

# Resistenza alla corrosione localizzata e alla corrosione sotto tensione di un acciaio inossidabile LDX 2101® in presenza di cloruri e tiosolfato.

F. Zanotto, V. Grassi, F. Zucchi

*Questa ricerca ha riguardato lo studio della resistenza alla corrosione puntiforme e alla corrosione sotto tensione di un acciaio inossidabile bifasico LDX 2101®. Il potenziale di pitting del LDX 2101® è stato determinato mediante la registrazione di curve di polarizzazione anodica, in presenza di diverse concentrazioni di NaCl in soluzione (0,1, 0,6 e 1M a 25°C) e a differenti temperature (25, 50 e 70°C in NaCl 0,1M).*

*Successivamente, la resistenza alla corrosione puntiforme è stata confrontata con quella ottenuta per un comune acciaio inossidabile austenitico AISI 316. La suscettibilità alla corrosione sotto tensione (SCC) del LDX 2101® è stata valutata attraverso prove di trazione a bassa velocità di deformazione (SSR) in soluzioni di NaCl al 20%, a 80°C, in presenza di tiosolfato (concentrazione da 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup>M) e in NaCl al 5% e acido acetico allo 0,5% (base della soluzione standard NACE TM-0177) con aggiunta di tiosolfato di sodio (concentrazione da 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-2</sup>M), a 25°C e pH 2,7 o 3,5. L'acciaio LDX 2101® non risulta suscettibile alla SCC in soluzioni contenenti cloruri in concentrazione elevata (20%) o in soluzioni al 5% acidificate con acido acetico. Al contrario, è sufficiente una concentrazione anche modesta di tiosolfato (10<sup>-3</sup>M in NaCl al 20% o 10<sup>-4</sup>M nella soluzione NACE a pH 2,7), per provocare rottura sotto tensione. Riducendo l'acidità della soluzione NACE TM-0177 addizionata con tiosolfato si osserva un aumento della resistenza alla corrosione sotto tensione.*

**Parole chiave:** Corrosione - Acciaio inossidabile - Prove meccaniche

## INTRODUZIONE

Il crescente interesse verso gli acciai inossidabili austeno-ferritici (Duplex) deriva dalla particolare combinazione di eccellenti proprietà meccaniche e dell'ottima resistenza alla corrosione, dovute proprio alla loro microstruttura bifasica. Negli anni '90, l'aumento del costo delle materie prime, ha stimolato lo sviluppo di una nuova famiglia di acciai inossidabili bifasici, definiti Lean Duplex [1], caratterizzati da una bassa percentuale in lega di nichel, compensata da un aumento del contenuto di manganese e azoto al fine di stabilizzare la fase austenitica nella microstruttura bifasica [2,3]. Tra questi, il LDX 2101® ha evidenziato ampie possibilità di applicazione, dovute all'elevata resistenza allo snervamento associata ad una buona resistenza alla corrosione puntiforme, superiore anche a quella di un tradizionale acciaio inossidabile austenitico AISI 304 [4].

Gli acciai inossidabili Duplex vengono largamente utilizzati nell'industria petrolchimica e nella produzione e trasporto di petrolio e gas, in ragione della loro resistenza alla corrosione puntiforme e sotto tensione in ambienti contenente cloruri, anche in presenza di acido solfidrico. L'effetto della SCC in tali ambienti può essere valutata mediante prove di trazione a carico costante o a bassa velocità di deformazione (SSR) nella soluzione standard NACE TM-0177, costituita da un 5% di NaCl e uno 0,5% di CH<sub>3</sub>COOH e saturata con gorgogliamento continuo di H<sub>2</sub>S alla pressione di 1 atm a 25°C [5]. Tuttavia l'utilizzo di H<sub>2</sub>S in laboratorio risulta piuttosto problematico, a causa della tossicità e infiammabilità di tale sostanza.

Tsuikawa [5] ha mostrato come materiali che risultavano suscettibili alla SCC in ambienti contenenti H<sub>2</sub>S lo sono anche in presenza di opportune concentrazioni di tiosolfato di sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Partendo da tali risultati, Zucchi et al. [7] hanno studiato la suscettibilità alla corrosione sotto tensione di acciai inossidabili austenitici (AISI 304 e AISI 316L) e bifasici (UNS S31803 e UNS S32750) in ambienti che simulano le condizioni dei pozzi petroliferi.

Questo lavoro ha riguardato lo studio della resistenza alla corrosione per pitting e alla SCC di un acciaio inossidabile bifasico LDX 2101®. È stata inizialmente valutata la resistenza

**F. Zanotto, V. Grassi, F. Zucchi**

*Centro di Studi sulla Corrosione "A. Daccò",  
Via G. Saragat 4a, 44122 Ferrara / Laboratorio  
Terra&AcquaTech - Università degli Studi di Ferrara.*

alla corrosione per pitting a diverse concentrazioni di NaCl e a diverse temperature, mostrando un confronto con i risultati ottenuti per un comune acciaio inossidabile austenitico (AISI 316). Successivamente è stata studiata la suscettibilità alla corrosione sotto tensione in soluzioni di NaCl al 20%, a 80°C, in presenza di tiosolfato (da  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$ M), e nella soluzione base NACE TM-0177 (5% NaCl + 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) in presenza di tiosolfato (da  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$ M), a 25°C e pH 2,7 o 3,5.

## PARTE SPERIMENTALE

L'acciaio inossidabile bifasico LDX 2101<sup>®</sup>, la cui composizione chimica nominale (wt.%) è riportata in tabella 1, è stato fornito dalla società Outokumpu in forma di lamiera di spessore pari a 1,5 mm.

Elementi	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Fe
%	0,03	5,0	21,5	1,5	0,3	0,22	balance

**Tab. 1 - Composizione chimica nominale (wt.%) dell'acciaio LDX 2101<sup>®</sup>.**

*Tab. 1 - Nominal chemical composition (wt.%) of the LDX 2101<sup>®</sup>.*

Le misure elettrochimiche sono state eseguite su elettrodi ottenuti inglobando in una resina epossidica campioni di superficie quadrata (1,5x1,5cm). Le superfici sono state preparate alle carte abrasive fino alla N° 1200, lucidate al panno con pasta diamantata da 1 µm, risciacquate con acqua demineralizzata e infine sgrassate con acetone. Il potenziale di pitting è stato valutato mediante la registrazione di curve di polarizzazione anodica dopo un'ora di immersione nelle soluzioni aggressive, con una velocità di scansione di 0,1mV/s. Come ambienti di prova sono state scelte soluzioni di NaCl 0,1, 0,6 e 1M a 25°C e soluzioni di NaCl 0,1M a 50 e 70°C.

La suscettibilità alla SCC è stata valutata mediante prove di trazione a bassa velocità di deformazione (SSR), con velocità di deformazione pari a  $1 \cdot 10^{-6}$ s<sup>-1</sup>. Dalla lamiera sono stati ricavati dei provini di trazione di 23cm, con un tratto utile di 20x5x1,5mm. Le superfici dei campioni sono state preparate alle carte abrasive fino alla N° 800 e ricoperte mediante una vernice epossidica a due componenti in modo da lasciare esposti alla soluzione il tratto utile e la zona di raccordo. I provini sono stati inseriti in una cella elettrochimica a doppia parete, collegata ad un termostato. La cella è stata assemblata inserendo un termometro, un gorgogliatore di azoto puro per disaerare le soluzioni e un elettrodo di riferimento (elettrodo a calomelano saturo - SCE) per la misurazione del potenziale di corrosione. Gli ambienti di prova sono state delle soluzioni disaerate di NaCl al 20%, a 80°C, in assenza e in presenza tiosolfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) in concentrazioni da  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$ M, e la base della soluzione standard NACE TM-0177 (NaCl 5% +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5%) a 25°C, disaerata, in presenza e in assenza di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in concentrazioni da  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$ M. In tal

caso è stata anche studiata l'influenza del pH dell'elettrolita, variandolo da 2,7 a 3,5, con aggiunta di una soluzione concentrata di NaOH. Per confronto le prove di SSR sono state eseguite anche in acqua 80°C e in aria a 25°C. La suscettibilità alla SCC è stata valutata mediante il rapporto (R) fra l'allungamento percentuale a rottura nell'ambiente aggressivo e quello in ambiente inerte. Il materiale può essere considerato immune alla SCC in un particolare ambiente per valori di R uguali o maggiori di 0,8 [8]. Al termine di ciascuna prova, le superfici di frattura e le sezioni dei tratti utili sono state esaminate al microscopio ottico. La microstruttura è stata messa in evidenza tramite attacco con il reagente Beraha.

## RISULTATI

### Valutazione del potenziale medio di pitting

In Figura 1 si possono osservare i valori medi dei potenziali di pitting ottenuti mediante la registrazione di curve di polarizzazione anodica su elettrodi di LDX 2101<sup>®</sup> immersi in soluzioni di NaCl 0,1, 0,6 e 1M, a 25°C e in soluzioni di NaCl 0,1M a 25, 50 e 70°C.

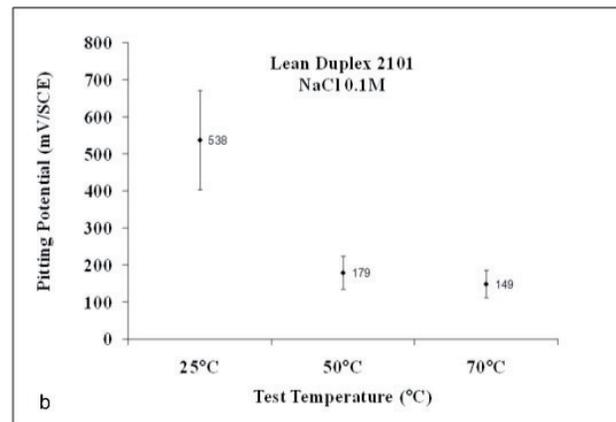
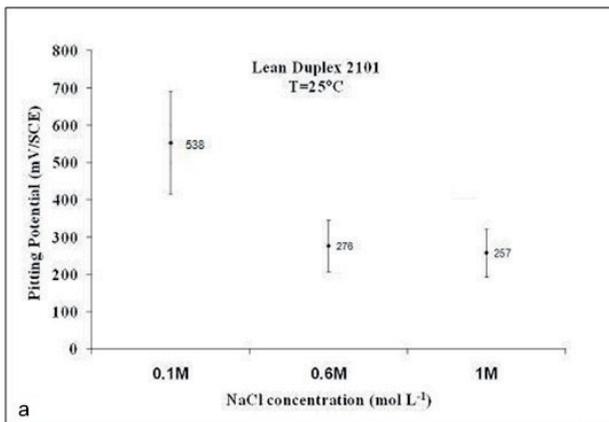
Il diagramma che riporta l'effetto della concentrazione di NaCl sulla resistenza alla corrosione puntiforme mostra uno spostamento di quasi 300mV<sub>SCE</sub> in senso negativo del valore medio del potenziale di pitting, in seguito all'aumento della concentrazione di NaCl da 0,1 a 0,6M. Un ulteriore incremento di cloruri fino a 1M ha un effetto quasi trascurabile. Aumentando la temperatura della soluzione di NaCl 0,1M da 25 a 50°C si osserva uno spostamento ancora più negativo (di oltre 350mV<sub>SCE</sub>) del potenziale medio di pitting, mentre l'effetto risulta poco significativo se la temperatura della soluzione di cloruri viene portata da 50°C a 70°C.

In Tabella 2 sono riportati i valori medi dei potenziali di pitting ottenuti mediante la registrazione delle curve di polarizzazione anodica su elettrodi di LDX 2101<sup>®</sup> e di un comune AISI 316 nella soluzione di NaCl 0,1M a 25 e a 50°C. A 25°C la resistenza alla corrosione puntiforme del LDX 2101<sup>®</sup> è sensibilmente superiore a quella dell'AISI 316, con una differenza fra i potenziali medi di pitting di circa 200mV<sub>SCE</sub>. Tale differenza diventa quasi trascurabile a 50°C.

Potenziale di pitting (mV <sub>SCE</sub> )	25°C	50°C
LDX 2101 <sup>®</sup>	538	179
AISI 316	334	151

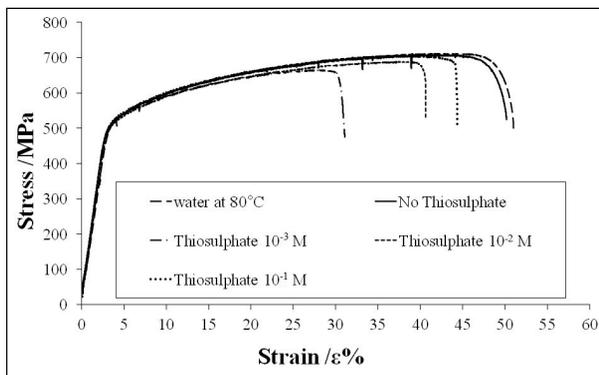
**Tab. 2 - Valori medi di potenziale di pitting nella soluzione di NaCl 0.1M, a 25 e a 50°C.**

*Tab. 2 - Average pitting potentials in the 0.1 NaCl solution, at 25°C and 50°C.*



**Fig.1 - Variazione del potenziale medio di pitting in presenza di differenti concentrazioni di NaCl a 25°C (a) e nella soluzione di NaCl 0,1M a differenti temperature (b).**

Fig.1 - Average pitting potentials in presence of different NaCl concentrations at 25°C (a) and in the 0.1M NaCl solution at different temperatures (b).



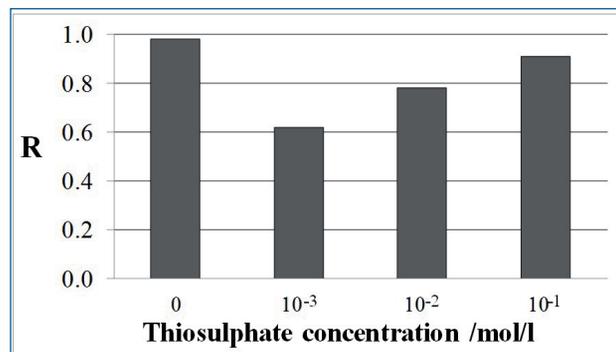
**Fig. 2 - Curve di sforzo/deformazione dell'acciaio LDX 2101® registrate in NaCl al 20%, a 80°C, in assenza e in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup>M.**

Fig. 2 - LDX 2101® stress vs. strain curves performed in the 20% NaCl solution, at 80°C, in the absence and in the presence of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> in concentration ranging from 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-1</sup>M.

### Prove di SSR in soluzione di NaCl al 20%, a 80°C, in presenza di tiosolfato.

In Figura 2 sono riportate le curve sforzo/deformazione del LDX 2101® in acqua a 80°C e in NaCl al 20% a 80°C, in assenza e in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup>M.

Mentre l'allungamento percentuale a rottura in NaCl al 20% è praticamente uguale a quello misurato in acqua, la presenza di una concentrazione 10<sup>-3</sup>M di S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> in soluzione esercita una forte influenza sulle curve sforzo/deformazione, riducendo notevolmente la duttilità del materiale. Tuttavia, aumentando la concentrazione di S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> si può osservare un aumento dell'allungamento percentuale a rottura. Infatti, la variazione del grado di suscettibilità alla SCC in funzione del contenuto di tiosolfato riportata in Figura 3, mostra che R cresce all'aumentare della concentrazione di S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, raggiungendo un valore di 0,91, indice



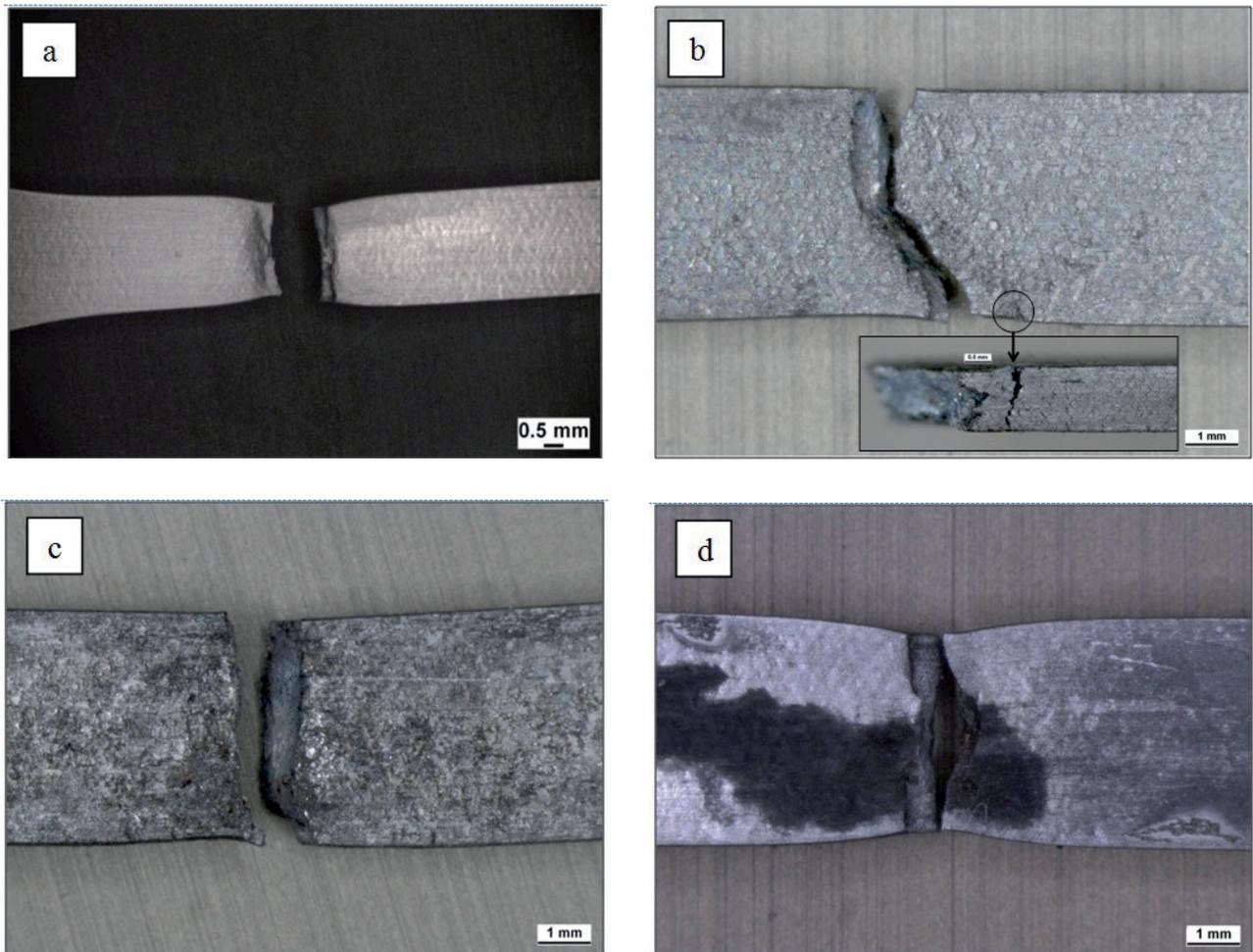
**Fig. 3 - Suscettibilità alla SCC dell'acciaio LDX 2101® in NaCl al 20%, a 80°C, in assenza e in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup>M.**

Fig. 3 - SCC susceptibility of the LDX 2101® in 20% NaCl solution, at 80°C, in the absence and the presence of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> in concentration ranging from 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-1</sup>M.

dell'assenza di corrosione sotto tensione in presenza di 10<sup>-1</sup>mol/l di tiosolfato di sodio.

In Figura 4 sono state riportate le macrografie dei campioni dopo le prove di SSR. Il provino relativo alla prova in NaCl al 20% presenta una frattura di tipo duttile e l'assenza di cricche secondarie a conferma dell'immunità del materiale nell'ambiente di soli cloruri. I campioni relativi alle prove in tiosolfato 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-2</sup>M sono invece caratterizzati da una frattura di tipo fragile con la presenza di cricche secondarie e numerosi punti di attacco. Nella soluzione più concentrata di tiosolfato (10<sup>-1</sup>M), la frattura torna ad essere parzialmente duttile e la superficie del tratto utile risulta ricoperta da voluminosi prodotti di corrosione di colore nero.

In Figura 5 è riportata la microstruttura del LDX 2101® dopo attacco con reagente Beraha. La struttura bifasica è caratterizzata da grani allungati di austenite (fase γ - bianca) dispersi in una fase continua di ferrite (fase α - grigia). Dalle micrografie delle sezioni trasversali (Fig. 6) risulta evidente che la



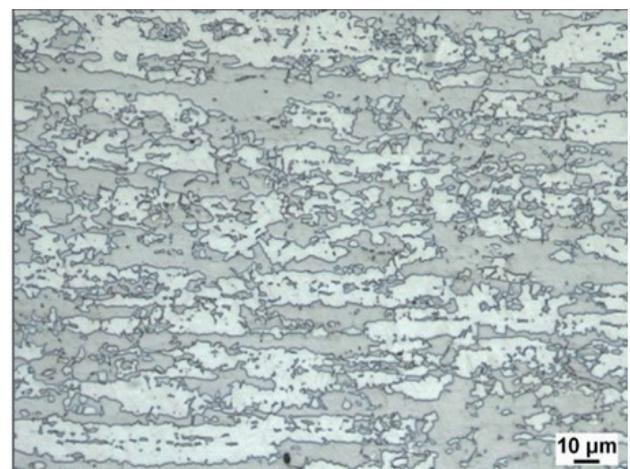
**Fig.4 – Macrografie dei campioni dopo le prove di SSR in NaCl al 20% senza tiosolfato (a), in NaCl al 20% in presenza di tiosolfato  $10^{-3}M$  (b),  $10^{-2}M$  (c),  $10^{-1}M$  (d).**

*Fig.4 – SCC samples after SSR test in the 20% NaCl solution without  $S_2O_3^{2-}$  (a), in the 20% NaCl solution with  $S_2O_3^{2-}$   $10^{-3}M$  (b),  $10^{-2}M$  (c),  $10^{-1}M$  (d).*

propagazione delle cricche è accompagnata dalla corrosione selettiva della fase ferritica [9]. All'aumentare della concentrazione di  $S_2O_3^{2-}$  l'attacco della fase  $\alpha$  diventa molto più generalizzato, estendendosi, prevalentemente, in direzioni parallele alla direzione del carico. Molto probabilmente la dissoluzione del metallo all'apice della cricca, rallenta notevolmente la velocità di propagazione della frattura e, nella soluzione di tiosolfato  $10^{-1}M$ , la corrosione selettiva tende a prevalere sulla SCC, come evidenziato dall'assenza di cricche e dall'attacco molto più superficiale.

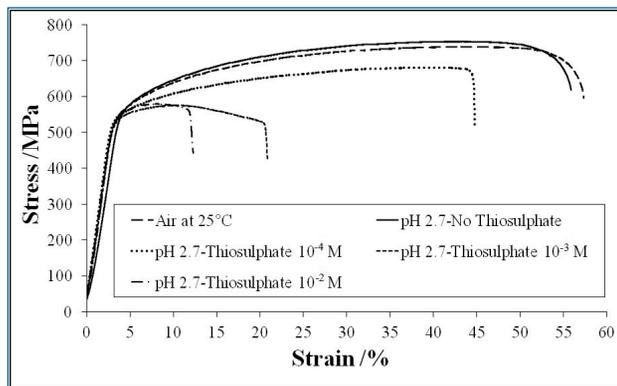
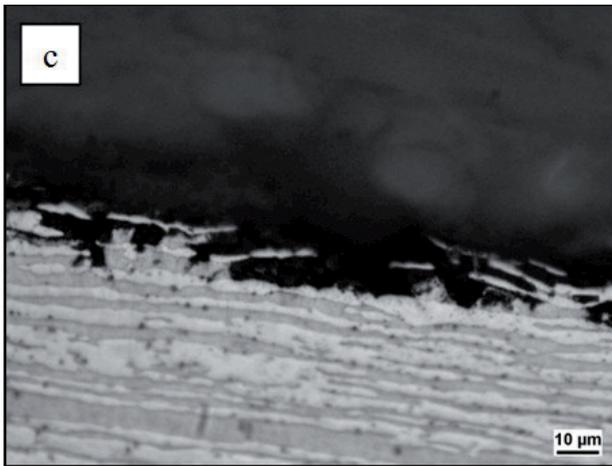
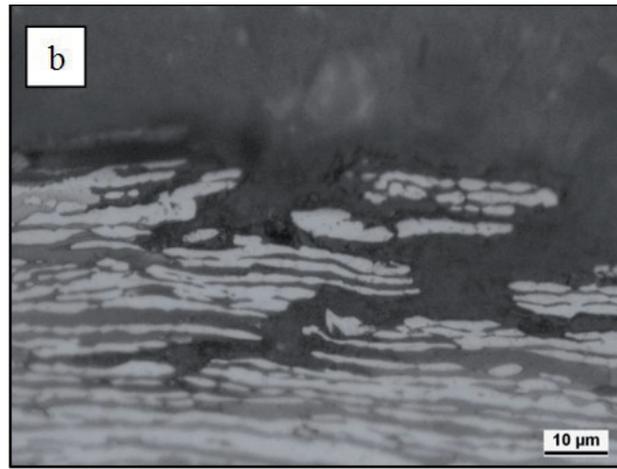
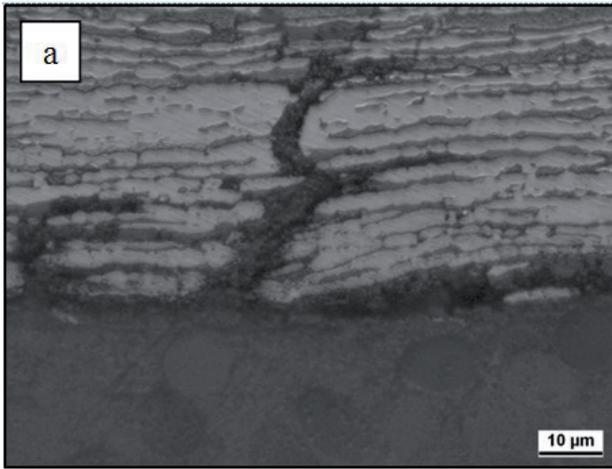
**Prove di SSR nella soluzione di NaCl al 5% e  $CH_3COOH$  allo 0.5%, a 25°C e pH 2,7, in presenza di tiosolfato.**

Sono riportate in Figura 7 le curve sforzo/deformazione delle prove di SSR su LDX 2101® nella base della soluzione standard NACE TM-0177, in assenza e in presenza di tiosolfato in concentrazioni comprese fra  $10^{-4}$  e  $10^{-2}M$ , a 25°C e pH 2,7. È evidente che all'aumentare della concentrazione di tiosolfato la duttilità dell'acciaio subisce una notevole diminuzione, con un allungamento percentuale a rottura



**Fig.5 – Microstruttura del LDX 2101® dopo attacco con reagente Beraha.**

*Fig. 5 – Microstructure of the LDX 2101® after etching with Beraha's reagent.*

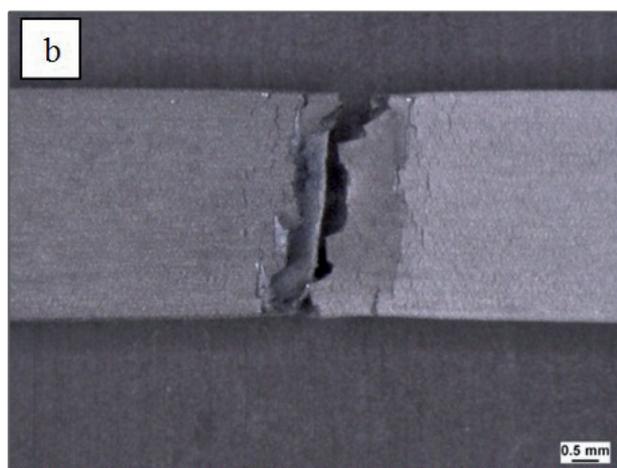
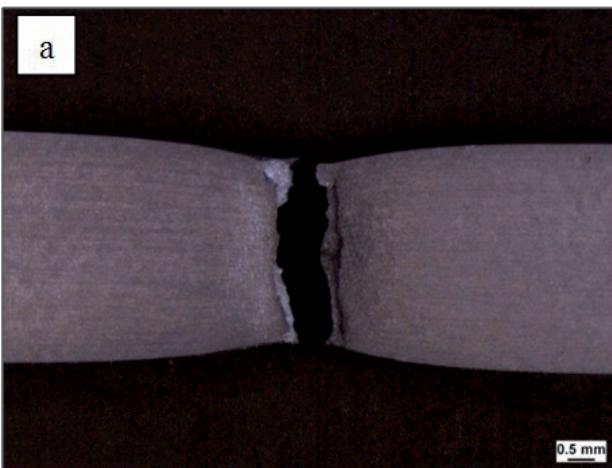


**Fig.6 – Sezione trasversale dei campioni dopo prova di SSR in NaCl al 20%, a 80°C, in presenza di tiosolfato  $10^{-3}M$  (a),  $10^{-2}M$  (b) and  $10^{-1}M$  (c). (attacco con Beraha)**

Fig.6 – Transversal section of the samples after SSR tests performed in the 20% NaCl solution, at 80°C, with  $S_2O_3^{2-}$   $10^{-3}M$  (a),  $10^{-2}M$  (b) and  $10^{-1}M$  (c). (Beraha's reagent)

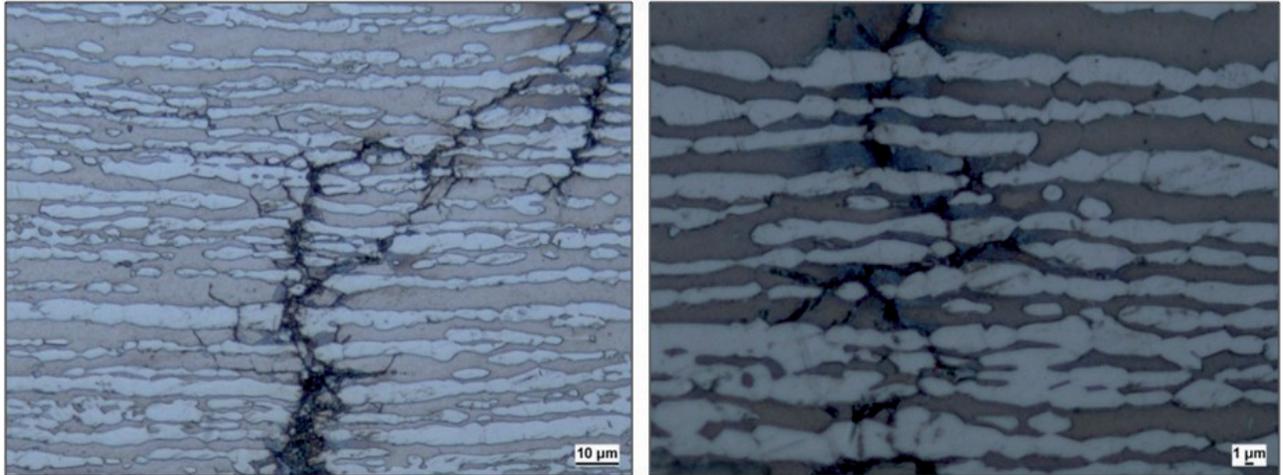
**Fig.7 – Curve di sforzo/deformazione dell'acciaio LDX 2101® registrate in NaCl al 5% + acido acetico 0,5% in assenza e in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da  $10^{-4}$  a  $10^{-2}M$ , a 25°C e pH 2,7.**

Fig.7 – LDX 2101® stress vs. strain curves performed in the 5% NaCl and 0,5%  $CH_3COOH$  solution in the absence and the presence of  $S_2O_3^{2-}$  in concentration ranging from  $10^{-4}$  to  $10^{-2}$ , at 25°C and pH 2.7.



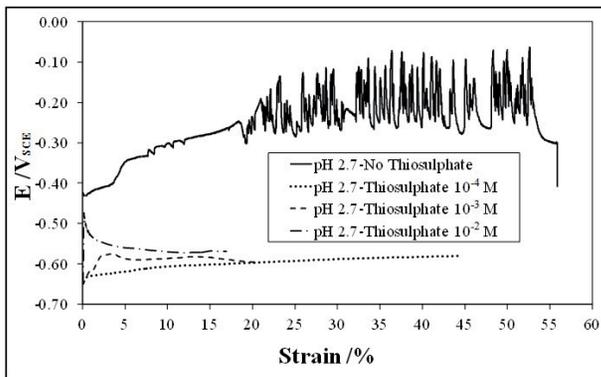
**Fig.8 – Macrografie dei campioni dopo le prove di SSR in NaCl 5%+ $CH_3COOH$  0.5% a pH 2,7 (a) e nella soluzione di NaCl al 5%+ $CH_3COOH$  0.5% in presenza di tiosolfato  $10^{-4}M$  a pH 2,7 (b).**

Fig.8 – SCC samples after SSR test in the 5% NaCl and 0,5%  $CH_3COOH$  solution (a) and in the 5% NaCl and 0,5%  $CH_3COOH$  solution with  $S_2O_3^{2-}$   $10^{-4}M$ , at pH 2.7 (b).



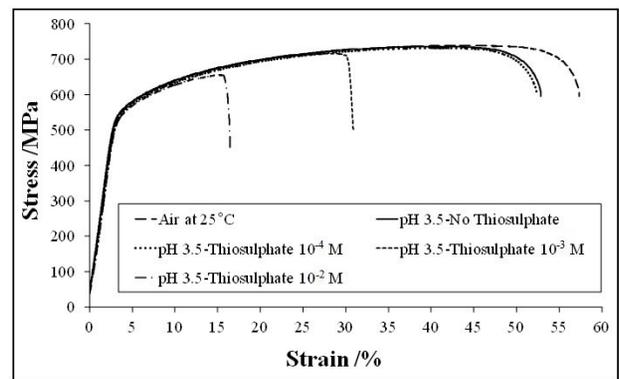
**Fig. 9 – Sezione trasversale del campione dopo prova di SSR in NaCl 5% + CH<sub>3</sub>COOH 0.5% in presenza di tiosolfato 10<sup>-3</sup>M a pH 2.7.**

Fig.9 – Transversal section of the sample after SSR test in the 5% NaCl and 0,5% CH<sub>3</sub>COOH solution with S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 10<sup>-3</sup>M, at pH 2.7.



**Fig. 10 – Variazione del potenziale di corrosione dell'acciaio LDX 2101® durante le prove in NaCl al 5% + acido acetico 0,5%, in assenza e in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-2</sup>M, a 25°C e pH 2,7.**

Fig. 10 – Ecor vs. strain trends of the LDX 2101® during SSR tests in the 5% NaCl and 0,5% CH<sub>3</sub>COOH solution in the absence and the presence of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> in concentration ranging from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-2</sup>M, at 25°C and pH 2.7.



**Fig. 11 – Curve sforzo/deformazione dell'acciaio LDX 2101® registrate in NaCl al 5% + acido acetico 0,5% in assenza e in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-2</sup>M, a 25°C e pH 3,5.**

Fig. 11 – LDX 2101® stress vs. strain curves performed in the 5% NaCl and 0,5% CH<sub>3</sub>COOH solution in the absence and the presence of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> in concentration ranging from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-2</sup>M, at 25°C and pH 3.5.

che, nel caso della concentrazione maggiore di tiosolfato (10<sup>-2</sup>M), risulta 4 volte più piccolo (13%) di quello in assenza di tiosolfato (56%).

In presenza di solo acido acetico nella soluzione di NaCl al 5% il campione si rompe mostrando una frattura di tipo duttile (Fig. 8-a) e non sono rilevabili cricche secondarie, mentre in presenza di tiosolfato la frattura risulta fragile e si osservano nel tratto utile numerose cricche secondarie (Fig. 8-b).

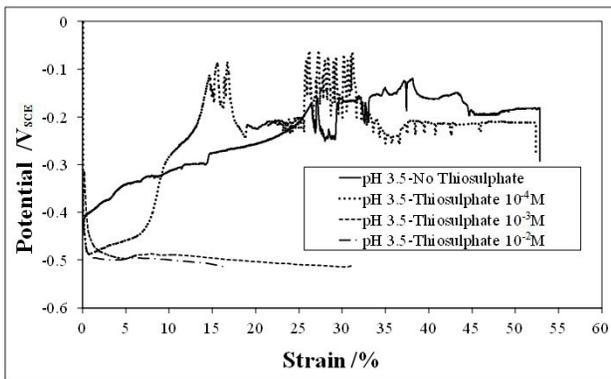
Nelle micrografie in sezione (Fig. 9) si nota che le cricche partono dalla fase  $\alpha$  e proseguono transgranularmente in essa, attenuandosi sulla fase  $\gamma$  o seguendo il bordo dei grani  $\alpha/\gamma$ . Come già discusso in letteratura [10], l'idrogeno diffonde più facilmente all'interno della ferrite promuovendo la propagazione delle cricche attraverso questa fase.

In Figura 10 è riportato l'andamento nel tempo del po-

tenziale di corrosione misurato durante le prove di SSR. Mentre in assenza di tiosolfato l'acciaio tende ad assumere valori di  $E_{cor}$  crescenti, con forti oscillazioni comprese fra -0.3 e -0.1V<sub>SCE</sub>, in presenza di tiosolfato i valori di  $E_{cor}$  si attestano attorno ai -0.6V<sub>SCE</sub> in zona attiva.

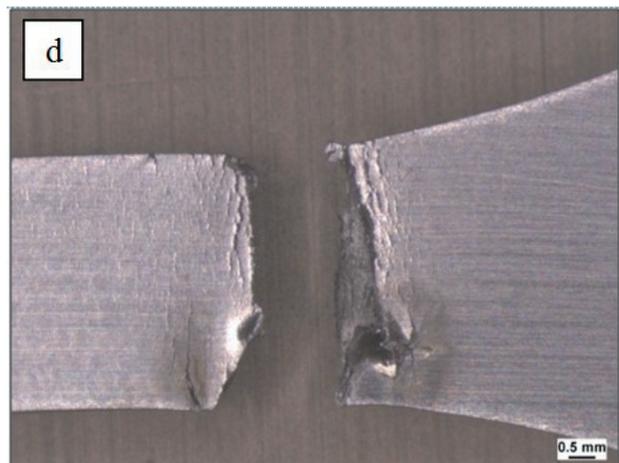
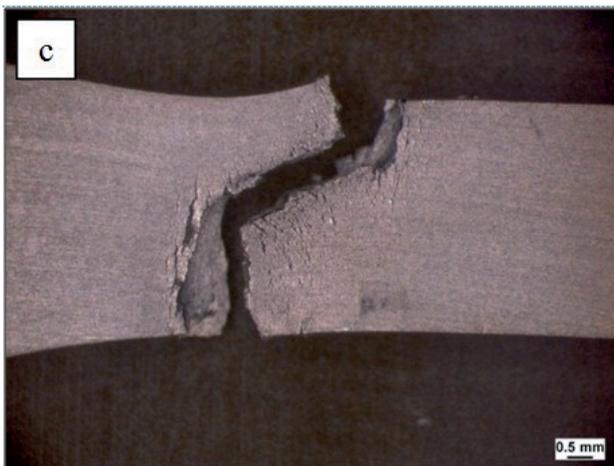
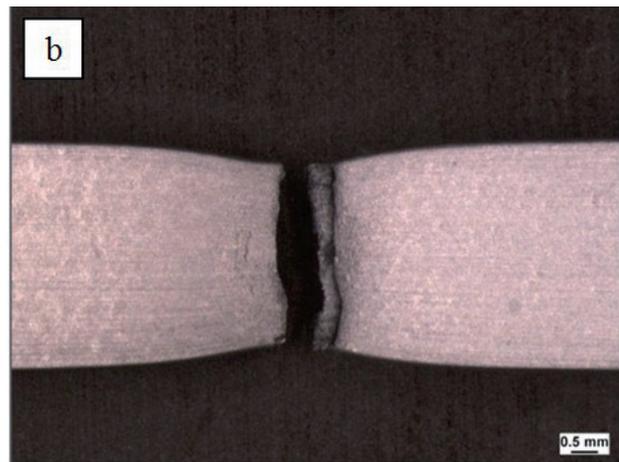
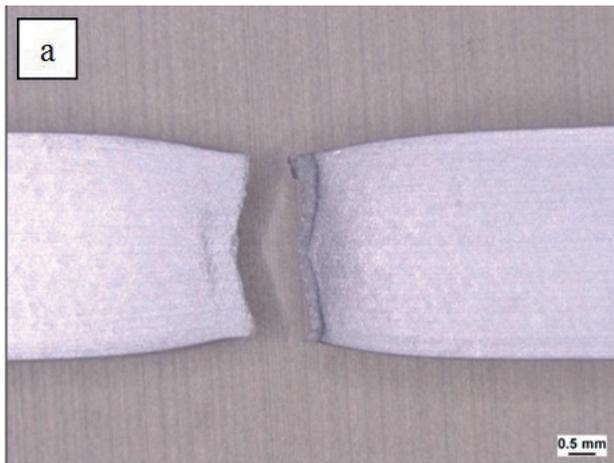
### **Prove di SSR nella soluzione di NaCl al 5% e CH<sub>3</sub>COOH allo 0.5%, a 25°C e pH 3,5, in presenza di tiosolfato.**

In Figura 11 sono riportate le curve sforzo/deformazione delle prove di SRR su LDX 2101® nella base della soluzione standard NACE TM-0177, a pH 3.5, in assenza e in presenza di tiosolfato a concentrazioni comprese fra 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-2</sup>M. A differenza di quanto osservato nella soluzione a pH 2,7, si può osservare che una concentrazione 10<sup>-4</sup>M di tiosolfato non influisce sul comportamento a tenso-corrosione



**Fig. 12 – Potenziali di corrosione dell'acciaio LDX 2101® durante le prove di SSR in NaCl al 5% + acido acetico 0,5% in assenza e in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$ M, a  $25^{\circ}\text{C}$  e pH 3,5.**

*Fig. 12 – Ecor vs. strain trends of the LDX 2101® during SSR test in the 5% NaCl and 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution in the absence and the presence of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  in concentration ranging from  $10^{-4}$  to  $10^{-2}$ , at  $25^{\circ}\text{C}$  and pH 3.5.*



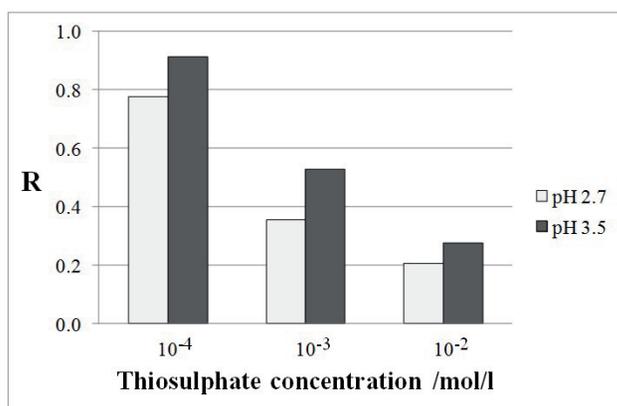
**Fig. 13 – Macrografie dei campioni dopo le prove di SSR in NaCl 5% +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5%, a pH 3,5 (a) e in NaCl 5% +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5% a pH 3,5 in presenza di tiosolfato  $10^{-4}$ M (b),  $10^{-3}$ M (c) e  $10^{-2}$ M (d).**

*Fig. 13 – SCC samples after SSR test in the 5% NaCl and 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution at pH 3.5 (a) and in the 5% NaCl and 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  at pH 3.5 in the presence of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $10^{-4}$ M (b),  $10^{-3}$ M (c) and  $10^{-2}$ M (d).*

del materiale, infatti l'allungamento percentuale a rottura ottenuto in tale ambiente è praticamente uguale a quello misurato in assenza di tiosolfato. Inoltre, dalla misura dei potenziali di corrosione durante la prova di SSR (Fig. 12), è evidente che tale concentrazione di tiosolfato non è sufficiente a portare il metallo in zona attiva. L'aumento del contenuto di  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  a  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$ M riduce notevolmente la duttilità del materiale, che passa da un allungamento percentuale a rottura del 53%, in assenza di tiosolfato, a

un 32% e a un 17% rispettivamente. Tali concentrazioni determinano una permanenza del potenziale di corrosione in campo attivo per tutta la durata della prova.

L'analisi al microscopio ottico dei provini dopo la prova di SSR in assenza di tiosolfato (Fig. 13-a) e per una concentrazione  $10^{-4}$ M di tiosolfato (Fig. 13-b) evidenzia la presenza di strizione e una totale assenza di cricche secondarie, mentre le macrografie relative alle concentrazioni maggiori (Fig. 13-c e 13-d) sono caratterizzate da rottura fragile



**Fig. 14 – Suscettibilità alla SCC dell'acciaio LDX 2101® in NaCl 5% + CH<sub>3</sub>COOH 0.5%, in presenza di tiosolfato nelle concentrazioni da 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-2</sup>M, a 25°C e pH 2,7 o 3,5.**

*Fig. 14 – SCC susceptibility of LDX 2101® in the 5% NaCl and 0,5% CH<sub>3</sub>COOH solution in the absence and the presence of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> in concentration ranging from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-2</sup>, at 25°C and pH 2.7 or 3.5.*

e dalla presenza di numerose cricche secondarie. Come osservato nelle soluzioni a pH 2,7, l'esame delle micrografie in sezione ha dimostrato che le cricche penetrano transgranularmente nella ferrite o seguendo i bordi dei grani  $\alpha/\gamma$ .

In Figura 14 è riportato il confronto fra i valori dell'indice di suscettibilità R per le prove eseguite nella base della soluzione standard NACE TM-0177, a pH 2,7 e 3,5. L'andamento dei valori di R confermano che all'aumentare della concentrazione di tiosolfato aumenta la suscettibilità alla tensocorrosione sia a pH 2,7 che a pH 3,5. Risulta evidente una minore sensibilità del materiale a tale fenomeno nell'ambiente a pH maggiore.

## CONCLUSIONI

- L'aumento della temperatura, così come l'aumento della concentrazione di cloruri in soluzione influisce negativamente sulla stabilità del campo passivo, riducendo la resistenza alla corrosione puntiforme dell'acciaio LDX 2101®. Una diminuzione significativa del potenziale di pitting è stata osservata aumentando la concentrazione di NaCl da 0,1 a 0,6M nella soluzione a 25°C, e incrementando la temperatura della soluzione di NaCl 0,1M da 25°C a 50°C.
- Il potenziale di pitting del LDX 2101® misurato nella soluzione 0,1M di NaCl a 25°C è notevolmente superiore a quello registrato per l'AISI 316. Tuttavia, la differenza fra i potenziali di pitting dei due acciai tende a diminuire portando la temperatura della soluzione a 50°C.
- In soluzione di NaCl al 20% a 80°C in presenza di tiosolfato l'acciaio LDX 2101® è suscettibile alla tensocorrosione, con un meccanismo di propagazione delle cricche accompagnato da una corrosione selettiva della ferrite.

All'aumentare della concentrazione di tiosolfato l'attacco selettivo della fase ferritica tende a prevalere sulla velocità di propagazione delle cricche e, in presenza di una concentrazione 10<sup>-1</sup>M di tiosolfato, il LDX 2101® risulta immune alla SCC.

- Il Lean Duplex 2101 è suscettibile alla tensocorrosione nella soluzione di NaCl al 5% e acido acetico allo 0,5% (base della soluzione standard NACE TM-0177), a 25°C e pH 2,7 o 3,5, in presenza di tiosolfato e tale effetto aumenta all'aumentare della suo contenuto. Tuttavia, una concentrazione di tiosolfato 10<sup>-4</sup>M nella soluzione NACE a pH 3,5 non è sufficiente a rendere sensibile il materiale a tale fenomeno. In questi ambienti la corrosione sotto tensione si manifesta con cricche transgranulari ramificate che interessano solo la fase ferritica.
- L'effetto dell' aumento del pH della soluzione standard NACE TM-0177 sulla cinetica di riduzione del tiosolfato determina una riduzione della suscettibilità alla corrosione sotto tensione del Lean Duplex 2101.

## Bibliografia

- [1] Yiming Jiang, Bo Deng, Wei Zhang, Juliang Xu, Jin Li, *Materials Characterization*, 60 (2009), 1522-1528.
- [2] Sieurin H, Sandstrom R, Westin EM, *Metall Mater Trans A*, 37A (2006), 2975-2981.
- [3] Lihua Zhang, Yiming Jiang, Bo Deng, Wei Zhang, Juliang Xu, Jin Li, *Materials Characterization* 60, (2009), 1522-1528.
- [4] Bo Deng Yiming Jiang, Juliang Xu, Tao Sun, Juan Gao, Lihua Zhang a, Wei Zhang b, Jin Li, *Corrosion Science*, 52 (2010), 969-977.
- [5] F. Zucchi, G. Trabaneli, C. Monticelli, V. Grassi, *Corrosion Science* 42, (2000), 505-515
- [6] J. Tsuyikawa, *Proc. Corrosion '92*, Nashville, NACE, Huston, paper 45.
- [7] F. Zucchi, G. Brunoro, F. Bonollo, A. Tiziani, 26° *Convegno Nazionale AIM*, Vol.3, (Milano, 6-8 novembre 1997).
- [8] M. Barteri, N. De Cristofaro, L. Scoppio, G. Cumino, G. Della Pina, *Proc. Corrosion '95*, NACE, Houston (1995), paper 76.
- [9] E. Johansson, R. Pettersson, *EUROCORR 2010*, 13-17 Settembre 2010, Mosca, vol. 4, 2869-2878.
- [10] W.C. Luu, P.W. Liu, J.K. Wu, *Corr. Science* 44 (2002) 1783-1791.

# Pitting corrosion and stress corrosion cracking resistance of a duplex stainless steel LDX 2101<sup>®</sup> in the presence of chlorides and thiosulphate

**Key words:** Corrosion - Stainless steels - Slow strain rate test

This work was about the study of the pitting corrosion resistance and the stress corrosion cracking (SCC) behaviour of a LDX 2101<sup>®</sup> duplex stainless steel in the presence of chloride and thiosulfate. The average pitting potentials were evaluated on electrodes of LDX 2101<sup>®</sup> by means of anodic polarizations curves recording in the presence of several NaCl concentrations (0.1, 0.6 and 1M at 25°C) and at different solution temperatures (25, 50 and 70°C in the 0.1M NaCl solution). The pitting corrosion resistance of the LDX 2101<sup>®</sup> was compared to that obtained for an ordinary austenitic stainless steel (AISI 316).

The SCC behaviour of the LDX 2101<sup>®</sup> was studied in a 20% sodium chloride solution in the presence of sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) with concentration ranging from  $10^{-3}$  to  $10^{-1}$  M, at 80°C, and in the basic standard NACE TM-0177 solution (5% NaCl with 0.5% acetic acid) added with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  with concentration ranging from  $10^{-4}$  to  $10^{-2}$  M, at 25°C and pH 2.7 or 3.5. Slow Strain Rate (SSR) tests were performed with a strain rate of  $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Specimens fracture morphology was analyzed by optical microscope and the SCC susceptibility was evaluated by the index R, calculated as the ratio between the percentage elongation to fracture in the aggressive environment and that in air or water.

Results evidenced that a little thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) concentration ( $10^{-3}$  M) was sufficient to induce SCC rupture of the LDX 2101<sup>®</sup> specimens in the 20% NaCl solution. The crack propagation was assisted by a selective corrosion of the ferritic phase. However, the increasing of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  content decreased the lean duplex susceptibility to SSC and enhanced the effect of the selective attack.

An increment of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  content in the basic standard NACE TM-0177 solution produced a worsening of SCC resistance of the LDX 2101<sup>®</sup>. In this environments cracks propagated transgranularly within  $\alpha$  phase or following  $\alpha/\gamma$  grain boundaries. SCC susceptibility decreased by leading solution pH to a value of 3.5.