



Congresso Internacional de
Corrosão, Integridade,
Pintura e Revestimentos
Anticorrosivos



ISO 12732 E A DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS EM AÇOS INOX

Isabel C.P. Margarit-Mattos
Pedro Muri, Flávio V.V. Sousa
F.A.S. Serra, M. Miranda,
Oscar R. Mattos, V. Vivier
Kioshy S. de Assis



CONTEXTUALIZAÇÃO

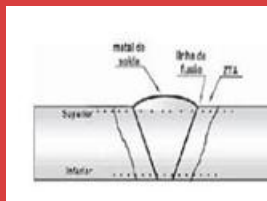


Aços inox vêm atender demanda de propriedades mecânicas e resistência à corrosão



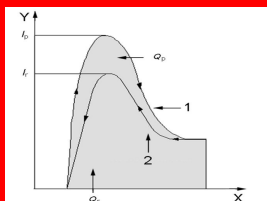
Composição química rica:

- demanda cuidado com fases deletérias
- suscetibilidade a formas de corrosão localizada



Fases deletérias podem advir de:

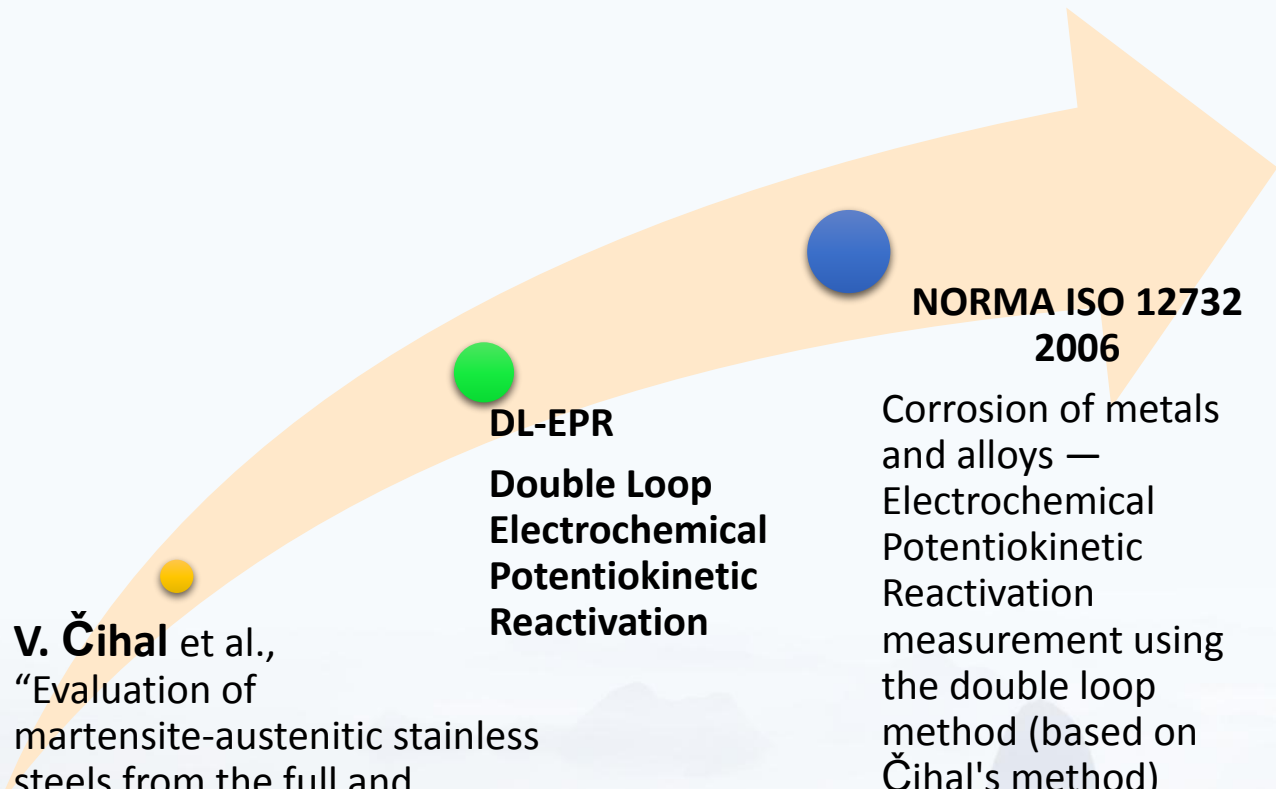
- preparação do aço → controle de matéria prima
- temperaturas inadequadas em condições operacionais
- solda → controle de microestrutura na ZTA



Interesse em testes quantitativos práticos para detecção de fases deletérias

→ DL-EPR ←

História



V. Čihal et al.,
“Evaluation of
martensite-austenitic stainless
steels from the full and
incomplete passivity by
potentiokinetic method”,
Collected Papers of the VSB
Ostrava, v. 11, **1965**

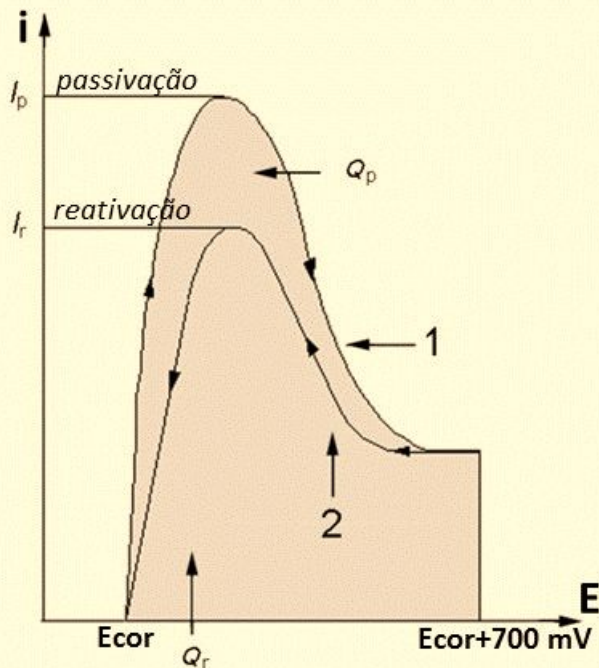
DL-EPR
Double Loop
Electrochemical
Potentiokinetic
Reactivation

NORMA ISO 12732
2006

Corrosion of metals
and alloys —
Electrochemical
Potentiokinetic
Reactivation
measurement using
the double loop
method (based on
Čihal's method)

NORMA ISO 12732: o método

Ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR) ou EPR com duplo loop (DL-EPR)



Na varredura reversa o filme passivo deve degradar nas áreas fracas próximas às fases deletérias $\rightarrow I_r$

Então, $I_r / I_p \propto$ grau de fases deletérias

- I_r/I_p e Q_r/Q_p



Grau
de

Sensitização

NORMA ISO 12732: o critério

Anexo D: Due to the wide range of applications for AISI Types-UNS S30400 and/or UNS 321 and UNS 3 stainless steels, the acceptance limits for an EPR test shall be established by the user or by agreement between the user and supplier. The following correlations are offered as a general guide to interpretation of EPR results

- Ir/Ip e Qr/Qp



Grau
de
Sensitização

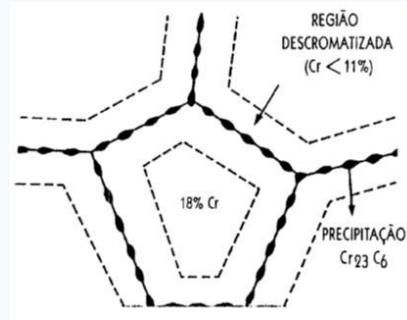
| Classificação do Material | |
|---------------------------|--------------------------|
| $Ir/Ip < 1\%$ | NÃO SENSITIZADO |
| $1\% < Ir/Ip < 5\%$ | PARCIALMENTE SENSITIZADO |
| $5\% < Ir/Ip$ | SENSITIZADO |

Enfoque de uso do teste para controle de qualidade

Objetivo

- Comparar algumas normas que avaliam suscetibilidade a corrosão localizada (pite)
- Enfatizar com resultados experimentais aspectos da ISO 12732 que precisam ser observados para evitar mal uso e conclusões errôneas.

Caso simples – Sensitização 304



Corrosão intergranular
Susceptibilidade a pite e CST

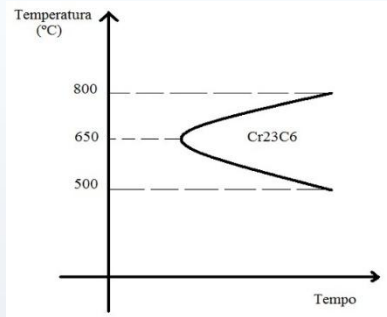
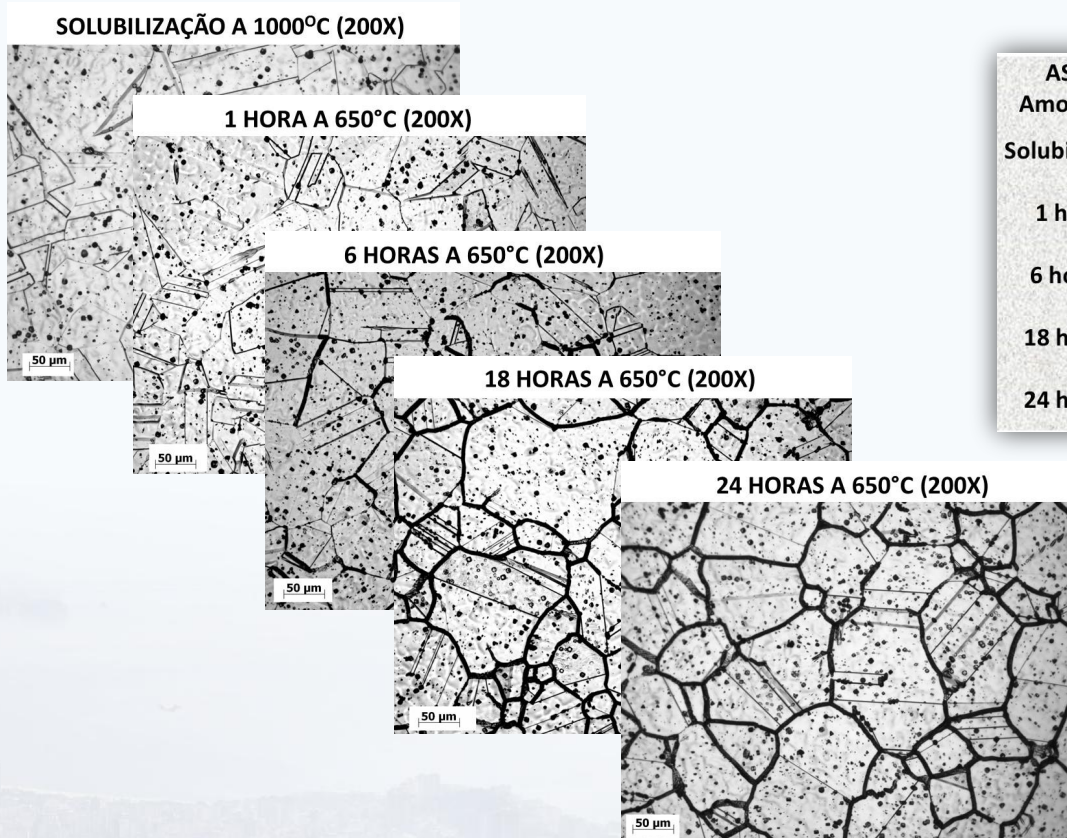


Diagrama TTT

Sensitização de AISI 304: Comparação de normas



| ASTM A262 - CLASSIFICAÇÃO DO ATAQUE INTERGRANULAR | | |
|---|----------------|--------------------------|
| Amostras | Tipo do Ataque | Classificação |
| Solubilizado | "STEP" | Não Sensitizado |
| 1 hora | "STEP" | Não Sensitizado |
| 6 horas | "DUAL" | Parcialmente Sensitizado |
| 18 horas | "DITCH" | Sensitizado |
| 24 horas | "DITCH" | Sensitizado |



Classificação Qualitativa
Pouco sensível

Sensitização de AISI 304: Comparação de normas

| Condição de Tratamento Térmico | Grau de Sensitização Norma ASTM E1245 |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1 hora a 1100°C | 0% |
| 1 hora a 650°C | 1,0% |
| 6 horas a 650°C | 3,0% |
| 18 horas a 650°C | 7,0% |
| 24 horas a 650°C | 8,0% |

Classificação Quantitativa
Sensível, trabalhosa e demorada

| Perda de Massa (g) -ASTM G48 | | | | | | | | | |
|------------------------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| 1 h a 1100°C | | 1 h a 650°C | | 6 h a 650°C | | 18 h a 650°C | | 24 h a 650°C | |
| CP1 | CP2 | CP1 | CP2 | CP1 | CP2 | CP1 | CP2 | CP1 | CP2 |
| 0,1350 | 0,1793 | 0,5540 | 0,5571 | 0,8297 | 0,8999 | 1,5385 | 1,4563 | 1,8441 | 1,8479 |

Classificação Quantitativa
Muito Sensível, muito trabalhosa e muito demorada

| ASTM G48 | Pite Mais Profundo (mm) | Média dos 10 Pites Mais Profundos (mm) | Densidade de Pite (pite/cm ²) |
|--------------------|-------------------------|--|---|
| solubilizado - CP1 | 0,05 +/- 0,01 | 0,023 +/- 0,002 | 0,018 +/- 0,007 |
| solubilizado - CP2 | 0,052 +/- 0,003 | 0,0175 +/- 0,0001 | 0,012 +/- 0,003 |
| 1 hora - CP1 | 0,317 +/- 0,005 | 0,0593 +/- 0,0005 | 0,675 +/- 0,008 |
| 1 hora - CP2 | 0,289 +/- 0,001 | 0,0774 +/- 0,0004 | 0,619 +/- 0,003 |
| 6 horas - CP1 | 0,663 +/- 0,003 | 0,3793 +/- 0,0003 | 1,471 +/- 0,005 |
| 6 horas - CP2 | 0,702 +/- 0,002 | 0,385 +/- 0,004 | 2,201 +/- 0,009 |
| 18 horas - CP1 | 0,751 +/- 0,001 | 0,5859 +/- 0,0005 | 18,651 +/- 0,007 |
| 18 horas - CP2 | 0,793 +/- 0,003 | 0,488 +/- 0,001 | 15,349 +/- 0,004 |
| 24 horas - CP1 | 1,05 +/- 0,02 | 0,7116 +/- 0,0002 | 21,959 +/- 0,001 |
| 24 horas - CP2 | 0,918 +/- 0,006 | 0,6577 +/- 0,0002 | 24,035 +/- 0,001 |

ASTM E407 (31c) – SP for Microetching Metals and Alloys

ASTM E1245 – SP for Determining the Inclusion or Second Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis

ASTM G48 – SP for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution”.

ISO 12732: Alternativa

- Composição e faixas de concentração sugeridas pela Norma para aços austeníticos: **0,5 M a 2,5 M H₂SO₄ + 0,001 M a 0,05 M KSCN.**

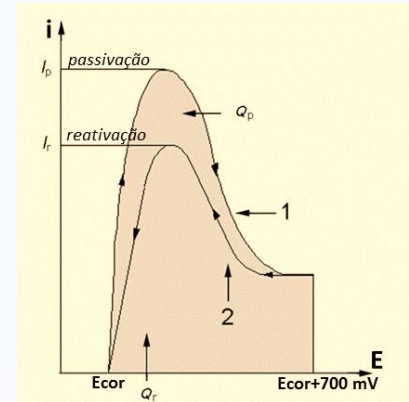


FUNÇÃO

• Formação do filme passivo

• Destruição do filme passivo

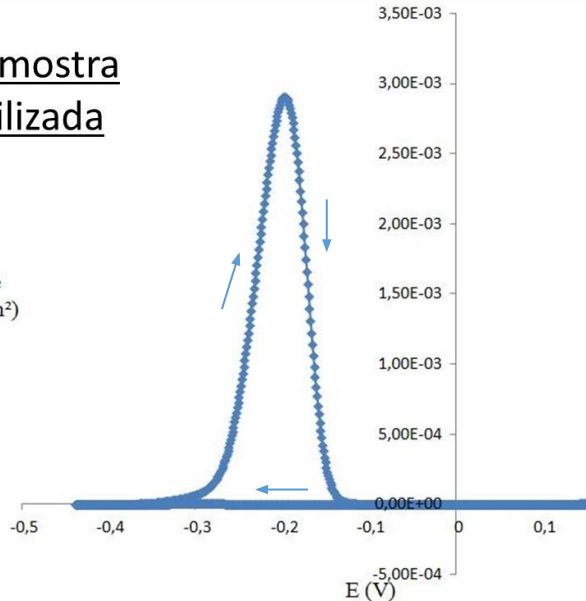
- Faixa de velocidade de varredura: **0,56 mV/s a 4,2 mV/s**
- Sugestões que influenciam **muito** os resultados



Efeito da composição do eletrólito e velocidade de varredura: resultados representativos

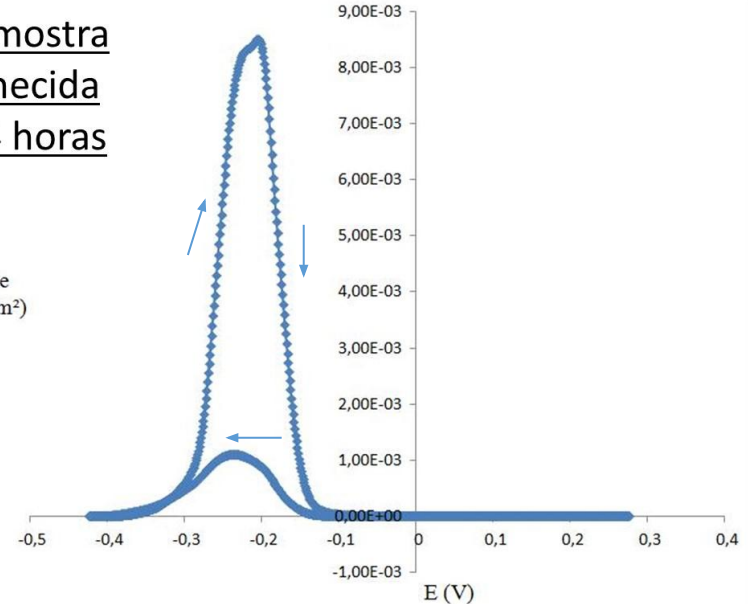
EPR- Amostra Solubilizada

Densidade de Corrente (A/cm^2)

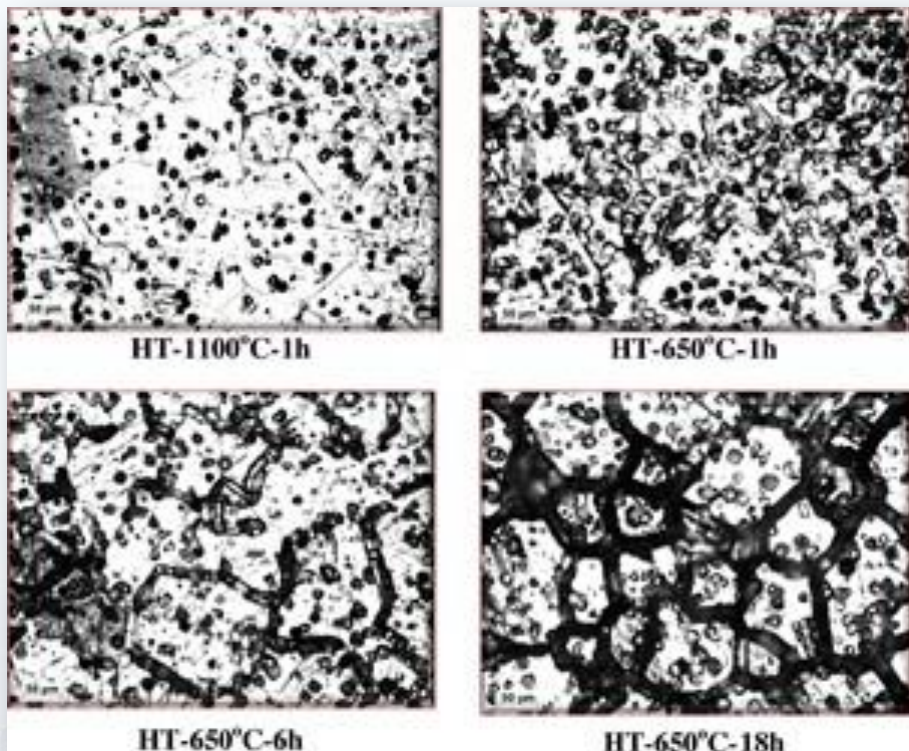


EPR-Amostra Envelhecida por 24 horas

Densidade de Corrente (A/cm^2)

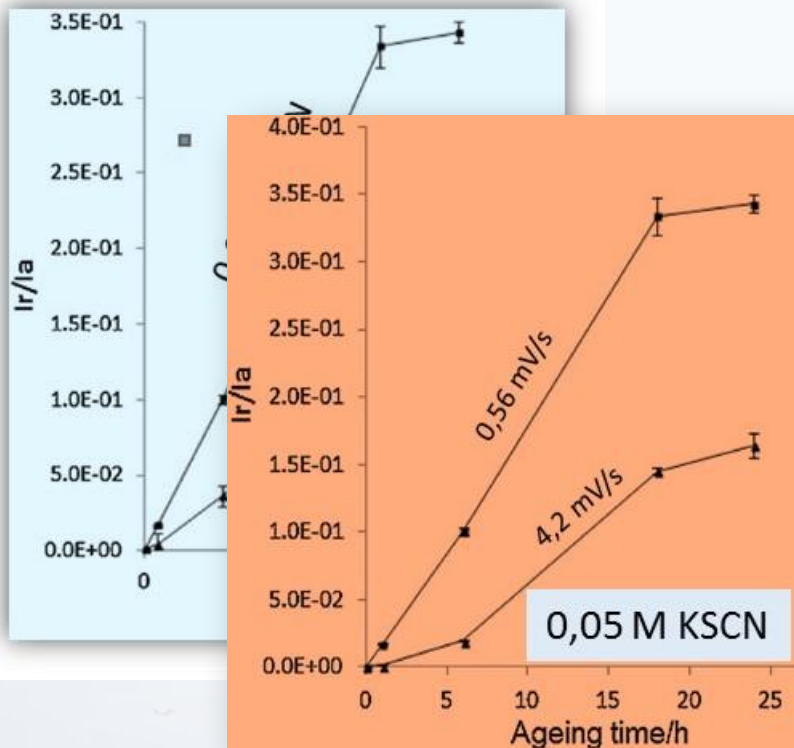


E será que o pico de corrente Ir está realmente relacionado com a presença da fase deletéria (Cr_{23}C_6)?



- ✓ Micrografias após DL-EPR mostram ataque preferencial nas áreas sensibilizadas

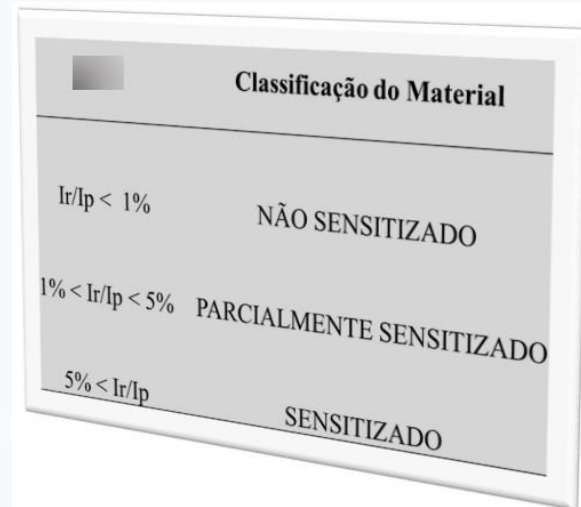
Efeito da composição do eletrólito e velocidade de varredura



- ✓ I_r/I_p é muito sensível ao tempo de envelhecimento
- ✓ DL-EPR tem sucesso no diagnóstico de sensitização
- ✓ Mas I_r/I_p depende da composição da solução e taxas de varredura

Resultados diferentes Ir / Ip

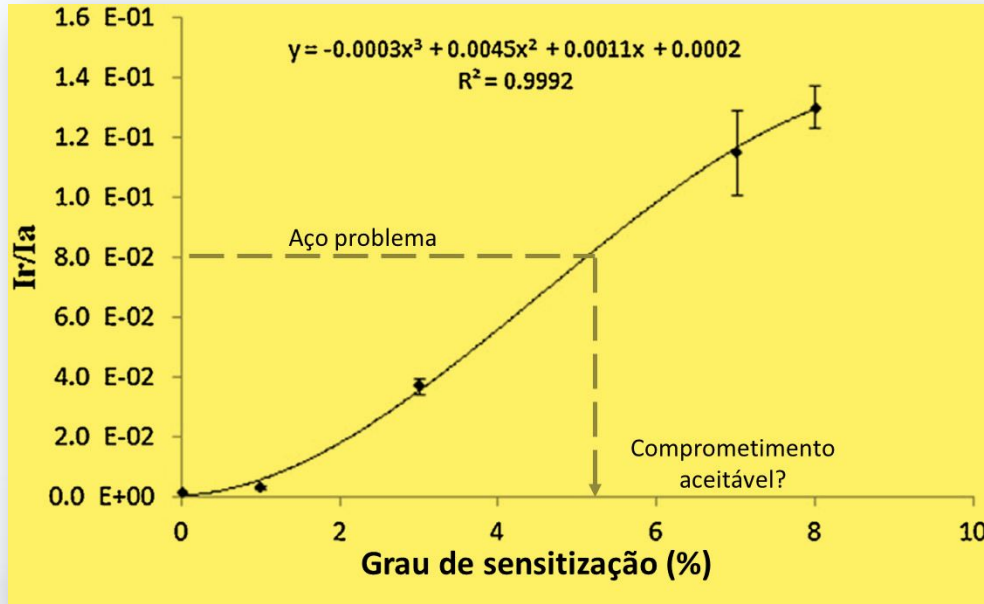
| KSCN Veloc. | 0,001 M 0,56 mV/s | 0,05 M 0,56 mV/s | 0,01 M 1,67 mV/s | 0,001 M 4,2 mV/s | 0,05 M 4,2 mV/s |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Solub. (0%) | Não sensitizado | Não sensitizado | Não sensitizado | Não sensitizado | Não sensitizado |
| 1 h a 650°C (1%) | Não sensitizado | Parcialmente sensitizado | Não sensitizado | Não sensitizado | Não sensitizado |
| 6 h a 650°C (3%) | Parcialmente sensitizado | Sensitizado | Parcialmente sensitizado | Não sensitizado | Parcialmente sensitizado |
| 18 h a 650°C (7%) | Sensitizado | Sensitizado | Sensitizado | Parcialmente sensitizado | Sensitizado |
| 24 h a 650°C (8%) | Sensitizado | Sensitizado | Sensitizado | Sensitizado | Sensitizado |



✓ A guia de classificação **sugerida** pela Norma precisa estar vinculada ao tipo de aço e condições experimentais

Como usar DL-EPR para diagnóstico de fase deletéria?

Resposta: Curva de referência é imprescindível



- ✓ Aços tratados termicamente
→ microestrutura conhecida
- ✓ Busca de condições experimentais seletivas para DL-EPR
- ✓ Estabelecer curva de referência de Ir/Ia versus o grau de sensitização
- ✓ Esta curva pode ser utilizada para interpolar o grau de sensitização de um material semelhante, com comprometimento desconhecido, a partir do valor Ir/Ia medido

REF.: *Experimental Procedures and Sensitization Diagnostics of AISI304 Steel by Double Loop Electroch. Potentiodynamic Reactivation Method*, P. Muri, F.V.V. Sousa, K.S. Assis, A.C. Rocha, O.R. Mattos, I.C.P. Margarit-Mattos, *Electrochimica Acta* 124 (2014) 183–189

Caso mais complicado: aços duplex e superduplex

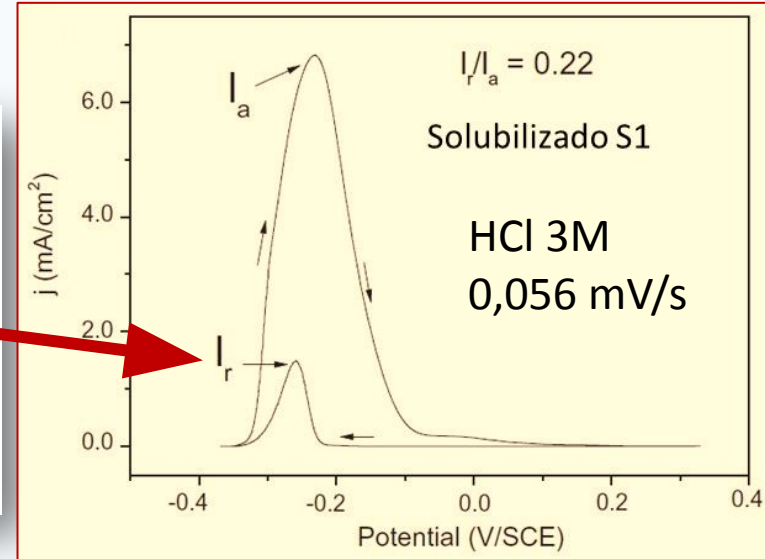
- São aços bifásicos austenita (γ) / ferrita(δ)
- Desempenho drasticamente reduzido por fases indesejáveis como:
 - sigma (σ)
 - chi (χ)
 - austenita secundária (γ_2)
 - precipitados ricos em cromo: Cr_2N , Cr_{23}C_6
- Fase sigma (σ) tem impacto particular
- A qualidade do aço não depende só da razão austenita/ferrita

Qual é a complicação com os aços bifásicos ?

Ex.: SDSS UNS S32750

Heat treatments and percentages of sigma phase and ferrite/austenite.

| Heat treatment | % ferr/aust | % Sigma phase |
|-------------------------|-------------|---------------|
| Annealing solution (S1) | 55.6/44.4 | - |
| Annealing solution (S2) | 61.2/38.8 | - |
| Annealing solution (S3) | 65.2/34.8 | - |
| Aging 900 °C/5 min | 55.0/44.4 | 0.56 ± 0.08 |
| Aging 950 °C/10 min | 50.7/44.4 | 4.90 ± 0.51 |
| Aging 800 °C/30 min | 36.9/44.4 | 18.75 ± 3.48 |
| Aging 900 °C/1 h | 20.6/44.4 | 34.97 ± 3.52 |



- Ir não tem relação somente com fase deletéria
- A ferrita é atacada preferencialmente à austenita

Comprovação com microscopia eletroquímica

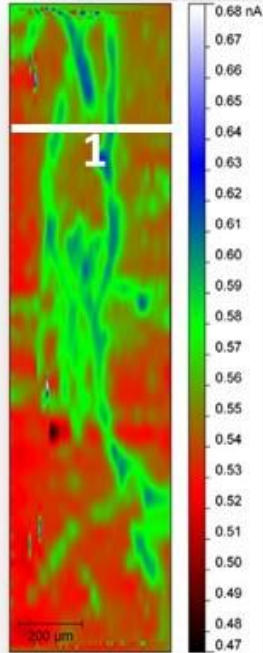
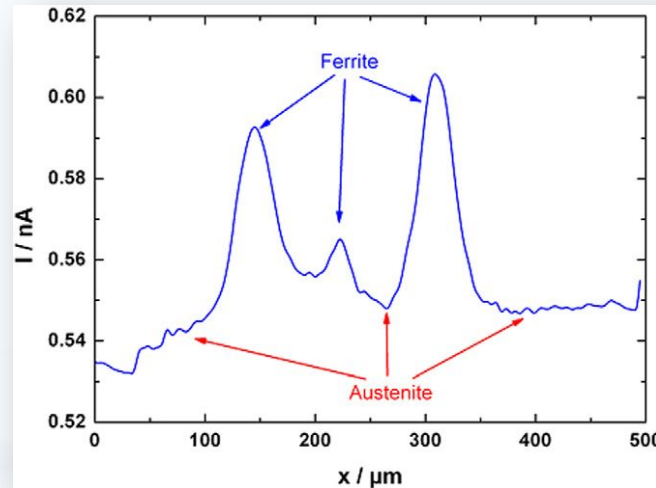


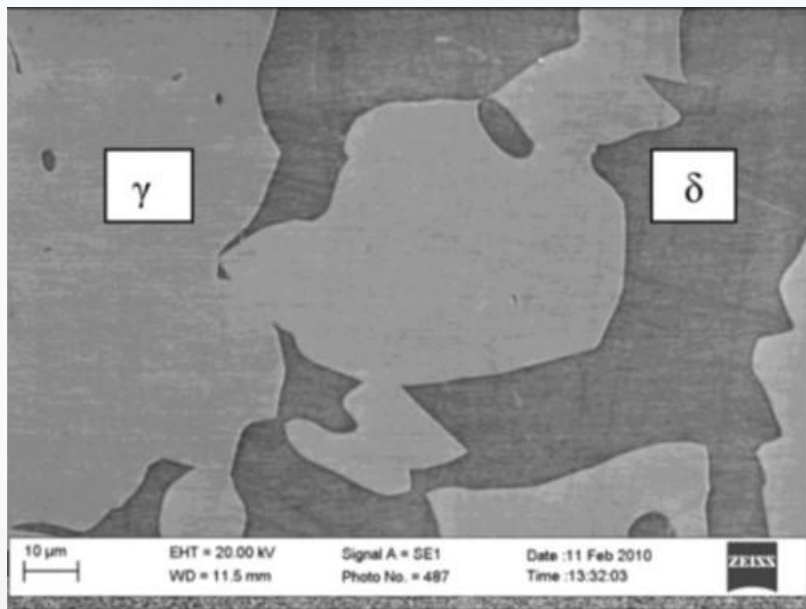
Imagem SECM da reatividade superficial da amostra S1 no Ecor com ferrocenometanol como mediador redox



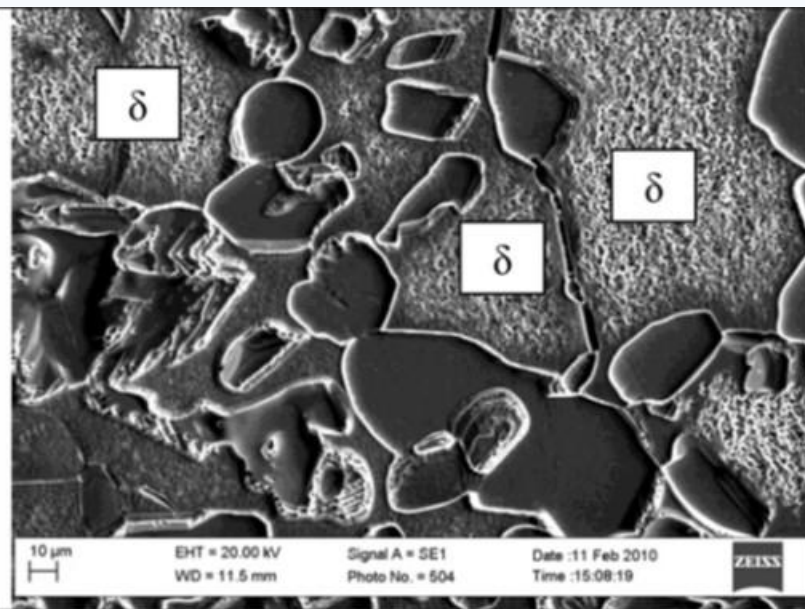
Projeção ao longo do eixo X rotulado como 1 da imagem SECM

- A ferrita é atacada preferencialmente à austenita
- Correntes maiores em grãos de ferrita

Comprovação com metalografia



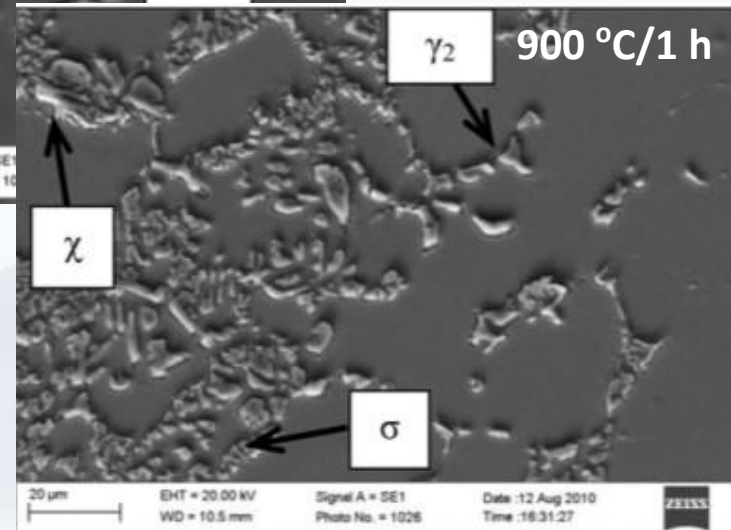
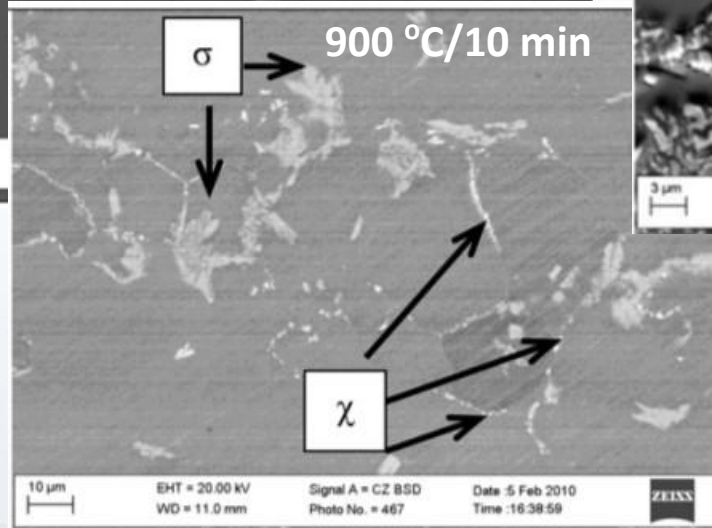
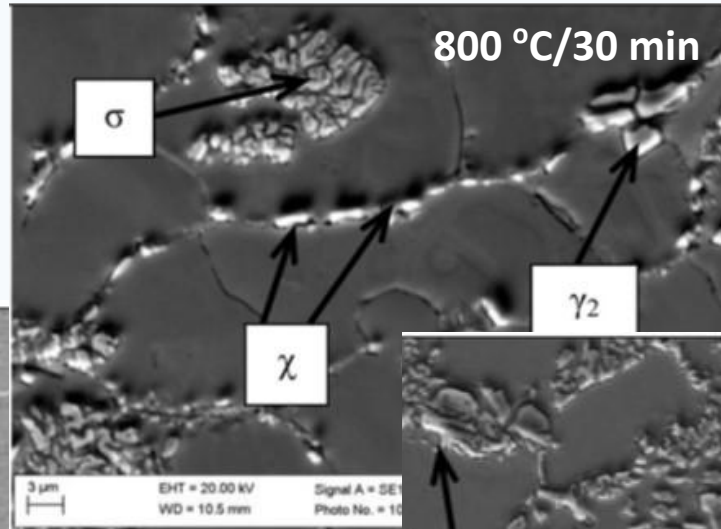
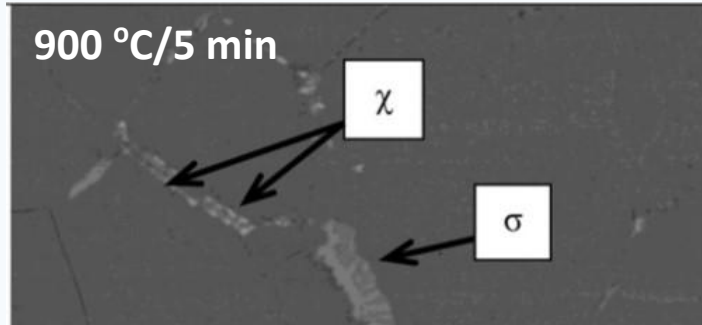
S1 antes do DL-EPR



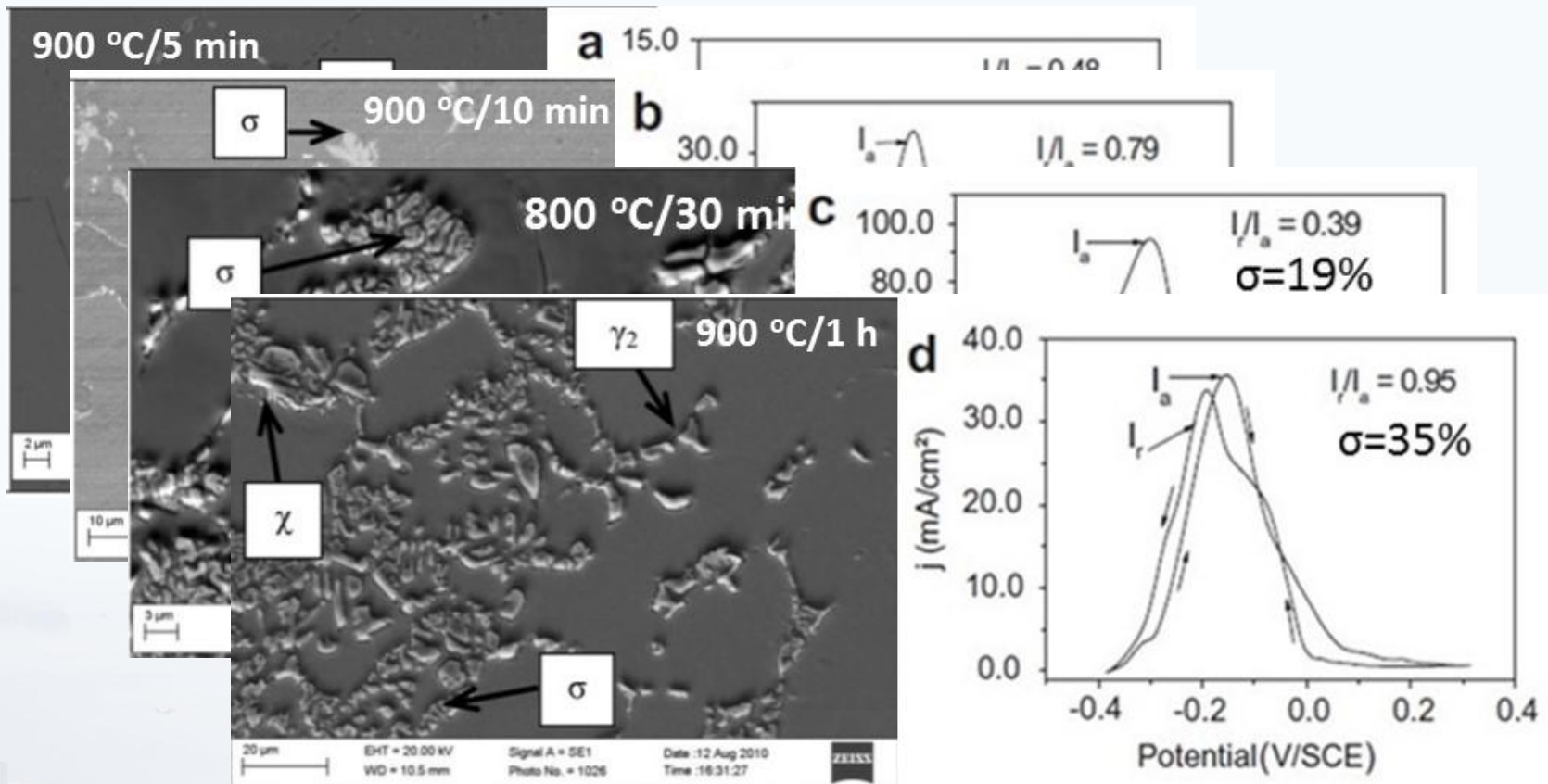
S1 depois do DL-EPR

- A ferrita é atacada preferencialmente à austenita
- Grãos de ferrita δ atacados depois do DL-EPR

Muitas fases deletéreas podem surgir entre 500-1000°C



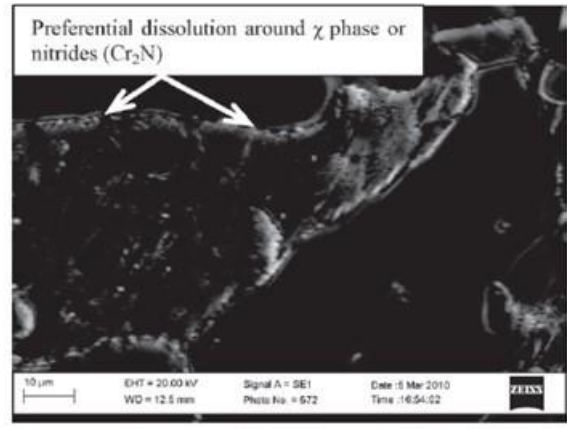
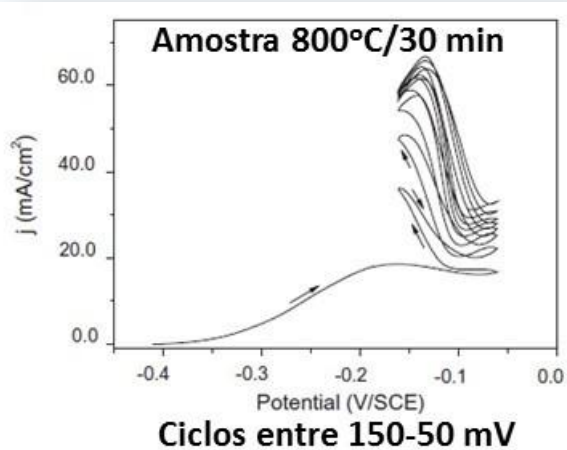
Na presença de fases deletérias os gráficos ganham complexidade



O que representam essas deformações? Como definir I_r/I_a ?

A identificação das fases associadas a cada pico é possível

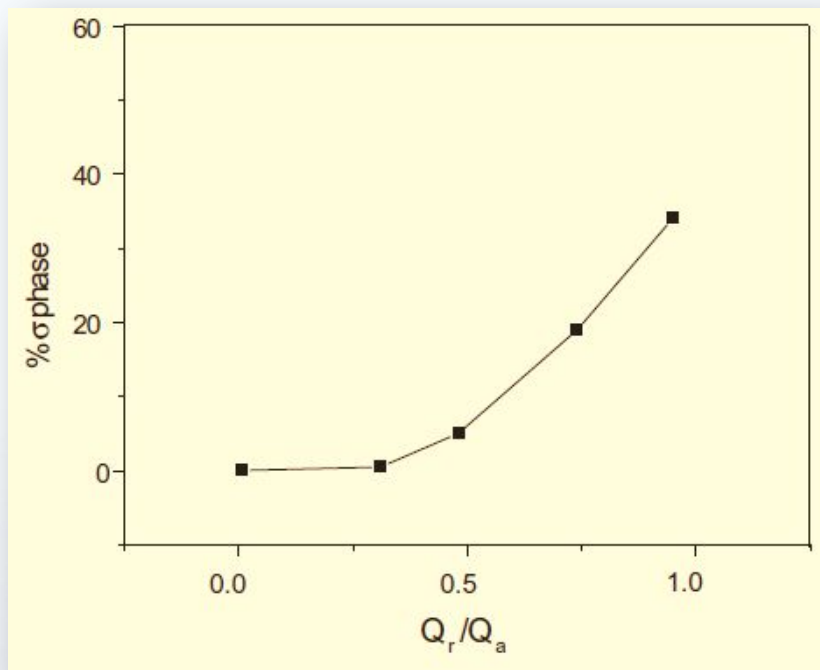
→ Método de Ciclagem do Potencial ←



- Concentração da solução ajustada para ser menos agressiva em relação à matriz, mas forte o suficiente para localizar o ataque em torno das outras fases
- A literatura propõe $Ir/Ia < 10\%$ para SSDS solubilizado como critério para escolha da solução.

E a classificação das fases deletérias?

Alternativa prática:



- Usar Q_r/Q_a (áreas sob as curvas)
- Resultado mais geral, mesmo na presença de vários picos

Comentários Finais:

- O método DL-EPR pode ser muito sensível à presença de fases deletérias em aços inox.
- O método tem grande potencial para uso em controle de qualidade por fabricantes e grandes usuários.
- Em condições experimentais específicas, o DL-EPR pode ser considerado um “finger-print” do aço.
- Contudo, a Norma ISO 12732 falha na sugestão de condições experimentais; revisões são uma demanda.

AGRADECIMENTOS

- À Equipe Multidisciplinar do LNDC pela parceria
- À Petrobras pelo aporte financeiro em P&D
- CAPES, CNPQ e FAPERJ pelas bolsas estudantis

E-mail: margarit@metalmat.ufrj.br

UFRJ - Dep. de Engenharia Metalúrgica e Materiais
LNDC (Lab. Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem)
Av. Pedro Calmon, 89, Ilha do Fundão, Cidade Universitária
CEP 21941-972, Rio de Janeiro (RJ), Brasil
Tel. +5521 39388534 ou 39388536 ramal 214



PEMM/DMM - COPPE-EP-UFRJ

