

Progettazione e costruzione di una macchina di prova a bassissima velocità di deformazione: infragilimento da idrogeno dell'acciaio 22 Cr 5 Ni.

V. Di Cocco, F. Iacoviello, V. Piacente

*Università di Cassino, Di.M.S.A.T., via G. di Biasio 43, 03043 Cassino (FR),
iacoviello@unicas.it*

SOMMARIO

L'infragilimento da idrogeno è un processo di danneggiamento che dipende dalla composizione chimica e dalla microstruttura del metallo, dalla tipologia dell'ambiente e dalla presenza, o meno, di un film di ossido o di un film protettivo. Esso dipende dal tempo ed è provocato dall'adsorbimento e dalla diffusione dell'idrogeno nel metallo. Si manifesta attraverso una diminuzione della duttilità, della resistenza meccanica a trazione e mediante dei fenomeni di fessurazione. Le prove meccaniche dedicate alla caratterizzazione del fenomeno dell'infragilimento da idrogeno (sia esso "interno", ovvero introdotto prima della prova, sia esso "esterno", ovvero introdotto durante la prova) possono essere indirizzate a vari obiettivi, dalla caratterizzazione dell'influenza della composizione chimica, dell'influenza di un trattamento termico o di un trattamento superficiale di una determinata famiglia di leghe, all'analisi della resistenza dei vari acciai in differenti ambienti, all'analisi dei meccanismi di intrappolamento dell'idrogeno e di infragilimento. In funzione della finalità della prova, possono essere utilizzati differenti tipi di provini (intagliati o non intagliati) e diverse modalità di prova (sollecitazioni statiche o quasi statiche, cicliche a bassa frequenza, lentamente crescenti).

In questo lavoro è stata progettata e costruita una macchina di prove elettromeccanica per prove di trazione a bassissima velocità di deformazione, in grado di eseguire le prove sia in controllo di posizione che in controllo di carico, con la possibilità di effettuare prove di avanzamento di cricca per tensocorrosione (in condizioni di caricamento da idrogeno), controllando la lunghezza della cricca mediante il metodo della caduta di potenziale. La suscettibilità all'infragilimento da idrogeno di un acciaio inossidabile austeno-ferritico 22 Cr 5 Ni è stata analizzata mediante prove di trazione effettuate con una velocità di 10^{-6} s^{-1} . I micromeccanismi di infragilimento sono stati analizzati mediante l'osservazione al microscopio elettronico a scansione delle superfici di frattura.

1. INTRODUZIONE

Numerose sono le metodologie di prova che possono essere utilizzate per quantificare l'infragilimento da idrogeno di materiali metallici. Questi metodi dipendono da numerosi fattori, fra cui i principali sono:

- Provenienza dell'idrogeno (gassoso oppure generato all'interno di una soluzione acquosa);
- Procedura di caricamento effettuata prima della prova (idrogeno "interno"), durante la prova (idrogeno "esterno"), oppure sia prima che durante;
- Sollecitazione applicata quasi statica;
- Sollecitazione crescente, con la deformazione variabile da valori estremamente bassi (compresi fra 10^{-8} e 10^{-4} s^{-1}) a valori elevati;
- Utilizzo di provini non intagliati e sollecitati a trazione oppure di provini intagliati e precriccati a fatica (con conseguente formazione di uno stato di sollecitazione triassiale).

Qualunque sia la modalità di penetrazione dell'idrogeno nel metallo (idrogeno gassoso oppure proveniente da una soluzione acquosa), il suo comportamento fisico dell'idrogeno nel metallo, ovvero la sua diffusività, la sua solubilità [1-3] ed il suo eventuale intrappolamento [4, 5], dipendono dalla microstruttura, dalla temperatura (nella figura 1 è mostrato l'andamento del coefficiente di diffusione negli acciai austenitici, ferritici e duplex in funzione della temperatura [6]), dalla presenza di tensioni interne ed, infine, dalla presenza di difetti reticolari come vacanze, elementi di lega, dislocazioni, microvuoti e bordi grano.

Diversi tipi di caricamento di idrogeno e di prove meccaniche sono stati ottimizzati nel corso degli ultimi decenni. Partendo dalle procedure più semplici (prove statiche o dinamiche effettuate su provini non intagliati) si è passati a procedure basate sull'analisi dei meccanismi locali di rottura [7], utilizzando provini intagliati e precriccati sottoposti a carichi statici, applicando una velocità di deformazione costante, ma comunque lenta, a provini intagliati o meno, utilizzando un disco del metallo da analizzare sottoposto ad una pressione di idrogeno gassoso (costante oppure crescente con un rateo costante), oppure ancora basate sull'analisi dell'interazione fra le dislocazioni e l'idrogeno adsorbito. Infatti, durante la deformazione plastica, si ottiene sia un aumento della densità delle dislocazioni che nel loro movimento possono "drenare" gli atomi di idrogeno, accumulandoli in trappole profonde come le interfacce fasi secondarie-matrice, i bordi grano oppure le interfacce inclusioni-matrice. La concentrazione locale di idrogeno può quindi raggiungere il valore critico, che, per un valore della sollecitazione superiore a un valore considerato di soglia, può innescare una cricca che può evolvere fino alla rottura del pezzo [8]. Tale meccanismo è possibile solo nel caso in cui la velocità di spostamento delle dislocazioni ed il flusso degli atomi di idrogeno sono caratterizzati dal medesimo ordine di grandezza. Il rispetto di tale condizione dipende quindi dalla velocità di applicazione della sollecitazione, dalla microstruttura e dalla temperatura di prova.

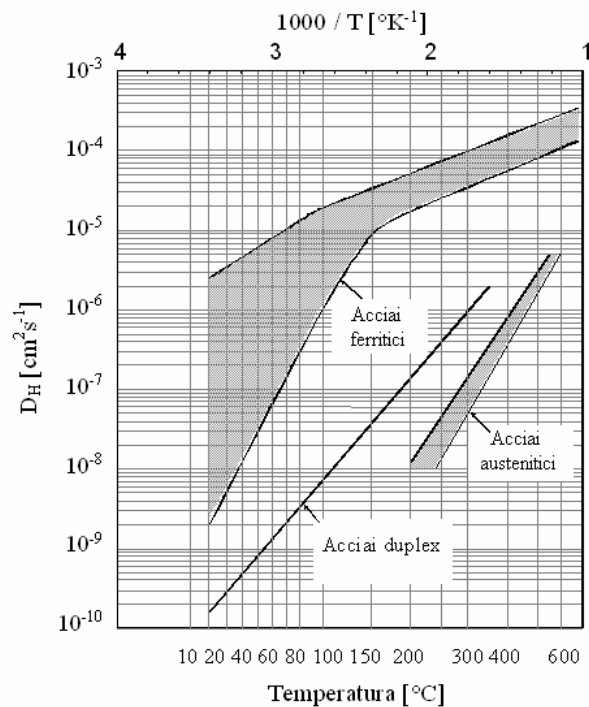


Fig. 1: Andamento del coefficiente di diffusione D_H in funzione della temperatura e della microstruttura (acciai austenitici, ferritici e duplex, [6]).

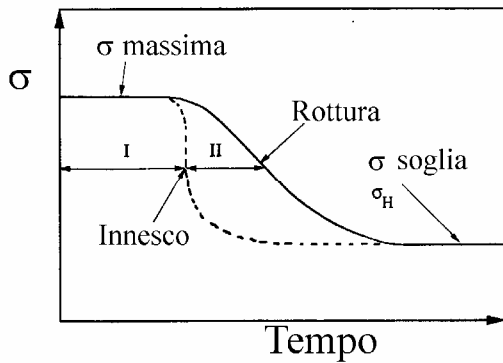


Figura 2: Provini non intagliati e sollecitazione statica: evoluzione della sollecitazione a rottura in funzione del tempo di rottura [7].

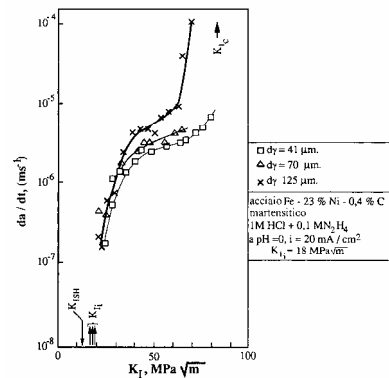


Figura 3: Provini intagliati e sollecitazione statica: evoluzione della velocità di avanzamento della cricca da/dt in funzione del K_I applicato [9].

Le prove effettuate in condizioni di sollecitazione o di deformazione costante possono utilizzare provini lisci oppure intagliati. Nel primo caso la variazione della sollecitazione con la tempo a rottura segue un andamento simile a quello riportato nella figura 2. Per sollecitazioni inferiori al limite di elasticità dell'acciaio, il tempo a rottura aumenta con la diminuzione della sollecitazione, fino ad un valore di sollecitazione definito "di soglia". Tale valore di soglia aumenta con il diminuire della concentrazione dell'idrogeno. Nel caso di provini intagliati e precriccati, si analizza l'evoluzione di una cricca valutando l'andamento della velocità di avanzamento in funzione del K_I applicato: si riesce in tal modo ad identificare un valore di soglia di K_I al di sotto del quale la cricca non evolve, e le velocità di avanzamento in corrispondenza delle varie condizioni di carico (figura 3).

Anche nel caso di sollecitazioni applicate dinamicamente si possono utilizzare provini lisci oppure intagliati e precriccati.

Nel caso di provini non intagliati, la maggior parte dei metalli e delle leghe caricati in idrogeno prima della prova è caratterizzato alla temperatura ambiente da una velocità di deformazione critica (al di sotto della quale inizia a manifestarsi il fenomeno dell'infragilimento da idrogeno) compresa fra 10^{-4} e 10^{-5} s^{-1} , valori inferiori a quelli indicati dalla normativa per le prove di trazione su provini non infragiliti (compresi fra $2,5 \cdot 10^{-3}$ e $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Nel caso di provini intagliati e precriccati [9], data la presenza, in prossimità dell'apice della cricca, di gradienti di sollecitazioni e di deformazioni, si dovranno svolgere le prove in condizioni di dK_I/dt costante. Secondo la normativa ASTM E399 (valutazione del valore di K_{Ic}), la velocità di applicazione di K_I deve essere compresa fra 0,55 e $2,75 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \text{ s}^{-1}$, che può risultare essere piuttosto elevata per evidenziare una eventuale influenza della presenza dell'idrogeno sul comportamento del metallo, per cui, talora, le prove vengono svolte considerando velocità di applicazione del K_I inferiori (fino a $10^{-4} \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \text{ s}^{-1}$).

I valori di velocità di deformazione, o di applicazione di K_I , sopra riportati non sono facilmente raggiungibili nel caso della maggior parte delle macchine di prova disponibili commercialmente, con le velocità minime di spostamento della traversa solitamente comprese fra 0,05 e 0,001 mm/min. In questo lavoro si è stata progettata e costruita una macchina elettromeccanica per prove di trazione a bassa velocità di deformazione in grado di ottenere una velocità minima dello spostamento della traversa mobile pari a $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm/s}$, cui corrispondono valori di velocità di deformazione unitaria pari a $8,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ considerando provini aventi tratto utile pari a 60 mm. E' stato quindi considerato un acciaio inossidabile 22 Cr 5 Ni ed è stata analizzata la sua suscettibilità all'infragilimento da idrogeno mediante caricamento effettuato utilizzando soluzione acquosa contenente H_2SO_4 analizzando le superfici di frattura al microscopio elettronico a scansione.

2. PROGETTAZIONE MACCHINA DI TRAZIONE, MATERIALE E PROCEDURE DI PROVA

La macchina in oggetto è stata concepita per poter effettuare prove di trazione su campioni caratterizzati da una lunghezza del tratto utile pari a 60 mm, utilizzando una bassissima velocità di deformazione pari a 10^{-6} s^{-1} . Dopo una approfondita ricerca di mercato, nessuna attrezzatura commercialmente disponibile è risultata in grado di fornire tali prestazioni. Conseguentemente, si è proceduto alla progettazione della macchina di prova all'interno del Laboratorio di Meccanica dei Solidi e delle Strutture dell'Università di Cassino utilizzando componenti disponibili commercialmente in modo da contenere i costi. La macchina ottenuta è dotata di una cella di carico pari a 50 kN, ma la struttura consente un incremento fino a 100 kN.

La macchina è realizzata tramite telaio portante chiuso in profilo di acciaio UNP 180, con la traversa realizzata con profilo in acciaio tipo HE 140 B. La movimentazione è assicurata tramite due viti e chiocciolate a ricircolo di sfere a basso attrito in acciaio cementato. Il sistema di sospensione superiore del campione in prova è assicurato alla traversa tramite giunto sferico. I sistemi di afferraggio sono facilmente intercambiabili secondo le esigenze. Il gruppo motoriduttore è costituito da tre stadi per poter raggiungere il rapporto di riduzione di velocità pari a 1:190400. Il motore, servoventilato, è dotato di inverter vettoriale programmabile, capace, tra l'altro, di variare la velocità all'interno dell'intervallo 5-60 Hz. Il sistema è dotato di leva di sblocco agente su un innesto scanalato per poter rendere libero il gruppo viti dal riduttore e consentire lo spostamento veloce della traversa.

Sono stati analizzati due acciai inossidabili austeno-ferritici. Il primo è un acciaio 22 Cr 5 Ni laminato, con spessore pari ad 1 mm, la cui resistenza all'infragilimento da idrogeno è stata già ampiamente investigata dagli autori [11-12] mediante caricamenti effettuati in bagno di sali fusi a 200 ed a 300°C, e la cui composizione chimica è riportata in tabella 1.

Tabella 1: Composizione chimica e proprietà tensili per l'acciaio inossidabile austeno ferritico 22 Cr 5 Ni (% γ / % α = 0,67).

C	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	S	P	N
0,025	1,428	22,78	5,639	2,491	0,148	0,160	0,011	0,028	0,129

Provini non standard (figura 4) dell'acciaio investigato sono stati sottoposti a caricamento in idrogeno a temperatura ambiente, utilizzando una soluzione acquosa 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN, alla temperatura di 20°C ed applicando un potenziale catodico pari a -900 mV/SCE per 3 giorni. Le teste del provino, insieme alla zona di raccordo, sono state protette durante il caricamento mediante una vernice protettiva, lasciando esposto il solo tratto utile di 60 mm. I provini (caricati in idrogeno e non caricati) sono stati quindi sottoposti a prova di trazione utilizzando, quando possibile, sia la macchina progettata in proprio che una macchina di prova elettromeccanica commerciale (100 kN). Il quadro delle prove eseguite è riportato nella tabella 2. Ognuna delle prove è stata ripetuta almeno tre volte, ed i risultati sono stati caratterizzati da una elevata ripetibilità per ognuna delle condizioni investigate (sia senza che con idrogeno). Nei grafici rappresentati nella sezione risultati, viene riportata l'evoluzione di una sola prova per ognuna delle condizioni investigate.

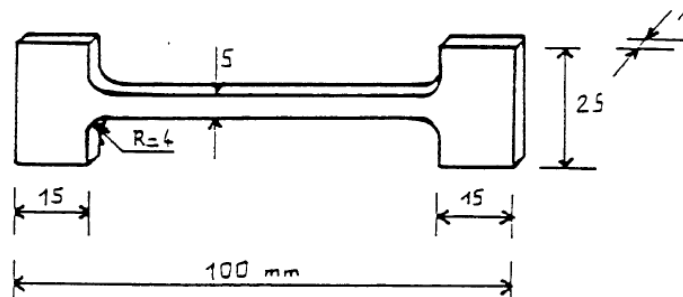


Figura 4 Provino di trazione non standard.

Tabella 2 : Quadro delle prove di trazione effettuate sui provini caricati in idrogeno.

Vel. deformazione [s^{-1}]	Macchina progettata in proprio (1)	Macchina elettromeccanica commerciale (2)
10^{-6}	X	
$1,4 \cdot 10^{-5}$	X	X
$2,7 \cdot 10^{-2}$		X
$5,5 \cdot 10^{-2}$		X

Le superfici di frattura sono state analizzate al microscopio elettronico a scansione (SEM) e le superfici laterali dei provini sottoposti alla prova di trazione sono stati osservati allo stereomicroscopio al fine di valutare la densità di cricche laterali.

3. RISULTATI E COMMENTI

I risultati delle prove di trazione, effettuate dopo caricamento in idrogeno al variare della velocità di deformazione, sono riportati nella figura 5, insieme al risultato di una prova di trazione effettuata alla

massima velocità ($5,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) utilizzando l'acciaio non caricato in idrogeno, ed i conseguenti valori di R_m ed ε_r sono riportati in figura 6.

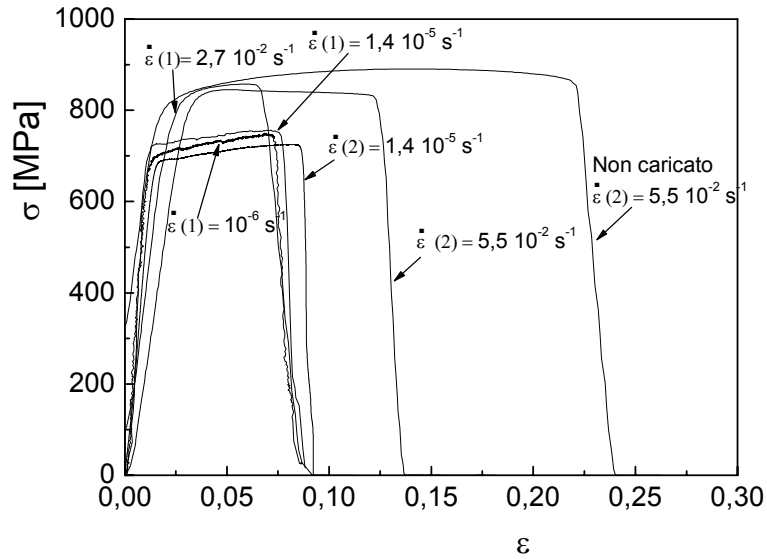


Figura 5: Influenza dell'idrogeno e della velocità di deformazione sulla resistenza a trazione dell'acciaio inossidabile 22 Cr 5 Ni. La parentesi indica la macchina di prova utilizzata: (1) macchina progettata in proprio; (2) macchina elettromeccanica commerciale.

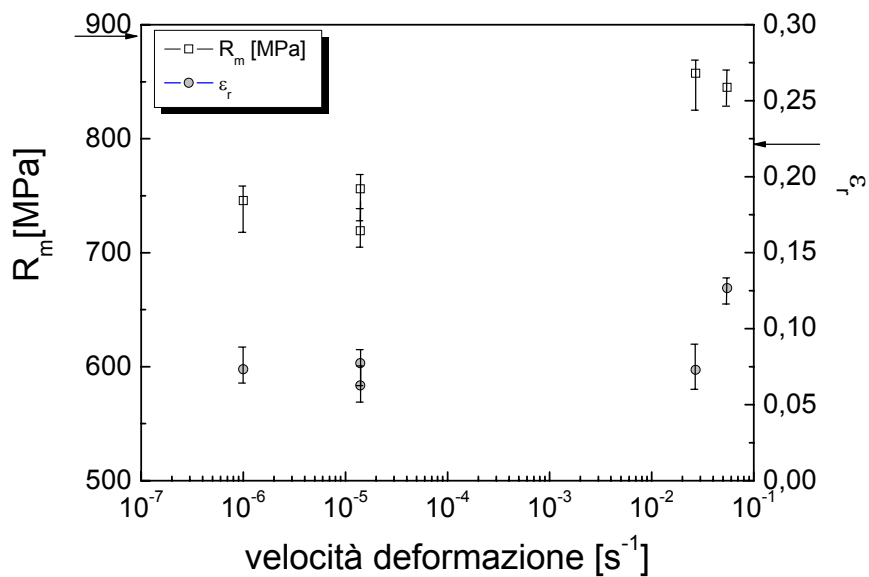


Figura 6 : Influenza della velocità di deformazione sulla resistenza a trazione dell'acciaio 22 Cr 5 Ni caricato catodicamente in idrogeno. Le frecce indicano i valori di R_m ed ε_r per il materiale non caricato in idrogeno.

Nel caso in cui la velocità di deformazione utilizzata nelle due macchine di prova è la medesima, è possibile osservare la sostanziale coincidenza dei valori ottenuti dalla macchina di prova commerciale e dalla macchina di prova progettata in proprio. L'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 Ni mostra una suscettibilità all'infragilimento da idrogeno anche per velocità di avanzamento elevate, specialmente per quanto riguarda i valori della deformazione a rottura, mentre il valore di R_m si approssima al valore dell'acciaio non caricato in idrogeno.

L'analisi delle superfici di frattura conferma tale suscettibilità. Infatti, se consideriamo la superficie di frattura dell'acciaio non caricato in idrogeno, questa si presenta ad una vista complessiva (figura 7) caratterizzata da una evidente strizione, con microvuoti diffusi (figura 8, sinistra). Il profilo del provino, osservato allo stereomicroscopio, non presenta alcuna cricca laterale (figura 8, destra).

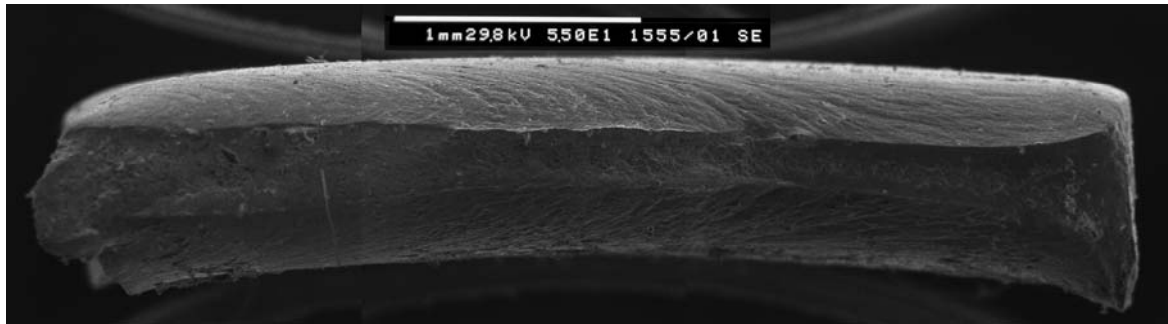


Figura 7 : Vista complessiva SEM della superficie di frattura dell'acciaio 22 Cr 5 Ni non caricato in idrogeno.

Nel caso dell'acciaio caricato in idrogeno e sottoposto alla prova di trazione con una velocità di deformazione pari a 10^{-6} s^{-1} , la morfologia si presenta fragile per una scala di osservazione macroscopica, con la presenza di cricche secondarie (figura 8), che microscopica (figura 9). I microvuoti, ancora presenti, sono caratterizzati da dimensioni medie decisamente più inferiori rispetto ai risultati ottenuti senza caricamento in idrogeno. L'aumento della velocità di deformazione non elimina il carattere sostanzialmente fragile della superficie di frattura (figura 13), anche se alcuni aspetti duttili risultano presenti preferenzialmente sotto forma di microvuoti).

Se si confrontano i profili dei provini dopo caricamento di idrogeno sottoposti alla prova di trazione alle differenti velocità di deformazione (figura 12) con il profilo del provino sottoposto a prova di trazione senza essere stato caricato in idrogeno (figura 7, destra) l'influenza dell'idrogeno si evidenzia sottoforma di cricche secondarie solo parzialmente evolute.

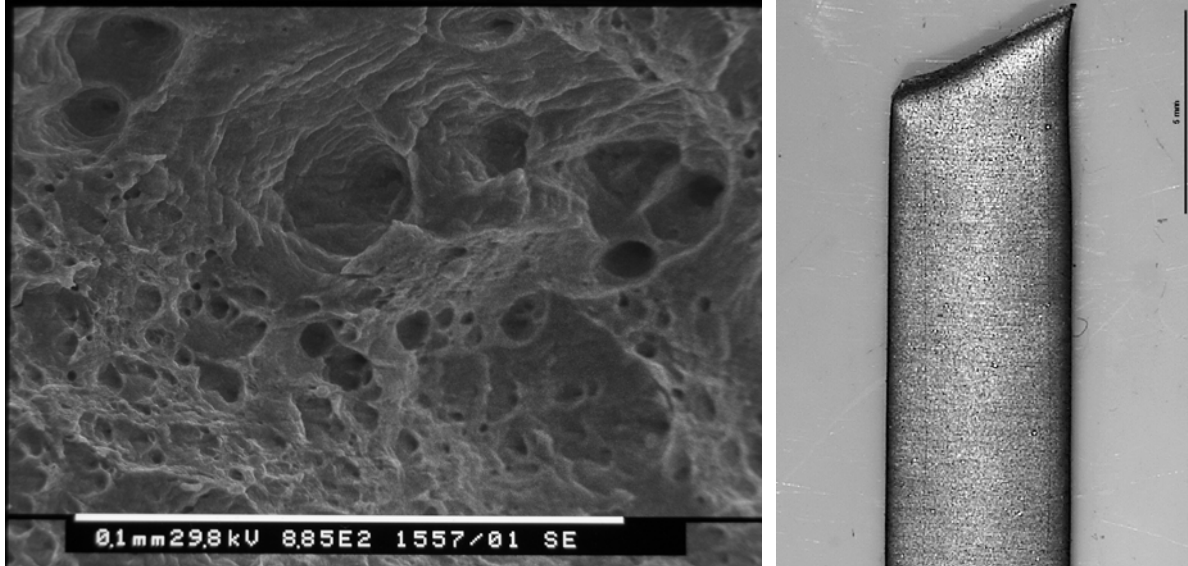


Figura 8 : Acciaio 22 Cr 5 Ni non caricato in idrogeno : superficie di frattura (SEM) e vista laterale (stereomicroscopio).

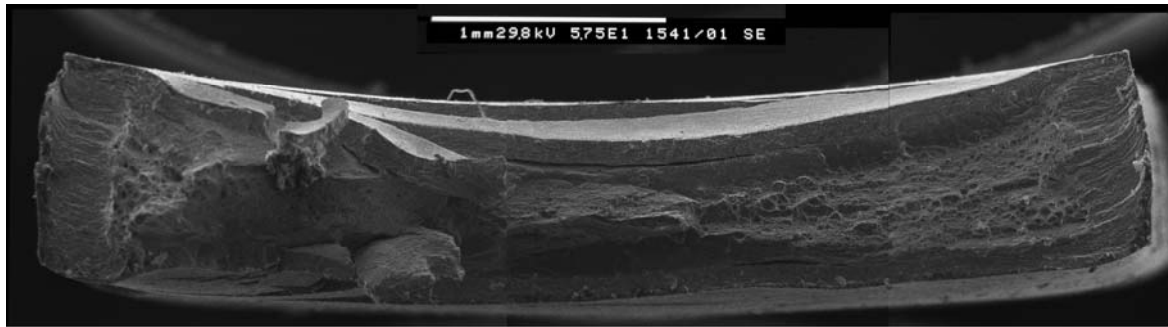


Figura 9 : Vista complessiva SEM della superficie di frattura dell'acciaio 22 Cr 5 Ni dopo caricamento in idrogeno (velocità di deformazione pari a 10^{-6} s^{-1}).

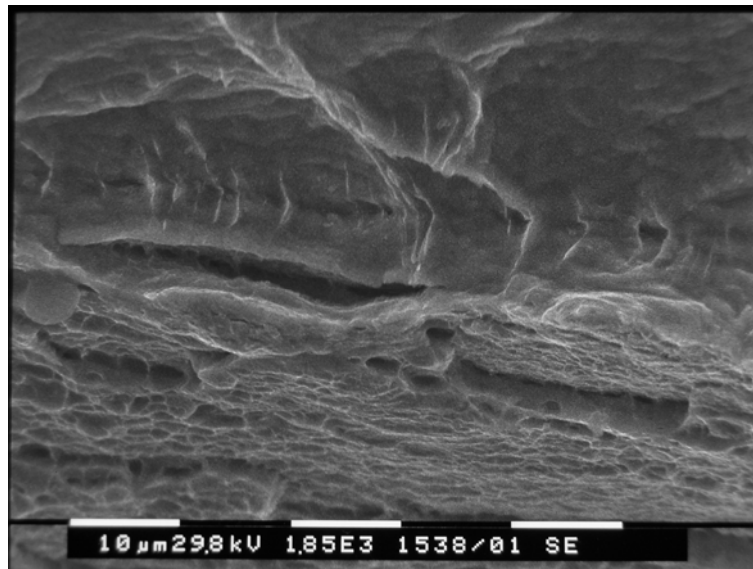


Figura 10 : Superficie di frattura dell'acciaio 22 Cr 5 Ni caricato in idrogeno (velocità di deformazione pari a 10^{-6} s^{-1}).

La densità delle cricche (Den, espressa in cricche/mm) diminuisce con l'aumentare della velocità di deformazione (Vel), risultando ancora maggiore di zero anche per la massima velocità di deformazione utilizzata (che fra l'altro corrisponde alla massima velocità di spostamento della traversa della macchina commerciale, pari a 200 mm/min.) L'interpolazione dei risultati sperimentali (figura 13) permette di ottenere una relazione caratterizzata da un elevato coefficiente di correlazione (0,991) :

$$\text{Den} = 0,7537 - 9,938 \text{ Vel}$$

Il valore nullo della densità delle cricche ottenuto dall'estrapolazione della precedente relazione corrisponde ad un valore della velocità di deformazione pari a circa $0,076 \text{ s}^{-1}$, superiore a quella applicabile dalle macchine di prova commerciali per il disegno del provino adottato per la presente sperimentazione.

La suscettibilità dell'acciaio inossidabile austeno-ferritico all'infragilimento da idrogeno anche per velocità di deformazione piuttosto elevate può essere dovuto a diversi meccanismi. Sicuramente la particolare microstruttura dell'acciaio laminato, costituito da grani di ferrite e di austenite allungati secondo la direzione di laminazione. I grani ferritici ed i bordi grani svolgono certamente il ruolo di "corti-circuiti di diffusione", consentendo un caricamento di idrogeno completo in tutto lo spessore, magari consentendo lo sviluppo di un danneggiamento irreversibile sotto forma di micropori che, se sollecitati, possono svilupparsi sotto forma di cricche secondarie.

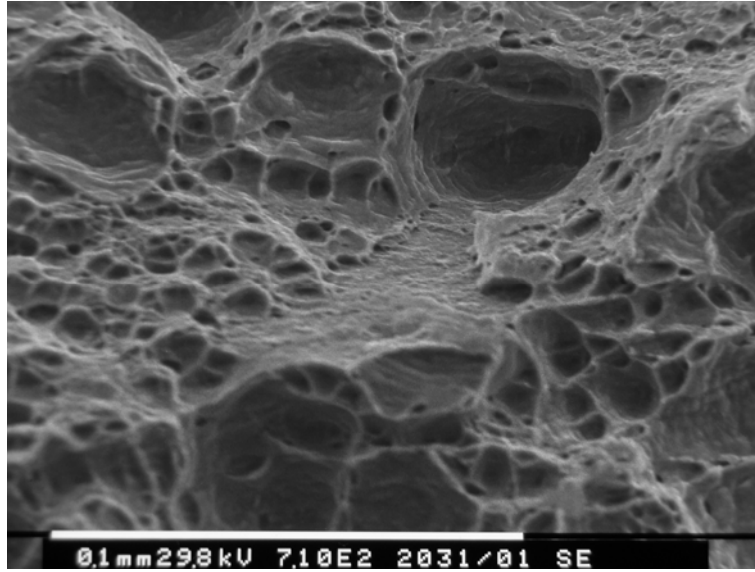


Figura 11 : Superficie di frattura dell'acciaio 22 Cr 5 Ni caricato in idrogeno (velocità di deformazione pari a $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

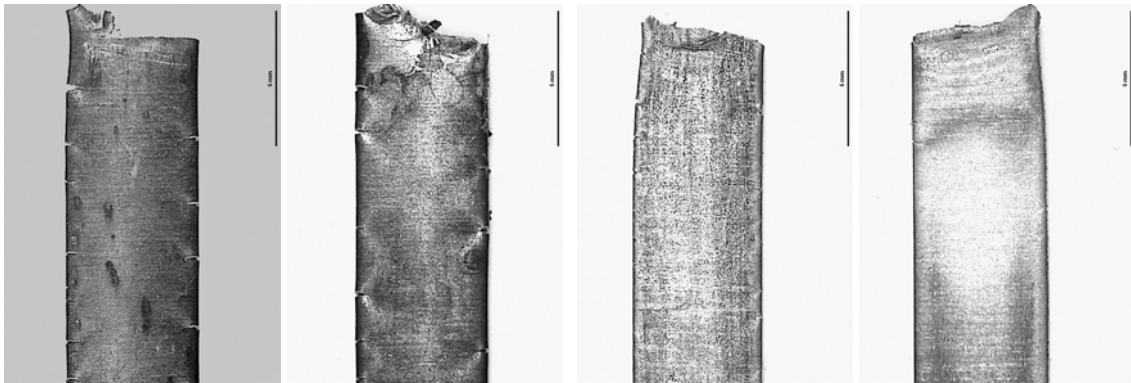


Figura 12 : Acciaio 22 Cr 5 Ni caricato in idrogeno. Vista laterale dei provini sottoposti alla prova di trazione per differenti velocità di deformazione (da sinistra verso destra rispettivamente: 10^{-6} ; $1,4 \cdot 10^{-5}$; $2,7 \cdot 10^{-2}$; $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

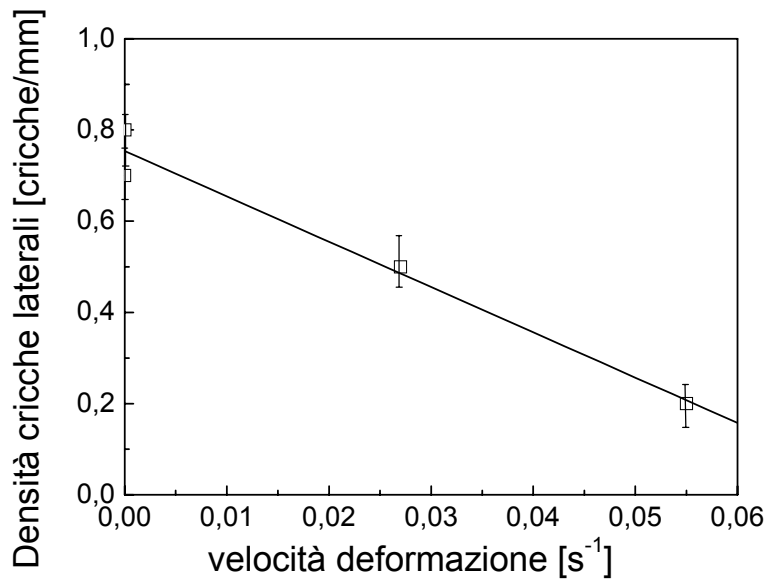


Figura 13 : Influenza della velocità di deformazione sulla densità di cricche laterali sui provini sottoposti a prova di trazione dopo caricamento in idrogeno.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata eseguita la progettazione e la costruzione di una macchina di prova in grado di effettuare prove di trazione a bassissima velocità di deformazione. E' stata analizzata la suscettibilità all'ingravidimento da idrogeno di un acciaio inossidabile austeno ferritico mediante prove di trazione effettuate dopo caricamento catodico di idrogeno effettuato alla temperatura ambiente, considerando differenti velocità di deformazione. Dai risultati ottenuti è stato possibile trarre le seguenti conclusioni :

- La macchina di prova progettata e costruita in proprio è risultata rispettare completamente le specifiche di progetto, consentendo di effettuare prove di trazione ad una velocità più bassa di almeno un ordine di grandezza rispetto alle macchine di prova commerciali ;
- L'acciaio inossidabile austeno ferritico 22 Cr 5 Ni è risultato suscettibile all'ingravidimento da idrogeno anche per velocità di deformazione elevate ;
- L'ingravidimento da idrogeno dell'acciaio 22 Cr 5 Ni ha comportato la formazione di cricche laterali lungo l'intero provino, caratterizzate da una densità decrescente all'aumentare della velocità di deformazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Chene, A.M. Brass, *Corrosion sous contrainte*, editori D. Desjardins e R. Oltra, Bombannes, (1990) 159-221.
- [2] H.H. Johnson, *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, editori R. Gibala e R.F. Hehemann, (1984) 3-41.
- [3] I.M. Bernstein, A.W. Thompson, *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, edited by R. Gibala and R.F. Hehemann, (1984) 135-176.
- [4] G. M. Pressouyre, I.M. Bernstein, *Metallurgical Transactions A*, 9A (1978), 1571-1580.
- [5] G.M. Pressouyre, *Metallurgical Transactions A*, 10A, (1979) 1581-1573.
- [6] The Welding Institute, *Welding steels without hydrogen cracking*, WI Publications, (1978).
- [7] M. Habashi, *Corrosion sous contrainte*, editori D. Desjardins e R. Oltra, Bombannes, (1990) 489-523.
- [8] G.M. Pressouyre, *Mem. Et. Sci. Rev. Met.*, 4 (1982) 161-169.
- [9] M. Habashi, M. Tvrdy, J. Galland, *Int. Congr. of Metallic Corrosion*, Toronto Canada 3 (1984) 584-591
- [10] C.G. Interrante, *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, editori C.G. Interrante e G.M. Pressouyre, Usa (1983) 6-21.
- [11] F. Iacoviello, M. Habashi, M. Cavallini *Materials Science and Engineering A*, A224 (1997), 116-124.
- [12] F. Iacoviello, J. Galland, M. Habashi, *Corrosion Science*, 260, vol.40, 8, 1998, 1281-1293.

