

## **AVALIAÇÃO DA SENSITIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL 316L COM A TÉCNICA PERC EM CAMPO**

### **Moisés Alves Marcelino Neto**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [moisesneto@pop.com.br](mailto:moisesneto@pop.com.br)

### **Luís Flávio Gaspar Herculano**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [flavioherculando@yahoo.com.br](mailto:flavioherculando@yahoo.com.br)

### **Jesualdo Pereira Farias**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [jpf@truenet-ce.com.br](mailto:jpf@truenet-ce.com.br)

### **Hélio Cordeiro de Miranda**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [hmiranda@ufc.br](mailto:hmiranda@ufc.br)

### **Pedro de Lima Neto**

Laboratório de Eletroquímica/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 940, Departamento de Química Analítica e Físico-química. CEP: 60455-760, Fortaleza-CE. [plm@ufc.br](mailto:plm@ufc.br)

**Resumo.** *Alguns aços inoxidáveis austeníticos, quando soldados e expostos a certos ambientes corrosivos, podem ser atacados em regiões próximas às soldas. Esta região, em geral, está associada à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão da austenita. Esse fenômeno, conhecido como sensitização, favorece a corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida de cromo ao longo dos contornos de grão. O desenvolvimento de estudos que permitam prever a extensão da região sensitizada, quando se soldam aços livres de carbonetos, tem sido reclamado por diversos setores industriais, como o petroquímico. A técnica convencional para determinar a região sensitizada é a Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica (PERC). O presente trabalho tem por objetivo avaliar um novo modelo de célula eletroquímica, com a finalidade de se obter uma varredura mais eficiente, rápida e não destrutiva do material soldado na utilização da PERC, com as conexões entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência sendo postos diretamente sobre a superfície metálica. Os resultados obtidos utilizando a nova célula eletroquímica foram validados através da microscopia óptica e eletrônica (MEV). Após a validação, os resultados indicaram que a nova metodologia foi eficiente na identificação de material sensitizado. Esta nova metodologia viabiliza portanto, que sejam realizados os ensaios não-destrutivos em campo para a avaliação de sensitização.*

**Palavras-Chaves:** *sensitização, soldagem, técnica PERC.*

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis com altos teores de elementos estabilizadores da austenita (ou com alto níquel equivalente), segundo a formulação de Schaeffler ou DeLong (SOLOMON e DEVINE, 1982), são chamados de austeníticos, por apresentarem esta fase estável em temperaturas até mesmo inferior à ambiente. Tais aços apresentam grande ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade (ECKENROD e PINNOW, 1984), no entanto, apresentam custo elevado, principalmente devido ao níquel adicionado, e são muito susceptíveis à corrosão sob tensão (POTGIETER e CORTIE, 1991).

A indústria petrolífera utiliza a soldagem para reparo de alguns equipamentos de aços inoxidáveis austeníticos da planta de refino. Em função dos níveis de energia gerados durante o reparo e/ou decorrentes da temperatura de operação, pode ocorrer com determinada frequência o processo de sensitização. Este problema metalúrgico pode vir a comprometer o processo de produção da unidade de refino.

A sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos tem sido bastante investigada. Basicamente esse fenômeno consiste da precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão e no empobrecimento em cromo da região vizinha, tornando o material susceptível à corrosão intergranular. A sensitização requer uma combinação específica de tempo, temperatura e composição, e quando ocorre na soldagem normalmente está associada à zona afetada pelo calor (ZAC) da solda. A certa distância do cordão de solda, o material experimenta temperaturas a níveis de sensitização (500°C a 800 °C) por um período de tempo suficiente para ocorrer à precipitação de grande quantidade de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, causando o empobrecimento de cromo (LUNDIN et al, 1986). Se o componente soldado é posteriormente exposto em um ambiente agressivo, a área sensitizada pode então, sofrer um processo de corrosão intergranular ou fratura ao longo dos contornos de grão se uma tensão estiver presente.

Outro fator importante que pode contribuir para a ocorrência da sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos é o nível de trabalho a frio sofrido pelo material. O trabalho a frio produz extensas redes de discordâncias e contornos de grão de grande ângulo, os quais permitem um rápido incremento na difusão do cromo e uma maior nucleação de carbonetos (PARVATHAVARTHINI N., 2002).

A técnica convencional utilizada para a determinação da extensão da zona sensitizada é a Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica (PERC). O teste PERC identifica a principal causa da corrosão intergranular, ou seja, o empobrecimento do cromo que ocorre através da precipitação de complexos carbonetos de cromo e baseia-se no 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 o filme passivo ser um estado metaestável na região de potencial ativa, qualquer defeito no filme pode causar um colapso na vizinhança do filme. As zonas empobrecidas de cromo nos aços sensitizados são esses defeitos (SEDRICKS, 1996).

Devido à técnica PERC convencional ser um ensaio destrutivo, ela não é um ensaio utilizado em campo. O desenvolvimento de estudos que permitam prever a extensão da região sensitizada em campo, quando se soldam aços livres de carbonetos, tem sido reclamado por diversos setores industriais importantes, como o petroquímico. Por essas razões, a adaptação dos equipamentos já existentes para que possamos realizar esses ensaios em campo de maneira não-destrutiva é de extrema importância. Além disso, o ensaio não-destrutivo não causa nem um dano físico ao equipamento, sendo de fácil execução com boa eficiência.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar um novo modelo de célula eletroquímica para a técnica PERC, com a finalidade de se obter uma varredura mais eficiente, rápida e não destrutiva do material soldado, com as conexões entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência sendo postos diretamente sobre a superfície metálica.

## 2 METODOLOGIA

A Tabela (1) exibe os ensaios realizados visando a ocorrência da sensitização no aço AISI 316L.

Tabela1. Ensaios realizados

Ensaios	Tratamento sofrido pelas amostras do aço AISI 316			
	Deformação 5%	Deformação 15%	Solubilização (1100°C, 4min)	Sensitização (675°C, 10h)
1				x
2	x			x
3		x		x
4	x		x	x
5		x	x	x

### 2.1 Caracterização do Material

Para a realização do trabalho foram utilizados corpos de prova de aço inoxidável austenítico AISI 316L de 3,5 mm de espessura com 10 mm de largura e 40 mm de comprimento, obtidos de chapas laminadas a quente e com a composição como segue na Tabela (2), abaixo.

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável 316L.

316L (% em massa)									
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
0,02	1,39	0,46	0,03	0,01	16,82	10,06	2,03	<0,01	0,10
Co	N	V	Nb	Pb	B	Ti	Sn	W	
0,05	0,03	0,04	0,02	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,03	

### 2.2 Análise Microscópica sem Tratamento (como recebido)

O material como recebido foi submetido a uma análise microscópica ótica e eletrônica para a verificação de sua microestrutura e presença de carbonetos. As microscopias foram realizadas tanto no sentido de laminação, como no sentido perpendicular à laminação. O procedimento obedeceu à norma ASTM A 262, prática A e utilizou uma solução de 10% de persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  com um tempo de 6 minutos e corrente de 1 A/cm<sup>2</sup> para o ataque da superfície do material.

### **2.3 Sensitização do Material ao Forno e Deformação a Frio (Laminação a Frio)**

O material como recebido foi submetido à sensitização, permanecendo um determinado tempo (10h) a uma temperatura constante (675°C) e, em seguida, resfriado em água.

O material como recebido foi também deformado a frio (5% e 15%) para aumentar a possibilidade dos carbonetos de cromo se precipitarem e depois foi submetido à sensitização (675°C, 10h).

Além dessas etapas anteriores, o material como recebido foi solubilizado para que ocorresse o crescimento dos grãos (a uma temperatura de 1100°C durante 4 minutos), deformado a frio em 5% e 15% e depois submetido à sensitização (675°C, 10h).

### **2.4 Análise Microscópica após Tratamento em Forno e Deformação a Frio**

Todos os corpos de prova submetidos à indução de sensitização em forno e deformação a frio foram analisados em um microscópio ótico a fim de se documentar a presença de carbonetos de cromo nos diferentes intervalos de tempo a que foram aquecidos e nas diferentes condições a frio em que foram deformados. As microscopias foram realizadas tanto no sentido de laminação, como no sentido perpendicular à laminação.

Foi realizada uma análise em aumentos entre 100x e 1000x para se verificar as diversas mudanças sofridas pela microestrutura com a indução em forno. Após análise microestrutural em microscópio óptico, uma análise através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi realizada, a fim de se confirmarem as estruturas encontradas com a análise óptica. Em alguns casos, realizou-se uma análise mais criteriosa quanto a essas microestruturas, confirmando-as através de uma análise por EDX.

As análises microscópicas óticas e eletrônicas foram realizadas com a finalidade de comprovar os resultados da sensitização obtidos pelo novo modelo de célula eletroquímica.

### **2.5 Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica (PERC)**

Para os corpos de prova como recebido e após tratamento térmico e/ou deformação a frio, um levantamento das curvas Potencial versus SCE (potencial do eletrodo de calomelano saturado) x Corrente foi realizado, a fim de se conseguir os parâmetros  $I_R$  (máxima corrente a que o menor “loop” atingiu) e  $I_A$  (máxima corrente a que o maior “loop” atingiu), parâmetros esses, quantificadores do nível de sensitização no material submetido ao teste. Segundo Luz (LUZ, 2002), os valores de  $I_R / I_A$  maiores ou iguais a 0,013 são considerados como pontos de início de sensitização do aço inoxidável 316L.

A superfície para ser testada foi exposta em uma solução ácida por aproximadamente 5 minutos, para de estabelecer o potencial de corrosão, que para o aço AISI 316L é aproximadamente -400 mV versus SCE (LUZ, 2002). A superfície é então submetida à polarização anódica até o potencial de +300 mV a uma taxa de 6V/h. Isso, por aproximadamente 7 minutos. Assim que esse potencial é alcançado, a direção da varredura torna-se reversa e o potencial é diminuído até o mesmo nível do potencial de corrosão.

Para cada amostra foram realizados três levantamentos a fim de se confirmarem os valores conseguidos para o material.

Na Figura (1), abaixo, pode-se ver o esquema da célula eletroquímica confeccionada, a fim de se obter uma varredura mais eficiente, rápida e não destrutiva do material soldado na utilização da PERC.

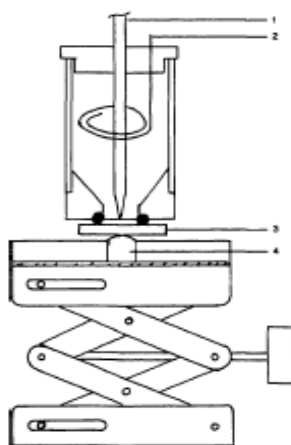


Figura 1. Esquema de uma célula eletroquímica utilizada no teste PERC. 1-Eletrodo de calomelano saturado. 2-Eletrodo de Platina. 3-corpo de prova. 4- conector elétrico.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterização do Material Como Recebido

A microscopia óptica, Figura (2), mostra a microestrutura austenítica do aço AISI 316L como recebido (sem tratamento térmico) no sentido de laminação e no sentido perpendicular à laminação. Destaca-se a ausência de carbonetos de cromo precipitados no estado como recebido.

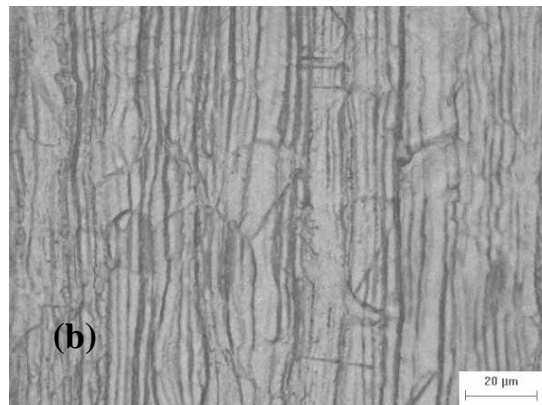


Figura 2. Microestrutura do aço AISI 316L como recebido (não solubilizado). (a) sentido de laminação 100x (b) sentido perpendicular à laminação 100x.

A microscopia eletrônica, Figura (3), confirma o que verificamos na Figura 2: a ausência de carbonetos de cromo precipitados no estado como recebido.

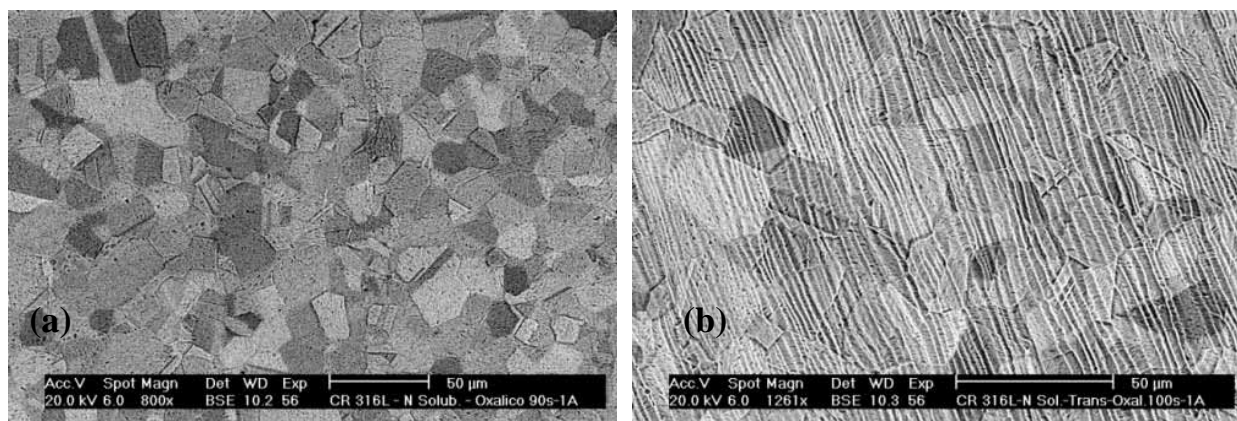


Figura 3. Microestrutura do aço AISI 316L como recebido (não solubilizado). (a) sentido de laminação 800x, (b) sentido perpendicular à laminação 1281x.

### 3.2 Caracterização do Material após Tratamento Térmico e Deformação a Frio

A microscopia, Figura (4), mostra a microestrutura do material como recebido após indução à sensitização a 675°C durante 10 horas. Mesmo após essa indução, podemos constatar que o fenômeno da sensitização não se apresenta.

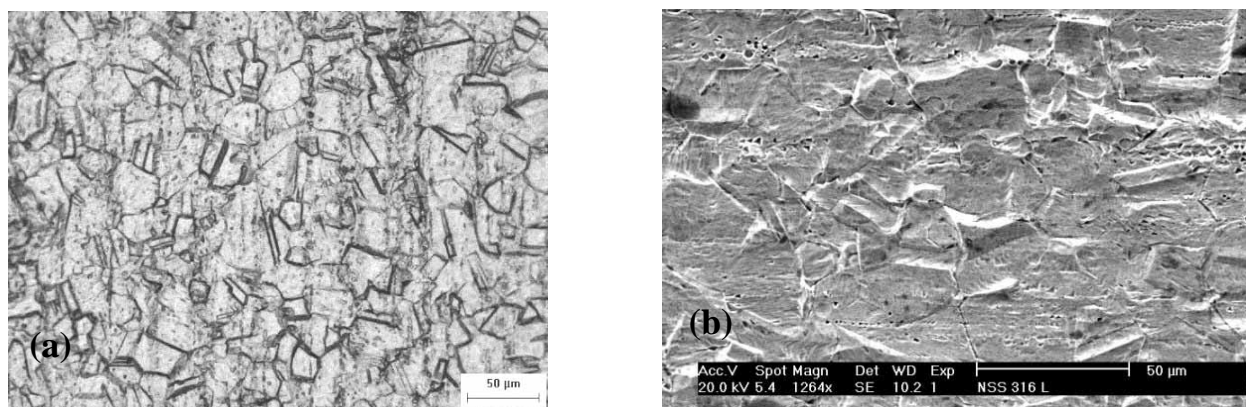


Figura 4. Microestrutura do aço AISI 316L como recebido (não solubilizado) e sensitizado no sentido de laminação. (a) microscopia óptica 100x, (b) microscopia eletrônica 1264x.

Os pontos escuros na Figura (4b) são devido ao tempo de ataque prolongado a que foi submetido a amostra. Observe a ausência de carbonetos de cromo depositados nos contornos de grão.

A microscopia óptica, Figura (5), mostra o material após ser solubilizado e depois sensitizado. Os carbonetos de cromo ainda não se apresentam. Observe o tamanho do grão após a solubilização. Trabalhos anteriores (MURR et al 1997, TRILLO et al 1995) mostram que para aços austeníticos com tamanhos de grãos menores, os fenômenos de precipitação se dão mais rapidamente que em ligas cujo tamanho de grão são maiores. Esse efeito poderá ser ainda mais pronunciável em função do nível de deformação a que esses materiais estarão dispostos.

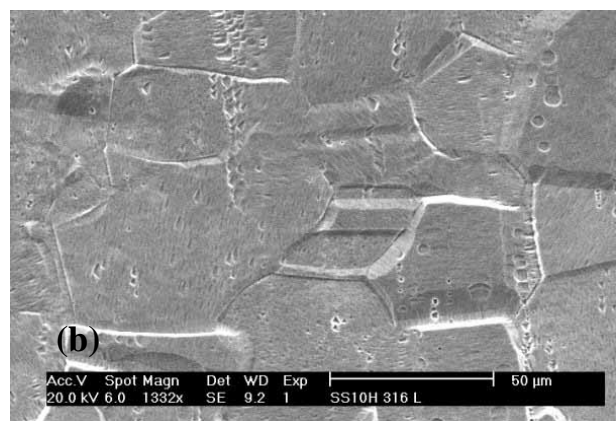


Figura 5. Microestrutura do aço AISI 316L solubilizado e sensitizado. Sentido de laminação. (a) microscopia óptica 100x. (b) microscopia eletrônica 1332x.

A Figura (6a) mostra a microestrutura do aço após ser solubilizado, encruado 15% e sensitizado. Observa-se a precipitação de carbonetos de cromo, tanto nos contornos de grão como no interior do grão. Deformações nos aços inoxidáveis austeníticos acarretam um grande número de mudanças nos defeitos estruturais do material. A Figura (6b) evidencia a presença de carbonetos de cromo.

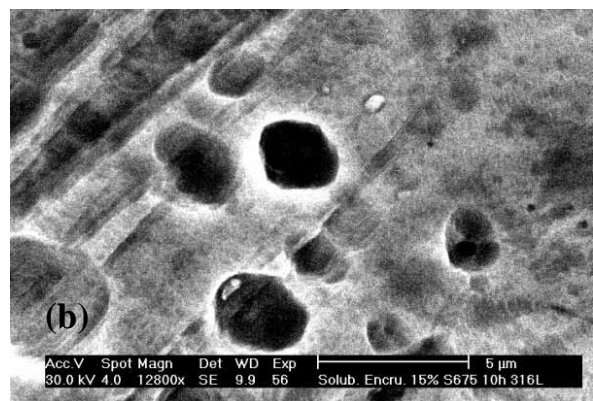
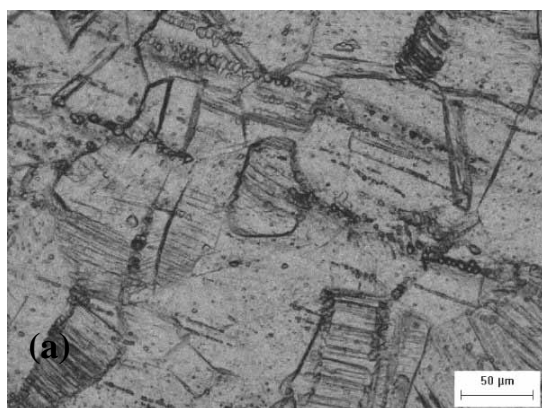


Figura 6. Microestrutura do aço AISI 316L solubilizado, encruado 15% e sensitizado. Sentido de laminação. (a) microscopia óptica 100x. (b) microscopia eletrônica 12800x.

### 3.3 Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica (PERC)

A Figura (7) mostra o teste PERC para o material como recebido (não solubilizado). Observe como é mínima a relação  $I_R/I_A$  ( $<0,013$ ), evidenciando que o material não apresenta carbonetos de cromo precipitados, como mostrou a microscopia Figura 2 e 3.

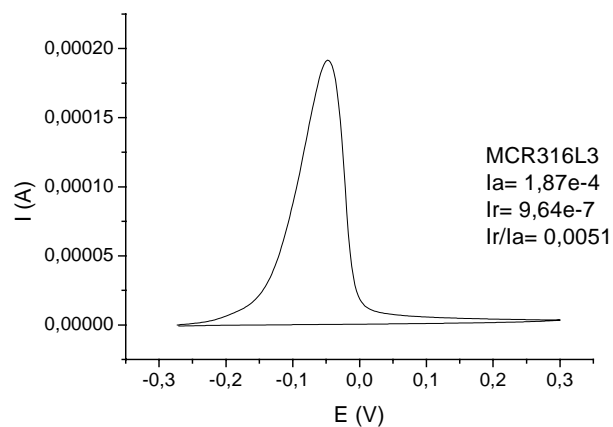


Figura 7. Teste PERC para o 316L como recebido.

A Figura (8) mostra o teste PERC para o 316L não solubilizado e sensibilizado. A geometria da curva e o valor de  $I_r/I_a$  confirmam que o material não está sensibilizado.

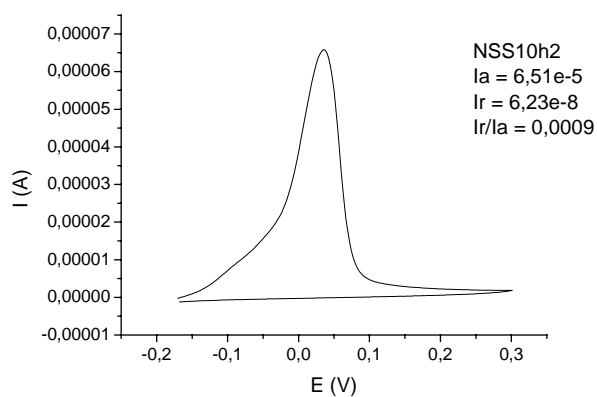


Figura 8. Teste PERC para o 316L não solubilizado e sensibilizado.

A Figura (9) apresenta o teste PERC do 316 L solubilizado e sensibilizado. O teste mostra que não houve precipitação de carbonetos.



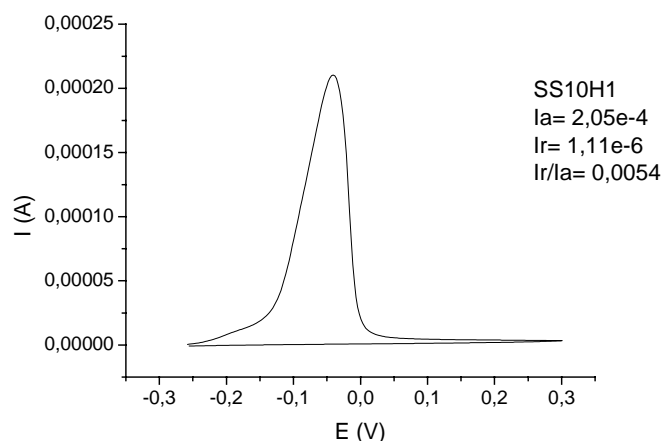


Figura 9. Teste PERC para o 316L solubilizado e sensibilizado.

A Figura (10) apresenta o teste PERC do 316L solubilizado, encruado a 15% e sensibilizado. Observa-se na curva que o valor de  $I_R / I_A$  ( $>0,013$ ) mostra-se bem superior aos mostrados anteriormente e que a curva de varredura reversa, agora, apresenta uma inflexão. Esse teste mostra que foram precipitados carbonetos de cromo para essa situação, e está de acordo com as microscopias da Figura (6).

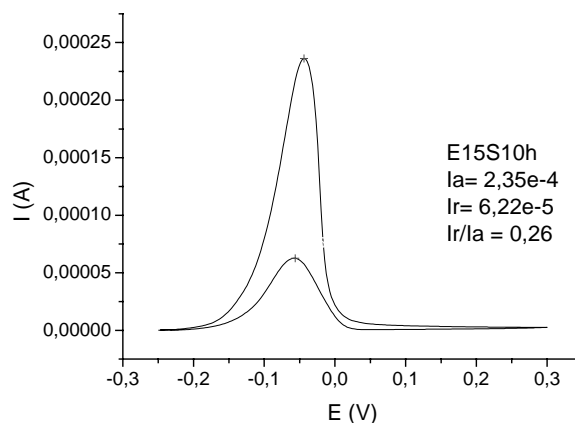


Figura 10. Teste PERC para o 316L solubilizado, sensibilizado e encruado 15%.

#### 4 CONCLUSÕES

O emprego da nova célula eletroquímica, que possibilitará a realização do teste PERC em campo, mostrou-se bastante eficiente na tarefa de qualificação da precipitação de carbonetos de cromo, uma vez que todos os resultados obtidos com a técnica PERC foram confirmados pelas microscopias ópticas e eletrônicas. Contudo, é necessária a realização de um estudo complementar, para definir os “limites” de utilização dessa técnica.

## 5 REFERÊNCIAS

- ECKENROD, J. J., PINNOW, K. E., 1984, "Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel", In: New developments in stainless steel technology, Detroit, p.77-87.
- LUNDIN, C. D., LEE, C. H., MENON, R., STANSBURY, E. E., 1986, "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.
- LUZ, T. S., 2002, "Avaliação da Extensão Sensitizada na Soldagem de Aços Inoxidáveis Austeníticos", Fortaleza-CE, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará.
- MURR, L. E., ADVANI, A., SHANKAR, S., ATTERIDGE, D. G., 1997, "Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels", Materials Characterization, Volume 39, New York, NY.
- PARAVATHAVATHINI, N. AND R.K. DAYAL, 2002, "Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristic stainless steels".
- POTGIETER, J. H., CORTIE, M. B., 1991, "Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels", Materials Characterization, v. 26, p. 155-65.
- SEDRICKS, A. J., 1996, "Corrosion of Stainless Steel", Wiley-Interscience Publications, second edition, New York, USA.
- SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M., 1982, "Duplex stainless steels – a tale of two phases", In: Duplex stainless steels – conference proceedings, ASM Metals Park, Ohio, p. 693-756.
- TRILL, A. E. MURR, L. E., 1999, "Effects of carbon content, deformation and interstitial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel", Acta Mater, vol.47, n° 1.

## **SENSITIZATION EVALUATION OF THE AISI 316L STAINLESS STEEL EMPLOYING THE EPR TECHNIQUE IN INDUSTRIAL FIELD**

### **Moisés Alves Marcelino Neto**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [moisesneto@pop.com.br](mailto:moisesneto@pop.com.br)

### **Luís Flávio Gaspar Herculano**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [flavioherculando@yahoo.com.br](mailto:flavioherculando@yahoo.com.br)

### **Jesualdo Pereira Farias**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [jpf@truenet-ce.com.br](mailto:jpf@truenet-ce.com.br)

### **Hélio Cordeiro de Miranda**

ENGESOLDA/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Laboratório de Engenharia de Soldagem . CEP: 60455-760. Fortaleza-CE. [hmiranda@ufc.br](mailto:hmiranda@ufc.br)

### **Pedro de Lima Neto**

Laboratório de Eletroquímica/UFC. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 940, Departamento de Química Analítica e Físico-química. CEP: 60455-760, Fortaleza-CE. [plm@ufc.br](mailto:plm@ufc.br)

**Resume:** *Some austenitic stainless steel when welded and exposed in corrosive environment maybe attacked in areas next to the welds. This area, in general, is associated to chromium carbide precipitation in the austenitic grain boundary. This phenomenon, called sensitization, favors the intergranular corrosion due the formation of a depleted chromium zone through the grain boundary. The development of studies that permits to anticipate the sensitized area extension has been demanded by several industrial sectors, such as the petrochemical. The conventional technique to determine the sensitized area is the Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR). This work intends to estimate a new electrochemical cell mode, with the finality of obtaining a more efficient, faster and non-destructive scanning of the welded material in the utilization of the EPR, with the connection between the work electrode and reference electrode being placed directly over the metallic surface. Obtained results with the new electrochemical cell were validated by optic and electronic microscopy. After the validation, the results indicated that the new methodology was efficient in the sensitized material identification. This new methodology permits that the non-destructive tests be realized in industrial field.*

**Key-Words:** *sensitization, welding, EPR.*