

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

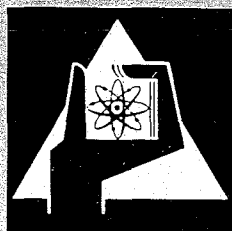
Juni 1969

KFK 987

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchung von Sonderschmelzen der Legierung Incoloy 800

K. Ehrlich, K.-H. Kramer, W. Schneider



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1969

KFK 987

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchung von Sonderschmelzen der Legierung Incoloy 800

von

K. Ehrlich, K.-H. Kramer, W. Schneider

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

1. Einleitung

Die Verwendung der Eisenbasislegierung Incoloy 800 als Hüllmaterial für Schnelle Brutreaktoren wird weniger durch deren neutronenphysikalische Eigenschaften oder ihr Bestrahlungsverhalten bei den vorgesehenen Einsatztemperaturen begrenzt. Neutronenökonomie und verbleibende Duktilität unter Bestrahlungsbedingungen ¹⁾ sind in dem geforderten Temperaturbereich durchaus günstig. Vielmehr sind es die konventionellen Zeitstandeigenschaften dieses Legierungstyps ^{2,3)}, welche den gestellten Anforderungen nicht genügen. Zwar geht aus den angeführten Untersuchungen (650 u. 700°C) hervor, daß die Langzeitstandfestigkeit mit zunehmendem Aluminium- und Titangehalt ($\Sigma \text{Al} + \text{Ti} \lesssim 1,2\%$) verbessert werden kann - infolge Bildung einer aushärtenden Phase $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, einer geordneten Überstruktur des Kfz.-Gitters - jedoch sind die im günstigsten Fall erreichbaren Werte $\left[\sigma_{B/20000h} (650^\circ\text{C}) = 10 \text{ kp/mm}^2 \right]$ nicht ausreichend. Man versuchte deshalb, durch Zugabe der mischkristallhärtenden Elemente Molybdän, Wolfram und Niob die Langzeiteigenschaften von Incoloy 800 zu verbessern.

Die vorliegende Arbeit sollte - parallel zu Zeitstandprüfungen dieser modifizierten Legierungen - den Einfluß der Zusatzelemente auf die Mischkristall- bzw. Ausscheidungshärtung untersuchen, die für die Kurzzeit- und Langzeiteigenschaften von größter Bedeutung sind.

2. Versuchsdurchführung

Es wurden drei Legierungen untersucht, deren Zusammensetzungen in Tab. 1 wiedergegeben sind. Alle Sonderschmelzen enthalten weder Al noch Ti. Damit wird eine Bildung der Phase $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ unterbunden. Die Zusammensetzung der Legierung 172/66 entspricht dem normalen Incoloy 800. Der Legierung 176/66 wurden 3,1 Gew.-% Wolfram zugesetzt, während die Legierung 175/66 außerdem noch 3 Gew.-% Molybdän und 2,7 Gew.-% Niob enthält.

Die Proben der drei Schmelzen wurden in Vakuum 3 h 1150°C homogenisiert und in Wasser abgeschreckt. Die Auslagerung erfolgte bei 650° , 725° und 800°C .

Es wurde die Vickershärte HV₃ gemessen. Von der Legierung 175/66 wurden nach der Auslagerung bei 800°C metallographische Schliffbilder angefertigt. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben auf 0,1 mm abgewalzt, wärmebehandelt und elektrolytisch mit einem Chrom-Essigsäure-Elektrolyten nach dem Bollmann-Verfahren abgedünnt. Für alle Proben wurden Gitterkonstantenbestimmungen mit dem Zählrohrdiffraktometer durchgeführt. Mit motorischem Schrittschaltwerk und Zeit-Impulsraten-Drucker wurden die Linienprofile der $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ und α_1 - α_2 $\{220\}$ -Linien vermessen und die Gitterkonstante a durch Extrapolation der Einzelwerte von a gegen $\cos^2\psi \rightarrow 0$ bestimmt. Von den Legierungen 176/66 und 175/66 wurde je eine Probe, die 1000 Stunden bei 650° und 800°C ausgelagert war, in 10%-iger Phosphorsäure elektrolytisch abgetragen, um Ausscheidungsphasen aus der Matrix ^{zu}extrahieren; vom Rückstand wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Mit Hilfe der Mikrosonde wurden die bereits elektronenmikroskopisch und röntgenographisch nachgewiesenen Ausscheidungen einer 1000 Stunden bei 800°C geglühten Probe der Legierung 176/66 untersucht, um Aufschlüsse über die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Phasen zu erhalten.

3. Versuchsergebnisse

3.1. Incoloy 800 ohne Zusätze (172/66)

Die Härtekurven der Legierung 172/66 sind in Bild 1 wiedergegeben. Die Vickershärte HV₃ wurde in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für drei Auslagerungstemperaturen aufgetragen. Es ist nur ein geringfügiger Härteanstieg zu verzeichnen. Nach 1000-stündiger Auslagerung erreicht die Härte bei allen drei Auslagerungstemperaturen ihren Ausgangswert.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergaben, daß sich

ausschließlich Karbide an Korngrenzen, Zwillingsgrenzen, Versetzungen und in sehr geringem Umfang in Bereichen ohne erkennbare Gitterfehler ausscheiden. Bild 2 zeigt eine lamellenartige Ausscheidung von $M_{23}C_6$. Bestimmte Wachstumsrichtungen sind besonders ausgeprägt. Anhand von Beugungsaufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß das Gitter der Ausscheidung dem der Matrix parallel liegt.

Bild 3 gibt ein Beispiel für Karbidausscheidungen an kohärenten und inkohärenten Zwillingsgrenzen sowie im Korninneren und an Versetzungen. Interessant dabei ist, daß die beobachteten lamellenförmigen $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen ausgehend von den inkohärenten Zwillingsgrenzen in die Matrix hineinwachsen. Für austenitische Stähle, bei denen ähnliche Effekte beobachtet wurden, konnte von Singhal und Martin ⁴⁾ ein Modell für die Bildung dieser Ausscheidungen entwickelt werden. Es geht davon aus, daß Shockley'sche Teilversetzungen entlang $\{111\}$ -Ebenen aus den inkohärenten Zwillingsgrenzen austreten und dabei Stapelfehler bilden. Das Herausgleiten wird dabei wohl im wesentlichen durch das primär in der inkohärenten Zwillingsgrenze ausgeschiedene $M_{23}C_6$ auf die Teilversetzungen bewirkt. Daran anschließend wächst $M_{23}C_6$ in den Bereich des Stapelfehlers hinein. Eine mehrmalige Wiederholung dieses Prozesses könnte dann zu den beobachteten lamellenartigen Ausscheidungen führen. Eine quantitative Überprüfung dieses Modells wurde jedoch bei dieser Legierung nicht durchgeführt.

Die röntgenographischen Aufnahmen ausgelagerter Proben (450 h 800°C) zeigen, daß neben den normal starken Matrixlinien, die in ihren Intensitätsverteilungen starke Textur aufweisen $\sphericalangle(110)$ parallel Präparatoberfläche \sphericalangle schwache Nebenreflexe zu erkennen sind, (Höhe ca. $\frac{1}{3}$ des Untergrundes). Der Bereich zwischen $2\theta = 50^\circ$ bis 85° , in dem sich diese Reflexe bei Verwendung von Cr-Strahlung gerade noch erfassen lassen, wurde mit extrem langsamer Aufnahmegeschwindigkeit und kleinem Impulsratenbereich gemessen (4 min/grad, $4 \cdot 10^3$ Imp/min = Vollausschlag). Die einigermaßen sicher zu lokalisierenden Reflexe lassen sich den Carbiden M_6C und $M_{23}C_6$ zuordnen. Es bleiben einige Linien übrig,

die sich durch Auftreten der χ -Phase des Cr-Ni-Stahls (ASTM-Kartei 6-0674) oder $\text{Fe}_2\text{W}_6 - \text{Fe}_3\text{Mo}_2$ erklären ließen. Die kleine Anzahl, geringe Intensität und Unschärfe der Linien erlaubten jedoch keine genauere Festlegung.

3.2. Incoloy 800 mit 2,9 Gew.-% W (176/66)

Die bei der Legierung mit zusätzlich 2,9 Gew.-% Wolfram erwartete Härtesteigerung durch eine Mischkristallhärtung beträgt nur etwa 9%. In Bild 4 ist die Härte in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für die Glühtemperaturen 650° , 725° und 800°C aufgetragen. Der größte Härteanstieg tritt bei der 650°C -Auslagerung auf. Eine Glühung bei 800°C bewirkt eine geringfügige Härtesteigerung nach 20-minütiger Glühzeit, danach ändert sich die Härte nicht mehr.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen bei allen Auslagerungszuständen die Ausscheidung von Karbiden erkennen. Die Karbide sind fein verteilt und kristallographisch ausgerichtet (Bild 5). Die Beugungsaufnahme (Bild 6) zeigt deutlich die Überstrukturreflexe der ausgeschiedenen Karbide zwischen den Matrixreflexen. Da die Gitterkonstante der Karbide $a = 10,7 \text{ \AA}$ etwa dreimal so groß ist wie die ^{der}Matrix, erscheinen die Reflexe der Karbidphase zwischen den Matrixreflexen im Abstand $\frac{1}{3}$. Eine besondere Erscheinung der elektronenmikroskopischen Abbildung zeigt Bild 7. Bei den schraubenartigen Gebilden handelt es sich um Karbidausscheidungen. Der Nachweis gelang mit Dunkelfeldaufnahmen im Lichte eines niedrig indizierten Überstrukturreflexes.

Die verhältnismäßig starke Ausscheidung von Karbiden in dieser Legierung ist auf den hohen Kohlenstoffgehalt von 0,22% zurückzuführen.

Das Zählrohrdiagramm zeigt neben den Matrixlinien nur sehr schwache Nebenlinien, die sich den Substanzen M_{23}C_6 und Fe_2W zuordnen lassen (Tab. 2). Wegen der großen Intensität der Matrixreflexe

schlagen auch schwach die dazugehörigen Cr_{KB} -Reflexe der Matrix durch.

Die Debye-Scherrer-Diagramme der extrahierten Probe (1000h 800°C) zeigen nur eine Phase, die in Linienlage und -Intensität der Matrix entspricht. Vermutlich läßt sich bei dieser Probe durch das angewandte Verfahren die Ausscheidung nicht genügend anreichern, um auf Debye-Scherrer-Aufnahmen noch erkennbar zu werden.

3.3. Incoloy 800 mit 2,9% W, 2,75% Mo und 2,4% Nb (175/66)

Wie aus Bild 8 zu,ersehen ist, bewirkt der Zusatz von W, Mo und Nb zur Legierung Incoloy 800 im homogenisierten Zustand nur eine geringfügige Mischkristallhärtung. Bei einer Auslagerung bei 650°C tritt nach 130 Stunden Glühzeit ein starker Härteanstieg auf. Das Härtemaximum ist etwa nach 1000-stündiger Glühdauer erreicht. Die maximale Härtesteigerung beträgt etwa 43%. Bei der 725°C-Auslagerung steigt die Härte schneller an. Das Härtemaximum wird schon nach 450 Std. Auslagerung erreicht, d.h. die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist höher als bei tieferer Glüh-temperatur. Bei einer Glüh-temperatur von 800°C tritt das Härtemaximum nach 150 Stunden Glühdauer auf.

Das Maximum liegt niedriger als bei den niedrigeren Glüh-temperaturen. Der gemessene Härtewert nach 130 Std. Auslagerung deckt sich nicht mit dem Kurvenverlauf. Es wird angenommen, daß die Glüh-temperatur nicht genau eingehalten würde.

Die elektronenmikroskopischen Bilder zeigen eindeutig, daß sich bei der 650°C-Glühung bis zu 130 Stunden Glühzeit nur Karbide ausscheiden entsprechend einem außerordentlich geringen Einfluß auf die Härte. Die Karbide bilden sich bevorzugt an Gitterfehlern, z.B. an Versetzungen wie aus Bild 9 zu erkennen ist. Der nach 130,Std. Auslagerung auftretende starke Härteanstieg ist mit der Ausscheidung einer hexagonalen Laves-Phase verbunden (Bild 10). Eine Glüh-temperatur von 800°C verschiebt das Härtemaximum zu kürzeren Glühzeiten. Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Bild 11) zeigt,

daß sich die Laves-Phase schon bei 20-stündiger Auslagerung bei 800°C mit hexagonalem Habitus ausgeschieden hat. Das metallographische Schlibfbild des gleichen Auslagerungszustandes (Bild 12) läßt die Ausscheidung der Laves-Phase deutlich erkennen.

Die Gitterkonstante der Matrix nimmt mit steigender Auslagerungszeit und damit steigendem Ausscheidungsanteil ab, da gitteraufweitende Bestandteile offenbar bevorzugt ausgeschieden werden (vgl. Tab. 3). Um zu verfolgen, wie weit die Härtezunahme der Probe parallel mit dem Ausscheidungsgrad verläuft, wurden für die Legierung 175/66 bei verschiedenen Auslagerungszeiten und -temperaturen Härte und Gitterkonstante, die als Maß für den Ausscheidungsanteil gelten können, in einem Diagramm zusammengefaßt (Bild 13). Es zeigt sich, daß beim Auslagerungsvorgang Härtezunahme und Verringerung der Gitterkonstante symbar verlaufen. Bei Auslagerungszeiten zwischen 450 h und 1000 h bei 800°C wird anscheinend ein Teil der Ausscheidungen wieder gelöst, was den Abfall der Härte und den Anstieg der Gitterkonstanten in diesem Bereich bewirkt.

Die röntgenographischen Untersuchungen ergeben, daß sich die auftretenden nicht zur Matrix zu rechnenden Linien weitgehend einer Laves-Phase des Typs Fe_2Nb zuordnen lassen (Tab. 4). Eine entsprechende Probe wurde elektrolytisch in 10%iger H_3PO_4 gelöst und der Rückstand mit Hilfe von Debye-Scherrer-Diagrammen mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung untersucht. Es wurde ein hexagonales Laves-PhasenDiagramm erhalten. Der guten Linienschärfe nach handelt es sich um einen Mischkristall zwischen den Endgliedern Fe_2Nb , Mo_2Nb und W_2Nb mit den Gitterkonstanten $a = 4,773 \pm 0,006 \text{ \AA}$ und $c = 7,827 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Einige Linienverschiebungen (besonders Linie $d = 1,923$) deuten auf Überlagerung mit den stärksten Reflexen von M_6C hin.

Wertvolle Hinweise auf die Zusammensetzung der Ausscheidungen ergeben die parallel zur Röntgenographie durchgeführten Untersuchungen mit der Mikrosonde^{*)}. Die Elektronenrasteraufnahme (Bild 14)

^{*)} Diese Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Hein durchgeführt.

zeigt die Ausscheidungen mit 1000-facher Vergrößerung. Es stellt sich heraus, daß die Ausscheidungen an Eisen, Nickel und Chrom verarmt sind (Bild 14a,b,c), während eine Anreicherung von Niob, Molybdän und Wolfram vorliegt (Bild 14d,e,f). Besonders stark ist das Niob in den Ausscheidungen angereichert. Es ist anzunehmen, daß das Eisen in der Laves-Phase vom Typ Fe_2W durch die Hauptelemente ersetzt werden kann und sich somit die Formel $(Fe, Ni, Cr, Mo, W)_2Nb$ ergibt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen der Sonderschmelzen der Eisenbasislegierung Incoloy 800 haben ergeben, daß durch Zusatz von W bzw. W, Mo und Nb nur eine geringfügige Mischkristallhärtung erreicht wird. Bei der Auslagerung abgeschreckter Proben tritt eine Ausscheidungshärtung auf. Bei der Legierung mit 2,9 Gew.-% W scheidet sich die Phase Fe_2W aus, die nur eine geringe Härtesteigerung bewirkt. Die Legierung mit den Zusätzen W, Mo und Nb zeigt eine starke Aushärtung durch die inkohärente Phase $(Fe, Ni, Cr, Mo, W)_2Nb$. Die Härtemaxima werden je nach Glüh Temperatur zwischen 130 h und 1000 h Auslagerung erreicht, dann setzt eine Überalterung mit einem Härteabfall ein.

Aus den neuesten Untersuchungen ⁵⁾ geht hervor, daß lediglich die Legierung mit je etwa 3 Gew.-% Niob-, Molybdän- und Wolfranzusätzen in ihrem Zeitstandverhalten bei 650°C vergleichbar wird mit Incoloy 800, welches je etwa 0,6% Titan und Aluminium enthält. Da bei der genannten Sonderschmelze aufgrund der auftretenden Phase vom Typ Fe_2W ein verstärkter Überalterungseffekt beobachtet wird, kann kein Vorteil gegenüber Incoloy 800 gesehen werden.

Die beiden anderen - hier untersuchten - Sonderlegierungen liegen in ihrem Zeitstandverhalten wesentlich ungünstiger, sind also für einen Einsatz als Hüllmaterial ungeeignet.

Wie bereits erwähnt, werden die Festigkeits- und Zeitstandeigen-

schaften von Incoloy 800 bei Zugabe von Al und Ti durch eine Ausscheidungshärtung über die kubisch-flächenzentrierte γ' -Phase $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ ⁶⁻⁸⁾ verbessert. Allerdings sind dem Zulegierungen der Elemente Al und Ti Grenzen gesetzt, da bei höheren Gehalten die Hochtemperaturversprödung zunimmt.

Die Festigkeit der hier untersuchten Incoloy 800-Sonderschmelzen könnte bei Zusatz von Al und Ti (je 0,6 Gew.-% Al und Ti) durch eine Ausscheidungshärtung noch erhöht werden.

Literaturverzeichnis

- 1) H. Böhm, H. Hauck, H.-J. Laue:
unveröffentlichte Mitteilung
- 2) H. Böhm und M. Schirra:
unveröffentlichte Mitteilung
- 3) M. Schirra: unveröffentlichte Mitteilung
- 4) L.K. Singhal und J.W. Martin:
Acta met. 15 (1967) 1603
- 5) M. Schirra: Persönliche Mitteilung
- 6) C.H. Lund und H.J. Wagner:
Identification of Microconstituents in Superalloys
DMIC Memo No. 160, November 15, 1962
- 7) F. A. Comprelli and U.E. Wolff:
Stability of High Nickel Alloys in Superheated Steam
AEC Research and Development Report,
GEAP-4745, Nov. 1964
- 8) F.A. Comprelli and J.E. Lewis:
Microstructural Evaluation of Superheat
Cladding Materials
AEC Research and Development Report,
GEAP-4751, December 1964

Tabelle 1 Analysen der Sonderschmelzen

Schmelze	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
172/66	0,12	1,65	1,9	0,005	0,015	0,014	19,1
175/66	0,07	0,12	0,5	0,005	0,013	0,015	19,3
176/66	0,22	0,05	0,15	0,006	0,013	0,018	19,7
	Ni	Mo	W	Ta+Nb	Al/	Ti	
172/66	35,4	-	-	-	<0,1	<0,05	
175/66	30,4	2,75	2,9	2,4	<0,1	<0,05	
176/66	31,1	-	3,05	-	<0,1	<0,05	

Tabelle 2 Netzebenenabstände der Legierung 176/66

176/66

d	I rel	Matrix hkl	Fe ₂ W	M ₂₃ C ₆
2,388	6			2,38(50)
2,378	6		2,36(100)	
2,277	4	B(111)		
2,176	6		2,18(100)	2,17(50)
2,098	45	(111)		
2,052	6		2,05(80)	2,05(100)
2,009	2		2,01(100)	
1,969	6	B(200)	1,98(100)	
1,888	4			1,88(50)
1,884	3		1,84	
1,796	55	(200)		1,80(50)

Tabelle 3 Matrix-Gitterkonstante a (Å)

	172/66	175/66	176/66	$\pm 0,001$
homogenisiert	3,588	3,604	3,588	"
450 h/800°C	3,583	3,588	3,587	"
1000h/800°C	3,583	3,591	3,586	"

Tabelle 4 Netzebenenabstände der Legierung 175/66

d	I rel	Matrix hkl	Fe ₂ Nb d(I)	M ₆ C d(I)
2,425	3			2,50(50)
2,393	11		2,403(30)	
2,203	25		2,214(100)	2,22(80)
2,072	30	(111)	2,074(10)	2,094(100)
2,040	15		2,047(100)	
2,004	15		2,009(100)	
1,923	2		1,961(30)	1,924(80)
1,819	3		1,840(30)	
1,810	3			1,810(40)
1,795	20	(200)		

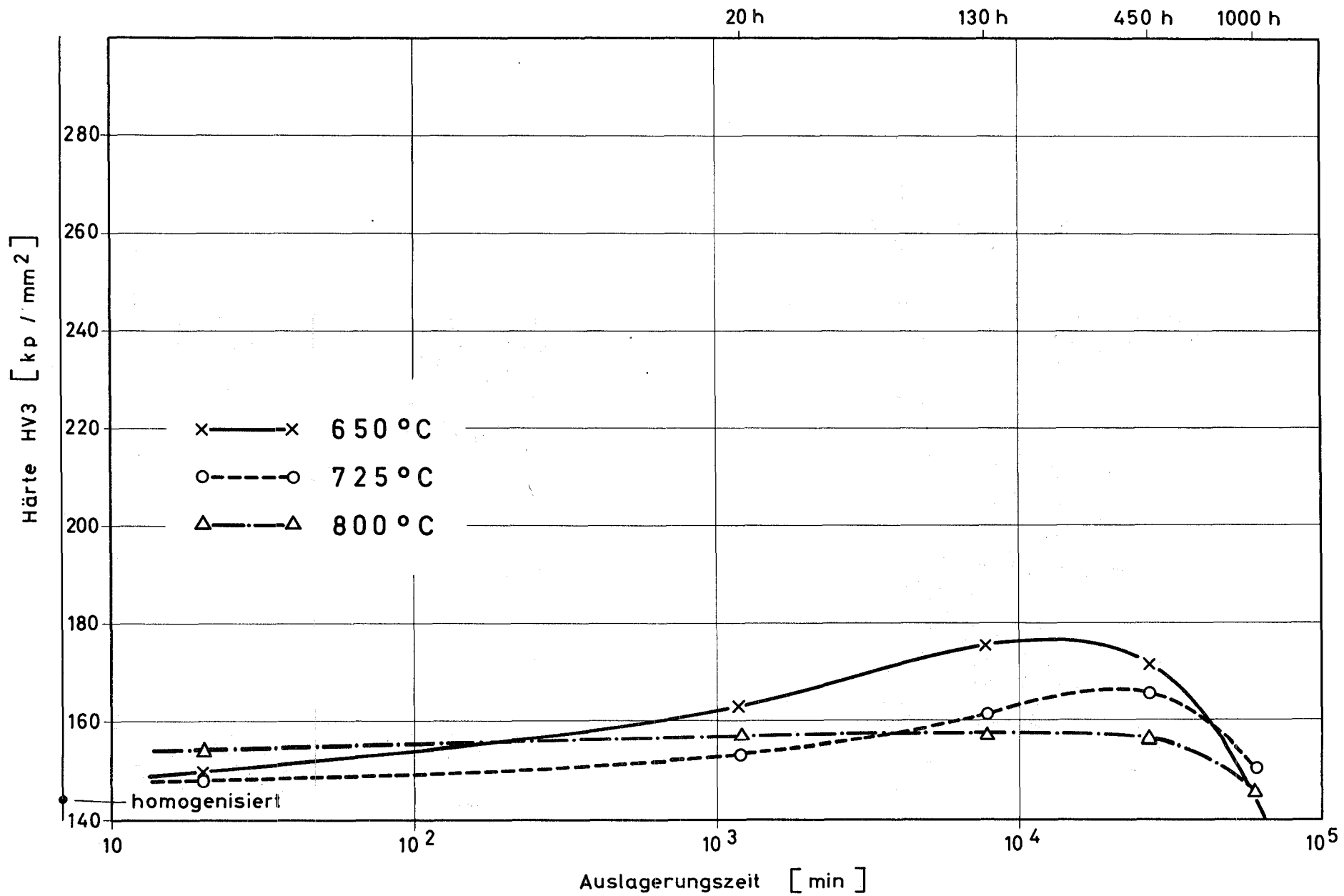
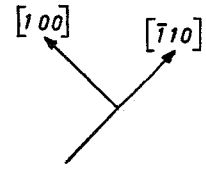
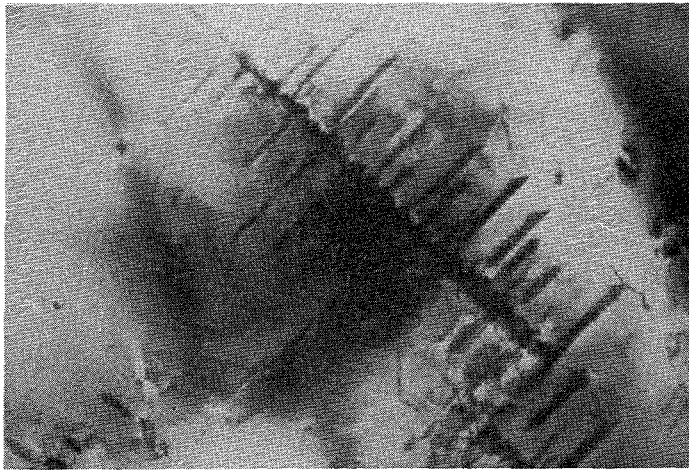


Bild 1 Härtekurven der Legierung 172 / 66 bei 650°, 725° und 800°C - Auslagerung



Indizierung:

(111)

Nadelrichtung:

$\langle 110 \rangle$

Bild 2

x 20 000

lamellenartige Ausscheidung von $M_{23}C_6$ in
der Legierung 172/66
Glühung: 20 h 725°C

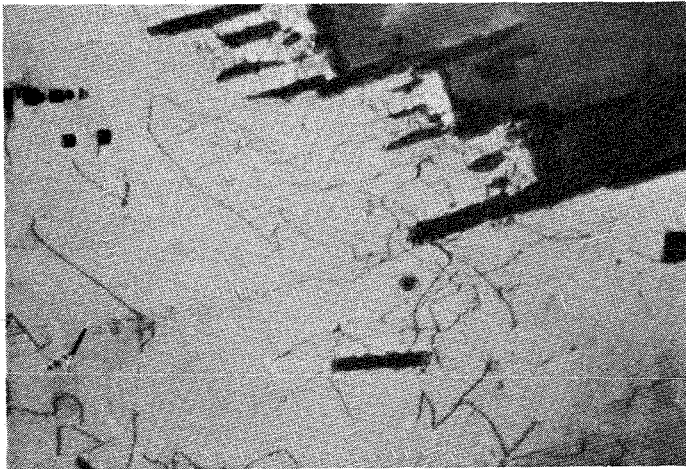


Bild 3

x 20 000

Karbidausscheidungen in der Legierung 172/66
Glühung: 1000 h 725°C

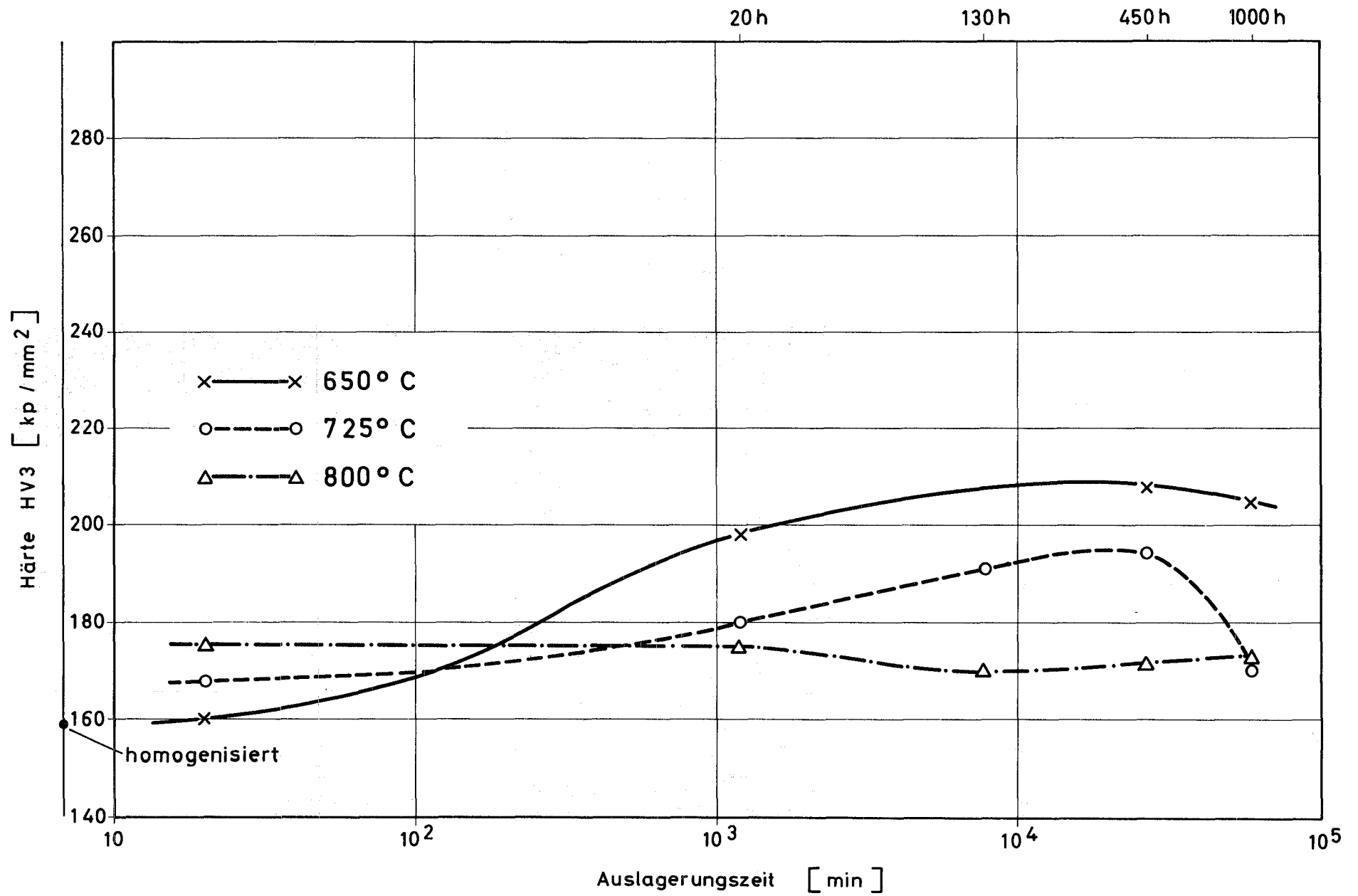


Bild 4 Härtekurven der Legierung 176 / 66 bei 650 °, 725 ° und 800 °C - Auslagerung

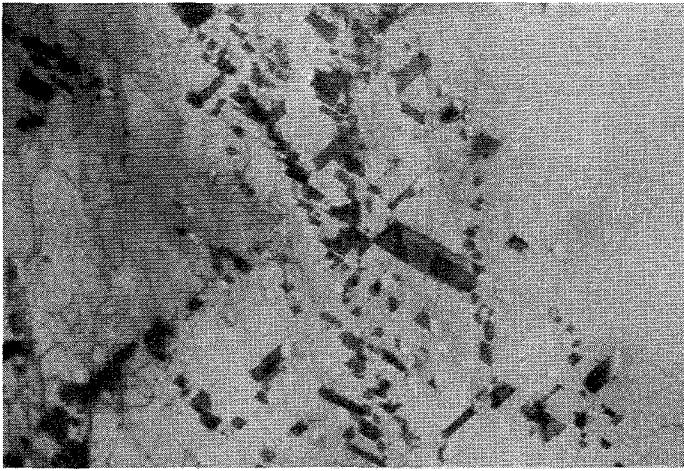
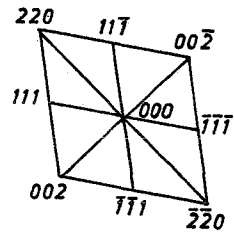
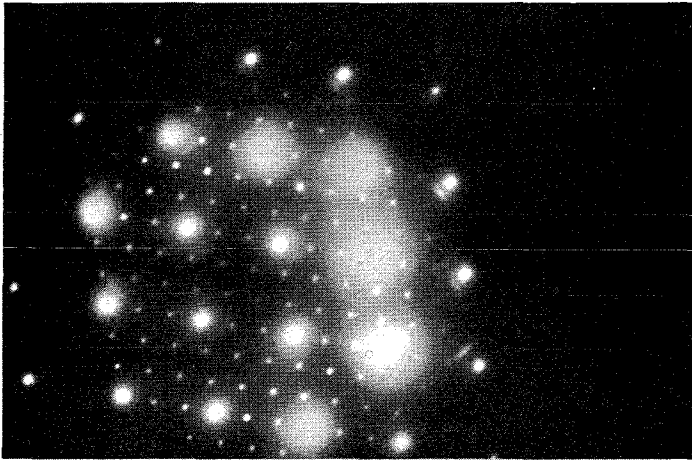


Bild 5

x 40 000

Orientierte Ausscheidung von Karbiden in der Legierung 176/66
Glühung: 130 h 650°C



(110)

Indizierung zu

Bild 6

Bild 6

Ausscheidung von Karbiden in der Legierung 176/66
Matrixreflexe und Überstrukturreflexe des Karbides $M_{23}C_6$



Bild 7

x 20 000

Karbidausscheidungen in der Legierung 176/66
Glühung: 450 h 800°C

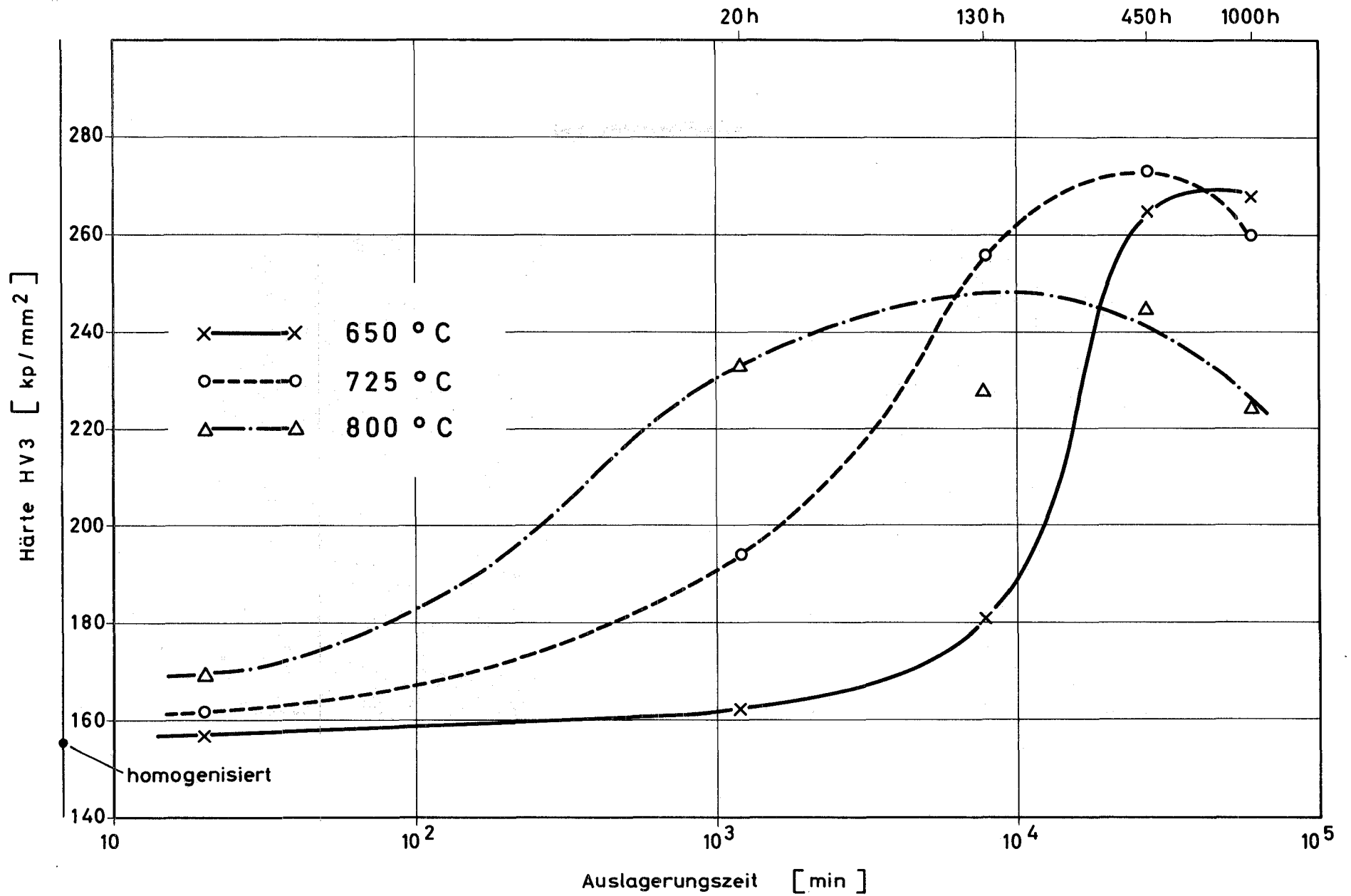


Bild 8 Härtekurven der Legierung 175 / 66 bei 650 °, 725 ° und 800 °C-Auslagerung

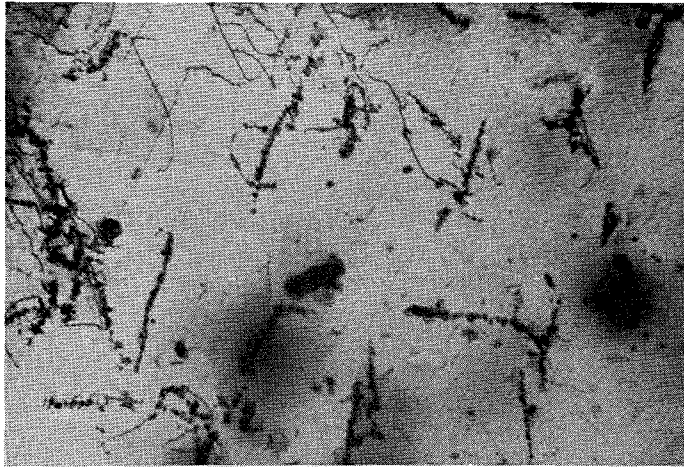


Bild 9 x 20 000
Karbidausscheidungen an Gitterfehlern in
der Legierung 175/66
Glühung: 130 h 650°C

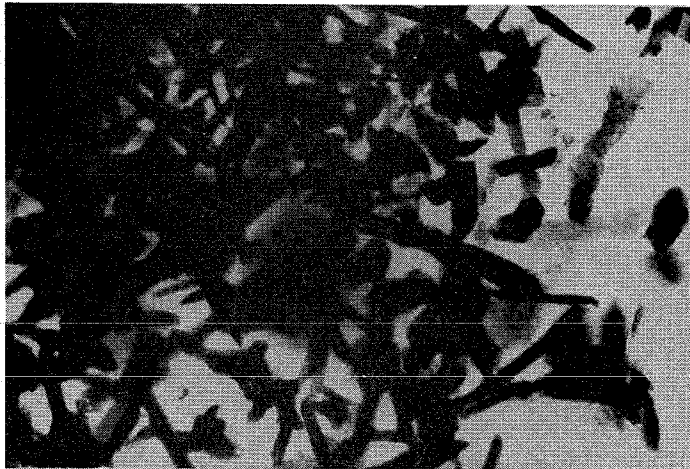


Bild 10 x 20 000
Ausscheidung einer Laves-Phase in der
Legierung 175/66
Glühung: 450 h 650°C

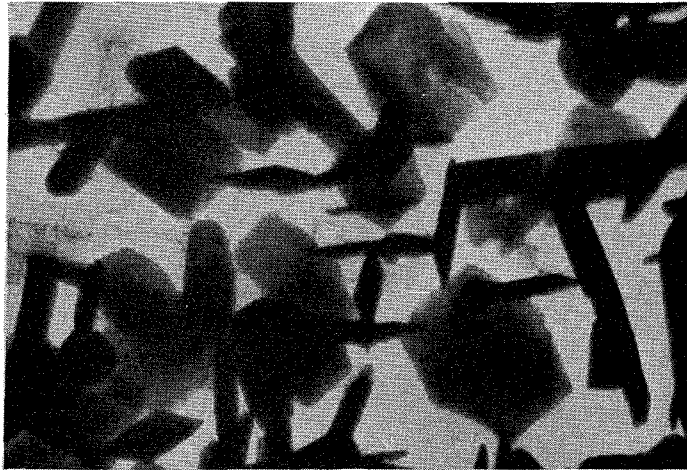


Bild 11

x 20 000

Ausscheidung der hexagonalen Laves-Phase
(Fe, Ni, Cr, Mo, W)₂ Nb in der Legierung
175/66

Glühung: 20 h 800°C

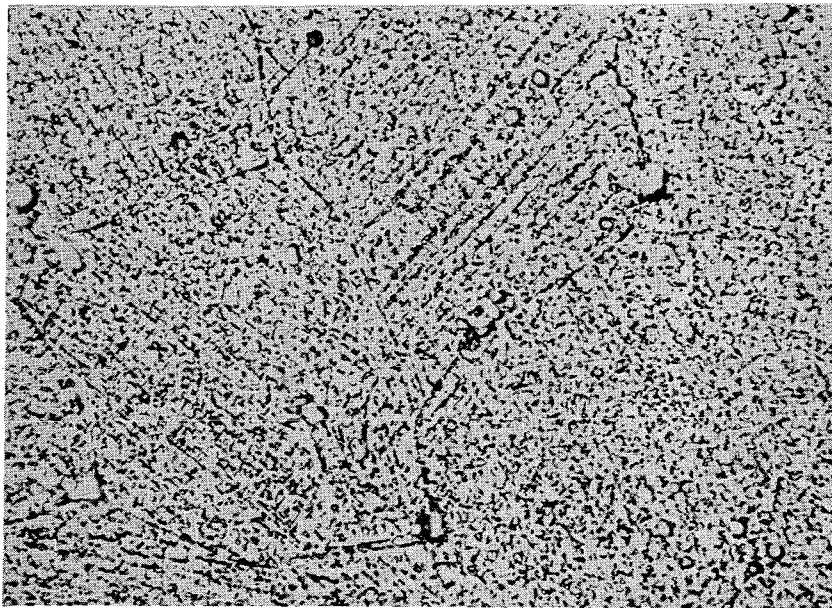


Bild 12

x 1000

Ausscheidung einer Laves-Phase in der Legierung
175/66

Glühung: 20 h 800°C

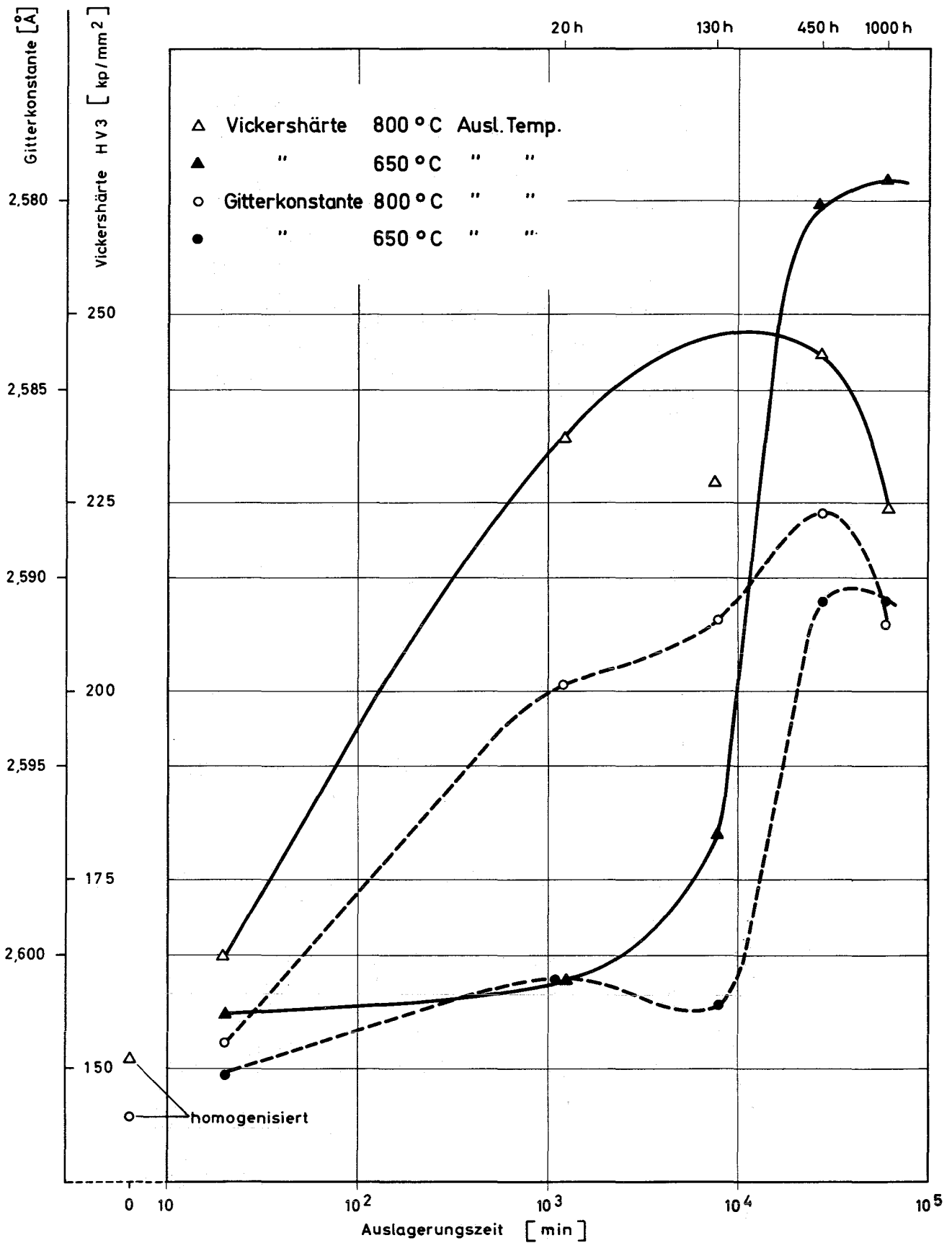


Bild 13 Legierung 175/66 Gitterkonstanten und Vickershärten verschiedener Auslagerungszustände

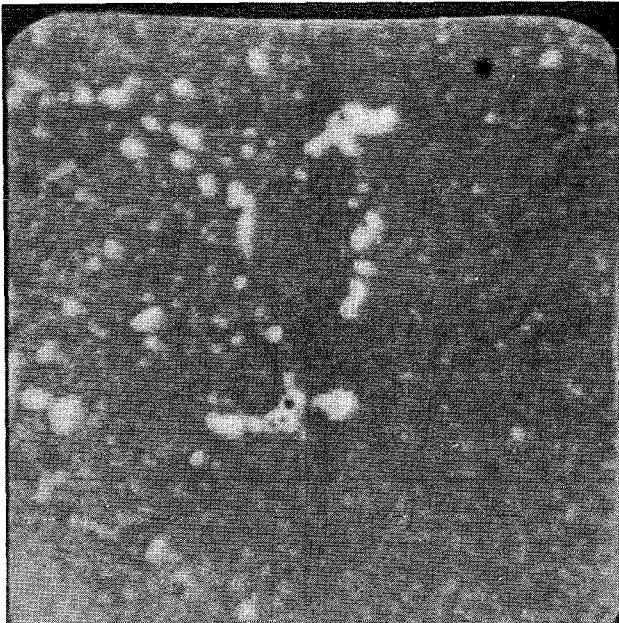


Bild 14

Elektronenrasteraufnahme
der Legierung 175/66

Glühung: 1000 h 800°C

x 1000

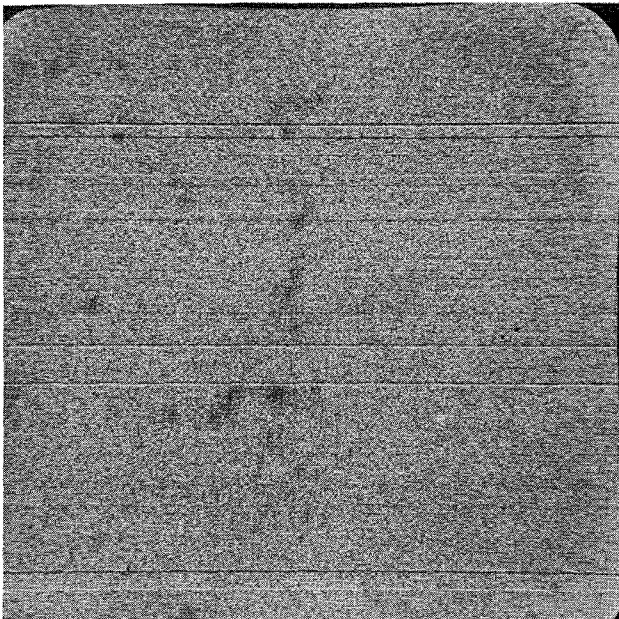


Bild 14a

Fe-Röntgenstrahlung

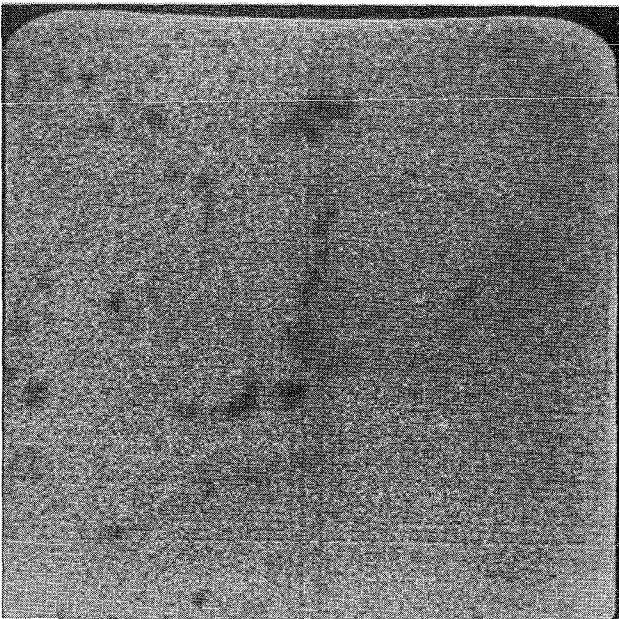


Bild 14b

Ni-Röntgenstrahlung

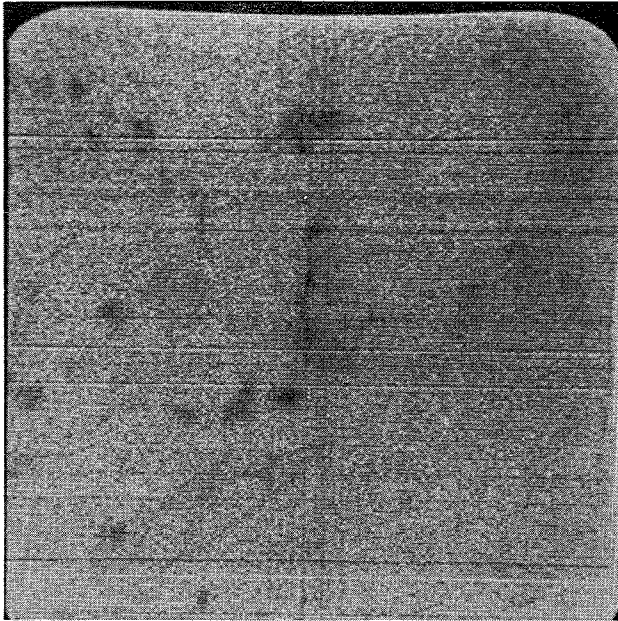


Bild 14c

Cr-Röntgenstrahlung

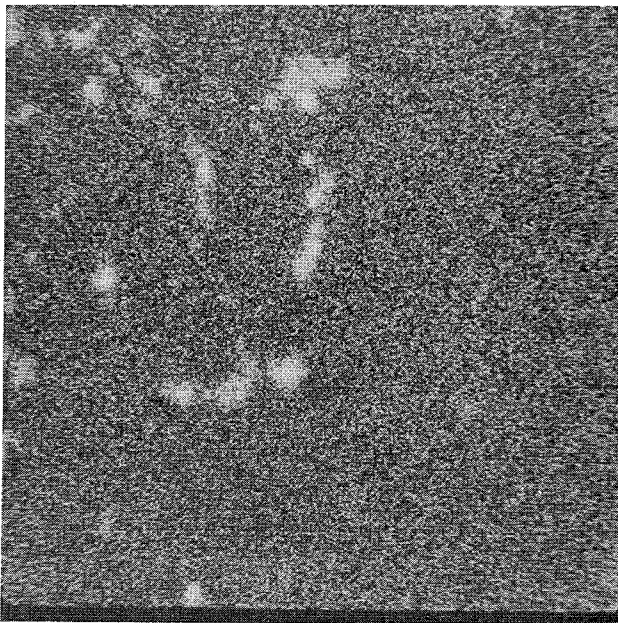


Bild 14d

Nb-Röntgenstrahlung

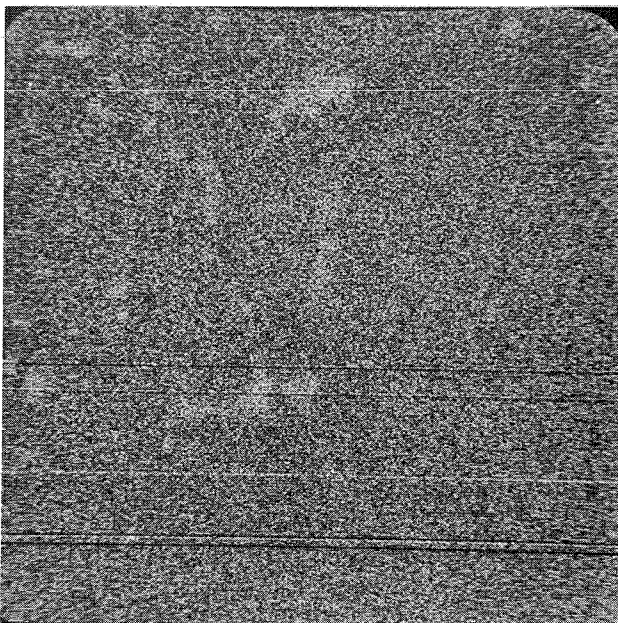


Bild 14e

Mo-Röntgenstrahlung

Bild 14f
W-Röntgenstrahlung

