

Poslabšanje duktilnih lastnosti 3,5 % NiCrMoV jekla med dolgotrajno toplotno obremenitvijo

K. H. Keienburg,* V. Thien*

A. UVOD

V težkih odkovkih za turbinske generatorje iz 3,5 % Ni-Cr-Mo-V jekla se še vedno, čeprav je bil dosežen že pomemben metalurški napredek, pojavlja popustna krhkost po toplotni obdelavi in upadanje duktilnih lastnosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo do 200.000 ur pri temperaturah do 350 °C^{1,2}.

Pojavljanja popustne krhkosti v odkovkih, ki imajo do 1600 mm premera, ne moremo preprečiti s hitrim ohlajevanjem s temperature popuščanja, ker bi pri tem nastale nedopustno visoke notranje napetosti v odkovkih¹. Obsežne raziskave iz začetka 70. let o upadanju duktilnosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo so privedle do sklepa, naj maksimalna temperatura toplotne izpostavljenosti ne presega 650 °F, oziroma 350 °C³. Ta omejitev pa v posameznih primerih preprečuje gradnjo močnejših turbinskih agregatov.

Da bi prišli do globljega spoznanja o vzrokih in posledicah poslabšanja žilavosti pri ohlajanju odkovkov, oziroma med dolgotrajno toplotno obremenitvijo, smo izvršili sistematične raziskave na kovaških odkovkih, teže 195 Mg in premera 1600 milimetrov.

Vzorci za preizkuse so bili vzeti iz dveh območij po preseku odkovka: tangencialno ob površini in prečno iz sredine. Del preizkušancev je bil preizkušen v žilavem stanju, doseženim z dvehurnim žarjenjem pri 600 °C in naknadnim hitrim ohlajevanjem v vodi, drugi del pa v popustno krhkem stanju, ki smo ga izzvali s sedem dni trajajočim počasnim stopenjskim ohlajanjem po Gouldu⁵.

Osnovni podatki o preizkusnem jeklu so zbrani v tabeli 1.

Preizkusi udarne žilavosti so bili izvedeni za omenjene 4 skupine preizkušancev po dodatnem dolgotrajnem žarjenju do 10 000 ur pri temperaturah med 300 °C in 500 °C. Opazili smo, da se prehodna temperatura žilavosti, določena po 50 % deležu kristaliničnosti prelomne ploskve (FATT) premakne k višjim temperaturam.

Glavni poudarek našega raziskovanja pa je bil na odkrivanju mehanizma nastajanja popustne krhkosti in upadanja žilavosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi s pomočjo Augerjeve elektron-

Ductility losses after long time exposure of 3 1/2 % NiCrMoV steels

A. INTRODUCTION

For large forgings of 3 1/2 Ni-Cr-Mo-V steels for turbine generator plants, temper embrittlement during manufacture as well as ductility losses during service time more than 200.000 hrs and service temperature less than 350 °C is a top problem in spite of significant metallurgical progress^{1,2}.

Temper embrittlement as a result of quality heat treatment can not be avoided by adequate sufficient quick cooling from temper temperature because residual stresses in the core of the forging of about 1600 mm Ø would become intolerable¹. Extensive investigations in the early 70 th's about the ductility loss after long time exposure³ lead to the limitation of a maximum service temperature 650 °F, that is about 350 °C. This temperature limitation in some cases is obstructive to build up power plants with more efficiencies.

To get more knowledge about reasons and effects of ductility losses during cooling down a forging and during service, systematic investigations were carried out of a 195 Mg forging having a body diameter of 1600 mm.

Test material was taken out of a forging from »surface, tangential« and »inside, transverse«. One half was brought in a de-embrittled condition by a treatment of 600 °C 2 hrs/WQ and the other half was brought in a temper embrittled condition by a step cooling treatment over 7 days, after Gould⁵.

Characteristic data of the test material are given in table 1.

Impact bending tests were carried out in a temperature range from 300 °C to 500 °C on these 4 different test materials after exposure times up to 10.000 hrs. The FATT shift to higher temperatures is to be noted by these impact bending tests.

The essential object of this investigation is to get more knowledge about the mechanism of temper embrittlement and ductility losses during service time especially with the help of Auger electron spectroscopy; furthermore, to get conclusions for the development of this steel.

B. THEORETICAL PRINCIPLES

The phenomenon »temper embrittlement« and »embrittlement after long time exposure at elevated temperatures« has been — because of its enormous importance — subject of intensive work

* Kraftwerk Union AG, Bereich Technik Werkstoffe, Mülheim/Ruhr

Tabela 1: Osnovni podatki o odkovku teže 195 Mg in premera 1600 mm
 Table 1: Characteristic data on the 195 Mg forging of 1600 mm diameter

Položaj preizkušancev Position of specimen	Kemična sestava vzorca v % — Chemical composition in % (specimen analysis)											Velikost zrn po ASTM ASTM - grain size			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Cu	Mo	N	Ni		V	Sn	Sb
iz sredine interior	0,25	0,14	0,30	0,009	0,007	0,007	1,64	0,07	0,44	0,005	3,63	0,12	0,015	0,0028	0,011
na površini exterior	0,27	0,16	0,29	0,009	0,007	0,005	1,86	0,05	0,45	0,005	3,70	0,13	0,013	0,0028	0,011
Položaj preizkušancev Position of specimen	Toplotna obdelava odkovka Thermal treatment of forging		Toplotna obdelava za krhkost Embrittlement treatment		Mehanske lastnosti pri nav. temp. Mechanical properties at RT		Mikrostruktura Microstructure		Velikost zrn po ASTM ASTM - grain size						
iz sredine — prečno interior — transverse	840 °C/voda + 610 °C/zrak → → 400 °C + 450 °C/peč +		600 °C 2h/ voda stopenjsko ohlajenje po Gould step cooling after Gould		R _{p0,2} R _m A Z N/mm ² %		bainit 100 % bainite		4—7						
na površini — tangencialno exterior — tangential	+ 820 °C/voda + 610 °C/zrak → → 400 °C + 400 °C/peč		600 °C 2h/ voda stopenjsko ohlajenje po Gould step cooling after Gould		799 919 17 67 72 828 927 20 63 58		mantenzit 80 % bainit 20 % bainite		1—3						

ske spektroskopije (AES). Na podlagi teh spoznanj sklepamo tudi o možnostih nadaljnega razvoja in uporabe preizkovanega jekla.

B. TEORETIČNE OSNOVE

Pojav »popustne krhkosti« ter nastajanje »krhkosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo« sta zaradi svoje pomembnosti predmet številnih raziskav že dalj časa. Zaradi obširnosti snovi izpuščamo podrobnejše teoretične razlage mehanizmov nastajanja krhkosti in navajamo le dela Fischmeistera in Olefjorda⁶, Guttmanna⁸ in Mc Mahona⁷. Poznano je, da povzroča kopičenje nečistoč, kot so to P, As, Sn in Sb — v interakciji z izcejami legirnih elementov, kot npr. nikljem — po mejah primarnih avstenitnih zrn oslabitev kristalnih mej. Vendar je bilo to možno potrditi šele z novimi zelo občutljivimi analitičnimi metodami, kakršna je Augerjeva elektronska spektroskopija (AES). Po novih spoznanjih o mehanizmu kopičenja nečistoč po kristalnih mejah in ob upoštevanju Guttmannove razlage interakcije med nečistočami in izcejami legirnih elementov, nam je uspelo kvantitativno ovrednotiti temperaturno in časovno odvisnost izcejanja po kristalnih mejah.

Viswanathan in Sherlock¹⁰ ter Gould⁵ so po preizkušanju 3,5 % Ni-Cr-Mo-V jekla za turbinske rotorje menili, da sta popustna krhkost ter nastajanje krhkosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi podobna procesa.

Izvedli so preizkuse z dolgotrajnim žarjenjem 35.000 ur pri temperaturah: 350, 500 in 450 °C in ugotovili, da se pojavi maksimalna krhkost po žarjenju pri temperaturi 450 °C. Isto sta kasneje potrdila Narayan in Murphy¹¹. Tudi Swift in sodelavci¹² so pri svojih raziskavah odkrili, da je kopičenje kositra in fosforja po kristalnih mejah v interakciji z nikljem glavni vzrok za pojavljanje krhkosti. Skoraj nobenega vpliva pa nima antimon, ki so ga včasih smatrali kot glavnega pospeševalca krhkosti, ker je v jeklu prisoten v premajhnih količinah. Vpliv Mn in Si je v Ni-Cr-Mo-V jeklih, pomirjenih v vakuumu (VCD), majhen zaradi njihove majhne vsebnosti. Vendar kažejo tudi Ni-Cr-Mo-V jekla, pomirjena v vakuumu (VCD), občutljivost za nastajanje krhkosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi, kot je to nedavno dokazal Sawada⁹; maksimalna krhkost se pojavlja po žarjenju pri temperaturi 454 °C, medtem ko po žarjenju pri 343 °C ni bilo opaziti nobenih znakov krhkosti zaradi premajhne difuzijske hitrosti.

C. PREIZKUŠANJE DUKTILNOSTI

1. Določevanje občutljivosti za popustno krhkost

Občutljivost za popustno krhkost smo ovrednotili s temperaturno razliko v prehodni temperaturi žilavosti med žilavim stanjem, doseženim s

and numerous reports for a long time. Because of the complexity of the matter, a more detailed theoretical explanation of the embrittling-mechanism must be neglected here; here we refer to the review articles of Fischmeister and Olefjord⁶, Guttmann⁸ and Mc Mahon⁷. It has been known very early that an enrichment of impurity-elements like P, As, Sn, and Sb on the primary austenite grain boundaries in interaction with a segregation of alloying elements like Ni — is the reason for weakening the grain boundaries. However, that could have been finally affirmed only by the development of high sensitive analysing methods like Auger Electron Spectroscopy (AES). Meanwhile, one succeeded in understanding the mechanism of enrichment of I- and A-elements on the grain boundaries and with addition of Guttmann's⁸ interpretation of the interaction (synergism) of I- and A-atoms, to demonstrate quantitatively correctly the grain boundary segregation and its dependence on time and temperature.

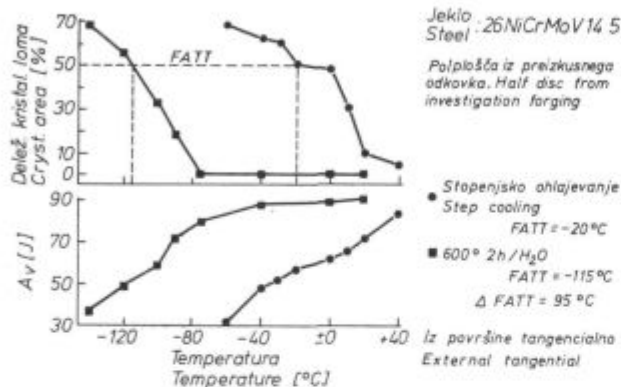
Viswanathan and Sherlock¹⁰ — on specimen of 3 1/2 % Ni-Cr-Mo-V rotor forging steels — and Gould⁵ interpreted correctly the connection between temper- and longtime embrittlement as a process to be understood in the same manner. They found — similarly as later on Narayan and Murphy¹¹ — after exposure for 35.000 hrs at 315, 400 °C and 450 °C a maximum of embrittlement at 450 °C. Swift and collaborators¹² also found grain boundary enrichments of tin and phosphorus in interaction with nickel as a main reason for embrittlement. Antimony, in former times often estimated as the most potent embrittler has no importance because of its very small amount in the ladle analysis. A low influence of Mn and Si on VCD-steels can also be explained by their small concentrations. Nevertheless, also VCD Ni-Cr-Mo-V steels indicate longtime embrittlement as recently reported by Sawada⁹ who also found a maximum at 454 °C while at 343 °C no embrittlement could be measured because of a too slow velocity of diffusion.

C. INVESTIGATION OF THE DUCTILITY BEHAVIOUR

1. Susceptibility of temper embrittlement

To characterize the susceptibility to temper embrittlement the FATT shift between de-embrittled water quenched condition 600 °C 2 hrs/WQ and the embrittled slow step-cooled condition (step cooling by Gould) was determined. Figure 1 for example shows the results of impact bending test at the above mentioned conditions for the test location »tangential, surface«. An evident degradation of the ductility properties — $\Delta FATT = 95$ °C — is to be noted. It should be noted that the impact strength of the upper shelf as well as the tensile properties are not influenced significantly by temper embrittlement.²

hlajenjem v vodi po dveurnem žarjenju pri 600 °C, in popustno krhkim stanjem, ki smo ga izžvali s počasnim stopenjskim ohlajanjem (po Gouldu). Prehodna temperatura žilavosti je bila določena po kriteriju 50 % kristaliničnosti prelomne ploskve. Na sliki 1 so prikazani rezultati za skupino preizkušancev s površine odkovka v tangencialni smeri. Razlika v prehodni temperaturi žilavosti med žilavim in popustno krhkim stanjem ($\Delta FATT$) znaša 95 °C. Absolutne vrednosti žilavosti pri temperaturah, kjer nastopa le žilavi lom, pa so za obe stanji enake.



Slika 1

Vpliv toplotne obdelave na zarezno žilavost (A_v) in prehodno temperaturo žilavosti (FATT).

Fig. 1

Influence of thermal treatment on notch toughness A_v and transition temperature FATT.

2. Duktilne lastnosti po dolgotrajnem toplotnem obremenjevanju z dodatnimi mehanskimi napetostmi ali brez njih

Preizkušanci iz vseh štirih skupin so bili izpostavljeni dolgotrajnemu žarjenju v temperaturnem intervalu med 300 in 500 °C, in sicer v trajanju do 10⁴ ur. Žilavost po žarjenju je bila vsakokrat ovrednotena s prehodno temperaturo žilavosti po 50 % deležu kristaliničnosti prelomne ploskve (FATT). Poleg običajnega prikazovanja v obliki »C« krivulj smo poskusili, ali se da rezultate prikazati z zadostno selektivnostjo tudi v »Larson-Millerjevem diagramu«. Na sliki 2 so ločeno v dveh diagramih prikazani rezultati za preizkušance glede na mesto odvzema: znotraj — prečno in ob površini — tangencialno. Na abscisi so nanese vrednosti »Larson-Millerjevega parametra« LMP po enačbi

$$LMP = T(C + \log t),$$

pri čemer je vrednost konstante $C = 20$.

Krivulje za štiri variante: po mestu odvzema in stanju potekajo med seboj ločeno. Vrednosti za stanja z dodatnimi mehanskimi obremenitvami sovpadajo z vrednostmi brez napetosti, kar pomeni, da mehanske napetosti ne vplivajo na kinetiko nastajanja krhkosti pri dolgotrajnem žarjenju v času do 10⁴ ur.

2. Ductility behaviour after long time exposure with and without mechanical stress

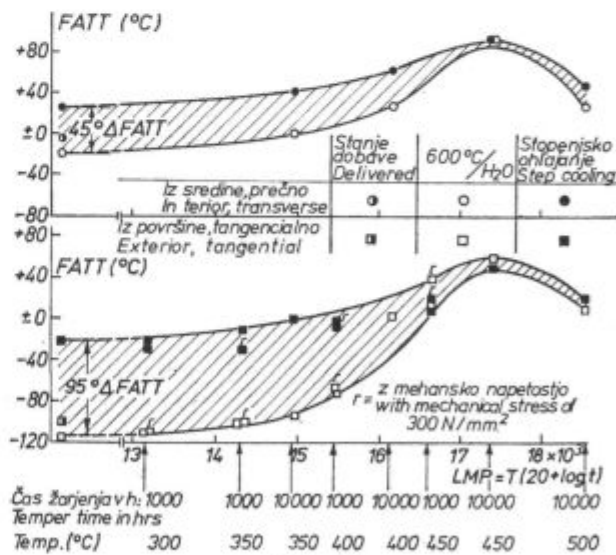
Long time exposure tests at constant temperatures were carried out at these four material conditions in a temperature range of 300—500 °C up to 10⁴ hrs exposure time; subsequently the FATT was determined. Apart from the usual presentation of the values in »C« curves, it was examined if a presentation in a »Larson-Miller-diagramme« would be sensible.

Fig. 2 shows in two parts the values for the test locations »inside, transverse« and »surface, tangential« presented across the »Larson-Miller-Parameter« with the constant of 20, i. e. $LMP = T(20 + \log t)$.

It can be seen that the 4 different basic conditions are well described by equalized curves. The test values with overlapping mechanical stress are on the curves without mechanical stress which means that there is no additional influence on the ductility behaviour up to a test time of 10⁴ hrs.

These test values confirm again^{2, 16} that there is a big difference in large forgings between rim and core with regard to the basic ductility, the susceptibility to temper embrittlement and ductility loss after long time exposure.

The basic ductility of the investigated forging in de-embrittled condition amounted for the »surface« FATT to -115 °C and the »inside« FATT to -20 °C. The susceptibility to temper embrittlement after step cooling by Gould came to a $\Delta FATT = 95$ °C and 45 °C for the surface and inside, respectively. In de-embrittled condition the ductility loss after long time exposure of 10⁴ hrs at 450 °C amounted to a $\Delta FATT = 175$ °C and



Slika 2

Vpliv dolgotrajne toplotne obremenitve na prehodno temperaturo žilavosti FATT.

Fig. 2

Influence of tempering time on brittle fracture transition temperature FATT.

Dobljeni rezultati nam ponovno potrjujejo^{2, 16}, da je treba računati z znatnimi razlikami v žilavosti po preseku težkih odkovkov, t.j. med površino in sredino. Razlika se kaže v osnovni žilavosti, pa tudi v občutljivosti za popustno krhkost in v nastajanju krhkosti med dolgotrajnim toplotnim obremenjevanjem.

Osnovna žilavost, ovrednotena s FATT, je pri stanju brez izzvane krhkosti pri -115°C pri vzorcih s površine, pri vzorcih iz sredine pa že pri -20°C . Po stopenjskem ohlajevanju po Gouldu, s katerim izzovemo popustno krhkost, se je pri vzorcih s površine zvišala prehodna temperatura žilavosti za 45°C , pri vzorcih iz sredine pa za 95°C . Pri teh preizkušancih s predhodno izzvano krhkostjo je po dolgotrajnem žarjenju 10^4 ur pri temperaturi 450°C narasla prehodna temperatura žilavosti pri preizkušancih s površine za 175°C ; ta razlika je pri preizkušancih iz sredine le 110°C . Maksimalna krhkost se pojavlja, kot je bilo že večkrat ugotovljeno pri temperaturi 450°C . Značilno je, da je poslabšanje žilavosti do vrednosti Larson-Millerjevega parametra $LMP = 15,5 \cdot 10^3$ za vsa štiri stanja praktično enako. Dalje dobimo pri vseh stanjih maksimalno povečanje krhkosti pri enakih vrednostih Larson-Millerjevega parametra ($LMP = 17,5 \cdot 10^3$). Pri temperaturi 500°C pa že preidemo maksimum nastajanja krhkosti.

D. METALURŠKE PREISKAVE

1. Opazovanje krhkosti z optičnim mikroskopom

Za odkrivanje interkristalne krhkosti so v metalografski praksi že dalj časa poznane nekatere specialne tehnike jedkanja. Izločki po mejah kristalnih zrn se pri jedkanju hitreje raztapljajo, zato se nam tudi meje primarnih avstenitnih zrn pri takšnem jedkanju kontrastneje odkrijejo (Guttman⁶). Kot jedkalo za odkrivanje popustne krhkosti se pogosto uporablja raztopina »Zefirola« (Zephiranchlorida) v eterični pikrinski kislini^{1, 14, 15}.

Uspehe jedkanja želimo prikazati na nekaterih izbranih primerih. Na sliki 3 so posnetki vzorcev, jedkanih na običajen način z nitalom: zgoraj levo je vzorec v žilavem stanju, doseženem s hitrim ohlajanjem v vodi po 2-urnem žarjenju pri 600°C ; zgoraj desno pa v popustno krhkem stanju po stopenjskem ohlajevanju po Gouldu. Na spodnjih dveh posnetkih sta prikazana vzorca, ki sta bila dolgotrajno žarjena pri temperaturi 350°C , oziroma 450°C . V bainitni strukturi vzorcev ni opaziti nobenih razlik.

Isti vzorci so bili nato jedkani s specialnim jedkalom, ki nam odkriva krhkost. Kot nam kažejo posnetki na sliki 4, so rezultati popolnoma različni. Na vzorcu, ki je bil stopenjsko ohlajevan po Gouldu, so se pojavile po pričakovanju kontrastne

110°C for surface and inside, respectively. The maximum ductility loss in this case is situated, as determined already in the past, at a temperature of about 450°C . It is remarkable that up to a »Larson-Miller-Parameter« of $15,5 \times 10^3$ an exposure treatment — independent on the basic condition — comes to nearly the same additional ductility loss (scatterband width). Beyond that the several conditions equalized to a maximum of embrittlement (Larson-Miller-Parameter ca. $17,5 \times 10^3$). At 500°C the maximum of embrittlement is obviously exceeded.

D. METALLURGICAL INVESTIGATIONS

1. Light optical observations of embrittlement

As known for a long time, special etching techniques can demonstrate embrittlement in metallographically polished specimen by producing a clear contrast because of the solution of the layers precipitated on primary austenite grain boundaries (Guttman⁶). One of those etching media is a solution of »Zephirol« (Zephiranchloride) in etheric picric acid which is often used to prove temper embrittlement^{1, 14, 15}.

This will be demonstrated by selected specimens. Pictures of metallographic polished specimen prepared in usual manner with acoholic nitric acid (HNO_3) are seen in Fig. 3. In the upper part as received and after 2 hrs/ 600°C and water quenched and after Gould-step-cooling, respecti-

Jeklo: 26 NiCrMoV 14 5

Steel: 26 NiCrMoV 14 5

Jedkalo: Nital HNO_3

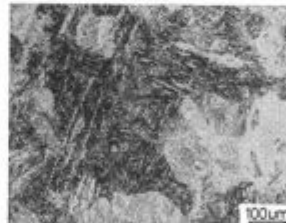
Etching reagent: Nital HNO_3

Položaj vzorcev:

iz površine, tangencialno

Specimen position:

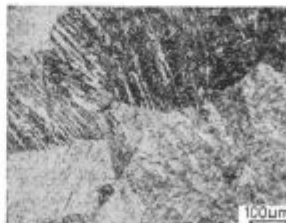
exterior, tangential



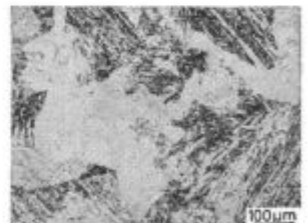
600°C 2h/ H_2O



Stopenjsko ohlajanje
po Gouldu
Step cooling after Gould



600°C 2h/ H_2O + 350°C 10^4 h



600°C 2h/ H_2O + 450°C 10^4 h

Slika 3

Mikroposnetki: vpliv različnih postopkov izzivanja krhkosti.

Fig. 3

OM microstructure examination: Influence of different embrittlement treatments.

Jeklo: 26 NiCrMoV 14 5
Steel: 26 NiCrMoV 14 5

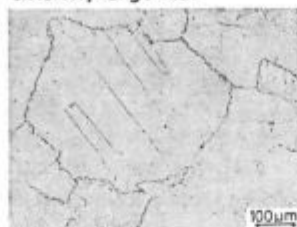
Jedkalo: pikrinska kislina + zephirol

Etching reagent: picric acid + zephirol

Položaj vzorcev: iz površine tangencialno
Specimen position: exterior, tangential



600 °C 2h / H₂O



Stopenjsko ohlajevanje po Gouldu
Step cooling after Gould



600 °C 2h / H₂O + 350 °C 10⁴h



600 °C 2h / H₂O + 450 °C 10⁴h

Slika 4

Mikroposnetki: vpliv različnih postopkov izzivanja krhkosti.

Fig. 4

OM microstructure examination: Influence of different embrittlement treatments.

kristalne meje. Pri temperaturi dolgotrajnega žarjenja 350 °C še ne dobimo zadostne obogatitve kristalnih mej z nečistočami in izcejami legirnih elementov zaradi premajhne difuzijske hitrosti. Med dolgotrajnim žarjenjem pri 450 °C pa se nabere že zadosti debela plast nečistoč po kristalnih mejah, kar dokazuje močan kontrast kristalnih mej jedkanega vzorca. Ta ugotovitev je v soglasju z mnenjem Viswanathana¹⁰ in Sawada⁹, da nastopa maksimalna krhkost pri temperaturi 450 °C, kar potrjujejo tudi naši mehanski preizkusi (slika 2).

2. Fraktografske preiskave AES preizkušancev z elektronskim rastrskim mikroskopom

Za dokazovanje obogatitve kristalnih mej z nečistočami in legirnimi elementi, ki jih smatramo za povzročitelje krhkosti, je zelo primerna analiza z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES). Pripravili smo valjaste preizkušance (premera 3,7 mm in dolžine 35 mm), ki smo jih prelomili z ostrim udarcem v visokem vakuumu znotraj aparata pri temperaturi $T = -130$ °C in analizirali njihovo površino. Kasneje smo prelome preizkušancev pregledali še v elektronskem rastrskem mikroskopu, da bi ugotovili morebiten vpliv izzivane krhkosti na morfologijo prelomov. Na sliki 5 je prikazana prelomna ploskev preizkušanca v žilavem stanju, t.j. po ohladitvi v vodi po 2-urnem žarjenju na 600 °C. V sredini preloma prevladuje kristalinični krhki lom, ob robovih pa žilav lom.

vely. The lower partial pictures are of samples which were exposed after reception for 10⁴ hours at 350 °C and at 450 °C, respectively. No characteristic difference can be noticed in the bainite structure.

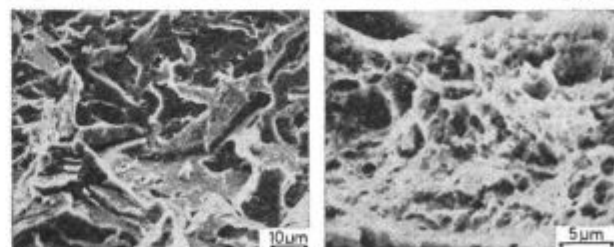
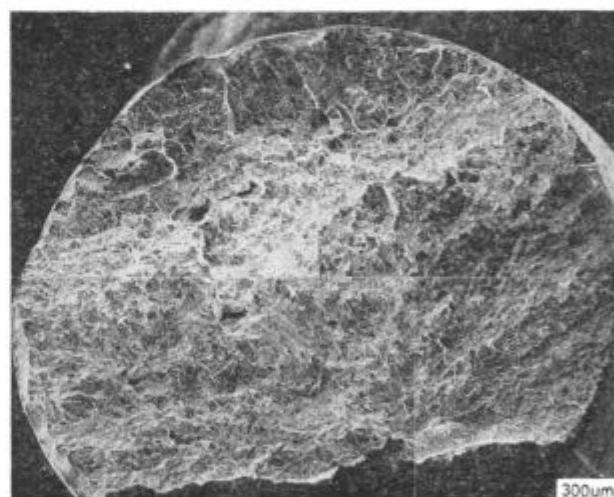
The same samples after etching for embrittlement are seen in fig. 4. After Gould-step-cooling the expected clear grain boundary contrast can be seen. Evidently, the heat treatment 350 °C/10⁴ hrs is still not sufficient to cause a remarkable enrichment of I- and A-elements on grain boundaries because the diffusion velocity is still too low. After heat-treatment of 10⁴ hrs at 450 °C strong layers were revealed at grain boundaries as demonstrated by the important contrast. This is in accordance with the results of Viswanathan¹⁰ and Sawada⁹ — who found that a maximum of embrittlement exists at 450 °C — and can be correlated to the measured properties (fig. 2).

2. SEM-characterization of the fracture surface of AES-specimens

In order to prove the grain boundary enrichment of I- and A-elements — supposed to provoke embrittlement —, Auger Electron Spectroscopy

Jeklo: 26 NiCrMoV 14 5
Steel: 26 NiCrMoV 14 5

Stanje dobave: Delivered + 600 °C 2h / H₂O
FATT = -115 °C



Slika 5

Rastrska elektronska mikroskopija: preizkušanci prelomljeni v Augerjevem elektronskem spektroskopu pri $T = -130$ °C.

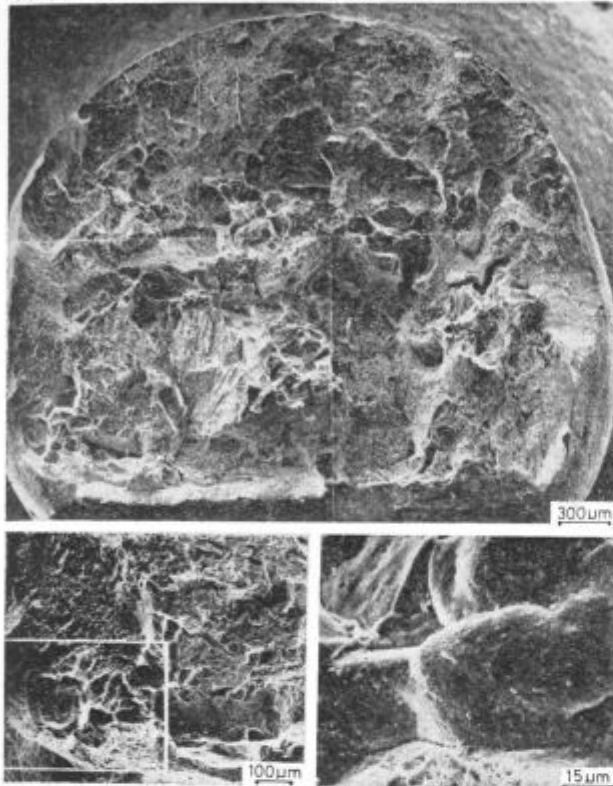
Fig. 5

SEM examination of AES specimen fractured at $T = -130$ °C.

Jeklo: 26NiCrMoV 14 5
Steel:

Stanje dobave + stopenjsko
ohlajanje po Gouldu
Delivered + step cooling after
Gould

FATT = -20 °C



Slika 6

Rastrska elektronska mikroskopija: preizkušanci prelomljeni v Augerjevem elektronskem mikroskopu.

Fig. 6

SEM examination of fractured AES specimen.

Razlago za izrazit dvig prehodne temperature žilavosti (FATT) od -115 °C na -20 °C zaradi izzvanje popustne krhkosti po stopenjskem ohlajanju po Gouldu najdemo na sliki 6. Velik del preizkušanca je prelomljen interkristalinično, kar se še posebej dobro vidi na posnetkih detajlov.

Vpliv stopenjskega ohlajanja po Gouldu primerjamo na sliki 7 z vplivom dolgotrajne toplotne obremenitve. Dolgotrajno žarjenje 10⁴ ur pri temperaturi 350 °C še ne izzove krhkosti; predhodna temperatura žilavosti je še vedno nizka (FATT = -95 °C). Pri tej temperaturi smo prelomili žilavostni preizkušavec z ostro zarezo in ugotovili, da je morfologija preloma enaka kot v dobavljenem stanju.

Žarjenje 10⁴ ur pri temperaturi 450 °C pa popolnoma spremeni sliko prelomnih ploskev (prehodna temperatura žilavosti je v tem primeru FATT = +60 °C!), kar je razvidno na posnetku desno spodaj. Prevladuje interkristalni prelom z grobimi zrni.

3. Preiskave plasti po kristalnih mejah z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES)

Analize z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES) so bile za naše raziskave opravljene na že-

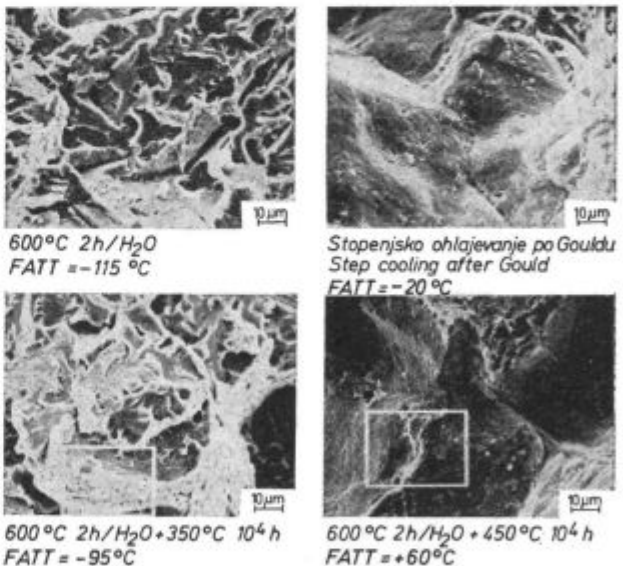
(AES) was applied. Cylindrical specimens (3.7 mm dia, 35 mm length) were broken by a sharp hit at T = -130 °C in the UHV of an AES-apparatus, and the fracture surfaces were analysed. Subsequently after removal the samples were observed with the SEM to reveal a possible influence of the embrittlement on the fracture morphology. In fig. 5 the fracture surface of a specimen, as-received after 2 hrs/600 °C heat treatment and then water-quenched is shown. In the center of the specimen cleavage fracture is predominant while ductile fracture is seen at the border.

The drastic change of the FATT from -115 °C to -20 °C because of the embrittling effect of Gould-step-cooling is reflected — fig. 6 — in the review photograph wherein great regions of intercrystalline fracture can be observed; the detail photos point out this especially.

The influence of Gould-step-cooling is compared in fig. 7 with that of long term isothermal exposure. A very small embrittling effect of the exposure 10⁴ hrs at 350 °C — what could be expected regarding the FATT = -95 °C — is pointed out by the SEM-micrograph of the charpy-V-specimen, broken at this temperature. It is nearly correspondent to the fracture morphology of the as-received condition. The heat treatment 450 °C/10⁴ hrs effect a total change in the image of the fracture surface (the FATT has arisen up to +60 °C!), as seen in the right lower part of the picture; intercrystalline fracture with coarse grain is predominant.

Jeklo: 26 NiCr MoV 14 5
Steel:

Položaj vzorcev:
iz površine tangencialno
Specimen position:
exterior, tangential



Slika 7

Rastrska elektronska mikroskopija: prelomi žilavostnih preizkušancev po različnih obdelavah izzivanja krhkosti.

Fig. 7

SEM examination of notch toughness specimens: Influence of different embrittlement treatments.

Tabela 2: Augerjeva elektronska spektroskopija prelomov ($T = -130\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 Vpliv različnih obdelav za izzivanje krhkosti
 Table 2: AES analysis of fractured specimens ($T = -130\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 Influence of different embrittlement treatments on grain boundaries

Jeklo : 26 Ni-Cr-Mo-V 14 5 Steel		
Položaj preizkušancev: na površini tangencialno Position of specimen: exterior — tangential		
Toplotna obdelava za preizkušanje	Neželezni elementi na prelomni ploskvi (na predelih z intergranularnim lomom)	Debelina plasti po razprševanju
Embrittlement treatment	N. I. elements on the fracture (on places with intergranular fracture)	Thickness after sputtering
600 °C 2h/H ₂ O	—4 % Ni (Cr)	
stopenjsko ohlajanje po Gouldu step cooling after Gould	—2 % P, —2 % Sn, —15 % Ni, Mo, Cr	P, Mo, Sn, Ni < 2 nm
600 °C 2h/H ₂ O + 350 °C 10 ⁴ h	žilav lom ductile fracture —3,6 % Ni	
600 °C 2h/H ₂ O + 450 °C 10 ⁴ h	—4 % P, —0,3 % Mo, —1 % Sn, —4 % Cr, —8 % Ni	Mo, Sn, Ni < 1 nm

lezarskem inštitutu Max Planck v Düsseldorfu; o rezultatih so delno poročali že Grabke in Tauber¹³ kot tudi avtorja raziskave^{14, 15}.

3. Investigation of grain-boundary layers by Auger-electron-spectroscopy (AES)

The AES-investigation, executed in this test programme, has been done at the Max-Planck-Institut f. Eisenforschung Düsseldorf; Grabke and Tauber¹³ in parts, and also the authors have reported some preliminary results^{14, 15}.

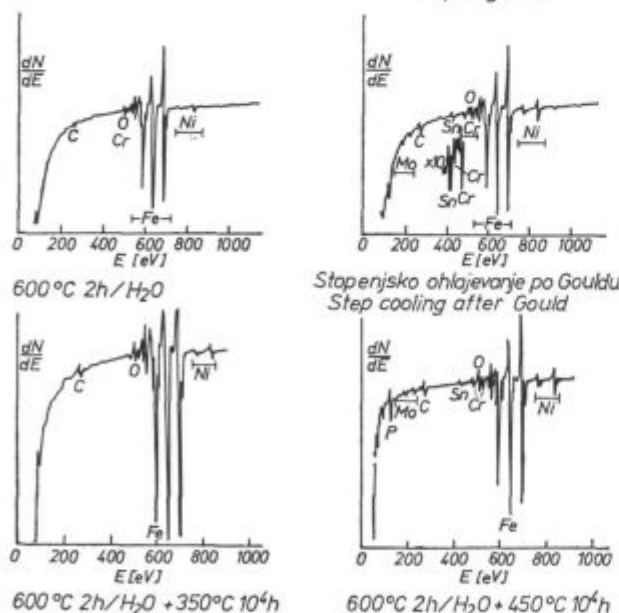
The analysis of the fracture surfaces — executed in regions of grain boundary fracture — points out clearly the enrichment of I- and A-elements resulting in the embrittled state.

Characteristic spectra of the already mentioned specimens are reproduced in fig. 8. The quantitative evaluation of the AES-measurements is condensed in table 2. The spectrum of the condition: as-received +600 °C/2 hrs + water — quenched gives mainly the matrix analysis; after Gould-step-cooling, unequivocal peaks of P (~ 2 %) and Sn (~ 2 %) appear, whereas Ni among alloying elements is strongly segregated. Sputtering with argon ions and further analysing allows to get information on the depth of distribution of particular element («layer thickness»); here, Mo, Sn and Ni-layers are of almost equally thickness, equivalent to two atomic layers.

A heat-treatment 350 °C/10⁴ hrs after reception is evidently not sufficient to produce layers of I- and A-elements on grain boundaries — because the diffusion velocity is too low. From the AES-spectrum mainly the matrix analysis can be read out. An evaluation of the diffusion equation indicates also that after the assumed running time (~ 200.000 hrs) a remarkable grain boundary enrichment cannot be expected.

Jeklo: 26 Ni Cr Mo V 14 5
Steel:

Položaj vzorcev: iz površine tangencialno
Specimen position: exterior, tangential



Slika 8

Augerjeva elektronska spektroskopija: analiza prelomljenih ploskev pri $T = -130\text{ }^{\circ}$. Vpliv različnih obdelav izzivanja krhkosti.

Fig. 8

AES analysis of fractures (at $T = -130\text{ }^{\circ}\text{C}$). Influence of different embrittlement treatments.

Analiza interkristalnih prelomnih površin je jasno pokazala, da nastopajo obogatitve z nečistočami in legirnimi elementi, kar povzroča interkristalno krhkost.

Karakteristični spektri na vzorcih iz različnih stanj so prikazani na sliki 8, kvantitativne vrednosti pa v tabeli 2. Spekter žilavega vzorca, t.j. po 2-urnem žarjenju pri 600 °C in ohladitvi v vodi, kaže v glavnem povprečno sestavo osnove. Po stopenjskem ohlajanju po Gouldu nastopajo izraziti odkloni za fosfor ($\approx 2\%$) in kositer ($\approx 2\%$), med legirnimi elementi pa močnejše izceja nikelj. Izvršena analiza po razprševanju z argonovimi ioni nam pokaže globinsko porazdelitev elementov (*»debelino plasti«*): plasti Mo, Sn in Ni so približno enako debele in so reda velikosti dveh atomskih plasti.

Dolgotrajno žarjenje 10^4 ur pri temperaturi 350 °C je nezadostno, da bi nastale plasti nečistoč in legirnih elementov po kristalnih mejah, ker je difuzijska hitrost še premajhna. Na AES spektrih se v glavnem kaže sestava osnove. Izvrednotenje difuzijskih enačb nam potrjuje, da v privzetem času (200.000 ur) ni pričakovati obogatitve po kristalnih mejah.

Nedvomno pa nastane maksimalna krhkost pri temperaturi dolgotrajnega žarjenja 450 °C. To nam potrjujejo tudi spektri Augerjeve elektronske spektroskopije. V glavnem najdemo obogatitve s fosforjem (4%), kositrom (1%) in legirnimi elementi Ni (8%) in Cr (4%). Debelina obogatenih plasti, izmerjena po razprševanju, je približno 2 nm; to je tudi potrditev za pogosto obravnavano interakcijo med Sn in Ni.

E. POVZETEK IN PERSPEKTIVE RAZVOJA

Popustna krhkost, ki se pojavlja pri toplotni obdelavi, kot tudi nastajanje krhkosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo, sta pri težkih odkovkih za turbinske generatorje še vedno nerešena problema, čeprav je bil dosežen že velik metalurški napredek. Vzorci za našo raziskavo so bili vzeti iz poskusnih odkovkov, teže 195 Mg in premera 1600 mm iz 3,5% Ni-Cr-Mo-V jekla. Določevali smo udarno žilavost po dolgotrajnem žarjenju 10^4 ur pri temperaturah med 350 in 500 °C in ohladitvijo v vodi) ter v popustno krhkem stanju, doseženem po stopenjskem ohlajanju po Gouldu.

Žilavostne karakteristike, prikazane v »Larson-Millerjevem diagramu« potrjujejo, da obstajajo velike razlike v žilavosti med preizkušanci s površine in sredine odkovka, tako v osnovni žilavosti kot tudi v nagnjenosti k popustni krhkosti in nastajanju krhkosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo. Iz metalografske preiskave s specialnim jedkanjem sklepamo, da je vzrok za nastopanje krhkosti v kopičenju nečistoč in legirnih elementov po kristalnih mejah.

A maximum of embrittlement exists at 450 °C, undoubtedly. This fact is also proven by the Auger spectrum; P (4%) and Sn (~1%) are mainly enriched, besides the alloying elements Ni (8%) and Cr (4%). The layer thickness measured after sputtering amounts nearly to 2 nm; this is an affirmation of the often discussed interaction between Sn and Ni.

E. SUMMARY AND OUTLOOK

Temper embrittlement during manufacture as well as ductility losses during service time is in spite of important metallurgical progress a top problem for heavy forgings of turbine generator plants. The ductility after long time exposure within a temperature range 300–500 °C and maximum exposure time of 10^4 hrs was determined by impact bending tests (FATT) for de-embrittled condition (600 °C 2 hrs/WQ) and embrittled condition (step cooling by Gould) on specimens of a 195 Mg test forging of 3 1/2% Ni-Cr-Mo-V steel having a diameter of 1600 mm.

The ductility behaviour shown in a »Larson-Miller-diagramme« confirms a significant difference between rim and core of a large forging with regard to the basic ductility, the susceptibility to temper embrittlement as well as the ductility loss after long time exposure. Metallographic investigations with special caustics lead to the conclusion that a concentration of residual and alloying elements at grain boundaries are the reason for embrittlement.

Comparative scanning-electron-microscopy especially the highly sensitive surface analysis with AES shows that residual elements like P and Sn in interaction with alloying elements like Ni and Cr segregate to primary austenitic grain boundaries resulting in embrittlement which at a temperature of about 450 °C reaches its maximum. To reduce the loss of ductility by heat treatment and during service as much as possible, it is necessary to keep the content of residual elements especially P as low as technically sensible.

However, the set ductility level in the core of large forgings will suffice for a long time service if an adequate heat treatment is applied.

An extreme lowering of the content of residual elements by scrap selection/special melting procedures seems not to be reasonable because from the present point of view it is not possible to increase the long term service temperature significantly beyond 350 °C.

Acknowledgement

The AES-investigations were carried out at the Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf; therefore the authors wish to express their gratitude to Professor Grabke, Dr. Tauber and Dr. Hartweck.

Primerjalna preiskava z elektronskim rastrskim mikroskopom in izredno občutljiva analiza z Augerjevo elektronsko spektroskopijo nam kaže, da na kristalne meje primarnih avstenitnih zrn izcejajo nečistoče, kot sta to fosfor in kositer, v interakciji z legiranimi elementi, kot sta to nikelj in krom, pri čemer nastopi maksimalno povečanje krhkosti pri temperaturi 450 °C. Da bi zmanjšali nastajanje krhkosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi, je potrebno zmanjšati vsebnost nečistoč, še zlasti fosforja, na čim nižjo tehnično mogočo mero. Vendar pa je v jedru težkih odkovkov kljub padcu žilavosti še vedno zagotovljena možnost dolgotrajne toplotne obremenitve v uporabi, če izvedemo primerno toplotno obdelavo.

Ekstremno znižanje vsebnosti nečistoč s prebiranjem vložka in specialnimi talilnimi postopki ne bi bilo racionalno, ker zaenkrat temperatura dolgotrajne toplotne obremenitve še ne presega 350 °C.

Zahvala

Avtorja se zahvalujeta prof. Grabkeju, dr. Tauberju in dr. Hartwecku za izvršene analize z Augerjevo elektronsko mikroskopijo na železarskem inštitutu Max Planck v Düsseldorfu.

Literatura - References

1. Schinn R., Staif F., Wiemann W.: VGB-Kraftwerkstechnik 54 (1974), S. 456—471.
2. Elsander et al.: Metals Technology, Febr. 1978, pp. 45 to 56
3. ASTM STP 407: Temper embrittlement in steel, 1978.
4. Interpretation of ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Case 1358-1.
5. Gould G. C.: ASTM-STP 407 (1968), pp. 59—73, 90—105.
6. Fischmeister H. F., Olefjord I.: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 123 (1978) pp. 75—86.
7. Mc Mahon C. J. jr.: »Temper embrittlement of steels«. Lecture at Max-Planck-Institut f. Eisenforschung, Düsseldorf, May 5, 1978.
8. Guttman M.: Proc. of the Int. Conf.: »Residuals, Additives and Materials Properties«, London, May 15—18, 1978.
9. Sawada S.: Lecture EPRI Workshop on stress corrosion cracking, Leatherhead, Nov. 29/30, 1979.
10. Viswanathan R., Sherlock T. P.: Metallurg. Trans. 3 (1972), pp. 459—468.
11. Narayan R., Murphy M. C.: J. of the Iron and Steel Inst., July 1973, pp. 493—501.
12. Swift R. A.: Corrosion 76, No. 125, pp. 1—24.
13. Tauber G.: Diss, Universität Dortmund, 1978.
14. Thien V., Hübner H., Voss W.: Mikrochim. Acta (Vienna), Suppl. 8, pp. 171—187.
15. Thien V., Voss W., Loof E.: Siemens Forsch.- u. Entwickl.- Bericht, vol. 8 (1979), No. 5, pp. 283—288.
16. Wiemann W.: VGB — Kraftwerkstechnik 1979, H. 12 (Dec.), pp. 937—951.