

RESISTENZA ALLA PROPAGAZIONE DELLA CRICCA DI FATICA NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENO FERRITICI: INFLUENZA DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA E DELLA MICROSTRUTTURA

E. Franzese^a, V. Di Cocco^b, S. Natali^a, F. Iacoviello^b

^a Università di Roma "La Sapienza", D.I.S., via Eudossiana 18, Roma

^b Università di Cassino, Di.M.S.A.T., via G. Di Biasio 43, 03043 Cassino (FR)

SOMMARIO

Gli acciai inossidabili austeno-ferritici sono caratterizzati da un comportamento meccanico dipendente da numerosi fattori, fra cui la composizione chimica, la frazione volumetrica di ferrite e di austenite, il trattamento termico subito. Per quanto riguarda la propagazione di cricche di fatica negli acciai inossidabili austeno-ferritici laminati, questa risulta essere caratterizzata da una ridotta influenza della composizione chimica, almeno per gli acciai duplex "comuni" ed i superduplex, mentre risulta essere decisamente più influenzata dal trattamento termico subito. In questo lavoro viene analizzata l'influenza della composizione chimica e del trattamento termico sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica per tre acciai inossidabili austeno-ferritici.

ABSTRACT

Austenitic-ferritic duplex stainless steels are characterized by a mechanical behaviour that depends on chemical composition, ferrite and austenite volume fractions, heat treatments. Considering rolled duplex stainless steel fatigue crack propagation, heat treatment conditions seem to be more effective than duplex stainless steels chemical compositions. In this work, chemical composition and heat treatment condition influence on fatigue crack propagation in air is analyzed, considering three different duplex stainless steels.

1. INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili trovano applicazione nell'industria chimica, petrolchimica, nucleare, alimentare, grazie alla loro elevata resistenza alla corrosione, in particolare alla vaiolatura ed alla corrosione sotto sforzo, ed alle loro notevoli proprietà meccaniche (elevato carico di snervamento, elevata duttilità, notevole tenacità). Inoltre, grazie al ridotto tenore di elementi pregiati (ad esempio il Ni), sono caratterizzati da un costo conveniente rispetto ad acciai inossidabili austenitici caratterizzati da prestazioni analoghe [1, 2]. Considerando il "pitting resistant equivalent number" (ad esempio definito come $PREN = \%Cr + 3.3 (\%Mo + 0.5\%W) + 16 \%N$), gli acciai inossidabili austeno ferritici possono essere classificati secondo almeno tre classi:

- duplex "economici", caratterizzati da un valore del PREN pari a circa 25, con un tenore molto basso di Mo e di Ni; possono validamente sostituire l'acciaio inossidabile austenitico AISI 304;
- duplex "classici", caratterizzati da un valore del PREN pari a 35, trovano il loro standard nell'acciaio 22 Cr 5 Ni
- "superduplex", con un valore del PREN superiore a 40, caratterizzati da una elevata resistenza alla corrosione

La distribuzione tipica dei grani ferritici ed austenitici in un duplex laminato è riportata in Fig. 1. Il campo di impiego di questi acciai è limitato dalla presenza di tre intervalli critici di temperatura (Fig. 2):

- il primo presenta un tempo minimo di incubazione per una temperatura di 475°C [3], ove si assiste contemporaneamente alla decomposizione spinodale della ferrite (in lamelle di ferrite α , più ricca in Cr, e di ferrite α' , più ricca in Fe) ed alla precipitazione, in corrispondenza dei bordi grano α/α e α/γ , all'interno dei grani ferritici, di una fase G, caratterizzata da un reticolo CFC, da una distribuzione delle particelle estremamente fine e da una cinetica di precipitazione molto lenta, con una evoluzione nel tempo della composizione chimica. Inoltre, la composizione chimica dell'acciaio influenza la cinetica di precipitazione della fase G: tenori più elevati degli elementi contenuti in questa fase (Ni, Mo) implicano la precipitazione di particelle di dimensioni più elevate (a parità di trattamento termico, Fig. 3 e 4). Queste modifiche microstrutturali comportano una evoluzione della tenacità e della resistenza a fatica. Conseguentemente, la temperatura di 280°C risulta essere quella di massima utilizzazione per questa classe di acciai (scambiatori di calore).
- il secondo intervallo critico presenta un tempo di incubazione minimo in corrispondenza di una temperatura di circa 800°C [4]. In questo intervallo si ha la precipitazione di carburi, nitrucci, fase σ , che, per tempi di permanenza anche piuttosto brevi, comportano un forte aumento della resistenza a rottura, con una diminuzione a valori bassissimi della duttilità ed un forte decremento della tenacità e della resistenza a fatica [5, 6]. Nel caso di componenti meccanici che presentino giunzioni ottenute mediante saldatura, questi fenomeni possono essere decisamente pericolosi e richiedere, ad esempio, una solubilizzazione.
- per riscaldamenti effettuati a temperature superiori a 1000°C si può avere un aumento della frazione volumetrica della ferrite, con conseguente modifica delle proprietà meccaniche e della resistenza alla corrosione [1].

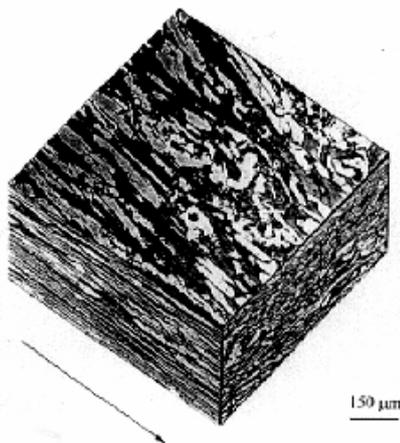


Fig. 1 - Microstruttura dell'acciaio duplex 2205.

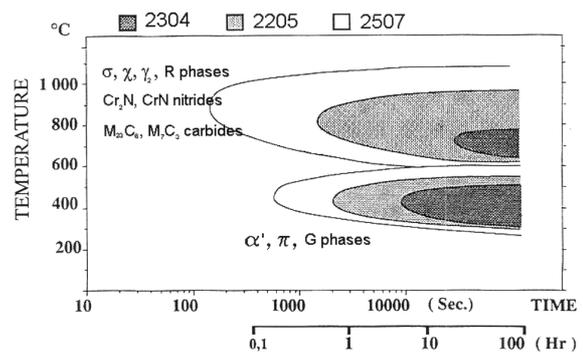


Fig. 2 - Diagramma T.T.T (Trasformazione-Tempo-Temperatura) per tre differenti acciai inossidabili duplex [7].

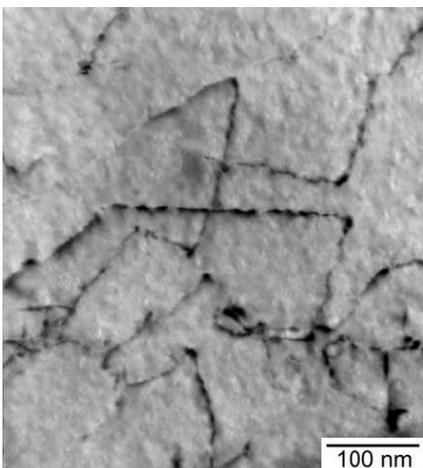


Fig. 2 - Acciaio 2101 invecchiato a 475°C per 1000h; dislocazioni con precipitati in un grano ferritico [8].

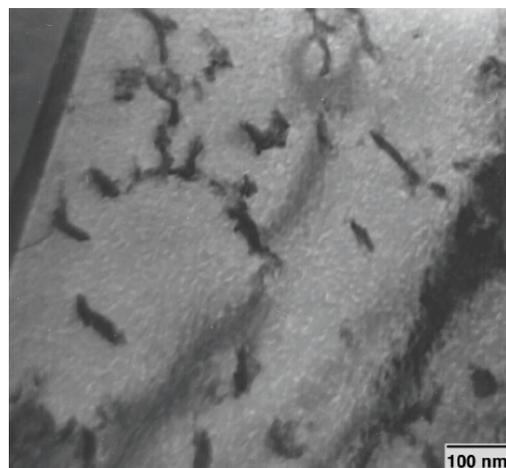


Fig. 3 - Acciaio 2507 invecchiato a 475°C per 1000h; dislocazioni con precipitati in un grano ferritico [8].

In questo lavoro è stata analizzata l'influenza della composizione chimica e delle trasformazioni microstrutturali conseguenti ad alcuni trattamenti termici sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica in aria negli acciai inossidabili duplex, considerando tre differenti acciai con le medesime frazioni volumetriche di austenite e di ferrite ed alcuni trattamenti termici.

2. MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Sono stati considerati tre acciai duplex laminati, caratterizzati dalle medesime frazioni volumetriche di ferrite e di austenite ($\alpha/\gamma = 1$), le cui composizioni chimiche (%peso) e resistenza a trazione sono riportate nelle Tab. 1-3:

- un duplex "economico", Tab. 1, di seguito indicato come 2101;
- un duplex "classico", Tab. 2, di seguito indicato come 2205;
- un "superduplex", Tab. 3, successivamente indicato come 2507.

La distribuzione della ferrite e dell'austenite risulta simile in tutti e tre gli acciai investigati ed in Fig. 1 se ne riporta un esempio relativo all'acciaio 2205.

Tabella 1 - Composizione chimica e resistenza a trazione dell'acciaio duplex "economico" 2101 (PREN = 26); EN 1.4162.

C	Mn	Cr	Ni	Mo	N
0,03	5,00	21,5	1,5	0,3	0,22
R _{p02} [MPa]	R _m [MPa]	A%			
483	700	38			

Tabella 2 - Composizione chimica e resistenza a trazione dell'acciaio duplex "classico" 2205 (PREN = 35); EN 1.4462.

C	Mn	Cr	Ni	Mo	N
0,019	1,51	22,45	5,50	3,12	0,169
R _{p02} [MPa]	R _m [MPa]	A%			
565	827	35			

Tabella 3 - Composizione chimica e resistenza a trazione dell'acciaio "superduplex" 2507 (PREN = 42); EN 1.4410.

C	Mn	Cr	Ni	Mo	N
0,019	0,80	24,80	6,80	3,90	0,30
R _{p02} [MPa]	R _m [MPa]	A%			
556	814	31			

Lo schema dei trattamenti termici effettuati per gli acciai considerati è riportato in Tab. 4. Le condizioni dei trattamenti effettuati (tempo e temperatura) sono state scelte in base alla temperatura massima di utilizzo (375°C) ed ai due "nasi" nelle curve TTT di tali acciai (Fig. 2) che vedono nelle temperature di 475°C e di circa 800°C quelle cui corrisponde una durata minima del processo di incubazione delle precipitazioni precedentemente descritte.

Le prove di propagazione delle cricche di fatica sono state effettuate in aria in accordo con la normativa ASTM E647 standard [9], utilizzando provini CT dello spessore di 10 mm (direzione LT) e considerando tre differenti valori del rapporto di carico ($R = P_{\min}/P_{\max} = 0,1; 0,5; 0,75$). Le prove sono state effettuate alla temperatura ambiente, utilizzando una macchina servoidraulica (100kN) controllata mediante computer, in condizioni di ampiezza di carico costante (forma d'onda sinusoidale), con una frequenza di applicazione del carico pari a 30 Hz. La lunghezza della cricca è stata misurata mediante estensimetro meccanico. Le superfici di frattura sono state osservate al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Tabella 4 - Schema dei trattamenti termici investigati.

Trattamento termico	2101	2205	2507
Solubilizzato 1050°C - 1 h (condizioni di consegna)	√	√	√
375°C - 1000h		√	
475°C - 1000h	√	√	√
800°C -1 h (solo R = 0,5)		√	√
800°C - 3h (solo R = 0,5)			√
800°C -10 h (solo R = 0,5)			√

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

L'influenza della composizione chimica sul comportamento degli acciai inossidabili austeno-ferritici nelle condizioni di consegna è descritta nella Fig. 5. Si può osservare una ridotta influenza del rapporto di carico, mentre l'influenza della composizione chimica diviene più evidente nel caso del duplex "economico" 2101. Infatti, mentre il duplex 2205 ed il superduplex 2507 risultano essere caratterizzati da una resistenza alla propagazione della cricca di fatica praticamente analoga, il duplex 2101 presenta valori della soglia decisamente più bassi, con velocità di avanzamento della cricca in corrispondenza del medesimo valore del ΔK applicato fino a 5 volte più elevati.

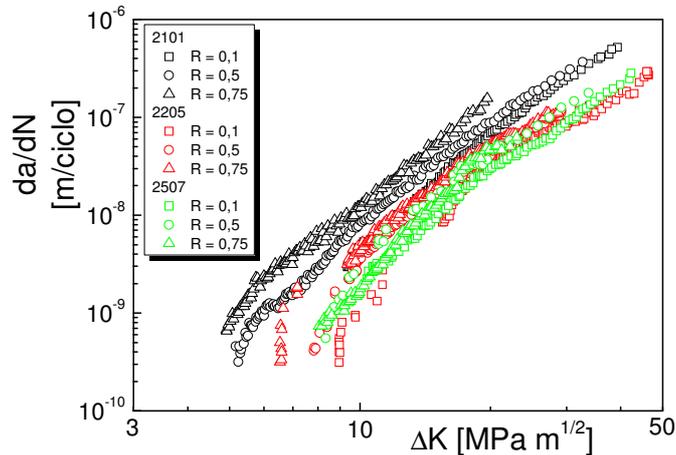


Fig. 5 - Influenza della composizione chimica e del rapporto di carico sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica negli acciai inossidabili duplex.

La permanenza prolungata a 375°C (1000h) non sembra comportare nel caso dell'acciaio 2205 una notevole variazione nella resistenza alla propagazione della cricca di fatica (Fig. 6). Si deve però ricordare che le trasformazioni corrispondenti all' "infragilimento a 475°C" sono caratterizzate da una cinetica molto lenta, e quindi una permanenza di 1000 h a 375°C può risultare insufficiente per far sviluppare le trasformazioni microstrutturali tipiche del "naso" più basso. Ne consegue la necessità di considerare la temperatura cui corrisponde una minima durata di incubazione (475°C). In questo caso il comportamento dei tre acciai investigati risulta piuttosto differente. L'acciaio duplex "economico" non sembra evidenziare alcuna influenza del trattamento sui risultati nel diagramma $da/dN-\Delta K$, per tutti i rapporti di carico investigati e per tutte le fasi della propagazione (dalla soglia alla rottura di schianto), Fig. 7. Risulta invece differente il comportamento degli altri due acciai investigati. Il maggior tenore di elementi quali il Ni ed il Mo, comporta una cinetica più rapida nella precipitazione della fase G che si manifesta in maniera evidente nella evoluzione della resistenza alla propagazione della cricca di fatica.

L'acciaio duplex "classico" risulta essere caratterizzato da valori praticamente invariati della soglia, mentre nello stadio II (stadio di Paris) e nello stadio III (rottura di schianto) l'influenza diviene evidente per tutti i rapporti di carico investigati (Fig. 8), con la pendenza della zona lineare (stadio II) che aumenta in maniera evidente, ed una rottura di schianto che avviene per valori inferiori del ΔK applicato. Nel caso dell'acciaio "superduplex" (Fig. 9), si ottiene anche una evidente diminuzione del valore di soglia. L'infragilimento a 475°C risulta quindi fortemente influenzato dalla composizione chimica anche per quello che riguarda il comportamento macroscopico degli acciai.

La ridotta entità delle trasformazioni nei grani ferritici (in particolare la differente evoluzione della fase G) comporta una minore sensibilità del duplex "economico" all'invecchiamento a 475°C rispetto agli altri due acciai più ricchi in Ni e Mo. Considerata la maggiore suscettibilità degli acciai 2205 e 2507 alla precipitazione di seconde fasi nei grani ferritici, si è proceduto a rinvenimenti ad elevata temperatura (800°C) secondo lo schema riportato nella tabella 4. Per entrambi gli acciai l'effetto della precipitazione di carburi, nitruri e seconde fasi conseguente alla permanenza a 800°C è analogo a quello già osservato a seguito dell'infragilimento a 475°C. L'acciaio 2205 mostra una sostanziale invarianza del valore di soglia ΔK_{th} (Fig. 10), ed una evidente influenza nello stadio II (con un incremento della pendenza) e nello stadio III (con una diminuzione del valore corrispondente alla rottura finale). L'acciaio superduplex 2507 mostra una diminuzione dei valori di soglia progressivo con la durata della permanenza a 800°C che diminuisce da un valore di circa 8 $MPa\sqrt{m}$ per l'acciaio solubilizzato a circa 5 $MPa\sqrt{m}$ per l'acciaio rinvenuto a 800°C per 10 h (Fig. 11). Per tutti i valori di ΔK

applicato si ha un incremento della velocità di avanzamento della cricca, con differenze minime dopo 3 ore di permanenza a 800 °C.

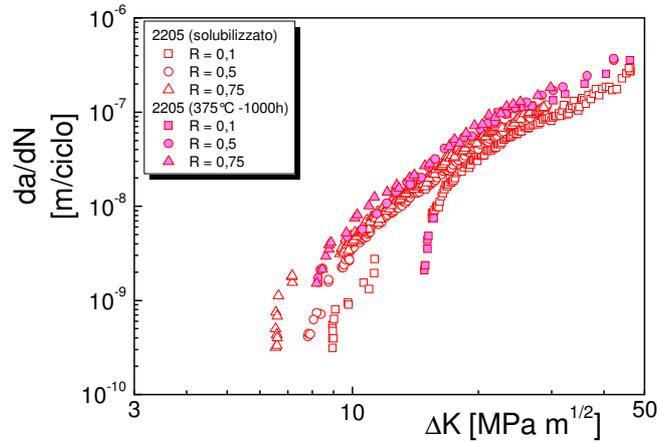


Fig. 6 - Influenza del rinvenimento a 375 °C – 1000 h sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica nell'acciaio duplex "classico" 2205.

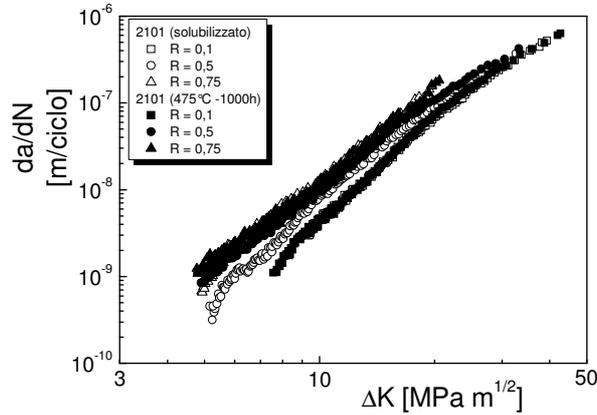


Fig. 7 - Influenza del rinvenimento a 475 °C – 1000 h sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica nell'acciaio duplex "economico" 2101.

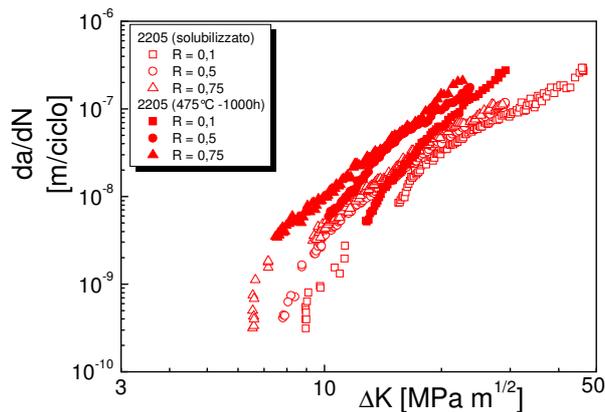


Fig. 8 - Influenza del rinvenimento a 475 °C – 1000 h sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica nell'acciaio duplex "classico" 2205.

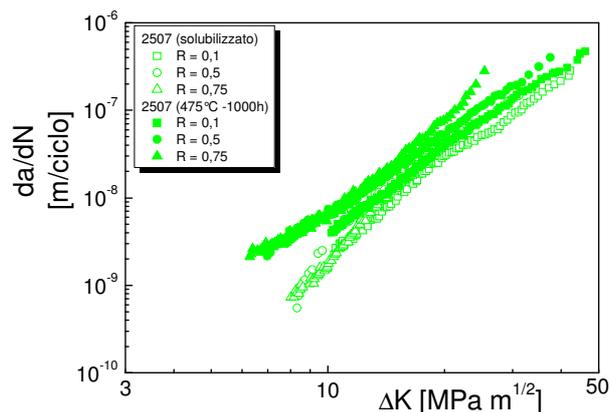


Fig. 9 - Influenza del rinvenimento a 475 °C – 1000 h sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica nell'acciaio "superduplex" 2507.

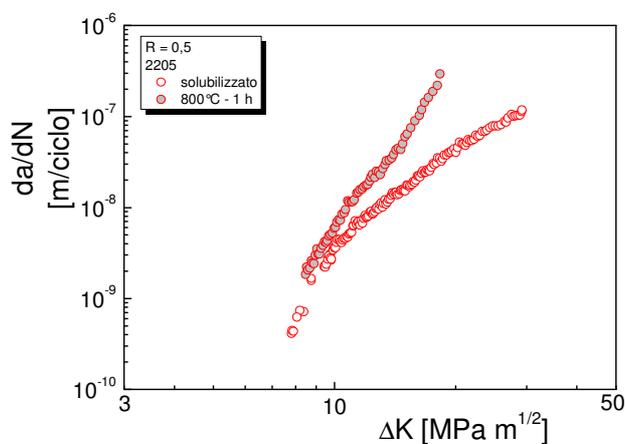


Fig. 10 - Influenza del rinvenimento a 800 °C – 1 h sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica nell'acciaio duplex "classico" 2205 (R = 0,5).

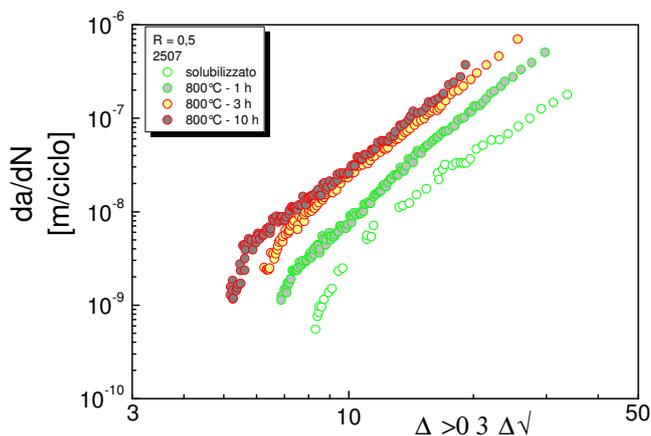


Fig. 11 - Influenza del rinvenimento a 800 °C (1, 3, 10 h) sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica nell'acciaio superduplex 2507 (R = 0,5).

L'analisi al microscopio elettronico a scansione permette di correlare il comportamento macroscopico riportato nei diagrammi $da/dN-\Delta K$ con i micromeccanismi di avanzamento (in tutte le foto che seguono, la cricca avanza da sinistra verso destra). Per tutti e tre gli acciai investigati allo stato solubilizzato, il principale micromeccanismo di avanzamento è legato alla formazione di striature, specialmente nei grani austenitici, con l'acciaio 2101 caratterizzato dalla presenza di clivaggio in corrispondenza di grani ferritici, per elevati valori di R e/o di ΔK applicato (Fig. 12-14).

Nell'acciaio 2101 l'invecchiamento a 475 °C per 1000 ore non implica un aumento dell'importanza del clivaggio nei grani ferritici (Fig. 15), mentre nel 2205 e nel 2507 si verifica un aumento evidente della frazione della superficie di frattura interessata da tale morfologia (rispettivamente Fig. 16 e 17), talora con l'evidenza di striature fragili a "spina di pesce" (Fig. 16).

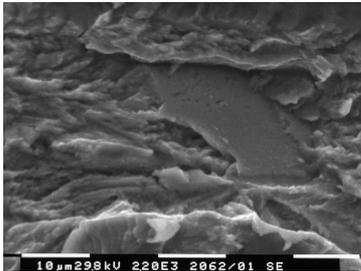


Fig. 12 - Acciaio 2101
solubilizzato. $R = 0,75$; $\Delta K = 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

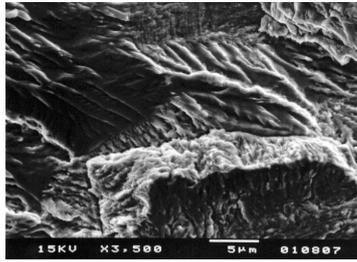


Fig. 13 - Acciaio 2205
solubilizzato. $R = 0,1$; $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

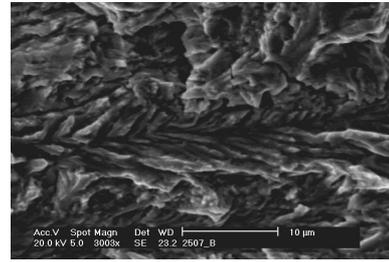


Fig. 14 - Acciaio 2507
solubilizzato. $R = 0,1$; $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

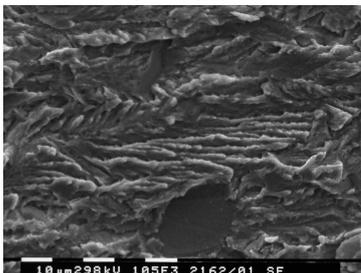


Fig. 15 - Acciaio 2101
invecchiato 475 °C – 1000h.
 $R = 0,75$; $\Delta K = 11 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

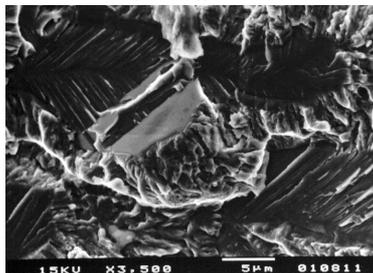


Fig. 16 - Acciaio 2205
invecchiato 475 °C – 1000h.
 $R = 0,1$; $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

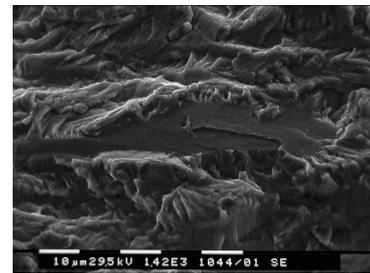


Fig. 17 - Acciaio 2205
invecchiato 475 °C – 1000h.
 $R = 0,1$; $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

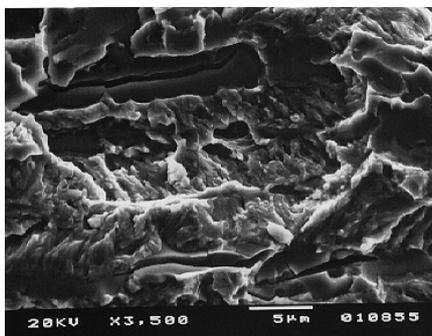


Fig. 18 - Acciaio 2205 invecchiato
800 °C – 1h. $R = 0,5$; $\Delta K = 12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

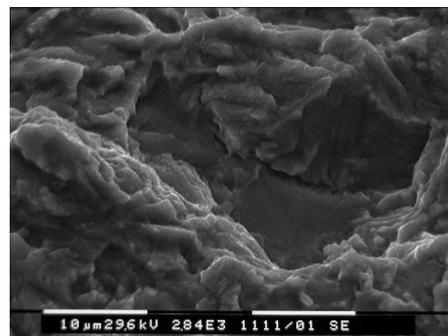


Fig. 19 - Acciaio 2507 invecchiato 800 °C
– 1h. $R = 0,5$; $\Delta K = 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

I micromeccanismi di avanzamento negli acciai duplex infragiliti a 800 °C dipendono sia dalla composizione chimica che dalla durata della permanenza a 800 °C. Nel caso dell'acciaio duplex 2205, l'infragilitamento si manifesta con un incremento dell'importanza del clivaggio dei grani ferritici e la presenza di cricche secondarie transgranulari al loro interno (Fig. 18), già solo dopo un'ora di permanenza a 800 °C. Nel caso dell'acciaio superduplex 2507, il clivaggio svolge sempre un ruolo importante, ma l'incremento della durata di permanenza a 800 °C influisce sulla tipologia delle cricche secondarie. Se dopo un'ora di permanenza a 800 °C esse sono quasi esclusivamente intergranulari secondo le interfacce α/γ (Fig. 19), dopo 3 ore divengono prevalentemente transgranulari all'interno dei grani ferritici (Fig. 20). Tale peculiarità rimane invariata anche dopo 10 h di rinvenimento a 800 °C (Fig. 21).

Dall'analisi al microscopio elettronico a scansione delle superfici di frattura degli acciai investigati si osserva una buona corrispondenza fra il comportamento descritto nei diagrammi da $dN-\Delta K$ ed i micromeccanismi di avanzamento, con particolare enfasi sulla variazione dell'importanza dei meccanismi più fragili, quali la rottura per clivaggio dei grani ferritici e la presenza di cricche secondarie transgranulari ed intergranulari. Concordemente con i risultati contenuti nel diagramma TTT di Fig. 1, si può osservare che l'aumento del tenore degli elementi di lega implica sicuramente un

aumento della resistenza alla corrosione localizzata (aumenta il PREN), ma comporta anche un incremento della suscettibilità alla precipitazione di carburi, nitruri, seconde fasi sia a temperatura più elevata, che a temperatura più bassa: ne consegue che l'acciaio indicato come "superduplex" risulta notevolmente più suscettibile all'infragilimento per invecchiamento rispetto agli acciai duplex più "economici".

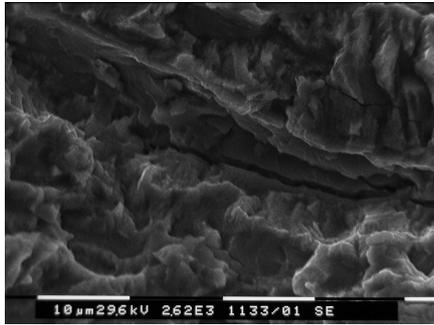


Fig. 20 - Acciaio 2507 invecchiato 800°C
– 3h. $R = 0,5$; $\Delta K = 12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

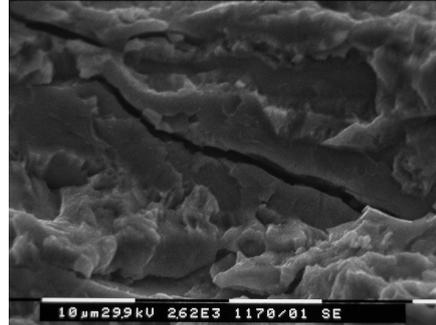


Fig. 21 - Acciaio 2507 invecchiato 800°C
– 10h. $R = 0,5$; $\Delta K = 12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata analizzata l'influenza della composizione chimica e delle trasformazioni microstrutturali conseguenti ad alcuni trattamenti termici sulla resistenza alla propagazione della cricca di fatica in aria negli acciai inossidabili duplex, considerando tre differenti acciai con le medesime frazioni volumetriche di austenite e di ferrite ed alcuni trattamenti termici:

- un duplex "economico", 21 Cr 1 Ni (2101);
- un duplex "classico", 22 Cr 5 Ni (2205);
- un "superduplex", 25 Cr 7 Ni (2507).

I risultati delle prove di propagazione di cricche di fatica e l'analisi al SEM delle superfici di frattura permettono di riassumere le seguenti conclusioni:

- allo stato solubilizzato, gli acciai 2205 e 2507 sono caratterizzati dalla medesima resistenza alla propagazione della cricca di fatica, mentre l'acciaio 2101 mostra valori inferiori di ΔK_{th} e superiori della velocità di propagazione della cricca da/dN ;
- nel caso dell'invecchiamento a 475°C per 1000 ore, l'acciaio 2101 è l'unico che non mostra evidenti modifiche della resistenza alla propagazione, mentre l'incremento dell'importanza del clivaggio nei grani ferritici implica un peggioramento del comportamento sia del 2205 (con una invarianza della soglia ed un aumento della pendenza nello stadio lineare) che del 2507 (con un aumento dei valori di da/dN per tutte e tre le fasi di avanzamento);
- nel caso della permanenza ad 800°C, insieme al clivaggio dei grani ferritici si evidenzia la formazione di cricche secondarie intergranulari e transgranulari in funzione della composizione chimica e della durata del trattamento.

5. RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la Outokumpu S.p.A. per la fattiva collaborazione

BIBLIOGRAFIA

- [1] Charles J., Atti del Duplex Stainless Steels 91, Beune, Francia, Les éditions de Physique 1991; 1: 3.
- [2] Foct J., Atti del 1st European Stainless Steel Conference, Firenze, Italia, AIM, 1993; 2: 391.
- [3] Guttman M., Atti del Duplex Stainless Steels 91, Beune, Francia, Les éditions de Physique 1991; 1: 177.
- [4] Josefsson B., Nilsson J.O., Wilson A., Atti del Duplex Stainless Steels 91, Beune, Francia, Les éditions de Physique, 1991; 1: 67.
- [5] Iacoviello F., Habashi M., Cavallini M., Materials Science and Engineering A 1997; A224: 116.
- [6] Iacoviello F., Boniardi M., La Vecchia G.M., Int. J. of Fatigue, 1999; 21 (9): 957.
- [7] Charles J., Atti del Duplex 2000 6th World, Venezia, Italy, 2000: 1.
- [8] Casari F., Di Cocco V., Iacoviello F., Ischia G., Atti del Duplex 2007, Grado, Italia, giugno 2007.
- [9] ASTM Standard test Method for Measurements of fatigue crack growth rates (E647-93), Annual Book of ASTM Standards (1993), 0301, American Society for Testing and Materials.