

HEAT TREATMENT INFLUENCE ON LOCALIZED AND SELECTIVE CORROSION RESISTANCE IN A 21 Cr 1 Ni DUPLEX STAINLESS STEEL

Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Ornella Di Bartolomeo, Donatella Cipriani

Duplex stainless steels offer a good combination of mechanical properties and corrosion resistance compared to standard austenitic grades. They are widely used in chemical, petrochemical, fertilizer and cellulose industries. These steels solidify liquid + ferritic field and it is during cooling of the solid that a partial ferrite transformation into austenite takes place. The amount of austenite and ferrite phases depends on chemical composition and cooling rate. The best combination of mechanical properties and corrosion resistance is obtained with a α/γ volume ratio near to 1. In this work, localized corrosion resistance of a rolled duplex stainless steel 21 Cr 1 Ni was investigated by means of Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (DL-EPR) and potentiostatic tests performed using a computer controlled system (0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN aqueous solution). This procedure was optimized to investigate the austenitic stainless steels intergranular corrosion susceptibility, but it was found to be useful also for other localized corrosion mechanisms (e.g. pitting, stress corrosion cracking). Furthermore, in order to identify the main localized corrosion morphologies, specimens surfaces were investigated by means of a light optical microscope. Finally, results were compared with the localized corrosion resistance of two 22 Cr 5 Ni stainless steels (characterized by different α/γ ratios).

KEYWORDS: stainless steel, corrosion

INTRODUCTION

Duplex stainless steels offer a good combination of mechanical properties and corrosion resistance compared to standard austenitic grades [1-2], because of their austenitic-ferritic microstructure. They are widely used in chemical, petrochemical, fertilizer and cellulose industries [3]. These steels solidify liquid + ferritic field and it is during cooling of the solid that a partial ferrite transformation into austenite takes place. The amount of austenite and ferrite phases depends on chemical composition and cooling rate [4]. The best combination of mechanical properties and corrosion resistance is obtained with a α/γ volume ratio near to 1. Duplex stainless steels are characterized by many microstructure modifications (Fig. 1).

Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello,
Ornella Di Bartolomeo, Donatella Cipriani
Università di Cassino, Italy

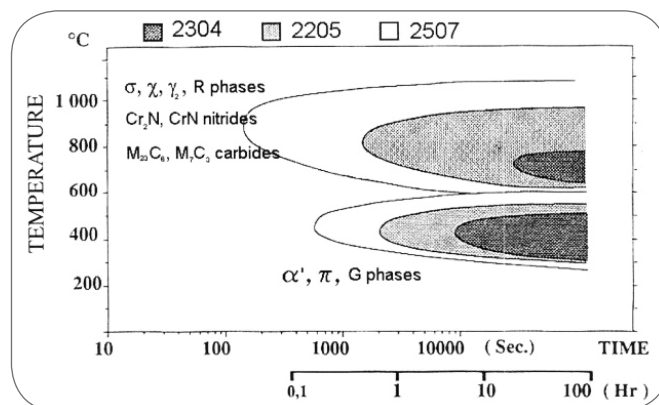
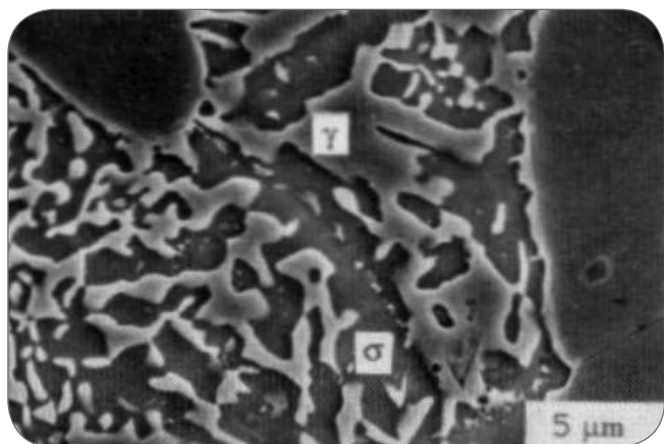


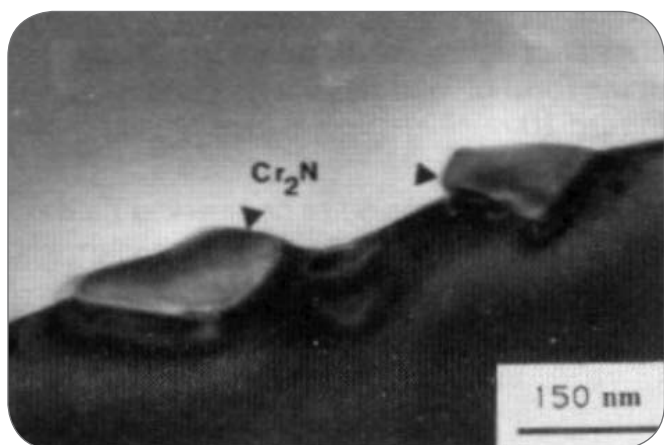
Fig. 1

T.T.T (Transformation-Time-Temperature) diagram for three different austenitic-ferritic stainless steels [3].

Diagramma TTT (Trasformazione - Tempo - Temperatura) per tre differenti acciai inossidabili austeno-ferritici [3].



▲
Fig. 2
Eutecticum of σ and secondary austenite γ_2 in SAF 2507 aged at 700°C for 72h [6].
Eutettico costituito da σ ed austenite secondaria γ_2 in un acciaio SAF invecchiato a 700°C per 72 ore [6].



▲
Fig. 3
 Cr_2N formed at δ/δ boundary in a SAF 2507 cooled from solution treatment at 1300°C [6].
Nitruri Cr_2N al bordo grano δ/δ in un acciaio SAF 2507 raffreddato dopo solubilizzazione a 1300°C [6].

Above 1050°C, austenite transforms into ferrite. This ferritization process implies a modification both in volume fraction and in partition coefficients, with an increasing of interstitial elements content (e.g. hydrogen and nitrogen) in ferrite grains [5]. Below 1050°C, duplex stainless steels shows two different critical temperature ranges.

In the 600-1050°C range many carbides, nitrides, intermetallic and secondary phases could precipitate. Carbides M_7C_3 (between 950 and 1050°C), carbides $M_{23}C_6$ (between 600 and 950°C), nitrides (π , CrN, Cr_2N), intermetallic phases (σ , χ , R) and secondary austenite γ_2 precipitate in ferrite grains (Fig. 2 and 3) or in α/γ or α/α grain boundaries [6]. This precipitation implies a strong mechanical properties modification [7] and an evident fatigue crack propagation resistance decreasing [8].

In the temperature range between about 350 and 600 °C the spinodal decomposition of ferrite grains and a fcc G

| C | Mn | Cr | Ni | Mo | N |
|-------|------|-------|------|----|------|
| 0.030 | 5.00 | 21.50 | 1.50 | Mo | 0.22 |

▲
Tab. 1

21 Cr 1 Ni duplex stainless steel (PREN = 26); EN 1.4162: chemical composition, wt% ($\alpha/\gamma=1$).
Composizione chimica (%peso) dell'acciaio inossidabile duplex 21 Cr 1 Ni (EN 1.4162; PREN = 26; $\alpha/\gamma=1$).

phase precipitation at α/γ grain boundaries take place [9, 10]. G phase particles are characterised by a composition that varies according to the steel and to the ageing conditions, with the overall concentration of Ni+Si+Mo+Mn+Al that increase from 40 to 60% between 1000 and 30000 h at 350°C [11].

σ phase and M_7C_3 and $M_{23}C_6$ carbides precipitation could implies a decreasing of Cr content at grain boundaries [12], with a decreasing of localised corrosion steel resistance considering both the intergranular attack susceptibility and a selective attack of ferrite grains.

The aim of this work is the analysis of the localized corrosion resistance in a 21 Cr 1 Ni austenitic-ferritic stainless steels considering several ageing heat treatments. This resistance was evaluated by means of electrochemical potentiokinetic (EPR tests) and potentiostatic tests and compared with the resistance of two 22 Cr 5 Ni duplex [10, 13-15] with different α/γ volume fractions (equal to 1 and 1.5, respectively).

MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURES

Sensitization degree investigations could be performed by both destructive and time consuming methods (e.g. ASTM A262 [16]), and non destructive, fast, quantitative, but partially standardized or not standardized electrochemical methods. Among partially standardized methods, the Electrochemical Potentiokinetic Reactivation methods (EPR) [17] are often used to investigate the degree of sensitization, allowing a quantitative analysis of this susceptibility. These methods render the functional dependence of current density in response to changes of applied potential [18]. Many types of EPR methods are available. Among them we can consider Single Loop- EPR (SL-EPR) test and Double Loop-EPR (DL-EPR) test. In SL-EPR test the curve is a reverse curve, with the potential scan from positive to negative. In DL-EPR test the curve is polarized anodically at a given rate from the corroding potential to a potential in the passive area. This procedure leads to a passive layer formation on all the surface. Then the scanning direction is reversed and the potential is decreased at the same rate to the corroding potential. This reactivation implies a preferential breakdown of the passive film corresponding to chromium depleted areas, where chromium carbides precipitation takes place. DL-EPR method has the advantage to be substantially independent on the surface finishing. Sensitization degree is evaluated as Q_r/Q_p ratio (Area under reactivation peak/Area under activation peak).

A rolled "lean" austeno-ferritic duplex stainless steel characterized by an α/γ volume fraction ratio equal to 1 was considered for the investigation (Tab. 1) and results were compared with those formerly obtained [10] considering

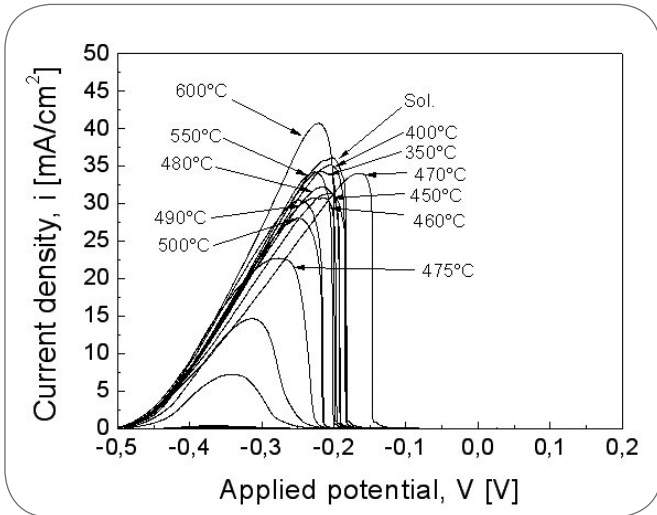


Fig. 4
21 Cr 1 Ni duplex stainless steels EPR test results: heat treatment influence on activation curves.
 Risultati della prova EPR condotti sull'acciaio inossidabile duplex 21 Cr 1 Ni: influenza del trattamento termico sulle curve di attivazione.

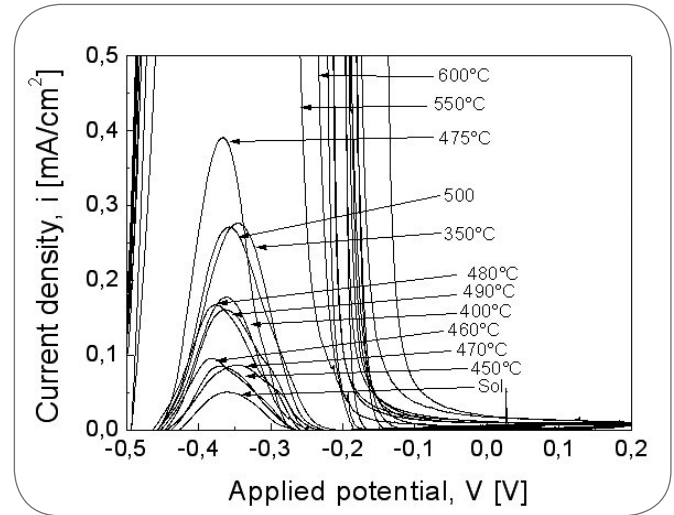


Fig. 5
21 Cr 1 Ni duplex stainless steels EPR test results: heat treatment influence on reactivation curves.
 Risultati della prova EPR condotti sull'acciaio inossidabile duplex 21 Cr 1 Ni: influenza del trattamento termico sulle curve di reattivazione.

a duplex stainless steel 22 Cr 5 Ni, with different α/γ volume fractions (Tab. 2 and 3).

21 Cr 1 Ni duplex stainless steel localized corrosion resistance was investigated both after solution annealing and after different tempering heat treatments (3 hours at 350, 400, 450, 460, 470, 475, 480, 490, 500, 550, 600°C; 475°C tempering temperature was also investigated for 1000 hours). An aqueous solution 0.5M H_2SO_4 + 0.01 KSCN was considered, with an exposed area of the sample of 1 cm². After establishing of E_{corr} , the specimen was polarized from the initial potential (-500 mV/SCE), in the cathodic region, to a version potential of +200 mV/SCE, with a sweep rate of 50 mV/min. As soon as this potential was reached, the scanning direction was reversed and, always considering the same sweep rate, the potential was decreased to the initial potential. Tests were performed at 25°C and they were repeated five times, in order to control the results reproducibility. Working electrodes consisted of cubic samples insulated in epoxy resin, polished with a 1200 silicon carbide paper, rinsed in alcohol and dried before each

measurement. A platinum counter electrode and a saturated calomel reference electrode were used. Potentiostatic tests were performed (same solution of DL-EPR tests; potential pause equal to 200 mV/SCE for 2 minutes; tests duration up to 1 hour) at potential values selected on the basis of the DL-EPR tests results. Specimens surfaces were analyzed by means of a light optical microscope (LOM), in order to identify the main attack morphologies.

RESULTS AND DISCUSSION

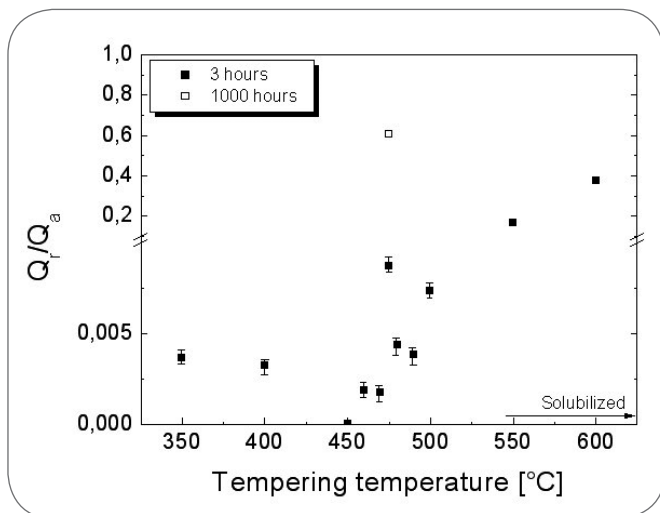
DL-EPR tests results confirms their high repeability and only one curve is sufficient to characterize the applied potential-current density behavior for all the investigated conditions. In order to evidence both activation and reactivation curves, two different diagrams are used (Fig. 4 and 5, respectively). In the investigated potential range, activation curves do not show evident secondary maxima for all the investigate heat treatments. The investigated stainless steel in solubilized conditions shows a reactiva-

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | N |
|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| 0.019 | 0.39 | 1.51 | 0.022 | 0.002 | 22.45 | 5.50 | 3.12 | 0.169 |

Tab. 2
22 Cr 5 Ni duplex stainless steel (PREN = 35); EN 1.4462: chemical composition, wt% ($\alpha/\gamma=1$).
 Composizione chimica (%peso) dell'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 Ni (EN 1.4462; PREN = 35; $\alpha/\gamma=1$).

| C | Si | Mn | S | P | Ni | Cr | Mo | Cu | Co | N | O ₂ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| 0.025 | 0.385 | 1.428 | 0.011 | 0.028 | 5.639 | 22.78 | 2.941 | 0.148 | 0.160 | 0.129 | 49/54 |

Tab. 3
22 Cr 5 Ni duplex stainless steel (PREN = 35); EN 1.4462: chemical composition, wt% ($\alpha/\gamma=1.5$).
 Composizione chimica (%peso) dell'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 Ni (EN 1.4462; PREN = 26; $\alpha/\gamma=1,5$).

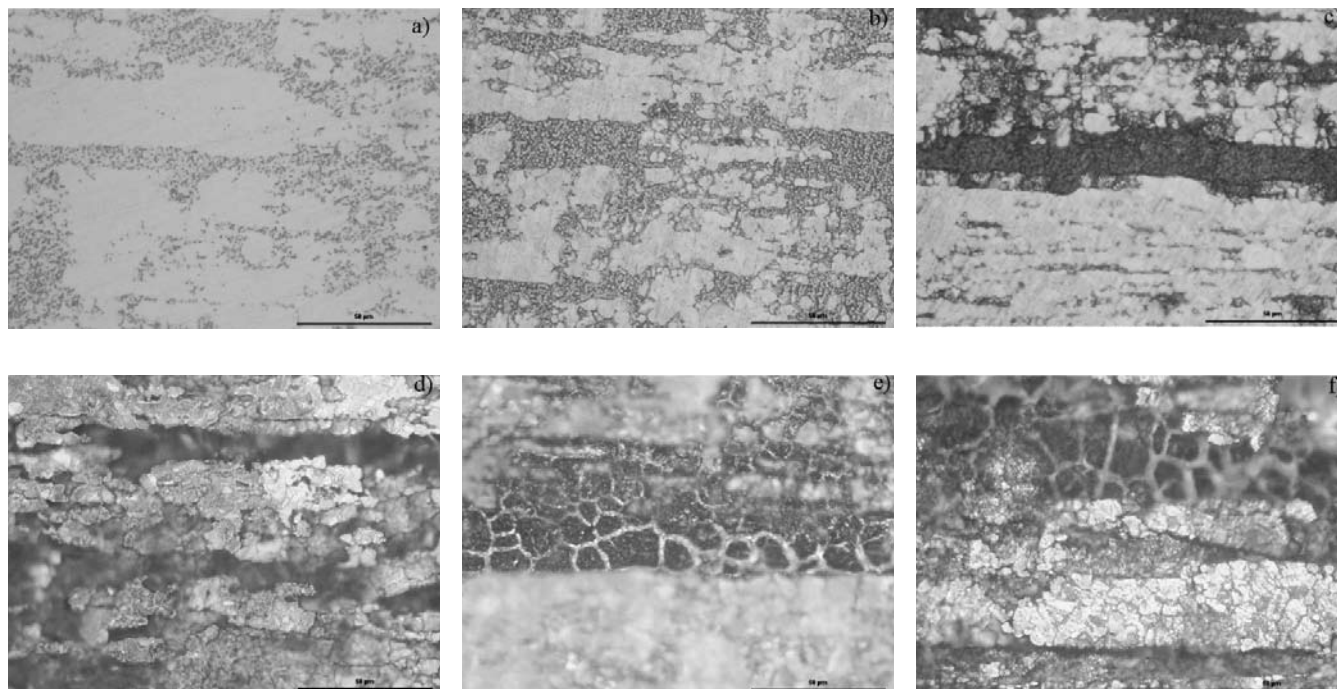


▲
Fig. 6

21 Cr 1 Ni duplex stainless steels EPR test results: heat treatment influence on Q_r/Q_p ratio (Area under reactivation peak/Area under activation peak).
Risultati della prova EPR condotti sull'acciaio inossidabile duplex 21 Cr 1 Ni: influenza del trattamento termico sul rapporto Q_r/Q_p (Area del picco di reattivazione / Area del picco di attivazione).

tion maximum characterized by a very low current density value, corresponding to the same potential of the reactivation maxima obtained with all the investigated heat treatments. Q_r/Q_p ratio (Area under reactivation peak/Area under activation peak) as a function of the tempering temperature (3 hours) shows an evident peak corresponding to 475°C (Fig. 6). The increase of the tempering duration (between 3 to 1000 hours) correspond to an evident increase of the Q_r/Q_p value (up to a factor of two). Corresponding to tempering temperature higher than 490°C, Q_r/Q_p values sharply increase (tempering duration equals to 3 hours). Potentiostatic tests performed on 21 Cr 1 Ni tempered at 475°C ($V = -380\text{mV/SCE}$, corresponding to the reactivation peak) allows to identify the attack mechanism (Fig. 7). It is evident that after an initial stage with a selective attack of ferrite grain (Fig. 7a-c), there is not the superposition of localized corrosion attack (e.g. an intergranular α/γ attack): ferrite grains selective attack develops up to 3600 seconds (figures 7d-f). An analogous attack sequence was observed considering the 475°C – 1000 hours tempered steel.

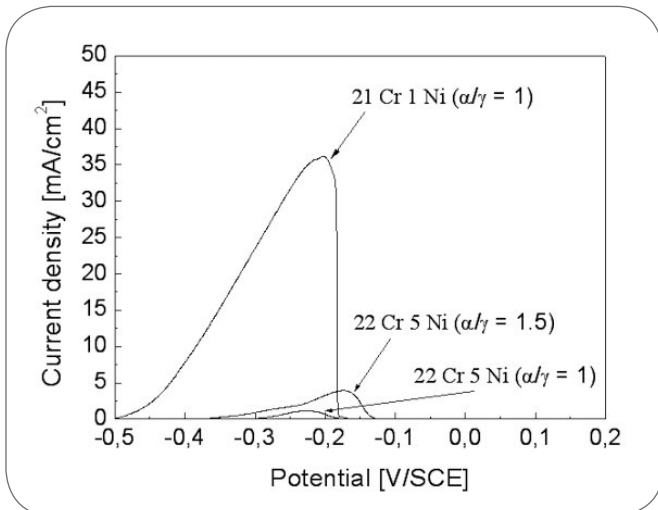
Both investigated 22 Cr 5 Ni duplex stainless steels in solubilized conditions do not show any reactivation maxima, and the activation curves depend on the α/γ ratio (Fig. 8, [10]). Comparing their behavior with 21 Cr 1 Ni, α/γ ratio and chemical composition influence is evident. If this value is equal to 1, only one maximum is evident in the activation curve, corresponding to an applied potential of about -240 mV/SCE, both in 21 Cr 1 Ni and in 22



▲
Fig. 7

LOM analysis of a 475°C – 3 h tempered 21Cr 1 Ni stainless steel after a potentiostatic test (-380mV/SCE): a) 60 s; b) 120 s; c) 300 s; d) 900 s; e) 1800 s; f) 3600 s.

Analisi al microscopio ottico della superficie di un acciaio inossidabile duplex 21 Cr 1 Ni rinvenuto a 475°C per 1000 ore, dopo prove potenziostatiche condotte a -380 V/ECS per differenti durate: a) 60 s; b) 120 s; c) 300 s; d) 900 s; e) 1800 s; f) 3600 s.



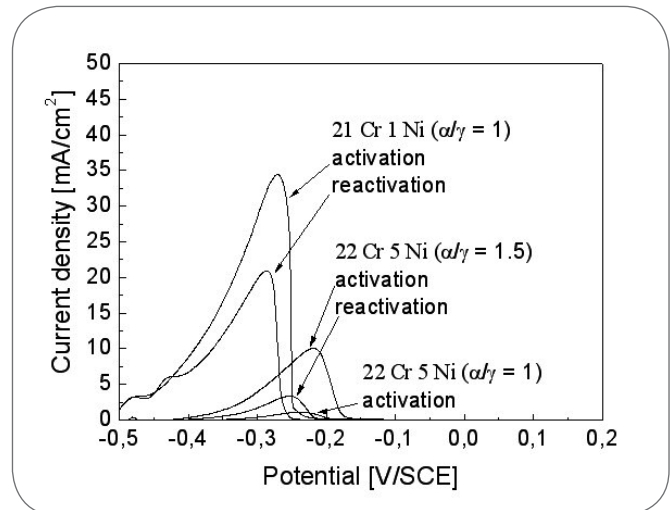
▲
Fig. 8

Investigated duplex stainless steels EPR test results (after solubilization).

Risultati delle prove EPR per gli acciai inossidabili duplex investigati (dopo solubilizzazione).

Cr 5 Ni duplex stainless steel, with the “lean” steel that is characterized by a higher density current (up to a factor of one). If the considered 22 Cr 5 Ni stainless steel is characterized by an α/γ ratio equal to 1.5, the higher ferrite volume fraction implies the presence of two maxima, with higher density current values if compared to the 22 Cr 5 Ni with an α/γ ratio equal to 1: the first corresponds to about -280 mV/SCE and the second corresponds to about -180 mV/SCE.

The influence of the 475°C permanence on the DL-EPR results depends on the α/γ ratio and on the steel chemical composition. Considering 22 Cr 5 Ni duplex stainless steels, if α/γ ratio is equal to 1 (Fig. 9), both the activation and the reactivation curves do not differ from the curves obtained considering the stainless steel after solubilization (Fig. 8): the activation maximum corresponds to the same potential with almost the same current density and no reactivation maxima are observed. If α/γ ratio is equal to 1.5 (Fig. 9), after a tempering treatment at 475°C for 1000 hours, it is evident an increase of the activation maximum current density (from about 4 up to about 10 mA/cm²) and a lower importance of the activation maximum at -280 mV/SCE, probably due to the increase of the first maximum. Furthermore, two different reactivation maxima are evident. The first corresponds to -280 mV/SCE with a current density of about 3.5 mA/cm² (this value is comparable with the activation maximum obtained with the solubilized steel), and the second is less evident at about -480 mV/SCE, with a current density of about 0.5 mA/cm². 21 Cr 5 Ni steel after a tempering heat treatment at 475°C for 1000 hours is characterized by an activation maximum that is analogous to the value obtained with the solubilized steel, and by a reactivation curve that is characterized by at least three peaks: the more evident one corresponds to a potential of about -300 mV/SCE; the second corresponds to a potential of about -430 mV/SCE; the third corresponds to a potential of about -480 mV/SCE (exactly the same value of the second maximum in the reactivation curve of the sensitized 22 Cr 5 Ni, $\alpha/\gamma = 1.5$).

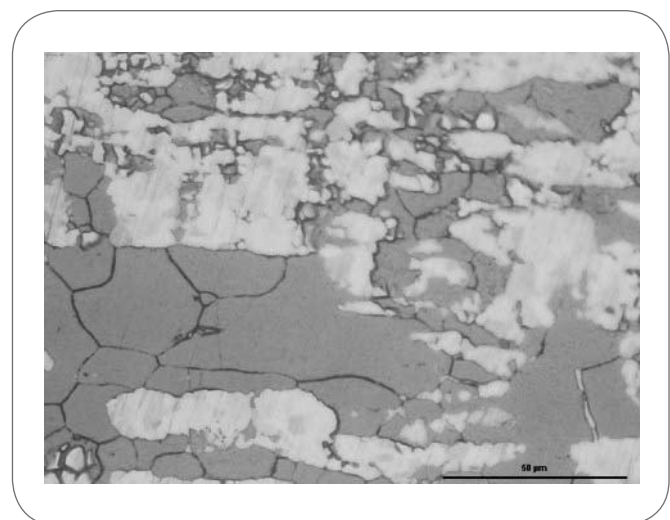


▲
Fig. 9

Investigated duplex stainless steels EPR test results (475°C - 1000h).

Risultati delle prove EPR per gli acciai investigati (475°C - 1000h).

SEM [10] and LOM surface analysis performed on 475°C-1000 hours tempered duplex stainless steels specimens after potentiostatic tests shows a morphology attack that depends on both on the α/γ ratio and the applied potential. Although a ferrite grains attack is always evident, some peculiar morphologies could be pointed out. Considering that for all the investigated stainless steels, the main reactivation maximum could be connected to the ferrite grains spinodal decomposition, maximum in the reactivation curve at -480 mV/SCE (21 Cr 1 Ni with $\alpha/\gamma = 1$ and 22 Cr 5 Ni with $\alpha/\gamma = 1$) could be connected to the precipitation of G phase (Fig. 10 and [10]), whereas



▲
Fig. 10

LOM analysis of a 475°C - 1000 h tempered 21Cr 1 Ni stainless steel after a potentiostatic test [-480mV/SCE, 900 s].

Analisi al microscopio ottico della superficie di un acciaio 21 Cr 1 Ni (475°C - 1000h; test potenziostatico effettuato a -480 mV/ECS, 900s).

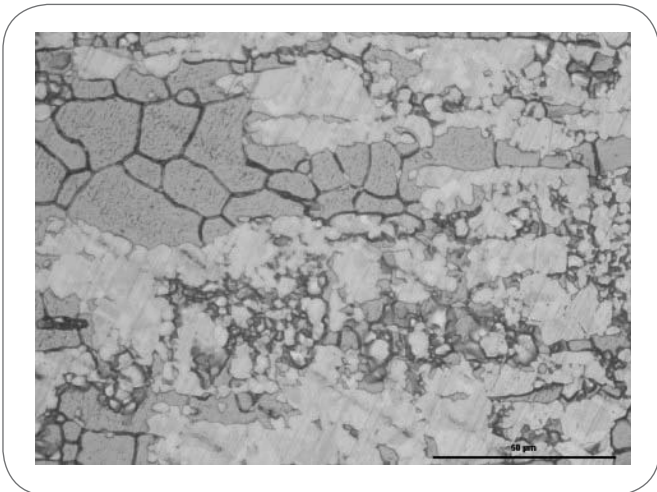


Fig. 11

LOM analysis of a 475°C – 1000 h tempered 21Cr 1 Ni stainless steel after a potentiostatic test [-430mV/SCE, 900 s].

Analisi al microscopio ottico della superficie di un di un acciaio 21 Cr 1 Ni [475°C – 1000h; test potenziostatico effettuato a -430 mV/ECS, 900s].

third maximum (corresponding to a potential of about -430 mV/SCE) seems to be connected to a different attack morphology (Fig. 11), with austenite grains that are more evidently attacked. It is necessary to point out that this peak is observed only in 21 Cr 1 Ni steel: considering also the importance of the partition coefficients, probably this is due to the differences in chemical composition especially concerning the Ni and Mo content.

CONCLUSIONS

In the present work, localized and corrosion resistance of 21 Cr 1 Ni "lean" duplex stainless steel was investigated by means of Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (DL-EPR) and potentiostatic tests and LOM surface observations. 21 Cr 1 Ni stainless steel behavior was investigated after different tempering heat treatments (up to 600°C). Experimental results were compared with the behavior of two 22 Cr 5 Ni austenitic-ferritic (duplex) stainless steels characterized by different ferrite/austenite ratios (e.g. α/γ equal to 1 and 1.5) and sensitized at 475°C (up to 1000 hours). Experimental results allow to summarize the following considerations:

- 21 Cr 1 Ni "lean" duplex stainless steel is characterized by a higher susceptibility to ferrite grains selective corrosion if compared to 22 Cr 5 Ni duplex stainless steel, probably due to the spinodal decomposition mechanism;

- Intergranular corrosion seems to be always connected to G phase precipitation, with analogous electrochemical conditions of the previously investigated 22 Cr 5 Ni steel ($\alpha/\gamma = 1.5$);
 - Lower Ni and Mo contents that characterize the investigated 21 Cr 1 Ni "lean" duplex stainless steel implies the possibility that austenite grain are attacked, with an attack morphology that develops after ferrite grains selective corrosion.

ACKNOWLEDGMENTS

Outokumpu S.p.A. is warmly acknowledged.

REFERENCES

- 1) F. DUPOIRON, J.P. AODOUARD, Scand. J. Mater. 25, (1996), p.95.
- 2) S.S.M. Tavares, M.R. da Silva, J. M. Neto, J. of Alloys and Compounds 313,(2000), p.168.
- 3) J. CHARLES, Proc. Duplex 2000 6th World, Venezia, Italy, (2000), p.1.
- 4) S.D. BRANDI, J.C.LIPPOLD, Metal. Mater. 53, (1997), p.141.
- 5) M.O. SPEIDEL, Proc. Stainless Steel 87, York, UK, The Institute of Metals, p.247.
- 6) B. JOSEFSSON, J.O. NILSSON, A WILSON, Proc. Duplex Stainless Steel '91, Beaune, France, 1, (1991), p.67.
- 7) F. IACOVIELLO, M. HABASHI, M. CAVALLINI, Mater. Science and Engineering A, A224, (1997), p.116.
- 8) F. IACOVIELLO, M. BONIARDI, G.M. LA VECCHIA, Int. J. of Fatigue, 21, (1999), p.957.
- 9) F. DANOIX, S.CHABRELAND, J.P MASSOUD, P. AUGER, Proc. Duplex Stainless Steel '91, Beaune, France, 1, (1991), p.111.
- 10) F. IACOVIELLO, F. CASARI, S. GIALANELLA Corrosion Science, 47, (2005), p. 909.
- 11) M. GUTTMANN, Proc. Duplex Stainless Steel '91, Beaune, France, 1, (1991), p.79.
- 12) T. THORVALDSSON, H. ERIKSSON, J. KUTKA, A. SALWEN, Proc. Stainless Steel 87, The Institute of Metal, (1987) p.101.
- 13) N. UCCIARDELLO, F. IACOVIELLO, C.DAGBERT, J. GALLAND, Proc. Eurocorr 2001, Riva del Garda, Italy, (2001).
- 14) F. IACOVIELLO, V. DI COCCO, Proc. Convegno Nazionale AIM, (2004), 18.
- 15) F. IACOVIELLO, V. DI COCCO, Proc. Giornate Nazionali sulla corrosione e protezione, 6° edizione, Senigallia, Italy, (2005), 4.
- 16) ASTM A262-86 Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel, section 3, vol.03.02.
- 17) ASTM G 108-92 Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI 304 and 304L stainless steel, section 3, vol 03.02.
- 18) V. CIHAL, R. STEFEC, Electroch. Acta, 46, (2001), p. 3867.

ABSTRACT

INFLUENZA DEL TRATTAMENTO TERMICO SULLA CORROSIONE LOCALIZZATA E SELETTIVA DI UN ACCIAIO DUPLEX 21 Cr 1 Ni

Parole chiave: acciaio inox, corrosione

Gli acciai inossidabili duplex offrono una buona combinazione di proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione [1-2], grazie alla loro microstruttura austeno-ferritica. Sono largamente utilizzati nelle industrie chimiche, petrolchimiche, alimentari, nucleari [3]. Questi acciai solidificano formando ferrite e durante il raffreddamento si ottiene una parziale trasformazione della ferrite in austenite. Le frazioni volumetriche di ferrite ed austenite dipendono dalla composizione chimica e dalla velocità di raffreddamento [4], con la migliore combinazione di proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione che viene ottenuta con un rapporto volumetrico α/γ pari a circa 1. Gli acciai inossidabili duplex sono caratterizzati da numerose trasformazioni microstrutturali (Fig. 1).

Al di sopra di 1050°C, l'austenite si trasforma in ferrite. Questo processo di ferritizzazione implica una modifica sia delle frazioni volumetriche che dei coefficienti di ripartizione, con un aumento del tenore degli elementi interstiziali nei grani ferritici [5]. Al di sotto di 1050°C, gli acciai inossidabili duplex sono caratterizzati da due differenti intervalli di temperatura critici.

Fra 600-1050°C, nei grani ferritici oppure in corrispondenza dei bordi grano α/γ o α/γ , possono precipitare carburi M_7C_3 (fra 950 e 1050°C) e $M_{23}C_6$ (fra 600 e 950°C), nitruri (π , CrN, Cr_2N), fasi intermetalliche (σ , x , R) ed austenite secondaria γ_2 (Fig. 2 e 3) [6]. Tali precipitazioni implicano una evidente modifica delle proprietà meccaniche [7], ad esempio con una evidente diminuzione della resistenza alla propagazione della cricca di fatica [8].

Nell'intervallo di temperatura compreso fra 350 e 600 °C, si verifica la decomposizione spinodale dei grani ferritici e la precipitazione della fase G in corrispondenza dei bordi grano α/γ

[9, 10]. Le particelle di fase G sono caratterizzate da una composizione chimica dipendente dall'acciaio considerato e dalle condizioni di invecchiamento, con un tenore complessivo di Ni+Si+Mo+Mn+Al che aumenta dal 40% al 60% per una permanenza a 350°C che varia da 1000 a 30000 ore [11].

La precipitazione della fase σ e dei carburi M_7C_3 e $M_{23}C_6$ può implicare una diminuzione del tenore di Cr a bordo grano [12], con una diminuzione della resistenza alla corrosione localizzata (sia intergranulare che selettiva in corrispondenza dei grani ferritici).

L'obiettivo di questo lavoro è l'analisi dell'influenza dei trattamenti termici sulla resistenza alla corrosione localizzata di un acciaio ferrito-perlitico 21 Cr 1 Ni (Tab. 1). Tale resistenza viene valutata mediante prove elettrochimiche potenziocinetiche (test DL-EPR) e prove potenziostatiche, e comparata con la resistenza di due acciai duplex 22 Cr 5 Ni caratterizzati da due differenti rapporti volumetrici α/γ (rispettivamente, 1 ed 1,5; Tab. 2 e 3) [10, 13-15].

Le curve di attivazione e di reattivazione sono riportate nelle Fig. 4 e 5. Le curve di attivazione relative all'acciaio 21 Cr 1 Ni non mostrano evidenti massimi secondari per tutti i trattamenti termici investigati. Nel caso dell'acciaio solubilizzato, il massimo della curva di reattivazione è caratterizzato da una densità di corrente molto bassa, con un valore del potenziale che corrisponde ai massimi delle curve di reattivazione ottenute con l'acciaio 21 Cr 1 Ni trattato termicamente. L'evoluzione del rapporto Q_r/Q_p (Area del picco di reattivazione / Area del picco di attivazione) in funzione della temperatura di rinvenimento (3 ore di permanenza) mostra un massimo evidente in corrispondenza di (Fig. 6). Per tempi più elevati di permanenza a 475°C (fino a 1000 ore) si ha un corrispondente incremento del rapporto Q_r/Q_p (fino a due ordini di grandezza più elevato). Per rinvenimenti effettuati al di sopra di 490°C, il rapporto Q_r/Q_p aumenta bruscamente. Le prove potenziostatiche effettuate considerando l'acciaio 21 Cr 1 Ni rinvenuto a 475°C per 3 ore ($V = -380\text{mV/SCE}$, in corrispondenza del picco di reattivazione) permette di identificare il meccanismo di attacco (Fig. 7). Risulta evidente che, dopo una fase iniziale cui corrisponde un attac-

co selettivo dei grani ferritici (Fig. 7a-c), non si ha la sovrapposizione di un attacco localizzato (ad esempio, un attacco intergranulare α/γ): l'attacco selettivo dei grani ferritici si evolve fino a 3600 secondi (Fig. 7d-f). Una analoga evoluzione dell'attacco viene osservata nel caso dell'acciaio 21 Cr 1 Ni rinvenuto a 475°C per 1000 ore.

Entrambi gli acciai 22 Cr 5 Ni investigati dopo solubilizzazione non mostrano picchi di reattivazione, mentre le curve di attivazione dipendono dal rapporto volumetrico delle fasi α/γ (Fig. 8, [10]). Confrontando il loro comportamento con quello dell'acciaio 21 Cr 1 Ni, l'influenza del rapporto α/γ e della composizione chimica risulta evidente. Se questo valore è pari ad 1, si osserva un solo massimo nella curva di attivazione, in corrispondenza di un potenziale di circa -240 mV/SCE, sia nell'acciaio 21 Cr 1 Ni and che nell'acciaio 22 Cr 5 Ni, con il primo che risulta caratterizzato da valori più elevati della densità di corrente (fino ad un ordine di grandezza più elevata). Nel caso dell'acciaio inossidabile 22 Cr 5 Ni caratterizzato da un rapporto α/γ pari a 1,5, la più elevata frazione volumetrica di ferrite implica la presenza di due massimi nella curva di attivazione, con densità di corrente più elevate se confrontate con quelle ottenute con l'acciaio 22 Cr 5 Ni con un rapporto α/γ pari a 1: il primo corrisponde a circa -280 mV/ECS, mentre il secondo si ottiene a circa -180 mV/ECS.

L'influenza della permanenza a 475°C sui risultati delle prove DL-EPR dipende anch'essa dal rapporto α/γ e dalla composizione chimica. Considerando l'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 Ni, nel caso di un rapporto α/γ pari ad 1 (Fig. 9), sia la curva di attivazione che quella di reattivazione non differiscono dalle curve ottenute considerando l'acciaio dopo solubilizzazione (Fig. 8): il massimo nella curva di attivazione è ottenuto per il medesimo potenziale e non si osservano picchi di reattivazione. Nel caso del rapporto α/γ pari a 1,5 (Fig. 9), dopo una permanenza di 1000 ore a 475°C, è evidente un aumento della densità di corrente di attivazione in corrispondenza del picco (da circa 4 fino a circa 10 mA/cm²) ed una minore importanza del massimo di attivazione in corrispondenza del potenziale di -280 mV/ECS, probabilmente dovuto all'incremento del primo picco. Inoltre si osservano due picchi di reattivazione. Il primo corrisponde a circa -280 mV/ECS con una densità di corrente di circa 3,5 mA/cm² (valore comparabile con quello ottenuto nel picco di attivazione reattivo all'acciaio solubilizzato), mentre il secondo, meno evidente, si ottiene in corrispondenza di circa -480 mV/ECS, con una densità di corrente di circa 0,5 mA/cm². L'acciaio 21 Cr 5 Ni rinvenuto a 475°C per 1000 ore è caratterizzato da un picco di attivazione analogo a quello ottenuto con l'acciaio solubilizzato, e da una curva di reattivazione che mostra almeno tre picchi: il più evidente corrisponde ad un potenziale di circa -300 mV/ECS; il secondo corrisponde ad un potenziale di circa -430 mV/ECS; il terzo corrisponde ad un potenziale di circa -480 mV/ECS (corrispondente al secondo massimo ottenuto nella curva di reattivazione dell'acciaio 22 Cr 5 Ni invecchiato, $\alpha/\gamma = 1,5$).

L'analisi al microscopio elettronico a scansione [10] ed al microscopio ottico delle superfici degli acciai duplex rinvenuti a 475°C per 1000 ore e sottoposte alle prove potenziostatiche mostra una morfologia dell'attacco che dipende sia dal rapporto volumetrico delle fasi α/γ che dal potenziale applicato. Sebbene un attacco selettivo dei grani ferritici sia sempre evidente, si possono evidenziare alcune peculiarità. Considerando che per tutti gli acciai investigati il principale picco di reattivazione può essere collegato alla decomposizione spinodale dei grani ferritici, il massimo nella curva di reattivazione ottenuto a -480 mV/ECS (sia nell'acciaio 21 Cr 1 Ni con $\alpha/\gamma = 1$ che nell'acciaio 22 Cr 5 Ni con $\alpha/\gamma = 1$) può essere collegato con la precipitazione della fase G (figure 10 and [10]), mentre il terzo massimo (corrispondente ad un potenziale di circa -430 mV/ECS) sembra essere collegabile con una differente morfologia di attacco (Fig. 11), con i grani austenitici che risultano essere attaccati in maniera più evidente. È necessario sottolineare che questo terzo picco è stato osservato solo nell'acciaio 21 Cr 1 Ni: considerando la ripartizione fra le fasi dei vari elementi di lega, probabilmente questo è dovuto alla differenza nella composizione chimica, specialmente per ciò che riguarda i tenori di Ni e Mo.