

# **O USO DA POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA (PERP) NA AVALIAÇÃO DA SENSITIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUBMETIDOS À SOLDAGEM**

**Temístocles de Sousa Luz**

Rua João XXIII, 765 – CEP 38408-056, Santa Maria, Uberlândia-MG, [tsluz@mecanica.ufu.br](mailto:tsluz@mecanica.ufu.br)

**Jesualdo Pereira Farias**

DEMP/UFC, Bloco 714, Campus do Pici 60455-900 Fortaleza, Ce. [jpf@truenet-ce.com.br](mailto:jpf@truenet-ce.com.br)

**Pedro de Lima-Neto**

C.P. 6035, 60455-900 Fortaleza, Ce. [pln@ufc.br](mailto:pln@ufc.br)

***Resumo:** A avaliação da sensitização nos aços inoxidáveis, na sua grande maioria é baseado na preparação de um corpo de prova, retirado da região atacada e submetido a análise microestrutural citada na norma ASTM A262 – A, análise essa sujeita a incertezas pela não quantificação do nível de sensitização a que o material está submetido. Neste trabalho a avaliação da sensitização é feita através de uma técnica eletroquímica, reativação eletroquímica potenciocinética cíclica (PERPC), sendo esta uma técnica de alta resolução e tecnicamente não destrutiva, podendo ser implementada ao trabalho de campo. Foram soldados três tipos de aço (AISI 304, AISI 304L e AISI 316L) com três energias de soldagem (nível mínimo, médio e máximo, segundo o fabricante) com o processo eletrodo revestido a fim de comparação entre as técnicas. Esta metodologia apresentou vantagens sobre a microscopia ótica já que permitiu a identificação de regiões de precipitação de difícil observação em microscopia ótica.*

***Palavras-chave:** sensitização, PERPC, soldagem*

## **1. INTRODUÇÃO**

Para a determinação da zona sensitizada em uma solda utiliza-se as metodologias citadas pela norma ASTM A262. Uma das práticas mais utilizadas, por sua praticidade, é a prática A262-A da citada norma, a qual é baseada na preparação de uma superfície através do polimento e ataque corrosivo através do ácido oxálico e uma posterior observação ao microscópio ótico para uma classificação em três categorias (níveis de sensitização), “step”, “dual” e “ditch”, através de padrões estabelecidos por esta norma (Figura 1). No entanto as técnicas descritas nessa norma apresentam algumas deficiências como a não quantificação do grau de sensitização e por ser em sua grande maioria destrutiva (Lundin et al, 1986).

A procura de novas técnicas de análise proporcionou a utilização de metodologias que possibilitassem o estudo mais apurado da sensitização, como é o caso da reativação eletroquímica potenciocinética cíclica (PERPC) a qual é realizada pelo desenvolvimento de uma curva potenciocinética pela polarização de um corpo de prova, obtida pela varredura com controle potencial de uma região passivada a uma região ativa em um eletrólito específico. O Filme passivo pode permanecer intacto por um determinado tempo e também por uma determinada região ativa. Devido ao fato deste filme ser um estado metaestável na região de potencial ativa, qualquer defeito pode causar um colapso na vizinhança deste. As zonas empobrecidas de cromo nos aços sensitizados são esses defeitos (Sedricks, 1996; Majidi et al, 1986).

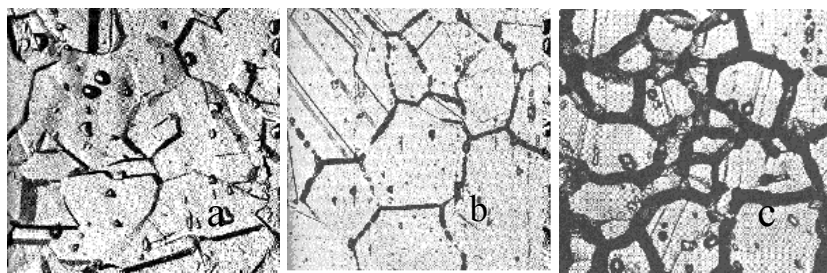


Figura 1 – Estruturas “step” (a), “dual” (b) e “ditch”(c)

A superfície a ser testada é exposta em uma solução ácida por aproximadamente 2 min, para se estabelecer o potencial de corrosão, que para os aços AISI 304 e 304L estão em aproximadamente  $-400$  mV versus SCE (eletrodo saturado calomelano). A superfície é então submetida à polarização anódica até o potencial de  $+300$  mV versus SCE a uma taxa de  $6$  V/h. Isso, por aproximadamente 7 minutos. Assim que este potencial é alcançado, a direção da varredura torna-se reversa e o potencial é diminuído até o mesmo nível do potencial de corrosão. O resultado é mostrado na Figura 2, constando de dois “loops” em duas curvas, plotadas com o potencial do eletrodo versus a corrente que flui entre o eletrodo auxiliar e a superfície da amostra. Este eletrodo poderá ser de platina, grafite ou de aço inoxidável. A razão  $I_r/I_a$  é utilizada para medir o nível de sensitização, onde  $I_a$  é a máxima corrente que o maior “loop” atingiu e  $I_r$  é a máxima corrente que o menor “loop” atingiu.

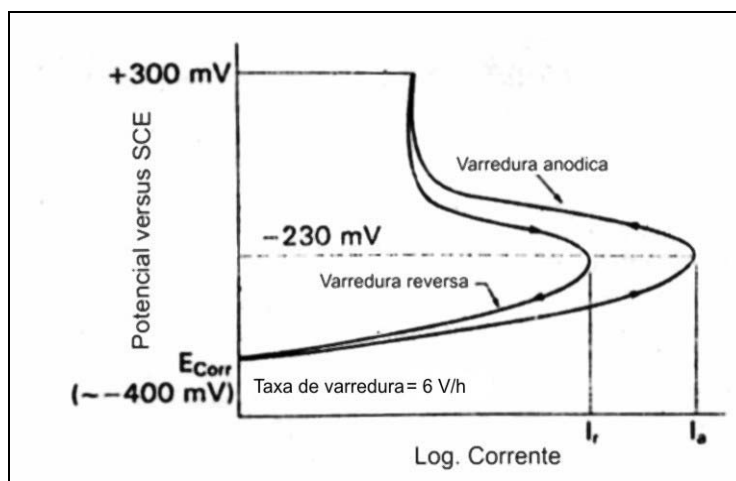


Figura 2 - Diagrama esquemático de um teste REPC (Majidi et al, 1986).

Um dos muitos benefícios da técnica de PERPC é a habilidade de mensurar e distinguir os baixos níveis de sensitização encontrados em zonas termicamente afetadas em uma soldagem. A perfilagem pode varrer com sucesso a ZAC utilizando um polimento sequencial e posterior medida através do PERPC. Esta técnica de perfilagem é uma ótima técnica para o estudo das características da ZAC e da distância da zona sensitizada à linha de fusão do cordão de solda (Lundin et al, 1986). No teste PERPC, as razões de correntes menores que  $0,001$  ( $I_r/I_a$ ) correspondem a estruturas “step” (Figura 1a), as compreendidas entre  $0,001$  e  $0,05$  correspondem a estrutura “dual” (Figura 1b) e as maiores que  $0,05$  correspondem a estruturas “ditch” (Figura 1c). Estas relações aplicam-se para materiais com tamanho de grão ASTM em torno de  $3,5$  (Majidi et al, 1986).

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a técnica de análise utilizada (PERPC), em comparação a metodologia A citada na norma ASTM A262, verificando sua eficácia em determinar o estado da zona termicamente afetada de aços inoxidáveis austeníticos.

### 3. METODOLOGIA

Foram utilizadas para análise 3 tipos de aços inoxidáveis (AISI 304, 304L e 316L) em chapas de 3 mm. Os aços foram caracterizados quimicamente (Tabela 1) e microestruturalmente. Amostras de cada tipo de aço (como recebido) foram submetidas ao teste eletroquímico PERPC, como mencionado por (Sedricks, 1996 e Majidi et al, 1986) a fim de se estabelecer um padrão (referência) para a análise posterior da região termicamente afetada. Ainda foram submetidos ao aquecimento em forno, à temperatura de 675 °C em 0,07h; 0,17h; 1,00h; 10,0h; 20,0h; 50,0h e 70,0h, com uma análise posterior pelo teste PERPC, levantando a característica de cada aço, a fim de se comparar com os resultados da análise na ZAC.

Os três tipos de aços (AISI 304, 304L e 316L) foram submetidos a soldagem. Utilizou-se uma soldagem automática com eletrodo revestido, em simples deposição, em três níveis de energia para cada tipo de aço (0,9 kJ/mm; 1,1 kJ/mm e 1,2 kJ/mm).

Para a análise PERPC nos corpos de prova soldados, utilizou-se uma adaptação da técnica da perfilagem descrita na literatura (Lundin et al, 1986) para o processo TIG. Na metodologia utilizada, a chapa soldada foi seccionada perpendicularmente à solda e dessas seções foram retirados os corpos de prova para a análise de varredura pelo PERPC. Os corpos de prova para a análise metalográfica também foram retirados nessa direção, para que a análise seja realizada no sentido axial do cordão de solda. Na Figura 3 pode-se observar esquematicamente a metodologia de retirada das amostras para a análise através do teste PERPC. Para efeito de comparação, foram também realizadas medidas das zonas de precipitação utilizando técnicas metalográficas.

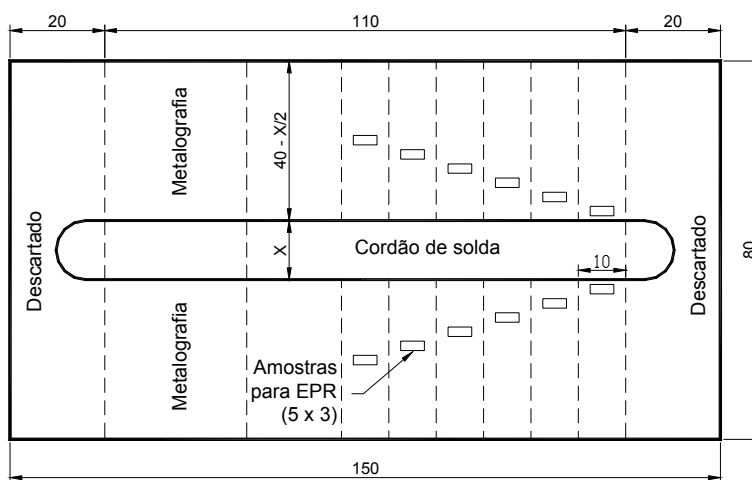


Figura 3 - Esquema de retirada das amostras do corpo de prova soldado (dimensões em mm)

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pela Tabela 1 pode-se verificar a composição química do material como recebido. Pode-se observar a variação de alguns elementos químicos que podem influenciar a cinética de formação de carbonetos. Em trabalhos anteriores (Tedmon et al, 1971; Oh et al, 2000; Mulford, 1983; Shankar et al, 1999) mostrou-se que a adição de 0,04% a 1,00% de nitrogênio, em aços da classe 304 de baixo carbono (< 0,03%), provoca um retardamento tanto na nucleação quanto no crescimento dos carbonetos de cromo nos contornos dos grãos, segundo a norma ASTM A262-A. Mostra-se também, que a adição de 0,08% a 0,16%N no aço 316L provoca um aumento na resistência a corrosão e aumenta o tempo necessário para ocorrer a sensitização da liga segundo a norma ASTM A262-E. Mostra-se ainda que as ligas contendo 2% Mo necessitaram apenas de 11% Cr para prevenir a corrosão no teste de Strauss. Ao passo que as ligas sem molibdênio necessitaram de 15% de cromo para essa prevenção. O molibdênio também reforça o efeito benéfico do nitrogênio. Para 2% Mo adicionados ao aço inoxidável 18%Cr-15%Ni houve um aumento considerável no tempo

necessário para produzir sensitização pelo teste com solução ácida de sulfato de cobre (Lundin et al, 1986; Briant et al, 1980; Strawstron et al, 1969; Tedmon et al, 1971).

Tabela 1 – Composição química dos aços empregados no trabalho

Elementos	Composição (% em massa)		
	AISI 304	AISI 304L	AISI 316L
C	0,04	0,02	0,02
Mn	1,40	1,39	1,39
Si	0,51	0,44	0,46
Cr	18,11	18,01	16,82
Ni	8,08	8,34	10,06
Mo	0,17	0,16	2,03
Co	0,07	0,11	0,05
N	0,03	0,05	0,03
Nb	0,02	0,02	0,02
Ti	0,01	0,01	0,01

A submissão das amostras, como recebidas, ao PERPC resultaram em valores de  $I_R/I_A$  abaixo dos valores observados na literatura. Através dos resultados do PERPC para as amostras submetidas ao tratamento térmico, pode-se verificar que para as amostras dos aços AISI 304 e 304L, a presença de carbonetos, visíveis através da microscopia ótica, aconteceram para valores de  $I_R/I_A$  de 0,007 e 0,013 para o aço AISI 316L.

Tabela 2 –Resultado da técnica PERPC para o material como recebido.

Material	Resultado	Obtido Majidi et al, 1986
304	0,0006	< 0,001
304L	0,0007	< 0,001
316L	0,0004	Não disponível

Após a soldagem, analisando-se a região da ZAC verificou-se algumas zonas de precipitação com características similares às observadas na Figura 1b (“dual”). A Figura 4 apresenta as regiões centrais das zonas de precipitação para os três aços estudados, soldados na energia média sugerida pelo fornecedor dos consumíveis. É possível verificar claramente a influência da composição química, verificando-se que com o aumento do teor de carbono tem-se claramente um aumento na precipitação de carbonetos, isso pode ser identificado nas Figuras 4a e 4c. Verifica-se a presença de muitos poucos carbonetos na Figura 4b, o que segundo a norma ASTM A262 A seria classificado como um aço não sensitizado (estrutura “step”). Todavia, o processo de sensitização, segundo Strawstron, 1969, esse é um processo de difusão em função do tempo, o que leva a crer que em um processo envolvendo temperaturas que ativem a cinética de difusão, possibilite a formação de pequenos sítios de precipitação, ou seja, a formação de finos precipitados, podendo dificultar a sua detecção através da microscopia ótica. Isso abre uma discussão quanto aos padrões estabelecidos pela norma ASTM A262A, visto que durante um processo em que os aços inoxidáveis austeníticos estejam submetidos a ciclos térmicos, esses finos precipitados, primeiramente formados, possam favorecer ao crescimento de carbonetos, tornando-se um processo cumulativo.

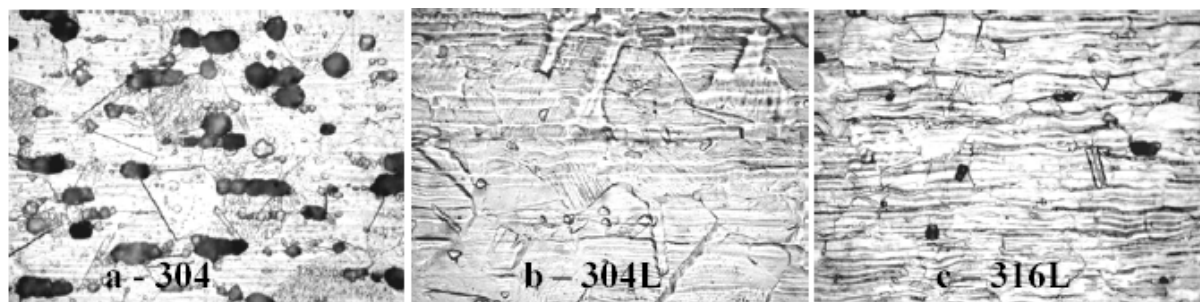


Figura 4 – Microestrutura para energia de 1,1 kJ/mm.

Através das Figuras 5 a 7 pode-se observar o resultado da técnica PERPC utilizada para a determinação da zona de precipitação na soldagem dos três tipos de aço com energia de 1,1 kJ/mm. Os gráficos representam a distância da linha de fusão, conforme é apresentado na Figura 3. Através das microestruturas (referentes aos picos apresentado no gráfico), verifica-se a eficácia do método, detectando até a mínima presença de precipitados de cromo, que tenha ocasionado algum empobrecimento da matriz, próximo aos contornos de grão ou em outras discontinuidades.

Observou-se que em todos os aços ensaiados, obteve-se o mesmo comportamento da curva de  $I_R/I_A$  pela distância à partir da linha de fusão. Notou-se que para o aço 316L o pico da razão  $I_R/I_A$  é bem elevado (Figura 7). A diferenciação desses picos de um material para outro, como é o caso dos aços da classe 304 e 316, pode estar relacionado ao fato de que esses pontos são resultados da razão entre os picos das curvas de reativação potenciocinética, logo tais curvas podem ser influenciadas pela composição química do material estão relacionadas com a condutividade elétrica do material, ou seja, com barreiras geradas pela formação de filmes superficiais. Tais filmes gerados podem ter composições diferenciadas e propriedades distintas o que poderá ocasionar a diferenciação entre esses parâmetros (razão  $I_R/I_A$ ) para materiais de classes distintas. No entanto, através da análise microscópica, constatou-se a existência, para esses picos, de uma concentração maior de precipitados ao longo das deformações da matriz, mostrando assim que com a técnica PERPC é possível se fazer uma análise quantitativa do fenômeno, através do adequado levantamento de parâmetros.

Pela determinação de um nível de sensitização representado pela linha de referência que corta a curva, conseguido através de ensaios prévios para ambos os aços (com a sensitização em forno e uma consecutiva análise através da técnica PERPC) pode-se obter uma avaliação da extensão sensitizada. Destaca-se que a partir destes níveis de referência (0,007 para os aços AISI 304 e 304L e 0,013 para o aço AISI 316L) o aço começa a apresentar, visivelmente em microscopia ótica, a presença de precipitação.

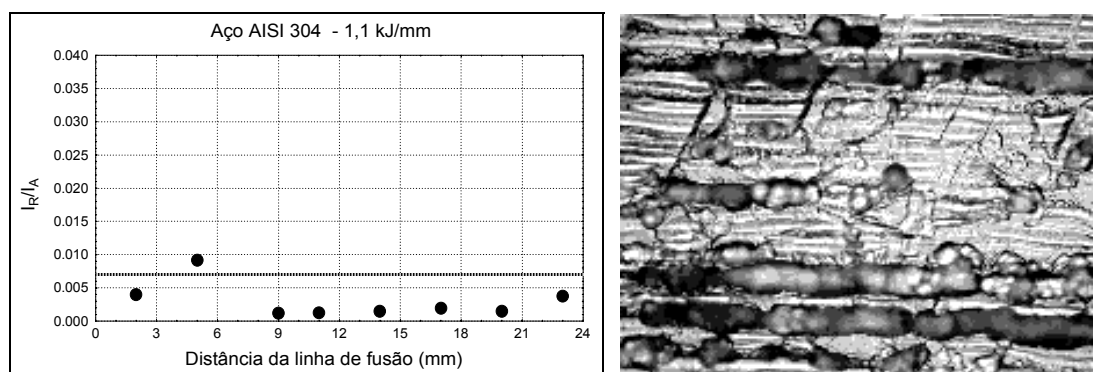


Figura 5 – Resultado da extensão sensitizada com RPEC para o aço AISI 304

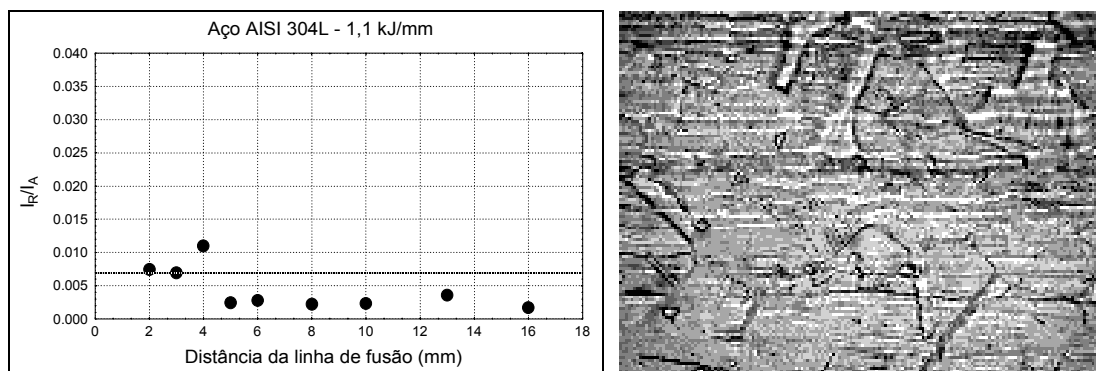


Figura 6 – Resultado da extensão sensitizada com RPEC para o aço AISI 304L

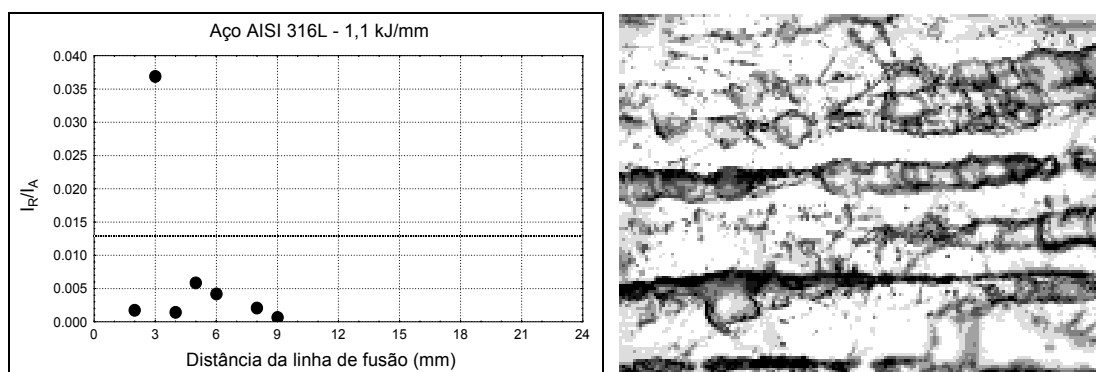


Figura 7 – Resultado da extensão sensitizada com RPEC para o aço AISI 316L

Fazendo-se o mapeamento da zona sujeita à sensitização, através da técnica exemplificada pela Figura 2, utilizando-se tanto a técnica descrita na norma ASTM A262 – A como a técnica PERPC, chegou-se aos resultados observados na Tabela 3. Observou-se, com base nas medidas realizadas, que o aumento da energia de soldagem provoca um aumento considerável na extensão sensitizada do material soldado. Este comportamento foi repetido para os três tipos de aços empregados. Através da microscopia ótica foi observado o mesmo comportamento, muito embora, para a liga AISI 304L não tenha sido possível a definição de um campo de precipitação, no entanto pode-se verificar, através da técnica PERPC, uma zona com um certo colapso na película de óxido, gerada pelo empobrecimento de cromo naquela região, consequência da precipitação de carbonetos de cromo, mesmo que muito finos, não visualizáveis por microscopia ótica. Nota-se ainda por esta Tabela que as extensões de precipitação apresentadas para o aço AISI 304L são maiores que para o aço AISI 316L, muito embora o tamanho dos precipitados no aço AISI 316L, seja maior. Tal fenômeno pode estar relacionado à composição química deste último aço, visto que alguns elementos retardam a cinética de formação dos precipitados como é o caso do molibdênio, para níveis de 2% que tende a aumentar a atividade do cromo (Folkhard, 1988).

Resta salientar que se tomou como parâmetro de referência o valor da relação  $I_r/I_A$ , a partir do qual a precipitação fosse observada com o auxílio de microscopia ótica. É possível que essa extensão seja um pouco além do que a observada na Tabela 3, desde que um outro método de análise, como a microscopia eletrônica e de transmissão, seja utilizada, conseguindo observar com maiores detalhes as precipitações, estabelecendo assim um parâmetro mais adequado para uma correlação entre o parâmetro conseguido com o método PERPC e o aparecimento dos precipitados na matriz do aço.

Pelos resultados mostrados na Tabela 3 observa-se que os dois métodos mostram-se bem compatíveis, no entanto salienta-se que a técnica PERPC aqui aplicada apresenta algumas incertezas, já que se teve “steps” de remoção de corpos de prova muito grandes, distando cerca de 2

a 3 mm um do outro (Figura 3). Acredita-se que com uma confecção mais refinada desses corpos de prova, é possível deixar o método mais robusto.

Tabela 3 – Extensões da zona de precipitação obtidas pela técnica PERPC ( $E_{PERPC}$ ) e medidos através da microscopia ótica ( $E_{Micro}$ ).

Aço	Energia (kJ/mm)	$E_{Micro}$ (mm)	$E_{PERPC}$ (mm)
AISI 304	0,9	3,4	3,6
	1,1	5,1	5,0
	1,2	5,6	5,2
AISI 304L	0,9	*	2,0
	1,1	*	2,6
	1,2	*	4,5
AISI 316L	0,9	1,9	1,3
	1,1	2,3	1,6
	1,2	2,3	2,6

\* Houve precipitação, mas não foi possível medir.

## 5. CONCLUSÕES

Através da análise realizada conclui-se que:

- A técnica PERPC mostrou-se eficiente na determinação de regiões de aços inoxidáveis empobrecidas em cromo (sensitização).
- A avaliação através da microscopia ótica pode não identificar regiões com precipitação muito fina. Isto é especialmente grave em situações de serviço onde há condições favoráveis ao crescimento destes precipitados.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Paulo Balsamo, à ACESITA, ao CNPq e a ANP pelos auxílios prestados para a realização deste trabalho.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Briant, C. L., "The effect of the grain boundary impurities and cold work on the corrosion of 304 stainless steel.", paper nº 27, EPRI WS-79-173, vol.2, 1980.
- Folkhard, E.; "Welding metallurgy of stainless steels." Springer, Viena, 1988.
- Lundin, C. D., Lee, C. H., Menon, R., Stansbury, E. E., "Sensitization of austenitic stainless steel; effect of welding variables on HAZ sensitization of AISI 304 and HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347." WRC Bulletin 319.
- Majidi, A. P.; Streicher, M. A.; "Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels". Nuclear Technology, vol. 75, dec. 1986.
- Mulford, R. A., Hall, E. L., Briant, C. L., "Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys." Corrosion, 39 (4), 1983.
- Oh, J. Y., Hong, J. H., "Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold worked type 316L(N) stainless steels.", Journal of nuclear materials, 242-250, 2000.
- Sedricks, A. J.; "Corrosion of Stainless Steel". Wiley-Interscience Publications, second edition, New York, USA, 1996.

- Shankar, P.; Shaikh, H.; Sivakumar, S.; Venugopal, S.; Sundararaman, D.; Khatak, H. S.; “Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel”. Journal of Nuclear Materials. Elsevier Science, NY, 1999.
- Strawstron, C., Hillert, M., “An improved depleted zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel.”, J. Iron steel Inst., 69 (1), 1969.
- Tedmon JR., C. S., Vermilyea, D. A., Rosolowski, J. H., “Intergranular corrosion of austenitic stainless steel.”, J. Electrochem. Soc., 118(1), 1971.

## **DL-EPR TECHNIQUE IN EVALUATION OF SENSITIZATION IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS WELDS**

**Temístocles de Sousa Luz**

Rua João XXIII, 765 – CEP 38408-056, Santa Maria, Uberlândia-MG, [tsluz@mecanica.ufu.br](mailto:tsluz@mecanica.ufu.br)

**Jesualdo Pereira Farias**

DEMP/UFC, Bloco 714, Campus do Pici 60455-900 Fortaleza, Ce. [jpf@truenet-ce.com.br](mailto:jpf@truenet-ce.com.br)

**Pedro de Lima-Neto**

C.P. 6035, 60455-900 Fortaleza, Ce. [pln@ufc.br](mailto:pln@ufc.br)

**Abstract:** *In this work the influence of the welding energy in the extent of the sensitized region in the AISI 304, AISI 304L and AISI 316L stainless steel is evaluated by both technique the electrochemical DL-EPR (double loop electrochemical potentiokinetic reactivation) and ASTM method (A262-A). The steels were welded using SMAW process in the 0.9 kJ/mm, 1.1 kJ/mm and 1.2 kJ/mm to the welding energy. The results showed that the DL-EPR was an efficient technique to characterize the extent of the sensitized region.*

**Word-keys:** *sensitization, DL-EPR, welding energy*