

RECUPERO DELLE PROPRIETA' MECCANICHE DI UN ACCIAIO DUPLEX AUSTENO-FERRITICO Z2CND2205 DOPO INFRAGILIMENTO DA IDROGENO

F.Iacoviello⁽¹⁾, M.Habashi⁽²⁾

(1) Dipartimento di Ingegneria Industriale
Università di Cassino
via di Biasio 43, 03043 Cassino (FR)

(2) Laboratoire Materiaux (C.N.R.S)
Ecole Centrale Paris
Grande Voie des Vignes, Chatenay-Malabry 92295, Francia

PAROLE CHIAVE: idrogeno, fragilimento, acciaio inossidabile austeno-ferritico

Riassunto

L'ingfragilimento da idrogeno rappresenta un problema in numerose applicazioni: la sua pericolosità dipende dalle condizioni di caricamento, dalla microstruttura del metallo considerato, dalla modalità di applicazione del carico. Nel caso degli acciai inossidabili austeno-ferritici si ha inoltre una vasta gamma di possibili fasi secondarie, carburi e nitruri che possono precipitare a diverse temperature.

In questo lavoro è stata considerata la possibilità di recuperare le proprietà tensili di un acciaio austeno-ferritico duplex Z2CND2205 dopo ingfragilimento da idrogeno ottenuto mediante caricamento catodico ad alta temperatura.

Introduzione

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici sono largamente utilizzati nell'industria chimica, petrolchimica, nucleare, aerospaziale, grazie al loro costo ragionevole ed alle loro buone proprietà meccaniche, termiche e di resistenza alla corrosione [1,2], in special modo alla corrosione sotto sforzo [3]. Purtroppo la loro resistenza all'ingfragilimento da idrogeno non risulta essere migliorata dalla struttura bifasica austeno-ferritica [4,5].

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici 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 effettuato.

Questi acciai hanno due diversi intervalli di temperatura critici, in corrispondenza dei quali si osserva un infragilimento decisamente evidente, grazie alla precipitazione di seconde fasi, di carburi e nitruri.

Nell'intervallo di temperatura compreso fra 350 e 500°C si ha un infragilimento dovuto a due meccanismi diversi:

- la decomposizione spinodale della ferrite in due fasi, una più ricca in Cr (α') ed una più ricca in Fe (α), mediante un meccanismo non diffusionale [6];
- precipitazione della fase G (cfc) nella ferrite e nelle interfacce austenite-ferrite, con una morfologia estremamente fine.

Tale infragilimento viene detto "infragilimento a 475°C" dato che questa è la temperatura alla quale i suddetti processi hanno una cinetica più rapida.

Il secondo intervallo critico è quello compreso fra 600 e 1050°C, all'interno del quale si ha la precipitazione di diverse fasi, carburi e nitruri [7]:

- carburi $M_{23}C_6$ e M_7C_3 e nitruri Cr_2N nell'intervallo fra 600 e 1100;
- diverse fasi intermetalliche, come la fase σ (fra 700 e 900°C, tetragonale, dura e fragile, può precipitare sia a giunti tripli dei grani, sia in corrispondenza delle interfacce austenite-ferrite), la fase R (fra 550 e 700°C), la fase χ (fra 700 e 900°C);
- austenite secondaria, secondo meccanismi diversi come la decomposizione eutetoidica $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ o processi non diffusionali di tipo "martensitico".

L'infragilimento da idrogeno di tale acciaio e l'influenza che hanno le diverse fasi e carburi che possono precipitare su tale infragilimento sono stati già analizzati in precedenti lavori [5,8,9]. In questo lavoro si è considerata la possibilità di recuperare le proprietà tensili del metallo idrogenato ed infragilito, mediante trattamenti termici a bassa temperatura, in modo da non avere problemi di precipitazione di seconde fasi. Tali fasi possono fungere da trappole per l'idrogeno che, agendo insieme a quelle già esistenti (bordi grano, dislocazioni), possono alterare la cinetica dei processi diffusionali ed impedire la fuoriuscita dell'idrogeno a bassa temperatura.

Materiale

La composizione chimica dell'acciaio inossidabile Z2CND2205 è data nella tabella seguente:

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	N ₂	O ₂ ppm
0.025	0.38	1.43	0.011	0.028	5.64	22.8	2.49	0.15	0.16	0.129	49/54

Tabella 1: composizione chimica dell'acciaio Z2CND2205 (% in peso; il resto è Fe)

Tale acciaio corrisponde alla denominazione commerciale "Uranus 45N" ed è stato fornito sotto forma di lastra di spessore di 1 mm. Il rapporto volumetrico fra austenite e ferrite è di 0.67 (valore ottenuto mediante la tecnica della diffrazione raggi X).

Nella figura 1 sono mostrate le curve TTT [10] del duplex Z2CND2205 insieme al valore \overline{R}_m (carico massimo unitario medio) del metallo non caricato in idrogeno, per un rinvenimento effettuato in Argon fra 200 e 1050°C ogni 50°C, per una durata di tre ore. E' evidente l'influenza delle differenti fasi che precipitano alle varie temperature di rinvenimento T_r .

Procedura sperimentale

Sono stati utilizzati provini di trazione a sezione rettangolare (1 x 5 mm). Tali provini sono stati sottoposti a caricamento da idrogeno (-1.5 V/Ag, condizioni potenziostatiche) in un bagno di sali fusi (solfati e bisolfati di Na e K) a 200°C, con l'approvvigionamento di idrogeno assicurato dall'idrolisi dell'acqua immessa nel bagno di sali fusi mediante gocciolamento. I provini così caricati sono stati conservati a -196°C, in modo da inibire in modo pressoché completo la fuoriuscita dell'idrogeno caricato, dato che il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nell'acciaio duplex a tale temperatura è estremamente basso [11]. Tale coefficiente dipende sia dalla temperatura, sia dalla frazione di volume della ferrite rispetto a quella dell'austenite, dato che il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nella ferrite può essere anche di quattro ordini di grandezza superiore a quello dell'idrogeno nella austenite (rispettivamente circa $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ confrontato a circa $10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

I provini caricati in idrogeno sono stati degasati con differenti modalità:

- a 20°C, in aria, con durate pari a 3 e 6 mesi;
- a 150, 200, 250°C, in stufa, per tempi diversi in funzione della temperatura. I tempi e le temperature di degasaggio nella stufa sono stati tali da assicurare una invarianza della struttura.

Per valutare il recupero delle proprietà tensili dell'acciaio, sono state effettuate delle prove di trazione alla temperatura ambiente, nelle condizioni di laboratorio, con una velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Una velocità di deformazione così bassa è necessaria in quanto l'infragilimento da idrogeno si evidenzia qualora la velocità di spostamento delle dislocazioni è comparabile a quella di diffusione dell'idrogeno nel metallo, che dipende dalla temperatura.

L'idrogeno residuo contenuto all'interno dei provini caricati e degasati alle varie temperature è stato misurato mediante degasaggio effettuato sotto vuoto (10^{-3} Pa) alla temperatura di 600°C.

Le superfici di frattura sono state quindi osservate al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Risultati e discussione

E' stata dapprima considerata la possibilità di recuperare le proprietà tensili a temperatura ambiente. A tale temperatura il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nella ferrite è decisamente elevato [11]. Prove di degasaggio effettuate dopo 3 mesi e 6 mesi di

permanenza alla temperatura ambiente hanno mostrato valori del tenore di idrogeno residuo pari a circa rispettivamente il 69 ed il 43% del tenore di idrogeno nel metallo caricato e subito degasato. L'acciaio duplex 2205 caricato in idrogeno e degasato per 3 mesi non recupera le sue proprietà tensili, restando i valori di $\epsilon\%$ ed R_m prossimi a quelli dell'acciaio caricato in idrogeno e non degasato.

Il degasaggio effettuato in stufa ha dato risultati decisamente diversi. Il recupero delle proprietà tensili in stufa è possibile, per tempi sufficienti di permanenza a temperatura maggiore della temperatura ambiente.

Nella figura 2 si ha la frazione residua di idrogeno in funzione del tempo di permanenza nella stufa, per le tre diverse temperature considerate. Si può osservare che la cinetica del degasaggio è sempre più rapida al crescere della temperatura della stufa, con un comportamento simile per tutte e tre le temperature considerate.

Per ognuna delle tre temperature considerate, la quantità di idrogeno residua dopo almeno 24 ore di permanenza nella stufa è superiore a quella che si può ottenere effettuando il degasaggio sotto vuoto alla medesima temperatura. Ciò è probabilmente dovuto alla interazione della atmosfera della stufa con la superficie del provino, con la formazione di ossidi (probabilmente di Cr) che ostacolano la fuoriuscita dell'idrogeno.

Dalle prove di trazione sono stati ottenuti i valori di $R_{p0.2}$, R_m ed $\epsilon_m\%$.

Il valore di $R_{p0.2}$ non è influenzato in modo evidente dalla presenza dell'idrogeno, come già sottolineato in altre occasioni [5,8,9].

Decisamente più evidente è l'influenza dell'idrogeno sul valore di R_m ed $\epsilon_m\%$, figure 3 e 4. Da tali figure si può osservare un recupero completo delle proprietà tensili del metallo per tutte le temperature considerate, ovviamente con tempi sempre maggiori al diminuire della temperatura di permanenza nella stufa (T_p). Si può anche osservare che la dispersione dei risultati è più elevata per la temperatura di permanenza di 150°C, mentre per le altre due temperature si ha una maggiore ripetitività dei risultati.

Tale recupero completo delle proprietà tensili corrisponde a delle quantità residue di idrogeno decisamente superiori a quelle del metallo nelle condizioni di fornitura (valore medio 0.7 ppm). Come è evidente dalla figura 5 ($T_p = 200^\circ\text{C}$), il recupero delle proprietà tensili è completo anche con tenori residui di idrogeno di 6-7 ppm.

Dall'analisi effettuata al SEM si ha una buona corrispondenza della morfologia di frattura con i risultati descritti nei diagrammi di figure 3 e 4. Al metallo nelle due condizioni estreme, metallo allo stato di fornitura e metallo caricato e non degasato in stufa, corrispondono due superfici di frattura completamente diverse, completamente duttile la prima, completamente fragile la seconda. In corrispondenza dei tempi intermedi di permanenza all'interno della stufa, si hanno morfologie di frattura diverse: zone completamente fragili si alternano a zone duttili, che comunque presentano cricche intergranulari e transgranulari all'interno dei grani ferritici (figura 6). La morfologia di frattura corrispondente al completo recupero delle proprietà tensili (ed ad un tenore residuo di idrogeno di 6-7 ppm) è decisamente duttile, nonostante il valore residuo di idrogeno (figura 7).

Dati i coefficienti di diffusione ed i valori della solubilità nella ferrite e nella austenite, si può presumere che dopo un tempo sufficiente di permanenza alla temperatura T_p , la ferrite sia completamente priva di idrogeno nel suo reticolo e che il tenore di idrogeno nella austenite sia tollerabile. Inoltre, grazie al completo recupero delle proprietà tensili, è evidente che i valori di idrogeno caricati all'interno dell'acciaio duplex nelle condizioni

esposte precedentemente sono tali da non comportare un danneggiamento irreversibile della struttura.

Conclusioni

Dopo avere caratterizzato in altri lavori l'infragilimento da idrogeno nell'acciaio duplex Z2CND2205, in questo lavoro è stata analizzata la possibilità di recuperare le proprietà tensili mediante riscaldamento a bassa temperatura, ottenendo la cinetica di tale recupero nel caso di 1 mm di spessore. Dai risultati ottenuti si può sottolineare che:

- il valore di $R_{p0.2}$ non è molto sensibile alla presenza dell'idrogeno all'interno del metallo;
- è possibile recuperare completamente le proprietà tensili del metallo, sia per ciò che riguarda il carico massimo che per la deformazione massima;
- il tenore di idrogeno residuo per il quale sia ha un recupero completo delle proprietà tensili è dieci volte maggiore al tenore di idrogeno nel metallo nelle condizioni di fornitura;
- la morfologia della superficie di frattura è strettamente legata al recupero delle proprietà tensili, con la morfologia della frattura del metallo idrogenato e completamente recuperato identica a quella del metallo nelle condizioni di fornitura.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il C.N.R. per il finanziamento concesso.

Bibliografia

- [1] J.Charles "Super duplex stainless steels: structures and properties", Duplex Stainless Steels '91, Ed. Physique, Vol.1, p.1-43 (1991).
- [2] P.Combrade, J.P.Audouard "Duplex stainless steels and localised corrosion resistance", Duplex Stainless Steels '91, Ed. Physique, Vol.1, p.257-281 (1991).
- [3] M.J.Schofield, S.M.Wilhelm, J.W.Oldfield "Application for various stress corrosion cracking test techniques: validity and relevance to practice" Duplex Stainless Steels '91, Ed. Physique, Vol.1, p.221-239 (1991).
- [4] V.J. Gadjil, S.Mandziej, B.H.Kolster "Hydrogen effects on materials behaviour", ed.N.R.Moody, A.W.Thompson, The Minerals, Metals and Materials Soc., p.375 (1990).
- [5] F.Iacoviello, M.Habashi, M.Cavallini "Hydrogen embrittlement on the duplex stainless steel Z2CND2205 charged at 200°C" in via di pubblicazione presso Material Science and Engineering A.
- [6] M.Guttman "Intermediate temperature aging of duplex stainless steels. A review" Duplex Stainless Steels '91, Ed. Physique, Vol.1, p.79-92 (1991).

[7] A. Redjaimia, G. Metauer e M. Gantois "Decomposition of delta ferrite in a Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0.03C duplex stainless steel. A morphological and structural study" Duplex Stainless Steels '91, Ed. Physique, Vol.1, p.119-126 (1991).

[8] F. Iacoviello, M. Cavallini, M. Habashi, J. Galland "Hydrogen embrittlement in duplex stainless steels cathodically charged at high temperature", Proceedings of "Stainless Steel 1993" International Conference. 11-14 October - Firenze, Vol 2 203-208.

[9] F. Iacoviello "Fragilisation par l'hydrogène de l'acier inoxydable duplex Z2CND2205 chargé en hydrogène à 200°C, Matériaux & technique, XII, p.33-35, 1995.

[10] L. Van Nassau, H. Meelker, J. Hilkes "Welding duplex and superduplex stainless steels" Duplex Stainless Steels '91, Ed. Physique, Vol.1, p.303-323 (1991).

[11] F. Iacoviello, M. Habashi "A thermal outgassing method (T.O.M.) to measure the hydrogen coefficient of diffusion in austenitic and austeno-ferritic steels" in via di pubblicazione presso Corrosion Science.

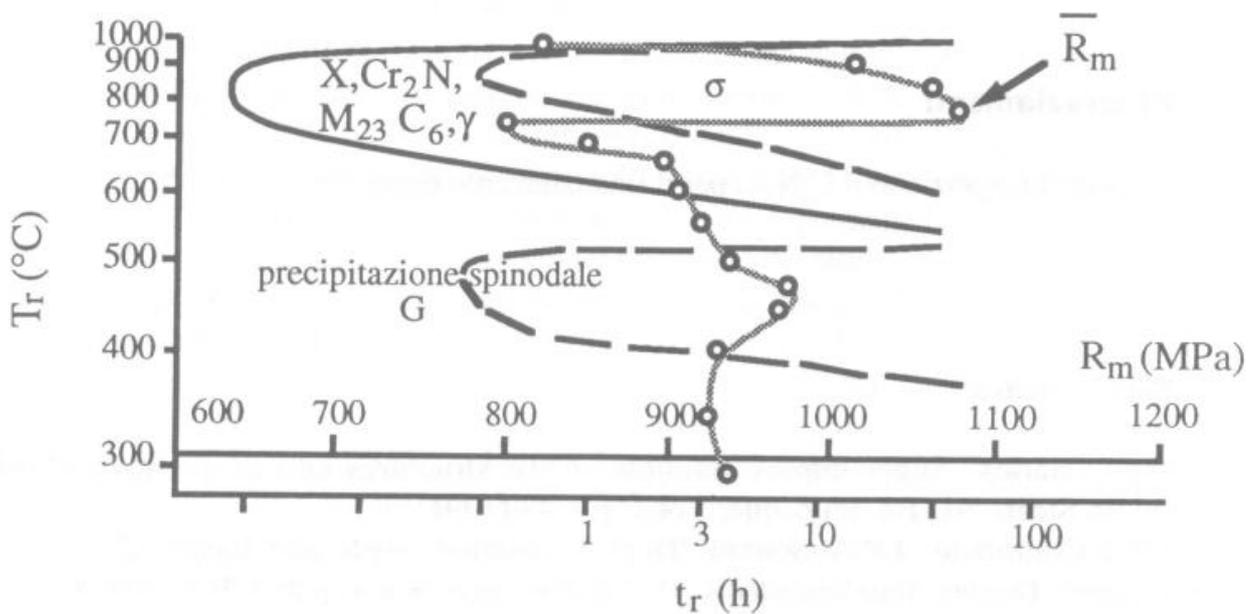


Figura 1: sovrapposizione della curva $R_m - T_r$ con la curva TTT [10]

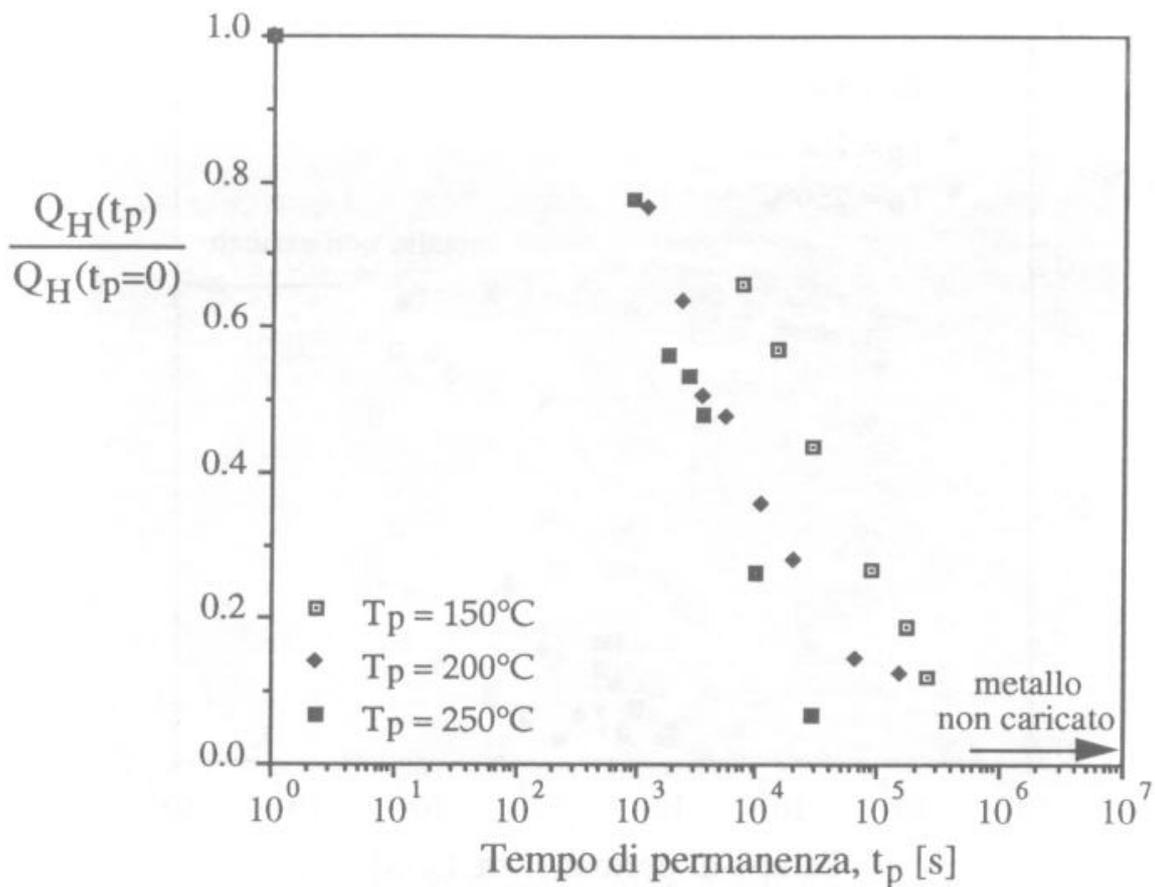


Figura 2: Quantità di idrogeno residua normalizzata con la quantità di idrogeno corrispondente ad un tempo di permanenza nullo (valore medio pari a 42 ppm)

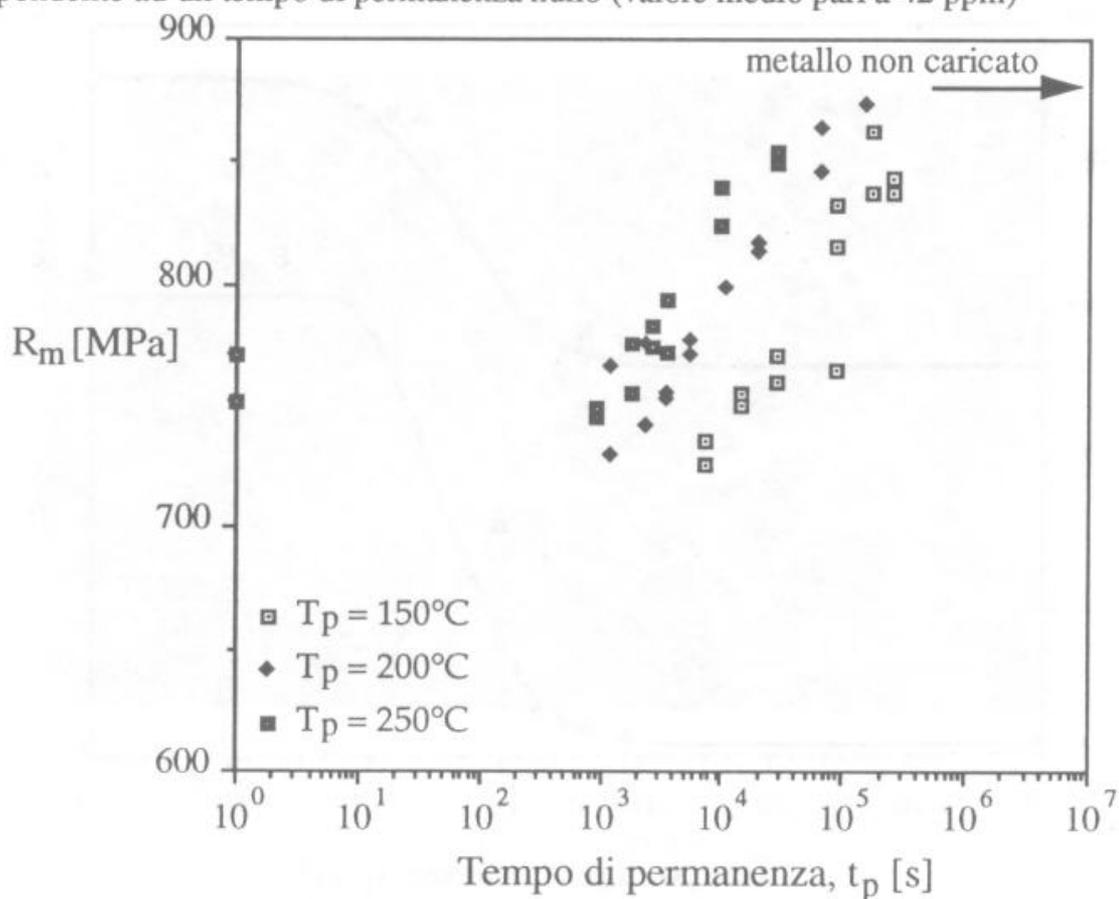


Figura 3: R_m - tempo di permanenza nella stufa alla temperatura T_p

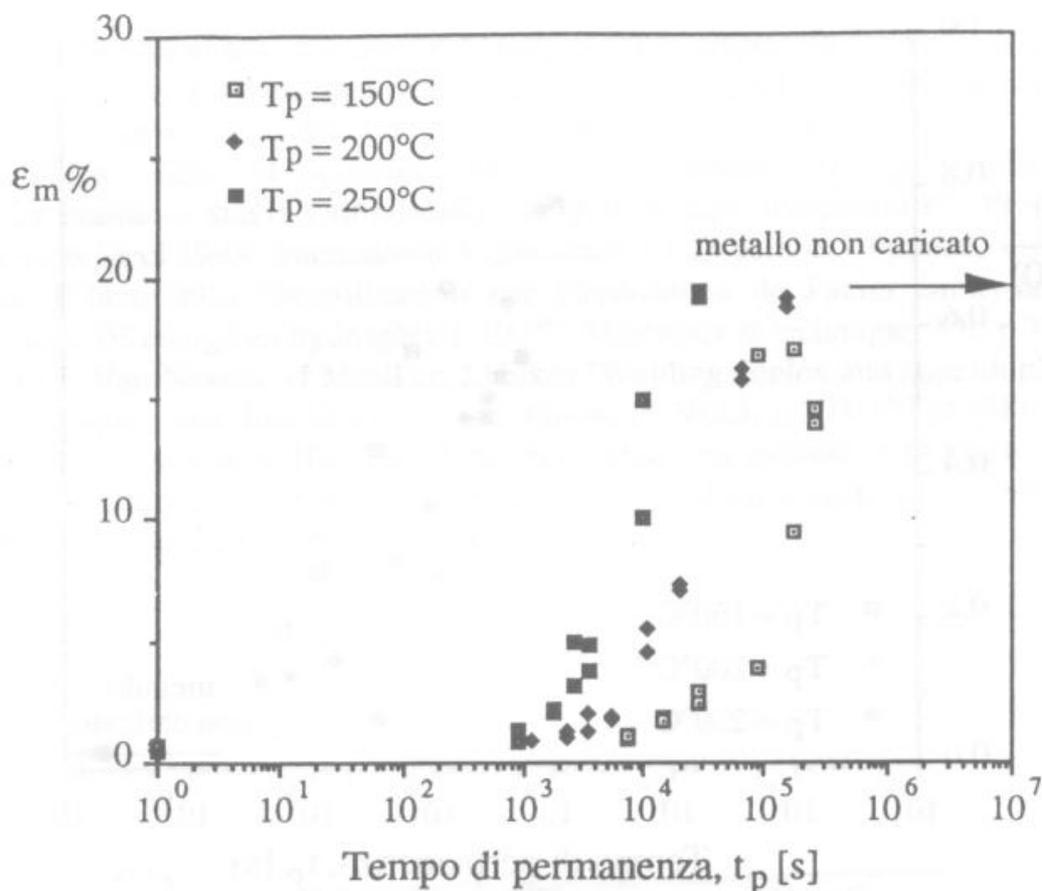


Figura 4: $\epsilon_m \%$ - tempo di permanenza nella stufa alla temperatura T_p

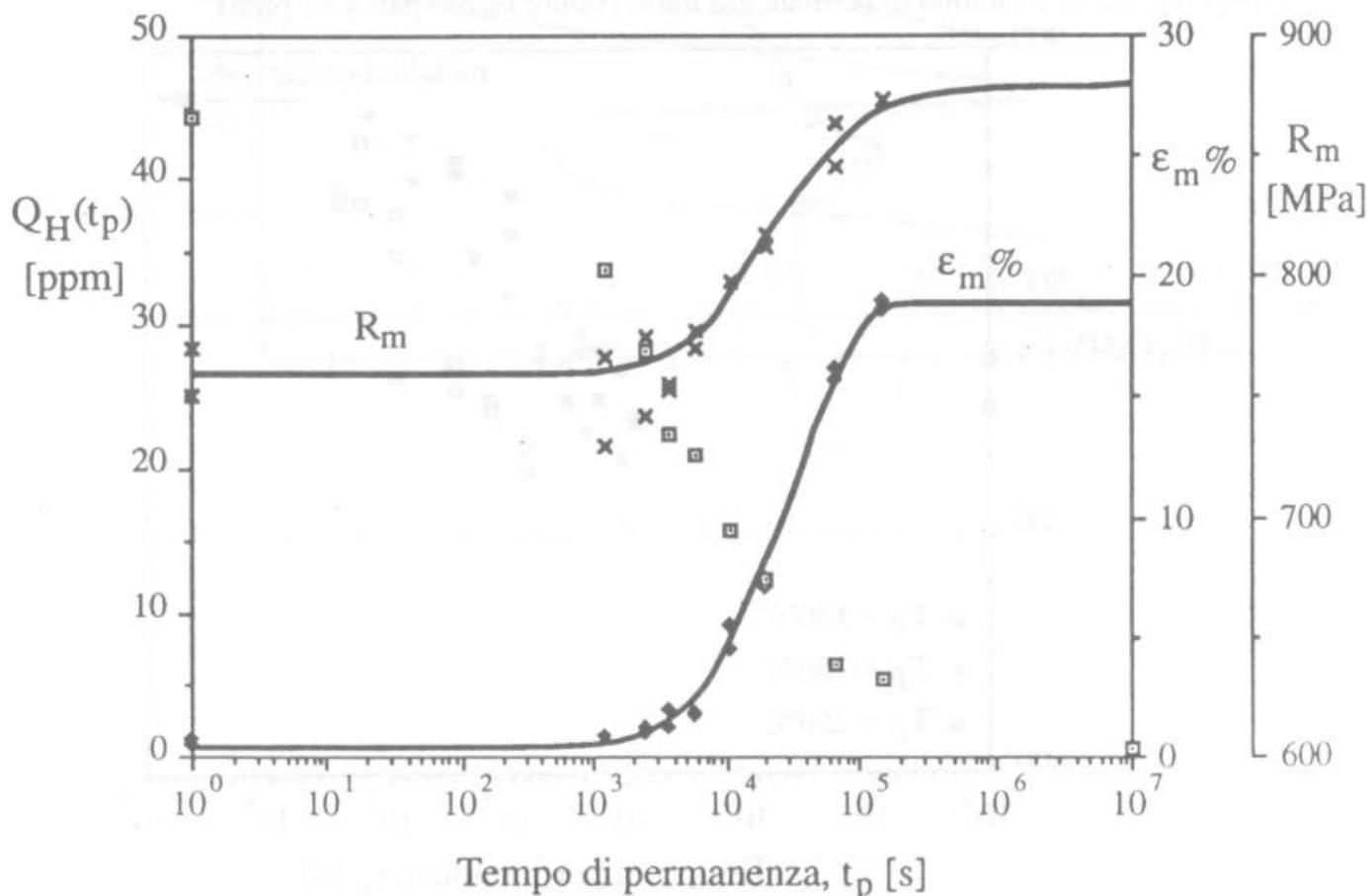


Figura 5: Quantità di idrogeno residua, deformazione percentuale massima e carico massimo in funzione del tempo di permanenza in stufa a 200°C .

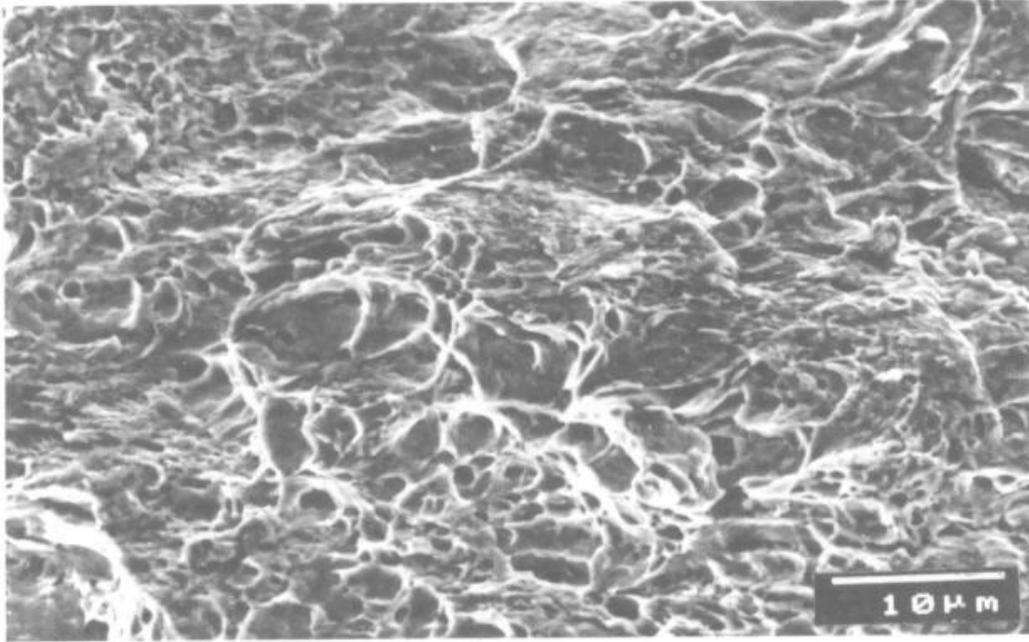


Figura 6: Acciaio duplex infragilito con idrogeno e degasato a 200°C (permanenza a tale temperatura per 19800 secondi): rottura mista duttile-fragile.

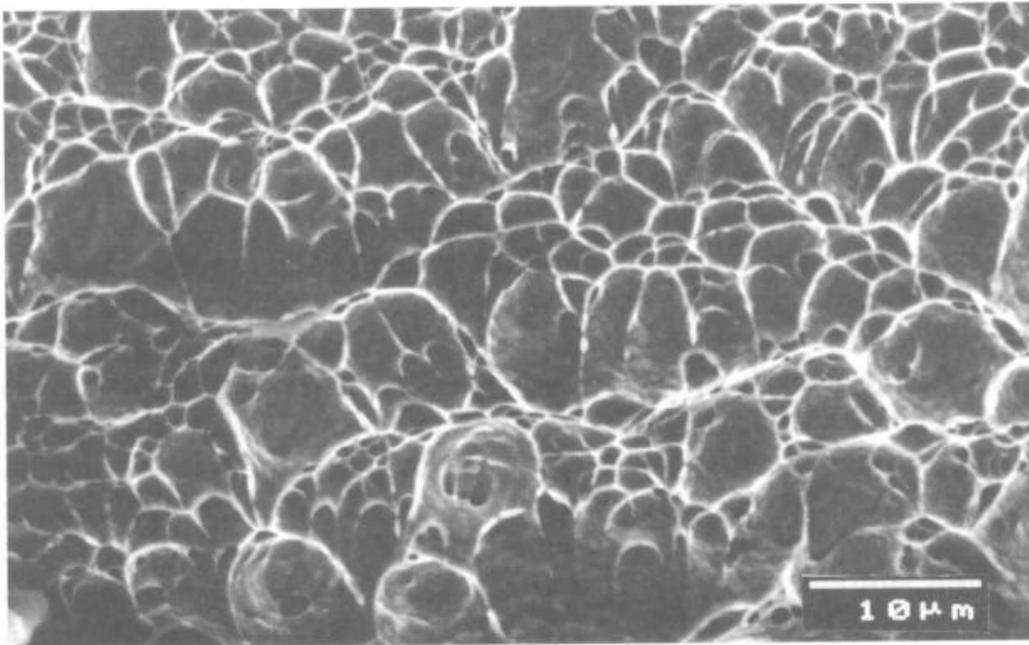


Figura 7: Acciaio duplex infragilito con idrogeno e degasato a 200°C (permanenza a tale temperatura per 150000 secondi): rottura completamente duttile.