

**EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEGLI IONI IDROGENO  
SULL'INFRAGILIMENTO DELL'ACCIAIO UNI38 NiCrMo4**

E. Quadrini

Dipartimento di Scienze dei Materiali e della Terra,  
Università di Ancona, Via Breccie Bianche, 60131 Ancona

**RIASSUNTO**

Attraverso prove di frattura differita è stata valutata l'influenza della concentrazione degli ioni idrogeno sulla frattura indotta nell'acciaio UNI38 NiCrMo4. L'idrogeno è stato introdotto nei provini in condizioni intensiostatiche (d.d.c.  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) con la tecnica del caricamento catodico. Fungeva da elettrolita una soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  termostata alla temperatura di  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  la cui concentrazione veniva variata nell'intervallo  $10^{-4} - 10^{-1} \text{ g ioni l}^{-1}$ .

I risultati ottenuti hanno mostrato una sensibile influenza della concentrazione degli ioni idrogeno sul valore del carico di soglia e del tempo di incubazione della frattura.

In particolare è stato osservato che a concentrazioni più elevate di ioni idrogeno il materiale risulta più sensibile al fenomeno dell'infragilimento.

**INTRODUZIONE**

L'effetto deleterio dell'idrogeno nei materiali ferrosi e in particolare negli acciai alto resistenziali risulta largamente studiato (1-3).

All'inizio di tali studi il fenomeno veniva attribuito esclusivamente all'idrogeno introdotto nel materiale durante le operazioni di decapaggio o di protezione catodica mentre solo intorno agli anni 50 i ricercatori hanno preso in considerazione le possibili interazioni tra il materiale e l'idrogeno presente nell'ambiente in cui è utilizzato.

Per spiegare il fenomeno dell'infragilimento da idrogeno sono state elaborate varie teorie (4-10), ma nessuna da sola è in grado di spiegarne la totalità dei fenomeni. Tutte le teorie però concordano sulla necessità da parte dell'idrogeno di raggiungere una concentrazione critica per nucleare e propagare la frattura. Il valore di questa concentrazione critica oltre che da complesse interazioni metallo-ambiente (11-13), dipende dalla modalità di esecuzione delle prove (14).

Lo scopo del presente lavoro è quello di studiare attraverso prove di frattura differita l'effetto della concentrazione degli ioni idrogeno sulla frattura indotta nell'acciaio UNI38 NiCrMo4 allo stato di piena tempra. A tale scopo, le prove di frattura sono state eseguite con la tecnica della polarizzazione catodica, usando come elettrolita una soluzione acquosa di  $H_2SO_4$  a differenti concentrazioni.

Infatti, poichè in questo tipo di prove la diffusione dell'idrogeno sulla superficie del materiale dipende dalla concentrazione dell'elettrolita, è possibile che una sua variazione produca effetti più o meno marcati di infragilimento.

## PARTE SPERIMENTALE

La composizione chimica dell'acciaio in esame è risultata:

C = 0,38%; Ni = 0,85%; Cr = 0,87%; Mo = 0,21%; Si = 0,23%;

Mn = 0,70%; S = 0,03%; P = 0,02%.

Dopo lavorazione meccanica i provini sono stati temprati mediante austenizzazione a 870°C e spegnimento in olio.

La buona omogeneità del trattamento termico è stata verificata sottoponendo tutti i provini a prove di durezza Rockwell C i cui valori sono risultati mediamente di 54 HRC.

Le prove di frattura differita sono state eseguite alla temperatura di  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

L'idrogeno è stato introdotto nel materiale con il procedimento della carica catodica, usando una soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la cui concentrazione variava nell'intervallo  $10^{-4} - 10^{-1}$  g ioni  $\text{l}^{-1}$ .

La carica di idrogeno avveniva in condizioni intensiostatiche, ossia ad un valore di corrente prefissato e costante: nelle nostre prove questo valore di densità di corrente è stato di  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

Le prove sono state eseguite applicando il carico simultaneamente alla scarica di idrogeno, e quelle che non sono giunte a rottura entro le 150:200 ore sono state interrotte essendo questo un tempo sufficientemente lungo per la verifica del carico di soglia.

## ESAME DEI RISULTATI

L'effetto della concentrazione degli ioni idrogeno sui valori del carico di soglia e del tempo di incubazione della frattura è mostrato nelle figure 1 e 2.

Dall'andamento delle curve risulta che all'aumentare della concentrazione degli ioni-idrogeno il materiale è più sensibile al fenomeno della frattura differita.

Questo comportamento è stato attribuito alla differente velocità con cui l'idrogeno atomico adsorbito sulla superficie di un materiale diffonde all'interno della sua struttura. Questa diffusione avviene prevalentemente attraverso salti interstiziali o in atmosfera di dislocazioni.

Nelle nostre prove, poichè la carica dell'idrogeno è simultanea all'applicazione della sollecitazione, saranno le dislocazioni affioranti sulla superficie ad avere un ruolo preponderante sul trasporto dell'idrogeno.

Pertanto, a parità di sollecitazione, poichè il numero delle dislocazioni in movimento è lo stesso, il tempo necessario all'idrogeno atomico per raggiungere la concentrazione critica dipenderà esclusivamente dall'idrogeno adsorbito superficialmente.

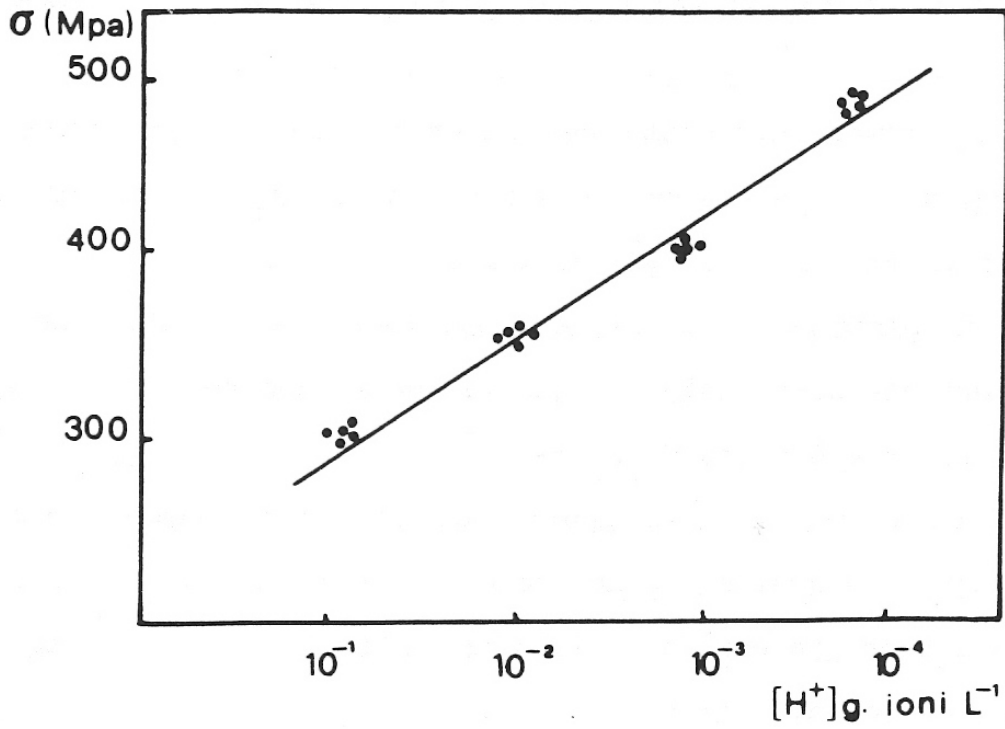


Fig.1 Effetto della concentrazione degli ioni idrogeno sul carico di soglia

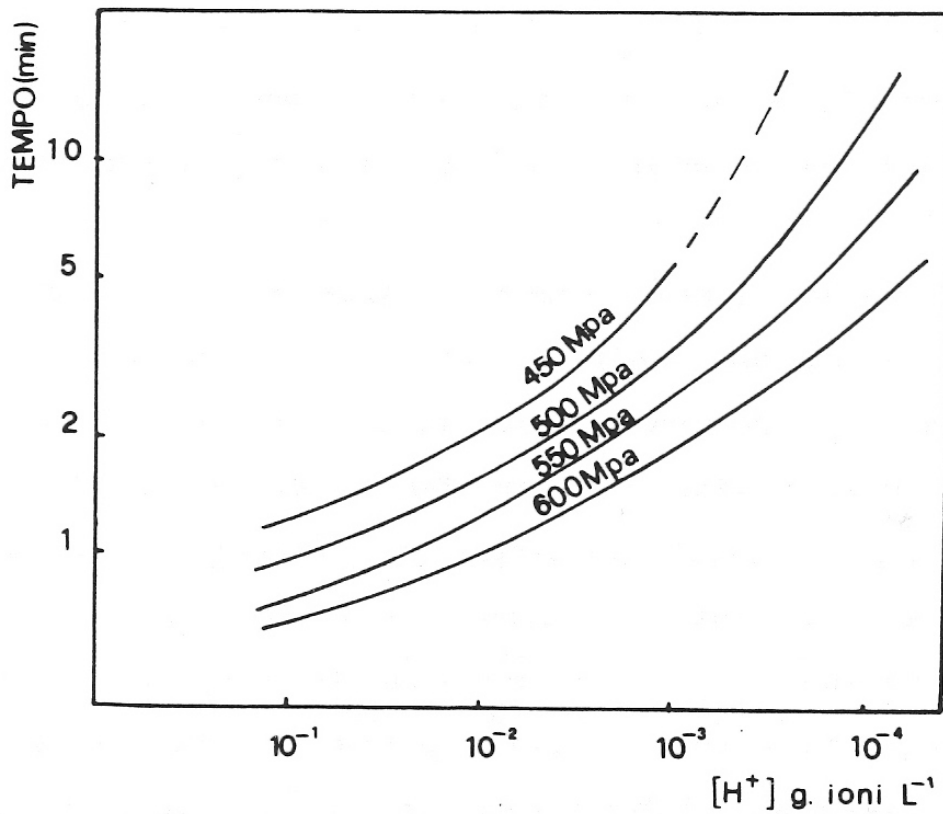


Fig.2 Effetto della concentrazione degli ioni idrogeno sul tempo di incubazione della frattura

Dalla reazione :



risulta che l'idrogeno adsorbito durante la polarizzazione catodica è maggiore a concentrazioni più elevate dell'elettrolita.

In queste condizioni il tempo necessario all'idrogeno per raggiungere la concentrazione critica e nucleare la frattura è minore.

Mentre queste considerazioni giustificano il minor tempo necessario alla frattura per nucleare esse non giustificano i più bassi valori dei carichi di soglia.

Questo comportamento è stato attribuito all'interazione tra l'idrogeno atomico e i microvuoti che si formano nella zona antistante l'apice del difetto durante la nucleazione della frattura.

Una parte di questi microvuoti non raggiunge il valore critico di stress, e pertanto ad ogni istante l'applicazione della sollecitazione ad una popolazione di microvuoti che cresce, corrisponde una popolazione di microvuoti subcriticamente stressati.

E' stato osservato (15) che il numero di microvuoti subcriticamente stressati diminuisce nel tempo, e tale diminuzione è maggiore nella fase iniziale del test di frattura.

Nelle nostre prove, poichè la diffusione dell'idrogeno è favorita da un aumento della concentrazione dell'elettrolita, sarà in queste condizioni che l'idrogeno interagirà con un numero maggiore di microvuoti subcriticamente stressati.

Tali microvuoti, per effetto della diminuzione della forza di coesione provocata dall'idrogeno, raggiungeranno lo stress critico e la sollecitazione necessaria per far propagare la frattura sarà minore.

Dall'esame delle frattografie è risultata una frattura prevalentemente intergranulare.

Questa morfologia tipica della frattura fragile indotta dall'idrogeno non risulta sostanzialmente modificata della concentrazione degli ioni idrogeno.

## CONCLUSIONI

Dai risultati sperimentali risulta che la sensibilità dell'acciaio al fenomeno infragilente è maggiore a concentrazioni più elevate di ioni idrogeno.

Questo comportamento è stato attribuito alla differente velocità con cui l'idrogeno atomico diffonde nel reticolo cristallino.

## REFERENCES

- 1 I.M. Bernstein, *Mater. Sci. Eng.*, 6 (1970) 1.
- 2 D.P. Williams and H.G. Nelson, *Met. Trans.*, 2 (1971) 1986.
- 3 G. Biggiero, A. Borruto, B. Brevaglieri and M. Picciuto, *Met. Sci., Tech.*, 4 (1986) 19.
- 4 C. Zapffe and C. Sims, *AIME Trans.*, 145 (1941) 225-237.
- 5 A.S. Tetelman: *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, 446-464, National Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, 1969.
- 6 R.P. Frohberg, W.J. Barnett and A.R. Troiano, *Trans. ASM*, 47 (1955) 892-925.
- 7 H.H. Johnson, J.G. Morlet and A.R. Troiano, *Trans. TMS-AIME*, 212 (1958) 528-536.
- 8 E.A. Steigerwald, F.W. Scholler and A.R. Troiano, *Trans. TMS-AIME*, 215 (1959), 1048-1052.
- 9 A.R. Troiano, *Trans. ASM*, 52 (1960), 54-80.
- 10 N.O. Petch and P. Stables, *Nature*, 169 (1952), 842-843.
- 11 R.S. Treseder and T.M. Swanson, Factors in sulfide corrosion cracking of high strength steels, *Corrosion* 24 (2) 1968, 31-37.
- 12 L.M. Dvoracek, Sulfide stress corrosion cracking of steels, *Corrosion* 26 (5) 1970, 177-188.
- 13 E. Snape, *Corrosion*, 24 (9) 1968, 261-282.
- 14 E. Quadrini, R. Fratesi and G. Roventi, *Mater. Sci. Engng.* (in press).
- 15 R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Acta Metall.*, 27, 997-1005.