8: Dispersoidanhäufung, Lichtmikroskop Dunkelfeld