

# Confronto di metodi elettrochimici per la determinazione della sensibilizzazione di leghe inossidabili.

## Nota I: acciaio AISI 304

### *A comparison of electrochemical methods for determining the degree of sensitization in stainless alloys.*

#### *Part 1: AISI type 304*

D. Sinigaglia, B. Mazza, A. Cigada, T. Pastore

Istituto di Chimica-Fisica, Elettrochimica e Metallurgia, Centro di Studio sui Processi Elettrodici del CNR, Politecnico di Milano

Si sono confrontati sistematicamente due metodi elettrochimici non distruttivi (riattivazione potenziodinamica in  $H_2SO_4/KSCN$  e potenziodinamica diretta ed inversa in  $HClO_4/NaCl$ ) per la determinazione della suscettibilità alla corrosione intergranulare di acciai inossidabili austenitici della serie AISI 300. Il confronto è stato esteso alle prove classiche con acido ossalico e Strauss modificata.

I risultati ottenuti con i metodi elettrochimici sono in sostanziale accordo con quelli ottenuti nella prova Strauss modificata. Il metodo della riattivazione potenziodinamica in  $H_2SO_4/KSCN$  sembra essere più sensibile ai bassi gradi di suscettibilità alla corrosione intergranulare, mentre quello potenziodinamico in  $HClO_4/NaCl$  è più riproducibile. Da misure preliminari, il primo metodo sembra dimostrarsi applicabile anche alle nuove leghe inossidabili ferritiche ELI; in questo senso può valere un approfondimento a leghe di questa classe, eventualmente variando alcuni parametri operativi del metodo.

*A systematic comparison has been made between two nondestructive electrochemical methods (namely, the potentiodynamic reactivation method in  $H_2SO_4/KSCN$  and the forward and reverse potentiodynamic method in  $HClO_4/NaCl$ ) for determining intergranular corrosion susceptibility of AISI 300 austenitic stainless steels. The comparison was extended to conventional oxalic acid and modified Strauss tests.*

*The results obtained with the electrochemical methods substantially agree with those obtained in the modified Strauss test. The potentiodynamic reactivation method in  $H_2SO_4/KSCN$  appears more sensitive at low degrees of intergranular corrosion susceptibility, while the potentiodynamic method in  $HClO_4/NaCl$  shows greater reproducibility. From preliminary measurements, the first method also appears to be applicable to the new ELI ferritic stainless steels; concerning this, a deeper investigation into alloys of this class could be worthwhile, possibly varying the operating parameters of the method.*

#### Introduzione

Negli ultimi anni l'industria nucleare ha richiesto la messa a punto di un nuovo test per la determinazione della suscettibilità alla corrosione intergranulare (1-4) di componenti per reattori nucleari. I test classici tuttora usati presentano tre grossi inconvenienti che ne limitano l'applicazione:

- sono distruttivi, ad eccezione dell'attacco con acido ossalico;
- non misurano quantitativamente il grado di sensibilizzazione;

#### Introduction

*In recent years, there has been a demand in the nuclear industry for the development of a new test for determining the susceptibility of nuclear reactor components to intergranular corrosion (IGC) (1-4). The standard tests still being used present three major deficiencies which limit their applicability:*

- they are destructive, with the exception of oxalic acid etch test;
- they do not quantify the degree of sensitization;
- they are not rapid, with the exception of oxalic acid

— non sono rapidi, ad eccezione dell'attacco con acido ossalico.

La valutazione della qualità del materiale può essere effettuata quindi solo su campioni sottoposti a trattamenti termomeccanici identici a quelli subiti dai componenti durante la messa in opera. Il risultato di tipo «go/no go» delle prove, inoltre, si traduce spesso in costose ed inutili sostituzioni di materiali in ambienti dove solo gli alti gradi di suscettibilità devono essere rifiutati.

I laboratori che hanno affrontato il problema della messa a punto di un nuovo test di valutazione della corrosione intergranulare capace di superare tali inconvenienti, si sono orientati verso prove elettrochimiche potenziodinamiche in soluzioni appositamente studiate. Si determina, generalmente, un parametro elettrico legato ai processi corrosivi in atto, come la densità di corrente o la carica circolante, che viene incrementato dalla eventuale presenza di aree al bordo di grano suscettibili di attacco.

Le prove, interessando solo la superficie del materiale, non sono distruttive e necessitano di strumentazione facilmente trasportabile, anche se più complessa e costosa di quella relativa a una prova classica. Questo rende potenzialmente possibile la misurazione della sensibilizzazione direttamente sul componente *in situ*, e cioè in una situazione favorevole per il controllo di operazioni critiche di esercizio e/o di montaggio come, per esempio, quella di saldatura (1).

Gli studi (2) finora comparsi in letteratura sulle prove potenziodinamiche, sembrano evidenziare la capacità di queste ultime di determinare i bassi gradi di sensibilizzazione che, non misurabili con le metodologie classiche, possono avere conseguenze anche disastrose in certi ambienti per la presenza di «Intergranular Stress Corrosion Cracking» (IGSCC), che causa la rottura di componenti tensionati in ambienti di per sé non critici, come l'acqua ad alta purezza in presenza di tracce di O<sub>2</sub> del fluido di refrigerazione dei BWR.

In laboratorio i metodi proposti sono viepiù utili nello studio dei trattamenti termomeccanici che portano alla corrosione intergranulare. La loro sensibilità e rapidità potrebbe essere infatti sfruttata nella determinazione più accurata di curve isotermiche di sensibilizzazione, le cosiddette curve TTS, con particolare riferimento al problema della sensibilizzazione alle basse temperature (LTS), e nella più puntuale precisazione dell'influenza del ciclo di lavorazione.

Tutte queste considerazioni sono alla base del presente lavoro, il cui scopo è stato il confronto tra le prove potenziodinamiche proposte negli ultimi anni per la determinazione della suscettibilità alla corrosione intergranulare degli acciai inossidabili austenitici della serie AISI 300 (3). In particolare, si sono presi in esame: il metodo di riattivazione (EPR: «Electrochemical Potentiokinetic Reactivation») proposto da Clarke et al. (1,2), ed il metodo di polarizzazione messo a punto da Medvedeva et al. (6). Il confronto è stato poi esteso alle prove classiche: test all'acido ossalico e test di Strauss modificato (7).

La messa a punto, l'acquisizione ed il confronto dei metodi potenziodinamici potrebbe rappresentare il

*etch test.*

*Therefore, the quality of the material can only be evaluated from samples which undergo the same thermomechanical treatments that the components are subjected to during installation.*

*In addition, the «go/no go» results of these tests often lead to costly and useless substitutions of material in corrosive environments where a high degree of susceptibility is the only unacceptable characteristic.*

*In their attempts to eliminate these inconveniences and perfect a new test for evaluating intergranular corrosion, many laboratories have directed their attention to potentiodynamic electrochemical tests in solutions that have been studied precisely for this purpose. The electric parameter generally determined is one which is connected with the corrosive processes (such as the current density, or the circulating charge), and which is increased by the eventual presence of grain boundary areas susceptible to intense attack.*

*These new tests, which affect only the material surface, are nondestructive and require instrumentation that is easily transportable, though more complex and costly than that of conventional tests. This makes it potentially possible to measure degree of sensitization directly on the component in situ, i.e., in a favorable situation for controlling critical operations in service and/or installation, such as welding (1).*

*Existing studies (2) seem to prove that potentiodynamic tests can detect low degrees of sensitization not measurable with conventional methods and which can have even disastrous consequences in certain corrosive environments, due to the presence of tensile stresses on the components. We refer to «Intergranular Stress Corrosion Cracking» (IGSCC) which causes stressed components to crack in corrosive environments that are not critical in and of themselves, such as high-purity water containing traces of O<sub>2</sub> in the cooling system of BWRs.*

*The new methods are increasingly useful in laboratory studies of thermomechanical treatments that lead to IGC. The sensitivity and rapidity of these methods could in fact be utilized in order to more accurately determine the so-called TTS (Temperature-Time-Sensitization) curves, particularly with regard to the phenomena of low temperature sensitization (LTS), and to more accurately determine the effects of manufacturing and working processes.*

*All of the above considerations are the basis for the present study which compares the potentiodynamic tests that have recently been proposed for determining susceptibility to IGC in AISI 300 austenitic stainless steels (3). The following methods have been examined: the electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) method proposed by Clarke et al. (1,2) and the polarization method developed by Medvedeva et al. (6). The comparison was then extended to the conventional tests: the oxalic acid and the modified Strauss tests (7).*

*The development, acquisition and comparison of potentiodynamic methods could constitute the point of departure for systematic studies of the above-mentioned problems. And this would include the extension of EPR tests to the new Extra Low Interstitials stainless steels (ELI).*

punto di partenza per studi sistematici dei problemi sopra accennati. In questa ottica si inserisce l'estensione delle prove EPR ai nuovi acciai inossidabili ferritici a basso tenore di interstiziali (ELI: «Extra Low Interstitials»). Infatti la prova elettrochimica di riattivazione, applicata in misure preliminari a due acciai inossidabili ferritici a basso tenore di interstiziali prodotti in laboratorio, si è dimostrata capace di determinare la presenza di sensibilizzazione (8). Si rende così interessante un approfondimento della tecnica, su queste leghe relativamente nuove, per fissare in termini più quantitativi le caratteristiche di sensibilità e di riproducibilità, previa ottimizzazione delle condizioni operative della prova, analogamente a quanto è stato fatto per gli acciai inossidabili austenitici.

## 1. Parte sperimentale

### 1.1. Materiali, trattamenti termici e condizionatura superficiale

I metodi per la determinazione della suscettibilità alla corrosione intergranulare sono stati confrontati su un acciaio inossidabile austenitico commerciale del tipo AISI 304 di composizione chimica riportata in Tabella I.

L'acciaio è stato sottoposto ad un trattamento termico preliminare di solubilizzazione a 1050 °C per 30 min con raffreddamento in acqua, seguito da un secondo trattamento in atmosfera di azoto (Tabella II); la temperatura e la durata di quest'ultimo sono state scelte seguendo le indicazioni di Rocha (9) e di altri autori\*. Dall'acciaio così trattato si sono ricavati due tipi di provini:

— dischetti di 18 mm di diametro per le prove in acido ossalico e potenziodinamiche;

— piastrine di 3 × 15 × 100 mm per le prove Strauss modificate.

I provini sono stati decapati (in HF 4% + HNO<sub>3</sub> 20%; T = 20 - 40 °C; t = ~ 20 min) e levigati a umido con carte smeriglio al carburo di silicio fino a 120 mesh. In più i dischetti, prima di essere sottoposti ad attacco in acido ossalico od a prove potenziodinamiche, sono stati ulteriormente levigati ad umido con carte smeriglio al carburo di silicio fino a 1000 mesh e poi lucidati ai panni con pasta diamantata da 6 μm fino ad 1/4 μm.

I provini sono stati infine sgrassati in acetone e lavati con acqua distillata ed alcool etilico in ultrasuoni.

\* La dimensione del grano, misurata (10) su provini sottoposti all'attacco con acido ossalico o dopo prova EPR, ha dato al termine del ciclo di trattamenti termici un numero ASTM pari a 4,6.

**TABELLA II - Trattamenti termici eseguiti sull'acciaio AISI 304 allo stato solubilizzato.**

TABLE II - Heat treatments on solution annealed AISI 304.

Temperature (°C)	Time (h)				
	0.5	1	10	100	200
600	0.5	1	10	100	200
650	0.5	1	10	100	
800	0.25	0.5	1	5	20

*In fact, as could be observed in preliminary measurements, the EPR test was capable of determining the eventual presence of sensitization in two extra low interstitials ferritic stainless steels produced in the laboratory (8). It would therefore be interesting to expand our knowledge of this technique on these relatively new alloys in order to more accurately quantify the characteristics of sensitivity and reproducibility, subject to the optimization of the testing conditions, as has been done for austenitic stainless steels.*

## 1. Experimental procedures

### 1.1. Materials, heat treatments and surface conditioning

*The methods for determining susceptibility to IGC were compared on a commercial austenitic stainless steel AISI type 304 whose chemical composition is given in Table I.*

*The steel underwent a preliminary solution annealing heat treatment at 1050 °C for 30 min with water quenching.*

*It was then submitted to a second heat treatment in a nitrogen atmosphere (Table II). The temperature and duration of this second treatment were selected according to the specifications provided by Rocha (9) and other authors\*.*

*Two types of specimens were obtained from the alloy treated in this way:*

*a) small disks (18 mm in diameter) for the oxalic acid and potentiodynamic tests;*

*b) small plates (3 × 15 × 100 mm) for the modified Strauss tests.*

*The specimens were pickled (in 4% HF + 20% HNO<sub>3</sub>; T = 20-40 °C; t ~ 20 min) and wet ground with SiC emery paper up to 120-mesh. In addition, before undergoing the oxalic acid etch or potentiodynamic tests, the disks were again wet polished with SiC emery paper up to 1000-mesh and then with diamond paste of 6 to 1/4 μm grain size. The specimens were finally degreased in acetone, rinsed in distilled water, dipped in ethyl alcohol in the presence of ultrasonic vibrations, and dried.*

\* After the series of heat treatments, the grain size (measured after either the oxalic acid etch or EPR test (10)) gave an ASTM number of 4.6.

**TABELLA I - Composizione chimica (% in peso) dell'acciaio inossidabile AISI 304 esaminato.**

TABLE I - Chemical composition (% in weight) of AISI 304 stainless steel investigated.

C	N	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	P	S	O
0.043	0.053	1.50	0.47	18.21	8.52	0.34	0.21	0.035	0.013	0.007

## 1.2. Misura della suscettibilità alla corrosione intergranulare.

### 1.2.1. Prove classiche

Prima di procedere con le prove potenziodinamiche si è misurata la suscettibilità alla corrosione intergranulare dell'AISI 304 secondo le modalità della norma ASTM A 262 practice A (attacco con acido ossalico) ed E (prova Strauss modificata) (7). Si è scelta quest'ultima (di durata fissata in 24 o 96 h) perché l'attacco intergranulare avviene ad un potenziale di ~ 100 mV (vs. SCE) (11,12), all'interno cioè della zona di transizione tra lo stato attivo e lo stato passivo dell'acciaio di cui vengono tracciate le curve potenziodinamiche in esame. Per valori vicini a questo potenziale le prove (Strauss modificata, EPR e potenziodinamica HClO<sub>4</sub>/NaCl) «sentono» solo l'eventuale presenza di aree decromizzate (6,12-14).

La valutazione dei test in solfato di rame/acido solforico è stata compiuta in base alla osservazione dei provini dopo piegamento (come descritto nella norma), alla presenza di «grain dropping» ed alla determinazione della perdita in peso.

### 1.2.2. Prove potenziodinamiche

Il provino, preparato nell'ora prima dell'inizio della misura, è inserito in un porta-campione di Perspex, con l'area (~ 0,8 cm<sup>2</sup>) esposta alla soluzione delimitata da una guarnizione in Vyton.

Per l'assemblaggio elettrodo, la cella e la strumentazione elettronica si rimanda ai lavori precedenti (15,16). È stato in più usato l'integratore analogico Amel mod. 721.

La cella è stata disaerata per 15 min (prova EPR) o 5 min (prova potenziodinamica in HClO<sub>4</sub>/NaCl) con azoto e riempita con la soluzione precedentemente disaerata, senza che quest'ultima venisse in contatto con l'aria.

*Prove EPR.* La metodologia seguita ricalca sostanzialmente quella descritta da Clarke et al. (1).

La soluzione è costituita da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M + KSCN 0,01M, mantenuta ad una temperatura costante di 30 °C ± 1 °C.

Dopo 2 min dall'immissione della soluzione nella cella, è stato misurato il potenziale di corrosione libera E<sub>corr</sub> che deve essere compreso tra -400 e -460 mV (vs. SCE). Ciò è sempre avvenuto con l'acciaio preso in esame, per cui non si è mai dovuto procedere ad attivazione catodica.

I provini sono stati lasciati in corrosione libera per 8 min, poi passivati per 2 min a + 200 mV vs. SCE; a questo punto il potenziale è stato diminuito con una velocità di scansione di 6 V/h fino al valore E<sub>I=0</sub>. La corrente circolante è stata registrata durante tutta la prova; l'integratore è stato attivato contemporaneamente alla partenza della scansione e fermato, con la registrazione, quando la corrente anodica va a zero.

La carica anodica circolata Q, letta sull'integratore, è stata poi normalizzata (1,2) rispetto all'area totale del contorno di grano affiorante alla superficie esposta all'ambiente aggressivo.

## 1.2. Measurement of IGC susceptibility

### 1.2.1. Conventional tests

*The AISI type 304's susceptibility to IGC was measured according to the practice A (oxalic acid etch test) and practice E (modified Strauss test) of the ASTM standard A 262 (7). The modified Strauss test (with a test time of 24 or 96 h) was chosen because in copper sulfate/sulfuric acid solution the intergranular attack occurs at a free corrosion potential of approx. 100 mV (vs. SCE) (11,12), i.e., within the transition zone between the active and passive states of the steel for which the potentiodynamic curves were plotted. Around this potential, the tests (modified Strauss test, EPR and potentiodynamic HClO<sub>4</sub>/NaCl tests) «feel» only the eventual presence of chromium depleted areas (6,12-14).*

*The evaluation of the tests in copper sulfate/sulfuric acid solution was based on the observation of the specimens after bending (as described in the standard), on the presence of grain dropping and on the determination of weight loss.*

### 1.2.2. Potentiodynamic tests

*The specimen was prepared within one hour of the test and was then placed in a Perspex specimen holder with a Vyton seal surrounding the electrode surface (approx. 0.8 cm<sup>2</sup>).*

*For information regarding the electrodic assemblage, the cell and the electronic instrumentation see our previous works (15,16). In addition, a 721 AMEL analogue integrator was used.*

*The test cell was deaerated with nitrogen for 15 min (EPR test) or for 5 min (potentiodynamic test in HClO<sub>4</sub>/NaCl) and then filled with the previously deaerated solution, without allowing the latter to come into contact with air.*

*EPR test. The methodology followed was basically the one described by Clarke et al. (1).*

*The solution was 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 M KSCN maintained at 30 °C ± 1 °C.*

*Two minutes after the specimen was exposed to the solution, the free corrosion potential E<sub>corr</sub> was measured; this must be between -400 and -460 mV (vs. SCE). This was always the case with the considered steel; thus it was never necessary to proceed to cathodic activation.*

*The specimens were left in free corrosion for 8 min and then passivated for 2 min at + 200 mV (vs. SCE). Afterwards, the potentiodynamic polarization curves were developed by decreasing the potential (at a sweep rate of 6 V/h) until reaching the potential E<sub>I=0</sub>. The current integrator was switched on at the onset of scanning and switched off when the anodic current reached zero. The circulated charge Q was then normalized (1,2) with respect to the total grain boundary area appearing on the exposed specimen surface.*

*Potentiodynamic tests in HClO<sub>4</sub>/NaCl. Polarization in HClO<sub>4</sub>/NaCl was carried out based on methodology B described by Medvedeva et al. in their work (6).*

**Prove potenziodinamiche in  $HClO_4/NaCl$ .** La polarizzazione in  $HClO_4/NaCl$  è stata eseguita in base alla metodologia B descritta da Medvedeva et al. nel loro lavoro (6).

La soluzione è composta da  $HClO_4 1M + NaCl 0,1M$ , mantenuta ad una temperatura costante di  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dopo 4 min dall'immissione della soluzione nella cella, si è attivato catodicamente il provino con una densità di corrente di  $10 \text{ mA/cm}^2$  per 5 min, quindi, al termine, si è rilevata la  $E_{corr}^*$ .

Immediatamente dopo si è proceduto con la polarizzazione del provino in senso anodico a partire da  $E_{corr}$ , con velocità di scansione di  $2,4 \text{ V/h}$ , fino a  $+60 \text{ mV vs. SSE}$ , misurando la corrente circolante. A questo valore di potenziale la scansione viene interrotta per 15 min ed il provino viene passivato; quindi si ritorna in senso inverso alla  $E_{I=0}$ , misurando la corrente circolante.

\* L'elettrodo di riferimento è costituito da  $Hg, Hg_2SO_4/K_2SO_4 \text{ sat.}$  ( $\equiv$  SSE).

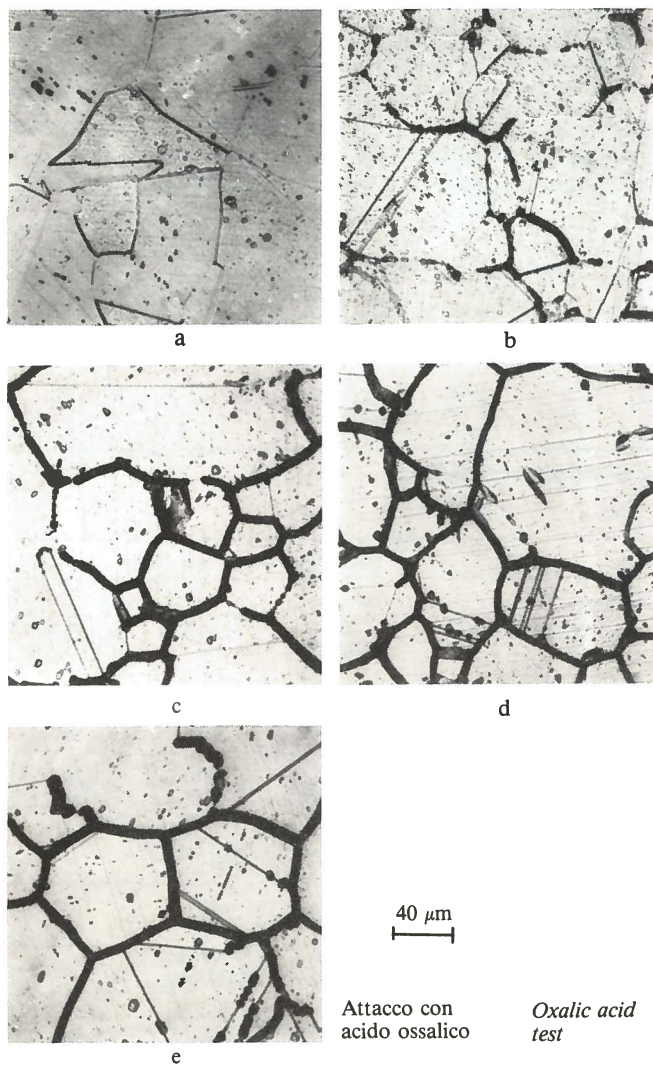


Fig. 1 - Attacco con acido ossalico: micrografie dei provini di AISI 304 trattati a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  per 0,5 h (a), 1 h (b), 10 h (c), 100 h (d) e 200 h (e).

Fig. 1 - Oxalic acid test: etch structures of AISI 304 as a function of heat treatment time at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , i.e.: 0.5 h (a), 1 h (b), 10 h (c), 100 h (d), 200 h (e).

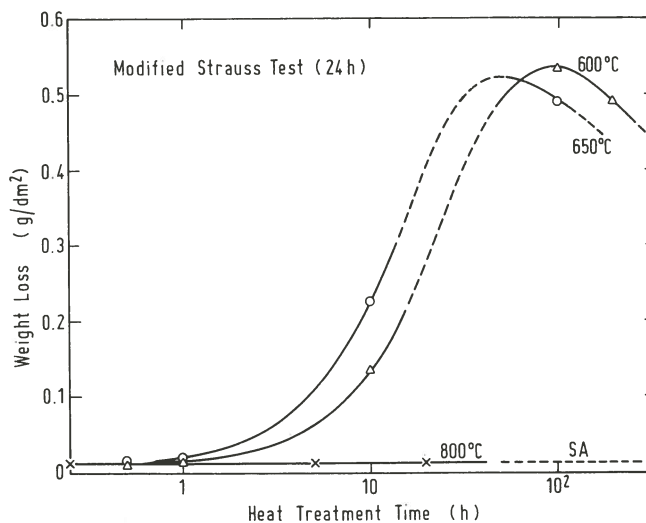


Fig. 2 - Influenza del trattamento termico sulla corrosione intergranulare dell'AISI 304 (prova di Strauss modificata, durata = 24 h).

Fig. 2 - Effect of heat treatment on IGC of AISI 304 (modified Strauss test, test time = 24 h). SA = solution annealed steel.

The solution is  $1 \text{ M } HClO_4 + 0.1 \text{ M } NaCl$  maintained at  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Four minutes after immersion into the solution, the specimen was cathodically activated at a current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$  for 5 min, and afterwards the  $E_{corr}$  was measured\*.

Then the anodic potentiodynamic polarization curve was developed (at a sweep rate of  $2.4 \text{ V/h}$ ), starting from  $E_{corr}$  until reaching the potential of  $+60 \text{ mV vs. SSE}$ ). At this point the scanning was stopped and the specimen was passivated for 15 min; then the potentiodynamic polarization curve was developed in the reverse direction until reaching  $E_{I=0}$ .

From the curves that are thus recorded, we can obtain the values of the anodic current at the potential of  $-350 \text{ mV vs. SSE}$ , i.e.,  $I_{forward}$  (from the forward curve) and  $I_{reverse}$  (from the reverse curve). Finally, the currents are normalized with respect to the apparent specimen area.

After the potentiodynamic tests (in  $H_2SO_4/KSCN$  or in  $HClO_4/NaCl$ ), the specimens were rinsed in distilled water, dipped in acetone or ethyl alcohol, dried and observed under an optical microscope ( $50 \times$ ,  $250 \times$  and  $500 \times$ ) and a scanning electron microscope (SEM) (from  $600 \times$ ).

## 2. Results and discussion

### 2.1. Conventional tests

Fig. 1 shows the evolution in time of the morphology of the oxalic acid etch (from the step structure to the ditch structure), and is meant to exemplify the phenomenon of carbides precipitation during the various heat treatments that were conducted.

Fig. 2 shows the weight losses in copper sulfate/sulfuric

\* The reference electrode was  $Hg, Hg_2SO_4/K_2SO_4 \text{ sat.}$  ( $\equiv$  SSE).

Dalle curve così registrate si ricavano i valori della corrente anodica al potenziale di  $-350$  mV vs. SSE, ovvero  $I_{\text{diretta}}$  (curva di andata) e  $I_{\text{inversa}}$  (curva di ritorno). Infine le correnti vengono rapportate all'area apparente dell'elettrodo.

I provini dopo le prove potenziodinamiche (EPR o in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ ), sciacquati in acqua e acetone od alcool etilico, sono stati osservati al microscopio ottico (50 X, 250 X e 500 X) ed al microscopio elettronico a scansione (SEM) (da 600 X).

## 2. Risultati e discussione

### 2.1. Prove classiche

La evoluzione nel tempo della morfologia dell'attacco in acido ossalico (da «step» a «dual» e infine a «ditch»), è evidenziata nella Fig. 1, riportata a scopo esemplificativo del fenomeno della precipitazione dei carburi durante i diversi trattamenti termici eseguiti.

L'andamento della perdita di peso, in solfato di rame/acido solforico, con la durata del trattamento termico alle diverse temperature è riportato nella Fig. 2. Dalle curve si nota il tipico andamento a «campana», già osservato da numerosi autori, con accelerazione dell'attacco a partire da 1 h per i provini trattati a 600 e 650 °C. Il trattamento termico a 800 °C porta a perdite in peso trascurabili, costanti e praticamente coincidenti con i valori riscontrati per il materiale allo stato solubilizzato.

Lo stesso andamento è stato notato nella prova Strauss

*acid as a function of heat treatment time at different temperatures. The curves display the typical «bell» shape, already observed by numerous authors, with an acceleration in attack after 1 h for specimens treated at 600 °C and 650 °C. Heat treatment at 800 °C leads to negligible weight losses that are constant and which virtually coincide with the values found for the material in the solution annealed state.*

*The same shape was noted in the modified Strauss test extended for 96 h, except for greater weight losses and, in some conditions, the complete loss of cohesion between the grains.*

*From the summary of the results, shown in Table III, it can be affirmed that when the treatment time at 600 °C and 650 °C is increased, there is a progressive precipitation of chromium carbides (Fig. 1) with the creation of continuous dechromized zones after approx. 1 h. Weight loss is therefore accentuated, due above all to the presence of grain dropping, and fissures appear during the bending of the specimens. The susceptibility to IGC reaches a maximum in time and then diminishes when, depending on the temperature, chromium diffusion is able to reduce the depletion of the same at the grain boundary and ripristine the passivity conditions. The above does not apply for treatment at 800 °C (Fig. 2) in that the higher temperature permits the chromium diffusion to impede or block depletion at the grain boundary, despite the faster precipitation of carbides.*

### 2.2. Potentiodynamic tests

EPR tests. Fig. 3 offers some examples of potentiodynamic curves obtained during EPR tests on AISI

**TABELLA III - Quadro riassuntivo delle prove in acido ossalico e Strauss modificata su AISI 304.**

TABLE III - Summary of oxalic acid and modified Strauss tests on AISI 304.

Heat treatment	Oxalic acid etch (structure)	Modified Strauss test (24 h)				Modified Strauss test (96 h)				
		GD	Weight loss (g/dm <sup>2</sup> )	Bending		GD	Weight loss (g/dm <sup>2</sup> )*	Bending		
				at 1X	at 15X-90X			at 1X	at 15X-90X	
T (°C)	t (h)									
SA	step	no	0.0114	NF	NF	no	0.0441	NF	NF	
600	0.5	step	no	0.0073	NF	NF	no	0.0505	NF	NF
	1	dual	no	0.0114	NF	NF	no	0.0535	NF	NF
	10	ditch	yes	0.1355	F		yes	0.6600	F	
	100	ditch	yes	0.5415	F		yes	breaking		
	200	ditch	yes	0.4902	F		yes	breaking		
650	0.5	dual	no	0.0138	NF	NF	no	0.0442	NF	NF
	1	dual	no	0.0173	NF	NF	no	0.0554	NF	NF
	10	ditch	yes	0.2255	F		yes	1.7334	breaking	
	100	ditch	yes	0.4919	F		yes	1.6600	breaking	
800	0.25	dual	no	0.0154	NF	NF	no	0.0456	NF	NF
	0.5	dual	no	0.0136	NF	NF	no	0.0403	NF	NF
	1	ditch	no	0.0119	NF	NF	no	0.0428	NF	NF
	5	ditch	no	0.0084	NF	NF	no	0.0378	NF	NF
	20	ditch	no	0.0141	NF	NF	no	0.0410	NF	NF

GD = grain dropping; NF = no fissuring; F = fissuring; SA = solution annealing  
\* two samples average

modificata protratta per 96 h, salvo più elevate perdite di peso e, in alcune condizioni, la completa perdita di coesione tra i grani.

Dall'insieme dei risultati, raccolti nella Tabella III, si può affermare che a 600 e 650 °C, con l'aumentare della durata del trattamento termico, si ha la progressiva precipitazione dei carburi di cromo (Fig. 1), con la creazione, a partire da circa 1 h, di continue zone decromizzate. Conseguentemente si ha una accentuazione della perdita in peso, dovuta soprattutto alla presenza di «grain dropping», e l'apparire di fessure durante il piegamento dei provini. La suscettibilità alla corrosione intergranulare giunge nel tempo ad un massimo per poi diminuire quando, dipendentemente dalla temperatura, la diffusione del cromo è in grado di ridurre il depauperamento dello stesso al bordo di grano e di ripristinare le condizioni di passività.

Quanto detto non vale per il trattamento a 800 °C (Fig. 2) in quanto la più elevata temperatura rende la diffusione del cromo in grado di impedirne od ostacolarne il depauperamento al bordo di grano, nonostante la più rapida precipitazione dei carburi.

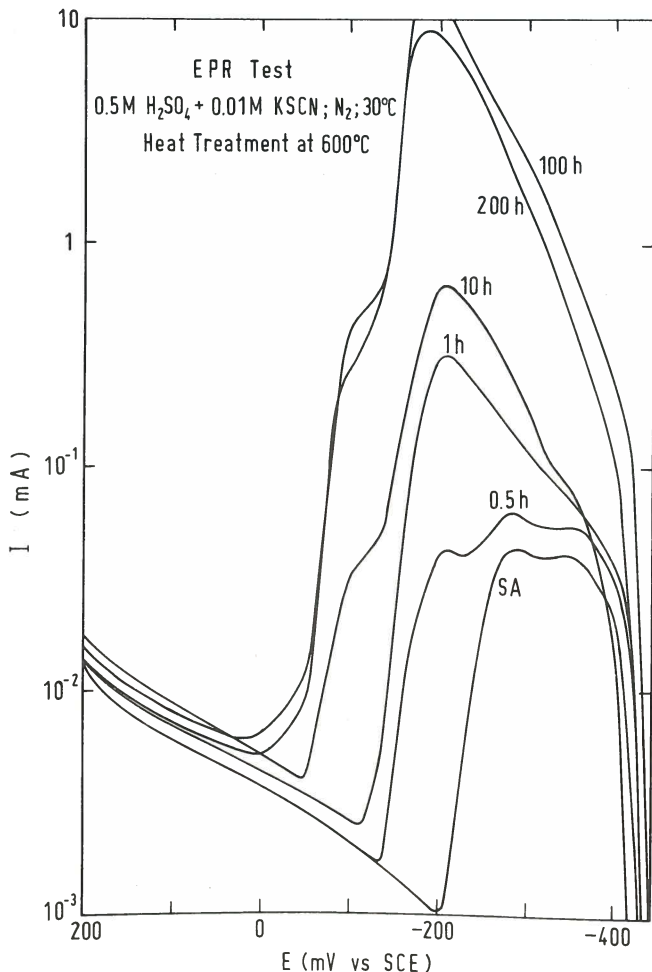


Fig. 3 - Curve potenziodinamiche di riattivazione per l'AISI 304 in funzione del tempo di trattamento termico a 600 °C.

Fig. 3 - Potentiodynamic reactivation curves of AISI 304 as a function of heat treatment time at 600 °C. SA = solution annealed steel.

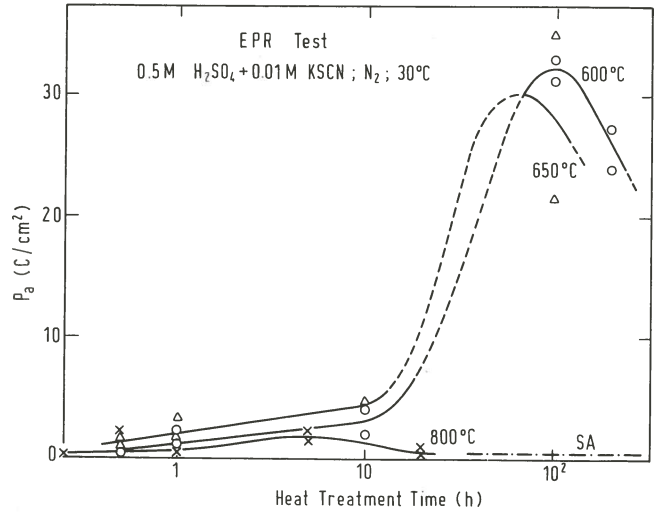


Fig. 4 - Influenza del trattamento termico sulla carica normalizzata nel caso dell'AISI 304 (prova EPR).

Fig. 4 - Effect of heat treatment on normalized charge for AISI 304 (EPR test). SA = solution annealed steel.

type 304. We can easily see the effect of heat treatment on the reactivation peak: the maximum current  $I_{peak}$  progressively increases at first, and then tends to diminish as the heat treatment is prolonged, whereas the reactivation potential  $E_B$  initially shifts towards more noble values and then towards lower ones.

The increase in  $I_{peak}$  and the more noble values of  $E_B$  combine together in the expansion of the peak area \*, thus rendering this combined quantity more suitable (than simply the measurement of  $I_{peak}$  or of  $E_B$  alone) for determining susceptibility to IGC.

It is important to emphasize that contrary to the observations of Clarke et al. (1), reactivation was also obtained in solution annealed specimens and was accompanied by a slight generalized and uniform corrosion. The latter was still noted in the presence of IGC, and it should not be dismissed as a probable cause of the dispersion of  $Q$  values (6).

Fig. 4 shows the results of EPR tests, i.e., it illustrates the variation of the normalized charge  $P_a$  ( $\equiv Q/GBA$ ) (GBA = grain boundary area) as a function of heat treatment time at different temperatures.

The shape of the curves in Fig. 4 is analogous to the one revealed for weight loss in the modified Strauss test (Fig. 2), except that, for shorter times, the curves in Fig. 4 already reveal a clear differentiation between the sensitized and solution annealed states. From this we can conclude that the EPR test may also discriminate lower degrees of susceptibility to IGC - something that is not possible with the modified Strauss test.

A comparison of the data of the EPR tests and those of the modified Strauss tests seems to confirm that the threshold for the insurgence of IGC is approx. 2 C/cm<sup>2</sup>, as already indicated by Clarke et al. (1). If we accept this value, we can then note the following (Fig. 4):

\* As already mentioned in the experimental part, we did not measure the peak integral, but rather the charge  $Q$  circulated throughout the EPR test; in any case, the former and the latter are practically identical since the passivity current is negligible.

## 2.2. Prove potenziodinamiche

**Prove EPR.** La Fig. 3 riporta, a titolo di esempio, alcune curve potenziodinamiche ricavate durante le prove EPR sull'AISI 304.

Si nota facilmente l'effetto del trattamento termico sul picco di riattivazione; la corrente di picco ( $I_{\text{picco}}$ ) aumenta prima progressivamente e poi tende a diminuire con la durata del trattamento, mentre il potenziale a cui inizia la riattivazione ( $E_B$ ) si sposta prima verso valori più nobili e poi meno nobili.

La crescita di  $I_{\text{picco}}$  e la nobilitazione di  $E_B$  si sommano nella espansione dell'area di picco\*, rendendo questa grandezza più adatta (rispetto alla più semplice misura di  $I_{\text{picco}}$  o di  $E_B$ ) alla determinazione della suscettibilità alla corrosione intergranulare.

È importante sottolineare che si è ottenuta la riattivazione anche nei provini solubilizzati, diversamente da quanto osservato da Clarke et al. (1); a questa riattivazione è associata una tenue corrosione generalizzata ed uniforme. Quest'ultima è stata ancora notata in presenza di corrosione intergranulare ed è probabilmente fonte non trascurabile di dispersione delle misure di  $Q$  (6). Nella Fig. 4 sono raccolti i risultati delle prove EPR effettuate, ovvero è illustrato l'andamento della carica

\* Come si è detto nella parte sperimentale non si è misurato l'integrale del «loop» anodico, ma la carica circolata ( $Q$ ) durante l'intera prova EPR; comunque il primo e la seconda sono praticamente coincidenti, essendo trascurabile la corrente circolante nel tratto di passività.

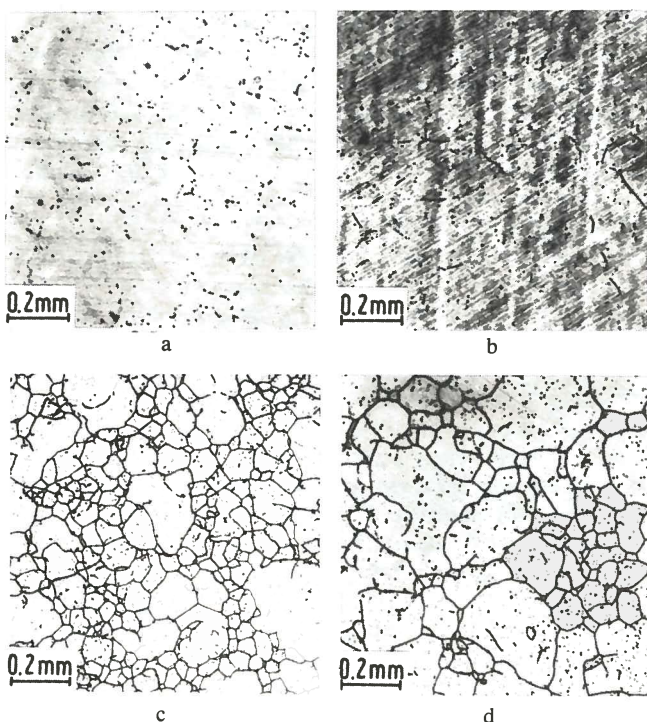


Fig. 5 - Prova EPR: micrografie dell'AISI 304 trattato a 600 °C per 1 h (a), 10 h (b), 100 h (c) e 200 h (d).

Fig. 5 - EPR test: etch structures of AISI 304 as a function of heat treatment time at 600 °C, i.e.: 1 h (a), 10 h (b) 100 h (c), 200 h (d).

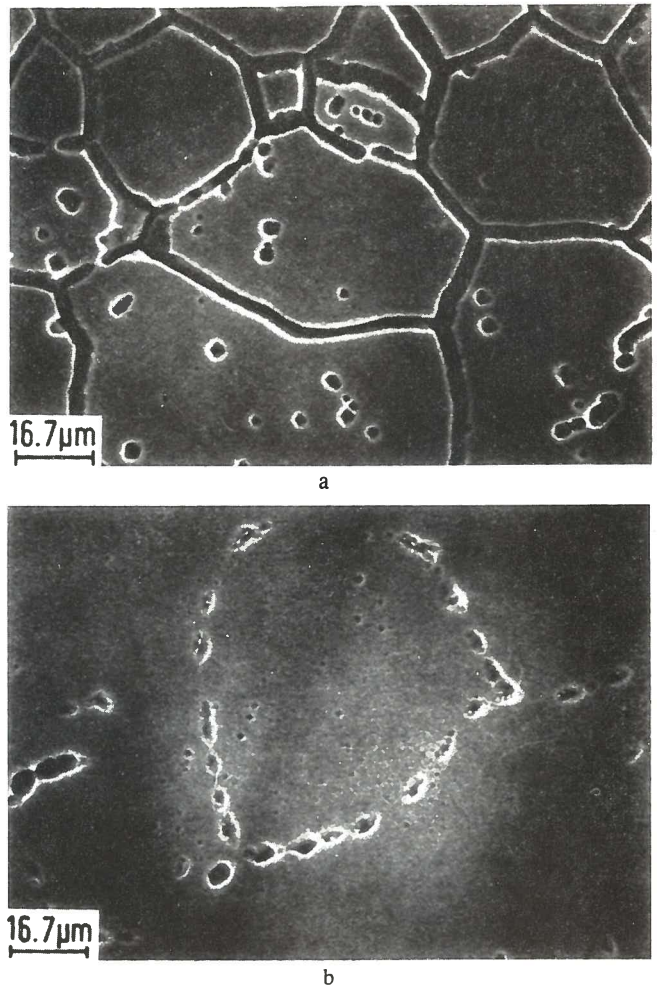


Fig. 6 - Prova EPR: micrografie al SEM dell'AISI 304 trattato a 650 °C per 100 h (a) e a 800 °C per 5 h (b).

Fig. 6 - EPR test: SEM photographs of AISI 304 heated at 650 °C for 100 h (a) and at 800 °C for 5 h (b).

— heat treatment for 1 h at 650 °C is at the limit of susceptibility;

— heat treatment at 800 °C is situated on a curve below 2 C/cm<sup>2</sup>.

The above observations are confirmed by optical and scanning electron microscopy; there is initially an absence of intergranular attack, but then its presence and growth are revealed as heat treatment at 600 °C or 650 °C is prolonged (Fig. 5). The width of the continuous intergranular attack is constant and relatively large (approx. 3 μm) (Fig. 6 a).

At 800 °C, an accentuated fractioning of the attack can be observed (Fig. 6 b). The explanation of this last etching morphology is analogous to that of the «patchy» structure observed by Tedmon et al (17). In addition the increase of  $P_a$  at 800 °C (Fig. 4) seems to depend on the greater number of segments of intergranular attack, rather than on their extension along the grain boundary as is the case for the heat treatment at 600 °C or 650 °C.

Tests in HClO<sub>4</sub>/NaCl. Fig. 7 offers some examples of potentiodynamic anodic curves in HClO<sub>4</sub>/NaCl with scanning in both the forward and reverse directions.



normalizzata  $P_a$  ( $\equiv Q/GBA$ ) ( $GBA = \text{«Grain boundary area»}$ ) in funzione della durata dei trattamenti termici alle diverse temperature.

Le curve di Fig. 4 hanno un andamento analogo a quello riscontrato per la perdita in peso nella prova Strauss modificata (Fig. 2), salvo però che rivelano ai tempi più brevi una già evidente differenziazione tra lo stato sensibilizzato e quello solubilizzato. Di qui si deduce quindi la possibilità del metodo EPR di discriminare anche i più bassi gradi di suscettibilità alla corrosione intergranulare, cosa che non appare possibile con il test di Strauss modificato.

Il confronto dei dati delle prove EPR con quelle di Strauss modificate sembra confermare come soglia per la insorgenza della corrosione intergranulare il valore di  $\sim 2 \text{ C/cm}^2$  già riportato da Clarke et al. (1). Accettando questo valore è possibile allora notare (Fig. 4) come:

— il trattamento termico di 1 h a  $650^\circ\text{C}$  sia al limite della suscettibilità;

— il trattamento termico a  $800^\circ\text{C}$  si collochi su una curva disposta al di sotto di  $2 \text{ C/cm}^2$ .

The effect of the heat treatment is reflected in the appearance of a second anodic peak between the potentials  $-600 \text{ mV}$  and  $-100 \text{ mV}$  (vs. SSE).

The anodic current at  $-350 \text{ mV}$  (vs. SSE) ( $I_{\text{forward}}$  and  $I_{\text{reverse}}$ ) can be correlated to the susceptibility to IGC.

The specimens that were heat-treated at  $600^\circ\text{C}$  (0.5 and 1 h)  $650^\circ\text{C}$  (0.5 and 1 h) and  $800^\circ\text{C}$  (0.25, 0.5, 1, 5 and 20 h), present anodic curves in the forward direction that coincide substantially with those from the solution annealed samples (Fig. 7 a). The curves in the reverse direction are characterized by extremely low and cathodic currents in ample intervals of potential, thus confirming the presence of a stable passivation film; the reactivation is greatly reduced, whereas it is completely absent in the solution annealed specimens (Fig. 7 b).

The results of the  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$  tests are summarized in Fig. 8 in which the  $i_{\text{forward}}$  and  $i_{\text{reverse}}$  curves were plotted as a function of heat treatment time at different temperatures. The  $i_{\text{forward}}$  curves (Fig. 8 a) present essentially the same shape as those for weight loss in the modified Strauss test (Fig. 2) and for  $P_a$  in the EPR test (Fig. 4); susceptibility to IGC is «felt» only after 1 h at  $600^\circ\text{C}$  and  $650^\circ\text{C}$ . This is not the case for the heat

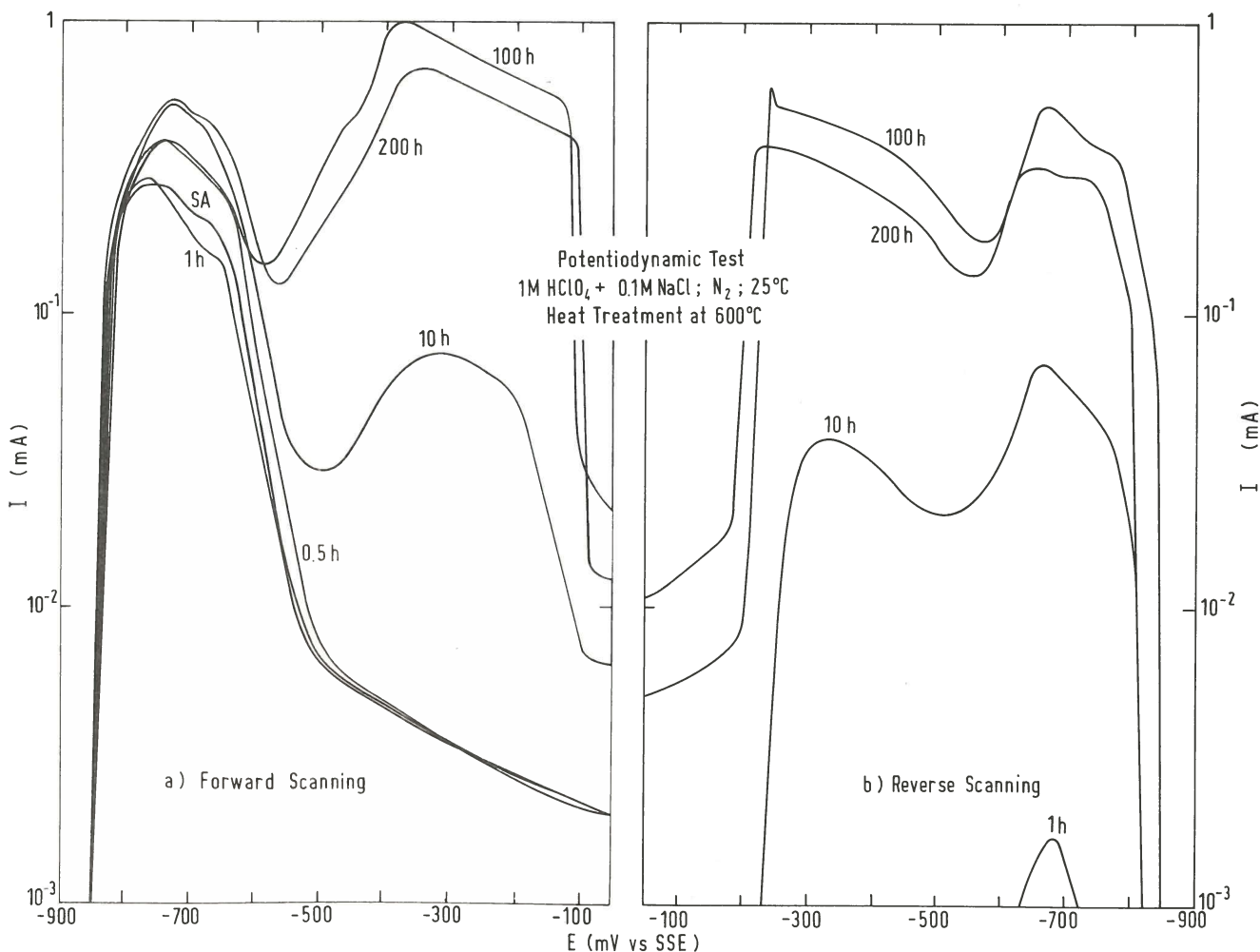


Fig. 7 - Curve potenziodinamiche anodiche in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$  dell'AISI 304 in funzione del tempo di trattamento termico a  $600^\circ\text{C}$ : curve di andata (a) e curve di ritorno (b).

Fig. 7 - Potentiodynamic anodic curves of AISI 304 in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ , in forward direction (a) and reverse direction (b), as a function of heat treatment time at  $600^\circ\text{C}$ . SA = solution annealed steel.

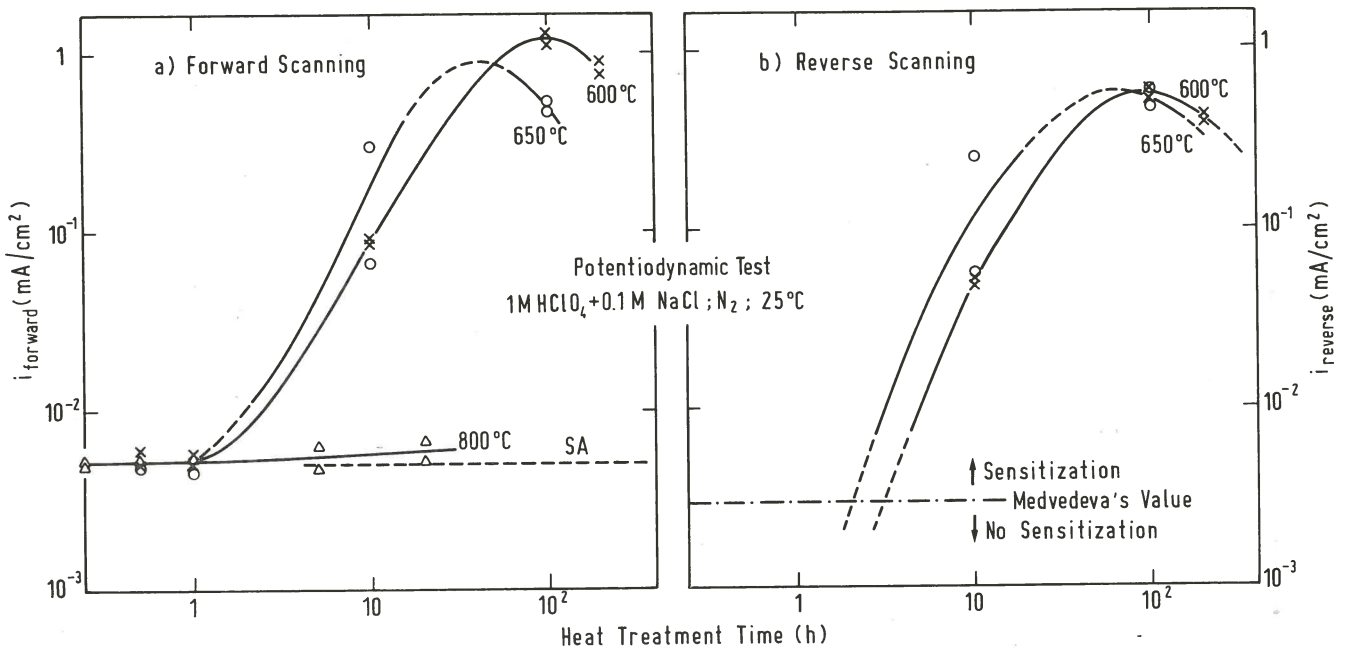


Fig. 8 - Effetto del trattamento termico sulla densità di corrente anodica a  $-350$  mV vs. SSE ricavata dalle potenziodinamiche anodiche diretta (a) e inversa (b), nel caso dell'AISI 304 (prova potenziodinamica in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ ).

Fig. 8 - Effect of heat treatment on anodic current density at  $-350$  mV vs. SSE determined from potentiodynamic anodic curves in forward direction (a) and reverse direction (b), for AISI 304 (potentiodynamic test in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ ). SA = solution annealed steel.

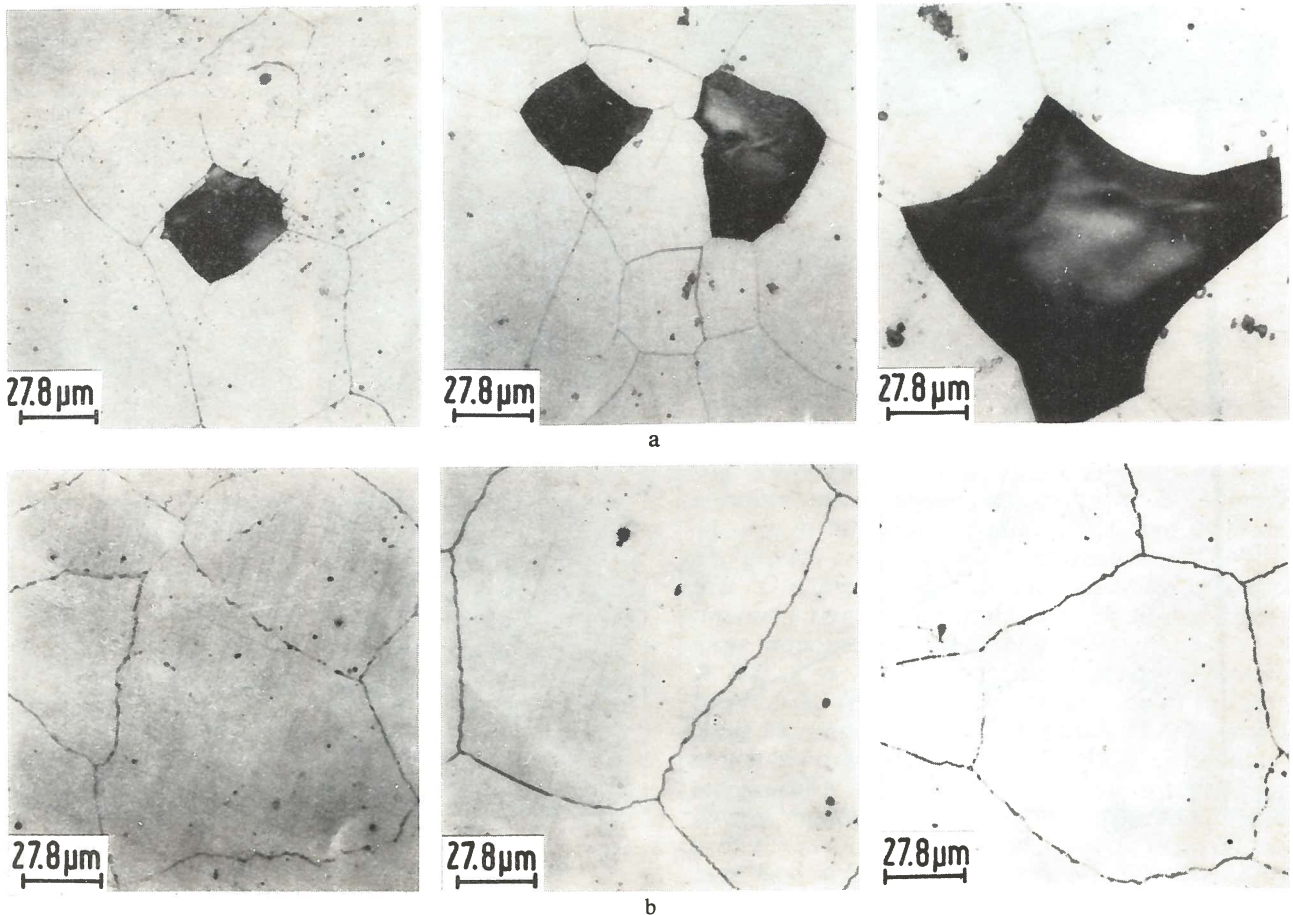


Fig. 9 - Prova potenziodinamica in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ : micrografie dell'AISI 304 trattato a  $600^\circ\text{C}$  per 10 h, 100 h, 200 h (a) e a  $800^\circ\text{C}$  per 1 h, 5 h, 20 h (b).

Fig. 9 - Potentiodynamic test in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ : etch structures of AISI 304 heated at  $600^\circ\text{C}$  for 10 h, 100 h, 200 h (a) and  $800^\circ\text{C}$  for 1 h, 5 h, 20 h (b).

L'osservazione al microscopio ottico ed elettronico a scansione (SEM) conferma quanto è stato detto in precedenza. Si rileva, infatti, prima l'assenza, poi la presenza e la crescita dell'attacco intergranulare con la durata del trattamento termico a 600 e 650 °C (Fig. 5). L'attacco intergranulare continuo è di larghezza costante e relativamente grande ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ) (Fig. 6 a).

A 800 °C si osserva al microscopio ottico un accentuato frazionamento dell'attacco messo in luce anche dalle micrografie ottenute al SEM (Fig. 6 b). Quest'ultima morfologia di attacco può essere spiegata analogamente a quella di tipo «patchy» di Tedmon et al. (17). Diversamente che a 600 o 650 °C, inoltre, l'aumentare di  $P_a$  a 800 °C (Fig. 4) sembra essere in relazione al maggior numero di segmenti di attacco intergranulare, piuttosto che al loro estendersi lungo il bordo di grano.

**Prove in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ .** Nella Fig. 7 sono riportate a titolo di esempio alcune curve potenziodinamiche in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$  tracciate in direzione anodica (curve di andata) e in direzione inversa (curve di ritorno). L'effetto del trattamento termico si riflette nella comparsa di un secondo picco anodico tra i potenziali  $-600 \text{ mV}$  e  $-100 \text{ mV}$  vs. SSE. La corrente anodica a  $-350 \text{ mV}$  vs. SSE ( $I_{\text{diretta}}$  e  $I_{\text{inversa}}$ ) è correlabile con la suscettibilità alla corrosione intergranulare.

I provini trattati termicamente a 600 °C (0,5 h e 1 h), 650 °C (0,5 h e 1 h) e 800 °C (0,25 h, 0,5 h, 1 h, 5 h e 20 h) presentano delle curve di andata sostanzialmente coincidenti con quelle mostrate dai campioni solubilizzati (Fig. 7 a). Le curve di ritorno degli stessi provini sono caratterizzate da correnti estremamente basse e catodiche in ampi intervalli di potenziale, confermando così la presenza di un film di passivazione stabile; la riattivazione è molto ridotta, mentre è assente per i campioni solubilizzati (Fig. 7 b).

I risultati delle prove sono riassunti nella Fig. 8 in cui sono state diagrammate le curve  $i_{\text{diretta}}$  e  $i_{\text{inversa}}$  in funzione della durata dei trattamenti termici alle diverse temperature. Le prime (Fig. 8 a) sono sostanzialmente uguali a quelle della perdita di peso della prova Strauss modificata (Fig. 2) e della prova EPR (Fig. 4); la suscettibilità alla corrosione intergranulare viene «sentita» solo a partire da 1 h di trattamento a 600 e 650 °C. Diversamente, a 800 °C la  $i_{\text{diretta}}$  aumenta leggermente. Le curve di  $i_{\text{inversa}}$  (Fig. 8 b) sembrano avere un andamento molto diverso da quello fin qui trovato; i valori di  $i_{\text{inversa}}$  per tutti i provini trattati a 800 °C e per quelli trattati 0,5 h e 1 h a 600 °C e 650 °C sono catodici ( $\sim 0,1 - 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) come per i provini solubilizzati, e quindi non sono stati riportati.

Dal confronto dei risultati delle potenziodinamiche anodiche dirette e inverse non emerge nessuna sostanziale diversità per quanto attiene alla suscettibilità alla corrosione intergranulare; nel secondo caso la differenza tra lo stato solubilizzato e sensibilizzato è molto più marcata, ma ciò non si riflette sulla sensibilità: il tempo minimale ( $\sim 1 \text{ h}$ ) di suscettibilità alla corrosione intergranulare rimane identico. D'altra parte la durata e la maggiore complessità di misura delle potenziodinamiche inverse rendono più vantaggioso l'ottenimento di quelle dirette.

L'osservazione al microscopio rivela l'attacco intergranulare dei provini trattati a 600 e 650 °C a partire da

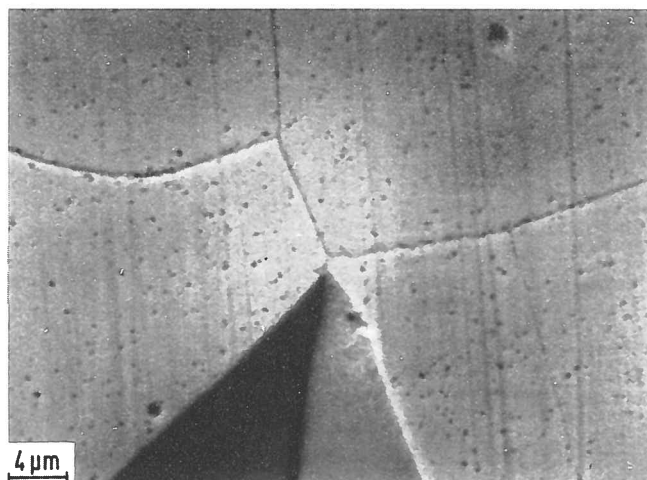


Fig. 10 - Prova potenziodinamica in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ : micrografia al SEM dell'AISI 304 trattato a 650 °C per 100 h.

Fig. 10 - Potentiodynamic test in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ : SEM photograph of AISI 304 heated at 650 °C for 100 h.

treatment at 800 °C, where  $i_{\text{forward}}$  increases slightly. The shape of the  $i_{\text{reverse}}$  curves in Fig. 8 b is quite different; in particular the values of  $i_{\text{reverse}}$  for all the specimens treated at 800 °C and for those treated for 0,5 and 1 h at 600 °C and 650 °C are cathodic (approx.  $0,1-0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), as was the case for the solution annealed specimens, and therefore they were not included. A comparison of the results of the forward and reverse curves does not indicate any substantial difference with regard to susceptibility to IGC; in the case of the reverse curves, the difference between the solution annealed and the sensitized states is very marked, but this does not have any effect on sensitivity: the minimum heat treatment time (approx. 1 h) for an appreciable susceptibility to IGC remains the same. On the other hand, the greater complexity and time required for the measurement of the reverse curves make it more advantageous to use the forward curves.

Microscopic observation reveals the intergranular attack of the specimens treated at 600 °C and 650 °C beginning with times greater than 1 h (Fig. 9 a). This attack is extremely thin and practically non-existent on the matrix (Fig. 10). An increase in susceptibility to IGC is then reflected in the intensity and morphology of attack with dropping of numerous grains. On specimens treated at 800 °C, a slight attack can be noticed at the grain boundary after 1 h (Fig. 9 b); the attack is without grain dropping.

## Conclusions

Based on the results of this study, the following conclusions can be drawn:

a) the new IGC electrochemical tests (reactivation test in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KSCN}$  and potentiodynamic test in  $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$  with scanning in both the forward and reverse directions) are closely correlated to the modified Strauss test. In fact, all three tests are capable

tempi maggiori di 1 h (Fig. 9 a). Questo attacco è estremamente sottile e praticamente assente sulla matrice (Fig. 10). L'aumentare della suscettibilità alla corrosione intergranulare si ripercuote poi sulla intensità e morfologia d'attacco con lo scalzamento di numerosi grani.

Sui provini trattati a 800 °C si riscontra un lieve attacco al bordo di grano a partire da 1 h (Fig. 9 b); l'attacco è senza «grain dropping».

## Conclusioni

In base ai risultati di questo studio si possono trarre le seguenti conclusioni:

a) le prove elettrochimiche (di riattivazione in  $H_2SO_4/KSCN$  e potenziodinamiche anodiche in  $HClO_4/NaCl$  con scansione diretta e inversa) sono strettamente correlabili con la prova Strauss modificata. Tutte e tre le prove sono infatti in grado di individuare la sensibilizzazione (da moderata a severa) di un acciaio inossidabile austenitico tipo AISI 304 (<sup>18</sup>).

b) Le prove elettrochimiche si confermano, per la rapidità e la non distruttività, estremamente interessanti nel controllo «più attento» della qualità delle leghe inossidabili durante e/o all'uscita del ciclo di produzione, nonché nel controllo delle condizioni di fabbricazione, manutenzione ed esercizio di apparecchiature costruite con tali leghe. Si prestano pertanto ad ottenere informazioni quantitative nel campo dei controlli non distruttivi.

c) La prova elettrochimica di riattivazione è in particolare l'unica (tra i test considerati) capace di discriminare i più bassi gradi di sensibilizzazione. Si conferma quindi come valido strumento per conoscere le condizioni che possono portare ad IGSCC (vedi per esempio i reattori BWR) o a fenomeni di LTS.

d) La prova potenziodinamica in  $HClO_4/NaCl$  è dotata di maggior riproducibilità, ma presenta una sensibilità che non si discosta molto da quella della prova Strauss modificata.

*of detecting the degree of sensitization (from moderate to severe) in an AISI type 304 austenitic stainless steel (<sup>18</sup>).*

*b) Due to their rapidity and nondestructiveness, the new IGC electrochemical tests prove to have extremely interesting applications for a «closer» control of the quality of stainless steels during the production process, as well as in controlling the conditions of fabrication, maintenance and service of the components built with these alloys. These tests can thus be utilized for obtaining quantitative information in the field of nondestructive controls.*

*c) The electrochemical reactivation test is the only one (among the tests considered here) that is capable of discriminating the lower degrees of sensitization. It is therefore a valid instrument for identifying conditions that can lead to IGSCC (see, for example, BWR reactors) or to LTS phenomena.*

*d) The potentiodynamic test in  $HClO_4/NaCl$  has greater reproducibility, but its sensitivity is not much different from that of the modified Strauss test.*

Testo pervenuto il 23.11.1981.

Paper arrived on November 23, 1981.

## Bibliografia - References

1. W.L. CLARKE ET AL.: Detection of sensitization in stainless steel using electrochemical techniques, *General Electric Report GEAP-21382* (1976).
2. W.L. CLARKE ET AL.: Intergranular corrosion of stainless alloys, ASTM-STP 656, ASTM, Philadelphia (1978), pag. 99.
3. W.L. CLARKE, D.C. CARLSON: Nondestructive measurement of sensitization of stainless steel: relation to high temperature stress corrosion behavior, *NACE Corrosion Conference*, Atlanta, March 1979.
4. PIPE CRACK STUDY GROUP: Investigation and evaluation of stress-corrosion cracking in piping of light water reactors plants, *U.S. Nuclear Regulatory Commission NUREG 0531*, Washington (1979).
5. F. ZUCCHI ET AL.: *La metallurgia italiana* 73, 199 (1981).
6. L.A. MEDVEDEVA ET AL.: *Protection of Metals* 11, 655 (1976).
7. Annual Book of ASTM Standards, 1977, Part 10, ASTM, Philadelphia (1977), pag. 1.
8. D. SINIGAGLIA ET AL.: Rapporto interno N. 39 del Centro di Studio sui Processi Elettrodici del CNR, Milano (1981).
9. H.S. ROCHA: DEW - *Technische Berichte* 11, 16 (1962).
10. Annual Book of ASTM Standards, 1978, Part 11, ASTM, Philadelphia (1978), pag. 205.
11. M.A. STREICHER: *J. Electrochem. Soc.* 106, 161 (1959).
12. M.A. STREICHER: Intergranular corrosion of stainless alloys, ASTM - STP 656, ASTM, Philadelphia (1978), pag. 3.
13. V. CIHAL: *Corrosion Science* 20, 737 (1980).
14. H.S. ISAACS, B. VYAS: Electrochemical corrosion testing, ASTM - STP 727, ASTM, Philadelphia (1981), pag. 3.
15. B. MAZZA ET AL.: *J. Electrochem. Soc.* 123, 1157 (1976).
16. B. MAZZA ET AL.: *Werkstoffe und Korrosion* 25, 239 (1974).
17. C.S. TEDMON ET AL.: *J. Electrochem. Soc.* 118, 192 (1971).
18. I. AHO-MANTILA ET AL.: Intergranular corrosion testing of austenitic stainless steels, *Technical Research Centre of Finland, VTT Research Report* 26, Espoo (1981).