

# MORFOLOGIA DELLA SUPERFICIE DI FRATTURA A FATICA DELL'ACCIAIO INOSSIDABILE DUPLEX 22 Cr 5 Ni IN PRESENZA DI IDROGENO

Iacoviello F.<sup>1</sup>, Sozanska M.<sup>2</sup>, Galland J.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Cassino  
via G. di Biasio 43, 03043 Cassino (FR), (Italia)*

<sup>2</sup> *Katedra Nauki o Materialach, Politechnika Slaska  
ul. Krasinskiego 8, 40-019 Katowice (Polonia)*

<sup>3</sup> *Laboratoire C.F.H., Ecole Centrale Paris  
Grande Voie des Vignes, Chatenay-Malabry 92295 (Francia)*

**SOMMARIO:** In questo lavoro è stata analizzata la propagazione di una cricca di fatica nell'acciaio inossidabile austeno-ferritico 22 Cr 5 Ni e l'influenza della penetrazione dell'idrogeno caricato catodicamente. Sono stati considerati tre ambienti differenti (aria, acqua di mare a pH modificato ed una soluzione acquosa 1 N di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). I risultati ottenuti nel diagramma da/dN-ΔK (velocità di avanzamento della cricca-ampiezza del fattore di intensificazione degli sforzi) sono stati comparati con la velocità di avanzamento microscopica della cricca nella ferrite e nella austenite, misurata utilizzando un microscopio elettronico a scansione. Inoltre, il meccanismo di infragilimento da idrogeno è stato comparato con l'infragilimento per precipitazione di altre fasi, di carburi e di nitrucci.

**PAROLE CHIAVE:** Acciaio inossidabile duplex, propagazione di cricca di fatica, infragilimento da idrogeno, morfologia della superficie di frattura.

## INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici hanno una notevole importanza industriale nel settore chimico, petrolchimico, nucleare, e sono caratterizzati da un rapporto qualità/costo molto interessante grazie alle elevate proprietà meccaniche, alla loro elevata resistenza alla corrosione sotto sforzo e per vaiolatura ed al loro costo di produzione ragionevole. Per contro, la loro struttura duplex austeno-ferritica mostra una discreta sensibilità all'infragilimento da idrogeno, per il quale la letteratura disponibile non è certamente sovrabbondante. Un caso eclatante di infragilimento da idrogeno di un acciaio inossidabile duplex 22 05 si è verificato nel 1989 su una piattaforma petrolifera della Marathon Oil [Sentance 1991], durante il quale 5 tubi di reiniezione di acqua di mare si sono caricati di idrogeno ed infragiliti (periodo di impiego 3 anni, temperatura 120°C). Durante le normali operazioni di rimozione tali tubi hanno subito la propagazione di una cricca fragile per alcuni metri di lunghezza. La quantità di idrogeno misurata dopo un degasaggio di 50 ore a 350°C è stata ancora di 10 ppm.

Tali acciai duplex sono caratterizzati da una struttura bifasica austenitica e ferritica in cui le frazioni di volume delle due fasi dipendono sia dalla composizione chimica che dal trattamento termico. Gli elementi chimici che formano tali acciai si distribuiscono nelle

due fasi secondo dei coefficienti di ripartizioni che sono decisamente indipendenti dalla composizione chimica dell'acciaio [Pugeault 1987, Tricot et Castrot 1966].

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici presentano numerose trasformazioni della microstruttura che riguardano solitamente la componente ferritica grazie alla minore compattezza del reticolo, alla maggiore velocità di diffusione che hanno i vari elementi chimici nel reticolo ccc rispetto al cfc, e per un maggiore arricchimento in elementi, quali in cromo ed il molibdeno, che facilmente formano fasi intermetalliche.

Le differenti trasformazioni possono essere classificate secondo l'intervallo di temperature in cui si possono verificare:

- trasformazioni che hanno luogo per  $T < 600^{\circ}\text{C}$ : decomposizione spinodale della ferrite [Eckstain e Serchen 1983] e precipitazione di una fase G (caratterizzata da un reticolo cfc) all'interno della ferrite e nelle interfacce austenite-ferrite, con una morfologia fine ed un tempo di precipitazione decisamente elevato [Guttman 1991];

- trasformazioni che hanno luogo per  $600 < T [^{\circ}\text{C}] < 1050$  [Redjaimia et alii 1991] precipitazione di carburi  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (per temperature comprese fra  $700$  e  $900^{\circ}\text{C}$ ) oppure  $\text{M}_7\text{C}_3$  (per temperature comprese fra  $950$  e  $1050$ ), di nitruri  $\text{Cr}_2\text{N}$  (per una temperatura di circa  $900^{\circ}\text{C}$ ), numerose fasi intermetalliche come la  $\sigma$  (fra  $700$  e  $900^{\circ}\text{C}$ , che precipita normalmente sia nei giunti tripli dei grani sia alle interfacce austenite-ferrite), la fase R (fra  $550$  e  $700^{\circ}\text{C}$ ) e la fase  $\chi$  (fra  $700$  e  $900^{\circ}\text{C}$ ); é inoltre possibile ottenere la formazione di austenite secondaria  $\gamma_2$  intragranulare nei grani di ferrite (per temperature comprese fra  $700$  e  $900^{\circ}\text{C}$ );

- trasformazioni che hanno luogo per  $T > 1050^{\circ}\text{C}$ : riscaldamenti a temperature molto elevate comportano un aumento della frazione volumica della ferrite [Charles et alii 1987].

L'infragilimento da idrogeno di tale acciaio, l'influenza che hanno le numerose trasformazioni su tale infragilimento e la propagazione della cricca di fatica in aria sono stati già analizzati in precedenti lavori [Iacoviello et alii 1993, Iacoviello 1995, Boniardi et alii 1995].

In questo lavoro è stata analizzata l'influenza del caricamento catodico dell'idrogeno sulla propagazione della cricca di fatica, sono stati confrontati i risultati con quelli già ottenuti in aria. Inoltre, le superfici di frattura sono state osservate utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM) e le morfologie di frattura saranno confrontate con la velocità macroscopiche di propagazione.

## MATERIALE

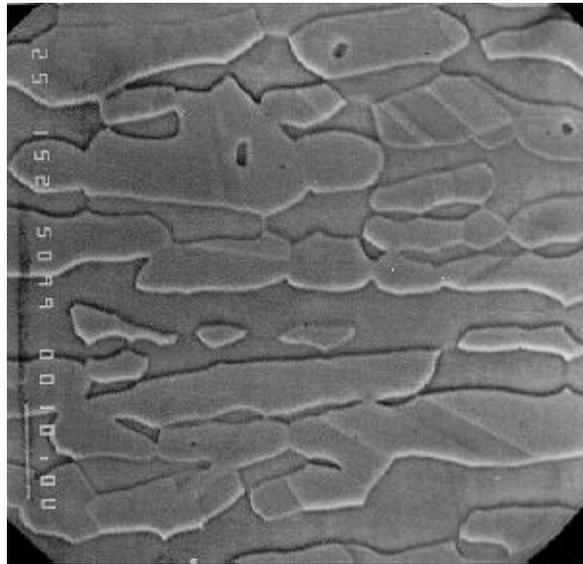
La composizione chimica e le proprietà meccaniche dell'acciaio inossidabile austeno-ferritico 22 Cr 5 Ni sono date nella tabella seguente:

*Tabella I: Composizione chimica (% peso) e proprietà meccaniche dell'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 Ni (il resto è Fe).*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
0.019	0.39	1.51	0.022	0.002	22.45	5.50	3.12	0.169
Direzione		$R_e$		$R_m$		A		$J_{IC}$
		[MPa]		[MPa]		[%]		[kJ/m <sup>2</sup> ]
	T	565		827		35		140
	L	513		790		39		200

*Morfologia della superficie di frattura a fatica dell'acciaio inossidabile duplex 22Cr5Ni in presenza di idrogeno*

L'acciaio è stato fornito sotto forma di una lastra di 11 mm di spessore, solubilizzato a 1050°C. La microstruttura mostra dei grani di ferrite e di austenite allungati nella direzione di laminazione, ed è costituita da isole di austenite immerse in una matrice di ferrite (foto 1, campione preparato mediante attacco elettrolitico in una soluzione acquosa di acido ossalico + 10% (COOH)<sub>2</sub>, potenziale di 3V applicati per 60 s, SEM).



*Foto 1: Microstruttura dell'acciaio inossidabile 22 Cr 5 Ni, SEM*

Il rapporto ferrite-austenite è stato analizzato per mezzo di analisi metallografiche quantitative ed è prossimo a 1, indipendentemente dalla direzione di misura.

### **PROCEDURA SPERIMENTALE**

Sono state effettuate delle prove di propagazione di cricche di fatica utilizzando dei provini di tipo CT, applicando la normativa ASTM E647. E' stata utilizzata una macchina per prove meccaniche oleodinamica INSTRON 8501 da 100 kN controllata mediante computer, in condizioni di ampiezza di carico costante. E' stata considerata una direzione di propagazione della cricca di fatica (LT). Le prove sono state condotte in tre diverse condizioni sperimentali:

- condizioni di temperatura ed umidità del laboratorio, con una frequenza di applicazione del carico di 10, 30, 50 Hz, con tre diversi rapporti di carico ( $R = 0.1, 0.5, 0.75$ );
- acqua di mare sintetica addizionata con acido acetico ( $\text{pH} = 4$ ) a 20°C, in condizioni di caricamento catodico di idrogeno ( $-1.2 \text{ V/SCE}$ ), con una frequenza di 1Hz ed un rapporto di carico  $R = 0.1$  ;
- soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N) a 20°C in condizioni di caricamento catodico di idrogeno ( $-1.0 \text{ V/SCE}$ ) con una frequenza di 1Hz ed un rapporto di carico  $R = 0.1$ .

La misura della cricca è stata effettuata:

mediante rilevamento estensimetrico e, contemporaneamente, mediante rilevamento ottico utilizzando un microscopio ottico 40x (in aria);

mediante misura della caduta di potenziale in corrente continua e, contemporaneamente, mediante rilevamento ottico utilizzando un microscopio ottico 40x (in acqua di mare oppure in soluzione acquosa) .

Nel caso delle prove in acqua di mare oppure in soluzione acquosa, è stato fatto gorgogliare dell'argon in prossimità del controelettrodo di platino allo scopo di evitare l'influenza della presenza dell'ossigeno.

Le superfici di frattura sono state analizzate utilizzando un SEM JEOL JSM T220A.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Allo scopo di verificare la ripetibilità dei risultati, sono stati condotti cinque test nelle medesime condizioni (LT, R=0.1, 50 Hz, in aria). I risultati hanno verificato una ottima ripetibilità dei risultati. Inoltre, le prove svolte in aria per differenti valori della frequenza per lo stesso valore del rapporto di carico (R = 0.5) mostrano una assenza di influenza di questo parametro sulla propagazione della cricca di fatica, nell'intervallo di frequenze utilizzato.

La propagazione della cricca di fatica in aria mostra una evidente influenza del rapporto di carico (figura 1).

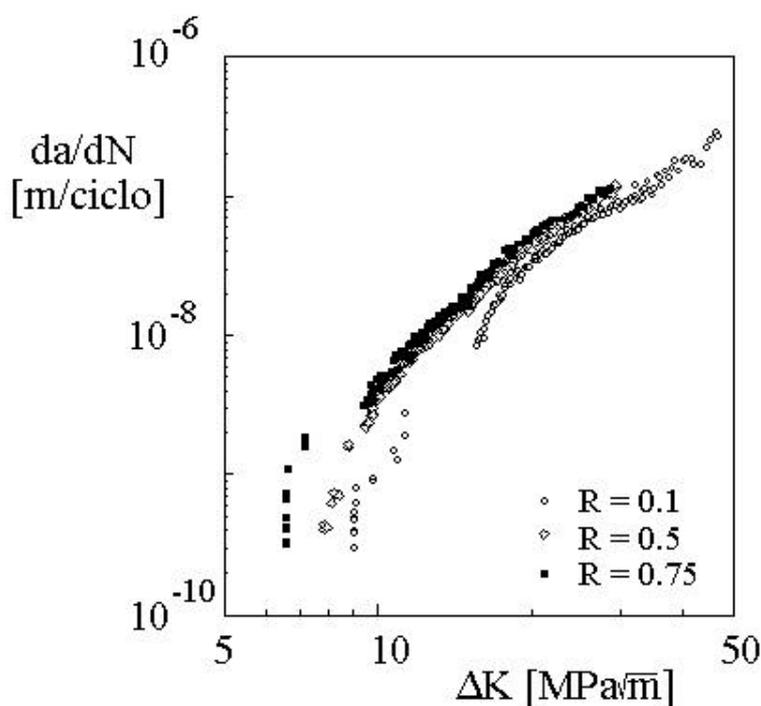
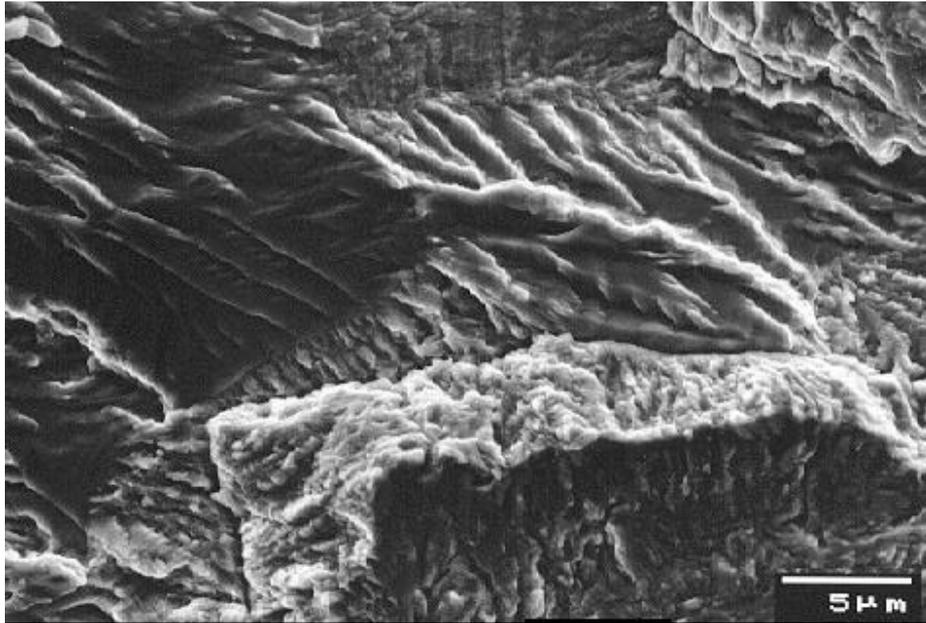


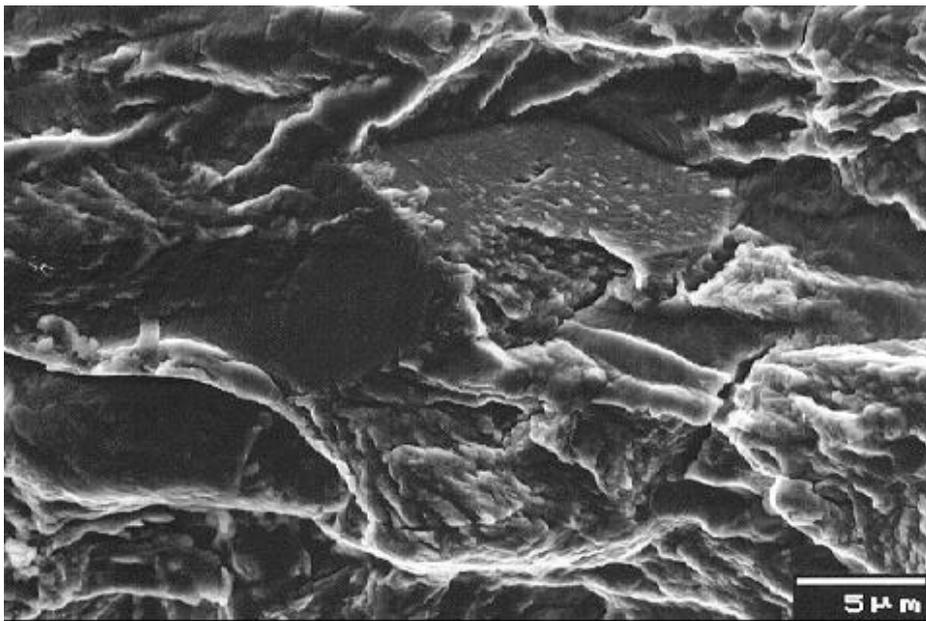
Figura 1: Propagazione della cricca di fatica in aria: influenza del rapporto di carico.

L'analisi della morfologia delle superfici di rottura mostra una rottura sistematicamente duttile dei grani di austenite, con la formazione di striature di fatica duttili (foto 2). Nella ferrite invece si possono ottenere sia delle rotture per clivaggio (foto 3) sia delle striature, sia duttili che fragili. L'analisi effettuata al SEM mostra una distanza fra le striature che è la stessa nei grani di ferrite e di austenite. Nella figura 2 la distanza delle striature è confrontata con la velocità di avanzamento della cricca macroscopica (R=0.1).

*Morfologia della superficie di frattura a fatica dell'acciaio inossidabile duplex 22Cr5Ni in presenza di idrogeno*



*Foto 2: Formazione di striature duttili all'interno dell'austenite (propagazione in aria, 50 Hz, R=0.1, DK = 25 MPaÖn)*



*Foto 3: Rottura per clivaggio della ferrite (propagazione in aria, 50 Hz, R=0.1, DK = 35 MPaÖn)*

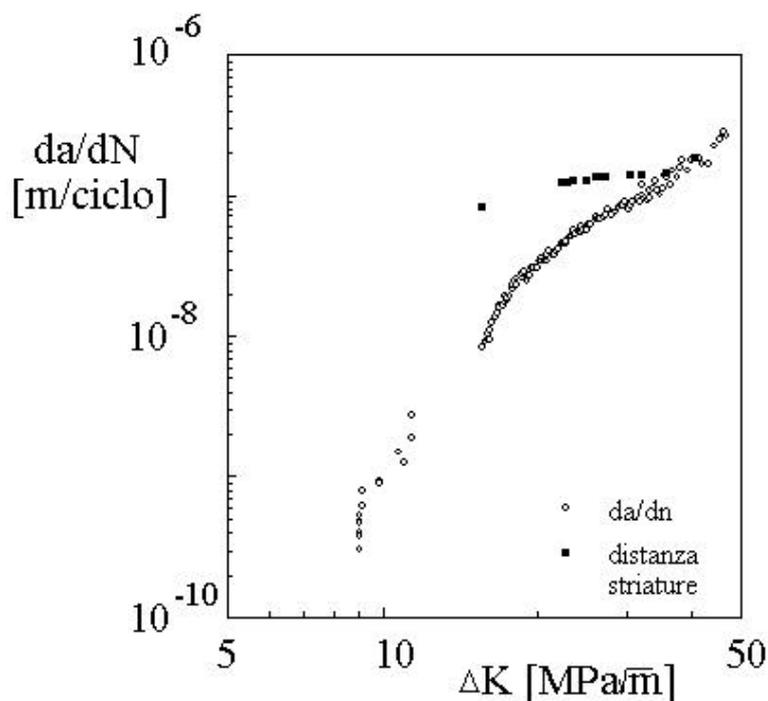


Figura 2: Propagazione della cricca di fatica e distanza fra le striature nella austenite e nella ferrite ( $R=0.1$ , frequenza =50 Hz, propagazione in aria).

La propagazione della fessura di fatica in acqua di mare nell'acciaio duplex 22 Cr 5 Ni in condizioni di caricamento catodico di idrogeno è stata analizzata applicando, per  $R=0.1$ , dei valori di  $\Delta K$  crescenti fino a 25  $MPa\sqrt{m}$  su dei provini CT in cui è stata fatta preventivamente propagare in aria una cricca di fatica per 2-4 mm. In tali condizioni non si è verificata alcuna propagazione della cricca di fatica, probabilmente per la formazione di cromati che aumentano l'influenza dell'effetto di chiusura, diminuendo il  $\Delta K$  che agisce effettivamente sull'apice della cricca [Elber 1971, Ritchie e Suresh 1982].

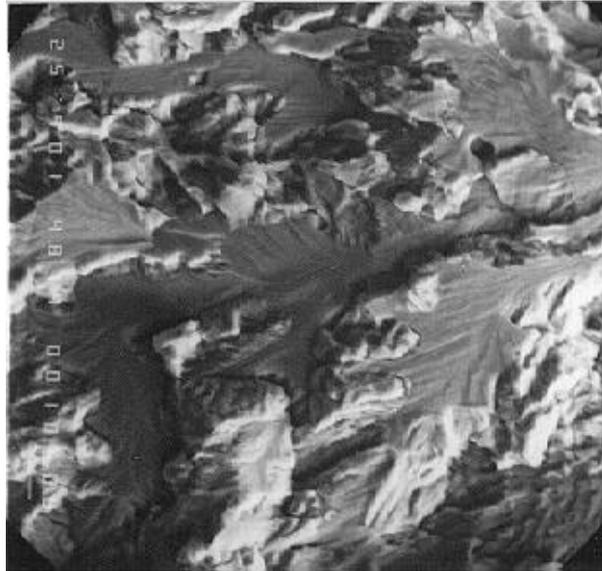
La propagazione della cricca di fatica nella soluzione acquosa 1N di  $H_2SO_4$  in condizioni di caricamento catodico di idrogeno è comparata in figura 3 con la propagazione in aria.

La propagazione in presenza di idrogeno si svolge con velocità decisamente superiori a quelle caratteristiche della propagazione in aria. Solo in corrispondenza dello stadio III di propagazione, prossimo alla rottura di schianto, le due curve si approssimano: la rottura avviene in corrispondenza del medesimo valore di  $\Delta K_{max} = (1-R) K_{IC}$ .

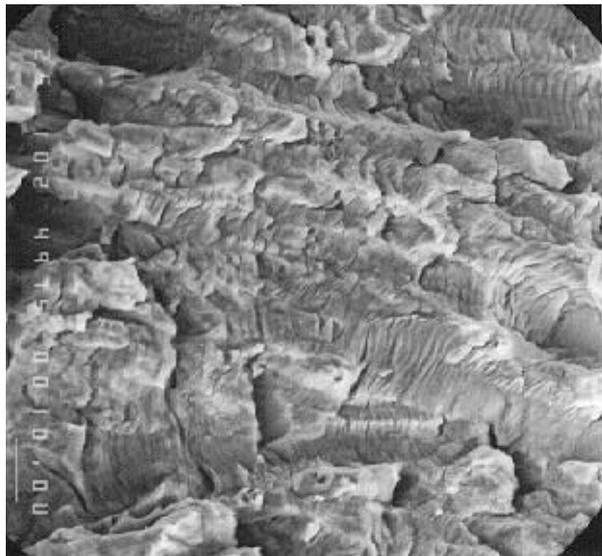
L'analisi al SEM della superficie di frattura mostra una morfologia di rottura in corrispondenza dei grani austenitici sempre duttile con formazione di striature duttili, mentre in corrispondenza dei grani ferritici si ha spesso una morfologia di rottura per clivaggio (foto 4), con una più rara formazione di striature, sia duttili sia fragili.

L'importanza del clivaggio diminuisce per valori più elevati del  $\Delta K$ , ove si ha una più estesa formazione di striature nella ferrite (foto 5) ed una più frequente formazione di fessure secondarie, sia intergranulari (interfaccia austenite-ferrite) sia transgranulari (nei grani ferritici). La distanza fra le striature è diversa fra l'austenite e la ferrite (figura 4).

*Morfologia della superficie di frattura a fatica dell'acciaio inossidabile duplex 22Cr5Ni in presenza di idrogeno*



*Foto 4: Rottura per clivaggio nella ferrite (propagazione in condizioni di caricamento catodico di idrogeno, 1 Hz,  $R=0.1$ ,  $DK = 25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ )*



*Foto 5: Formazione estesa di striature (propagazione in condizioni di caricamento catodico di idrogeno, 1 Hz,  $R=0.1$ ,  $DK = 40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ )*

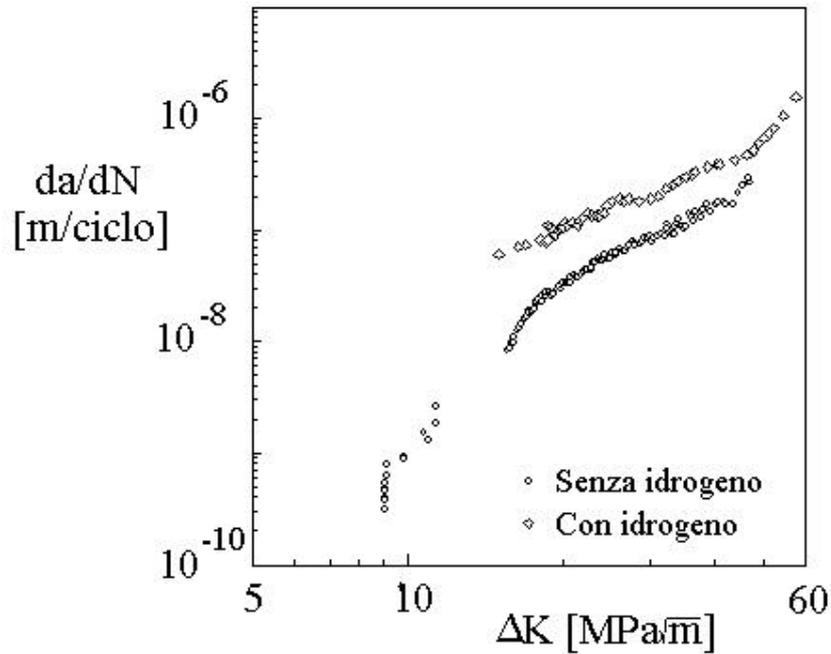


Figura 3: Propagazione della cricca di fatica nell'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 Ni in aria ed in una soluzione 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in condizioni di caricamento catodico di idrogeno.

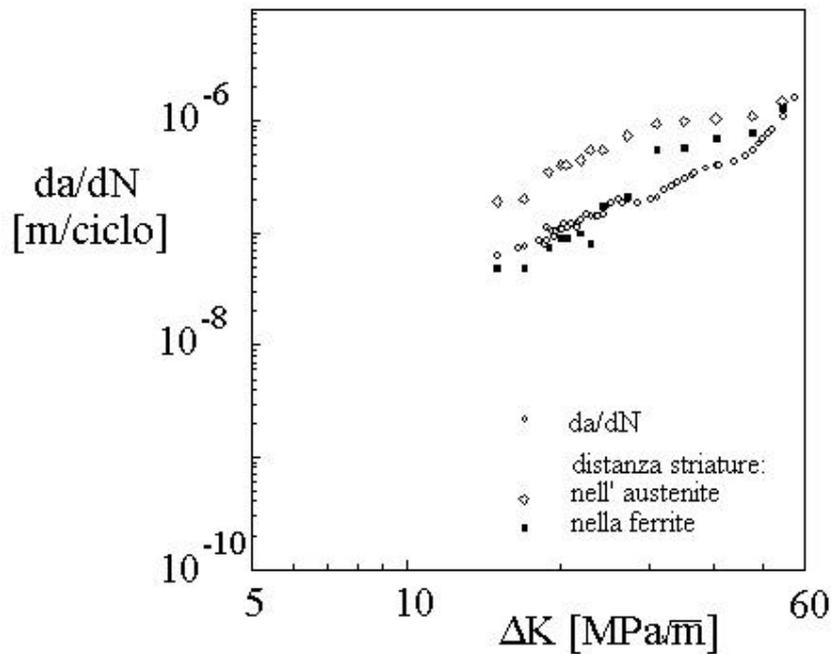


Figura 4: Propagazione della cricca di fatica e distanza fra le striature nella austenite e nella ferrite ( $R=0.1$ , frequenza =50 Hz, propagazione in una soluzione 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in condizioni di caricamento catodico di idrogeno).

Gli andamenti delle velocità di avanzamento microscopica (distanza delle striature) in aria ed in ambiente idrogenante, nelle due fasi considerate, permettono di distinguere tre diversi intervalli di  $\Delta K$ :

- $\Delta K < 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  , in cui, in ambiente idrogenante, la distanza fra le striature (striation spacing, ss) nella ferrite è decisamente inferiore a quella nell'austenite e coincide sia con la velocità di avanzamento macroscopica in presenza di idrogeno, sia alla ss in aria;
- $20 < \Delta K [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}] < 30$  , in cui le ss della ferrite in ambiente idrogenante continuano a corrispondere alla velocità di avanzamento macroscopica, ma sono superiori alle ss in aria; le ss nell'austenite in ambiente idrogenante sono sempre superiori alla velocità di avanzamento macroscopica della cricca;
- $\Delta K > 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , in cui, in ambiente idrogenante, la differenza fra le ss nella ferrite e nell'austenite non è più così elevata, ed, inoltre sia le ss nella ferrite che nell'austenite sono superiori alla velocità di avanzamento microscopica.

La bibliografia offre diversi modelli per la propagazione di cricche per fatica-corrosione in ambiente idrogenante in cui il processo di controllo è la diffusione dell'idrogeno nella zona deformata plasticamente [Gangloff 1988]. Nel nostro caso la struttura bifasica rende difficile l'applicazione di uno di questi modelli.

Se si considera il libero cammino medio dell'idrogeno nel reticolo dell'acciaio dato dalla relazione:

$$\bar{x} = 4 \sqrt{D_H / f} \quad (1)$$

ove  $D_H$  è il coefficiente di diffusione dell'idrogeno ed  $f$  è la frequenza di applicazione del carico, si può osservare che, a temperatura ambiente tale parametro assume rispettivamente nella ferrite e nell'austenite il valore di 13 e 0.4  $\mu\text{m}$ .

Se si considera il raggio della zona deformata plasticamente in modo reversibile dato dalla relazione:

$$r_{zp} = 0.0075 \left( \frac{\Delta K}{R_e} \right)^2 \quad (2)$$

si può vedere che tale parametro, nell'intervallo  $20 < \Delta K [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}] < 30$ , passa da 11.4 a 25.7  $\mu\text{m}$ , superando il libero cammino medio dell'idrogeno nella ferrite, mentre il libero cammino medio dell'idrogeno nell'austenite è sempre decisamente inferiore al raggio della zona deformata plasticamente in modo reversibile. Ciò implica una diminuzione dell'influenza dell'idrogeno sulla frattura della ferrite, ed una diminuzione dell'importanza del clivaggio nella ferrite che diventa confrontabile con quella delle prove svolte in aria. L'influenza dell'idrogeno sull'austenite non è praticamente influenzata dal valore del  $\Delta K$ .

## CONCLUSIONI

Dopo avere analizzato in altri lavori l'influenza dei trattamenti termici e della presenza dell'idrogeno sul comportamento meccanico degli acciai inossidabili austeno-ferritici, in questo lavoro abbiamo analizzato l'influenza dell'idrogeno sulla propagazione della cricca di fatica. Dai risultati ottenuti, possiamo evidenziare che:

- il meccanismo di propagazione della cricca di fatica in aria in un acciaio duplex è legata alla formazione di striature nell'austenite (duttile) e nella ferrite (duttile e fragile) ed alla rottura per clivaggio della ferrite;
- la propagazione della cricca di fatica in acqua di mare in condizioni di caricamento catodico di idrogeno è fortemente ostacolata, probabilmente per la formazione di cromati;
- la propagazione della cricca di fatica in soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in condizioni di caricamento catodico di idrogeno è funzione del  $\Delta K$  applicato, e dei coefficienti di

diffusione dell'idrogeno nell'austenite e nella ferrite; il meccanismo di propagazione è legato sempre la formazione di striature duttili nell'austenite (caratterizzate da una  $\delta$  più elevata che in aria), alla rottura per clivaggio ed alla formazione di striature nella ferrite, con una importanza inversa al crescere del  $\Delta K$ .

### **RINGRAZIAMENTI**

Gli autori ringraziano il MURST per il finanziamento concesso.

### **BIBLIOGRAFIA**

Boniardi M., Iacoviello F., La Vecchia G.M., 1995, L'acciaio inossidabile, vol. 3, p. 13.

Charles J., Catelin D., Dupouiron F., 1987, Matériaux et Techniques, VI, p.309.

Eckstein H.J., Serchen R., 1983, Prakt. Met., vol.20, p.596.

Elber W., 1971, ASTM STP 486, p.280.

Gangloff R.P., 1988, Environment-Induced Cracking of Metals, NACE 10, p.90.

Guttmann M., 1991, Duplex Stainless Steel 91, J. Charles et S. Bernhardsson eds., Les Edition de Physique (France), vol.1, p.72.

Iacoviello F., Cavallini M., Habashi M., Galland J., 1993, Innovation Stainless Steel 1993, Firenze, vol.2, pp.203.

Iacoviello F., 1995, Matériaux & technique, XII, p.33.

Pugeault P., 1987, Mémoire CNAM, Le Creuseut.

Redjaimia A., Metauer G., Gantois M., 1991, Duplex Stainless Steel 91, J. Charles et S. Bernhardsson eds., Les Edition de Physique (France), vol.1, p.119.

Ritchie R.O., Suresh S. , 1981, Metall. Trans. A, vol. 13A, p.937.

Sentance P., 1991, Duplex Stainless Steel 91, J. Charles et S. Bernhardsson eds., Les Edition de Physique (France), vol.2, p. 895.

Tricot R., Castrot R, 1969, Mem. Sci. Rev. Mét., vol.63, p.657.