

67.1977/022

HET ELEKTRONENBUNDELLASSEN VAN DE MOLYBDEENLEGERING TZM

65
26/I

Verslag van het afstudeerwerk van O. Meeuwis verricht op
het Metaalinstituut T.N.O.,
de Tussenafdeling der Metaalkunde en
de Rijksuniversiteit van Gent
onder leiding van Prof.Dr.Ir. H.G. Geerlings van de
Vakgroep der Toegepaste Metaalkunde.

Delft, oktober 1972.

	blz.	
1.	INHOUDSOPGAVE	1
2.	SUMMARY	3
3.	DOEL VAN HET ONDERZOEK	4
4.	INLEIDING	5
5.	HET ELEKTRONENBUNDELLASPROCES	6
5.1.	INLEIDING	6
5.2.	PRINCIPE VAN HET EB-LASPROCES	7
5.3.	PRINCIPE VAN DE EB-LASMACHINE	9
5.4.	ENKELE KARAKTERISTIEKEN VAN HET EB-LASPROCES	11
5.4.1.	ENERGIEDICHTHEID	11
5.4.2.	POREUSHEID	11
5.4.3.	"SPIKING" EFFEKT	12
5.5.	VOOR- EN NADELEN VAN HET EB-LASPROCES	12
5.6.	BESCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE EB-LASMACHINE	14
6.	DE MOLYBDEENLEGERING TZM	15
6.1.	INLEIDING	15
6.2.	MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN	16
7.	GEBRUIKT MATERIAAL	18
7.1.	MATERIAALTYPEN EN CHEMISCHE SAMENSTELLING	18
7.2.	WALSBEHANDELINGEN, DIMENSIES EN VISUELE BEOORDELING	19
7.3.	MECHANISCHE BEWERKINGSTECHNIEKEN	19
8.	ONDERZOEK UITGANGSMATERIAAL	21
8.1.	LICHTMIKROSKOPISCH ONDERZOEK	21
8.2.	RONTGEN-MIKROANALYTISCH ONDERZOEK	21
8.3.	ELEKTRONENMIKROSKOPISCH ONDERZOEK	22
8.4.	BEPALING REKRISTALLISATIETEMPERATUUR	24
9.	DE EXEKUTIEVE LASBAARHEID VAN TZM	26
9.1.	ORIENTERENDE LASPROEVEN	26
9.1.1.	VISUELE BEOORDELING DER LASSEN	27
9.1.2.	LICHTMIKROSKOPISCH ONDERZOEK	28
9.1.3.	RONTGENONDERZOEK	29
9.2.	DEFINITIEVE PARAMETERKEUZE EN UITVOERING	31

	blz.
10. DE METALLURGISCHE LASBAARHEID VAN TZM	32
10.1. BUIGPROEVEN	32
10.2. TREKPROEVEN BIJ TEMPERATUREN VAN 25 - 1600°C	36
10.3. HARDHEIDSMETINGEN BIJ TEMPERATUREN VAN 25 - 1600°C	43
10.4. BREUKVLAKONDERZOEK MET DE RASTERELEKTRONENMIKROSKOOP	47
11. DISKUSSIE DER RESULTATEN EN KONKLUSIES	51
12. LITERATUUR	52
13. DANKWOORD	54
14. FIGUREN	55
15. APPENDIX I: MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN DER HOOGSMELTENDE METALEN	78
16. APPENDIX II: VERSTEVIGINGSMECHANISMEN VOOR DE HOOGSMELTENDE METALEN	84

2. SUMMARY

An investigation of the executive and metallurgical weldability of the molybdenum alloy TZM with the electron beam welding process was carried out.

Rolled sintered TZM and rolled vacuum cast TZM behaved dissimilar: executive and metallurgical weldability of vacuum cast TZM showed to be superior compared with sintered TZM.

Probably due to inclusions and a high oxygen content all EB-welds in sintered TZM showed porosity. EB-welds in both alloys are extremely brittle at temperatures just below 500°C. The brittle fracture behaviour of the welds is due to Mo₂C precipitates at grain boundaries and to the solution of originally base metal precipitates in the weld bead. Tensile-properties of welded specimens at temperatures up to 1250°C are rather temperature-insensitive and are for both materials similar. Above 1250°C welded specimens have superior tensile-properties by comparison with base-metal properties, that drop sharply at 1250°C, 100 - 150°C below the recrystallization temperature of both alloys. Recrystallized material shows inferior tensile-properties by comparison with the tensile-properties of welded specimens.

3. DOEL VAN HET ONDERZOEK

Als doel van het onderzoek werd gesteld de exekutieve en metallurgische lasbaarheid van de molybdeenlegering TZM in gesinterde en in gegoten kwaliteit door middel van het elektronenbundel-lasproces na te gaan.

4. INLEIDING

In de laatste decennia is de ontwikkeling van hittebestendige konstruktiewaterialen vooral door de ruimtevaarttechniek gestimuleerd. Bij de ontwikkeling van dergelijke materialen is vooral molybdeen als basismateriaal uit de groep der hoogsmeltende metalen V, Nb, Ta, Cr, Mo en W favoriet geworden om redenen als kostprijs, specifieke sterkte, uitzettingscoëfficiënt en het smeltpunt, dat slechts door dat van wolfram en tantaal overtroffen wordt.

De logische vraag naar adequate verbindingstechnieken voor deze zeer reaktieve legeringen heeft ertoe geleid dat de geschiktheid onderzocht werd van een aantal konventionele lastechnieken en de meer exotische lastechnieken, zoals het elektronenbundellassen in vakuüm. Met alle op laboratorium- of industriële schaal toegepaste lasprocessen zoals het wrijvingslassen, het ultrasoon- en weerstandlassen, het onder poederdek-, MIG- en TIG-lassen en het plasma- en diffusielassen, heeft het elektronenbundellassen van molybdeen tenminste één facet gemeen en dat is de vorming van een bij kamertemperatuur zeer brosse las met een ten opzichte van het moedermateriaal 35 - 50% lagere treksterkte.

De zeer beperkte informatie welke de literatuur verschaft over het EB-lassen van molybdeen maakte het noodzakelijk een elementair onderzoek uit te voeren om inzicht in en kennis van de lasbaarheid van een molybdeenlegering te verkrijgen. Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van de handelslegering TZM in gesinterde en in gegoten kwaliteit en van beide kwaliteiten is de exekutieve en de metallurgische lasbaarheid bij het EB-lassen onderzocht.

Een groot gedeelte van het onderzoek is verricht op het Metaalinstituut T.N.O., terwijl ook een deel van het onderzoek op het Non-ferro Laboratorium van de Rijksuniversiteit Gent en op het Laboratorium voor Metaalkunde van de Technische Hogeschool Delft is uitgevoerd.

5. HET ELEKTRONENBUNDELLASPROCES

5.1. INLEIDING

Het EB-lassen is een moderne techniek welke vooral door het werk van Steigerwald in Duitsland en dat van Stohr in Frankrijk sinds 1950 een snelle ontwikkeling heeft doorgemaakt. Deze snelle ontwikkeling was niet alleen het gevolg van de vraag naar een verbindingstechniek voor onderdelen met zeer geringe afmetingen ten behoeve van de elektronische industrie, maar vooral het gevolg van de vraag naar een verbindingstechniek voor de o.a. in de nucleaire- en de ruimtevaarttechniek toegepaste hoogsmeltende metaallegeringen, waarvoor de belangstelling de laatste jaren sterk gestegen is.

De hoogsmeltende metaallegeringen zijn zeer reaktief ten opzichte van zuurstof en stikstof bij een relatief lage temperatuur van 300^oC of hoger. Treedt bij het lassen van deze metalen absorptie op van deze gassen in de las (in de vorm van oxyden, nitriden of interstitiëlen), dan zijn de gevolgen o.a.:

- grotere gevoeligheid voor scheurvorming,
- verhoging van de taai-bros overgangstemperatuur en
- afname in de duktiliteit van de las.

Een primaire voorwaarde voor het lassen van deze metalen is een lasproces dat in vacuüm kan plaatsvinden. Tevens is een lasproces met een minimale warmte-inbreng per eenheid van laslengte bijzonder gunstig in verband met een verminderde korrelgroei in de warmte-invloedszone naast de las, tengevolge waarvan verslechtering in mechanische eigenschappen van de laszone tot een minimum beperkt kan worden. Het EB-lassen in vacuüm komt zowel tegemoet aan de eis tot minimale opname van zuurstof en stikstof in de las als aan het streven tot een minimale warmte-inbreng per eenheid van laslengte.

Naast dit specifieke toepassingsgebied wordt het EB-lassen thans ook toegepast in de automobieliindustrie, in de vacuümtechniek en in andere takken van industrie waar een hoge lassnelheid, geringe lasnaadafmetingen of een hoge produktie van te lassen werkstukken eerste vereisten zijn.

5.2. PRINCIPE VAN HET EB-LASPROCES

Een diepe en smalle las kan in elk metaal met het EB-lasproces in principe gerealiseerd worden. Als een hoog energetisch elektron het vaste of vloeibare oppervlak van een materiaal treft, doordringt het elektron een dunne laag zonder noemenswaardig verlies van kinetische energie, en vindt in deze laag geen energie-uitwisseling plaats. Deze dunne oppervlaktelaag is "transparant" voor elektronen. Voor ijzer bedraagt de dikte van deze laag ongeveer $\sim 20 \mu\text{m}$ bij 100 keV elektronen. Bij toenemende kinetische energie van het elektron neemt de dikte toe.

Pas na penetratie van deze laag vindt energie-overdracht plaats aan de roosterelektronen welke op hun beurt de trillingsenergie van het atoomrooster verhogen. Bij een voldoende hoge trillingsenergie van de atomen in hun rooster worden de bindingskrachten tussen de atomen onderling overwonnen en treedt smelten op. Bij een voldoende hoge energiedichtheid van de elektronenbundel treedt in de vaste stof plaatselijk verhitting op boven de sublimatietemperatuur, welke ook voor goed geleidende metalen binnen een fractie van een seconde bereikt wordt.

Het optreden van plaatselijke verdamping vormt de sleutel ter verklaring van de mogelijkheid tot het maken van diepe en smalle lassen met het EB-lasproces. Beschouw formule 1:

$$\delta = a \frac{A}{Z\rho} V^2 \quad (1)$$

Hierin is: δ : de totale penetratie van het elektron,
 a : een konstante
 A : atoomgewicht van het te lassen metaal,
 Z : rangnummer van het te lassen metaal,
 V : versnellingsspanning van het elektron,
 ρ : de dichtheid van het te lassen metaal.

Uit formule (1) blijkt direkt, dat de totale penetratiediepte van het elektron groter wordt door afname in de materiedichtheid tengevolge van plaatselijke verdamping. Bij een voldoende hoge energiedichtheid kan

op deze wijze een "kanaal" rondom de elektronenbundel ontstaan. Bij voortlopen van de bundel wordt dit "kanaal" weer gevuld met metaal uit de smeltpoel aan de bovenzijde van de las.

Ter verduidelijking is in fig.2 een schematische weergave van het EB-lasproces aangegeven.

Een direkte aanwijzing van de juistheid van de kanaaltheorie is het frekvent optreden van poreusheid in een EB-las met een grote diepte-breedte verhouding. Deze poreusheid is het gevolg van een onvolledige navulling van het diepte "kanaal", hetzij door de geometrie van dit kanaal, hetzij door een plaatselijk groot warmtetransport door geleiding via de vaste stof.

5.3. PRINCIPE VAN DE ELEKTRONENBUNDELLASMACHINE

De energie benodigd voor het smelten c.q. lassen van een stuk metaal wordt verkregen uit een bundel versnelde elektronen die een groot deel van hun kinetische energie in de vorm van warmte aan het metaal overdragen. De bundel versnelde elektronen wordt in het zogenaamde elektronenkanon gegenereerd. In fig.1 is een geschematiseerde tekening van een elektronenkanon weergegeven.

Door thermische emissie worden elektronen vrijgemaakt uit een gloei-draad of kathode van wolfram welke daartoe door middel van weerstands-verhitting op een hoge temperatuur gehouden wordt.

Door het aanleggen van een potentiaalverschil van meerdere kilovolts tussen kathode en anode worden de geëmitteerde elektronen versneld. Door de negatieve lading van de elektronen is de anode positief ten opzichte van de kathode. De kathode is omgeven door een zogenaamde Wehnelt-cilinder welke een te variëren potentiaal heeft ten opzichte van de kathode. Met de variabele potentiaal van de Wehnelt-cilinder kan het aantal elektronen dat per tijdseenheid het anodegat passeert, de zogenaamde emissiestroom, ingesteld worden. Door magnetische elektronenlenzen kan de bundel versnelde elektronen op een werkstuk gefokuseerd worden. Daardoor wordt in het fokuspunt een zeer hoge energiedichtheid verkregen.

Het emitteren van elektronen en versnellen van de geëmitteerde elektronen vindt altijd plaats in vacuüm. Daartoe zijn kathode, Wehnelt-cilinder en anode in een vakuümkamer samengebouwd.

De generatie en versnelling van een bundel elektronen moet in vacuüm plaatsvinden om een aantal redenen, waarvan de belangrijkste zijn:

1. botsingen tussen snelle elektronen en gasatomen geven ionisatie van de laatsten tengevolge waarvan bombarderen van de negatieve kathode door deze positieve ionen plaatsvindt. Dit is ongewenst in verband met de levensduur van de kathode.
2. verstrooiing van elektronen door gasatomen geven een rendementsverlaging.

Bevindt zich het te lassen werkstuk in een geëvacueerde ruimte dan spreekt men van vakuüm-EB-lassen, in tegenstelling tot het non vakuüm of half vakuüm EB-lassen waarbij het werkstuk zich in de vrije atmosfeer respektievelijk in een tot $1,3 \text{ N/m}^2$ geëvacueerde kamer bevindt.

5.4. ENKELE KARAKTERISTIEKEN VAN HET EB-LASPROCES

5.4.1. ENERGIEDICHTHEID

Wordt de bundel geëmitteerde elektronen versneld met een spanning van 60 kV en bedraagt de emissiestroom 100 mA, dan is het bundelvermogen 6 kW volgens de vergelijking: $W = V \cdot I$ Watt.

Met deze parameters kan de bundel onder optimale omstandigheden tot een "spot"- of vlek grootte van $1 - 3 \text{ mm}^2$ op het werkstuk gefokuseerd worden.

Wordt verder aangenomen dat geen afname in het elektronenbundel-vermogen plaatsvindt door:

- emissie van ionen of teruggetrooide elektronen uit het werkstuk;
- dissipatie van kinetische energie in stralingsenergie van de elektronen, dan bedraagt de totale energiedichtheid ter plaatse van de spot: $6 - 2 \text{ kW/mm}^2$.

Ter vergelijking zij vermeld, dat de maximale energiedichtheid bij het elektrisch booglassen $\approx 1 \text{ W/mm}^2$ bedraagt.

Door deze hoge energiedichtheid en de geometrie van de bundel is, afhankelijk van de lasparameters, de fysische eigenschappen en de dikte van het materiaal, een las met een diepte-breedte verhouding van 10 -20 te realiseren.

5.4.2. POREUSHEID IN EEN DIEPE EB-LAS

Poreusheid in een diepe EB-las door onvolledige navulling van het "kanaal" kan geëlimineerd worden door het fokuspunt van de bundel op de onderzijde van het werkstuk in te stellen. Op deze wijze kan een naar de bovenzijde toe convex "kanaal" verkregen worden dat bij vulling met gesmolten metaal de kans op insluiting van gasbellen vermindert. Ook door een geringer warmtetransport per tijdseenheid naar de omgeving (door een lagere las-snelheid of een hoge voorwarmtemperatuur van het werkstuk) kan poreusheid vaak geëlimineerd worden mits zij niet het gevolg is van grote hoeveelheden in het basismetaal opgeloste of gebonden gassen.

5.4.3. HET "SPIKING" EFFEKT

Dit effect kan het beste omschreven worden met de term "zaagtand" effect. Bij partiële penetratie van de bundel elektronen in een werkstuk vertoont de onderzijde van de las in de lengterichting een zaagtandvorm welke inherent is aan een grote diepte-breedte verhouding van de las.

Reduktie van de energiedichtheid en het totale vermogen van de bundel geven een afname in aantal en hoogte van de "zaagtanden" maar tevens een afname van de gemiddelde bundelpenetratie in het werkstuk.

Bij vrijwel volledige doorlassing vertoont de lasonderzijde regelmatige uitstulpels. Deze "zaagtanden" zijn het gevolg van een plotselinge toename in bundelpenetratie ten opzichte van de gemiddelde penetratiediepte.

H. Tong [1] heeft uit analyses van röntgenfoto's, gemaakt tijdens het lassen, aangetoond dat de gesmolten zone direkt achter de bundel in voortdurende beweging is. Een gedeelte van het metaal in de gesmolten zone vult het zogenaamde "kanaal", daarbij de elektronenbundel op regelmatige intervallen onderbrekend. Tijdens dit proces verandert tevens het fokuspunt van de bundel konstant. Dit is het gevolg van de afbuiging van een aantal elektronen uit de bundel door botsing met metaal-atomen in en boven het "kanaal" waarbij de gevormde metaalionen op hun weg tegengesteld aan de elektronenstroom met deze elektronen een interactie aangaan, waardoor een verandering in het fokuspunt optreedt en daardoor verandert de energiedichtheid van de bundel ter plaatse van het werkstuk. De onregelmatige lasonderzijde is dus het gevolg van bundelfluctuaties en instabiliteit van de laspoel.

Tezamen met eventuele poreusheid beperkt het "spiking" effect een optimale sterkte (zowel trek- als vermoeiingssterkte) in een werkstuk bij niet-volledige doorlassing.

5.5. VOOR- EN NADELEN VAN HET EB-LASSEN T.O.V. ANDERE LASPROCESSEN

Ondanks de kans op poreusheid en het optreden van het "spiking" effect

bij EB-lassen in materiaal van grotere dikte, biedt het EB-lasproces voor het lassen van hittebestendige en hoogvaste materialen een aantal specifieke voordelen ten opzichte van het TIG-lasproces dat voor deze materialen op industriële schaal wordt toegepast.

De belangrijkste specifieke voordelen zijn:

1. Het EB-lassen wordt in een vacuüm van 13 mN/m^2 uitgevoerd zodat gasopname door het lasbad niet kan plaatsvinden. T.o.v. het TIG-lasproces betekent dit een aanzienlijke kostenbesparing daar het zuurstof- en stikstofvrij maken van de TIG-laskamer en het spoelen met argon tijdrovend is.
2. Daar een zeer hoge energiedichtheid bij het EB-lassen bereikt kan worden (voor EB-lassen $2 - 6 \text{ kW/mm}^2$, voor TIG-lassen $0,1 \text{ kW/mm}^2$) is de diepte-breedte verhouding van de las groot. Dit betekent t.o.v. het TIG-lasproces bij eenzelfde penetratiediepte een veel smallere las en warmte-invloedszone.
3. Bij een hoge versnellingsspanning en emissiestroom van de elektronen en een kleine "spot"-grootte van de bundel op het werkstuk kunnen lassnelheden van meer dan 30 mm/s gerealiseerd worden. Deze lassnelheid is door o.a. booginstabiliteit bij het TIG-lasproces niet mogelijk.

Een hoge lassnelheid betekent een smalle warmte-invloedszone en een korte verblijftijd van deze zone boven de rekristallisatietemperatuur en dus geringe korrelgroei. Zowel voor het EB-lasproces als voor het TIG-lasproces geldt, dat een toenemende lassnelheid een fijnere korrelstructuur en smallere warmte-invloedszone creëert, resulterend in een verhoogde duktiliteit en sterkte van de las. Bij stolling van de las wordt hierin het aantal korrels bepaald door het aantal stollingskiemen. Als stollingskiemen functioneren o.a. de korrels gelegen op de grensvlakken las/warmte-invloedszone. Een groot aantal kiemen, c.q. een fijn-kristallijne warmte-invloedszone, resulteert in een fijne korrelstructuur in de las. Een fijne korrelstructuur in de las is bij het TIG-lasproces niet mogelijk.

4. Door een relatief breed lasbad bij het TIG-lasproces treedt door sterke slink dikwijls scheurvorming in de las op.

Naast andere voordelen van het EB-lasproces t.o.v. meer konventionele lastechnieken dienen echter ook nadelen als:

- hoge investering,
- restrikties in werkstukafmetingen en het gebruik van manipulators t.g.v. het noodzakelijk gebruik van een vakuümkamer,
- nauwkeuriger lasnaadvoorbewerking wegens het ontbreken van de mogelijkheid tot materiaaltoevoer aan het lasbad enz., vermeld te worden.

5.6. BESCHRIJVING VAN DE BIJ HET ONDERZOEK GEBRUIKTE ELEKTRONENBUNDEL-LASMACHINE

In fig.1 is een geschematiseerde tekening van de EB-lasmachine weergegeven. Het elektronenkanon is van het triode-type en ontwikkeld door TNO in samenwerking met de TPD-TH.

Het lassen vindt in vakuüm plaats en daartoe is het elektronenkanon samengebouwd met de werkkamer van 900 x 900 x 900 mm. Beiden hebben een onafhankelijk werkend vakuüm-pompsysteem bestaande uit rotatie- en oliediffusiepompen. Tussen het kanon en de werkkamer is een pneumatisch te bedienen klep aangebracht waardoor tijdens verwisseling van werkstukken het elektronenkanon geëvakueerd kan blijven.

In de werkkamer bevindt zich een in hoogte verstelbare tafel. De tafel kan een x- en y-beweging en een roterende beweging uitvoeren. Verder is nog een optisch systeem aangebracht waardoor positioneren van het werkstuk ten opzichte van de elektronenbundel, en ook observatie van het lasproces mogelijk is.

In onderstaande tabel zijn de numerieke gegevens van de elektronenbundel-lasmachine weergegeven.

Versnellingsspanning van de elektronenbundel:	15, 30, 45 of 60 kV
Emissiestroom	: 0 - 100 mA
Maximale bundelvermogen	: ~ 6 kW
Werkdruk in elektronenkanon	: < 13 mN/m ²
Werkdruk in werkkamer	: < 13 mN/m ²
Tafelsnelheid V_x , V_y	: 0 - 38 mm/s
Rotatiesnelheid ω	: 0 - 0,84 rad/s

6. DE MOLYBDEENLEGERING TZM (Mo-0,5 Ti-0,07 Zr-0,02C)

6.1. INLEIDING

Molybdeen behoort met de elementen Cr en W uit groep VI-A van het Periodiek Systeem en de elementen V, Nb en Ta uit groep V-A van het Periodiek Systeem, tot de groep der hoogsmeltende kubisch ruimtelijk gecenterde metalen. Deze elementen vormen de basis voor de ontwikkeling van hoogvaste- en hittebestendige konstruktiewaterialen, vooral ten behoeve van de ruimtevaart en de nukleaire techniek. Echter door een aantal reeds genoemde redenen is de toepassing van molybdeen en zijn legeringen thans het meest verbreid. De handelslegeringen LC-Moly (Low Carbon Molybdenum), TZM in gesinterde- en in gegoten kwaliteit en TZC (Mo-1,25 Ti-0,15 Zr-0,15C) vinden nu ook toepassing in pompen voor laagsmeltende metalen, als gietmatrijzen en gietkernen, als pijpafsluiters in de chemische techniek, als hitteschilden en verwarmingselementen in vakuümvovens, en in de elektronische industrie.

De molybdeenlegeringen hebben een aantal karakteristieke eigenschappen zoals:

1. een hoog smeltpunt van ongeveer 2600°C dat slechts door dat van W en Ta overtroffen wordt;
2. een in verstevigde toestand hoge treksterkte bij kamertemperatuur ($\sigma_B > 100 \text{ kgf/mm}^2$) welke pas snel afneemt bij een temperatuur dicht onder de rekristallisatietemperatuur van ongeveer 1400°C ;
3. een taai-bros overgangstemperatuurgebied gekarakteriseerd door een lage breukrek en brosse breuk beneden dit temperatuurgebied naast een hoge breukrek en duktiele afschuifbreuk bij temperaturen boven dit gebied;
4. de snelle oxydatie boven 500°C in zuurstofhoudende atmosferen waarbij MoO_3 gevormd wordt dat boven 795°C sublimeert;
5. een sterke chemische resistentie t.o.v. logen, zuren, vloeibare alkali-metalen en vloeibare alkalizouten;
6. een lage uitzettingscoëfficiënt welke ongeveer overeenkomt met die van ongelegeerd staal;
7. een relatief lage dichtheid van $\approx 10^4 \text{ kg/m}^3$;
8. een t.o.v. de andere hoogsmeltende legeringen relatief lage kostprijs.

6.2. DE MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN VAN MOLYBDEENLEGERINGEN

In APPENDIX I zal uitvoerig het mechanisch gedrag van de hoogsmeltende legeringen toegelicht worden. Ook zal aan het einde van deze toelichting het fenomeen van de taai-bros overgangstemperatuur gedetailleerder beschreven worden.

In APPENDIX II zullen de verstevigingsmechanismen voor de hoogsmeltende metalen uitvoerig beschreven worden. Specifiek op molybdeen gerichte onderzoekresultaten betreffende de diverse verstevigingsmechanismen worden hierin vermeld.

Molybdeen heeft een overeenkomstig mechanisch gedrag met de kubisch ruimtelijk gecenterde hoogsmeltende metalen Cr, W, V, Nb en Ta. Wat betreft mechanische eigenschappen worden drie temperatuurgebieden onderscheiden:

een laag temperatuurgebied beneden $0,2 T_m$, T_m is smeltpunt in °K,
een midden temperatuurgebied tussen $0,2 T_m - 0,5 T_m$ en
een hoog temperatuurgebied boven $0,5 T_m$.

In het lage temperatuurgebied treedt een snelle stijging in sterkte op met afnemende temperatuur en hierin vindt een overgang van taai- naar bros breukgedrag plaats. De sterke stijging in sterkte bij lage temperatuur is een inherente karakteristiek van de k.r.g. metalen en vermoedelijk gerelateerd aan een hoge "jog" dichtheid in de dislokatielijnen. Interstitieel opgeloste atomen verhogen de sterkte.

Deze verhoogde sterkte kan resulteren in brossere breuk wanneer een spanningsniveau bereikt wordt waar gemakkelijker nucleatie en propagatie van een mikroscheur door pile-ups van dislokatie groepen plaatsvindt, dan toename in het aantal slipbronnen. De V, Nb, Ta groep is beter bestand tegen scheurinitiatie dan de groep VI-A metalen Cr, Mo, W, en dit verschil lijkt een functie te zijn van hun glijdingsmodulus en oppervlakte-energie. Verontreinigingen beïnvloeden het breukgedrag door hun invloed op de rek-grens en kruipsterkte en door gemakkelijker optredende scheurpropagatie. Het middentemperatuurgebied wordt gekenmerkt door een lage en relatief temperatuurafhankelijke sterkte van het zuivere metaal. Interstitiële verontreinigingen oefenen een sterke en complexe invloed uit op de sterkte.

Het flip-flop mechanisme volgens Snoeck en vorming van Cottrell-atmosferen vormen een verklaring voor de invloed van interstitiëlen.

In het hoge temperatuurgebied, waar rekgrens en kruipsterkte elkaar naderen, blijken Cr, Mo en W bij gelijke frakties van hun smeltpunten sterker te zijn dan Nb of Ta.

7. HET VOOR HET ONDERZOEK GEBRUIKTE MATERIAAL

7.1. MATERIAALTYPEN EN CHEMISCHE SAMENSTELLING

In het onderzoek naar de executieve en metallurgische lasbaarheid door middel van het EB-lasproces van de molybdeenlegering TZM is gebruik gemaakt van een tweetal typen TZM.

Aangeduid door TZM(s) is de volgens het sinterproces vervaardigde legering, aangeduid door TZM(c) is de volgens het vakuüm-gietproces vervaardigde legering.

De chemische samenstelling van beide legeringen is in onderstaande tabel weergegeven.

gew %	Mo	Ti	Zr	C	Fe
TZM(s)	rest	0,43(-)	0,06(-)	0,021	- (-)
TZM(c)	rest	0,45(0,49)	0,09(0,09)	0,020(0,015)	<0,005(<0,003)
O ₂ (ppm)		N ₂ (ppm)		H ₂ (ppm)	
200(-)		34 (--)		9 (-)	
21 (< 11)		- (<1)		4 (<3)	

Van het TZM(c) zijn de door de fabrikant (Climax Molybdenum Company of Michigan, USA) verstrekte specificaties tussen haakjes in de tabel vermeld. De fabrikant van het gesinterde TZM (Plansee, Reutte-Tirol, Oostenrijk) heeft geen specificatie van de chemische samenstelling verstrekt.

De elementen Ti, Zr, C en voor TZM(c) ook Fe, zijn nat-chemisch bepaald door het Analytisch Centrum van het Centraal Laboratorium TNO. Voor TZM(c) stemmen de resultaten goed overeen met de waarden opgegeven door de fabrikant.

De gassen zuurstof, stikstof en waterstof zijn volgens de dragergasmethode door het Centraal Technisch Instituut TNO bepaald in gewichts ppm. Door experimentele moeilijkheden kon het N-gehalte in TZM(c) niet bepaald worden, maar gezien de redelijke overeenstemming met de specificaties van de fabrikant betreffende het O- en H-gehalte, mag verondersteld worden dat het N-gehalte in TZM(c) minder dan 5 ppm bedraagt.

O en H zijn voor beide materialen in duplo bepaald, N is in TZM(s) in viervoud bepaald.

7.2. WALSBEBANDELING, DIMENSIES EN VISUELE BEOORDELING

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van spanningsarm-gegloeid plaatmateriaal: van TZM(s) is de plaat-dikte $2,0 \pm 0,05$ mm

van TZM(c) is de plaat-dikte $2,1 \pm 0,05$ mm

Volgens opgave van de fabrikant van het vakuüm-gegoten gewalste plaatmateriaal is een spanningsarm-gloeibehandeling van $1\frac{1}{2}$ uur op 1175°C toegepast. Door Plansee is van het TZM(s) plaatmateriaal geen specificatie van de warmtebehandeling verstrekt.

Bij de visuele beoordeling van beide typen plaatmateriaal was het volgende op te merken:

1. van het TZM(c) plaatmateriaal is de oppervlaktegesteldheid zeer goed, echter is aan één plaatszijde (vermoedelijk een walsfout) een scheur met een breedte van ± 80 mm en een lengte van 900 mm waargenomen.
2. het TZM(s) plaatmateriaal heeft een vrij ruw walsoppervlak.

7.3. MECHANISCHE BEWERKINGSTECHNIEKEN VOOR TZM

Ter vervaardiging van een aantal proefstrippen voor de evaluatie van lasparameters is aanvankelijk getracht de proefstrippen uit het plaatmateriaal te zagen. Zelfs met een goede ondersteuning was het niet mogelijk voor beide materialen een splijtzone evenwijdig aan het plaatvlak en $\pm 1,5$ mm breed, te vermijden.

De grote splijtgevoeligheid van gewalst plaatmateriaal bleek ook uit boorproeven: zonder ondersteuning braken grote stukken uit.

Om deze reden zijn verdere mechanische bewerkingen uitgevoerd door middel van slijpen met geforceerde waterkoeling in verband met de snelle oxydatie van TZM bij verhoogde temperatuur. Verspanende bewerkingen als frezen, draaien en vijlen zijn aan staf TZM zeer goed mogelijk.

Echter zal bij elke mechanische bewerkingstechniek een extra deformatie geïntroduceerd worden. Deze extra deformatie in de bewerkingslaag geeft een sterke verlaging in de rekristallisatie-temperatuur. Voor de productie van werkstukken met een over de gehele doorsnede konstante rekristallisatie-temperatuur zal de deformatievrije (en dure!) bewerkingstechniek ECM (Elektro-Chemical Machining) toegepast moeten worden. Ook vonkverspaning komt in aanmerking al treedt weliswaar tijdens de bewerking een zeer dunne gerekristalliseerde bewerkingslaag op.

De verlaging in rekristallisatietemperatuur in de bewerkingslaag ten-
gevolge van deformatie door het slijpen werd echter voor zowel de vervaar-
diging van proefstrippen als voor de vervaardiging van trekstaven niet
als zeer schadelijk aangemerkt.

8. ONDERZOEK UITGANGSMATERIAAL

8.1. LICHTMIKROSKOPISCH ONDERZOEK

Ter verkrijging van inzicht in de structuur en structuurverschillen is lichtmikroskopisch structuuronderzoek uitgevoerd aan TZM (s) en TZM (c) in leveringstoestand en in gerekristalliseerde toestand.

Na polijsten van de preparaten werd geëtst met Murakami's etsmiddel.

Dit etsmiddel is samengesteld uit 30 g $K_3Fe(CN)_6$ + 10 g NaOH + 100 g H_2O .

Uit de figuren nr. 3 t/m 8 is een belangrijk verschil tussen gegoten gewalst TZM en gesinterd gewalst TZM direkt waar te nemen: gesinterd TZM bevat talrijke insluitels tot een maximale grootte van $\pm 0,1$ mm. Deze insluitels zijn zeer hard ($HV > 1000$ kgf/mm²) en worden ook tijdens het walsen niet fijn gebroken. De insluitels liggen op willekeurige wijze in de matrix verdeeld. Bekijkt men fig. 7 dan mag met redelijke zekerheid worden aangenomen dat scheurvorming in de plaat TZM (s) door een spanning loodrecht op het plaatoppervlak door deze insluitels geïnitieerd kan worden; de splijtgevoeligheid is groter van TZM (s) dan van TZM (c) plaatmateriaal. Uit fig. 5 en 6 blijkt tevens de sterke vezelstructuur ten gevolge van het walsen. Tevens dient opgemerkt te worden dat zowel gesinterd als gegoten TZM zich bijzonder moeilijk laten polijsten. Een mechanische polijstbehandeling gedurende 5 uur met behulp van "Tonerde" waaraan $K_3Fe(CN)_6$ is toegevoegd geeft nog niet een volledig deformatievrij oppervlak als resultaat.

8.2. RÖNTGEN-MIKROANALYTISCH ONDERZOEK

Met behulp van röntgen-mikroanalyse is de samenstelling van insluitels in gesinterd TZM plaat bepaald. Het preparaat (TZM (s) in gerekristalliseerde toestand) werd na polijsten geëtst en vervolgens onderzocht in de Jeol JSM - U3 rasterelektronenmikroskoop en in de ARL mikrosonde van het Metaalinstituut T.N.O.

Resultaten:

In het onderzochte preparaat kwamen veel afzonderlijke insluitfels voor. Zie fig. 9. Met behulp van de mikrosonde werd de aanwezigheid van Zr, Ca en Ti in verschillende verhoudingen aangetoond, echter was altijd $\% \text{Zr} > \% \text{Ca} > \% \text{Ti}$. Aanvullende röntgen-mikroanalyse in de mikrosonde naar de aanwezigheid van C en O gaf in alle onderzochte insluitfels uitsluitend O. Gekonkludeerd werd dan ook dat de insluitfels in gesinterd TZM bestaan uit vermoedelijk complexe Zr/Ca/Ti-oxyden met niet eenduidige stoëchiometrische verhoudingen.

8.3. ELEKTRONENMIKROSKOPISCH ONDERZOEK

Elektronenmikroskopisch onderzoek werd uitgevoerd met het doel eventuele korrelgrensprecipitaten en precipitaten in de korrels van TZM aan te tonen en te identificeren.

De volgende preparaten werden onderzocht:

- E_c gegoten TZM in leveringstoestand,
- E_{cg} gegoten en gerekristalliseerd TZM,
- E_s gesinterd TZM in leveringstoestand,
- E_{sg} gesinterd en gerekristalliseerd TZM.

Gerekristalliseerde preparaten werden verkregen door één uur gloeien op 1450°C in een vakuümoven.

Prepareertechniek en onderzoekingsmethode:

Van de preparaten werden lakextraktie-replika's vervaardigd. Hiertoe werden de preparaten eerst geëtst in Murakami's etsmiddel en werd vervolgens op het oppervlak een oplossing van de lak (mowital) aangebracht. Na droging werd de lak versterkt met kolloodium en van het oppervlak verwijderd door dompelen in koud en warm water, waarna de kolloodiumlaag weer werd opgelost. Ter versterking van de lak werd hierop nog een dun laagje koolstof in vakuüm opgedampt. Het elektronendiffraktiewerk werd gedaan in deze mikroskoop volgens de methode van de selektieve elektronendiffraktie.

Resultaten:

In TZM (c) in leveringstoestand en in gerekristalliseerde toestand (preparaten E_c en E_{cg}) werden deeltjes met een grootte van $0,2 - 1 \mu\text{m}$ in de matrix gevonden, zie fig. 10 en 11. Een aantal van deze deeltjes in preparaat E_{cg} werd geïdentificeerd als ZrC , Mo_2C en Mo_2Zr . Niet geïdentificeerde deeltjes in preparaat E_c en in preparaat E_{cg} met een grootte van $\pm 0,2 \mu\text{m}$ betreffen mogelijk monoklien ZrO_2 .

In TZM (s) in leveringstoestand en in gerekristalliseerde toestand werden geen deeltjes in de matrix aangetroffen. De gaten in de lakextraktie-replika's van de preparaten E_s en E_{sg} komen ongetwijfeld overeen met de niet uit de matrix geëxtraheerde insluitels, zie fig. 12. In geen der onderzochte preparaten werden deeltjes op de korrelgrenzen aangetroffen.

Konklusies uit het structuuronderzoek:

1. In het gesinterde plaatmateriaal zijn vele insluitels met een grootte van $\pm 0,5 - 100 \mu\text{m}$ aanwezig. Een verhoogde splijtgevoeligheid en verminderde buigtaaiheidseigenschappen naast een lagere vermoeiingssterkte kunnen verwacht worden. De inferieure kwaliteit van TZM (s) ten opzichte van TZM (c) kan het resultaat zijn van een slechte procestechiek bij de fabricage.
2. De insluitels bestaan uit vermoedelijk complexe $\text{Zr} - \text{Ca} - \text{Ti} - \text{oxyden}$. Zr en Ti zullen daardoor als legeringselement aan de matrix onttrokken zijn tengevolge waarvan een lagere rekristallisatietemperatuur en sneller herstel ten opzichte van de gegoten kwaliteit verwacht kan worden.
3. Een slechtere executieve lasbaarheid van TZM (s) in vergelijking met TZM (c) kan verwacht worden, niet alleen door insluitels maar ook door een hoger gehalte aan stikstof en zuurstof (zie de tabel van de chemische samenstellingen).

4. Voor detektie en identifikatie van precipitaten in de korrels (en op de korrelgrenzen) van beide typen TZM is transmissie-elektronenmikroskopie te verkiezen boven elektronenmikroskopie van lakextraktie-replika's. Titaankarbiden, -nitriden en -oxyden naast zirkoonoxyden en -nitriden zullen in de matrix vrijwel zeker aanwezig zijn, maar worden met de lakextraktie-replika techniek niet geëxtraheerd.
5. In de beperkte hoeveelheid literatuur over TZM die ter beschikking is, zijn de als Mo_2Zr geïdentificeerde deeltjes in gegoten en gerekristalliseerd TZM nooit vermeld.

8.4. BEPALING VAN DE REKRISTALLISATIETEMPERATUUR T_r

Rekristallisatie van de hoogsmeltende metalen betekent niet alleen een verbrossing. Vooral de sterkte, ten dele verkregen door koude deformatie neemt zeer sterk af tengevolge van rekristallisatie. Het zijn juist de elementen Zr en in mindere mate Ti, welke als legerings-elementen ter verhoging van de rekristallisatietemperatuur aan molybdeen worden toegevoegd. Gesteld mag worden dat de bovengrens van het temperatuurgebied waarin TZM als konstruktiemateriaal toegepast kan worden, beneden een tijdsafhankelijke temperatuur moet liggen, waarop, bij een bekende temperatuur tijdscyclus van de betreffende konstruktie, juist geen rekristallisatie optreedt. Voor de bepaling van de rekristallisatietemperatuur is uitgegaan van het volgende criterium: de rekristallisatietemperatuur T_r is de temperatuur, waarop na 1 uur gloeien juist volledige rekristallisatie is opgetreden.

Uitvoering van de rekristallisatie-gloeelingen:

In een vakuümoven werd een viertal series gesinterde en gegoten TZM strippen 1 uur gegloeid op de volgende temperaturen: 1300, 1350, 1400 en 1450°C. De opwarmsnelheid bedroeg 40°C/min, de afkoelsnelheid tot 1000°C is 40°C/min en van 1000°C tot 200°C 20°C/min. De mate van rekristallisatie werd onderzocht in een doorsnede loodrecht op het plaatvlak

en evenwijdig aan de walsrichting.

Resultaten en konklusies:

De rekristallisatietemperatuur bedraagt voor gesinterd TZM 1350°C. In fig. 13 is de volledig gerekristalliseerde structuur van TZM (s) weergegeven.

De rekristallisatietemperatuur bedraagt voor gegoten TZM 1400°C. In fig. 14 is de structuur verkregen na 1 uur gloeien op 1400°C weergegeven.

Gesinterd TZM is inhomogeen gedeformeerd daar ten dele rekristallisatie in het midden van de plaat optreedt na 1 uur gloeien op 1300°C (zie fig. 15). De lagere rekristallisatietemperatuur van TZM (s) t.o.v. de rekristallisatietemperatuur van TZM (c) is o.a. het gevolg van een lager gehalte aan zirkoon en een grotere koude deformatie. Ook verschillen in grootte en verdeling van precipitaten in de matrix kunnen de oorzaak zijn voor verschil in ligging van de rekristallisatietemperatuur van beide kwaliteiten TZM.

9. DE EXEKUTIEVE LASBAARHEID VAN TZM

9.1. ORIENTERENDE LASPROEVEN OP TZM (s)

Oriënterende lasproeven ter evaluatie van optimale lasparameters werden uitgevoerd op TZM plaat in de gesinterde kwaliteit. Optimale lasparameters zijn die welke in de TZM plaat met een dikte van 2 mm een las produceren die:

- bij volledige penetratie noch aan bovenzijde, noch aan onderzijde inkartelingen en puntvorming vertoont
- glad uitgevloeid is, zowel aan boven- als aan onderzijde
- een minimale lasbreedte en warmte-invloedszone heeft.

Bij het EB-lassen worden als lasparameters aangemerkt:

- de versnellingsspanning (15, 30, 45 of 60 kV).
- de emissiestroom (0 - \sim 100 mA)
- de lassnelheid (0 - 38 mm/s)
- de bundelspotgrootte op het werkstuk (> 1,0 mm)
- de werkhoogte h: dit is de afstand tussen de onderzijde van het elektronenkanon en het werkstuk.

De versnellingsspanning V en de werkhoogte h werden bij alle lassen op respectievelijk 60 kV en 50 mm ingesteld.

Werkwijze voor het EB-lassen:

Strippen met afmetingen van \sim 10 x 45 mm worden ter ontvetting gespoeld in trichloorethyleen en parallel aan elkaar op onderlinge afstand van \pm 20 mm in de uiteinden vrij opgelegd op stalen mesvormige strippen.

De mesvormige strippen worden op de werktafel gefixeerd, loodrecht op of evenwijdig aan de x-bewegingsrichting van de tafel.

Per strip kunnen evenwijdig aan de korte zijde 6 of 7 lassen worden gemaakt.

Een zeer groot aantal lassen is gemaakt met variatie in de combinaties: emissiestroom I (mA) - lassnelheid v (mm/s) bij konstante fokusseringsinstelling en

emissiestroom I - fokusseringsinstelling bij konstante snelheid v.

9.1.1. VISUELE BEOORDELING DER LASSEN

- Bij lassnelheden lager dan ~ 30 mm/sec worden geen acceptabele lassen verkregen.

Zeer sterke putvorming en de inkartelingen in de lassen (zie fig.16) geproduceerd bij een lassnelheid van 4 mm/s nemen af bij een toenemende lassnelheid (c.q. emissiestroom) en zijn nog in zeer geringe mate aanwezig bij de maximale lassnelheid van 38 mm/s.

- Bij onvolledige penetratie van de bundel wordt bij alle lassnelheden een redelijk (bij lage snelheid) tot gaaf (bij hoge snelheid) lasbad uiterlijk verkregen.

- Bij enkele proeflassen in gegoten TZM proefstrippen kon bij overeenkomstige parameters geen verschil in lasuiterlijk met lassen in gesinterd TZM worden waargenomen.

- Verhoging van de emissiestroom I en zodanige vergroting van de bundelspot-diameter opdat bij gelijkblijvende lassnelheid juist volledige penetratie van de bundel plaatsvindt, resulteert in een mooier uitgevloeid lasbad aan boven- en onderzijde, echter ook door een verhoogde warmte-inbreng per eenheid van laslengte in een bredere las en warmte-invloedszone. Dit laatste effect is ongewenst in tegenstelling tot het eerder genoemde. Bij de definitieve parameterkeuze is o.a. om deze reden van een gewijzigde opspanning van de proefstrip gebruik gemaakt.

Na het maken van vele lassen werd voldoende inzicht verkregen aangaande gebreken van de EB-lasmachine. Een groot gebrek van de elektronenbundel lasmachine was de slechte tot matige reproduceerbaarheid van de bundelkarakteristiek.

Vooraf moest na vernieuwing van de gloeidraad opnieuw een aantal proeflassen worden gemaakt om een bevredigende combinatie van de lasparameters: emissiestroom - fokusseringsinstelling (bij de grootste lassnelheid) te kunnen vaststellen.

Veel tijd en materiaal was bespaard gebleven bij de evaluatie van lasparameters wanneer een zogenaamde "roterende-probe" beschikbaar was geweest. Met behulp van deze "probe" kunnen bundelkarakteristieken beter gereproduceerd worden.

9.1.2. LICHTMIKROSKOPISCH ONDERZOEK

Lichtmikroskopisch onderzoek van elektronenbundel gelast-TZM is uitgevoerd om verschillen en overeenkomsten in de lasstructuur van gesinterd TZM en gegoten TZM na te gaan. Daarbij diende het lichtmikroskopisch onderzoek tevens als middel om afwijkingen in de elektronenbundelgeometrie te traceren en zonedig te corrigeren. Afwijkingen in bundelsymmetrie konden geconstateerd worden aan de resulterende asymmetrische las.

Resultaten

Onder identieke omstandigheden en met identieke lasparameters zijn de lasstructuren in beide kwaliteiten TZM volledig identiek: redelijk smalle warmte-invloedszones, waarin naast rekristallisatie slechts weinig korrelgroei, behalve dan in de onmiddellijke omgeving van de smeltlijn, is opgetreden. Ter illustratie dient fig.17 waarin een dwarsdoorsnede van een las in TZM (c) is weergegeven.

De smeltzone zelf wordt gekenmerkt door grove, stengelvormige kristallen tengevolge van de steile temperatuurgradiënt loodrecht op de lasrichting en evenwijdig aan het vlak van de plaat.

Een belangrijk verschil tussen lassen in TZM (c) en TZM (s) is aanwezig in de vorm van poreusheid. In geen enkel preparaat van gelast TZM (c) werd ooit poreusheid waargenomen, daarentegen is poreusheid altijd in lassen in TZM (s) aanwezig. De gasholten hebben een maximale grootte van $\pm 0,8$ mm en worden vrijwel altijd aangetroffen nabij de overgang van warmte-invloedszone naar smeltzone en meer in de bovenzijde dan in de onderzijde van de las. Ter illustratie van excessieve poreusheid dient fig.18 en 19. Er zij op gewezen dat extreme poreusheid alleen in niet volledig gepenetreerde lassen in TZM (s) voorkomt.

Door voorwarmen van de proefstrip tot dicht onder de rekristallisatietemperatuur kon poreusheid niet geëlimineerd worden.

Fig.20 illustreert de structuur van een langsdoorsnede over het midden van een EB-las in TZM (c). De bovenzijde van de las vertoont een grove en stengelvormige korrelstructuur, de benedenhelft van de las is daarentegen fijn-korreliger.

Een uitgebreid onderzoek naar de exacte oorzaak van poreusheid werd niet zinvol geacht in het kader van het onderzoek en is daarom niet uitgevoerd, echter kunnen als mogelijke oorzaak van de gasholten genoemd worden:

- het ten opzichte van TZM (c) grote gehalte aan interstitieel opgelost zuurstof en stikstof
- de insluitels in de matrix.

De insluitels worden niet meer in de las aangetroffen en kunnen ten dele in de las oplossen en ontleden waarbij zuurstof kan vrijkomen.

9.1.3. RONTGENONDERZOEK AAN EB-GELAST TZM

Röntgenonderzoek aan EB-gelast TZM (c) en TZM (s) is uitgevoerd om de volgende redenen:

1. ter bepaling van de invloed van de lassnelheid op ligging, aantal en grootte der gasholten in de lassen in TZM (s).
2. eventuele poreusheid in EB-gelast TZM (c) te kunnen detekteren.
3. gelaste TZM (s) trekstaven op grond van excessieve poreusheid te kunnen selecteren.

De röntgenopnamen van diverse gelaste strippen zijn door de Röntgen Technische Dienst gemaakt. Bij de opnamen is geen röntgenvergrotings-techniek toegepast in verband met de voor deze techniek vereiste kleinere materiaaldikte dan de gemiddelde proefstripdikte van 1,5 - 2,0 mm.

Uitvoering

Met toenemende lassnelheid (van 12 mm/s tot 38 mm/s) is een vijftal series gesinterde en gegoten TZM proefstrippen gelast. In elke serie, bestaande uit één gesinterde en één gegoten proefstrip, werd bij konstante lassnelheid een aantal lassen op onderlinge afstand van 4 mm met toenemende emissiestroom bij gelijkblijvende fokuseringinstelling vervaardigd.

Van elke serie gelaste strippen werd aan boven- en onderzijde zoveel van de dikte afgeschuurd dat inkartelingen en putten niet meer aanwezig waren.

Resultaten

1. géén der lassen in gegoten TZM bevat poreusheid
2. poreusheid in lassen in TZM (s) hebben zich gevormd dichtbij de grens tussen las en warmte-invloedszone.
3. met toenemende lassnelheid neemt de poreusheid toe.
De invloed op de grootte der gasholten is niet duidelijk wanneer alleen de lassen gemaakt met een lassnelheid van 25 mm/s of hoger beschouwd worden.
4. ondanks een spreiding in grootte en hoeveelheid der gasholten per las, werd slecht één der 20 trekstaven als zeer inferieur aangemerkt en niet verder voor beproeving gebruikt. Bij dubbelbeproeving van gelaste gesinterde trekstaven kon een onderlinge grote spreiding in meetresultaten met behulp van de röntgenopname teruggevoerd worden op sterke onderlinge verschillen in grootte- en/of gehalte aan gasbellen.

Konklusies

Uit de resultaten verkregen uit de oriënterende lasproeven op TZM, het structuur- en het röntgenonderzoek van EB-gelast TZM, kan ten aanzien van de executieve lasbaarheid van TZM met het elektronenbundellasproces het volgende worden besloten:

1. TZM is de gesinterde kwaliteit en zoals gebruikt voor het onderzoek is op grond van poreusheid in de las executief slecht lasbaar.
2. TZM in de gegoten kwaliteit is op grond van lasfouten als inkartelingen en putvorming executief niet lasbaar bij een lassnelheid lager dan de arbitrair gekozen grens van 30 mm/s.

9.2. DEFINITIEVE PARAMETERKEUZE EN WERKWIJZE VOOR ONDERZOEK VAN DE METALLURGISCHE LASBAARHEID

Op grond van de visuele beoordeling en ervaring opgedaan bij de evaluatie van lasparameters, werden voor het produceren van definitieve lassen de volgende parameters konstant gehouden:

- lassnelheid: $v = 38$ mm/s
- versnellingsspanning: $V = 60$ kV
- werkhoogte: $h = 50$ mm.

De voor volledige penetratie benodigde emissiestroom I varieerde bij de diverse series van 68 - 90 mA, de fokuseringsinstelling (uitgedrukt in "schaaldelen") varieerde eveneens binnen wijde grenzen.

Kort voor het lassen werd elke serie te lassen staven in alcohol gereinigd.

Om kromtrekken van stripjes door het lassen te voorkomen en om een minimale breedte van de warmte-invloedszone te verkrijgen, werd een inspanklem ontworpen om aan deze eisen te kunnen voldoen.

De inklemming van de proefstripjes tussen koperen blokken, gemonteerd op een stalen grondplaat, reduceert de breedte van smeltzone plus warmte-invloedszones met 10 - 15%.

Voor elke te lassen serie buigstaven of trekstaven was een aantal proeflassen steeds noodzakelijk.

10. DE METALLURGISCHE LASBAARHEID VAN TZM

Door een drietal mechanische beproevingsmethoden wordt de metallurgische lasbaarheid van de beide kwaliteiten TZM onderzocht. Parallel hiermee is breukvlakonderzoek met de rasterelektronenmikroskoop uitgevoerd om een aantal bij de verschillende beproevingsmethoden optredende fenomenen te kunnen verklaren.

De volgende beproevingsmethoden zijn in het onderzoek aangewend:

- 10.1. BUIGPROEVEN
- 10.2. TREKPROEVEN BIJ TEMPERATUREN VAN 25°C - 1600°C
- 10.3. HARDHEIDSMETINGEN BIJ TEMPERATUREN VAN 25°C - 1600°C
- 10.4. BREUKVLAKONDERZOEK

Deze beproevingsmethoden worden aangewend om kwalitatieve- en kwantitatieve verschillen en overeenkomsten in mechanische eigenschappen te bepalen tussen de beide typen legeringen in leveringstoestand, in gelaste- en in gerekristalliseerde toestand en tussen deze toestanden onderling.

10.1. BUIGPROEVEN

Omdat de ligging van de taai-bros overgangstemperatuur van eenzelfde materiaal sterk afhankelijk is van o.a. de beproevingsmethode en de wijze van beproeving, kunnen met buigproeven alleen kwalitatieve verschillen in de ligging van de overgangstemperatuur van beide typen TZM aangetoond worden. Eveneens is de buigproef als eenvoudige beproevingsmethode geschikt voor het aantonen van kwalitatieve verschillen in taaiheidseigenschappen van beide kwaliteiten TZM in gelaste toestand.

Buigproeven werden uitgevoerd op

1. gegoten TZM in leveringstoestand,
2. gesinterd TZM in leveringstoestand,

3. gegoten TZM in gerekristalliseerde toestand,
4. EB-gelast gegoten TZM,
5. EB-gelast gesinterd TZM.

Het volgende criterium werd gesteld voor de taai-bros overgangstemperatuur: de taai-bros overgangstemperatuur T_c is de laagste temperatuur waarbij de buighoek ϕ 180° bedraagt zonder dat scheurvorming of breuk optreedt.

Uitvoering van de buigproeven:

Bij een buigroldiameter van $3T$ ($T =$ proefstripdikte = 2 mm) werd de buighoek ϕ als functie van de buigtemperatuur bepaald. Proefstripafmetingen zijn $24 \times 10 \times 2$ mm; buiging in het midden van de strip en om een as evenwijdig aan de korte zijde. De verplaatsingssnelheid van de buigrol bedroeg 0,016 mm/s. Bij de buigproeven beneden kamertemperatuur werd alcohol/koolzuur als koelvloeistof gebruikt, van kamertemperatuur tot 250°C werd silikolenolie gebruikt, daarboven werden enkele buigproeven in gesmolten Woodsmetaal tot een maximale temperatuur van 550°C uitgevoerd.

Brek- en/of scheurvorming werden door plotselinge belastingafname direkt geregistreerd waarna de proef gestopt werd ter meting van de buighoek. De buigstrippen hebben geen oppervlaktebewerking ondergaan.

Resultaten:

- a. In fig. I is de buighoek ϕ uitgezet als functie van de beproevings-temperatuur T van TZM (c) bij longitudinale buiging (buiging om een as loodrecht op de hoofdwalsrichting). In fig. I zijn ook de meetresultaten van TZM (s) bij longitudinale buiging uitgezet.
- b. In fig. II zijn de meetresultaten voor transversale buiging (buiging om een as evenwijdig aan de hoofdwalsrichting) van TZM (c) uitgezet.

c. In fig. III zijn de meetresultaten voor TZM (c) in gerekristalliseerde toestand uitgezet.

Volgens het gestelde criterium voor de taai-bros overgangstemperatuur T_c worden de volgende waarden gevonden:

$$T_c = 15^\circ\text{C} \text{ voor TZM (c) bij longitudinale buiging,}$$

$$T_c = -5^\circ\text{C} \text{ voor TZM (c) bij transversale buiging,}$$

$$T_c = 26^\circ\text{C} \text{ voor TZM (c) in gerekristalliseerde toestand.}$$

Bij de gegeven wijze van beproeving kon van TZM (s) de overgangstemperatuur niet bepaald worden.

Bespreking der resultaten:

Het geringe verschil van 10°C in de taai-bros overgangstemperatuur van TZM (c) in leveringstoestand bij longitudinale resp. transversale buiging duidt op een homogene structuur zonder uitgesproken walstextuur in beide richtingen in het vlak van de plaat. Verondersteld wordt dat zowel walsen in lengte- als in dwarsrichting bij de gegoten kwaliteit heeft plaatsgevonden. Ook het relatief kleine verschil van 40°C tussen de overgangstemperatuur T_c van gerekristalliseerd TZM (c) en de T_c van TZM (c) in leveringstoestand bij longitudinale buiging, duidt erop dat goede buigtaaiheidseigenschappen voor gerekristalliseerd TZM (c) aanwezig blijven en de buigtaaiheid niet alleen noodzakelijk een functie van eerdere koude vervorming is. Een zeer duidelijke indicatie voor de inferieure buigtaaiheidseigenschappen van TZM (s) in leveringstoestand werd verkregen uit de resultaten van de buighoeken als functie van de temperatuur: de buighoek ϕ bedroeg $10 - 15^\circ$ bij 550°C .

Konklusies:

TZM (c) in leveringstoestand en in gerekristalliseerde toestand bezit

superieure buigtaaiheidseigenschappen ten opzichte van TZM in de gesinterde kwaliteit. Zeer vermoedelijk is het relatief hoge percentage interstitiëlen in TZM (s) in vergelijking met TZM (c) een belangrijke oorzaak voor de slechte buigtaaiheidseigenschappen van TZM (s). Ook de harde insluitels in TZM (s) zullen vermoedelijk tot de inferieure kwaliteit bijdragen. Het kleine verschil van 10°C in T_c van TZM (c) in leveringstoestand bij longitudinale resp. transversale buiging kan verklaard worden door een geringe walstextuur in het vlak van de plaat. Ondanks rekristallisatie blijven goede buigtaaiheidseigenschappen in TZM (c) bestaan.

De kwalitatieve verschillen in buigtaaiheid van TZM (s) en TZM (c) in gelaste toestand:

Aanvankelijk werd getracht in beide gelaste kwaliteiten TZM de buighoek ϕ als functie van de temperatuur te bepalen. Echter kon ook bij een maximale beproevingstemperatuur van 550°C geen meetbare buighoek geproduceerd worden (bij gebruik van een 3T - rol). In alle gevallen trad brosse breuk op. Evenmin kon met een extreem grote roldiameter bij kamertemperatuur een meetbare buighoek geproduceerd worden. Voor het aantonen van kwalitatieve verschillen in buigtaaiheidseigenschappen tussen beide kwaliteiten in gelaste toestand werd daarom de volgende beproevingsmethode toegepast:

een in het midden gelaste strip wordt tussen twee stalen strippen gelegd en deze "sandwich" wordt bij kamertemperatuur bij variabele buigroldiameter gebogen. De buighoek van de TZM strip wordt na breuk bepaald als functie van de buigroldiameter.

Toepassing van ruwe stalen strippen aan boven- en onderzijde van een gelaste TZM strip betekenen bij buiging een gelijkmatiger verdeling van de rek in de buitenste vezels. Bovendien zal door optredende wrijvingskrachten tussen de stalen strippen en de TZM strip de trekspanning in de trekzone van deze laatste strip gereduceerd worden.

Uitvoering:

De EB-gelaste TZM strippen werden tot een breedte van 8 mm en een dikte van 1,6 mm geslepen, de St.37 strippen waren 4,8 mm dik en 8 mm breed en de aanwezige walshuid werd niet verwijderd. De verplaatsingssnelheid van de buigrol werd konstant gehouden op 0,016 mm/s. Zowel "face bend" als "root bend" werden beproefd.

Resultaten en konklusies:

In fig. IV zijn de buighoeken als functie van de buigroldiameter weergegeven. Geen verschil in buighoek tussen "face bend" en "root bend" werd waargenomen.

Duidelijk blijken uit de resultaten de superieure buigtaaiheidseigenschappen van gelast gegoten TZM ten opzichte van gelast gesinterd TZM. Een hoog gehalte aan interstitiëlen en poreusheid in de lassen in TZM (s) kunnen de slechte buigtaaiheidseigenschappen verklaren.

10.2. TREKPROEVEN BIJ TEMPERATUREN VAN 25 - 1600°C

Uitvoering van het onderzoek:

Trekproeven zijn uitgevoerd bij de volgende temperaturen:

~ 25, 300, 500, 750, 1000, 1150, 1250, 1350, 1450, (1500) en 1600°C.

Beproefd zijn: - TZM (c) in leveringstoestand; tot 1000°C zowel in longitudinale als in transversale richting, boven 1000°C alleen in longitudinale richting.

- TZM (c) in gerekristalliseerde toestand (tot 1250°C).

- TZM (c), EB-gelast.

- TZM (s) in leveringstoestand; tot 1000°C in beide plaatrichtingen, boven 1000°C alleen in longitudinale richting.

- TZM (s) in gerekristalliseerde toestand (tot 1000°C).

- TZM (s), EB-gelast.

Beide typen TZM zijn gerekristalliseerd door 1 uur op 1400°C te gloeien. De EB-gelaste trekstaven vertoonden onderling aanzienlijke verschillen betreffende lasuiterlijk en lasbreedte. Ter eliminatie van inkartelingen en putten naast en in de las werd een speciaal type trekstaaf toegepast (zie onder "proefstaafmodellen").

Gebruikte apparatuur en proefomstandigheden:

Bij beproevingstemperaturen tot 500°C zijn de trekproeven in atmosferische lucht uitgevoerd. Bij hogere temperaturen werden de proefstaven in een vakuümoven getrokken.

Bij alle trekproeven bedroeg de verplaatsingssnelheid der inspankoppelen 0,005 mm/s. Temperatuurregistratie geschiedde met chromel-alumel of Pt - Pt Rh thermokoppels.

Proefstaafmodellen (fig. V):

Het belangrijkste criterium voor de vervaardiging van de proefstaven was dat deze zo klein mogelijk werden in verband met de ter beschikking staande hoeveelheid plaatmateriaal. Bij temperaturen tot 500°C werden trekstaven type "A" (zie fig. V) gebruikt voor beproeving van materiaal in leveringstoestand en in gerekristalliseerde toestand. Voor de hogere beproevingstemperaturen werden trekstaven type "B" toegepast. Voor gelaste proefstaven werd type "C" gebruikt tot een beproevingstemperatuur van 1150°C. Bij hogere temperaturen werden proefstaven volgens type "D" getrokken. Tot 1000°C is van beide kwaliteiten in de drie toestanden de treksterkte in duplo bepaald en vanaf 1150°C zijn de trekproeven in enkelvoud verricht. Voor gelast TZM in gesinterde en gegoten kwaliteit werd bij 1250°C de beproeving in duplo uitgevoerd. Van gesinterd TZM in leveringstoestand is boven 1000°C alleen de treksterkte bij 1350 en 1600°C bepaald. De beproeving van gerekristalliseerd TZM is nog niet voltooid. Tot 1000°C is de treksterkte van gerekristalliseerd TZM (s) bepaald, boven 1000°C is van TZM (c) in gerekristalliseerde toestand alleen de treksterkte bij 1250°C bepaald.

Resultaten:

In fig. VI is de treksterkte σ_B weergegeven als functie van de temperatuur T van TZM (s) en TZM (c) in leveringstoestand, in gelaste en in gerekristalliseerde toestand. De temperatuur is lineair uitgezet, de treksterkte σ_B is langs een logaritmische as uitgezet. Het verschil in longitudinale en transversale treksterkte is voor gesinterd TZM kleiner dan of gelijk aan 3%, voor gegoten TZM is het verschil nihil. Voor gesinterd TZM is de gemiddelde treksterkte in beide plaatrichtingen uitgezet.

Diskussie der resultaten:

Aangezien de resultaten van de beide typen TZM in de drie toestanden grote overeenkomst vertonen zullen alleen de resultaten betreffende gegoten TZM uitvoerig behandeld worden. Van TZM (s) worden alleen de ten opzichte van TZM (c) afwijkende resultaten besproken.

- gegoten - gewalst TZM in leveringstoestand.

Van kamertemperatuur tot 1000°C verloopt de logaritme van de treksterkte σ_B lineair met de temperatuur. Dit is in overeenstemming met de relatie van Westbrook: $\log \sigma_B = A.T$. Deze relatie is alleen van toepassing op koud gedeformeerde zuivere metalen. Tussen 1000°C en 1150°C treedt een geringe stijging in σ_B op. Een verklaring van dit verschijnsel op grond van de ter beschikking staande gegevens lijkt niet mogelijk.

Juist boven 1150°C (bij een homologe temperatuur T/T_m (°K) van 0,50) daalt de treksterkte zeer sterk door het optreden van herstelprocessen. Boven de rekristallisatietemperatuur is de sterkte nog maar een fractie van de sterkte bij 1150°C. De diskontinuiteit in de kurve bij 1350°C is het gevolg van rekristallisatie. Tengevolge van plastische deformatie treedt verlaging in de rekristallisatietemperatuur op. Hiermede kan het verschil met de door gloeien bepaalde rekristallisatietemperatuur (1400°C) verklaard worden.

Uit de resultaten kan direkt gekonkludeerd worden, dat structurele toepassingen van TZM (c) beperkt zijn tot een temperatuur van maximaal 1250°C, de temperatuur waarbij herstelprocessen juist sneller verlopen dan versterking tengevolge van deformatie.

- EB-gelast gegoten TZM.

In het temperatuurgebied van 25 - 1150°C is de sterkte van de las maximaal 45% (bij 300°C) en minimaal 35% (bij kamertemperatuur) lager dan de treksterkte van het materiaal in leveringstoestand. Deze relatief grote afname in de treksterkte in het lage temperatuurgebied is o.a. een gevolg van de betrekkelijk losgebonden Mo₂C korrelgrensprecipitaten in de las en warmte-invloedszone (zie resultaten en conclusies hoofdstuk 10.4).

De diskontinuiteit in de curve $\log \sigma_B$ versus T bij 300°C kan verband houden met de overgangstemperatuur: bij 25°C is de breuk in de las volledig bros, bij 300°C is een geringe plastische deformatie in de las opgetreden en de breuk is gedeeltelijk duktiel, bij 500°C wordt een taai breukarakter waargenomen.

De vrijwel temperatuurafhankelijke sterkte in het temperatuurgebied boven 300°C en beneden 1150°C is waarschijnlijk het gevolg van een toenemende versterking door deformatie welke uiteraard niet kan optreden beneden de taai-bros overgangstemperatuur. Tot 750°C worden de door plastische deformatie geïntroduceerde dislokaties nog "gepind" door interstitiëlen, boven deze temperatuur neemt de sterkte met de temperatuur weer af door klimmen der dislokaties en een verhoogde diffusiesnelheid der interstitiëlen. In principe kan daarom, na een voorafgaande versterking van de las door koude deformatie een verhoogde sterkte in het temperatuurgebied van 300 tot 1150°C verwacht worden. Beneden de taai-bros overgangstemperatuur zal de sterkte van de las voor een deel door de korrelgrensprecipitaten bepaald worden.

Toename in de sterkte van de las tussen 1150 en 1250°C kan op twee manieren verklaard worden. In de las zijn de in het uitgangsmateriaal aanwezige precipitaten in oplossing gegaan, terwijl eveneens inter-

stitiëlen aanwezig zijn. Toename in de sterkte treedt nu op door reacties tussen interstitiëlen en opgeloste (reaktieve) elementen (Zr, Ti) resulterend in precipitatie. Deze precipitatie is dan het gevolg van ofwel deformatie, de zogenaamde spanning-geïnduceerde precipitatie, ofwel een temperatuur-effect: een in dit temperatuurgebied hoge diffusiesnelheid van interstitiëlen naar de opgeloste reaktieve elementen tengevolge waarvan fijn verdeelde precipitaten in de matrix ontstaan.

Een warmtebehandeling op 1250°C van een gelaste proefstrip gevolgd door meting van de treksterkte in het intermediaire temperatuurgebied kan direkt uitsluitend geven omtrent de vraag welke van bovengenoemde mechanismen optreedt. Een combinatie van beide mechanismen moet niet uitgesloten worden.

De ten opzichte van gegoten TZM in leveringstoestand verhoogde sterkte van de las boven 1250°C wordt toegeschreven aan korrelgrensprecipitaten (zie hoofdstuk 10.4). Treedt korrelgrensafschuiving boven 1250°C wel op in het materiaal in leveringstoestand, in de las zal tengevolge van korrelgrensprecipitaten korrelgrensafschuiving sterk belemmerd worden. Of het relatief grote verschil in sterkte boven 1250°C alleen het gevolg is van deze precipitaten of dat ook de belangrijk hogere reksnelheid in de las tot dit verschil bijdraagt is niet met zekerheid te zeggen.

- Gegoten TZM in gerekristalliseerde toestand.

Uit de meetresultaten in het temperatuurgebied tussen 25 en 1250°C volgt eveneens dat structurele toepassingen van TZM alleen mogelijk zijn beneden die temperatuur waarop ook na langdurige expositie geen rekristallisatie optreedt. Het procentuele verschil met de sterkte van TZM in leveringstoestand bedraagt maximaal ~ 60% en minimaal 44%!

Dat de sterkte tussen 300°C en 1000°C vrijwel geheel temperatuurafhankelijk is, kan toegeschreven worden aan versterking door deformatie.

Door plastische deformatie wordt de rekristallisatietemperatuur verlaagd. Het in leveringstoestand beproefde materiaal zal dan ook bij een temperatuur lager dan 1400°C (de door gloeien bepaalde rekristallisatietemperatuur) rekristalliseren. Aangenomen wordt dan ook dat vanaf $\sim 1350^{\circ}\text{C}$ de sterkte van gerekristalliseerd materiaal gelijk zal worden aan de sterkte van het uitgangsmateriaal bij overeenkomstige temperaturen.

Diskussie der resultaten betreffende gesinterd TZM:

- Gesinterd - gewalst TZM in leveringstoestand.

De verhoogde sterkte van TZM (s) tot 750°C ten opzichte van TZM (c) kan verklaard worden door een grotere koude versteviging en een hoger gehalte aan interstitiëlen. Bij 1000°C wordt een treksterkte gelijk aan die van TZM (c) gemeten. Deze relatief snelle daling in de treksterkte kan op de volgende wijze verklaard worden: bij deze hoge temperatuur wordt oplossingsversteviging door interstitiëlen ineffektief en ook het lagere gehalte aan Zr zal de hoge temperatuur sterkte beïnvloeden.

- EB-gelast gesinterd TZM.

Tot 1150°C hebben gelast TZM (s) en gelast TZM (c) een vrijwel gelijke sterkte ondanks poreusheid in de lassen in TZM (s). Afname in sterkte door lasfouten wordt ten dele gekompenseerd door een verhoogd zuurstof gehalte in de las.

Tussen 1150 en 1250°C wordt geen sterkte-toename in de las waargenomen. De volgende verklaring lijkt aannemelijk: door een lager gehalte aan legeringselementen (vooral Zr) in het moedermateriaal en dientengevolge in de las, is de sterkte-toename in de las door precipitatie minder uitgesproken. Dit blijkt ook uit de hoge temperatuur hardheidsmetingen (zie hoofdstuk 10.3.). Hierdoor zal slechts een gedeeltelijke compensatie van de afname in sterkte door lasfouten plaatsvinden.

- Gesinterd TZM in gerekristalliseerde toestand.

Tot 750°C is de sterkte vrijwel gelijk aan die van de gegoten kwaliteit in gerekristalliseerde toestand. Tot deze temperatuur wordt door een lager gehalte aan fijne zirkoonkarbidendispersies in de matrix een sterkte afname door een hoger gehalte aan interstitiëlen gekompenseerd. Boven 750°C wordt oplossingsversteving door interstitiëlen ineffektief zodat de sterkte bij 1000°C lager is dan van het gegoten materiaal in dezelfde toestand.

Diskussie der resultaten en konklusies:

Voor gegoten TZM kunnen uit de resultaten van de trekproeven de volgende konklusies getrokken worden:

- Strukturele toepassingen van TZM (c) zullen beperkt zijn tot een maximale temperatuur van 1250°C. Bij expositie boven deze temperatuur treedt zowel door herstel als door rekristallisatie een sterke daling in de treksterkte op.
- De metallurgische lasbaarheid van TZM met het elektronenbundellasproces is goed te noemen, zeker in die gevallen waarin voor gelaste TZM konstrukties de kans op brosse breuk in de las gering is.
- Voorafgaande deformatieversteving van de las (en warmte-invloedszone) in het intermediaire temperatuurgebied kan de sterkte in dit temperatuurgebied verhogen. Verlaging van de taai-bros overgangstemperatuur van de las zal door deformatieversteving vermoedelijk niet mogelijk zijn in verband met korrelgrensprecipitaties.
- Gerekristalliseerd TZM (c) heeft in elk temperatuurgebied inferieure sterkte-eigenschappen.

Voor gesinterd TZM kunnen de volgende konklusies getrokken worden:

- Als hittebestendig konstruktiemateriaal zal deze legering minder geschikt zijn. Niet alleen door reeds bij 1000°C optredende herstelprocessen, maar ook door insluitels in de matrix welke vermoeiingsbreuk gemakkelijk kunnen initiëren.

- Door bovengenoemde konklusie lijkt een uitspraak over de metallurgische lasbaarheid niet zinvol. Echter wanneer in een constructie alleen statische belastingen zullen optreden en de kans op brosse breuk in lassen gering is, dan wordt de metallurgische lasbaarheid als redelijk beschouwd.

10.3. HARDHEIDSMETINGEN IN HET TEMPERATUURGEBIED VAN 25 - 1600°C

Een goede indicatie voor de treksterkte/rek grens van een materiaal bij een bepaalde temperatuur is de hardheid bij dezelfde temperatuur. Zijn trekproeven bij hogere en zeer hoge temperaturen experimenteel geen sinekure en daarbij tijdrovend, hardheidsmetingen bij overeenkomstige temperaturen zijn daarentegen relatief eenvoudig en snel uit te voeren met een geringe hoeveelheid materiaal. Hardheidsmetingen tot 1600°C zijn verricht om een kwalitatieve en zo mogelijk een kwantitatieve relatie met de treksterkte bij overeenkomstige temperaturen te bepalen.

Als één van de weinige laboratoria in Europa beschikt het Laboratorium voor Non-ferro metallurgie van de Rijksuniversiteit Gent (België) over een hoge temperatuur mikro-Vickers-hardheidsmeter. Met behulp van deze hardheidsmeter is van gelast - gegoten TZM de Vickershardheid H_V van las, warmte-invloedszone en moedermateriaal gemeten in het temperatuurgebied van 300 - 1600°C, en van gelast TZM (s) zijn hardheden gemeten in het temperatuurgebied van 300 - 1250°C. Hardheidsmetingen bij kamertemperatuur zijn op het Laboratorium voor Metaalkunde verricht.

Uitvoering van de hardheidsmetingen:

Per proefstuk werden aan één zijde van de centerlijn van de las hardheidsindrukkingen in 7-voud gemaakt in de las, in de warmte-invloedszone en in het moedermateriaal bij één bepaalde temperatuur. Aan de andere zijde van de centerlijn van de las werd dezelfde procedure gevolgd bij een hogere temperatuur. Diagonalen van de indrukkingen werden gemeten bij kamertemperatuur.

Meetgegevens:

Preparaten	: EB-gelast TZM (s) en EB-gelast TZM (c), proefstukafmetingen 10 x 5 x 2 mm, meetvlak na polijsten geëtst met Murakami's etsmiddel, proefstukken van beide kwaliteiten TZM werden als paar in de preparaathouder geplaatst.
Temperatuurregistratie	: Door middel van Pt - Pt Rh thermokoppels gepuntlast op de molybdeen preparaathouder.
Meettemperaturen	: 300, 500, 750, 1000, 1150, 1250, 1300 en 1600°C.
Meetatmosfeer	: Vakuüm ($\leq 13 \text{ mN/m}^2$).
Verhitting	: Weerstandverhitting in oven met tantaalwindingen.
Opwarmsnelheid	: $\sim 0,5^\circ\text{C/s}$.
Kwaliteit indenter	: Vickers-saffier.
Daalsnelheid indenter	: $\sim 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$.
Belastingstijd	: 15 s.
Meetbelasting	: 500 g.
Observatie van preparaat	: Met behulp van een microscoop opgesteld voor het kwartsvenster in de vakuümkamer.

Oriënterende hardheidsmetingen:

Oriënterende hardheidsmetingen werden uitgevoerd om goed reproduceerbare metingen te verkrijgen. Veel experimentele moeilijkheden die in de loop van de definitieve metingen niet opgelost konden worden, zijn bij de metingen ondervonden. Niet geheel verklaarbare resultaten, grote spreiding in de resultaten en niet voltooide metingen waren het gevolg van de experimentele moeilijkheden en onvolkomenheden in de apparatuur.

Experimentele, moeilijkheden betroffen o.a.:

1. Misvormde hardheidsindrukkingen bij temperaturen boven 1000°C tengevolge van deformaties in de saffier [8]. Deformaties in de saffier zijn het gevolg van een onjuiste kristaloriëntatie ten opzichte van de op afschuiving belaste pyramidevlakken. Ter illustratie van misvormde hardheidsindrukkingen zie men fig. 21 en 22.
2. Opdamping van het kwartsvenster bij temperaturen boven 1150°C tengevolge waarvan observatie van het preparaat en plaatsbepaling voor te maken indrukkingen niet meer mogelijk was. Uitvoering van de metingen in een inerte gasatmosfeer was niet mogelijk.
3. Foutieve of geheel niet mogelijke temperatuurregistratie door los springen van het gepuntlaste thermokoppel. Dit verschijnsel trad vooral op bij temperaturen boven 1000°C.
4. Onvoltooide metingen waren het gevolg van een defekt geraakte oven.

Resultaten:

In fig. VII is van TZM (c) de hardheid als functie van de temperatuur van de las, de warmte-invloedszone en het moedermateriaal weergegeven. In fig. VIII is van TZM (s) de hardheid als functie van de temperatuur van de drie zones weergegeven. De temperatuur is lineair en de hardheid is logaritmisch uitgezet.

Van het gesinterde TZM zijn de hardheidsmetingen slechts tot 1250°C verricht. Bij 1600°C is een enkele meting in het moedermateriaal en een duplo meting in beide andere zones van gelast TZM (c) verricht. Bedraagt bij kamertemperatuur de spreiding in de mikro-Vickers-hardheid H_V 50 kgf/mm², de spreiding in bij hogere temperatuur gemeten hardheidswaarden is \leq 100 kgf/mm².

Bespreking der resultaten en konklusies betreffende de metingen aan TZM (c):

- Het procentuele verschil in hardheidswaarden van las en warmte-invloedszone bij dezelfde temperatuur is kleiner dan 4%, zodat geconkludeert wordt, dat beide zones bij dezelfde temperatuur dezelfde

hardheid hebben ondanks de geringere korrelgrootte in de warmte-invloedszone. Dit kan als volgt verklaard worden: precipitaten in het moedermateriaal lossen op in het vloeibare lasbad en dragen bij, naast de reeds voor oplossingsverstevinging toegevoegde legerings-elementen Zr en Ti, tot een extra oplossingsverstevinging, welke tot ongeveer 1000°C effectief werkzaam blijft. De weerstand tegen deformatie van de grove korrels in de las is dan tot deze temperatuur vrijwel gelijk aan de weerstand tegen deformatie van de fijn polykristallijne warmte-invloedszone, waarin door oplossingsreacties ook een extra verstevinging is verkregen.

- Ter verklaring van de toename in de treksterkte van de las in het temperatuurgebied van 1150 tot 1250°C (zie resultaten en konklusies hoofdstuk 10.2.) is aangenomen, dat precipitatie van de in oververzadigde oplossing zijnde legeringselementen deze verhoging in de sterkte veroorzaakt. Deze verklaring wordt gesteund door de resultaten van de hardheidsmetingen boven 1000°C: een stijging in de hardheid van de las vindt plaats in het temperatuurgebied van ~ 1000 - 1250°C tengevolge van toenemende precipitatie.
- De reden waarom eveneens eenzelfde toename in de hardheid van de warmte-invloedszone plaatsvindt in het temperatuurgebied van ~ 1000 - 1250°C is vermoedelijk het gevolg van sekundaire precipitatieverschijnselen in deze zone.
- Tot ~ 1000°C voldoet de hardheid van het moedermateriaal als functie van de temperatuur aan de formule van Westbrook [9]: $H = A \cdot e^{-BT}$. Tussen 300 en 1000°C is eveneens het verband tussen de temperatuur en de logaritme van de hardheid van de las en warmte-invloedszone lineair.
- De diskontinuiteit in de helling van de hardheidskurve bij ~ 300°C houdt vermoedelijk verband met de taai-bros overgangstemperatuur van de las. Beter reproduceerbare hardheidsmetingen in het gebied tussen 25 en 500°C kunnen mogelijk uitsluitend geven. Dezelfde diskontinuiteit wordt waargenomen bij de kurve van de logaritme van de treksterkte van gelaste staven versus temperatuur.

- Tussen 25°C en 1000°C is de verhouding tussen de treksterkte σ_B en de hardheid H_V van TZM (c) in leveringstoestand gelijk aan 0,31. Deze waarde is het rekenkundig gemiddelde van de bij vijf temperaturen berekende verhouding. Een proportioneel verband tussen beide mechanische eigenschappen bij temperaturen boven 1000°C is niet duidelijk aan te tonen: rekristallisatieprocessen en kwantitatief onbetrouwbare hardheidsmetingen boven 1000°C liggen hieraan ten grondslag. Bij 25, 300, 500 en 1150°C is de verhouding tussen σ_B en H_V van de las gemiddeld 0,30.

Door onvoltooide hardheidsmetingen en trekproeven aan TZM in de gesinterde kwaliteit, worden de resultaten betreffende de hardheidsmetingen (zie fig. VIII) niet behandeld. Slechts zij opgemerkt, dat de hardheidskurven van TZM (s) kwalitatief identiek zijn aan de hardheidskurven van TZM (c) en daardoor zal duidelijk zijn welke van bovengenoemde beschouwingen en konklusies van toepassing zijn voor TZM (s).

Slot:

De hardheid als funktie van de temperatuur blijkt een goede indikatie te zijn voor de treksterkte bij overeenkomstige temperatuur. Door grote spreidingen in hardheidswaarden, o.a. tengevolge van experimentele moeilijkheden en kruipverschijnselen in de Vickers-saffier boven 1000°C, kan een kwantitatieve relatie tussen treksterkte en hardheid bij hoge temperatuur niet bepaald worden.

Na een verdere perfektionering van de hardheidsbeproeving bij hoge temperatuur en uitgebreid onderzoek van o.a. de relatie tussen treksterkte en hardheid bij hoge temperatuur, kunnen in de toekomst hardheidsmetingen als beproevingsmethode voor hittebestendige konstruktiewaterialen kostbare en tijdrovende trekproeven en ook kruipproeven ten dele vervangen.

10.4. BREUKVLAKONDERZOEK MET BEHULP VAN DE RASTERELEKTRONENMIKROSKOOP

Parallel met de mechanische beproeving van o.a. gelaste en gerekristalliseerde proefstrippen is breukvlakonderzoek met de raster-elektronenmikroskoop uitgevoerd met als doel een aantal bij de verschillende beproevingsmethoden optredende fenomenen te kunnen verklaren.

Het brosse karakter van lassen in gesinterd en gegoten TZM bij kamertemperatuur bleek zowel uit de resultaten van de buigproeven als uit de trekproeven. Brosse breuk in bij kamertemperatuur beproefde trekstaven en buigstrippen van gerekristalliseerd TZM wordt voorafgegaan door makroskopische plastische deformatie. Makroskopische plastische deformatie treedt bij kamertemperatuur niet op in de gerekristalliseerde zone naast de las in EB-gelaste TZM trekstaven, ook niet wanneer, zoals incidenteel is waargenomen, breuk in de warmte-invloedszone optreedt. Ter verklaring van dit verschil in plastisch gedrag is eveneens onderzoek met de rasterelektronenmikroskoop verricht aan breukvlakken van bij kamertemperatuur beproefde trekstaven in gerekristalliseerde toestand.

Onderzocht zijn de volgende breukvlakken van bij kamertemperatuur beproefde trekstaven:

1. EB-gelast TZM (s), breuk in de las.
2. EB-gelast TZM (c), breuk in de las.
3. EB-gelast TZM (c), breuk grotendeels in de warmte-invloedszone.
4. gerekristalliseerd TZM (c).
5. gerekristalliseerd TZM (s).

De breukvlakken van 1, 2 en 3 zijn met de Jeol JSM-U3 rasterelektronenmikroskoop van het Metaalinstituut T.N.O. onderzocht, de breukvlakken van 4 en 5 zijn op het Laboratorium voor Metaalkunde onderzocht.

Resultaten:

De breuk in de onderzijde van de las in TZM (s) is overwegend interkristallijn, terwijl tengevolge van de zeer grof kristallijne structuur in de bovenzijde van de las hier vrijwel alleen splijtbreuk ("cleavage fracture") is opgetreden (zie fig. 23.). Afhankelijk van de kristaloriëntatie ten opzichte van de trekspanning en de kristal-

grootte kunnen interkristallijne breuk en splijtbreuk in eenzelfde kristal naast elkaar voorkomen zoals geïllustreerd wordt in fig. 24. De onderzochte interkristallijne breukvlakken vertonen precipitatie, (zie fig. 25.). De deeltjes-grootte van deze precipitaten bedraagt 0,15 - 0,30 μ .

Het breukvlak uiterlijk van de las in gegoten TZM is identiek aan dat van gelast gesinterd TZM, zie fig. 26. Fig. 27 en fig. 28 zijn detailvergrotingen van de in fig. 26 met - respektievelijk + gemarkeerde interkristallijne breukvlakken.

Breuk in de fijn-kristallijne warmte-invloedszone naast de las in TZM (c) heeft een gemengd inter- en transkristallijn karakter (zie fig. 29.), afhankelijk van de kristaloriëntatie ten opzichte van de trekspanning. In fig. 30 is een detailvergroting van een interkristallijne breuk weer gegeven. Ook nu blijken de interkristallijne breukvlakken zeer veel precipitaten te bevatten.

De breuken in gerekristalliseerd gegoten en gesinterd TZM hebben een identiek karakter. Zowel transkristallijne breuk als interkristallijne breuk komen naast elkaar voor. Op geen enkel interkristallijn breukvlak werden precipitaten waargenomen.

Met behulp van de elektronenmikroskoop werden indirecte koolextractie-replika's van breuken in lassen in TZM (c) en TZM (s) onderzocht. Precipitaten op interkristallijne breukvlakken konden zonder moeite geëxtraheerd worden. Met de methode der selektieve elektronendiffractie konden de precipitaten geïdentificeerd worden: zowel in gelast TZM (s) als in gelast TZM (c) blijken deze precipitaten uit Mo_2C te bestaan. In de koolextractie-replika's werden geen precipitaten op transkristallijne breukvlakken waargenomen.

Konklusies:

Uit het breukvlakonderzoek kunnen de volgende konklusies getrokken worden:

- Het brosse breuk gedrag bij kamertemperatuur van lassen in beide kwaliteiten TZM is ten dele het gevolg van de zeer grof-kristallijne struk-

tuur in de bovenzijde van de las waar splijtbreuk preferentieel optreedt. De zeer vele korrelgrensprecipitaten, bestaande uit Mo_2C met een deeltjesgrootte van $0,15 - 0,30 \mu$, verklaren een bros interkristallijn breukgedrag in de onderzijde van de lassen. Deze precipitaten liggen betrekkelijk los gebonden in de korrelgrenzen (blijkens de moeiteloze extractie bij de vervaardiging van koolextractie-replika's) en kunnen daardoor de sterkte van de las in het temperatuurgebied beneden de overgangstemperatuur reduceren.

- Korrelgrensprecipitaten van Mo_2C werden in alle gevallen aangetroffen in de gerekristalliseerde zone naast de las in TZM (c). Deze precipitaten zijn niet aanwezig op de korrelgrenzen van door gloeien gerekristalliseerd TZM (s) en TZM (c). Door vermoedelijk complexe oplossingsreacties in de gerekristalliseerde zone naast de las zal een extra oplossingsverstevinging optreden en deze oplossingsreacties treden dan niet op tijdens rekristallisatie door gloeien. Door deze oplossingsreacties en de aanwezigheid van korrelgrensprecipitaten kan het verschil in plastisch gedrag tussen de warmte-invloedszone en het door gloeien gerekristalliseerde TZM (c) verklaard worden.

11. DISKUSSIE DER RESULTATEN EN KONKLUSIES

De slechte exekutieve lasbaarheid van gesinterd TZM zal direkt verband houden met de inferieure eigenschappen van dit materiaal ten opzichte van de onderzochte gegoten kwaliteit. Een slechte procestechniek bij het sinteren kan de relatief grote hoeveelheid aan interstitieel opgeloste gassen zuurstof en stikstof en de aanwezigheid van harde grove insluitels in de matrix verklaren.

Gekonkludeerd wordt dat de gesinterde kwaliteit als hittebestendig konstruktie materiaal minder geschikt is. Een uitspraak over de metallurgische lasbaarheid van TZM (s) wordt op grond van het bovenstaande niet zinvol geacht.

Met het elektronenbundellasproces is zowel de exekutieve als de metallurgische lasbaarheid van vakuüm-gegoten gewalst TZM goed te noemen bij lassnelheden hoger dan 30 mm/s. De aanwezigheid van Mo₂C korrelgrensprecipitaten in de las verlaagd de treksterkte in het temperatuurgebied beneden de overgangstemperatuur en verklaart ten dele het brosse breukgedrag in dit temperatuurgebied. Als hittebestendig konstruktie materiaal en dus toepassing in een temperatuurgebied waarin de kans op brosse breuk in lassen nihil is, lijkt TZM (c) zeer geschikt. De bovengrens van dit temperatuurgebied is 1250°C en valt samen met de temperatuur waarbij een maximale treksterkte van de las wordt waargenomen en herstelprocessen in het basismateriaal juist optreden.

Hoge temperatuurhardheidsmetingen lijken een goede indicatie voor de treksterkte van basismateriaal en las bij overeenkomstige temperatuur en kunnen ten dele tijdrovende en kostbare trekproeven vervangen bij onderzoek naar de metallurgische lasbaarheid van andere hittebestendige en hoogvaste legeringen.

12. LITERATUUR

1. H. Tong,
Mechanism of High Power Electron Beam Penetration in Metal.
J. Appl. Phys. 35, 2020 - 2029, (1964).
2. R. Bakish, S.S. White,
Handbook of Electron Beam Welding.
John. Wiley & S. Inc. 1964.
3. H. Braun,
Zur Dispersionshärtung hochschmelzender Metalle.
Schweizer Archiv, 65 - 76, maart 1965.
4. M. Semchysen and R.Q. Barr,
Supplement to Summary Report, Contract N8 - ONR - 78700.
Project no. 039 - 002, ONR, 1957.
5. P.S. Rudman,
Trans. AIME, 239, 1949 (1967).
6. H. Conrad,
Guiding Principles for Lowering the Ductile-to-Brittle
Transition Temperature in the BCC Metals.
High Temperature Refractory Metals,
Met. Soc. Conf. Part 2, Vol. 34, p. 113 - 128.
Interscience Publishers N.Y., 1967.
7. W.N. Platte,
Welding J. (N.Y.), 35, 369s (1956).
8. Private Communication with R.L. Landingham
Lawrence Livermore Laboratory
University of California, Livermore, California 94550, USA.

9. J.H. Westbrook,
Microhardness Testing at High-Temperatures.
Gen. Electric Co.
Research Lab. Rep. no. RL - 1029, Feb. 1954.
10. E. Orowan,
Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys,
Institute of Metals, London, 1948.
11. A. Kelly and R.B. Nicholson,
Strengthening Methods in Crystals.
Amsterdam, Elsevier Publ. Company 1971.
12. B.A. Wilcox and A. Gilbert,
Acta Met., 15, 601, (1967).
13. W.H. Chang,
Refractory Metals and Alloys
AIME Met. Soc. Conf. Vol. 11.
M. Semchysen and J.J. Harwood eds.,
Interscience Publishers, N.Y., 1961.
14. N.E. Promisel,
The Science and Technology of Selected Refractory Metals
Pergamon Press, 1964.
15. I. Machlin, R.T. Begley, E.D. Weisert,
Refractory Metal Alloys
Plenum Press N.Y. 1968.

13. DANKWOORD

Dankzij de goede relatie tussen Prof.Dr.Ir. H.G. Geerlings en Dr.Ir. P.H. v. Lent, hoofd van de afdeling Lassen, Solderen en Opspuiten van het Metaalinstituut T.N.O. was het voor mij mogelijk het afstudeeronderzoek op het Metaalinstituut T.N.O. te verrichten. Zeer veel erkentelijkheid ben ik hen verschuldigd.

Aan de projectleider, de heer D. v.d. Torre ben ik eveneens dank verschuldigd.

Ir. H. Drost bedank ik voor zijn aandeel in het elektronenmikroskopisch, het röntgenanalytisch en het rasterlektronenmikroskopisch werk.

Voor de vele laswerkzaamheden die zij voor mij verricht hebben bedank ik eveneens de heren K. v. Eindhoven en R. v. Eerden.

De heer D.G.M. Elens verdient lof voor zijn aandeel in de uitvoering van de mechanische beproeving.

Ir. E. Wettinck van het Laboratorium voor Non-ferro Metallurgie van de Rijksuniversiteit Gent komt door zijn steun bij de hoge temperatuurhardheidsmetingen veel lof toe.

Ook andere mensen die zowel daadwerkelijk als door suggesties hebben bijgedragen aan het onderzoek bedank ik op deze plaats.

Mijn coach Ir. J. Haverhals bedank ik tenslotte voor de prettige wijze waarop hij mij bij het onderzoek heeft begeleid.