

# Applicazione del metodo elettrochimico della riattivazione potenziodinamica per la determinazione della sensibilizzazione di leghe inossidabili. Nota II: acciai inossidabili ferritici a basso contenuto di interstiziali tipo 18Cr-2Mo e 22Cr-3Ni-3Mo

## *Application of the electrochemical method of potentiokinetic reactivation for determining the sensitization of stainless alloys. Part 2: Type 18Cr-2Mo and 22Cr-3Ni-3Mo Extra Low Interstitial ferritic stainless steels*

D. Sinigaglia\*, T. Pastore\*, A. Cigada\*, B. Mazza\*, A. Tamba\*\*

\* Dip. di Chimica-Fisica Applicata, Centro di Studio sui Processi Elettrodici del CNR, Politecnico di Milano

\*\* Centro Sperimentale Metallurgico S.p.A., Roma

Si è applicato il metodo elettrochimico della riattivazione potenziodinamica (EPR = Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) per la determinazione della sensibilizzazione di acciai inossidabili ferritici a basso contenuto di interstiziali (ELI), del tipo 18Cr-2Mo e 22Cr-3Ni-3Mo, prodotti su scala di laboratorio. Tali acciai sono stati sperimentati dopo una serie opportuna di trattamenti termici che ha permesso di ottenere, oltre allo stato solubilizzato di riferimento, la precipitazione al bordo di grano di carbo-nitruri di cromo con (o senza) formazione di aree locali depauperate in quest'ultimo elemento. Come test di confronto si sono scelte le prove classiche con acido ossalico (ASTM A 262) ed in solfato di rame-acido solforico 50%. La possibilità di ottenere leghe indenni dalla precipitazione di carbonitruri di cromo rende possibile l'estensione del test in acido ossalico agli acciai inossidabili ferritici ELI. Dal paragone dei risultati delle prove classiche con la prova EPR risulta chiaramente dimostrata la possibilità di applicazione di quest'ultima ai relativamente nuovi tipi di leghe inossidabili. Resta ancora da estendere il metodo elettrochimico ad altre leghe della stessa classe, per meglio quantificare la riproducibilità e la soglia di sensibilizzazione attraverso la eventuale modifica delle condizioni di prova.

*The electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) method was applied in order to determine the sensitization of Extra Low Interstitial (ELI) ferritic stainless steels (Type 18Cr-2Mo and 22Cr-3Ni-3Mo) produced according to laboratory scale. These steels were tested after an appropriate series of heat treatments which allowed a solubilized reference state to be obtained, as well as grain boundary precipitation of chromium carbonitrides with (or without) the formation of chromium-depleted areas. The conventional tests with oxalic acid (ASTM A 262) and in copper sulfate-50 percent sulfuric acid were used as comparison tests. The possibility of obtaining alloys free of chromium carbonitride precipitates allows the oxalic acid test to be extended to ELI ferritic stainless steels. A comparison of the results of these two conventional tests with those of the EPR test clearly reveals the possibility of applying the latter to the relatively new types of stainless alloys mentioned above. The EPR method must still be extended to other alloys of the same class, in order to better quantify the reproducibility and the sensitization threshold by means of eventual modifications in the test conditions.*

### Introduzione

Metodi elettrochimici potenziodinamici di riattivazione per la determinazione della suscettibilità alla corrosione intergranulare (c.i.) sono stati applicati in passato quasi

### Introduction

*In the past, electrochemical potentiokinetic reactivation methods for determining susceptibility to intergranular corrosion (IGC) were applied almost ex-*

esclusivamente agli acciai inossidabili austenitici della serie AISI 300: in particolare sono stati messi a punto, seppure con condizioni operative diverse, sull'acciaio inossidabile austenitico di più largo impiego (soprattutto nel settore nucleare) e cioè sull'AISI 304 (o 304L), a cui si riferiscono tutti i lavori pubblicati (1-13). Sebbene in misura ridotta, sono stati studiati anche altri acciai del tipo: AISI 321 (2, 3, 10), AISI 316 (4, 7, 10), 24Cr-28Ni-Ti (3), 26Cr-28Ni-Ti (3) e 28Cr-20Ni (4).

Il metodo della riattivazione è stato eseguito nella maggior parte dei lavori (8-13) secondo la formulazione di Clarke (5, 6) (test EPR, da «Electrochemical Potentiokinetic Reactivation»), che appare ormai chiaramente applicabile ad acciai del tipo AISI 304, 304L e 321 non deformati a freddo. I risultati sono concordi nell'affermare la migliore sensibilità del test EPR, nonché il suo carattere non distruttivo e la possibilità di esecuzione in campo, rispetto ai test classici contenuti nella norma ASTM A 262.

Recentemente il metodo della riattivazione è stato applicato a materiali diversi dagli acciai inossidabili austenitici.

Mignone (14) ha confermato la possibilità di applicazione del test EPR anche a superleghe del tipo 800, seppure con condizioni di prova lievemente diverse. Analogamente ai precedenti acciai inossidabili, il metodo risulta offrire una buona sensibilità ai bassi gradi di suscettibilità alla c.i.

Alcuni acciai inossidabili ferritici del tipo AISI 430, 430 Ti, 430 Nb (436), 434, 444 e 446, sono stati studiati da Lee (15) con un metodo sostanzialmente identico alla prova EPR, ma da cui si distacca soprattutto per la composizione chimica della soluzione ( $H_2SO_4$ , 3 N), e che è correlabile con il test in solfato di rame-acido solforico 50%, rispetto al quale sembra avere una sensibilità alla determinazione della suscettibilità alla c.i. pressoché identica.

Nel presente lavoro, che si inquadra in una ricerca sistematica sul confronto e sull'applicazione dei metodi elettrochimici per la determinazione della sensibilizzazione di leghe inossidabili (12), si è applicato il metodo di riattivazione agli acciai inossidabili ferritici a basso contenuto di interstiziali (ELI). Non si è cercato di migliorare la sensibilità rispetto alle prove già messe a punto, anche perché queste, diversamente dal caso degli acciai inossidabili austenitici, hanno già una adeguata capacità di determinare la suscettibilità alla c.i. degli acciai inossidabili ferritici. Si sono pertanto mantenute le modalità del test EPR, per la ovvia comodità di una prova unica adattabile a diverse classi di leghe.

clusively to austenitic stainless steels of the AISI 300 series. In particular, these methods were applied under different operating conditions on austenitic stainless steels having a wider range of use (above all in the nuclear industry), i.e. AISI 304 and 304L, which are referred to in all publications on this subject (1-13). Though to a lesser degree, other steels have also been studied, such as: AISI 321 (2, 3, 10), AISI 316 (4, 7, 10), 24Cr-28Ni-Ti (3), 26Cr-28Ni-Ti (3) and 28Cr-20Ni (4).

In most works (8-13), the method followed was the EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) method formulated by Clarke (5, 6), which now seems to be clearly applicable to steels of Type AISI 304, 304L and 321, provided they are not cold-worked. The results agree in affirming the advantages of the EPR test over the conventional tests contained in ASTM regulation A 262, with regard to its greater sensitivity, non-destructive nature and the possibility of conducting it in situ.

The reactivation method has recently been applied to materials other than austenitic stainless steels. Mignone (14) has confirmed the possibility of applying it to Type 800 super-alloys as well, though with slightly different test conditions. Analogous to the results obtained on stainless steels, here too the method offers good sensitivity to low degrees of susceptibility to IGC.

Lee (15) has studied some ferritic stainless steels such as AISI 430, 430 Ti, 430 Nb (436), 434, 444 and 446, with a method that is basically identical to the EPR test, but which differs from it mainly in the chemical composition of the solution (3N  $H_2SO_4$ ). Lee's method can be correlated with the test in copper sulfate-50 percent sulfuric acid in the sense that they are both nearly equally sensitive in determining susceptibility to IGC.

In the present work, which is part of systematic research regarding the comparison and application of electrochemical methods for determining the sensitization of stainless alloys (12), the reactivation method was applied to Extra Low Interstitial (ELI) ferritic stainless steels. No attempt was made at improving the sensitivity of this method with respect to tests already perfected because, unlike the case of austenitic stainless steels, these tests are already adequately able to determine the susceptibility of ferritic stainless steels to IGC. The EPR test conditions were thus maintained because of the obvious convenience of a single test that is adaptable to various classes of alloys.

Along with the EPR test, other tests were conducted in copper sulfate-50 percent sulfuric acid and electrolytic attacks were carried out with oxalic acid. The latter were conducted in order to study the possibility of ap-

TABELLA I - Composizione chimica (% in peso) degli acciai inossidabili ferritici ELI esaminati.

TABLE I - Chemical composition (% in weight) of ELI ferritic stainless steels investigated.

Heat	C	N	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	P	S	O	C+N (ppm)	Ti C+N
18Cr-2Mo	0.0098	0.009	0.20	0.39	18.7	N.D.	2.50	—	N.D.	0.007	N.D.	188	—
ITM 37*	0.0115	0.009	N.D.	0.08	21.7	2.56	2.82	—	N.D.	0.007	0.0065	205	—
ITM 38*	0.003	0.009	N.D.	0.07	22.3	2.61	2.80	0.30	0.01	0.007	0.0030	120	25

N.D. = Not Determined.

\* Produced by the ITM Laboratory, CNR, Cinisello Balsamo.

Accanto al test EPR, si sono eseguite prove in solfato di rame-acido solforico 50% e attacchi elettrolitici con acido ossalico. Questi ultimi sono stati effettuati per studiarne la possibilità di applicazione agli acciai inossidabili ferritici ELI, per avere un test rapido che, seppure qualitativo, possa evidenziare lo stato solubilizzato del materiale (o le piccole precipitazioni di carbonitruri), evitando così prove ulteriori e ben più lunghe.

## 1. Parte sperimentale

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

Si sono presi in esame tre acciai inossidabili ferritici ELI\* di composizione chimica riportata in Tabella I. Gli acciai ITM 37 e 38 (<sup>16,17</sup>), grezzi di laminazione, sono stati riscaldati a 950 °C per 15 min, per ottenere la ricristallizzazione senza eccessiva crescita del grano, e raffreddati in acqua onde evitare la formazione di carbonitruri di cromo, di composti intermetallici (principalmente le fasi  $\sigma$  e  $\chi$ ) e l'infragilimento a 475 °C. Si è così ottenuta una struttura ferritica sulla quale sono stati effettuati trattamenti termici in aria, della durata di 1 h, a 600 °C, 850 °C o 1250 °C, sempre con raffreddamento

\* Gli acciai ITM 37 e 38 sono stati prodotti, lavorati e trattati termicamente dall'Istituto per la Tecnologia dei Materiali Metallici non Tradizionali del CNR di Cinisello Balsamo che ci è gradito ringraziare. L'acciaio 18Cr-2Mo è stato prodotto, lavorato a caldo, a freddo e trattato termicamente al CSM di Roma.

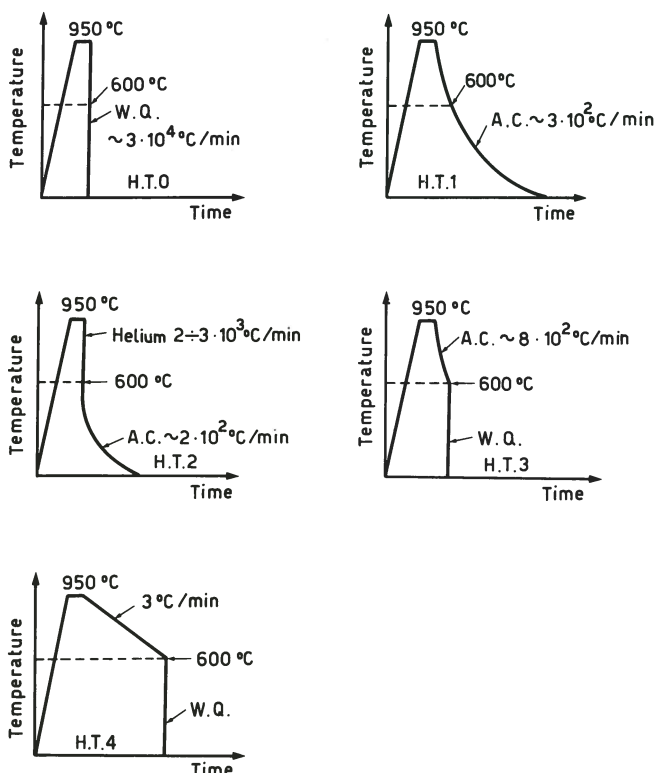


Fig. 1 - Trattamenti termici eseguiti sull'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo.

Fig. 1 - 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel heat treatments.

plying them to ELI ferritic stainless steels, so as to have a rapid test which, though qualitative, would indicate the solubilized state of the alloy (or small carbonitride precipitations), thus avoiding much longer additional tests.

## 1. Experimental

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

Three ELI ferritic stainless steels\* were examined, the composition of which is indicated in Table I. Rolled ITM 37 and 38 steels (<sup>16,17</sup>) were heated at 950 °C for 15 min in order to obtain recrystallization without excess grain growth; they were then water-cooled so as to avoid the formation of chromium carbonitrides, intermetallic compounds (mainly the  $\sigma$  and  $\chi$  phases), and embrittling at 475 °C. We thus obtained a ferritic structure upon which heat treatments were conducted in air for the duration of 1 h at 600 °C, 850 °C or 1250 °C, in each case with cooling in water. The treatment at 1250 °C was also conducted in a vacuum sealed tube. The ASTM grain number for the ITM 37 and 38 steels was found to be 5 and 5.5-6 respectively, except for the treatments at 1250 °C, which produced a grain number of 1.3 and M13 respectively.

Cold-rolled and annealed 18Cr-2Mo steel underwent the following heat treatments (H.T.):

- heating at a constant rate of 640 °C/min;
- holding for 30 s at 950 °C;
- cooling in water (W.Q.) and/or air (A.C.) and/or helium and/or in the furnace (Fig. 1).

The manner in which cooling was carried out allows a distinction to be made between the effect of cooling rate on sensitization at high temperatures (950 °C - 600 °C) and that at temperatures lower than 600 °C. After the heat treatments, the 18Cr-2Mo steel showed an average grain number of 6.7.

From a steel plate of 1.5 mm in thickness, we cut small plates for the tests in copper sulfate-50 percent sulfuric acid, and small disks of 18 mm in diameter for the oxalic acid and potentiokinetic tests. The test specimens were then wet ground with SiC emery paper up to 1000 mesh; the small disks were also cloth polished with diamond paste of up to 1/4  $\mu$ m grain size. The specimens were finally degreased in acetone and washed with distilled water and ethyl alcohol, always in the presence of ultrasonic vibrations.

### 1.2. Measurement of susceptibility to IGC

Susceptibility to IGC was evaluated with the test in copper sulfate-50 percent sulfuric acid (in the presence of copper), as proposed by Streicher (<sup>18,19</sup>). The reasons

\* We wish to thank the Istituto per la Tecnologia dei Materiali Metallici non Tradizionali of the CNR of Cinisello Balsamo, which produced, worked and heat treated the ITM 37 and 38 steels. The 18Cr-2Mo steel was produced, hot- and cold-worked and heat treated at the CSM of Rome.

damento in acqua. Il trattamento a 1250 °C è stato anche eseguito in fiala di quarzo sotto vuoto. Il numero ASTM di grano per gli acciai ITM 37 e 38 è stato trovato rispettivamente pari a 5 e 5,5 + 6, salvo che dopo i trattamenti a 1250 °C, ai quali ha corrisposto una dimensione del grano di 1,3 e M13 rispettivamente. L'acciaio 18Cr-2Mo, laminato a freddo e ricotto, è stato sottoposto a diversi trattamenti termici (T.T.) costituiti da:

- riscaldamento alla velocità costante di 640 °C/min;
- stazionamento per 30 s alla temperatura di 950 °C;
- raffreddamento in acqua (W.Q.) e/o aria (A.C.) e/o elio e/o forno (Fig. 1).

Le modalità con cui è stato eseguito il raffreddamento permettono la separazione dell'effetto della velocità di quest'ultimo sulla sensibilizzazione ad alta temperatura (950 ÷ 600 °C) da quello sulla sensibilizzazione a temperatura minore di 600 °C. Dopo i trattamenti termici l'acciaio 18Cr-2Mo ha presentato una dimensione media di grano pari ad un numero ASTM di 6,7.

Dalla lamiera di 1,5 mm di spessore sono state ricavate delle laminette per prove in solfato di rame-acido solforico 50% e dei dischetti di 18 mm di diametro per le prove con acido ossalico e per quelle potenziodinamiche. I provini sono stati poi levigati ad umido con carte smeriglio al carburo di silicio fino a 1000 mesh; i dischetti sono stati inoltre lucidati ai panni con pasta diamantata fino a 1/4 µm. I provini sono stati infine sgrassati in acetone e lavati con acqua distillata ed alcool etilico in ultrasuoni.

### 1.2. Misura della suscettibilità alla c.i.

La suscettibilità alla c.i. è stata valutata con la prova in solfato di rame-acido solforico 50% (in presenza di rame) secondo quanto proposto da Streicher<sup>(18,19)</sup>. Le ragioni della scelta di questo test sono identiche a quelle già riferite nel lavoro precedente per la prova Strauss modificata<sup>(12)</sup>, e sono legate alla possibilità di paragone con la prova EPR. Il test in solfato di rame-acido solforico 50% (in presenza di rame) è stato eseguito secondo quanto descritto da Sweet<sup>(20)</sup>, e si differenzia dalla prova Strauss modificata (Norma ASTM A 262 Practice E) per il maggior contenuto di acido solforico e per la mancanza di contatto tra i trucioli di rame, posti sul fondo della beuta, e il provino, alloggiato su apposito supporto. La durata massima della prova è stata di 72 h, divise in periodi di 24 h. Al termine di ogni periodo, il provino veniva estratto, lavato, asciugato e pesato per determinarne la perdita in peso. Al termine dell'esposizione i campioni sono stati osservati al microscopio per cercare l'eventuale presenza di «grain dropping» (GD).

La struttura presentata dagli acciai dopo i trattamenti termici è stata evidenziata con attacco elettrolitico in acido ossalico con una procedura uguale a quella riportata nella Norma ASTM A 262 Practice A, valida per gli acciai inossidabili austenitici.

Per gli acciai ITM 37 e 38 si sono eseguiti solo i test in acido ossalico ed EPR, essendo già disponibili in lette-

TABELLA II - Condizioni utilizzate per il test EPR.

TABLE II - EPR test conditions.

Solution	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN
Temperature	30 °C ± 1 °C
Deaeration	Nitrogen, 9 l/h
Specimen surface finish	1/4 µm diamond paste
Specimen preparation	Within one hour of the test
Free corrosion time	~ 6 min
Passivation	2 min at 200 mV vs SCE
Reactivation sweep rate	6 V/h

for choosing this test are identical to those already indicated in the previous work for the modified Strauss test<sup>(12)</sup>, and are tied to the possibility of comparing this test with the EPR test. The test in copper sulfate-50 percent sulfuric acid (in the presence of copper) was conducted as described by Sweet<sup>(20)</sup> and differs from the modified Strauss test (ASTM Regulation A 262, Practice E) in its higher sulfuric acid content and in the lack of contact between the copper turnings (placed in the bottom of the flask) and the test specimen (placed on an appropriate support). The maximum duration of the test was 72 h, divided into 24 h periods. At the end of each period, the specimen was extracted, washed, dried and weighed in order to determine weight loss. At the end of the test, the specimens were observed under a microscope in order to identify any eventual grain droppings (GD).

The structure of the steels after heat treatment was made evident by electrolytic attack in oxalic acid, by means of the same procedure indicated for austenitic stainless steels in the ASTM Regulation A 262 Practice A.

For the ITM 37 and 38 steels, only the oxalic acid and EPR tests were carried out, since data are already available regarding tests in copper sulfate-50 percent sulfuric acid<sup>(16)</sup>.

On the basis of preliminary tests, the conditions (Table II) used for the EPR tests conducted on ELI ferritic stainless steels were basically identical to those adopted for AISI 304 austenitic stainless steel<sup>(12)</sup>. During the tests conducted on ITM 37 and ITM 38 steels, it was noted that the free corrosion potential ( $E_{corr}$ ) slowly becomes less noble over time (and in particular, that it remains more noble for ITM 38 than for ITM 37). After 6 min of free corrosion, we then proceeded with cathodic activation for 5 min at -600 mV vs SCE; corrosion potential was then established at values between -450 and -460 mV vs SCE. Alternate use was also made of cathodic activation for 5 min at a c.d. of 10 mA/cm<sup>2</sup>, however this produced more dispersed  $E_{corr}$  values. After 3 min, we then proceeded with passivation\*. No cathodic activation was carried out on the 18Cr-2Mo steel, which nevertheless presented stable  $E_{corr}$  values of around -490 mV vs SCE.

\* Passivation was conducted at 200 mV vs SCE for 2 min (Table II), though for ITM 37 and 38 steels, which have a high chromium content, and thus a greater tendency towards passivation, a time of 1 min can be used without any great variation in the polarization curve.

ratura i dati relativi alla prova in solfato di rame-acido solforico 50% (16).

In base a prove preliminari, si sono assunte, per le prove EPR condotte sugli acciai inossidabili ferritici, condizioni (Tabella II) e modalità sostanzialmente uguali a quelle adottate per l'acciaio inossidabile austenitico AISI 304 (12). Durante le prove EPR condotte sugli acciai ITM 37 e 38, si è notato che il potenziale di corrosione libera ( $E_{corr}$ ) si snobilita lentamente nel tempo (ed in particolare si mantiene più nobile nel caso dell'ITM 38 rispetto all'ITM 37). Si è pertanto proceduto, dopo 6 min di corrosione libera, ad attivazione catodica per 5 min a  $-600$  mV vs SCE; il potenziale di corrosione si è così stabilizzato su valori compresi tra  $-450$  e  $-460$  mV vs SCE. In alternativa si è usata anche l'attivazione catodica per 5 min ad una d.d.c. di  $10$  mA/cm<sup>2</sup> ottenendo però valori di  $E_{corr}$  più dispersi. Dopo 3 min si è pro-

## 2. Results and discussion

*Figs. 2 and 3 show the structures that the steels displayed after oxalic acid attack.*

*The ITM 37 specimens which had been annealed (Fig. 2a) and vacuum heated at  $1250$  °C for 1 h (Fig. 2e) displayed a graded attack morphology, analogous to the step structure for austenitic steels in the solubilized state; the latter structure was found in the titanium stabilized ITM 38 steel for each heat treatment. Instead, grooves at the grain boundary (similar to those of the ditch structure) were found on the ITM 37 steel after heat treatment at  $600$  °C,  $850$  °C and  $1250$  °C in air (Figs. 2b, c, d). This attack morphology is the result of the dissolution of the chromium carbonitrides observed at the TEM (16).*

*An analogous ditch structure was found in the 18Cr-*

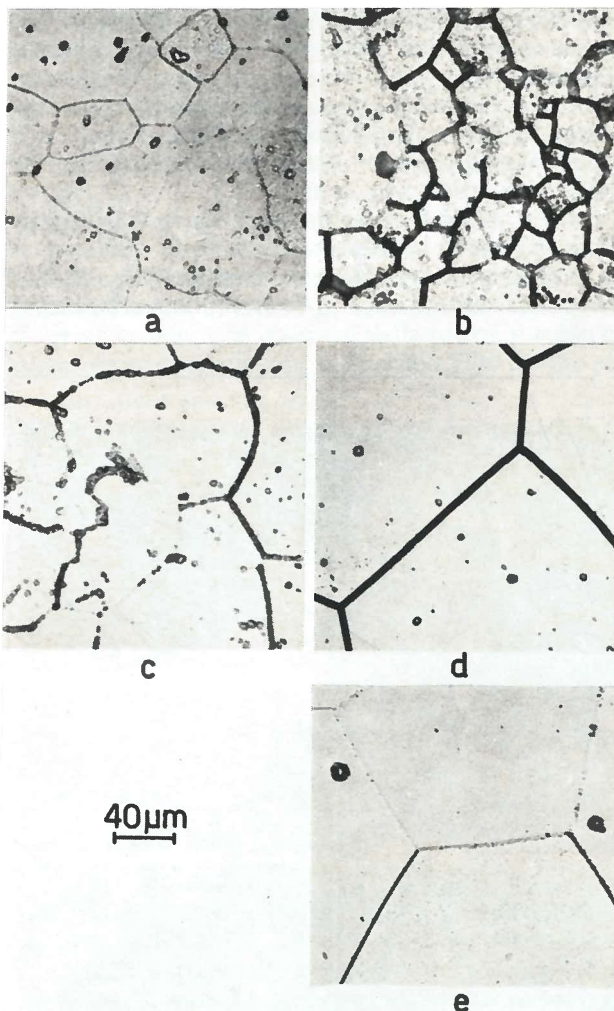


Fig. 2 - Attacco con acido ossalico (ASTM A 262 Practice A). Micrografie dell'acciaio inossidabile ferritico ELI ITM 37 dopo ricottura a  $950$  °C per 15 min (a), seguita da un trattamento termico di 1 h a  $600$  °C (b),  $850$  °C (c),  $1250$  °C in aria (d) o  $1250$  °C sotto vuoto (e).

*Fig. 2 - Oxalic acid test (ASTM A 262 Practice A). Etch structures of ITM 37 ELI ferritic stainless steel solution annealed (a) and after 1 h of heat treatment at  $600$  °C (b),  $850$  °C (c),  $1250$  °C in air (d) or  $1250$  °C in a vacuum (e).*

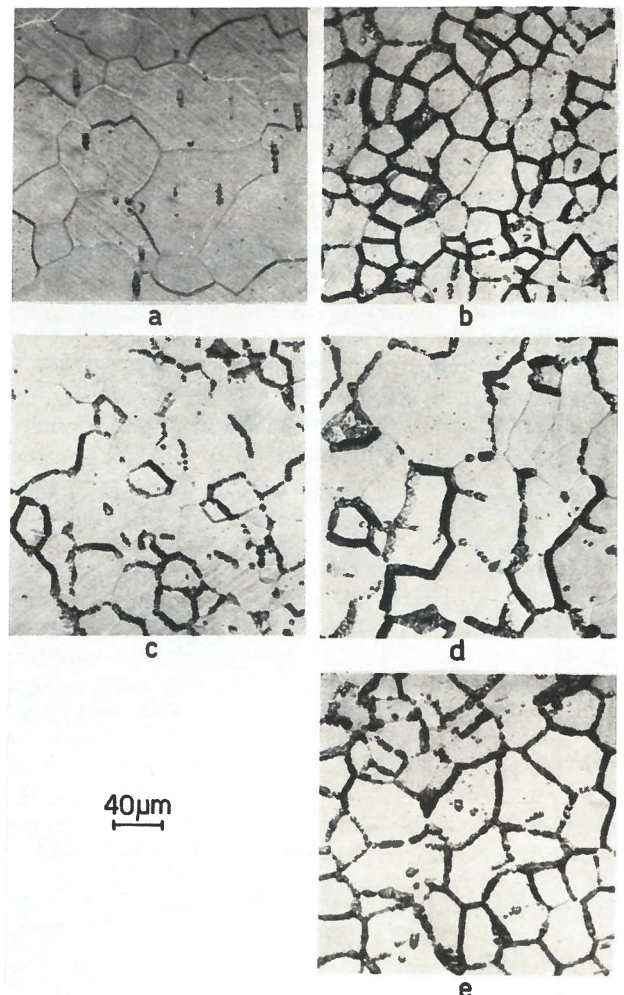


Fig. 3 - Attacco con acido ossalico (ASTM A 262 Practice A). Micrografie dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo dopo i trattamenti termici T.T.0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e).

*Fig. 3 - Oxalic acid test (ASTM A 262 Practice A). Etch structures of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel after heat treatments H.T.0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d) and 4 (e).*

ceduto alla passivazione\*. Non è stata effettuata alcuna attivazione catodica sull'acciaio 18Cr-2Mo, che comunque ha presentato valori di  $E_{\text{corr}}$  stabili, intorno a  $-490 \text{ mV vs SCE}$ .

## 2. Risultati e discussione

Le strutture mostrate dagli acciai dopo attacco con acido ossalico sono raccolte nelle Figg. 2 e 3. I provini di acciaio ITM 37 ricotti (Fig. 2a) e dopo riscaldamento sotto vuoto a  $1250^\circ\text{C}$  per 1 h (Fig. 2e) presentano una morfologia d'attacco a gradini, analoga alla struttura «step» per gli acciai austenitici allo stato solubilizzato; quest'ultima è posseduta dall'acciaio ITM 38 stabilizzato al titanio per ogni trattamento termico. Solchi al bordo di grano, simili a quelli della struttura «ditch», sono invece presenti sull'acciaio ITM 37 dopo trattamento termico a  $600^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  e  $1250^\circ\text{C}$  in aria (Figg. 2b, c, d). Questa morfologia d'attacco deriva dalla dissoluzione dei carbo-nitruri di cromo osservati al TEM (<sup>16</sup>). Analoga struttura «ditch» è mostrata dall'acciaio 18Cr-2Mo per qualunque velocità di raffreddamento (Fig. 3)

\* Quest'ultima è stata eseguita a  $200 \text{ mV vs SCE}$  per 2 min (Tabella II), anche se per gli acciai ITM 37 e 38 con contenuto di cromo maggiore, e quindi con maggior tendenza a passivarsi, un tempo di 1 min può essere usato senza notevoli variazioni sull'andamento della curva di polarizzazione.

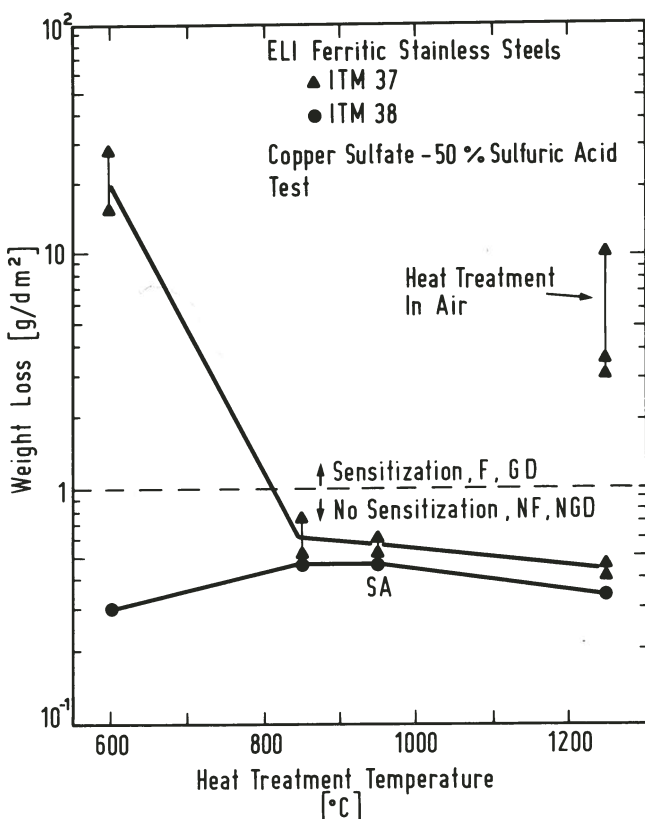


Fig. 4 - Influenza del trattamento termico sulla c.i. degli acciai inossidabili ferritici ELI ITM 37 e 38 nella prova in solfato di rame-acido solforico 50%. F = fessurazione; NF = non fessurazione; GD = «Grain Dropping»; NGD = «No Grain Dropping»; SA = acciaio allo stato solubilizzato.

2Mo steel, regardless of the cooling rate (Fig. 3); the only exception was the W.Q. which led to a step structure (Fig. 3a). Nevertheless, among the heat treatments characterized by a ditch structure, the ones involving slow coolings at high temperatures (where a faster, and thus greater, precipitation of chromium carbonitrides is possible) led to a structure which underwent a more homogeneous and more intense attack.

The possibility of obtaining specimens which are unaffected by the precipitation of chromium-rich carbonitrides allows us to extend the oxalic acid test to ELI ferritic stainless steels. In fact, in conventional commercial ferritic stainless steels of Type AISI 430 and 446, chromium carbonitrides are always present, due to their high precipitation rate, while dechromized zones are often quickly sealed, due to the rapid diffusion of chromium in the ferritic matrix. Consequently, a ditch structure would always appear after the oxalic acid test, thus rendering the test itself inapplicable (<sup>17</sup>). This observation, made by Streicher, is not valid for ferritic stainless steels which have been effectively stabilized (<sup>20</sup>) or which have low levels of carbon and nitrogen, as shown here. In fact, in these latter steels, precipitation and sealing occur during longer periods of time, and thus all three structures — step, dual and ditch — can appear after attack with oxalic acid.

Figs. 4 (<sup>16</sup>), 5 and 6 show the results of tests in copper sulfate-50 percent sulfuric acid.

The ITM 38 steel never became sensitized (Fig. 4); this corresponds to the lack of chromium carbonitride

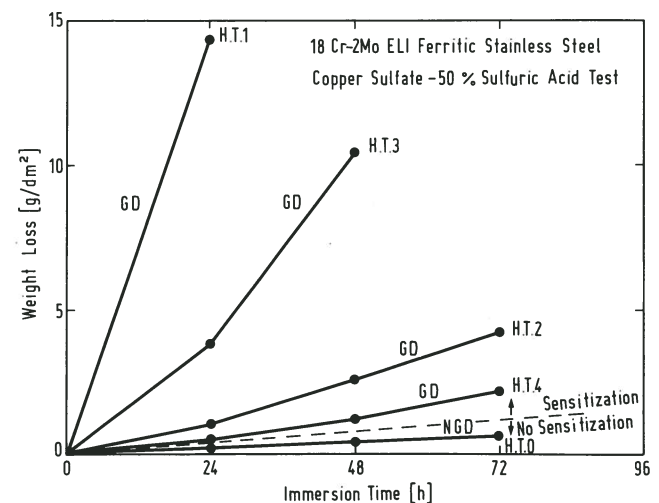


Fig. 5 - Perdita di peso dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo nella prova in solfato di rame-acido solforico 50%, in funzione del trattamento termico.

Fig. 5 - Weight loss of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel in copper sulfate-50% sulfuric acid test, as a function of heat treatment.

Fig. 4 - Effect of heat treatment on IGC of ITM 37 and 38 ELI ferritic stainless steels in copper sulfate-50% sulfuric acid test. F = Fissuring; NF = No Fissuring; GD = Grain Dropping; NGD = No Grain Dropping; SA = solution annealed steel.

ad eccezione del W.Q. che porta alla struttura «step» (Fig. 3a). All'interno dei trattamenti caratterizzati dalla struttura «ditch» è comunque possibile individuare una struttura più omogenea e maggiormente attaccata per i raffreddamenti lenti ad alta temperatura, dove è possibile una più rapida e quindi maggiore precipitazione dei carbo-nitruri di cromo.

La possibilità di ottenere provini indenni dalla precipitazione di carbo-nitruri ricchi in cromo rende possibile l'estensione del test in acido ossalico agli acciai inossidabili ferritici ELI. Infatti, nei classici acciai inossidabili ferritici commerciali tipo AISI 430 e 446 sono sempre presenti carbo-nitruri di cromo, a causa della loro elevata velocità di precipitazione, mentre le zone decromizzate sono spesso sigillate in tempi brevi per la rapida diffusione del cromo nella matrice ferritica. Dopo il test in acido ossalico, di conseguenza, apparirebbe sempre una struttura «ditch», rendendo così inapplicabile il test stesso (21). Questa osservazione, dovuta a Streicher, non è valida per gli acciai inossidabili ferritici efficacemente stabilizzati (20) o con bassi tenori di carbonio e azoto, come qui evidenziato. In questi ultimi acciai, infatti, la precipitazione e la sigillatura avvengono in tempi più lunghi, e quindi dopo attacco con acido ossalico possono apparire tutte e tre le strutture: «step», «dual» e «ditch».

Nelle Figg. 4 (16), 5, 6 sono riportati i risultati delle prove in solfato di rame-acido solforico 50%.

L'acciaio ITM 38 non risulta mai sensibilizzato (Fig. 4), in accordo con l'assenza di precipitazione di carbo-nitruri di cromo, non osservati nella prova in acido ossalico. Analogamente, anche l'acciaio ITM 37 allo sta-

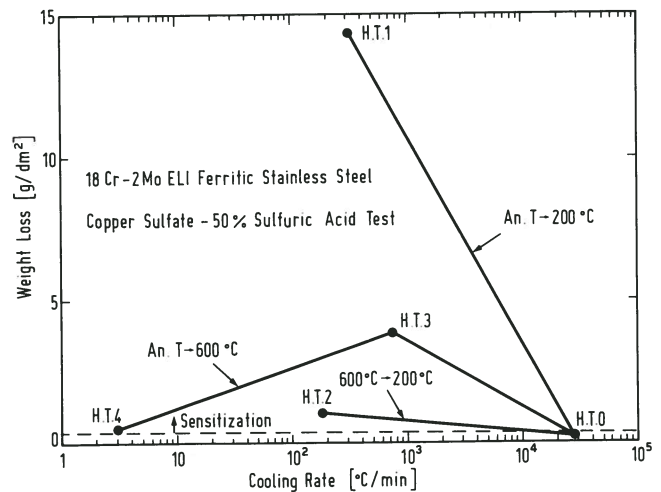
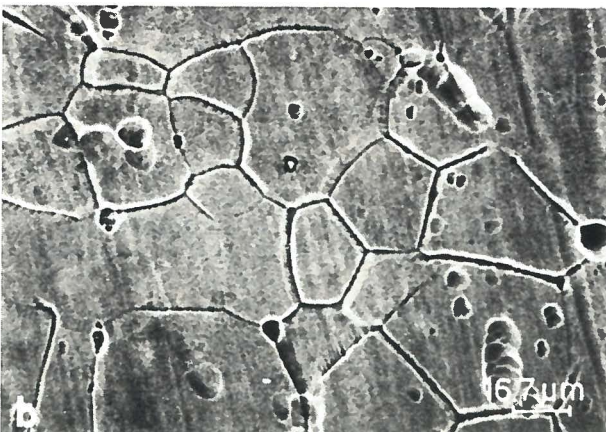


Fig. 7 - Prova in solfato di rame-acido solforico 50%. Influenza della velocità di raffreddamento sulla c.i. dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo. An.T = temperatura di solubilizzazione.

Fig. 7 - Copper sulfate-50% sulfuric acid test. Effect of cooling rate on IGC of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel. An.T = solution annealing temperature.

precipitates, which had not been observed in the oxalic acid test. Analogously, in the solubilized state and after treatment for 1 h at 1250 °C (in a vacuum) or 850 °C, the ITM 37 steel also showed low weight losses. No chromium-depleted zones were formed at 850 °C, despite the precipitation of chromium carbonitrides (Fig. 2c), because the high temperatures had facilitated the rediffusion of chromium from inside the grains to their boundaries. At 600 °C, this rediffusion was greatly reduced, and thus the alloy became sensitized. In the treatment at 1250 °C in air, sensitization did not occur during the high temperature holding, where the chromium carbonitrides could not precipitate, but rather during cooling in water (Fig. 2d). In fact, starting from 1250 °C, after the steel has absorbed nitrogen from the atmosphere, chromium nitride precipitation speeds up and, as a result, so does the formation of chromium-depleted zones when the cooling process traverses (even at high cooling rates) the critical temperature range of 900 °C - 500 °C (high temperature sensitization) (16).

Fig. 5 shows the progressive weight losses in 18Cr-2Mo steel with prolonged exposure to the copper sulfate-50 percent sulfuric acid test solution. As we can see, there is a rather marked and progressively faster weight loss in sensitized specimens, due to grain dropping (Fig. 6a). The specimen that was water-cooled reveals low weight loss and no grain dropping (Fig. 6b).

Fig. 7 shows the results of tests in copper sulfate-50 percent sulfuric acid for 24 h as a function of the specimens cooling rate (see Fig. 1). The three curves in

Fig. 6 - Prova in solfato di rame-acido solforico 50%. Micrografie al SEM dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo raffreddato in aria (a) o in acqua (b) dopo esposizione alla soluzione di prova.

Fig. 6 - Copper sulfate-50% sulfuric acid test. SEM photographs of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel A.C. (a) or W.Q. (b) after exposure to test solution.

to solubilizzato e dopo trattamento di 1 h a 1250 °C (sotto vuoto) o 850 °C mostra basse perdite di peso. Alla temperatura di 850 °C non si ha la formazione di zone impoverite in cromo, nonostante la precipitazione di carbo-nitruri di cromo (Fig. 2c), per la ridiffusione di questo elemento dall'interno del grano, facilitata dall'alta temperatura. A 600 °C tale ridiffusione è notevolmente ridotta, per cui si ha sensibilizzazione della lega. Nel trattamento a 1250 °C in aria la sensibilizzazione non avviene durante lo stazionamento ad alta temperatura, dove i carbo-nitruri di cromo non possono precipitare, ma durante il raffreddamento in acqua (Fig. 2d). Infatti, a partire da tale elevata temperatura si ha, in seguito all'assorbimento da parte dell'acciaio di azoto dall'ambiente, l'accelerazione della precipitazione di nitruri di cromo e quindi la formazione di aree impoverite durante il pur veloce attraversamento dell'intervallo critico di 900 °C - 500 °C (<sup>16</sup>) (sensibilizzazione da alta temperatura).

Gli andamenti delle perdite di peso con la durata dell'esposizione alla soluzione di prova solfato di rame-acido solforico 50% per l'acciaio 18Cr-2Mo sono riportati in Fig. 5. Si nota una progressiva accelerazione, più o meno marcata, della perdita in peso dei provini sensibilizzati, dovuta allo scalzamento dei grani (Fig. 6a). Il provino raffreddato in acqua mostra valori bassi di perdita di peso ed assenza di GD (Fig. 6b).

La Fig. 7 raccoglie i risultati delle prove, sempre in solfato di rame-acido solforico 50% a 24 h, in funzione della velocità di raffreddamento (Fig. 1). Le tre curve che vi appaiono mostrano l'effetto della velocità di raffreddamento in tutto l'intervallo di temperatura (An. T - 200 °C), per temperature maggiori (An. T - 600 °C) e minori (600 °C - 200 °C) di 600 °C. In particolare, diminuendo la velocità di raffreddamento da W.Q. (T.T.0) ad A.C. (T.T.1) è permessa una estesa precipitazione di carbo-nitruri di cromo (Fig. 3b) accompagnata da un notevole grado di sensibilizzazione. Il raffreddamento in aria è poi più pericoloso nell'intervallo tra 950 °C e 600 °C (T.T.3) dove la velocità di nucleazione e precipitazione è più alta, che al di sotto di 600 °C (T.T.2). L'ulteriore rallentamento del raffreddamento ad alta temperatura (T.T.4) sembra comportare un parziale recupero del materiale, poiché lo stazionamento ad alta temperatura permette la ridiffusione del cromo dall'interno del grano, sigillando così le zone impoverite. A riprova, la precipitazione dei carbo-nitruri, che può così avvenire in misura estesa, è molto maggiore per il T.T.4 che per il T.T.3 (Fig. 3e, d) ed è paragonabile al caso del T.T.1, rispetto al quale l'acciaio risulta tuttavia molto meno sensibilizzato.

Si deve infine osservare come per gli acciai inossidabili ferritici ELI del tipo 18Cr-2Mo, la velocità di raffreddamento debba essere estremamente elevata (~ W.Q.) o molto lenta, inferiore a ~ 1 °C/min, per ottenere un materiale non suscettibile di c.i. in ambienti debolmente ossidanti. Nell'impossibilità pratica di effettuare un tale raffreddamento è giocoforza ricorrere alla stabilizzazione con titanio e/o niobio, ad impedire la precipitazione dei carbo-nitruri di cromo (confrontare l'acciaio ITM 37 con l'ITM 38).

Il confronto tra le Figg. 2 e 4 e tra le Figg. 3 e 5 o 7 sembrerebbe consentire l'estensione del significato del test in acido ossalico dagli acciai inossidabili austenitici a

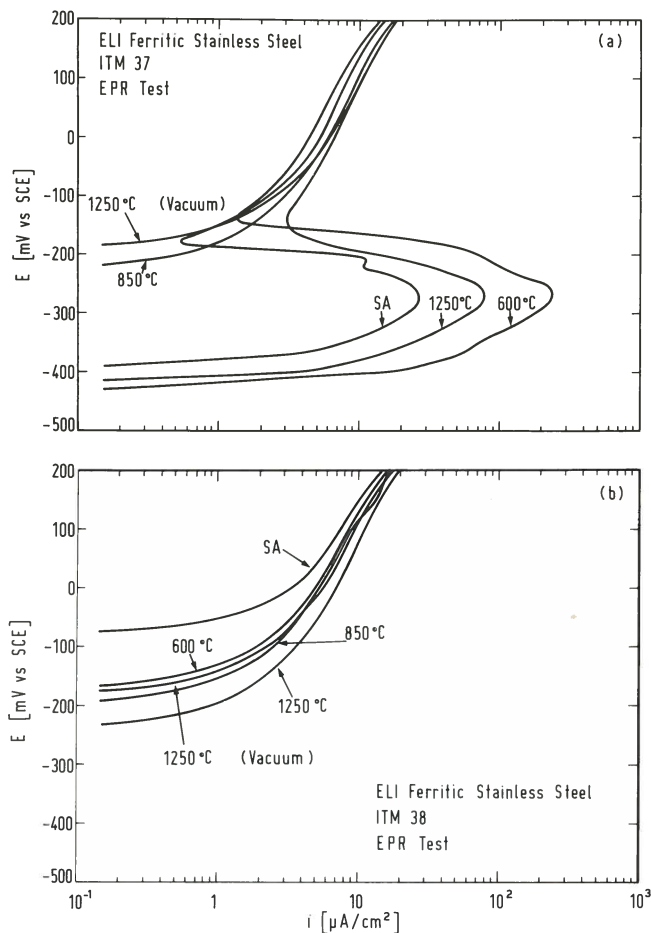


Fig. 8 - Influenza del trattamento termico sulle curve potenziodinamiche di riattivazione dell'acciaio inossidabile ferritico ELI ITM 37 (a) e ITM 38 (b).

Fig. 8 - Effect of heat treatment on potentiokinetic reactivation curves of ITM 37 (a) and ITM 38 (b) ELI ferritic stainless steels.

Fig. 7 demonstrate the effect of cooling rate over the entire temperature range (An. T - 200 °C), for higher temperatures (An. T - 600 °C) and for temperatures lower than 600 °C (600 °C - 200 °C). In particular, if the cooling rate is reduced from W.Q. (H.T.0) to A.C. (H.T.1), we obtain an extended precipitation of chromium carbonitrides (Fig. 3b), together with a high degree of sensitization. Cooling in air is more dangerous in the temperature range of 950 °C to 600 °C (H.T.3), where nucleation and precipitation occur at a faster rate than at temperatures below 600 °C (H.T.2). Further slow-down in cooling at high temperatures (H.T.4) seems to involve a partial recovery of the alloy, since holding at high temperatures allows the rediffusion of chromium from inside the grains to their boundaries, thus sealing the depleted zones. In confirmation of this, carbonitride precipitation, which can thus occur in an extended manner, is much greater for H.T.4 than for H.T.3 (Figs. 3e and d), and is comparable to H.T.1, except that the steel is much less sensitized. Finally, it should be observed that for ELI ferritic stainless steels of Type 18Cr-2Mo, the cooling rate must be extremely fast (~ W.Q.) or very slow (less than ~ 1 °C/min) in order to obtain an alloy which is not susceptible to IGC in a slightly oxidizing environment.



quelli ferritici ELI in esame. Infatti, la struttura «step» è trovata abbinata alla pratica assenza di suscettibilità alla c.i. D'altra parte la struttura «ditch» è mostrata sia da campioni con bassi gradi di sensibilizzazione, sia da campioni maggiormente sensibilizzati, poiché, come già detto, è relativa solo alla presenza dei carbo-nitruri di cromo.

I risultati delle prove EPR sugli acciai ITM 37 e 38 sono riportati rispettivamente nelle Figg. 8a e 8b. Le curve potenziodinamiche evidenziano la riattivazione solo per l'acciaio ITM 37 allo stato ricotto e dopo i trattamenti a 600 °C e 1250 °C in aria. Alla riattivazione dei provini corrisponde la comparsa di attacco intergranulare (Fig. 9), assente nel caso del provino ricotto. La riattivazione

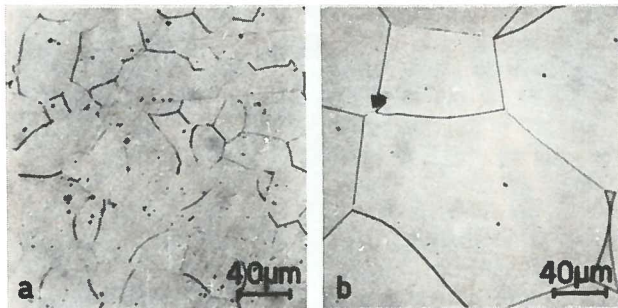


Fig. 9 - Aspetto, dopo prova EPR, dell'acciaio inossidabile ferritico ELI ITM 37 sottoposto a trattamento termico di 1 h a 600 °C (a) o 1250 °C in aria (b).

Fig. 9 - EPR test. Etch structures of ITM 37 ELI ferritic stainless steel heated 1 h at 600 °C (a) or 1250 °C in air (b).

When conditions make it impossible to conduct cooling in this manner, recourse must be made to stabilization with titanium and/or niobium, in order to prevent chromium carbonitride precipitation (compare the ITM 37 steel with the ITM 38).

If we compare Figs. 2 and 4, and Figs. 3 and 5 or 7, it would seem that the significance of the oxalic acid test could be extended from the austenitic stainless steels to the ELI ferritic steels examined here. In fact, the step structure is found when there is practically no susceptibility to IGC. On the other hand, the ditch structure is found both in specimens with low degrees of sensitization and in those which are more sensitized since, as we have already indicated, this structure is relative only to the presence of chromium carbonitrides.

Figs. 8a and 8b show the results of EPR tests on ITM 37 and 38 steels respectively. The potentiokinetic curves reveal reactivation only for the ITM 37 steel in the annealed state and after heat treatments at 600 °C and 1250 °C in air. The reactivation of the test specimens corresponds to the appearance of intergranular attack (Fig. 9), which is absent in the case of the annealed alloy. Reactivation is scarce in the latter, particularly if it is compared to the specimen heated at 600 °C\*.

The progression presented by the specific anodic charge  $Q/\bar{A}$  ( $\bar{A}$  = apparent area of the electrode) as a function of the heating temperature (Fig. 10), seems to contrast with the attack morphology. In fact, the higher  $Q/\bar{A}$  value corresponds to the fragmented attack of Fig. 9a, while a lower  $Q/\bar{A}$  value corresponds to a continuous attack (Fig. 9b). The contrast is reduced if the

\* The potentiokinetic curve relative to heat treatment at 1250 °C in air cannot be directly compared to the other two curves, because of the different size of the alloy grain.

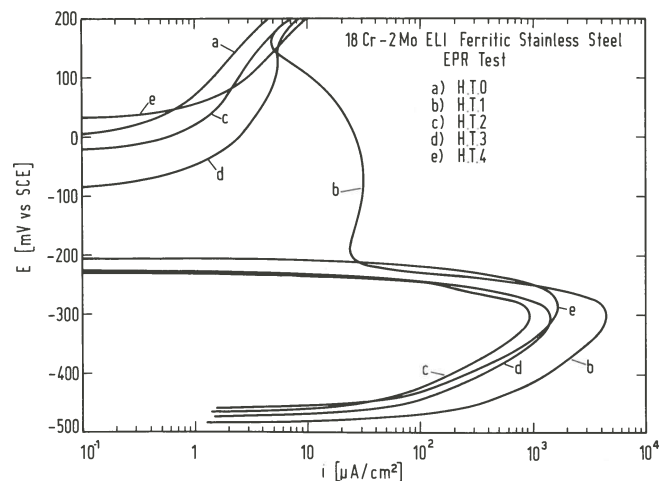
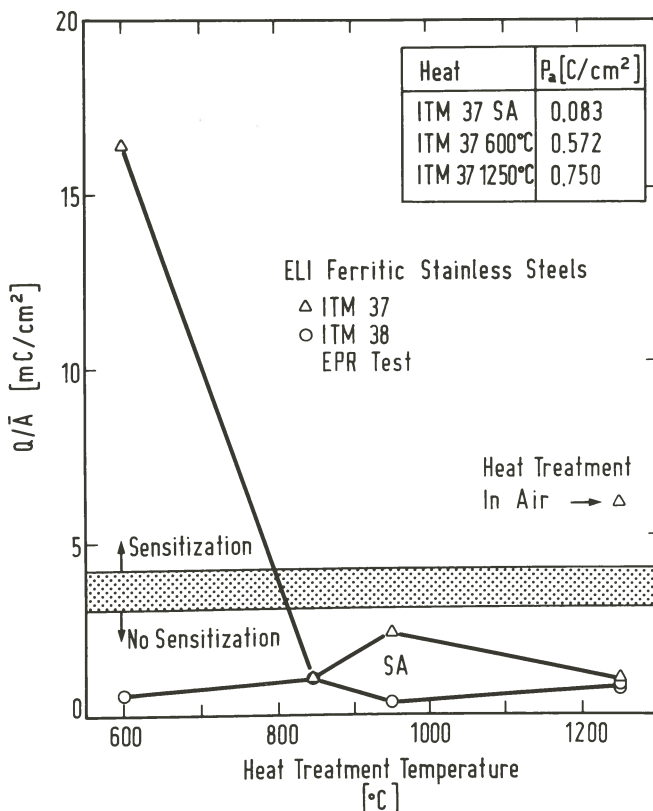


Fig. 11 - Influenza del trattamento termico sulle curve potenziodinamiche di riattivazione dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo.

Fig. 11 - Effect of heat treatment on potentiokinetic reactivation curves of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel.

Fig. 10 - Influenza del trattamento termico sulla c.i. degli acciai inossidabili ferritici ELI ITM 37 e 38 nella prova EPR.

Fig. 10 - Effect of heat treatment on IGC of ITM 37 and 38 ELI ferritic stainless steels in EPR test.

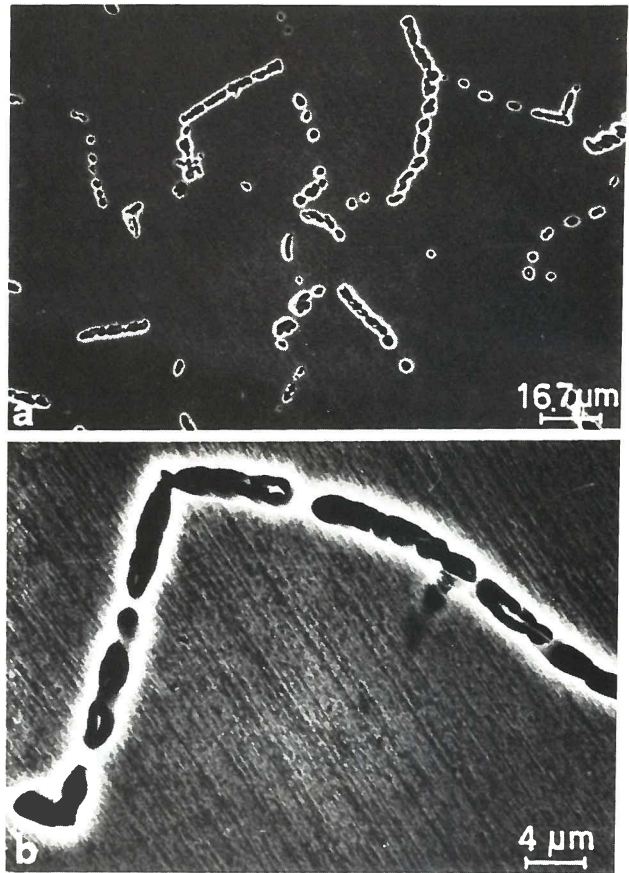
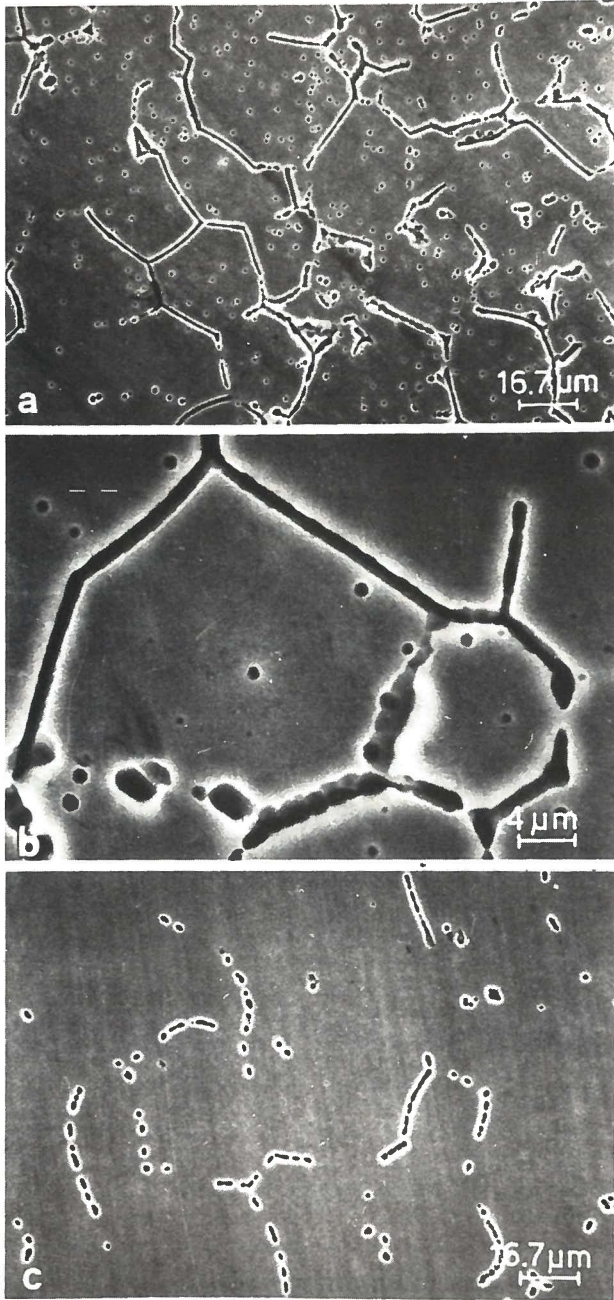


Fig. 13 - Micrografie al SEM, dopo prova EPR, dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo sottoposto al trattamento termico T.T.4.

Fig. 13 - EPR test. SEM photographs of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel after H.T.4 heat treatment.

← Fig. 12 - Micrografie al SEM, dopo prova EPR, dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo sottoposto a trattamento termico T.T.1 (a, b) o T.T.2 (c).

Fig. 12 - EPR test. SEM photographs of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel after H.T.1 (a, b) or H.T.2 (c) heat treatments.

di quest'ultimo è scarsa, specie se paragonata con il campione riscaldato a 600 °C\*.

L'andamento della carica anodica specifica  $Q/\bar{A}$  ( $\bar{A}$  = area apparente dell'elettrodo) in funzione della temperatura di riscaldamento (Fig. 10) sembra in contrasto con la morfologia dell'attacco; infatti, il valore più alto di  $Q/\bar{A}$  è abbinato con l'attacco più frazionato di Fig. 9a, mentre un valore più piccolo di  $Q/\bar{A}$  è abbinato con un attacco continuo (Fig. 9b). La contraddizione viene meno se si normalizza la carica rispetto alla superficie attaccata adiacente ai bordi di grano (GBA = Grain Boundary Area; vedere i dati di  $P_a = Q/GBA$  nel riquadro di Fig. 10).

\* La curva potenziodinamica relativa al trattamento a 1250 °C in aria non è confrontabile direttamente con le altre due a causa della differente dimensione del grano della lega.

charge is normalized with respect to the attacked surface adjacent to the grain boundaries (GBA = Grain Boundary Area; see the data for  $P_a = Q/GBA$  in the box in Fig. 10).

Test specimens susceptible to IGC reveal high values for  $Q/\bar{A}$  and  $P_a$ , even though these values are much lower than those measured on austenitic stainless steels. In particular, the  $P_a$  threshold value, which identifies the sensitized state, seems to be at least one order of magnitude smaller (it should be recalled that the threshold for AISI 304 is around 2 C/cm<sup>2</sup> (6,12)). This is due essentially to the narrower width of the areas attacked at the grain boundary; in fact, in calculating  $P_a$ , we adopted the charge normalization proposed by Clarke (6) for AISI 304 austenitic stainless steel. This normalization presumes that the «width of the grain boundary» is equal to a nominal value of 0.5 μm, even

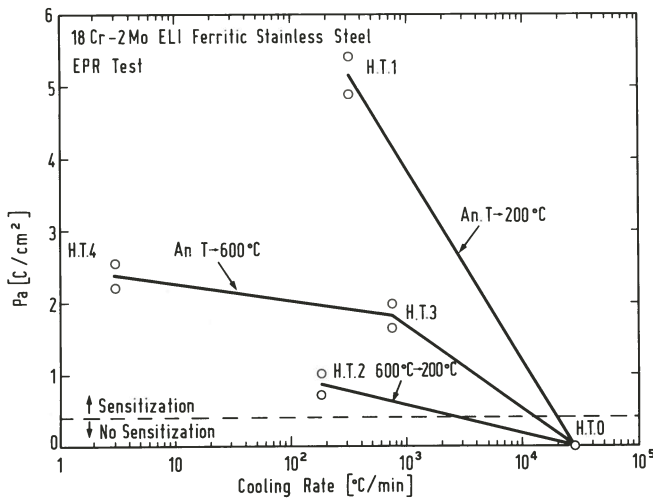


Fig. 14 - Prova EPR. Influenza della velocità di raffreddamento sulla c.i. dell'acciaio inossidabile ferritico ELI 18Cr-2Mo.

Fig. 14 - EPR test. Effect of cooling rate on IGC of 18Cr-2Mo ELI ferritic stainless steel.

I provini suscettibili di c.i. mostrano valori di  $Q/\bar{A}$  e  $P_a$  più elevati, pur restando tali valori notevolmente al di sotto di quelli misurati negli acciai inossidabili austenitici. In particolare il valore di soglia di  $P_a$ , che individua lo stato sensibilizzato, sembra essere più piccolo almeno di un ordine di grandezza (si ricorda che la soglia per l'AISI 304 è pari a circa  $2 \text{ C/cm}^2$  (5,6,12)). Ciò è dovuto essenzialmente alla minor larghezza delle aree attaccate al bordo di grano; infatti, nel calcolo di  $P_a$  si è qui adottata la normalizzazione della carica come proposto da Clarke (5,6) per l'acciaio inossidabile austenitico AISI 304. Tale normalizzazione assume la «larghezza del bordo di grano» pari ad un valore nominale di  $0,5 \mu\text{m}$  anche se in effetti le zone interessate all'attacco possono raggiungere valori di  $3 \div 5,5 \mu\text{m}$  (12,13). D'altra parte, le aree superficiali dell'acciaio ITM 37 attaccate nelle prove EPR sembrano essere almeno un ordine di grandezza più sottili e quindi anche la  $P_a$  di soglia, mantenendo costanti i valori della formula di normalizzazione, deve proporzionalmente ridursi ( $\sim 0,1 \text{ C/cm}^2$ ). La ragione del restringimento delle zone attaccate al bordo di grano è da cercarsi nell'effetto della composizione chimica degli acciai esaminati. La riattivazione dei provini sensibilizzati ha luogo, nella prova EPR, certamente nelle zone impoverite in cromo poste intorno ai carburi (22). Qui il film, essendo intrinsecamente meno resistente, viene facilmente attaccato nell'ambiente acido in presenza degli ioni  $\text{SCN}^-$ ; la dissoluzione anodica conseguentemente procede lungo il bordo di grano. Ora l'aggregabilità del film di passivazione dipende dalla concentrazione di tiocianato della soluzione e dal tenore di cromo della lega (nonché dalla presenza o meno del molibdeno); la prima è rimasta costante, mentre il secondo cresce passando dall'acciaio inossidabile austenitico AISI 304 (12) a quello ferritico ELI ITM 37 (ed in più vi è molibdeno). Quest'ultimo fattore tende a rafforzare il film di passivazione e quindi a contrastare l'allargamento dell'attacco al bordo di grano da parte degli ioni  $\text{SCN}^-$ . Le zone impoverite, inoltre, dovrebbero essere più strette anche per l'au-

though the areas actually affected by the attack can reach values of  $3 - 5,5 \mu\text{m}$  (12,13). On the other hand, the surface areas of ITM 37 steel which were attacked during the EPR tests seem to be at least one order of magnitude narrower and thus, the  $P_a$  threshold should also be reduced to the same degree ( $\sim 0,1 \text{ C/cm}^2$ ), if the values of the normalization formula are kept constant.

The reason for the reduction in the area attacked at the grain boundary is to be sought in the effect of the chemical composition of the steels examined. In the EPR test, the reactivation of sensitized specimens definitely takes place in the chromium-depleted areas located around the carbides (22). Since the film is intrinsically less resistant in these areas, it is easily attacked in the acid environment in the presence of  $\text{SCN}^-$  ions; consequently, anodic dissolution proceeds along the grain boundary. Now, the «attackability» of the passivation film depends upon the concentration of thiocyanate in the solution and upon the amount of chromium in the alloy (as well as the presence or absence of molybdenum). The former remained constant, while the latter increases as we change from AISI 304 steel (12) to ITM 37 (in addition, there is some molybdenum). The latter factor tends to reinforce the passivation film and thus prevents  $\text{SCN}^-$  ions from spreading their attack at the grain boundary. Furthermore, the chromium-depleted zones should be narrower, also because of the increased diffusion rate and the higher chromium content of the ferritic matrix.

From the results presented, and above all from Figs. 4 and 10, we can conclude that EPR tests can be applied to ELI ferritic stainless steels, Type 22Cr-3Ni-3Mo, though the test conditions should be carefully evaluated, particularly in relation to the higher chromium content of these alloys (for example, an increase in the thiocyanate concentration of the solution could be considered: in this way, the reactivation of sensitized specimens could be increased, but to the detriment of the test's versatility).

Finally, Fig. 11 shows some of the EPR curves obtained on 18Cr-2Mo steel. A pronounced reactivation was obtained for all of the sensitized specimens; there was very little or no reactivation ( $i_{\text{peak}} = 6,5 \mu\text{A/cm}^2$ ) for the only specimen cooled in water\*. In correspondence with this reactivation, a grain boundary attack was observed, of the type described in Figs. 12 and 13 for some coolings. The attack is continuous for the steel which underwent H.T.1 and which consequently shows a high value for the anodic charge  $Q$ ; the attack is, instead, broken up into small segments as we change from H.T.1 to H.T.3 and H.T.2. On the specimen that was submitted to H.T.4, the attack seems to be wider than the previous ones, though not as deep.

When conducted on the same specimen, the EPR tests reveal good reproducibility.

\* The EPR curves for the air-cooled specimen present a second, less accentuated peak, corresponding to  $-80 \text{ mV vs SCE}$  (Fig. 11). Microscopic observation of the specimen that had undergone an EPR test in which the potential had been arrested at this value ( $-80 \text{ mV vs SCE}$ ) and maintained at the same for 24 h, revealed very weak grain boundary attack. During the test, the current continuously decreased and consequently was always at extremely low values.

mentata velocità di diffusione ed il maggior tenore del cromo nella matrice ferritica.

Dai risultati esposti, e soprattutto dalle Figg. 4 e 10, si deduce la possibilità di applicazione delle prove EPR agli acciai inossidabili ferritici ELI del tipo 22Cr-3Ni-3Mo, anche se occorre valutare attentamente le caratteristiche di prova, soprattutto in relazione al più alto contenuto di cromo di questi materiali (ad esempio, aumento del titolo di tiocianato della soluzione: in questo modo potrebbe essere aumentata l'entità della riattivazione dei campioni sensibilizzati, ma a svantaggio della versatilità della prova).

Alcune curve EPR ottenute sull'acciaio 18Cr-2Mo sono infine riportate in Fig. 11. Si è ottenuta una marcata riattivazione per tutti i campioni sensibilizzati, assente o molto ridotta ( $i_{\text{picco}} = 6,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) per il solo campione raffreddato in acqua\*. In corrispondenza si osserva l'attacco al bordo di grano descritto, per alcuni raffreddamenti, dalle Figg. 12 e 13. L'attacco è continuo per l'acciaio sottoposto al T.T.1, che mostra di conseguenza un alto valore di carica passata, mentre si spezza in piccoli segmenti passando al T.T.3 ed al T.T.2. L'attacco sul campione sottoposto al T.T.4 sembra essere più largo dei precedenti, sebbene meno profondo.

Le prove EPR, eseguite su uno stesso campione, evidenziano una buona riproducibilità.

La Fig. 14, in cui è mostrata la carica normalizzata  $P_a$  in funzione della velocità di raffreddamento, è sostanzialmente identica alla Fig. 7, da cui differisce per il più alto grado di sensibilizzazione trovato per il T.T.4. Tale differenza è da ricercarsi nelle caratteristiche delle grandezze misurate durante le prove EPR (carica anodica passata al bordo di grano) e in solfato di rame-acido solforico 50% (perdita di peso).

La perdita di peso è una misura indiretta dell'estensione delle aree decromizzate al bordo di grano; infatti, deriva dal processo di scalzamento del grano susseguente alla dissoluzione del bordo di grano. Lo scalzamento risulta estremamente facilitato quando le aree decromizzate sono continue al bordo di grano, ma può risultare molto ridotto quando tali aree sono frammentate o l'impovertimento in esse risulta non molto accentuato o, come è più probabile, quando le aree sono sia frammentate che scarsamente impoverite. La perdita di peso in questo caso si riduce.

La carica anodica, viceversa, è legata direttamente alla presenza di aree decromizzate. Dopo la riattivazione di queste ultime, la carica circolante sarà data dalla somma dei contributi di ogni area riattivata a seconda del contenuto di cromo ivi presente ed indipendentemente dalla loro disposizione.

Durante il T.T.4, come già detto, avviene un parziale recupero del materiale per la diffusione del cromo dall'interno del grano verso il bordo. L'impovertimento risulta così diminuito, sebbene la zona interessata al de-

*Fig. 14 shows the normalized charge  $P_a$  as a function of the cooling rate. It is essentially the same as Fig. 7, but differs in the higher degree of sensitization found for H.T.4. The reason for this difference is to be sought in the characteristics of the quantities measured during the EPR tests (anodic charge at the grain boundary) and in the copper sulfate-50 percent sulfuric acid tests (weight loss).*

*Weight loss is an indirect measure of the extension of the dechromized areas at the grain boundary; in fact, it derives from grain droppings resulting from the dissolution of the grain boundary. Grain dropping is greatly facilitated when the dechromized areas are continuous at the grain boundary, but it can be greatly reduced when these areas are fragmented or when their depletion is not very accentuated, or, as is more probable, when the areas are both fragmented and scarcely depleted. In this case, weight loss is reduced.*

*Conversely, the anodic charge is directly tied to the presence of dechromized areas. After the latter have been reactivated, the anodic charge will be taken as the sum of the values contributed by each reactivated area, which depend upon the chromium content of these areas, and not upon their disposition.*

*As we have already mentioned, during H.T.4, there is a partial recovery of the alloy, due to the diffusion of chromium from inside the grain to its boundary. Depletion will thus be diminished, though the area affected by depletion will increase. We thus obtain a configuration in which grain dropping is impeded.*

*Fig. 14 also reveals that the sensitivity threshold should be fixed at around  $0.4 \text{ C}/\text{cm}^2$ , which is a smaller value than the  $2 \text{ C}/\text{cm}^2$  that applies to AISI 304. Here too, the lowering of the threshold is due to the fact that the attacked areas are 3 to 5 times smaller, which is related for the most part to the reduction in width of the depleted areas, as a consequence of the increased diffusion rate of chromium in the ferritic matrix of the 18Cr-2Mo steel.*

*A comparison of Figs. 7 and 14 allows us to conclude that EPR tests can be applied to ELI ferritic stainless steels, Type 18Cr-2Mo. The test conditions seem to be adequate for the chemical composition of the alloy, though they were not analyzed in this work.*

*The tests conducted here on ITM 37, ITM 38 and 18Cr-2Mo demonstrate the need for further studies on the applicability of this method to ELI ferritic stainless steels. Measurements should be conducted on other steels of the same class and then extended to determine the reproducibility, the sensitization threshold and the most appropriate test conditions.*

*Paper arrived on December 13, 1982*

## Bibliografia - References

1. N.B. GEGELOVA et al.: *Protection of Metals* 8, 1972, p. 373.
2. V. CIHAL: *Protection of Metals* 10, 1974, p. 259.
3. N.D. TOMASHOV et al.: *Protection of Metals* 11, 1975, p. 271.
4. P. NOVAK et al.: *Corrosion* 31, 1975, p. 344.
5. W.L. CLARKE et al.: Detection of sensitization in stainless steel using electrochemical techniques, *General Electric Report GEAP 21382, U.S. Nuclear Regulatory Commission NUREG 0251-1*, 1976.
6. W.L. CLARKE et al.: Intergranular corrosion of stainless alloys, *ASTM-STP 656*, 1978, p. 99, ASTM, Philadelphia.

\* Le curve EPR del provino raffreddato in aria presentano un secondo picco, per altro poco accentuato, centrato a  $-80 \text{ mV vs SCE}$  (Fig. 11). L'osservazione al microscopio del campione sottoposto ad una prova EPR interrotta a questo potenziale e protratta potenziostaticamente per 24 h, ha rivelato la presenza di un debolissimo attacco al bordo del grano. Durante la prova la corrente è diminuita costantemente, mantenendosi così sempre a livelli estremamente bassi.

pauperamento si allarghi. Si ha così una configurazione in cui lo scalzamento dei grani risulta sfavorito.

Sempre dalla Fig. 14 appare evidente come la soglia di sensibilizzazione debba fissarsi intorno a  $0,4 \text{ C/cm}^2$ , valore più piccolo del  $2 \text{ C/cm}^2$  valido per l'AISI 304. Anche in questo caso l'abbassamento della soglia è dovuto al restringimento, da 3 a 5 volte, delle aree attaccate, legato in massima parte all'assottigliamento delle aree impoverite in seguito all'aumentata velocità di diffusione del cromo nella matrice ferritica dell'acciaio 18Cr-2Mo.

Dal confronto delle Figg. 7 e 14 si deduce la possibilità di applicazione delle prove EPR agli acciai inossidabili ferritici ELI del tipo 18Cr-2Mo. Le condizioni di prova sembrano essere adeguate alla composizione chimica della lega, sebbene non siano state vagliate in questo lavoro.

Le prove qui eseguite sugli acciai ITM 37, ITM 38 e 18Cr-2Mo mostrano comunque la necessità di ulteriori studi sull'applicabilità del metodo agli acciai inossidabili ferritici ELI. Misure dovrebbero essere condotte su altri acciai della stessa categoria e comunque estese per determinare la riproducibilità, la soglia di sensibilizzazione, le condizioni più opportune di prova.

7. V. CIHAL: *Corrosion Science* 20, 1980, p. 737.
8. S. PEDNEKAR, S. SMIALOWSKA: *Corrosion* 36, 1980, p. 565.
9. T. PURRA: Intergranular corrosion: the reliability of the electrochemical potentiokinetic reactivation method, *Research Report 64*, 1980. Technical Research Centre of Finland - Metals Laboratory, Espoo.
10. I. AHO-MANTILA et al.: Intergranular corrosion testing of austenitic stainless steels, *Research Report 26*, 1981. Technical Research Centre of Finland - Metals Laboratory, Espoo.
11. F. ZUCCHI et al.: *La Metallurgia Italiana* 73, 1981, p. 199.
12. D. SINIGAGLIA et al.: *La Metallurgia Italiana* 74, 1982, p. 367.
13. A. PARVIZI-MAJIDI, M.A. STREICHER: Potentiodynamic back-scan method for detecting sensitization in types 304 and 304L stainless steels, Paper 183, *NACE Corrosion/82*, Houston, 1982.
14. A. MIGNONE et al.: *Corrosion* 38, 1982, p. 390.
15. J.B. LEE: Corrosion and corrosion protection, *Proceedings Volume 81-8*, 1981, p. 201, The Electrochemical Society - Corrosion Division, Pennington.
16. B. VICENTINI et al.: *Werkstoffe und Korrosion* 33, 1982, p. 132.
17. G. RONDELLI et al.: *Rapporto 79/16*, 1979. Istituto per la Tecnologia dei Materiali Metallici non Tradizionali CNR, Cinisello Balsamo.
18. M.A. STREICHER: Intergranular corrosion of stainless alloys, *ASTM-STP 656*, 1978, p. 3, ASTM, Philadelphia.
19. M.A. STREICHER: *Corrosion* 20, 1964, p. 57 t.
20. A.J. SWEET: Intergranular corrosion of stainless alloys, *ASTM-STP 656*, 1978, p. 197, ASTM, Philadelphia.
21. M.A. STREICHER: *Corrosion* 29, 1973, p. 337.
22. H.S. ISAACS, B. VYAS: Electrochemical corrosion testing, *ASTM-STP 727*, 1981, p. 3, ASTM, Philadelphia.

Testo pervenuto il 13.12.1982

### Legenda

c.i.	corrosione intergranulare
EPR	metodo elettrochimico della riattivazione potenziodinamica
ELI	acciai inossidabili ferritici a basso contenuto di interstiziali
SA	acciaio allo stato solubilizzato, trattamento di solubilizzazione
An.T	temperatura di solubilizzazione
T.T.	trattamento termico
W.Q.	raffreddamento in acqua
A.C.	raffreddamento in aria
F	fessurazione
NF	non fessurazione
GD	scalzamento dei grani
NGD	non scalzamento dei grani
TEM	microscopia elettronica a trasmissione
SEM	microscopia elettronica a scansione
$\bar{Q}$	carica anodica
$\bar{A}$	area apparente dell'elettrodo
GBA	area totale attaccata adiacente ai bordi di grano
$P_a$	carica normalizzata $\bar{Q}/GBA$
SCE	elettrodo a calomelano saturo

### Notation

<i>IGC</i>	<i>intergranular corrosion</i>
<i>EPR</i>	<i>electrochemical potentiokinetic reactivation test</i>
<i>ELI</i>	<i>extra low interstitial ferritic stainless steels</i>
<i>SA</i>	<i>solution annealed steel, solution annealing</i>
<i>An.T</i>	<i>solution annealing temperature</i>
<i>H.T.</i>	<i>heat treatment</i>
<i>W.Q.</i>	<i>water quenching</i>
<i>A.C.</i>	<i>air cooling</i>
<i>F</i>	<i>fissuring</i>
<i>NF</i>	<i>no fissuring</i>
<i>GD</i>	<i>grain dropping</i>
<i>NGD</i>	<i>no grain dropping</i>
<i>TEM</i>	<i>transmission electron microscopy</i>
<i>SEM</i>	<i>scanning electron microscopy</i>
$\bar{Q}$	<i>anodic charge</i>
$\bar{A}$	<i>apparent area of the electrode</i>
<i>GBA</i>	<i>grain boundary area</i>
$P_a$	<i>normalized charge <math>\bar{Q}/GBA</math></i>
<i>SCE</i>	<i>saturated calomel electrode</i>