

Este trabajo resultó ganador del 2° Concurso para Jóvenes Profesionales de la Industria de los Hidrocarburos realizado en el marco del 4^{to} Congreso de Integridad y Corrosión en la Industria del Petróleo y del Gas del IAPG.

Determinación *in situ* del grado de sensibilizado de aceros inoxidables austeníticos

Por Pablo M. Altamirano (INTI-Instituto Sabato);
Mariano A. Kappes y Martín A. Rodríguez
(CONICET-CNEA-Instituto Sábato)



Existen diferentes métodos para evaluar el sensibilizado de los aceros inoxidables austeníticos. El grado de sensibilizado (DOS, *degree of sensitization*) se define como la extensión de la zona empobrecida en cromo en los bordes de grano, debido a la precipitación de carburos y se relaciona con tres parámetros característicos: la cobertura (proporción de la longitud de borde de grano con zonas empobrecidas en cromo), el ancho y la profundidad. Algunos métodos experimentales permiten determinar el DOS a partir de parámetros obtenidos en ensayos electroquímicos. Estos métodos se denominan de reactivación potenciocinética electroquímica (EPR, *electrochemical potentiokinetic reactivation*) de lazo simple (SL-EPR, *single loop-EPR*) y de lazo doble (DL-EPR, *double loop-EPR*). En la figura 1 se presenta un esquema del método SL-EPR (norma ASTM G 108) aplicado a un acero inoxidable 304 sensibilizado y no sensibilizado. Se realiza un barrido de potenciales desde un potencial de pasividad hacia potenciales de la zona activa, en un medio ácido (H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01 M). Este proceso se denomina reactivación. El área bajo el pico de reactivación es proporcional a la carga (Q) que circuló durante el proceso de reactivación, y se asume que proviene de la disolución de las zonas empobrecidas en cromo cercanas al borde de grano, que son adyacentes a los precipitados de Cr_{23}C_6 . El método SL-EPR método permite cuantificar el DOS de un acero inoxidable al normalizar la carga Q por el tamaño de grano y el área expuesta a la solución, según detalla la norma ASTM G 108; sin embargo, presenta ciertas desventajas: se debe conocer el tamaño de grano ASTM del material, requiere un pulido a espejo (pasta de diamante de 1 μm) de la probeta que se va a ensayar y es muy sensible a la contaminación superficial de la probeta.

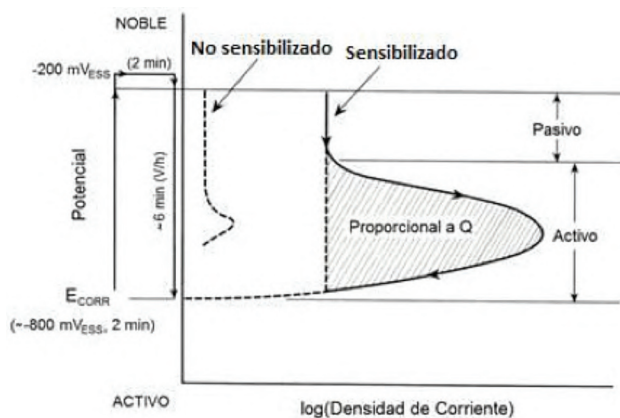


Figura 1. Curvas esquemáticas del método SL-EPR para un acero inoxidable 304 sensibilizado y no sensibilizado (ASTM G 108).

Como alternativa, se puede aplicar el método DL-EPR descrito en la norma ISO 12732 (Figura 2). En este método se realiza un barrido de potencial en sentido noble desde el potencial de corrosión (E_{CORR}) hasta un potencial de pasividad predeterminado. Luego se invierte el sentido del barrido de potenciales, que pasa a ser en dirección activa. El barrido finaliza al llegar al valor inicial de E_{CORR} . El valor de DOS se obtiene como el cociente entre el pico de corriente de reactivación (barrido catódico) y el pico de corriente de activación (barrido anódico). El método DL-EPR no requiere conocer el tamaño de grano del material



Figura 2. Curva esquemática del método DL-EPR (ISO 12732).

y es menos sensible a variaciones en la terminación superficial de las probetas con respecto al método SL-EPR. Esto se debe a que se comparan parámetros obtenidos mediante dos barridos de potencial (uno en sentido noble y el otro en sentido activo) sobre una misma superficie. Por otra parte, si existe alguna contaminación superficial en el material, es posible que se disuelva durante el barrido anódico, sin afectar la pasivación del acero. Además, el valor del cociente entre las corrientes de pico de reactivación y activación es independiente del área de la probeta utilizada, lo cual simplifica el análisis de resultados.

Los métodos SL-EPR y DL-EPR se han aplicado extensivamente en ensayos en laboratorio para la caracterización de aceros inoxidables austeníticos y la aceptación/rechazo de partidas de material, etc. Sin embargo, en algunas aplicaciones industriales de estos aceros se requiere conocer en forma no destructiva la aptitud para el servicio de equipos y componentes que han operado por cierto tiempo, han experimentado transitorios de temperatura que favorecen el proceso de sensibilizado o han sufrido reparaciones o modificaciones por procesos de soldadura o similares. Por lo tanto, es deseable el desarrollo de una técnica que posibilite la detección de zonas sensibilizadas en componentes de acero inoxidable mediante un método no destructivo *in situ*. Por ello se propone entonces utilizar un método electroquímico para determinar *in situ* el DOS de equipos y/o componentes de acero inoxidable austenítico.

Debido a las ventajas mencionadas, el método DL-EPR se adapta mejor a mediciones *in situ*. La aplicación *in situ* requiere realizar ciertas modificaciones en la metodología y el dispositivo experimental (celda electroquímica) utilizados. Entre las variables más relevantes por analizar se encuentran las siguientes:

1. Efecto del deaireado: la determinación en laboratorio se suele efectuar desplazando el O_2 mediante burbujeo de N_2 . Esto resulta poco práctico a la hora de realizar una medición en campo, por lo que se estudió la posibilidad de trabajar en condiciones de aireación natural.
2. Falsos positivos: hay referencias bibliográficas que indican que el contenido de inclusiones y el porcentaje de trabajado en frío en los aceros inoxidables pueden

modificar los valores de corriente de activación y reactivación. En este trabajo se estudia el efecto de estos parámetros sobre el DOS.

3. Efecto del envejecido de la solución: en laboratorio se suele preparar la solución de 0,50 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN justo antes de efectuar la medición. En este trabajo se analiza el efecto del envejecimiento de la solución en los parámetros medidos durante el ensayo. La posibilidad de preparar la solución en laboratorio para utilizarla después en campo en un tiempo prudencial podría simplificar la aplicación *in situ* de la técnica, en caso de que el envejecimiento de la solución no afecte al resultado del ensayo.
4. Diseño de la celda electroquímica para mediciones *in situ*: para efectuar la medición se debe construir una celda capaz de fijarse tanto en superficies planas como curvas, orientadas vertical u horizontalmente, sin que la geometría de la celda afecte a la medición.

En este trabajo se estudian los puntos 1 y 2, mientras que los puntos 3 y 4 forman parte de trabajos en curso.

Desarrollo

Se utilizó el método DL-EPR y se tomaron como condiciones iniciales las indicadas en la norma ISO 12732, es decir, velocidad de barrido de 6 V/h (1,67 mV/s), solución de 0,50 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN, a temperatura ambiente, polarizando desde ECORR hasta 300 mVECS, e invirtiendo el barrido hasta alcanzar nuevamente ECORR. Se utilizaron probetas de alambre de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304, con bajo contenido de inclusiones, de 0,8 mm de diámetro y 25 cm de largo. Estas probetas se encapsularon en atmósfera inerte de argón dentro de un tubo de cuarzo, para luego ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Se dividieron las probetas en dos grupos. A ambos grupos se les realizó un tratamiento de solubilizado, que consiste en llevarlos a una temperatura de 1050 °C durante 1 h con un posterior enfriamiento rápido

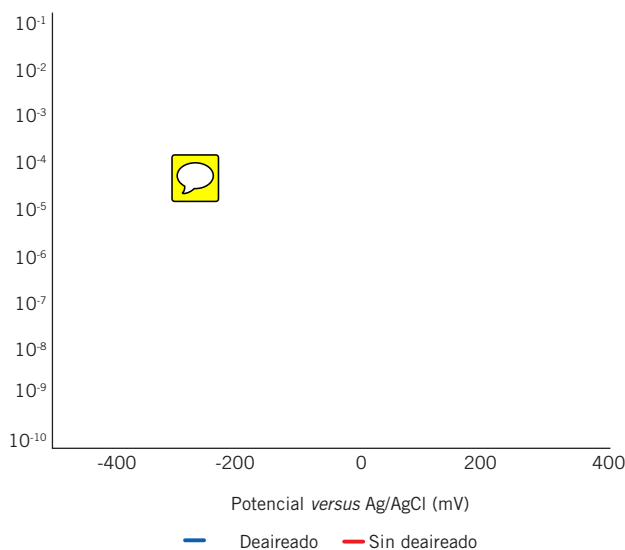


Figura 3. Curvas de DL-EPR en probetas solubilizadas para evaluar el efecto del deaireado.

en agua. Este tratamiento permite modificar las condiciones microestructurales dadas por el proceso de fabricación de los alambres, disuelve los carburos presentes, si es que los hubiera, y se enfría lo suficientemente rápido para que no vuelvan a formarse. Luego a un grupo de probetas se le realizó un tratamiento a 677 °C durante dos horas. Esta temperatura fue seleccionada teniendo en cuenta el diagrama de tiempo-temperatura-transformación para este material. A dicha temperatura se encuentra la condición óptima para la precipitación de carburos de cromo. Las probetas fueron identificadas según el tiempo de sensibilizado al que estuvieron expuestas.

Para evaluar el efecto del deaireado sobre el DOS obtenido se hicieron mediciones de DL-EPR y se efectuó un desplazamiento del oxígeno disuelto en la solución mediante burbujeo de nitrógeno durante una hora antes de comenzar con el ensayo y se mantuvo el burbujeo durante

la medición. Se compararon los resultados con los obtenidos en condiciones normales de aireación. Las mediciones se efectuaron por duplicado. En las figuras 3 y 4 se muestran las curvas obtenidas.

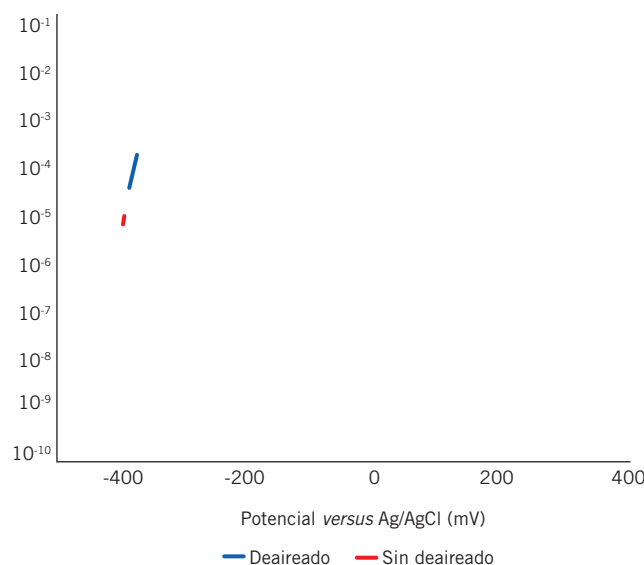


Figura 4. Curvas de DL-EPR en probetas sensibilizadas para evaluar el efecto del deaireado.

En la figura 5 se presentan los DOS obtenidos. Se aprecia una clara diferencia entre los resultados obtenidos con las probetas no sensibilizadas (0h) y los valores obtenidos en las probetas sensibilizadas (2h), tanto en las mediciones efectuadas deaireando como en las que se hicieron en condiciones de aireación natural. La norma ISO 12732 presenta una guía general para la interpretación de resultados, a modo informativo, donde establece:

- $DOS < 0,01$ corresponde a un material no sensibilizado
- $0,01 < DOS < 0,05$ corresponde a un material levemente sensibilizado
- $DOS > 0,05$ corresponde a un material sensibilizado.

Según esta categorización las probetas 0h se encuentran no sensibilizadas y las 2h se encuentran sensibilizadas. Se llega a la misma categorización, tanto en las mediciones efectuadas en condiciones de aireación natural como en las que se efectuaron deaireando.

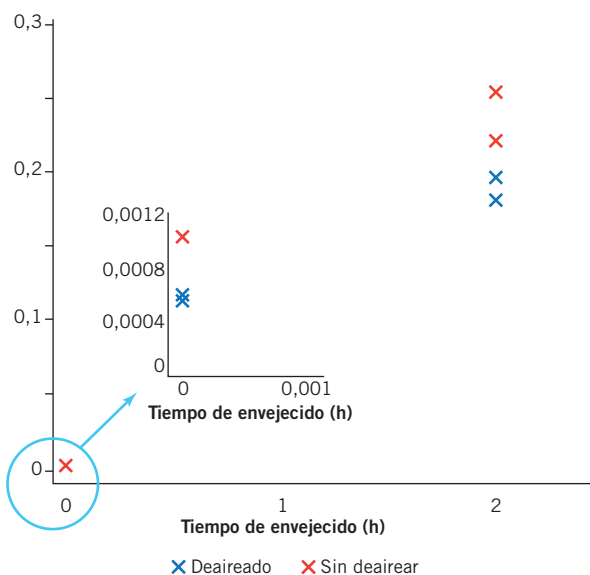


Figura 5. Resultados de DOS obtenidos a partir de mediciones de DL-EPR para evaluar el efecto del deaireado.

Para analizar el efecto del contenido de inclusiones sobre el DOS se prepararon probetas de 12 de ancho, por 19 mm de largo y 5 mm de espesor, a partir de una barra cuadrada de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 con alto contenido de inclusiones. En las figuras 6 y 7 se muestra la condición microestructural de la barra, revelada mediante metalografía, con ataque electroquímico en solución de ácido oxálico 10 % m/m.

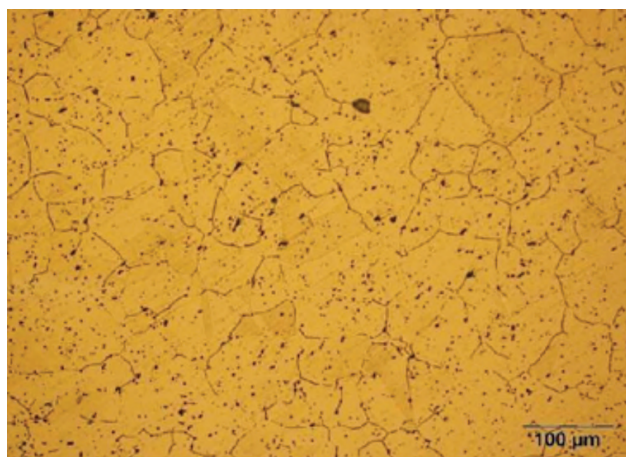


Figura 6. Microestructura del material con alto contenido de inclusiones. Corte transversal.

Estas probetas se encapsularon en atmósfera inerte de argón dentro de un tubo de cuarzo, luego fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Las probetas se dividieron en 5 grupos. En la tabla 1 se resumen los tratamientos térmicos efectuados para cada grupo. A todas las probetas se les realizó un tratamiento térmico de solubilizado. Luego se efectuaron tratamientos a 677 °C con diferentes duraciones, para lograr distintos grados de sensibilizado del material. Las probetas fueron identificadas según el tiempo de sensibilizado al que estuvieron expuestas. Se hicieron mediciones de DL-EPR deaireando con nitrógeno y se compararon con los resultados obtenidos en condiciones normales de aireación. Las mediciones se realizaron

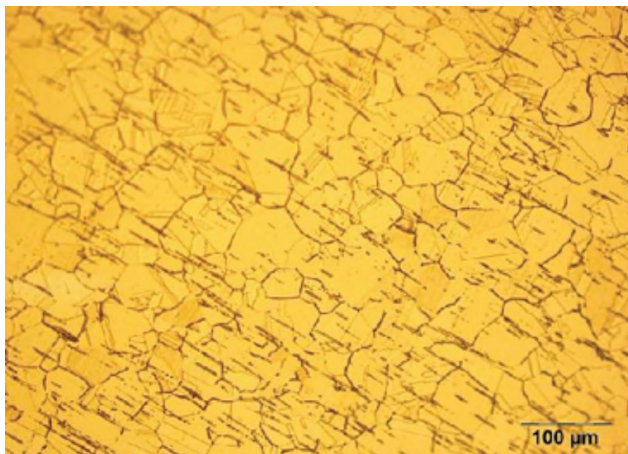


Figura 7. Microestructura del material con alto contenido de inclusiones. Corte longitudinal.

por duplicado. En las figuras 8 a 12 se muestran las curvas obtenidas.

Probeta	Tratamiento térmico
0h	1 h a 1050 °C (solubilizado)
1h	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 1 h a 677 °C
2h	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 2 h a 677 °C
3h	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 3 h a 677 °C
10h	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 10 h a 677 °C

Tabla 1. Resumen de tratamientos térmicos en material con alto contenido de inclusiones.

En las mediciones realizadas sobre las probetas identificadas 0h se apreció que el pico de reactivación tiene una altura que no es acorde a un acero inoxidable no sensibilizado. Esto se atribuye a la disolución de las inclusiones en el medio ácido utilizado para las mediciones de DL-EPR. En la figura 13 se comparan los DOS obtenidos. Allí, se puede

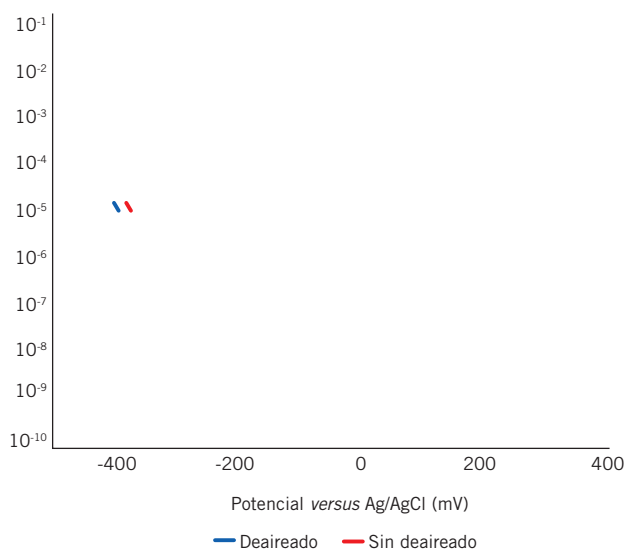


Figura 8. Curvas de DL-EPR en probetas solubilizadas para evaluar el efecto del deaerado y del contenido de inclusiones.

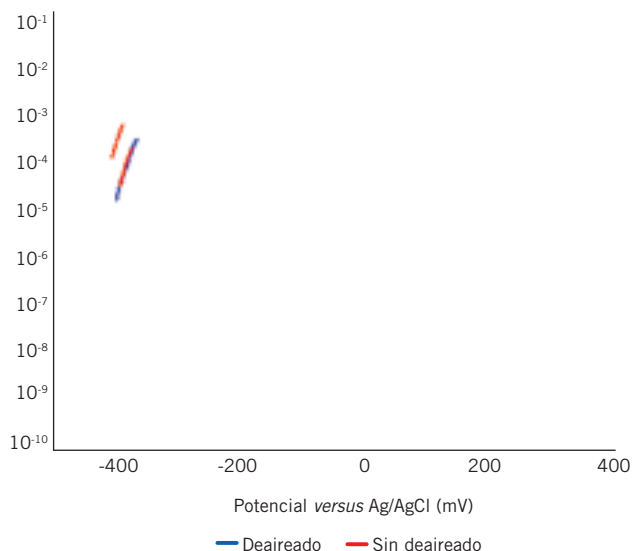


Figura 9. Curvas de DL-EPR en probetas sensibilizadas durante 1 hora a 677 °C para evaluar el efecto del deaerado y del contenido de inclusiones.

aprecia una clara diferencia entre el grupo de probetas no sensibilizadas (0h) y los valores obtenidos en las probetas sensibilizadas (1h, 2h, 3h, 10h), tanto en las mediciones efectuadas deaerando como en las que se hicieron en condiciones de aireación natural. Sin embargo, según la guía general para la interpretación de resultados que presenta la norma ISO 12732, todas las probetas entran en la categoría de material sensibilizado.

Al comprobar que los ensayos de DL-EPR sin deaerar permiten obtener resultados equivalentes a los que se consiguen en condiciones de aireación natural, las siguientes mediciones se realizaron bajo estas condiciones. Para analizar el efecto del trabajado en frío sobre el DOS, se deformaron las muestras de alambre hasta su rotura en una máquina de tracción universal, y se obtuvieron porcentajes de

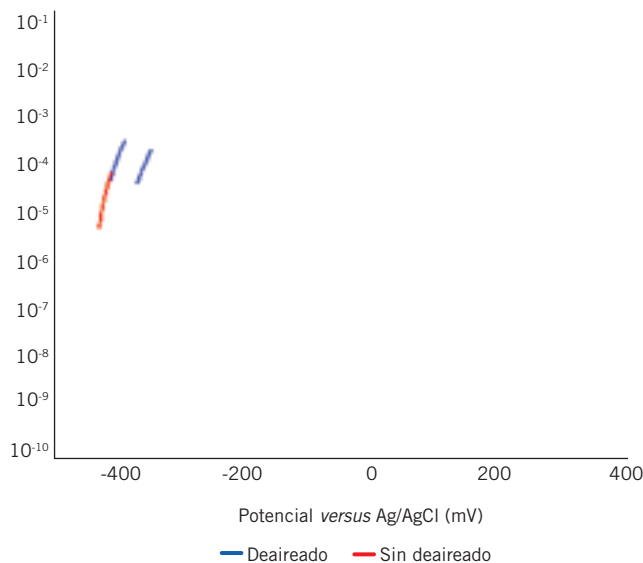


Figura 10. Curvas de DL-EPR en probetas sensibilizadas durante 2 horas a 677 °C para evaluar el efecto del deaerado y del contenido de inclusiones.

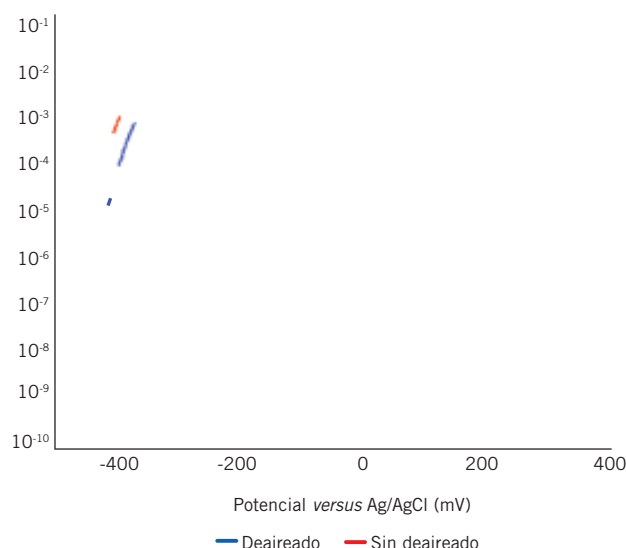


Figura 11. Curvas de DL-EPR en probetas sensibilizadas durante 3 horas a 677 °C para evaluar el efecto del deaireado y del contenido de inclusiones.

deformación cercanos al 50 %. Luego se realizaron mediciones de DL-EPR lejos de la zona de estricción característica de materiales dúctiles, que aparece una vez superada la carga máxima. Lejos de la estricción, la deformación plástica en el alambre es la uniforme, la cual fue de aproximadamente del 47 %. En las figuras 14 y 15 se muestran las curvas obtenidas, superpuestas a las de igual condición de sensibilizado, pero sin deformación mecánica. Se apreció una notable disminución en la altura del pico de reactivación en las muestras deformadas no sensibilizadas (0h).

En la figura 16 se comparan los DOS obtenidos. Se detectó una disminución en el DOS de las muestras luego del trabajado en frío con los porcentajes de deformación efectuados. Esto fue más notorio en las probetas no sensibilizadas, donde la disminución del DOS fue de un orden de

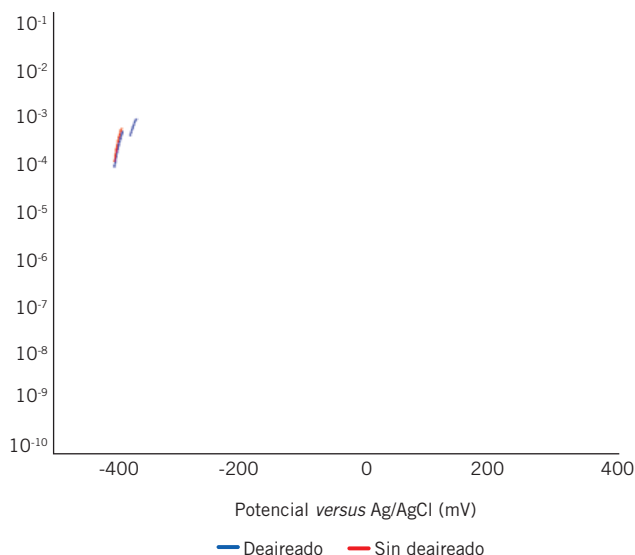


Figura 12. Curvas de DL-EPR en probetas sensibilizadas durante 10 horas a 677 °C para evaluar el efecto del deaireado y del contenido de inclusiones.

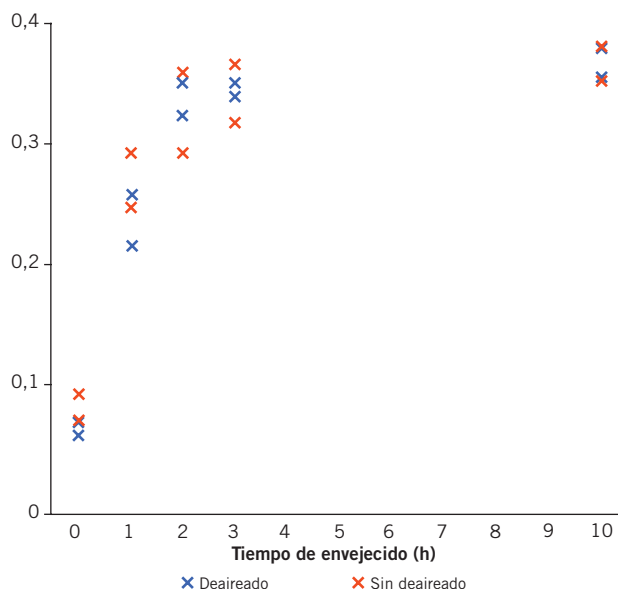


Figura 13. Resultados de DOS obtenidos a partir de mediciones de DL-EPR para evaluar el efecto del deaireado y del contenido de inclusiones.

magnitud. Según la guía general para la interpretación de resultados que presenta la norma ISO 12732, las probetas 0h no se encuentran sensibilizadas, ni en la condición deformada ni en la condición libre de deformación. En cambio, las probetas 2h se encuentran sensibilizadas, tanto en la condición deformada como en la libre de deformación.

Con los resultados obtenidos se deduce que el trabajado en frío no puede derivar en falsos positivos al analizar el grado de sensibilizado de aceros inoxidables, dado que la deformación provoca una disminución en los valores de DOS. Entonces, se puede analizar si este efecto puede derivar en falsos negativos. En la muestra sensibilizada analizada, si bien se aprecia una disminución del DOS, el efecto no tiene la incidencia suficiente para modificar la categorización del grado de sensibilizado.

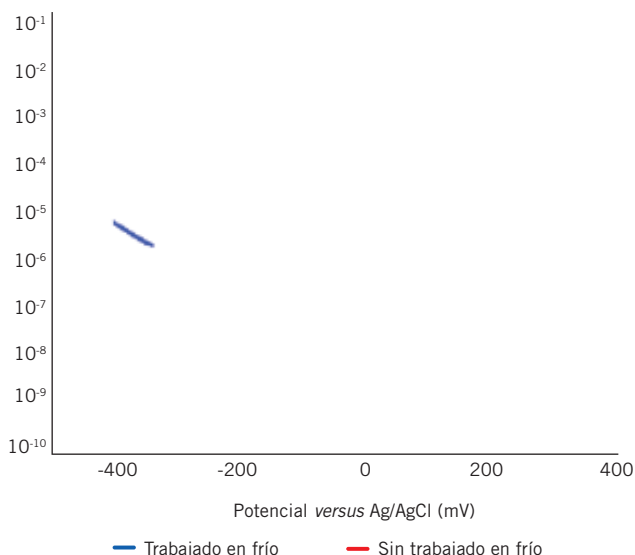


Figura 14. Curvas de DL-EPR en probetas solubilizadas para evaluar el efecto del trabajado en frío.

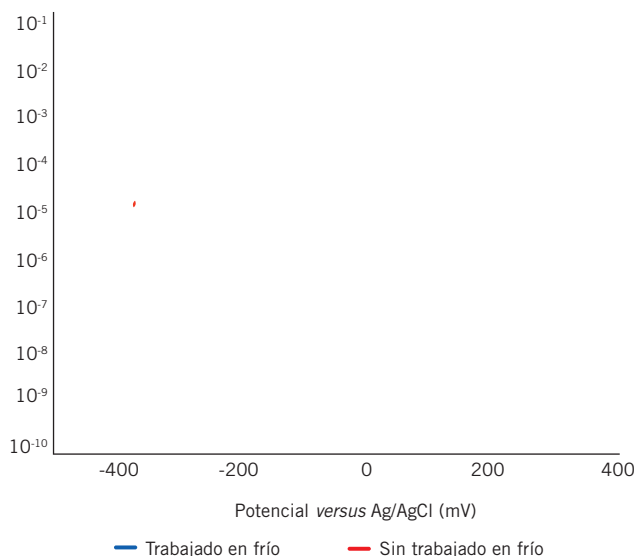


Figura 15. Curvas de DL-EPR en probetas sensibilizadas durante 2 horas a 677 °C para evaluar el efecto del trabajado en frío.

Conclusiones

Es posible discriminar entre aceros inoxidable sensibilizados y no sensibilizados al efectuar mediciones de DL-EPR en condiciones naturales de aireación.

El contenido de inclusiones modifica los valores de los picos en las curvas de DL-EPR e incide directamente sobre el DOS obtenido. Este efecto puede derivar en falsos positivos. Sin embargo, si se cuenta con muestras testigo de un componente, o si se efectúa una medición previo a la puesta en servicio, es posible aplicar la técnica en forma comparativa a fin de determinar si hubo sensibilizado del componente en servicio.

Se apreció una disminución del DOS con los porcentajes de deformación trabajados. El efecto no fue suficiente

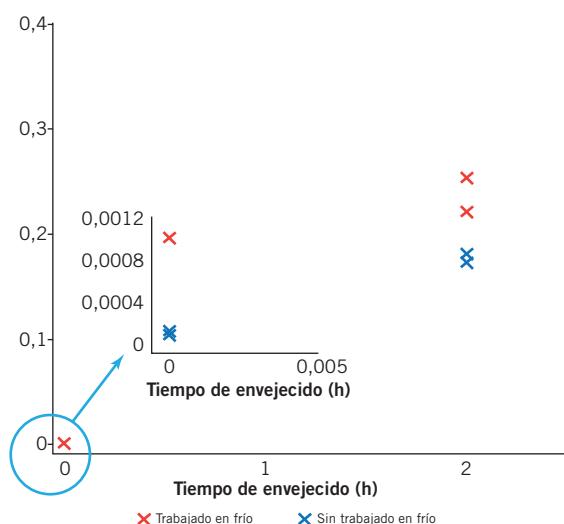


Figura 16. Resultados de DOS obtenidos a partir de mediciones de DL-EPR para evaluar el efecto del trabajado en frío.

para modificar la categorización respecto del grado de sensibilizado.

Concluimos que es posible efectuar mediciones de DL-EPR *in situ* para determinar el grado de sensibilizado de un acero inoxidable.

Bibliografía

- ASTM A262 - 15 (2015). Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. doi: <https://doi.org/10.1520/A0262-15>.
- ASTM G108 - 94 (2015) Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. doi: <https://doi.org/10.1520/g0108-94r15>.
- Cíhal V., R. Stefec (2001). On the development of the electrochemical potentiokinetic method, *Electrochim. Acta.* 46, 3867-3877. doi:10.1016/S0013-4686(01)00674-0.
- Cragolino G. y D. D. Macdonald (1982). Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel at Temperatures Below 100 C, A Review, *Corrosion*, 38, 406-424. doi:10.5006/1.3577354.
- Davis J. R. (1994). ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, ASM International.
- Gonzalez M. E., M. A. Kappes, M. A. Rodríguez, P. Bozzano, R. M. Carranza y R. B. Rebak (2018). Optimization of the Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method for Detecting Sensitization of Nickel Alloy 690. *Corrosion*, 74, 210-224. doi:10.5006/2562.
- ISO 12732:2006 (2008). Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cíhal's method), 1-22.
- Iversen A. y B. Leffler (2010). 3.04 Aqueous Corrosion of Stainless Steels. *Shreir's Corros*, 1802-1878. doi:10.1016/B978-044452787-5.00091-3.
- Johns E. C. y B. D. Miller (2013). Effects of boron and mechanical processing on intergranular attack in dual certified type 304 stainless steel determined using DL-EPR. En 16th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React., Asheville, North Carolina, 1-19.
- Parvathavarthini N. y U. K. Mudali (2014). Electrochemical techniques for estimating the degree of sensitization in austenitic stainless steels. *Corros. Rev.*, 32, 183-225. doi:10.1515/correv-2014-0029.
- Parvathavarthini N., Ram Kishor, A. Gupta, S. Vinod Kumar y U. Ramya (2011). Kamachi Mudali, Interpretation of Electrochemical Potentiokinetic Reactivation data in the presence of sulphide/oxysulphide inclusions in 316LN stainless Steel. *Corrosion Science* 53(10), 3202-3214.
- Sedriks A. J. (1996). Corrosion of Stainless Steels, Second, John Wiley & Sons.
- Ward C. T. y D. L. Mathis y R.W. (1969). Staehle. Intergranular Attack of Sensitized Austenitic Stainless Steel by Water Containing Fluoride Ions. *Corrosion*, 25 394-396.