

Valutazione degli effetti dell'ossidazione sulle caratteristiche a creep di acciai

E. Gariboldi

Il lavoro presenta ed applica alcuni semplici modelli per valutare l'effetto combinato dell'ossidazione a caldo e delle caratteristiche a creep su componenti strutturali operanti ad elevata temperatura. Tali modelli utilizzano dati relativi ai tempi a rottura o l'esponente della legge di potenza che descrive la fase di creep secondario. I modelli sono stati applicati a due acciai con diverse caratteristiche a creep e ossidazione a caldo, i gradi X10CrMoVNb9 (P91) e 11CrMo9-10 (P22). Sono stati così esaminati gli effetti della dimensione dei provini sulla riduzione delle durate a creep in ambiente ossidante. I modelli sono poi stati utilizzati per stimare i tempi a rottura in ambiente inerte (condizione alla quale possono essere assimilati componenti massivi) a partire da dati ottenuti in prove di creep eseguite in aria, in presenza di ossidazione. Le diverse previsioni sono state confrontate e discusse.

Parole chiave: ossidazione, creep, modellizzazione, acciaio X10CrMoVNb9 (P91), acciaio 11CrMo9-10 (P22)

INTRODUZIONE

L'interazione di un metallo con l'ambiente circostante, ad elevata temperatura, può provocare alterazioni microstrutturali anche profonde. La formazione di ossidi è un frequente risultato di tale interazione [1], le cui conseguenze per gli elementi strutturali operanti ad elevate temperature possono essere di diverso tipo. Innanzitutto la formazione di uno strato di ossido, avente caratteristiche meccaniche differenti da quelle del metallo, altera quelle del componente sul quale si accresce. In seguito a variazioni dello stato di sforzo e della temperatura del componente o alla progressiva deformazione per scorrimento viscoso (creep) di questo, può verificarsi la formazione di fessurazioni nell'ossido, che in genere si comporta in modo fragile e non è in grado di seguire la deformazione del metallo sottostante [2]. La fessurazione dello strato di ossido, alla quale può accompagnarsi il fenomeno della scagliatura, può condurre infine anche ad innesci di cricche che si propagano nel metallo [2].

La cinetica di crescita dello strato di ossido viene definita facendo riferimento all'evoluzione temporale dell'incremento di peso di un campione o dello spessore dello strato di metallo perso a causa del processo di ossidazione. Sulla base delle relazioni esistenti tra questi parametri ed il tempo si definiscono delle semplici leggi di crescita lineare, parabolica, cubica, logaritmica. Sono anche possibili condizioni di crescita più complesse o combinazioni dei casi semplici elencati in precedenza. Senza approfondire l'argomento, è chiaro che ogni tipo di crescita è legata ad un meccanismo di ossidazione.

Frequentemente, nella valutazione degli effetti ossidativi di acciai per impieghi strutturali ad elevata temperatura, viene considerata la perdita di metallo con crescita parabolica, descritta dalla seguente equazione:

$$x^2 = K_p \cdot t \quad (1)$$

dove x è lo spessore di metallo perso a seguito dell'ossidazione (mm), t il tempo (h) e K_p è una costante, dipendente

dalla temperatura, indicata come velocità di perdita di metallo (mm^2/h).

Per gli stessi materiali, l'ossidazione si manifesta anche in componenti soggetti a creep in ambiente ossidante. Questo può essere costituito ad esempio dall'aria in prove sperimentali per definire le caratteristiche a creep di un materiale, o il vapore per componenti operanti in impianti per la generazione di energia con cicli a vapore. La riduzione della sezione resistente metallica per la formazione di strati di ossido provoca l'accelerazione della deformazione per creep, con riduzioni dei tempi di rottura rispetto a quelli generati in condizioni di prova in cui sia assente questa forma di interazione metallo-ambiente.

Quando, come frequentemente verificato nella pratica, lo strato di ossido ha spessore trascurabile rispetto a quello del componente o del provino, la sua presenza dipende sostanzialmente dal tempo t di permanenza alla temperatura T ma non dalla geometria del componente. Tuttavia, minore è la dimensione dei campioni, maggiore è l'importanza relativa della riduzione di sezione resistente metallica e maggiori saranno le differenze tra le durate a creep in ambiente inerte ed ossidante. La riduzione di durata a creep è sempre più evidente all'aumentare dei tempi a rottura e della velocità di ossidazione (in generale legata al materiale ed alla temperatura), al diminuire della sezione resistente. Un esempio tratto da letteratura relativo all'effetto di quest'ultimo fattore, espresso in termini di diametro di provini cilindrici, sui tempi a rottura, è riportato in figura 1a, mentre in figura 1b viene presentata una frattografia esemplificativa della presenza di ossidi su un provino di creep dello stesso materiale [3,4]. Alcuni lavori in letteratura descrivono gli effetti dell'interazione metallo/ambiente (in particolare dell'ossidazione) sulle prestazioni a creep di materiali e propongono diversi modelli per la loro valutazione [2-7]. Le applicazioni di questi modelli sono molteplici. Se in campo sperimentale essi permettono di individuare in quali campi di tempo e temperatura l'effetto dell'ossidazione è trascurabile ed i risultati delle prove sono assimilabili a quelli ottenuti in ambiente inerte, in campo progettuale i modelli costituiscono uno strumento per 'ricostruire' il comportamento dei componenti massivi avendo a disposizione dati derivanti da prove eseguite in ambiente ossidante (tipicamente in aria).

Una serie di modelli inserisce l'effetto dell'ossidazione in equazioni che definiscono il comportamento viscoplastico del materiale, includendo le descrizioni delle fasi di creep primario, secondario e terziario. La presenza di ossidazione

E. Gariboldi

Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano

Memoria presentata al seminario sulla "Evoluzione dei materiali per componenti soggetti a creep", Milano, 22 ottobre 2003

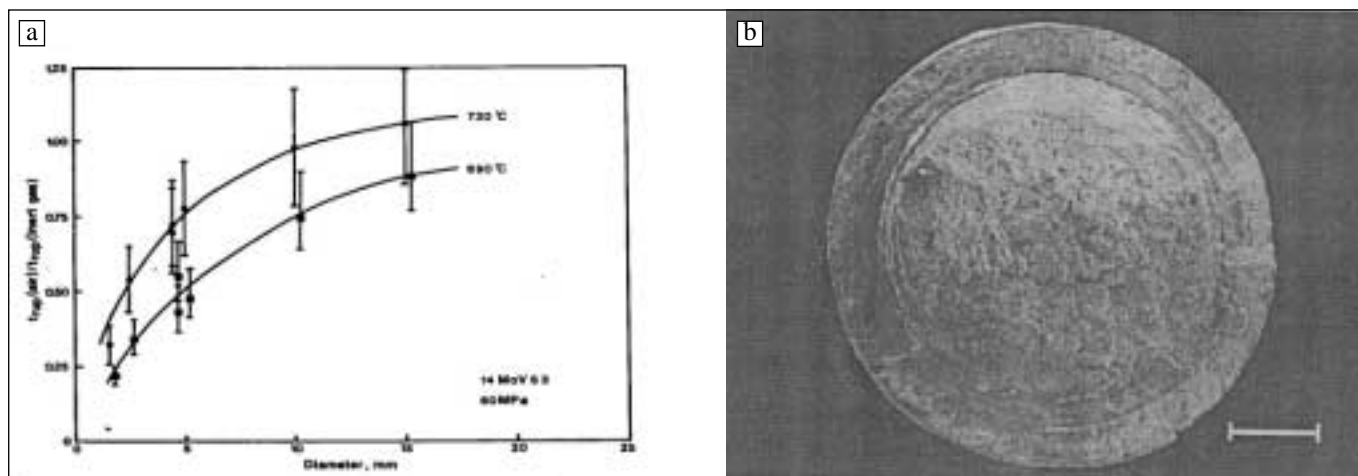


Fig. 1 – a) Rapporto tra tempo a rottura in aria rispetto a tempi a rottura in ambiente inerte al variare del diametro di provini in acciaio 14MoV6-3 [3]. b) Frattografia di un campione di creep di acciaio 14MoV 6 3 di diametro 4.5 mm ($T=923K$, $\sigma=60MPa$), con evidente strato esterno di ossido [4].

Fig. 1 – a) Creep rupture time in air to creep rupture time in inert environment ratio vs. creep specimen diameter in 14MoV6 3 steel [3]. b) Representative fracture surface of a creep specimen of diameter 4.5 mm made of 14MoV6-3 steel ($T=923K$, $\sigma=60MPa$), clearly showing the external oxide layer [4].

viene inserita in essi sostituendo alla sollecitazione presente in assenza di ossidazione quella effettiva causata dalla perdita di uno strato esterno di metallo. Un esempio riportato da Roy ed altri [7] per il caso di acciai al Cr-Mo-V. Questi modelli consentono una descrizione adeguata dell'intera curva di creep in presenza di ossidazione ma richiedono la conoscenza di un serie di parametri del materiale non sempre ricavabili dai dati sperimentali a disposizione, specialmente da quelli riguardanti prove a lungo termine. Per una adeguata descrizione del comportamento in presenza di ossidazione, anche la cinetica di questo processo dovrebbe essere modellata accuratamente, ad esempio considerando l'effetto della deformazione del substrato di metallo. Il presente lavoro si propone di presentare ed applicare alcuni modelli più semplici per valutare l'effetto dell'ossidazione sulle caratteristiche a creep. Tali modelli utilizzano dati relativi ai tempi a rottura o l'esponente della legge di potenza che descrive la fase di creep secondario. Si propone inoltre di confrontare le previsioni del comportamento a creep di componenti massivi a partire da dati relativi a prove eseguite in ambiente ossidante.

MODELLI ESAMINATI

Tra i vari modelli proposti in letteratura, ne vengono considerati alcuni di semplice applicazione sia per la valutazione dell'effetto del diametro dei provini sulla vita a creep che per la previsione della vita di materiale non ossidato a partire da dati sperimentali ottenuti in ambiente ossidante. I modelli esaminati si basano su una serie di ipotesi comuni. La prima ipotesi è che l'interazione metallo-ambiente abbia come effetto la sola formazione di uno strato di ossido che si accresce provocando una perdita di metallo. La seconda ipotesi è che lo strato di ossido formatosi non sia in grado di reggere sforzi di trazione. In una prova di creep uniassiale in trazione il carico è dunque sopportato dal solo metallo, e la sezione resistente coincide con la sezione resistente metallica. Una terza ipotesi è che, in assenza di ossidazione, il materiale possa essere considerato soggetto a sforzo costante (σ_0). In campo sperimentale ciò corrisponde a far riferimento a prove in cui l'incremento di sforzo legato all'allungamento del provino sia compensato mediante una riduzione del carico applicato. Questa ipotesi può tuttavia essere considerata

valida per prove a carico costante in cui si abbiano deformazioni contenute.

Infine, lo spessore di metallo perso per ossidazione (x) viene ipotizzato essere trascurabile rispetto alla dimensione del componente/provino ossidato.

Nelle ipotesi sopra citate la sollecitazione applicata al provino in presenza di uno strato di ossido (σ_{ox}) è pari a:

$$\sigma_{ox} = (A_0/A_{ox}) * \sigma_0 \quad (2)$$

Nel caso di provini con tratto utile cilindrico di raggio r in questa condizione la sezione resistente A_{ox} è definita come:

$$A_{ox} = \pi(r-x)^2 \quad (3)$$

Tre modelli verranno qui confrontati: quello proposto da Borggreen [3-4], quello previsto in una normativa dell'ex Repubblica Democratica Tedesca [8] ed infine un semplice modello che inserisce il progredire dell'ossidazione in un materiale che si deforma per solo creep secondario. Ai modelli si farà riferimento in seguito rispettivamente come ai modelli di Borggreen, DDR e semplificato. I tre modelli possono essere applicati a materiali con differenti cinetiche di crescita dell'ossido. Nei presente articolo tuttavia si farà riferimento alla legge di perdita di metallo di tipo parabolico, descritta nell'equazione (1).

Modello Borggreen

Il modello proposto da Borggreen semplifica la trattazione della presenza di uno strato di ossido considerandolo con spessore costante, pari a quello formatosi in seguito alla permanenza alla temperatura T per un tempo t_r . Sotto questa ipotesi il materiale in ambiente ossidante è considerato soggetto ad una sollecitazione costante σ_{BORG} , maggiore rispetto a quella in assenza di ossidazione, σ_0 .

$$\sigma_{BORG} = \frac{\sigma_0}{\left(1 - \frac{\sqrt{k_p t_r}}{r}\right)^2} \quad (4)$$

Dai risultati di una prova effettuata in ambiente ossidante a sollecitazione σ_0 e tempo a rottura t_r è possibile fare una previsione sul comportamento del materiale non ossidato, correlando il tempo a rottura t_r con una sollecitazione maggiore σ_{BORG} . Nelle sue pubblicazioni [3-4] Borggreen definisce le caratteristiche a creep del materiale utilizzando una

proporzionalità inversa tra il tempo a rottura e la velocità di deformazione (a sua volta correlata con legge di potenza alla sollecitazione), ottenendo dunque la seguente correlazione tra i tempi di rottura in ambiente inerte ed in ambiente ossidante:

$$t_{r,ox} / t_{r,inerte} = \left[\frac{r-x}{r} \right]^{2n} \quad (5)$$

Modello DDR

Questo modello, a differenza del precedente, correla in ambiente inerte il tempo a rottura t_r con una sollecitazione σ_{DDR} media tra quella iniziale σ_0 e quella σ_{ox} corrispondente allo spessore x di perdita di metallo relativo al tempo t_r . σ_{DDR} viene calcolata come:

$$\sigma_{DDR} = \frac{\sigma_0}{2} \left[1 + \frac{1}{\left(\frac{1 - \sqrt{k_p t_r}}{r} \right)^2} \right] \quad (6)$$

Modello semplificato

Il modello semplificato è qui presentato per la sua semplicità e per l'esiguo numero e la facile reperibilità dei parametri del materiale necessari, rispetto ad altri modelli in cui lo strato di metallo perso viene inserito nelle equazioni che definiscono il comportamento viscoplastico del materiale. Alle ipotesi comini ai tre modelli si aggiunge quella di materiale che si deforma per solo creep secondario con correlazione per legge di potenza tra le velocità di deformazione e la sollecitazione effettiva presente:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = B(\sigma_{eff})^n \quad (7)$$

dove $B=B(T)$. In presenza di uno strato di ossido $\sigma_{eff} = \sigma_{ox}$. Si può così descrivere l'aumento della velocità di deformazione legato alla progressiva perdita di sezione resistente:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = B \left[\frac{\sigma_0}{\left(\frac{1 - \sqrt{k_p t_r}}{r} \right)^2} \right]^n = \dot{\epsilon}_0 \left[\frac{1}{\left(\frac{1 - \sqrt{k_p t_r}}{r} \right)^2} \right]^n \quad (8)$$

Integrando in funzione del tempo si ottiene la curva di creep del materiale in presenza di progressiva ossidazione.

$$\epsilon = \dot{\epsilon}_0 \frac{r^2}{k_p} \left[\frac{\left(\frac{1 - \sqrt{k_p t}}{r} \right)^{2(1-n)}}{1-n} - \frac{2 \left(\frac{1 - \sqrt{k_p t}}{r} \right)^{(1-2n)}}{1-2n} + \frac{1}{(1-n)(1-2n)} \right] \quad (9)$$

Applicando l'ultima ipotesi di questo modello, quella di deformazione a rottura (ϵ_r) costante, è possibile prevedere il tempo di rottura in assenza di ossidazione. L'ipotesi è chiaramente semplificativa in quanto la duttilità del materiale, già dipendente dalle condizioni di sforzo e temperatura, si può modificare in presenza di ossidazione [4].

Questo modello viene applicato in maniera diversa rispetto ai due visti in precedenza. Anziché calcolare lo sforzo al quale un provino non soggetto ad ossidazione raggiunge la rottura per un dato tempo di rottura t_r , si correla il tempo a

rottura in ambiente inerte ($t_{r,inerte}$) con quello in presenza di ossidazione (t_r), a pari sollecitazione (e velocità di deformazione) iniziali, oltre che a pari deformazione a rottura:

$$t_{r,inerte} = \frac{r^2}{k_p} \left[\frac{\left(\frac{1 - \sqrt{k_p t_r}}{r} \right)^{2(1-n)}}{1-n} - \frac{2 \left(\frac{1 - \sqrt{k_p t_r}}{r} \right)^{(1-2n)}}{1-2n} + \frac{1}{(1-n)(1-2n)} \right] \quad (10)$$

Si osservi che, sebbene si sia ipotizzato che la rottura avvenga al raggiungimento di una deformazione (ϵ_r) e che il materiale si deformi per legge di potenza (equazione 7), il tempo a rottura in ambiente inerte può essere calcolato a partire dal tempo di rottura in presenza di ossidazione utilizzando come sola caratteristica a creep del materiale l'esponente n della legge di potenza.

MATERIALI

Tra gli acciai per impieghi strutturali ad elevate temperature negli impianti per la generazione di vapore in cui la presenza dell'ossidazione può avere un ruolo non trascurabile in tempi medio-lunghi, diversi contengono cromo e sono frequentemente suddivisi in base al tenore di questo elemento, che in generale migliora sia la resistenza a creep che ad ossidazione [9,10]. Per valutare l'effetto combinato di creep ed ossidazione sono stati considerati due acciai esemplificativi: il primo del gruppo di acciai ferritici al 9Cr1Mo, l'acciaio X10CrMoVNb9-1 ed il secondo al 2^{1/4}Cr1Mo, il grado 11CrMo9-10 (rispettivamente grado P91 e P22 nella normativa ASTM A335). Tra i due acciai, quello con maggior tenore di cromo combina migliori resistenze a creep e all'ossidazione.

Per applicare e confrontare i tre modelli sono stati reperiti in letteratura dati relativi alle caratteristiche due acciai. Per quanto riguarda l'ossidazione, non avendo a disposizione dati completi di perdita di metallo per ossidazione in aria sugli specifici acciai, e dato lo scopo comparativo del lavoro, sono stati utilizzati i dati di perdita di metallo in ambiente vapore riportati da Armitt e altri [10], che descrivono i dati sperimentali mediante crescita parabolica, come illustrato in figura 2, per acciai al 9Cr1Mo e al 2^{1/4}Cr1Mo.

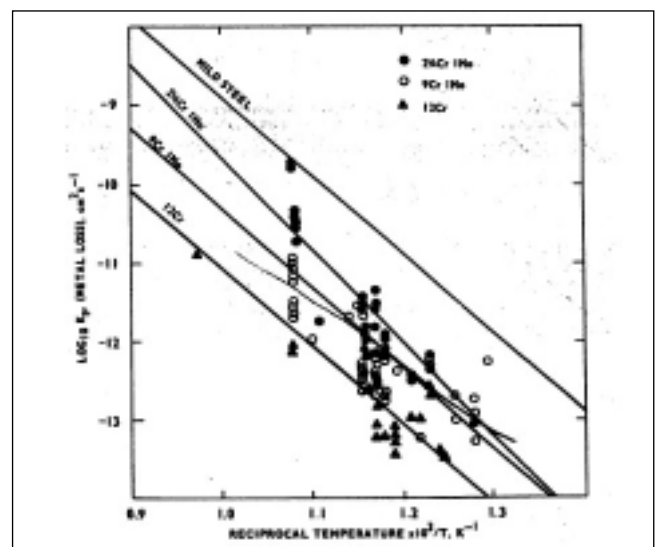


Fig. 2 - Velocità di perdita di metallo per l'ossidazione parabolica di vari acciai al variare della temperatura [10].

Fig. 2 - Metal loss rate (parabolic oxidation) vs. reciprocal temperature for different steels [10].

Per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 gli spessori di perdita di metallo a 923K non sono molto differenti da quelli riportati in aria. Dopo 10000 ore in aria è riportata una perdita di metallo di circa 0.1mm, mentre utilizzando i dati di Armit [10] si calcola una perdita di metallo di 0.16mm.

I modelli Borggreen e DDR richiedono di definire le caratteristiche a creep del materiale in termini di tempi a rottura. Per i gradi esaminati nel presente lavoro la correlazione tra tempi a rottura, temperatura e sollecitazione è stato definito sulla base di dati di letteratura [11], a loro volta derivanti da interpolazioni di risultati sperimentali. Tali dati si riferiscono a prove condotte in aria, a carico costante, su provini di dimensioni convenzionali [12] e per utilizzarli si è ipotizzato che fossero relativi a provini di raggio 2.5mm.

Mediante il classico parametro di Larson-Miller

$$PLM = T(C + \log t_r) \quad (11)$$

dove T rappresenta la temperatura in Kelvin, $\log t_r$ indica il logaritmo in base 10 del tempo a rottura espresso in ore e C è una costante, è stata ricavata la correlazione tra sollecitazione e PLM esprimendola nella forma $\sigma=f(PLM)$ direttamente utilizzabile nei modelli per calcolare le sollecitazioni corrispondenti a tempi a rottura e temperature dati.

Per la correlazione tra il parametro di Larson e Miller e la sollecitazione si è scelta una semplice legge cubica che descrivesse in modo adeguato i dati per intervalli di temperatura rispettivamente 500-700°C e 450-600°C per i gradi X10CrMoVNb9-1 e 11CrMo9-10. I risultati sono presentati in Figura 3. I valori della costante C che consentono una buona interpolazione dei dati sono stati fissati pari a 19 e 40 rispettivamente per i gradi 11CrMo9-10 e X10CrMoVNb9-1. La correlazione sopra definita è stata utilizzata nel presente articolo sia per il modelli di Borggreen (facendo dunque riferimento per esso alla sola equazione 4) ed al modello DDR.

Per poter applicare il modello semplificato non è sufficiente avere a disposizione i tempi a rottura del materiale, ma è necessario poter descrivere con legge di potenza la velocità di deformazione per creep del materiale nel campo di sollecitazioni e temperature considerato. Per i due acciai è stato per semplicità considerato per gli interi campi di sollecitazioni e temperature, e per i due acciai, un unico coefficiente n pari

a 6, riportato per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 nel campo delle basse sollecitazioni [12].

APPLICAZIONE DEI MODELLI

I due modelli di Borggreen e DDR sono stati in primo luogo utilizzati per quantificare la riduzione dei tempi a rottura in prove di creep in aria effettuate su provini di ridotte dimensioni o miniaturizzati. Indicando con r^* il raggio dei provini dei quali sono disponibili i tempi a rottura in ambiente ossidante (nel presente caso considerato pari a 2.5mm) quelli di prove condotte nel medesimo ambiente e con le stesse condizioni di prova su provini di generico raggio r previsti dai modelli di Borggreen e DDR sono rispettivamente pari a :

$$\sigma_{BORGGR,r} = \sigma_r \cdot \frac{\left(1 - \frac{\sqrt{k_p t_r}}{r}\right)^2}{\left(1 - \frac{\sqrt{k_p t_r}}{r^*}\right)^2} \quad (12)$$

$$\sigma_{DDR,r} = \sigma_r \cdot \frac{1 + \frac{1}{\left(1 - \frac{\sqrt{k_p t_r}}{r^*}\right)^2}}{1 + \frac{1}{\left(1 - \frac{\sqrt{k_p t_r}}{r}\right)^2}} \quad (13)$$

Applicando le equazioni 12 e 13 sono state ricavate le curve sollecitazioni-tempi a rottura (qui riportate in figura 4 per l'acciaio X10CrMoVNb9-1) previste per prove eseguite in aria a 823K su provini di raggio 5, 1.5 e 1 mm, che possono essere considerati rispettivamente come provini di dimensione convenzionale, di dimensioni ridotte e miniaturizzati [13].

Procedendo in modo analogo sono state calcolate le sollecitazioni che porterebbero a pari durate a creep un ipotetico componente cilindrico di raggio 50mm soggetto a creep in

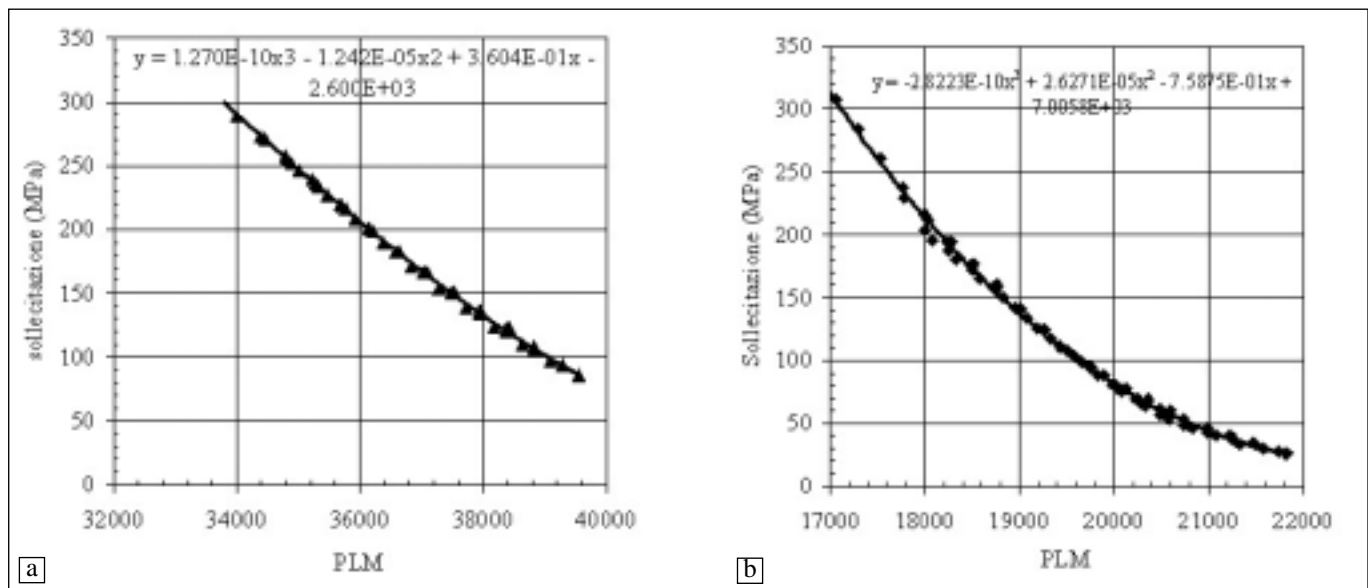


Fig. 3 – Correlazioni sollecitazione-PLM utilizzate per descrivere il comportamento a rottura degli acciai X10CrMoVNb9-1 (a) e 11CrMo9-10 (b) ed ottenute a partire da dati di letteratura [11].

Fig. 3 – Stress vs. PLM curves used to model the creep rupture properties obtained using literature data [11] for X10CrMoVNb9-1 (a) and 11CrMo9-10 (b) steels.

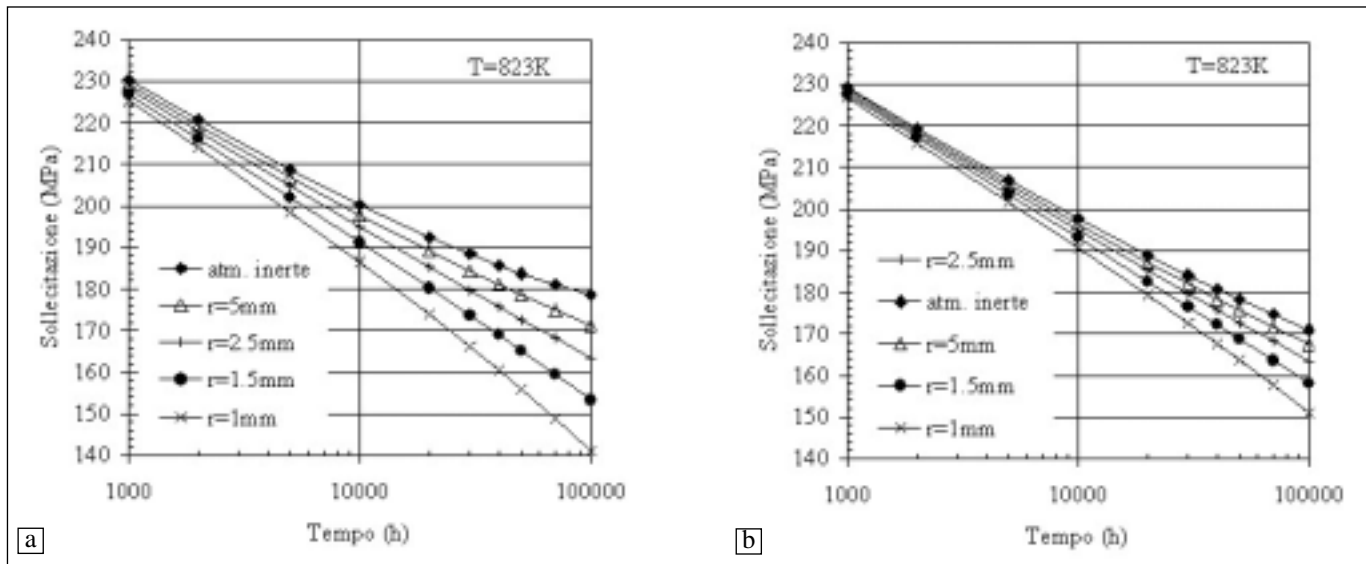


Fig. 4 – Tempi a rottura a 823K in presenza di ossidazione previsti dal modello di Borggreen (a) e DDR (b) per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 ottenuti considerando i dati di letteratura come ottenuti con provini di raggio 2.5mm.

Fig. 4 – Creep rupture time at 823K in oxidizing environment predicted by Borggreen (a) and DDR (b) models for X10CrMoVNb9-1 steel when creep data were considered as obtained using cylindrical specimens with radius of 2.5mm.

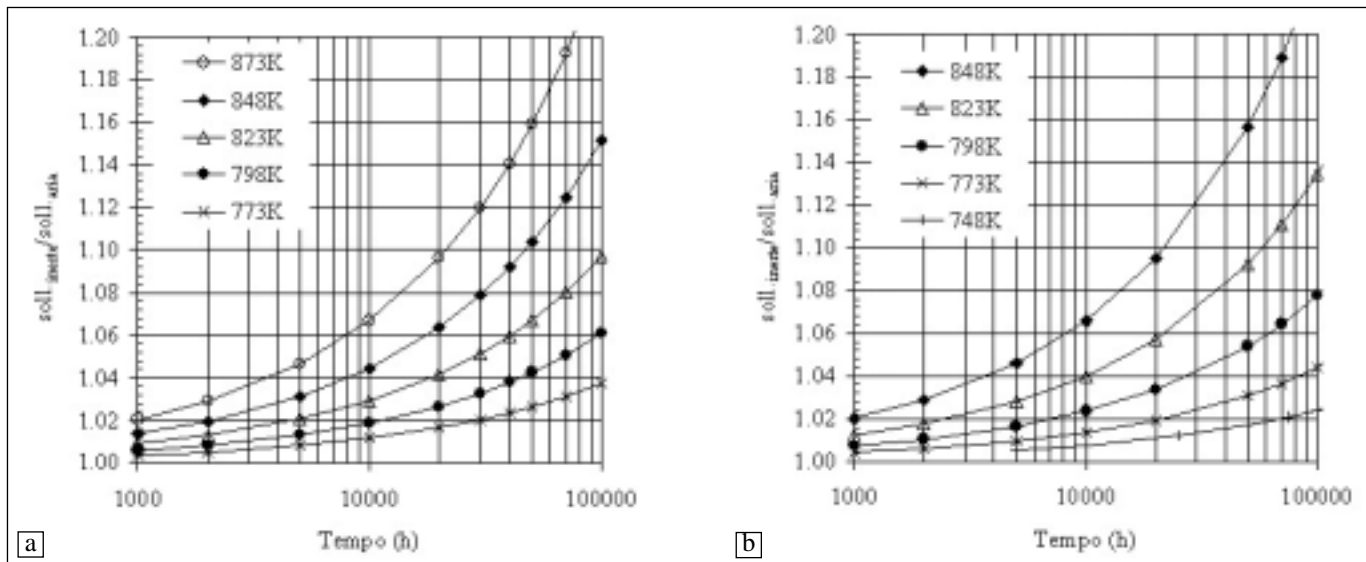


Fig. 5 – Rapporto tra sollecitazione in assenza e presenza di ossidazione che conducono alla durata di prova t_r (in ascissa) previsto dai modelli di Borggreen per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 (a) e per quello 11CrMo9-10 (b) a diverse temperature, nel caso di prove eseguite su un provino di raggio 2.5 mm.

Fig. 5 – Ratio between stress in inert environment and stress in oxidizing environment leading to the same creep rupture time (t_r , x-axis) computed using Borggreen model for X10CrMoVNb9-1 (a) and 11CrMo9-10 (b) steels at different temperatures. Creep data were considered as obtained using cylindrical specimens with radius of 2.5mm.

trazione, che può essere considerato come componente massivo ed i cui tempi a rottura possono essere considerati come quelli ottenuti da prove in ambiente inerte.

Dopo aver esaminato le previsioni degli effetti prodotti dall'ossidazione sui tempi a rottura in prove eseguite su provini di diverse dimensioni, si farà riferimento in seguito solamente a provini di raggio 2.5mm. Il primo aspetto indagato è stato l'incremento di sollecitazione per prove in ambiente inerte (valutata in termini di rapporto rispetto alla sollecitazione applicata in presenza di ossidazione che da luogo al medesimo tempo a rottura) al variare della temperatura e della durata della prova. Le curve dell'aumento di tale rapporto con la durata di prova di prova varie temperature previste dal modello di Borggreen sono presentate nelle figure 5a e 5b rispettivamente per i gradi X10CrMoVNb9-1 e 11CrMo9-10. Se per questo modello, come per quello DDR,

utilizzando tali curve è possibile stimare l'effetto della sollecitazione solamente al termine di una prova in ambiente ossidante (noto t_r) per il modello semplificato le curve presentate nelle figure 5a e 5b rappresentano il progressivo aumento del rapporto tra la sollecitazione effettiva del campione ossidato e quella iniziale.

La previsione del comportamento del materiale in assenza di ossidazione, in termini di curve sollecitazioni-tempi a rottura per una data temperatura per i modelli di Borggreen e DDR è stata fatta calcolando, mediante le equazioni 4 e 6, in corrispondenza di un tempo di rottura in ambiente inerte (t_r) alla sollecitazione σ_0 la sollecitazione $\sigma_{MODELLO}$ che causerebbe la stessa durata a creep. Ripetendo l'operazione per diversi tempi di rottura si possono tracciare le curve previste in ambiente inerte. Per il modello semplificato invece per ogni coppia t_r - σ_0 è stato calcolato il tempo a rottura che si

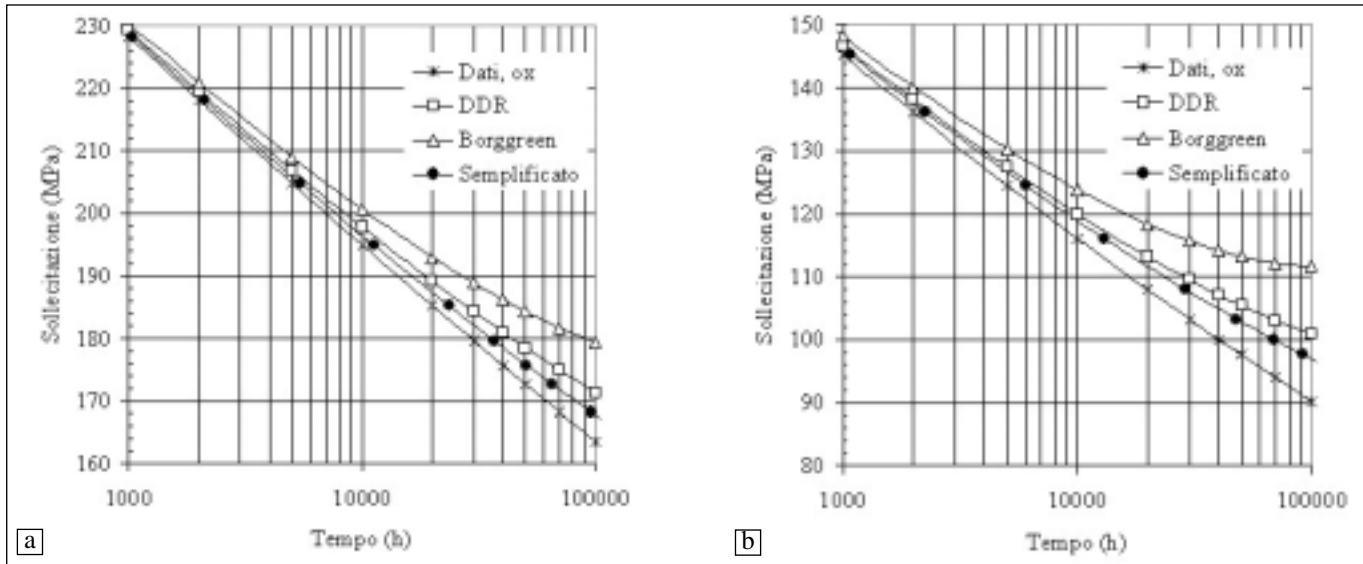


Fig. 6 – Confronto tra le curve sforzo-tempi a rottura in presenza di ossidazione (Dati, ox) per provini di 2.5 mm di raggio e quelli previsti dai tre modelli nel caso di ambiente inerte per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 a temperatura di 823K (a) e 873K (b).

Fig. 6 – Stress vs. time to rupture curves in inert environment estimated by different models when creep data (Dati, ox) were considered as obtained using cylindrical specimens with radius of 2.5 mm. X10CrMoVNb9-1 steel at temperatures 823K (a) and 873K (b).

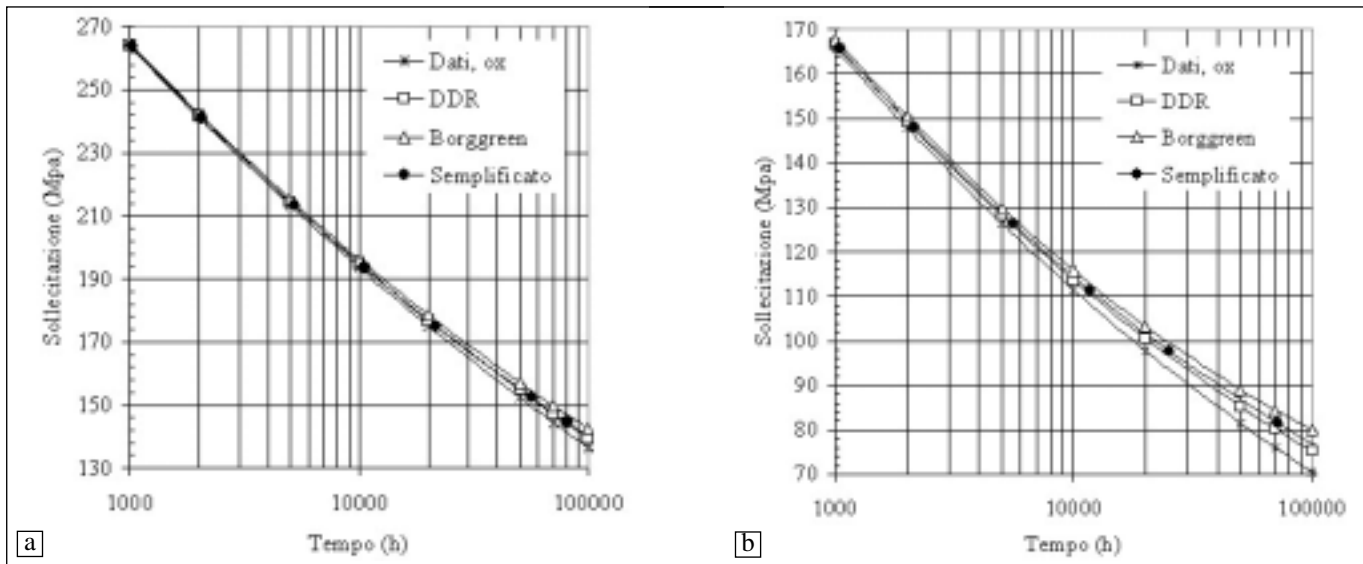


Fig. 7 – Confronto tra le curve sforzo-tempi a rottura in presenza di ossidazione (Dati, ox) per provini di 2.5 mm di raggio e quelli previsti dai tre modelli nel caso di acciaio 11CrMo9-10 a temperatura di 773K (a) e 823K (b).

Fig. 7 – Stress vs. time to rupture curves in inert environment estimated by different models when creep data (Dati, ox) were considered as obtained using cylindrical specimens with radius of 2.5mm. 11CrMo9-10 steel at temperatures 773K (a) and 823K (b).

otterrebbe effettuando la prova in ambiente inerte (equazione 10). Le curve sollecitazione-tempi a rottura in ambiente inerte previste dai diversi modelli a partire dagli stessi dati sono presentate nelle figure 6 e 7, relative rispettivamente al grado X10CrMoVNb9-1 (a 823 e 873K) e a quello 11CrMo9-10 (a 773 e 823K).

Come accennato nella presentazione del modello semplificato, applicandolo è possibile descrivere l'intera curva di creep in presenza di ossidazione quando il comportamento del materiale in ambiente inerte sia adeguatamente descrivibile considerando una velocità di deformazione costante. Poiché la velocità di deformazione durante le prove in assenza di ossidazione (corrispondente a quella iniziale in presenza di ossidazione) è costante, dall'equazione (9) si ricava la possibilità di normalizzare le curve di creep rispetto ad essa. Tali curve normalizzate sono indipendenti dalla sollecitazione, e dunque sono valide per tutte le prove effettuate ad una temperatura e per raggio del provino dati. Le curve normalizzate so-

no qui presentate per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 in figura 8a e 8b per evidenziare rispettivamente l'effetto della dimensione dei provini e quello della temperatura di prova.

Inoltre, poiché in prove di creep in ambiente inerte il rapporto tra deformazione e velocità di deformazione corrisponde al tempo speso in tale ambiente per raggiungere la deformazione data, lo stesso diagramma in figura 8 può essere utilizzato per prevedere i tempi a rottura di prove condotte in ambiente inerte (leggibili sull'asse delle ordinate) dati quelli della prova nelle medesime condizioni eseguite in ambiente ossidante (t_o) (leggibili sull'asse delle ascisse), o viceversa.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

L'esame dei risultati ottenuti applicando i tre modelli a due acciai in condizioni di temperatura e sollecitazione iniziale differenti permette di fare alcune considerazioni a proposito

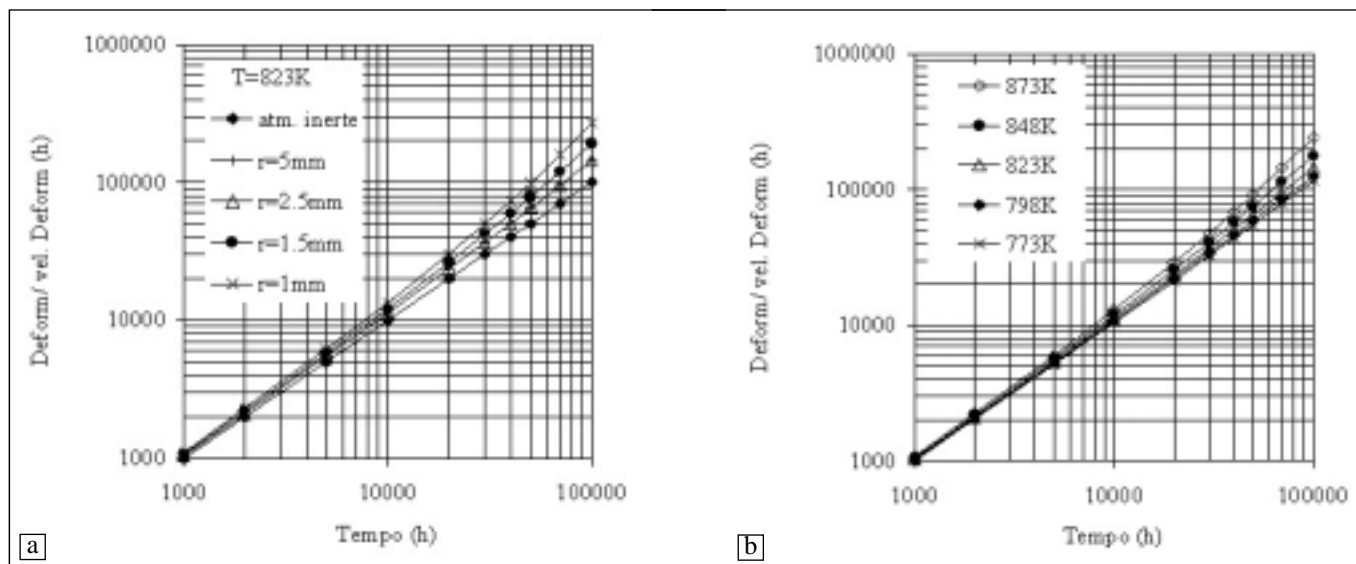


Fig. 8 – Curve di creep normalizzate rispetto alla velocità iniziale di deformazione per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 per diversi raggi dei provini di creep in prove condotte a 823K (a) e a diverse temperatura in prove effettuate su provini di raggio 2.5 mm (b). Il rapporto tra la deformazione e la velocità iniziale di deformazione (in ordinate) è pari al tempo di rottura in ambiente inerte corrispondente al tempo di rottura in ambiente ossidante letto in ascisse.

Fig. 8 – Initial creep strain rate normalized creep curves for X10CrMoVNb9-1 steel for different specimens radii in tests performed at 823K (a) and at different temperatures in tests performed using specimens of radius 2.5 mm (b). The strain to initial strain rate ratio (y-axis) is the time to rupture in inert environment corresponding to the time to rupture in oxidizing environment (x-axis).

dell'effetto dell'ossidazione sul comportamento a creep dei materiali e sulla sua modellizzazione. La definizione dell'accuratezza dei diversi modelli esula invece dagli scopi del presente lavoro. Per la sua definizione occorrerebbe avere a disposizione dati di creep sperimentali ottenuti sia in presenza, sia in assenza di ossidazione, oltre che una attenta definizione della cinetica che definisce la perdita di metallo in prove eseguite in ambiente ossidante.

Innanzitutto, indipendentemente dal modello, con le cinetiche di ossidazione utilizzate gli effetti dell'ossidazione sulla riduzione dei tempi a rottura alle temperature esaminate sono già riscontrabili in provini aventi raggio di 5 mm e più evidenti per provini di raggio 2.5mm. Quindi, in questo intervallo di dimensioni, frequentemente adottate per l'esecuzione di prove di creep a lungo termine in acciai, l'effetto dell'ossidazione non va sottovalutato, almeno per i tempi di prova più lunghi e per le temperature maggiori. Gli effetti dell'ossidazione sono poi decisamente più evidenti nel caso di provini di dimensioni ridotte o miniaturizzati. Basti pensare che, sempre con le cinetiche qui utilizzate, lo spessore di metallo perso dopo 100000 ore a 823K (550°C) è di 0.11 mm per l'acciaio X10CrMoVNb9-1, 0.21 mm per il secondo acciaio e ciò corrisponde ad una consistente riduzione di sezione resistente (rispettivamente 21 e 38%) nel caso di provini di 1 mm di raggio. Per questi campioni inoltre le differenze tra i tempi di rottura previsti dai tre modelli a basse sollecitazioni ed in ambiente ossidante sono molto lontane tra loro. Considerazioni legate all'esiguità di materiale a disposizione per ricavare provini, alle effettive possibilità di realizzare prove in ambiente inerte, oltre che considerazioni economiche e relative alle tempistiche di prova potrebbero far optare per l'esecuzione di prove in ambiente inerte solo per brevi durate. Il confronto dei risultati con quelli di prove in aria in condizioni di sforzo e temperatura analoghe, con la valutazione finale dello stato di ossidazione dei provini potrebbe consentire la validazione dei modelli e il loro utilizzo per previsioni in altre condizioni di carico/temperatura.

Fissato un massimo incremento di sforzo legato alla presenza dello strato di ossido che può essere considerato trascurabile, i modelli Borggreen e DDR potrebbero facilmente dare indicazioni per ogni geometria e temperatura di prova dei

tempi a rottura massimi per poter assimilare i dati ottenuti in ambiente ossidante a quelli in assenza di ossidazione. Il modello di Borggreen fornisce sicuramente la condizione limite, considerando il massimo effetto possibile dell'ossidazione. Ammettendo ad esempio che entro un incremento di sollecitazione del 5% a fine prova l'effetto della ossidazione possa essere trascurato, per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 a 823K l'ossidazione sarebbe irrilevante fino a tempi di prova di circa 280000 ore per provini di raggio 2.5 mm, fino a 100000 ore per provini di raggio 5mm. Si potrebbe procedere in modo analogo fissando un limite sull'incremento dei tempi a rottura in atmosfera inerte rispetto quelli in aria, ma ciò presupporrebbe caratteristiche a creep del materiale note.

Il modello semplificato consente invece di seguire la progressione dell'ossidazione. Pur non introducendo la presenza di creep primario e terziario, quindi non essendo adeguato a descrivere le curve di deformazione-tempo per prove con periodo terziario pronunciato, il modello prevede le curve in assenza di ossidazione. Esso consente inoltre di valutare gli effetti della ossidazione sui risultati delle prove a creep a lungo termine interrotte ben prima di raggiungere la rottura, in condizioni in cui l'ipotesi di considerare creep per sola legge di potenza sia accettabile ed il valore dell'esponente n di tale legge sia noto.

Nei casi degli acciai e dei campi di sforzo e temperatura esaminati le previsioni fornite dal modello semplificato si avvicinano, in un caso per eccesso e nell'altro per difetto, a quelle del modello DDR. Poiché l'andamento delle curve di creep descritte dal modello semplificato in ambiente ossidante è legato al valore del coefficiente n della legge di potenza che descrive la deformazione per creep del materiale, l'effetto di questo parametro è stato qui valutato imponendo diversi valori di n . Le curve dei tempi a rottura dell'acciaio X10CrMoVNb9-1 in funzione della sollecitazione iniziale applicata riportate nel diagramma di figura 9 indicano, come ragionevole aspettarsi, il sempre più marcato effetto dell'ossidazione all'aumentare di n . Nel caso esaminato per valori di n compresi tra 10 e 15 gli effetti dell'ossidazione diventano più pesanti di quanto previsto dal modello DDR, al quale tuttavia le curve sono prossime per valori di n di 6 e 16 ri-

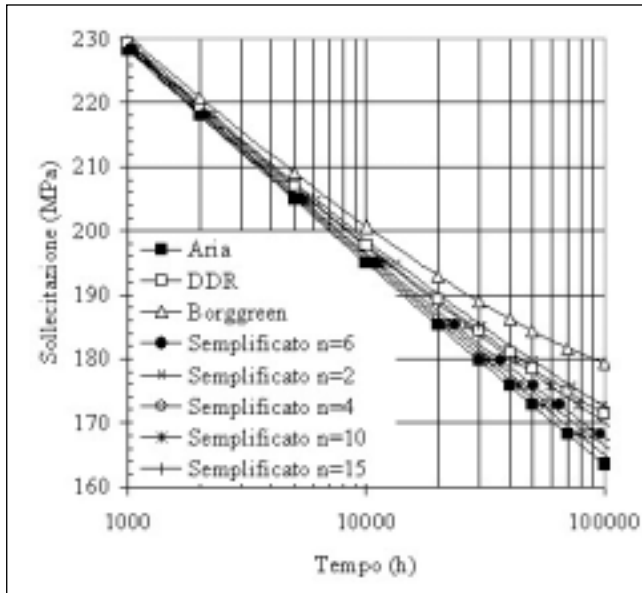


Fig. 9 – Effetto del parametro n sulla posizione delle curve dei tempi a rottura a 823K (550°C) dell'acciaio X10CrMoVNb9-1 in ambiente inerte previste dal modello semplificato rispetto a quelli previsti dagli altri modelli.

Fig. 9 – Effect of the n exponent describing power-law creep on the time to rupture curves in inert environment predicted by the simplified model at 823K (550°C) for X10CrMoVNb9-1 steel. Curves are compared to those foreseen by other models.

spettivamente per il campo delle basse ed alte sollecitazioni, valori riportati in letteratura per questo acciaio [12]. Si consideri inoltre che, per questo come per altri acciai, all'abbassarsi della sollecitazione iniziale n tende a ridursi e la riduzione dei tempi a rottura provocata dall'ossidazione risulta meno drastica di quanto previsto dal modello DDR e soprattutto del modello di Borggreen. La previsione del comportamento di componenti massivi secondo il modello Borggreen risulta quindi eccessivamente ottimistica, in particolare per bassi coefficienti n e basse sollecitazioni.

Due ultime puntualizzazioni si rendono necessarie quando si intendono impiegare i modelli esaminati per la previsione dei tempi a rottura di materiale soggetto a creep in ambiente inerte o per componenti massivi. Per tempi a rottura molto lunghi e a temperature elevate l'ipotesi di poter trascurare lo spessore di ossido rispetto al raggio potrebbe non essere più valida ed i modelli non sarebbero più applicabili. Tuttavia, ben prima di raggiungere questa condizione i modelli potrebbero fornire previsioni irrealistiche. Si esamini ad esempio il caso delle curve sforzi-tempi a rottura in ambiente inerte previste a 823 e 873K dal modello di Borggreen per l'acciaio X10CrMoVNb9-1 (Figure 6a e 6b) a partire da dati considerati provenienti da provini di raggio 2.5mm. Per tempi lunghi la pendenza delle curve decresce progressivamente fino a raggiungere un minimo che, nei casi riportati, si presenta per tempi superiori a quelli massimi diagrammati. Il tempo corrispondente al minimo dipende da una combinazione di fattori che comprendono la cinetica di ossidazione, la geometria del provino e le caratteristiche a creep del materiale (si osservino a questo proposito le differenze tra i due acciai). Nel modello di Borggreen è intuibile che l'attribuzione di tutta la perdita di sezione resistente fin dall'istante iniziale di prova faccia considerare un rapporto tra la sollecitazione che porterebbe a rottura nel tempo fissato in ambiente inerte ed ossidante molto maggiore rispetto a quella presente durante buona parte della prova. Tale rapporto è tanto maggiore quanto maggiori sono i tempi a rottura (o la temperatura di prova). All'aumentare della durata a creep l'incremento della sollecitazione prevista in ambiente

inerte ed ossidante può prevalere sulla riduzione della sollecitazione dovuta al solo creep, causando la presenza irrealistica del minimo precedentemente descritta.

CONCLUSIONI

Confrontando le curve dei tempi a rottura in ambiente inerte ottenuti applicando diversi modelli sulla base della medesima curva di tempi a rottura in ambiente ossidante si può osservare che il modello di Borggreen, che ipotizza la formazione immediata dello strato di ossido presente alla rottura, rappresenta il caso limite prevedendo i massimi tempi a rottura in ambiente inerte. In condizioni reali il comportamento dei materiali in ambiente inerte sarà dunque compreso tra quelli ottenuti in aria e quelli previsti da tale modello. La previsione di vita di componenti massivi a partire da dati ottenuti in ambiente ossidante mediante il modello di Borggreen appare essere eccessivamente ottimistica, prevedendo tempi a rottura superiori al reale, fino a non prevedere la rottura in alcune condizioni. Notevole attenzione va quindi posta applicando questo metodo di previsione a sollecitazioni molto basse.

I metodi qui denominati DDR e semplificato predicono nei casi esaminati tempi a rottura prossimi. La valutazione degli effetti dell'ossidazione sui risultati di prove effettuate su provini di diverse dimensioni indica che per gli acciai e nel campo di temperature esaminate (es. a 100000 ore) anche i risultati ottenuti con provini di geometria convenzionale, con diametri nell'intervallo 5-10mm, possono essere influenzati dalla formazione di uno strato di ossido. Provini di minori dimensioni mostrano un effetto più marcato dell'ossidazione ed il loro utilizzo in prove in aria di lunga durata va accuratamente considerato.

Si deve infine ricordare che l'accuratezza dei modelli esaminati dipende dalla combinazione di molteplici fattori, tra i quali le caratteristiche a creep e la resistenza a ossidazione a caldo del materiale considerato, oltre che dalla geometria dei campioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Per Kofstad. Metals at High Temperature. Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [2] S. Osgerby, B. F. Dyson. Effects of oxygen on creep performance: mechanisms and predictive modelling. Mat. Sci. Technol., 6 (1990) pp. 2-8.
- [3] K. Borggreen, P. Huntley. Some environmental effects on creep testing and extrapolation using minor specimens. Atti Conferenza "High temperature alloys for gas turbines and other applications" 1986", Eds. W. Betz et al., D. Reidel Publishing Company, (1986), pp. 1295-1303.
- [4] K. Borggreen, P. Huntley. Corrections to the constant stress, augmented temperature extrapolation method due to oxidation of sub-size creep specimens. Atti "Second Int. Conf. on Creep And Fracture of Engineering Materials and Structures". EDs. B. Wilshire, D.R.J. Owen. (1984) pp. 1251-1262.
- [5] V. Guttman, Influence of sulphidation and carburization on creep. Mat. Sci. Technol. 6 (1990) pp. 9-18.
- [6] J.D. Parker. The effect of specimen size on creep behaviour. Rivista Italiana della Saldatura 48 (1996), pp. 609-617.
- [7] N. Roy, R. N. Ghosh. Modelling effects on specimen size and shape on creep of metals and alloys, Scripta

- Materia, 36 (1997) pp. 1367-1372..
- [8] "Prüfung metallischer Werkstoffe – Zeitstandversuch", TGL 11224, Gruppe 12100, Verantwortlich/bestätigt, 23.12.1977, VEB Rohrkombinat, Riesa.
- [9] P.J. Ennis, W.J. Quadackers, J. Zurek. Steam oxidation of Cr-steels and its implications for the service life of components. Memoria presentata a "High Temperature plant integrity and life extension", April 2004, Cambridge. Ed. A. Fleming, D.J. Robertson, I.A. Shibli.
- [10] J. Armit, R. Holms, N.I. Manning, D.B. Meadowcroft, E. Metcalfe. The spalling of steam-grown oxide from superheater and re-heater tube steels. Technical report EPRI, Feb. 1978.
- [11] ECCC Datasheets, 1999. Ed. D.G. Robertson. Publ. ERA Technology, Leatherhead.
- [12] P.J. Ennis, A. Czyrska-Filemonowicz. Recent advances in creep resistant steels for power plant applications. OMNI, vol.1, n.1, April 2002.
- [13] ECCC Recommendations, vol. 3, part III. Data acceptability Criteria and Data Generation : Recommendations for creep testing of post-exposed (ex-service) materials. Ed. E. Gariboldi, S Brett. 2003.

— A B S T R A C T —

**EVALUATION OF THE EFFECT OF OXIDATION
ON THE CREEP PROPERTIES OF STEELS**

KEYWORDS

**oxidation, creep, modelling, X10CrMoVNb9-1 steel (P91),
11CrMo9-10 steel (P22)**

The paper presents and applies three simple models for the evaluation of oxidation on the creep properties of structural components and/or specimens operating and/or tested at high temperature. All the models are based on the hypothesis that the oxide layer has no load carrying capability and are proposed for the case of constant stress tests on cylindrical specimens in oxidizing environment causing parabolic oxidation. Two models were taken from literature and were here referred as Borggreen [3-4] and DDR [8] models. For a given applied stress (σ_o) and a corresponding time to rupture (t_r) they compute the value of stress (σ_{MODEL}) that, applied in inert environment, leads to failure at time t_r . In the Borggreen model such modelled stress (eq. 4) corresponds to the effective stress applied at time t_r due to a metal loss of thickness x . The modelled stress in the DDR model (eq. 6) is the average between Borggreen and the initial stress. The third model (referred to as simplified model) inserts the reduction of cross section due to oxidation into the power-law equation describing the creep properties of the material (eq. 8).

In addition to times to rupture (eq. 9), the simplified model is able to predict creep curves, and thus times to fixed strains, in oxidizing or inert environments, which can be useful to evaluate the effect of oxidation in long-term tests interrupted when rupture is far from being reached. The models were applied to X10CrMoVNb9-1 (P91) and 11CrMo9-10 (P22) steels, the oxidation and creep properties of which were taken from literature. The effects of specimen dimension on creep rupture curves in oxidizing environment were computed (figures 4 and 8a). The inert to initial stress ratio at different temperatures was also plotted as a function of time to rupture (figures 5 and 8b). The models were then used to predict stress vs-times to rupture in inert environment (condition to which bulk components can be assimilated) using creep data considered as obtained from cylindrical specimens with radius of 2.5mm (figures 6 and 7). For the creep and oxidation properties of the examined steels, the rupture times predicted by DDR and simplified model are rather close. The effect of n-exponent of power-law equation on the stress vs-times to rupture curves of the simplified model was discussed. As it increases, the predicted curves move towards those of Borggreen models, but for the range of n-values 6-16 times to rupture are not far from those of DDR model. Borggreen model overestimates the effect of oxidation and this fact predict excessively long times to rupture, particularly at low stresses.