

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Avaliação Crítica do Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica Aplicado a Aços Inoxidáveis Austeníticos**

Flávio V. Vasques de Sousa<sup>a</sup>, Pedro Muri<sup>b</sup>, Kioshy S. de Assis<sup>c</sup>, Adriana da C. Rocha<sup>d</sup>, Isabel Cristina P. Margarit-Mattos<sup>e</sup>, Oscar R. Mattos<sup>f</sup>

### **Abstract**

There is great industrial interest in developing non-destructive tests for the detection of deleterious phases in stainless steels. In this context, the Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (EPR) technique, described by the standard ISO 12732, can be used as a tool for quantitative analysis of the degree of sensitization of austenitic stainless steels. Experimental parameters that influence directly the test results are not dealt with carefully in the literature. This study then performs a critical analysis of the standard usefulness, mainly evaluating the influence of potential scan rate and concentration of potassium thiocyanate (KSCN) in the test solution. Actually, the EPR method can be sensitive to the degree of sensitization of the studied material. However, the classification given by ISO 12732 can lead to errors whether standard curves previously established for the steel are not considered.

**Keywords:** EPR, sensitization, austenitic steel, ISO 12732

### **Resumo**

Existe grande interesse industrial no desenvolvimento de ensaios não destrutivos para detecção de fases deletérias em aços inoxidáveis. Neste contexto, a técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR), descrita pela norma ISO 12732, pode ser usada como ferramenta para análise quantitativa do grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos. Parâmetros experimentais que influenciam de forma direta os resultados do teste não são abordados de forma criteriosa na literatura. Este trabalho realiza então, uma análise crítica da aplicabilidade da norma, avaliando principalmente a influência da velocidade de varredura dos potenciais e da concentração de tiocianato de potássio (KSCN) na solução. Assim, foi possível observar que o método EPR pode ser realmente sensível ao grau de sensitização do material estudado. Contudo, a classificação apresentada pela Norma ISO 12732 pode conduzir a erros se curvas padrões previamente estabelecidas para o aço não forem consideradas.

**Palavras-chave:** EPR, sensitização, aços austeníticos, ISO 12732

<sup>a</sup> Mestre, Químico Pesquisador - LNDC

<sup>b</sup> Aluno de mestrado, Engenheiro Metalúrgico – COPPE - UFRJ

<sup>c</sup> Mestre, Engenheiro Metalúrgico – LNDC

<sup>d</sup> Doutora, Engenheira Metalúrgica – LNDC

<sup>e</sup> Doutora, Professora – LNDC – COPPE – UFRJ

<sup>f</sup> Doutor, Professor – LNDC – COPPE - UFRJ

---

## Introdução

---

Existe grande interesse industrial no desenvolvimento de ensaios não destrutivos para detecção de fases deletérias em aços inoxidáveis. Essas fases podem surgir em consequência de operações envolvendo aporte térmico como, por exemplo, um processo de soldagem. O comprometimento das propriedades anticorrosivas é avaliado por ensaios de imersão em meios extremamente agressivos e observação periódica da ocorrência de pites ou ataque intergranular. Embora todos esses procedimentos sejam normalizados e de uso consagrado na indústria, eles são ensaios destrutivos. Nesse contexto, surgiu na década de 60 o trabalho de Cihal [1] propondo a técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR) como ferramenta para análise quantitativa do grau de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos. Essa técnica passou então a ser muito utilizada na caracterização desse tipo de material e, devido à grande quantidade de relatos positivos, atualmente existe a Norma ISO 12732 [2] dedicada ao tema, inclusive estendendo sua aplicação aos aços duplex e superduplex.

A literatura abordando o uso da técnica de EPR é muito extensa e muito otimista. O grande apelo para esses trabalhos continua sendo a possibilidade de ter um ensaio não destrutivo para avaliação em campo de juntas soldadas. No entanto, a obtenção de boa relação entre os resultados de EPR e o teor de fases deletérias é muito dependente do procedimento experimental na medida eletroquímica. Essa dependência não é abordada de forma criteriosa na literatura. O principal objetivo deste trabalho é justamente mostrar como os parâmetros experimentais adotados na medida de EPR podem influenciar os resultados. Os parâmetros estudados serão a velocidade de varredura e a concentração de tiocianato de potássio (KSCN). Adicionalmente será realizado ensaio de corrosão normalizado dedicado à avaliação de suscetibilidade à corrosão localizada. Com esse conjunto de resultados espera-se não só melhor interpretar os gráficos de EPR, como também, fazer avaliação crítica sobre a aplicação de EPR na detecção de fases deletérias em aços austeníticos.

---

## Metodologia

---

### 1 – Material

Foi escolhido o aço 304, pois este é bastante citado na norma ISO 12732 [2], além de ser um tipo de material de grande aplicação tecnológica. A composição química do aço utilizado neste trabalho está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1: Composição química do aço estudado.**

---

Porcentagem em Peso							
Fe (%)	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Mo (%)	Nb (%)	Ti (%)
72	0,073	17,71	8,17	1,12	0,041	0,025	<0,001

---

O aço foi previamente solubilizado a 1100 °C por 1 hora, sendo submetido em seguida a diferentes graus de sensitização obtidos com tratamentos térmicos à 650 °C por 1, 6, 18 e 24 horas.

## 2 – Ensaio de EPR

O ensaio de EPR foi realizado segundo as Normas ISO 12732 e ASTM G108 [3]. A Norma ISO 12732 especifica faixas de concentração do eletrólito e de velocidade de varredura do potencial. As condições selecionadas para esta pesquisa foram:

- Velocidades de varredura mínima e máxima especificadas pela norma ISO 12732: 0,56 mV/s e 4,2 mV/s;;
- Soluções com concentração mínima e máxima de KSCN especificadas pela norma ISO 12732: (0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,001 mol/L KSCN) e (0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 mol/L KSCN).

A Norma ASTM G108 especifica para o aço 304 as seguintes condições:

- Solução 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 mol/L KSCN e velocidade de varredura igual a 1,67 mV/s.

Variando a concentração de KSCN (0,001 mol/L e 0,05 mol/L) e a velocidade de varredura (0,56 mV/s e 4,2 mV/s) nos limites máximo e mínimo sugeridos na Norma ISO, foi possível avaliar o efeito dessas variáveis na classificação do grau de sensitização comparativamente ao resultado da Norma ASTM G108.

Embora o tratamento superficial mencionado na Norma ISO 12732 seja o polimento até a pasta de diamante de ¼ de micron, as amostras foram preparadas até a lixa #600. Esse procedimento baseia-se no trabalho de Sousa e colaboradores [4] que verificaram que não houve alteração significativa nos valores de Ir/Ia com esses diferentes tratamentos superficiais. As amostras utilizadas nos ensaios de EPR foram embutidas em resina epóxi e foi aplicado esmalte na interface aço/resina para evitar o efeito de crêvice neste local.

Os ensaios de EPR foram realizados em célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi o aço 304 solubilizado e com diferentes graus de sensitização. Como contra-eletrodo foi utilizada uma tela de platina e o como eletrodo de referência foi usado o calomelano saturado. Antes de cada ensaio, o tempo para estabilização do potencial de corrosão foi de 15 minutos.

Após a realização dos ensaios, foram calculadas as razões entre as correntes de pico definidas nas curvas de ativação (Ia) e reativação (Ir), assim como a razão entre as áreas sob cada uma dessas curvas Qr/Qa.

## 3 – Caracterização do material

A caracterização metalográfica do grau de sensitização foi feita segundo a Norma ASTM E407 método 31c [5] e a classificação do ataque intergranular sofrido pelo material foi feita segundo a Norma ASTM A262-02a [6].

## Resultados e Discussão

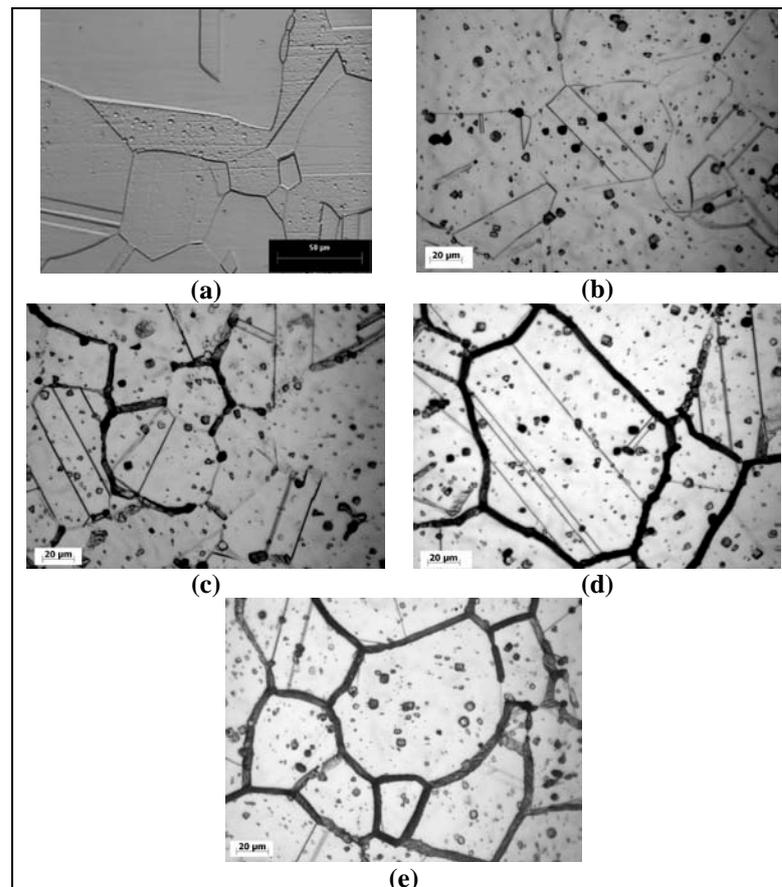
### 1 – Caracterização do material

O grau de sensitização das amostras foi determinado pela Norma ASTM E407 método 31c para cada tratamento térmico. Os resultados estão na Tabela 2.

**Tabela 2: Grau de Sensitização das Amostras.**

Condição de Tratamento Térmico	Grau de Sensitização
1 h a 1100 °C	0%
1 h a 650 °C	1,0%
6 h a 650 °C	3,0%
18 h a 650 °C	7,0%
24 h a 650 °C	8,0%

As amostras solubilizada e tratada termicamente por 1 h a 650 °C apresentaram contornos de grão livres de carbonetos de cromo. As tratadas termicamente por 6 h tiveram seus contornos parcialmente cobertos por carbonetos de cromo e as tratadas termicamente por 18 e 24 h apresentaram contornos de grão completamente cobertos por estes carbonetos. A Figura 1 mostra as respectivas micrografias. Comparando as micrografias com padrões da norma ASTM A262 é possível chegar na classificação da Tabela 3.



**Figura 1: Micrografias das amostras após tratamentos térmicos: (a) solubilização 1100 °C-1 h; (b) 650 °C-1 h; (c) 650 °C-6 h; (d) 650 °C-18 h; (e) 650 °C-24 h.**

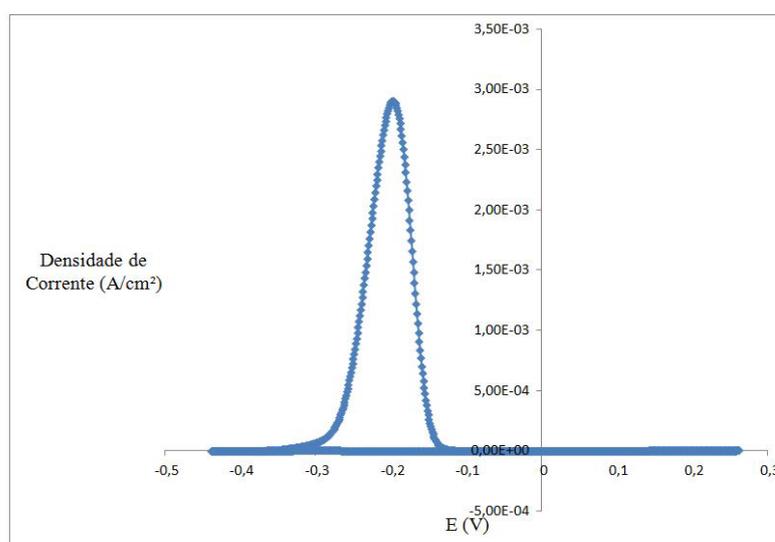
O fato da Norma ASTM A262 classificar o nível de sensitização em apenas três categorias dificulta a diferenciação entre os efeitos dos tratamentos térmicos. Por exemplo, a amostra tratada a 650 °C-1 h foi considerada STEP (não sensitizada), classificação esta igual a da amostra solubilizada. No entanto, existe certo grau de sensitização, no caso 1%. A questão que se coloca é saber se este grau de sensitização será ou não crítico para o uso do material na aplicação a que ele se destina. Com efeito, podem existir aplicações onde uma sensitização de 1% seja proibitiva, fato que não pode ser distinguido pela classificação da Norma ASTM A262. Neste sentido a Norma ISO 12732, com uma melhor abordagem do protocolo experimental, pode oferecer melhores possibilidades como será verificado a seguir.

**Tabela 3: Classificação do ataque intergranular segundo a Norma ASTM A262.**

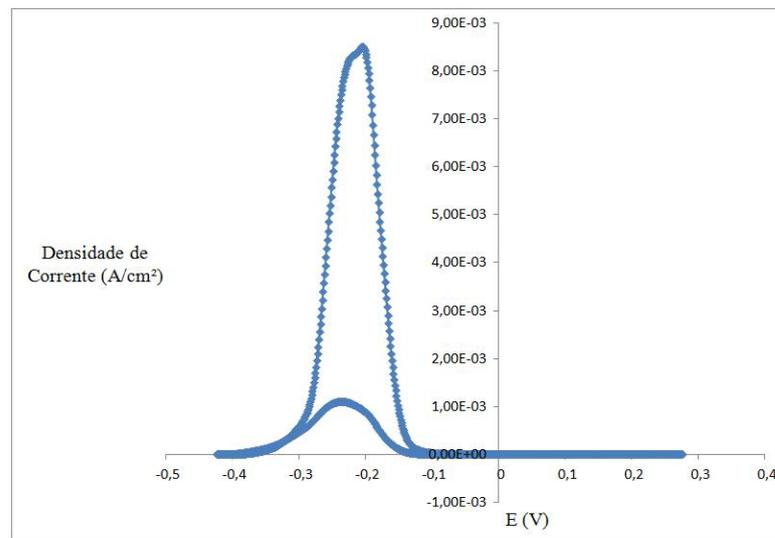
Classificação do Ataque Intergranular		
Amostras	Tipo do Ataque	Classificação
Solubilizado	"STEP"	Não Sensitizado
1 h	"STEP"	Não Sensitizado
6 hs	"DUAL"	Parcialmente Sensitizado
18 h	"DITCH"	Sensitizado
24 h	"DITCH"	Sensitizado

## 2 – EPR

As Figuras 2 e 3 mostram curvas de EPR obtidas para o aço 304 solubilizado e envelhecido por 24 h a 650 °C, respectivamente. Essas curvas foram obtidas para 0,56 mV/s (velocidade mínima) e 0,001 mol/L de KSCN (concentração mínima). As diferenças mais significativas que podem ser observadas entre os dois materiais são maiores densidades de corrente e o surgimento de pico de reativação para a amostra envelhecida (Figura 3) comparativamente à amostra solubilizada (Figura 2).

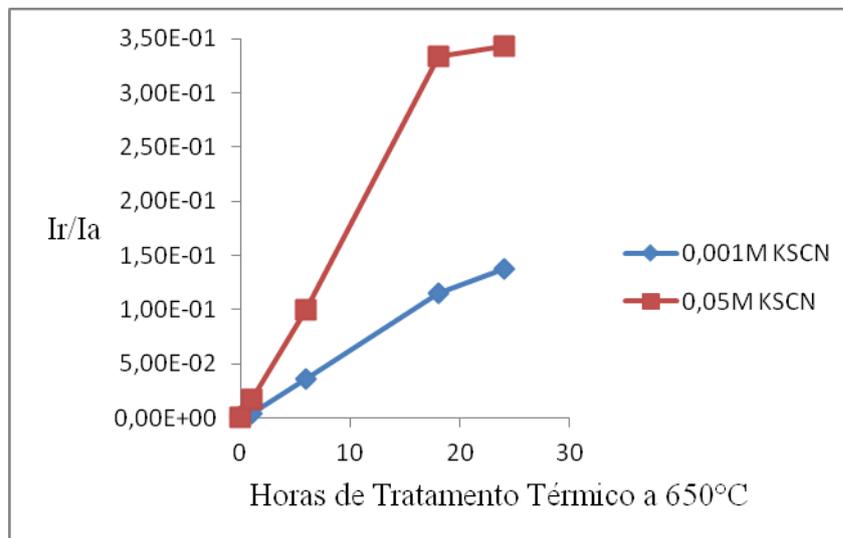


**Figura 2: Curva de DL-EPR para amostra solubilizada por 1 h a 650 °C, utilizando as condições experimentais 0,56 mV/s e 0,001 mol/L KSCN.**

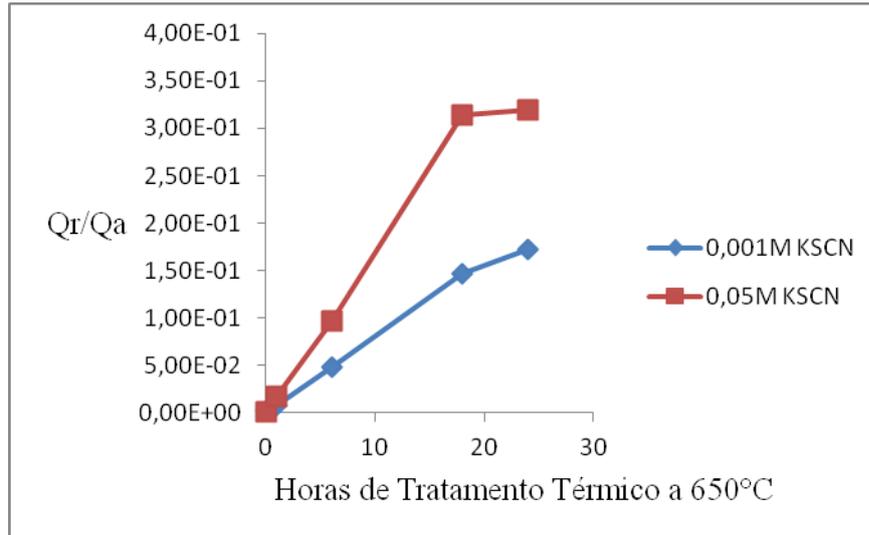


**Figura 3: Curva de DL-EPR para amostra tratada termicamente por 24 h a 650 °C, utilizando as condições experimentais 0,56 mV/s e 0,001 mol/L KSCN.**

Na Figura 4 é mostrado o efeito da concentração de KSCN sobre a razão  $I_r/I_a$  obtida com velocidade de varredura de 0,56 mV/s. O aumento da concentração de KSCN de 0,001 mol/L para 0,05 mol/L implicou em aumento na razão  $I_r/I_a$  para todas as amostras envelhecidas. Esse aumento se torna mais significativo à medida que o tempo de envelhecimento aumenta. Por exemplo, para amostras com 6 h de envelhecimento, os valores de  $I_r/I_a$  aumentaram de aproximadamente  $2,5 \times 10^{-2}$  para  $1,0 \times 10^{-1}$  com o aumento da concentração de KSCN. O aumento da concentração de KSCN teve o mesmo efeito sobre a razão  $Q_r/Q_a$  conforme mostrado na Figura 5.

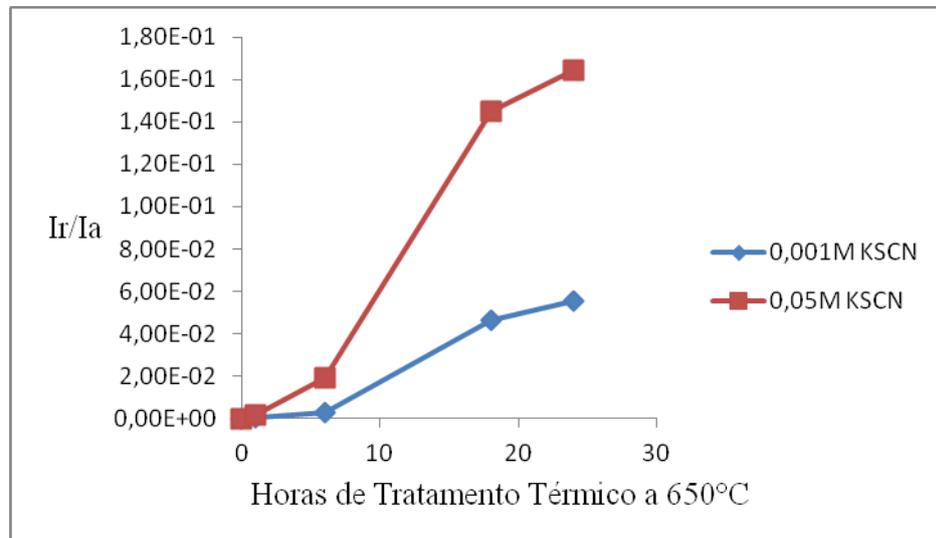


**Figura 4: Efeito da concentração de KSCN nas razões  $I_r/I_a$  obtidas em ensaios EPR com velocidade de varredura de 0,56 mV/s**

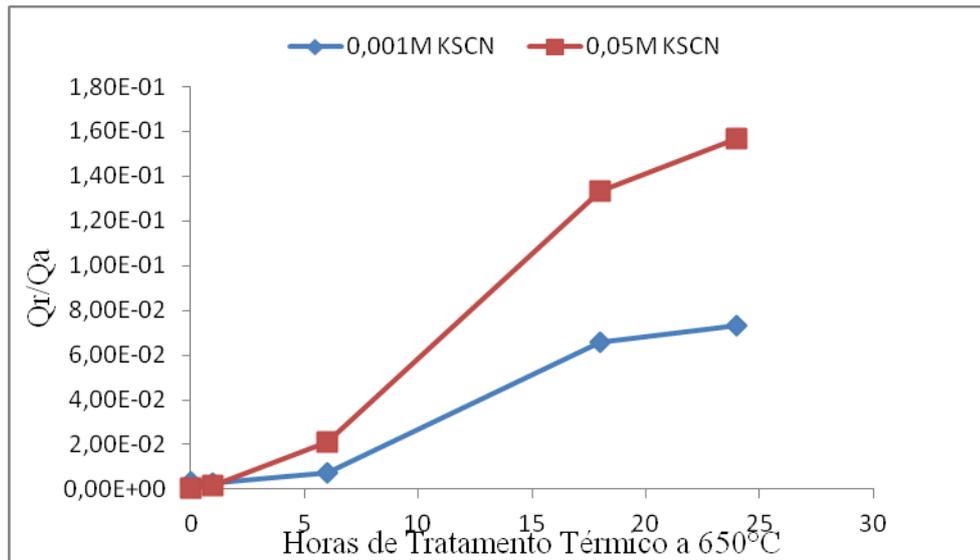


**Figura 5: Efeito da concentração de KSCN nas razões  $Q_r/Q_a$  obtidas em ensaios EPR com velocidade de varredura de 0,56 mV/s**

O aumento da velocidade de varredura de 0,56 mV/s para 4,2 mV/s reduz tanto a razão  $I_r/I_a$  quanto a razão  $Q_r/Q_a$ . Isso pode ser visto comparando as curvas da Figura 6 com a Figura 4 ( $I_r/I_a$ ) e da Figura 7 com a Figura 5 ( $Q_r/Q_a$ ).



**Figura 6: Efeito da concentração de KSCN nas razões  $I_r/I_a$  obtidas em ensaios EPR com velocidade de varredura de 4,2 mV/s.**



**Figura 7: Efeito da concentração de KSCN nas razões Qr/Qa obtidas em ensaios EPR com velocidade de varredura de 4,2 mV/s.**

Dessa maneira, se pode afirmar que a diminuição da velocidade de varredura e o aumento da concentração de tiocianato favorecem a diferenciação do grau de sensitização no aço 304. Essa afirmação se corrobora quando se tenta classificar os materiais de acordo com o critério da Norma ISO 12732 apresentado na Tabela 4.

O enquadramento dos resultados obtidos via Ir/Ia de acordo com este critério está na Tabela 5. Nessa tabela também foram incluídos resultados obtidos com a velocidade de 1,67 mV/s e solução 0,01 mol/L KSCN. Essas condições estão especificadas na Norma ASTM G108 para os aços 304 e 304L. Como essas condições são intermediárias em relação às outras condições utilizadas no ensaio de EPR, ela foi incluída para fins comparativos. Alguns fatos interessantes cabem ressaltar. Para o tratamento de 1 h a 650°C, somente na varredura de 0,56 mV/s e  $5 \times 10^{-2}$  mol/L de KSCN esta condição foi classificada como parcialmente sensitizada. Nas demais, sua classificação é não sensitizada. Para 6 h a 650 °C, dependendo das condições experimentais, todas as classificações são possíveis. Para 18 h a 650 °C, uma das condições experimentais levou a classificar a amostra como parcialmente sensitizada. Somente nos dois casos extremos, isto é, solubilizada e sensitizada por 24 h a 650 °C é que o método é inequívoco em todas as condições experimentais, ou seja, a amostra solubilizada é sempre não sensitizada e a outra sempre sensitizada.

**Tabela 4: Classificação dos materiais quanto ao grau de sensitização segundo a Norma ISO 12732.**

Ir/Ia	Classificação do Material
Ir/Ia < 1%	não sensitizado
1% < Ir/Ia < 5%	parcialmente sensitizado
5% < Ir/Ia	sensitizado

O estudo das velocidades de varredura do potencial e das concentrações mínima e máxima propostas pela Norma ISO 12732 mostrou um resultado preocupante, tendo em vista que a

classificação de algumas amostras quanto ao grau de sensibilização segundo esta norma alterou com estes parâmetros.

**Tabela 5: Classificação das amostras ensaiadas.**

	<b>0,001 mol/L KSCN 0,56 mV/s</b>	<b>0,05 mol/L KSCN 0,56 mV/s</b>	<b>0,01 mol/L KSCN 1,67 mV/s</b>	<b>0,001 mol/L KSCN 4,2 mV/s</b>	<b>0,05 mol/L KSCN 4,2 mV/s</b>
<b>Solubilizado a 1100 °C por 1 h</b>	não sensitizado	não sensitizado	não sensitizado	não sensitizado	não sensitizado
<b>1 h a 650 °C</b>	não sensitizado	parcialmente sensitizado	não sensitizado	não sensitizado	não sensitizado
<b>6 h a 650 °C</b>	parcialmente sensitizado	sensitizado	parcialmente sensitizado	não sensitizado	parcialmente sensitizado
<b>18 h a 650 °C</b>	sensitizado	sensitizado	sensitizado	parcialmente sensitizado	sensitizado
<b>24 h a 650 °C</b>	sensitizado	sensitizado	sensitizado	sensitizado	sensitizado

Esta norma não define um único valor para cada parâmetro de ensaio deixando em aberto uma faixa tanto de concentração de KSCN quanto de velocidade de varredura a serem escolhidas de maneira aleatória. Desta forma, materiais iguais submetidos ao mesmo tratamento térmico ensaiados em diferentes laboratórios podem apresentar resultados distintos, tendo em vista que a escolha dos parâmetros citados acima influencia diretamente no resultado obtido. A Norma ASTM G108 é mais específica, definindo os parâmetros de ensaio a serem empregados nos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 304L, fixando a concentração de KSCN igual a 0,01 mol/L e a velocidade de varredura do potencial igual a 1,67 mV/s. Contudo, essas condições também não possibilitaram a diferenciação do grau de sensibilização de todos os materiais.

Uma proposta talvez mais realista para utilizar os valores de  $I_r/I_a$  para quantificar o grau de sensibilização, seria não utilizar a Tabela 4 e sim curvas padrões obtidas com graus de confiabilidade e reprodutibilidade previamente determinados. Estas curvas seriam levantadas previamente em laboratório e serviriam como referência para medidas em campo. Seria ainda necessário fazer um estudo sistemático para detectar a partir de que valor de sensibilização o material estaria comprometido para a aplicação tecnológica específica.

Na Figura 8 apresenta-se um resultado de ajuste da curva obtida com 0,56 mV/s e 0,05 mol/L KSCN. Com o ajuste nessas condições experimentais observa-se claramente a possibilidade de distinção de pequenos graus de sensibilização via  $I_r/I_a$ , que seriam mais comuns na prática industrial.

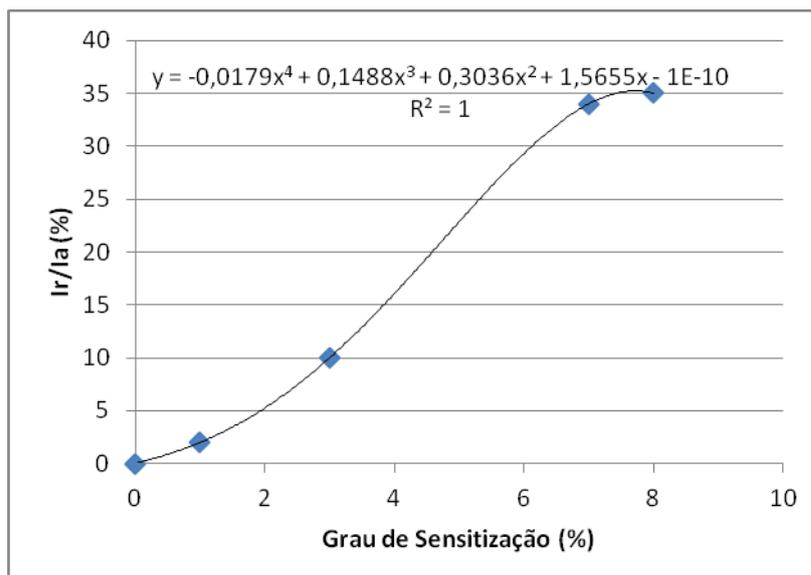


Figura 8: Ajuste de curva relacionando os valores de Ir/Ia obtidos no ensaio de DL-EPR com o grau de sensibilização do material, nas condições experimentais 0,56 mV/s e 0,05 mol/L KSCN.

## Conclusões

O método DL-EPR é sensível ao grau de sensibilização do aço austenítico 304. Entretanto, sua utilização baseada nos valores de Ir/Ia sugeridos pela Norma ISO 12732 não é de todo confiável. Conforme mostrado, a classificação dos materiais com diferentes graus de sensibilização depende enormemente das condições experimentais. A avaliação da influência da velocidade de varredura do potencial mostrou que com varreduras mais lentas se consegue distinguir melhor pequenas diferenças no grau de sensibilização. O aumento da concentração de KSCN na solução também melhora a sensibilidade da técnica. Os resultados obtidos apontam a necessidade de um protocolo experimental envolvendo a obtenção de curva padrão previamente estabelecida em laboratório. Outro dado necessário é a definição do grau de sensibilização que seria impeditivo para dada aplicação tecnológica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e bolsa de mestrado do aluno Pedro Muri.

## Referências bibliográficas

- [1] V. Čihal, J. Hubackova, J. Kubelka and K. Mazanec, "Evaluation of martensitic-austenitic stainless steels from the full and incomplete passivity by potentiokinetic method", Collected Papers of the VSB Ostrava, v. 11, 1965.
- [2] NORMA ISO 12732 - Corrosion of metals and alloys — Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal's method), 2008.
- [3] Norma ASTM G108 - Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels, 1994.

- [4] SOUSA, Flávio Vieira Vasques de; Assis, Kioshy Santos; MOTA, Rafael Oliveira da; Nunes, Frederico de Carvalho; MATTOS, Oscar Rosa ; MARGARIT, Isabel Cristina Pereira . “Análise Crítica da Técnica de EPR para Medida do Grau de Sensitização em Aços Inoxidáveis”. In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009.
- [5] Norma ASTM E407 método 31c - Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, 2007.
- [6] NORMA ASTM A262 – “Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels”, 2010.