



Environment effect on the mechanical behaviour of a thermally treated superduplex UNS S32760.

Influenza dell'ambiente sul comportamento meccanico di un superduplex UNS S32760 trattato termicamente.

F. Zanotto

Centro di Studi sulla Corrosione e Metallurgia "A. Daccò" - Università di Ferrara, via Saragat 4a, 44122 Ferrara.

M. Merlin

Dipartimento di Ingegneria - Università di Ferrara, via Saragat 1, 44122 Ferrara.

ABSTRACT. The susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) of a thermally treated (4, 10, 30 min at 950°C) superduplex UNS S32760, in a simulated petrochemical process environment, containing hydrogen sulphide and chloride (20%wt. NaCl + 0.1M Na₂S₂O₃, 80°C), was evaluated using the slow strain rate tensile (SSRT) technique. At the end of the test, the samples gauge length section and the fracture surface were observed by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). SCC susceptibility was also estimated by means of the ratio (R) between the percentage of elongation at fracture obtained by the SSRT test in two aggressive solutions and the percentage of elongation at fracture obtained in air. The results showed that the UNS S32760 treated for 10 min at 950°C was the most susceptible to SCC in the 20% NaCl solution containing 0.1M Na₂S₂O₃.

SOMMARIO. In questo studio è stata valutata la suscettibilità alla corrosione sotto tensione (SCC) di un superduplex UNS S32760 trattato termicamente a 950°C per 4, 10 e 30 min. Sono state condotte prove di trazione a bassa velocità di deformazione (SSRT) in un ambiente che simula le condizioni dei processi petrolchimici, contenente acido solfidrico e cloruri (NaCl al 20% + Na₂S₂O₃ 0,1M, 80°C). Le sezioni del tratto utile e le superfici di frattura dei provini sono state esaminate al microscopio ottico metallografico (OM) e al microscopio elettronico a scansione (SEM). La suscettibilità alla SCC è stata valutata anche mediante i rapporti (R) tra l'allungamento percentuale a rottura ricavato dalle prove di SSRT in due soluzioni aggressive e l'allungamento percentuale a rottura ottenuto in aria. I risultati hanno mostrato che l'UNS S32760 trattato per 10 min a 950°C è il più suscettibile alla SCC nella soluzione di NaCl al 20% in presenza di Na₂S₂O₃ 0,1M.

KEYWORDS. Duplex stainless steel, Stress corrosion cracking, Slow strain rate test, Sigma phase.

INTRODUZIONE

I pozzi petroliferi sono caratterizzati da alte pressioni e temperature e dalla presenza di quantità misurabili di acido solfidrico (H₂S), biossido di carbonio (CO₂) e cloruri. Questo particolare ambiente crea una condizione di alta corrosività, con attacchi sia generalizzati sia localizzati e con significativi fenomeni di corrosione sotto tensione. In



tale contesto l'utilizzo di acciai duplex e superduplex risulta una scelta conveniente, in ragione delle notevoli proprietà meccaniche e dell'elevata resistenza alla corrosione che li caratterizza. Tuttavia, gli acciai superduplex, se esposti a temperature comprese fra gli 850°C e i 1000°C, sono soggetti alla precipitazione di fasi intermetalliche dure e fragili (fase χ e fase σ), favorita dalle alte concentrazioni di Cr e Mo [1]. La precipitazione di queste fasi produce una netta diminuzione delle caratteristiche meccaniche e della resistenza alla corrosione [2,3].

Nel presente lavoro è stato studiato l'effetto della precipitazione di fasi secondarie sulla suscettibilità alla corrosione sotto tensione (Stress Corrosion Cracking - SCC) di un acciaio inossidabile superduplex in un ambiente che simula le condizioni dei processi petrolchimici, contenente H₂S e cloruri. Poiché l'utilizzo della soluzione standard NACE (TM-01-77 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH saturata con gorgogliamento continuo di H₂S alla pressione di 1 atm a 25°C) risulterebbe piuttosto problematico per la presenza di H₂S (sostanza particolarmente tossica, corrosiva ed infiammabile), le prove di SCC sono state condotte sostituendo tale sostanza con il tiosolfato di sodio (Na₂S₂O₃). Tale metodo fu proposto da Tsuikawa [4] che mostrò come materiali che risultavano suscettibili alla SCC in ambienti contenenti H₂S lo sono anche in tiosolfato. Verificò, in particolare, che un contenuto di Na₂S₂O₃ di 10⁻² mol/l, corrispondente ad una pressione parziale di 1 MPa, determinava un cedimento per corrosione sotto sforzo su acciai inox ferritici, duplex e sull'AISI 316L. L'approccio di Tsuikawa è stato utilizzato anche da Zucchi et al. [5] nello studio della suscettibilità alla corrosione sotto tensione e puntiforme di acciai inossidabili austenitici (AISI 304 e AISI 316L) e bifasici (UNS S31803 e UNS S32750). I risultati hanno mostrato che il superduplex UNS S32750 può essere utilizzato nei pozzi petroliferi fino a pressioni parziali di H₂S dell'ordine dei 10 MPa senza che vi sia pericolo di pitting o di SCC, mentre per il duplex UNS S31803 e l'AISI 316L la pressione parziale critica risulta di 1 MPa.

Questo studio ha riguardato la valutazione della suscettibilità alla SCC in una soluzione di NaCl al 20% a 80°C, in assenza e in presenza di Na₂S₂O₃ 0,1M, di un acciaio superduplex UNS S32760 dopo essere stato preventivamente trattato termicamente a 950°C per 4, 10 e 30 min.

PARTE SPERIMENTALE

L'acciaio inossidabile bifasico UNS S32760 la cui composizione chimica percentuale è riportata in Tab. 1, è stato fornito in barre di diametro pari a 17,32 mm (acciaierie Valbruna S.p.A.), da cui sono stati ricavati dei provini di trazione cilindrici con un tratto utile di 25 mm di lunghezza e 4 mm di diametro. Tali provini sono stati trattati termicamente a 950°C per 4, 10 e 30 min, al fine di valutare l'effetto della precipitazione delle fasi secondarie σ e χ sulla resistenza a corrosione sotto tensione del materiale. La parte di provino corrispondente al tratto utile è stata preventivamente preparata alle carte fino alla n° 800, accuratamente lavata con acqua distillata e sgrassata con acetone. Dopo aver fissato il provino agli afferraggi della macchina di prova, tutta la superficie, ad eccezione del tratto utile, è stata isolata con nastro di teflon e rivestita con una vernice organica resistente alle alte temperature per evitare la formazione di coppie galvaniche.

Elementi	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W
%	0,014	0,88	0,023	0,001	0,25	25,23	6,89	3,67	0,28	0,72	0,62

Tabella 1: Composizione chimica (wt.%) dell'acciaio Duplex UNS S32760.

Le prove di SCC sono state eseguite con la tecnica Slow Strain Rate Tensile (SSRT) con velocità di deformazione costante $\dot{\epsilon}=1\cdot 10^{-6}$ s⁻¹, inserendo il campione in una cella elettrochimica contenente una soluzione di NaCl al 20%, oppure di NaCl al 20% con aggiunta di tiosolfato 0,1M, entrambe a 80°C e disareate con N₂. Per confronto le prove sono state condotte anche in aria alla medesima temperatura.

La suscettibilità dell'UNS S32760 alla SCC è stata valutata mediante il calcolo dei rapporti (R) tra l'allungamento percentuale a rottura ricavato dalle prove di SSRT nelle due soluzioni aggressive e l'allungamento percentuale ottenuto in aria.

Inoltre, al termine delle prove SSRT le sezioni utili e le superfici di frattura dei provini sono state esaminate al microscopio ottico metallografico (OM) e al microscopio elettronico a scansione (SEM). E' stata eseguita l'analisi microstrutturale delle sezioni trasversali dei provini non trattati o trattati termicamente a 950°C, dopo attacco metallografico a temperatura ambiente con reagente Beraha. Anche in questo caso, le superfici sono state preparate mediante carte abrasive in SiC fino



alla n° 1200, lucidate con pasta diamantata di 1 μm ed infine sgrassate con acetone. A completamento dei risultati ottenuti dalle prove di SSRT sono state inoltre eseguite prove di durezza Brinell e prove di micro durezza Vickers.

RISULTATI

In Fig.1 sono riportate le micrografie dell'UNS S32760 sia non trattato sia trattato termicamente a 950°C per tempi diversi dopo attacco chimico eseguito con reagente Beraha.

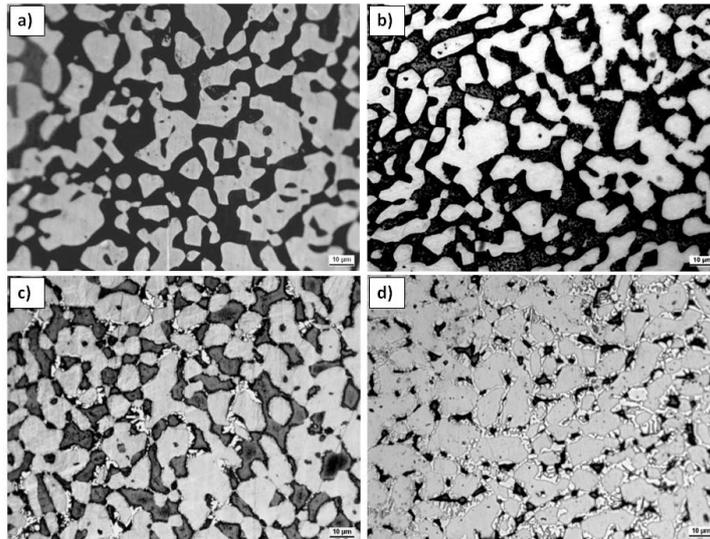


Figura 1: Microstrutture (dopo attacco con reagente Beraha) dell'UNS S32760 a) non trattato e trattato a 950°C per b) 4 min, c) 10 min, d) 30 min.

Il materiale come ricevuto è caratterizzato da una struttura equiassica di cristalli di fase austenitica (zona chiara) dispersi in una matrice ferritica (zona scura) continua. Il trattamento termico eseguito a 950°C porta alla formazione delle fasi secondarie χ e σ . La fase χ nuclea all'interfaccia ferrite/austenite e ferrite/ferrite per tempi brevi di trattamento, mentre la fase σ appare per tempi più lunghi come precipitati grossolani al bordo grano fra ferrite e austenite; successivamente, tale fase cresce all'interno della ferrite inglobando le piccole particelle di fase χ [6]. Nella micrografia dell'UNS S32760 trattato per 4 min (Fig.1-b) non si osserva la presenza di fasi secondarie all'interfaccia ferrite/austenite. Infatti, è noto in letteratura che, a 950°C, la prima precipitazione di fase χ in un superduplex SAF 2507 si può osservare dopo 180 s, mentre la fase σ inizia a formarsi dopo circa 300 s [6]. Nella micrografia dell'UNS S32760 trattato 10 min a 950°C (Fig.1-c), le fasi secondarie risultano evidenti all'interfaccia ferrite/austenite (particelle bianche). Aumentando la durata del trattamento a 30 min buona parte della ferrite risulta trasformata in fasi secondarie (Fig.1-d).

Nella Fig.2-a sono riportate le curve sforzo-deformazione eseguite in aria a 80°C sui provini di UNS S32760 come ricevuto e sui provini trattati termicamente per tempi diversi. Come già evidenziato in letteratura [7], i risultati ottenuti mostrano che le trasformazioni microstrutturali dovute al trattamento termico influiscono sulle caratteristiche meccaniche del superduplex; in particolare, si osserva una modesta diminuzione dell'allungamento percentuale a rottura per il provino trattato 10 min a 950°C, che diventa considerevole quando il tempo di trattamento viene aumentato fino a 30 min. Un trattamento termico a 950°C di soli 4 min non influisce sulla duttilità del materiale, piuttosto, l'aumento dell'allungamento percentuale a rottura, rispetto a quello determinato per il campione non trattato, fa pensare a un effetto di distensione delle tensioni presenti a seguito della lavorazione a freddo eseguita mediante tornio per la realizzazione dei provini di trazione. Tale effetto è stato confermato dai valori di durezza rilevati mediante prove di durezza Brinell e di microdurezza Vickers, che hanno consentito di evidenziare una riduzione della durezza per il campione trattato solo 4 min rispetto all'UNS S32760 non trattato; le fasi secondarie precipitate dopo 10 e 30 min di trattamento determinano, al contrario, un incremento della durezza del materiale.

Le curve sforzo-deformazione acquisite sui provini testati nella soluzione di NaCl al 20% a 80°C (Fig.2-b) mostrano una sensibile diminuzione della duttilità per il campione trattato 10 min a 950°C con un allungamento percentuale a rottura



che passa da un 19 a un 16% circa, mentre l'effetto di un ambiente di prova contenente solo cloruri non influisce sostanzialmente sul comportamento a rottura degli altri campioni. L'aggiunta di tiosolfato nella soluzione di NaCl al 20% (Fig. 2-c) determina un sensibile calo dell'allungamento percentuale a rottura nei campioni trattati 4, 10 e 30 min, mentre praticamente non influenza la duttilità dell'UNS S32760 non trattato.

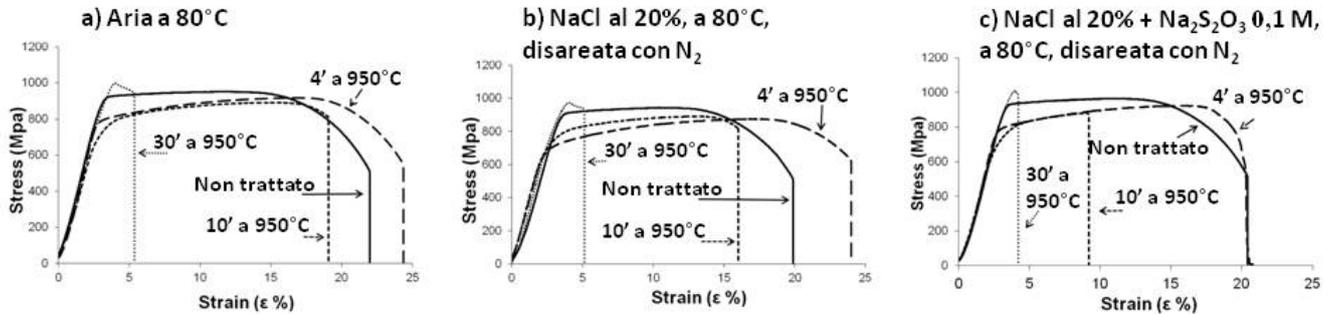


Figura 2: Curve sforzo-deformazione dell'UNS S32760, registrate a) in aria, b) in una soluzione di NaCl al 20% e disareata con N₂, c) in una soluzione di NaCl al 20% con l'aggiunta di Na₂S₂O₃ 0,1M e disareata con N₂.

In Fig.3-a e Fig.3-b è mostrata, a diversi ingrandimenti, la superficie di frattura analizzata al SEM relativa all'UNS S32760 non trattato dopo prova di SSRT nella soluzione di NaCl al 20% a 80°C, in presenza di tiosolfato in concentrazione 0,1M: l'elevata strizione con conformazione coppa-cono, accompagnata dalla presenza di microvuoti su tutta la superficie e l'assenza di cricche secondarie lungo il tratto utile, evidenziano l'immunità del materiale nei confronti dell'ambiente di prova.

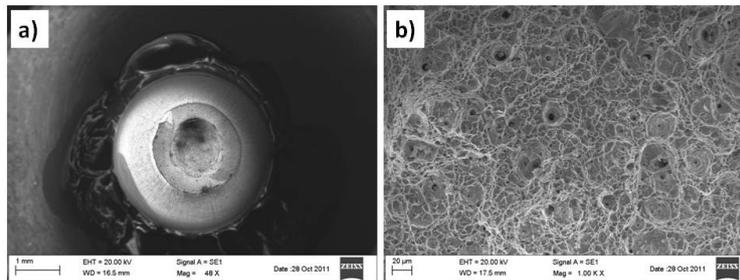


Figura 3: Micrografie al SEM della superficie di frattura dell'UNS S32760 non trattato dopo SSRT test in soluzione di NaCl al 20% con l'aggiunta di Na₂S₂O₃ 0,1M e disareata con N₂.

Il campione trattato 4 min passa da un comportamento duttile, osservato in aria (Fig.4-a e Fig.4-b) e in NaCl al 20%, a un comportamento misto duttile-fragile, con evidenza sia di microvuoti sia di piani di clivaggio [8], in presenza di tiosolfato; tuttavia, non sono visibili cricche secondarie in corrispondenza del tratto utile. Le fasi secondarie dure e fragili all'interfaccia ferrite/austenite e ferrite/ferrite nei campioni trattati 10 e 30 min a 950°C determinano una rottura di tipo fragile sia in aria sia nella soluzione di NaCl al 20%; tuttavia, con l'aggiunta di tiosolfato in concentrazione 0,1M, si osserva anche la presenza di cricche secondarie lungo il tratto utile (Fig.5-a). Nella microstruttura della sezione trasversale della parte di tratto utile relativa al provino trattato 10 min, si possono osservare delle piccole cricche che si sono innescate e propagate attraverso le fasi secondarie più fragili (Fig.5-b). In Fig.6-a è mostrata la superficie di frattura osservata mediante SEM del campione trattato 10 min dopo la prova di SSRT; la frattura è di tipo transgranulare, ma con presenza di alcuni microvuoti. La micrografia di Fig.6-c relative al campione trattato 10 min a 950°C, dopo la prova di SSRT in NaCl al 20% con aggiunta di tiosolfato, mostra la presenza di prodotti di corrosione in corrispondenza della regione A di Fig.6-b; molto probabilmente, è proprio in questa zona che si è innescata e propagata una cricca per effetto della SCC. Nella regione centrale B, un cui particolare è riportato nella micrografia di Fig.6-d, si osserva invece una morfologia prevalentemente transgranulare, caratterizzata anche da piccole microcricche, della superficie di frattura indotta dalla riduzione della sezione resistente. Un analogo comportamento è stato osservato, mediante analisi al SEM, per l'UNS S32760 trattato 30 min a 950°C.

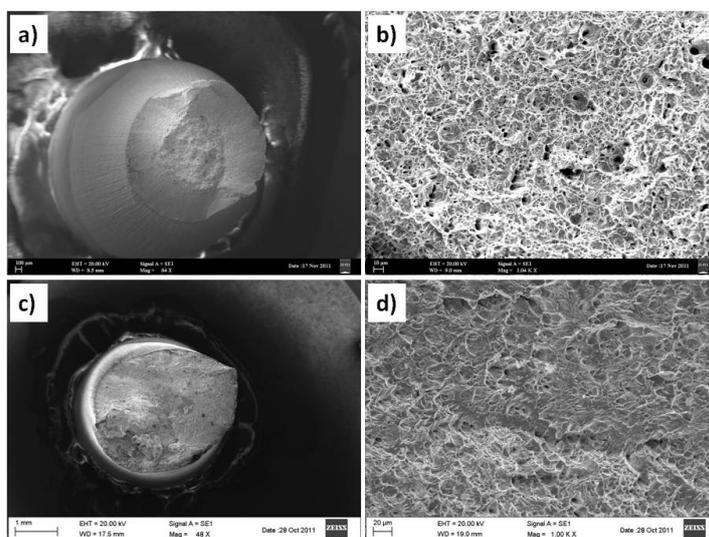


Figura 4: Micrografie al SEM della superficie di frattura dell'UNS S32760 trattato 4 min a 950°C dopo prova SSRT: a) e b) in aria e c) e d) in soluzione di NaCl al 20% con l'aggiunta di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M e disareata con N_2 .

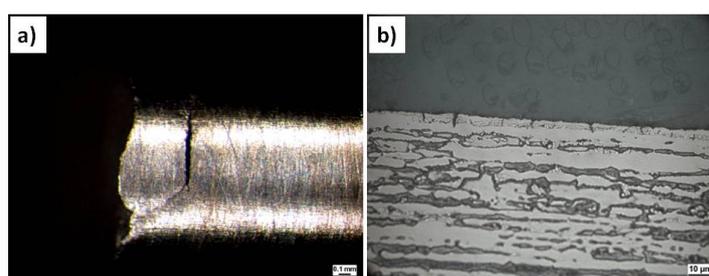


Figura 5: Macrografia e micrografia (dopo attacco con Beraha) del tratto utile dell'UNS S32760 trattato a 950°C: a) per 30 min e b) per 10 min.

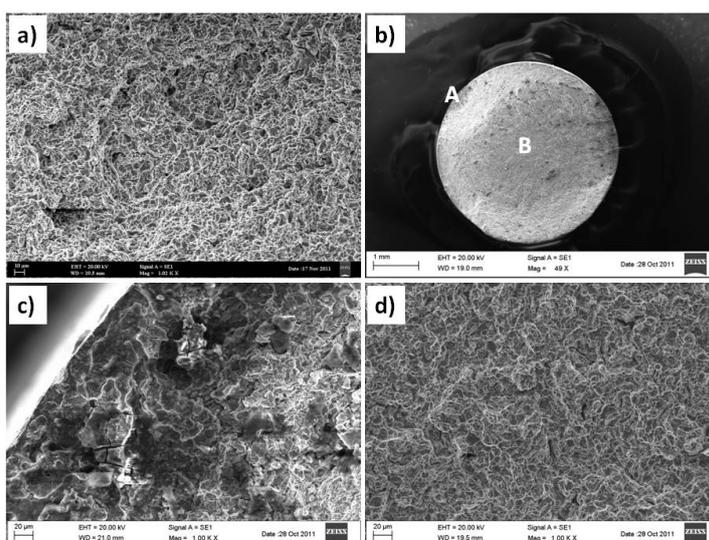


Figura 6: Micrografie al SEM della superficie di frattura dell'UNS S32760 trattato 10 min a 950°C dopo prova SSRT: a) in aria e b) in soluzione di NaCl al 20% con l'aggiunta di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M e disareata con N_2 . Micrografie ad alto ingrandimento delle regioni indicate in figura b): c) regione A e d) regione B.



La suscettibilità alla SCC è stata valutata come rapporto (R) fra gli allungamenti percentuali a rottura nei due ambienti di prova rispetto all'allungamento percentuale a rottura ottenuto in aria. Minore è il valore di R maggiore è la suscettibilità alla tenso corrosione.

$$R = \frac{\varepsilon_{\text{corr}}^{\%}}{\varepsilon_{\text{aria}}^{\%}}$$

$\varepsilon_{\text{corr}}^{\%}$ = Allungamento percentuale a rottura ottenuto nelle soluzioni di NaCl al 20% oppure in NaCl al 20% con aggiunta di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M.
 $\varepsilon_{\text{aria}}^{\%}$ = Allungamento percentuale a rottura ottenuto in aria.

Dai risultati riportati in Fig.7 si osserva che l'UNS S32760 trattato a 950°C per 10 min è l'unico che, in NaCl al 20%, mostra una modesta suscettibilità alla SCC, con un valore di R leggermente superiore allo 0.8. L'aggiunta di tiosolfato 0,1M riduce la resistenza alla SCC nel materiale trattato per 4 e 30 min a 950°C, ma soprattutto ha un notevole effetto di stimolazione della SCC sull'acciaio trattato per 10 min, con un valore di R pari 0.48.

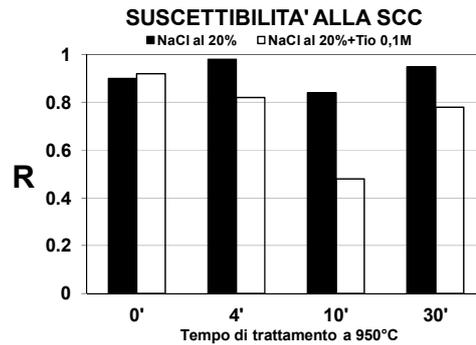


Figura 7: Suscettibilità alla SCC in termini di rapporto R, valutata nella soluzioni di NaCl al 20%, in assenza e in presenza di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in concentrazione 0,1M.

CONCLUSIONI

I risultati delle prove di SSRT in NaCl al 20%+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M, a 80°C mostrano che anche un tempo breve di trattamento (4 min) determina un aumento della suscettibilità alla SCC dell'UNS S32760 rispetto a quanto osservato in soli cloruri. Aumentando il tempo di trattamento fino a 10 min la suscettibilità alla SCC cresce ulteriormente, con un valore dell'indice di suscettibilità (R) pari a 0,48. Le modificazioni microstrutturali indotte dal trattamento di 30 min a 950°C determinano la rottura del materiale, in tiosolfato, non appena raggiunto il limite di snervamento; questo effetto, se valutato in termini di rapporti fra gli allungamenti percentuali a rottura, risulta piuttosto modesto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Dobranszkya, P.J. Szabob, T. Bereczb, V. Hrotkkoa, M. Portkob, Spectrochim. Acta Part B, 59 (2004) 1781.
- [2] Z. Cvijovic, G. Radenkovic, Corros. Sci., 48 (2006) 3887.
- [3] R.A. Perren, T. Suter, C. Solenthaler, G. Gullo, P.J. Uggowitzzer et al., Corros. Sci., 43 (2001) 727.
- [4] J. Tsuyikawa, Proc. Corrosion '92, Nashville, NACE, Huston, paper 45.
- [5] F. Zucchi, G. Brunoro, F. Bonollo, A. Tiziani, 26° Convegno Nazionale AIM, Vol.3, (Milano, 6-8 novembre 1997).
- [6] I. Calliari, K. Brunelli, M. Dabalà, E. Ramous, JOM, 61 1 (2009) 80.
- [7] S.K. Ghosh, S. Mondal, Mat. Charact., 59 (2008) 1776.
- [8] Y.T Chen, Y.M. Liou, H.C. Shih, Mat. Sci. and Eng. A, 407 (2005) 114.