CORROSÃO INTERGRANULAR

CARACTERÍSTICAS

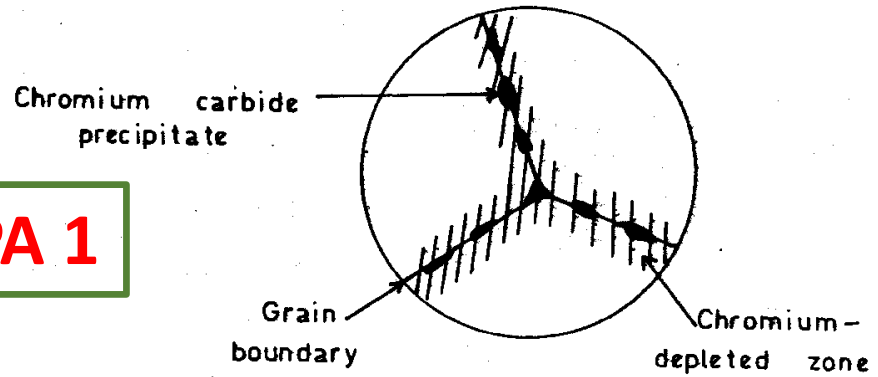
- ✓ Associada à **natureza mais reativa dos contornos de grãos** sob condições particulares;
- ✓ O **ataque** se restringe às regiões do **contorno de grão e às suas adjacências**;
- ✓ Pode haver **perda de massa considerável** do metal devido ao destacamento dos grãos;
- ✓ **Fatores** que mais contribuem para este tipo de ataque:
  - ➢ Acúmulo de impurezas;
  - ➢ Precipitação de fases – geralmente com dimensões submicrométricas;
  - ➢ Enriquecimento de uma fina faixa da matriz em um determinado elemento de liga;
  - ➢ Empobrecimento de uma fina faixa da matriz em um determinado elemento de liga.
- ✓ Materiais nos quais o fenômeno é mais frequente:
  - ➢ **Alumínio** – segregação de fases ricas em Fe ou em Cu (catódicas) ou fases ricas em Mg e Zn (anódicas) em ligas de elevada resistência mecânica;
  - ➢ **Latões** – tendência do Zn se acumular nestas regiões;
  - ➢ **Aço Inoxidável** – empobrecimento em Cr nos contornos de grão.
- ✓ O material propenso à corrosão intergranular se encontra **SENSITIZADO**.

Em estágios avançados da corrosão intergranular o material pode se desintegrar (os grãos se desprendem) e/ou perder a sua resistência mecânica.

SENSITIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

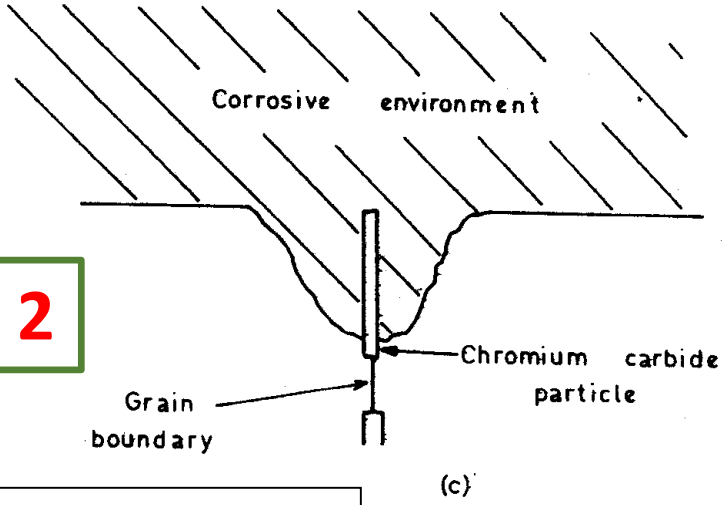
- Ocorre quando o aço é aquecido durante certo intervalo de tempo entre 450º e 850º C;
- Difusão do Carbono para os contornos de grão durante o aquecimento, com enriquecimento desta região neste elemento;
- Difusão do Cr para o contorno de grão é muito mais lenta;
- Na faixa de temperatura indicada o $Cr_{23}C_6$ é virtualmente insolúvel e precipita da solução sólida (C > 0,02%) (ETAPA 1);
- O Cr é removido da solução sólida, e seu teor fica abaixo dos 10% necessários para a passivação na região adjacente aos contornos de grãos;
- O ataque ocorre na região empobrecida em Cr, que se torna anódica em relação ao grão e também aos carbetos – relação desfavorável de área (ETAPA 2).

ETAPA 1



SHREIR , p.1:39 (Fig 1.8).

ETAPA 2

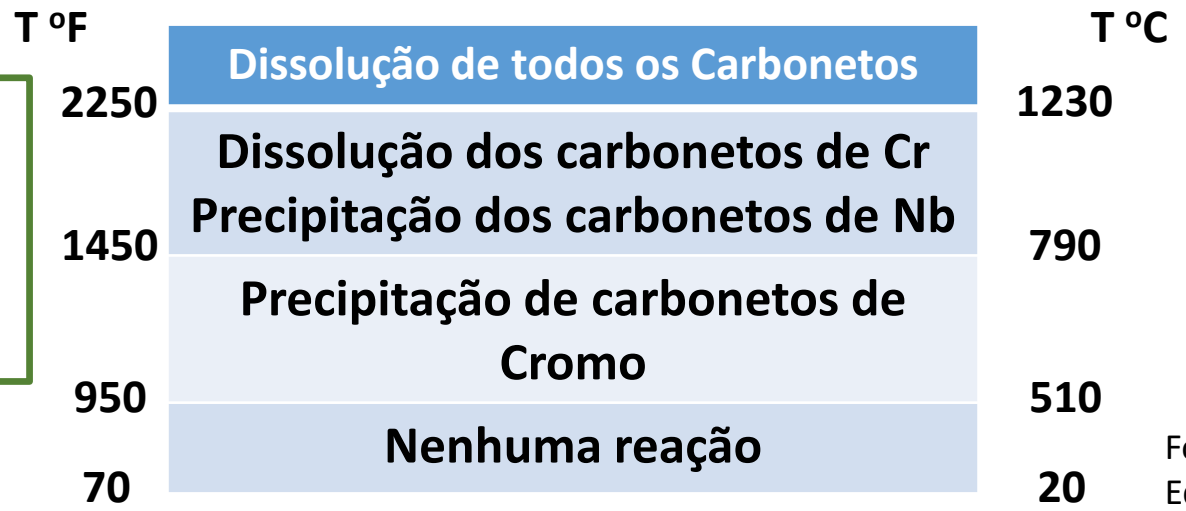


Esquema da corrosão intergranular em aço 18-8. SHREIR , p.1:39 (Fig 1.8).

EVITANDO A CORROSÃO INTERGRANULAR DOS AÇOS AUSTENÍTICOS

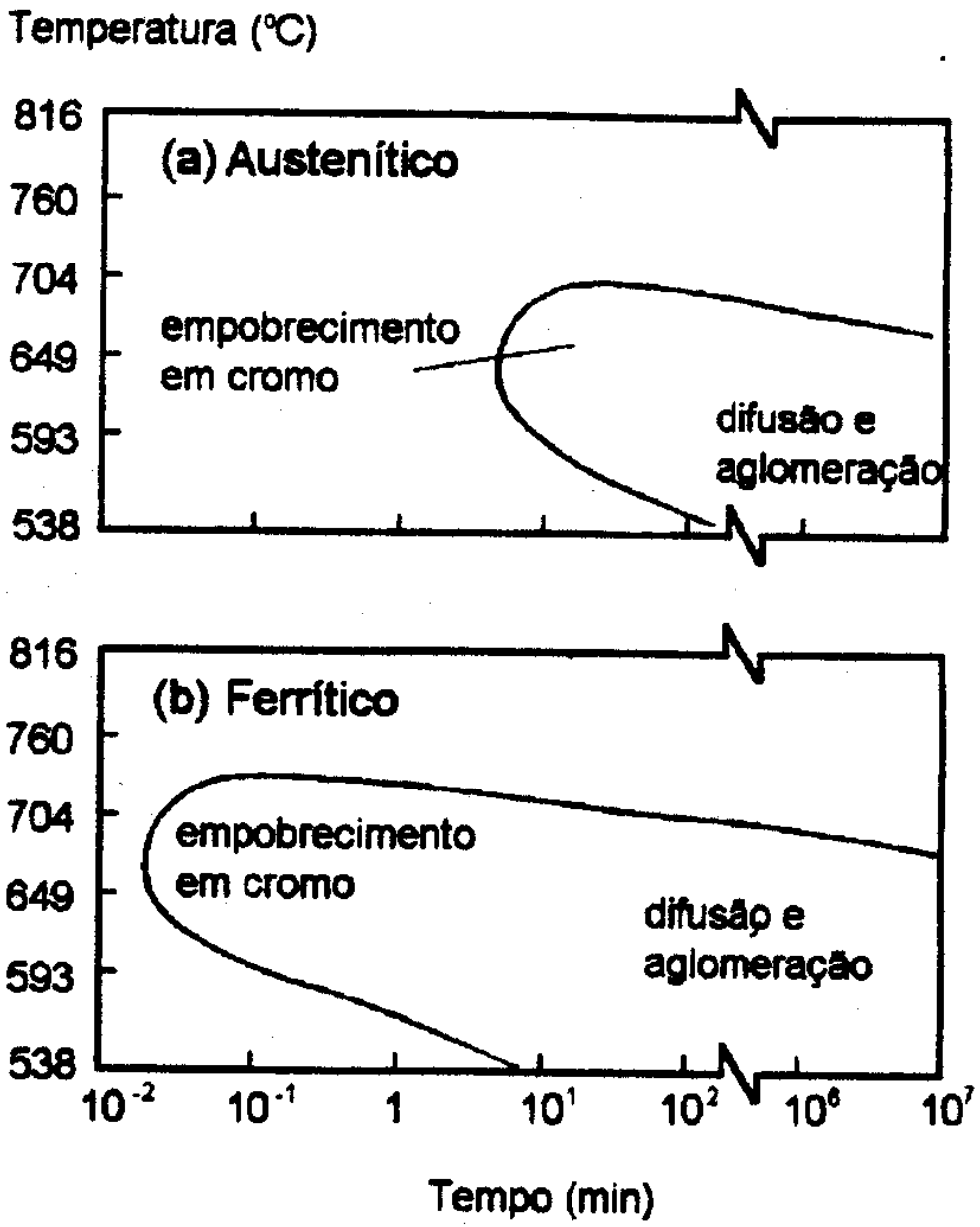
- Três metodologias:
  - Tratamento térmico entre 1050-1100º C, solubilização, para dissolução dos carbonetos de cromo seguido de têmpera rápida (a velocidade de resfriamento varia de acordo com a liga específica – curvas TTT) – os carbonetos são dissolvidos e o Cr permanece em solução sólida;
  - Aços com teores de C < 0,03% (Grau L);
  - Adição de elementos formadores de Carbeto (carboneto), denominados estabilizadores – Nb (Nb+Ta) (SS 347) ou Ti (SS 327):
    - Os carbonetos destes elementos precipitam na faixa de temperatura da solubilização dos carbonetos de Cr – retiram o carbono da solução sólida;
    - Durante o resfriamento não tem C para precipitação de carboneto de cromo;
    - O Cr permanece em solução sólida garantindo as boas propriedades de corrosão.

Quadro esquemático com as reações de dissolução e precipitação em aços inoxidáveis tipo 304 e 347



Fontana, M.G. *Corrosion Engineering*, 3rd Ed. Mc Graw-Hill, p. 85

SENSITIZAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

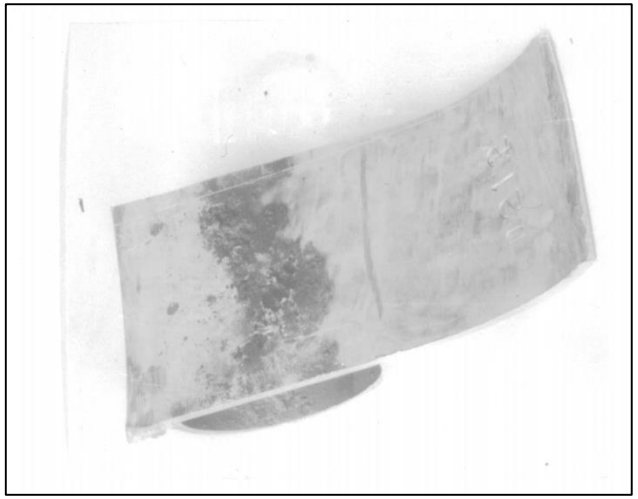


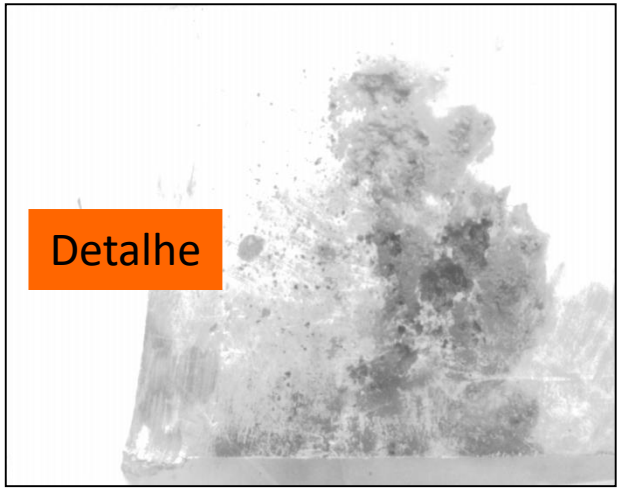
- O coeficiente de difusão do Cr é ~ 100 vezes maior na ferrita.
- Todos os fenômenos controlados pela difusão do Cr ocorrem em menor tempo:
  - precipitação,
  - sensitização,
  - recuperação.

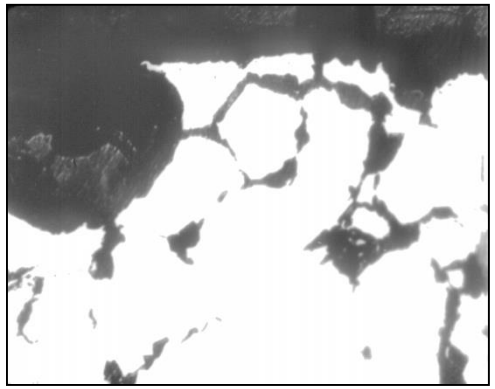
Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

Aspecto Macro e Micrográfico

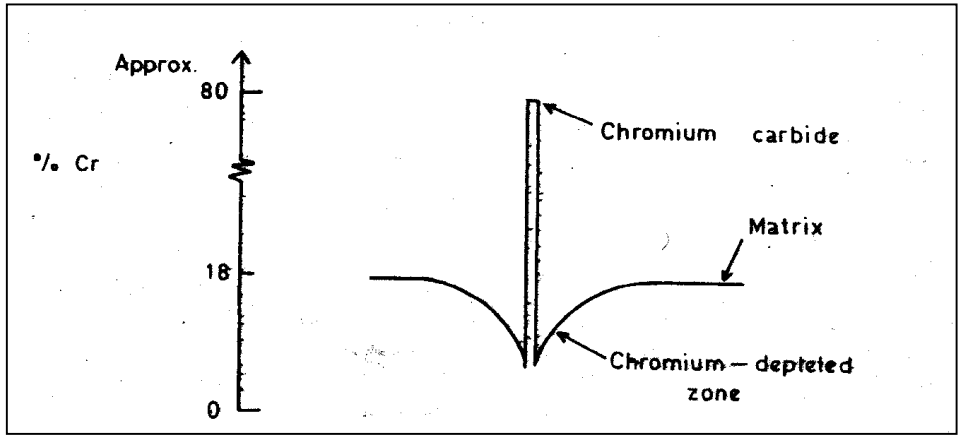
Corrosão intergranular num **vaso de pressão** de aço inoxidável AISI 304







Microestrutura

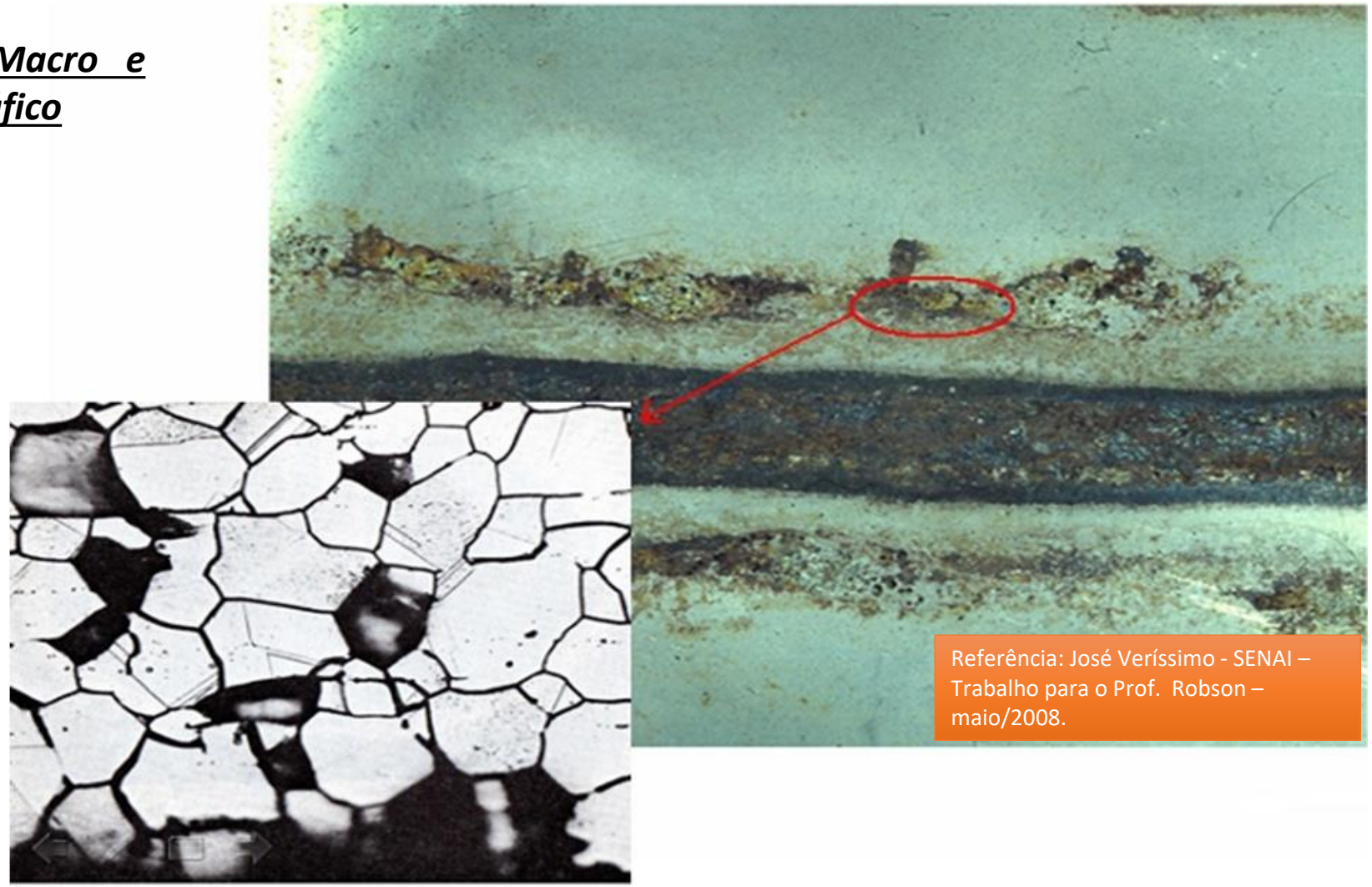


Fonte: Aula Prof. Stepahn Wolynec

Variação do teor de Cr através do contorno de grão de aço 18-8. SHREIR , p.1:39 (Fig 1.8).

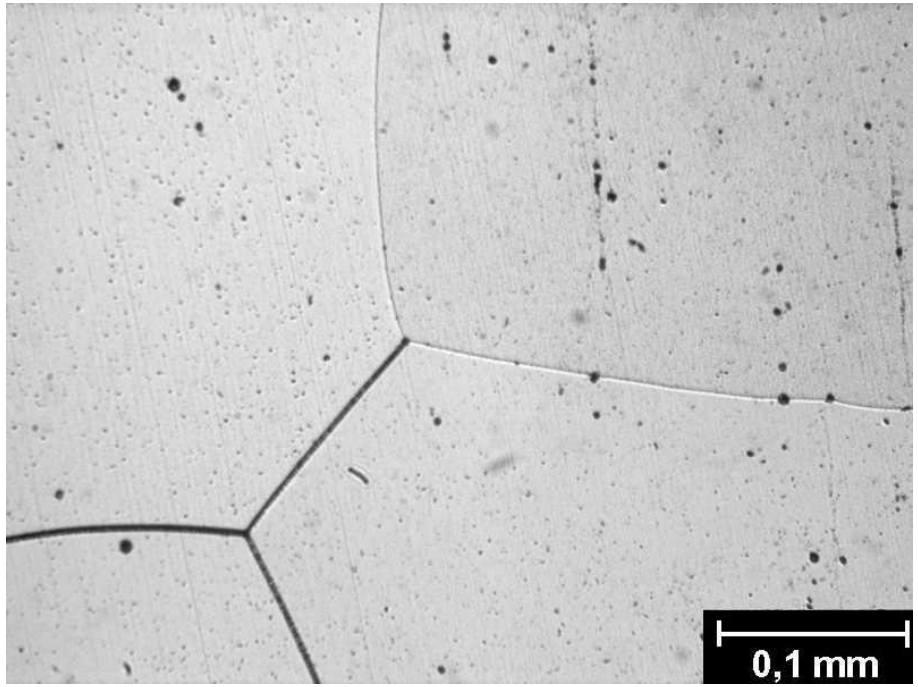
Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

Aspecto Macro e Micrográfico

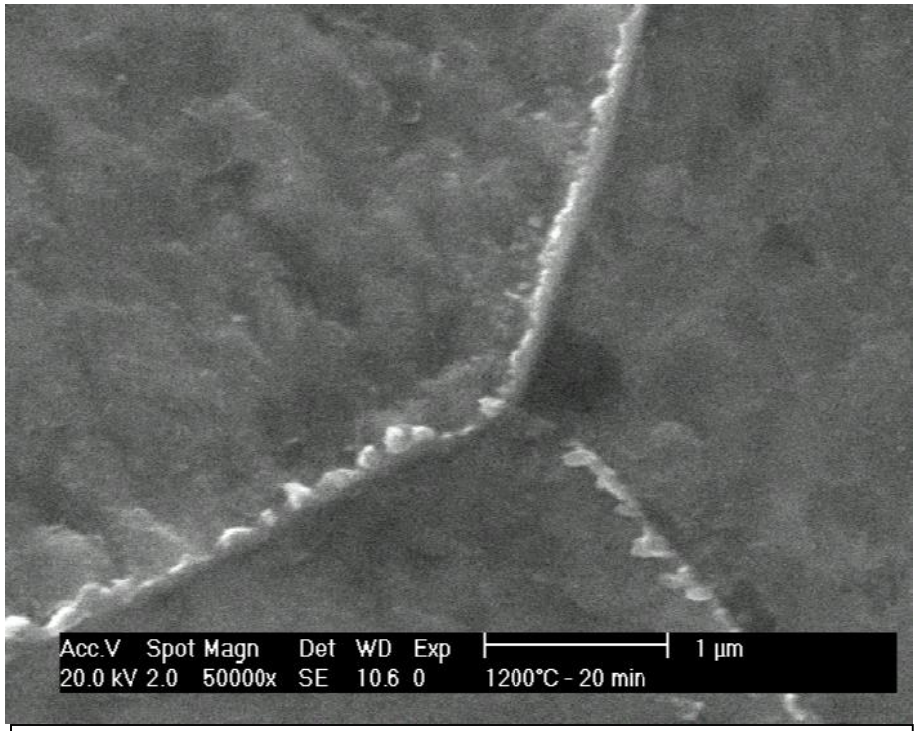


Referência: José Veríssimo - SENAI – Trabalho para o Prof. Robson – maio/2008.

Aços Inoxidáveis Ferríticos (Morfologia – Sensitização)



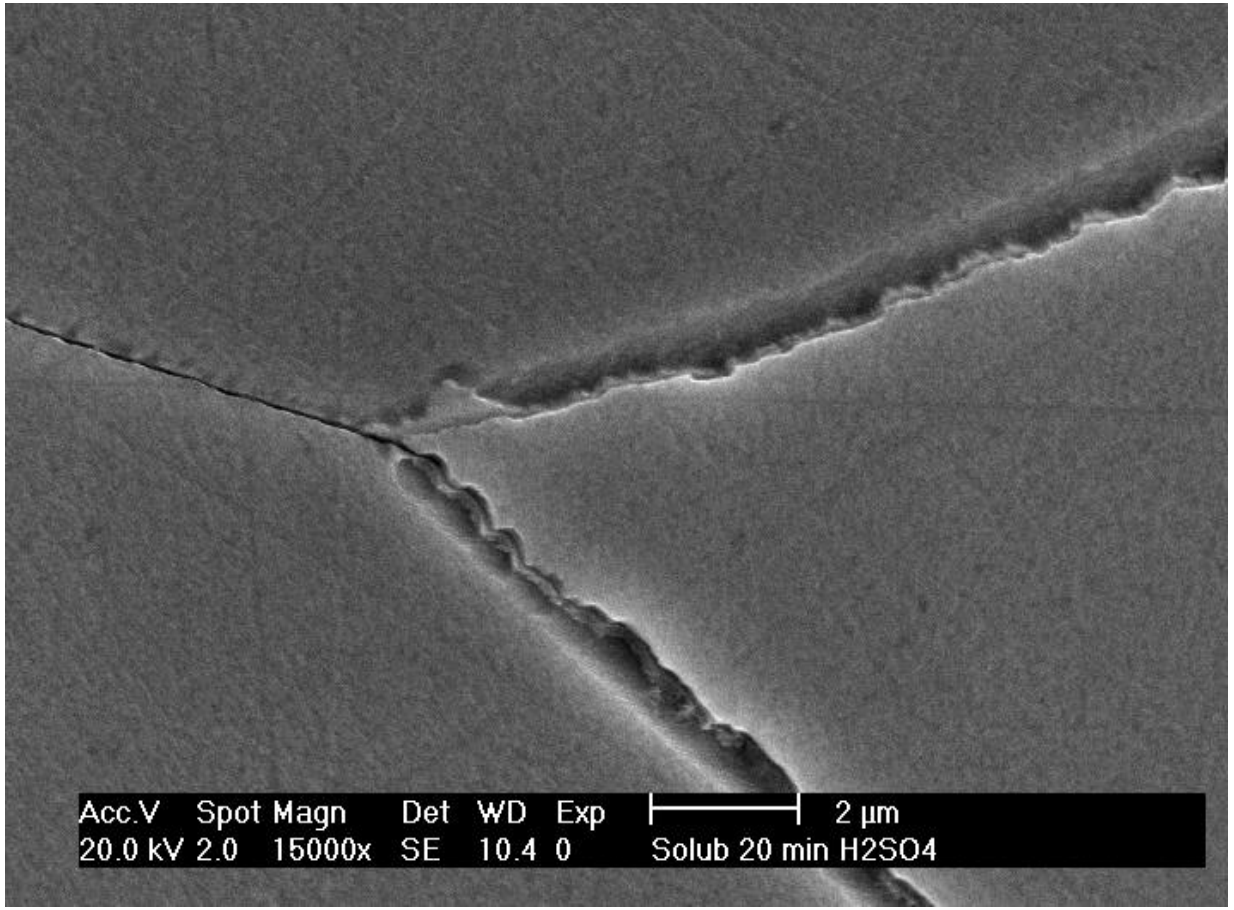
UNS S43000 solubilizado a 1200°C e resfriado em água em MO após Prática W.



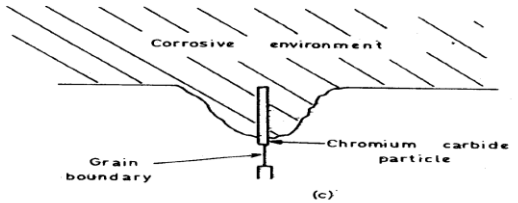
Idem, em MEV após ataque com reagente Vilella (ácido pícrico + clorídrico + etanol).

Carlos Augusto Serna Giraldo, ABM 2004

Aços Inoxidáveis Ferríticos (Morfologia – Sensitização)



Microstructure of UNS S43000 after solution treatment at 1,160°C for 20 min. SEM. The precipitation of intergranular chromium carbides can be noted. Etchant: 0.5M H_2SO_4.



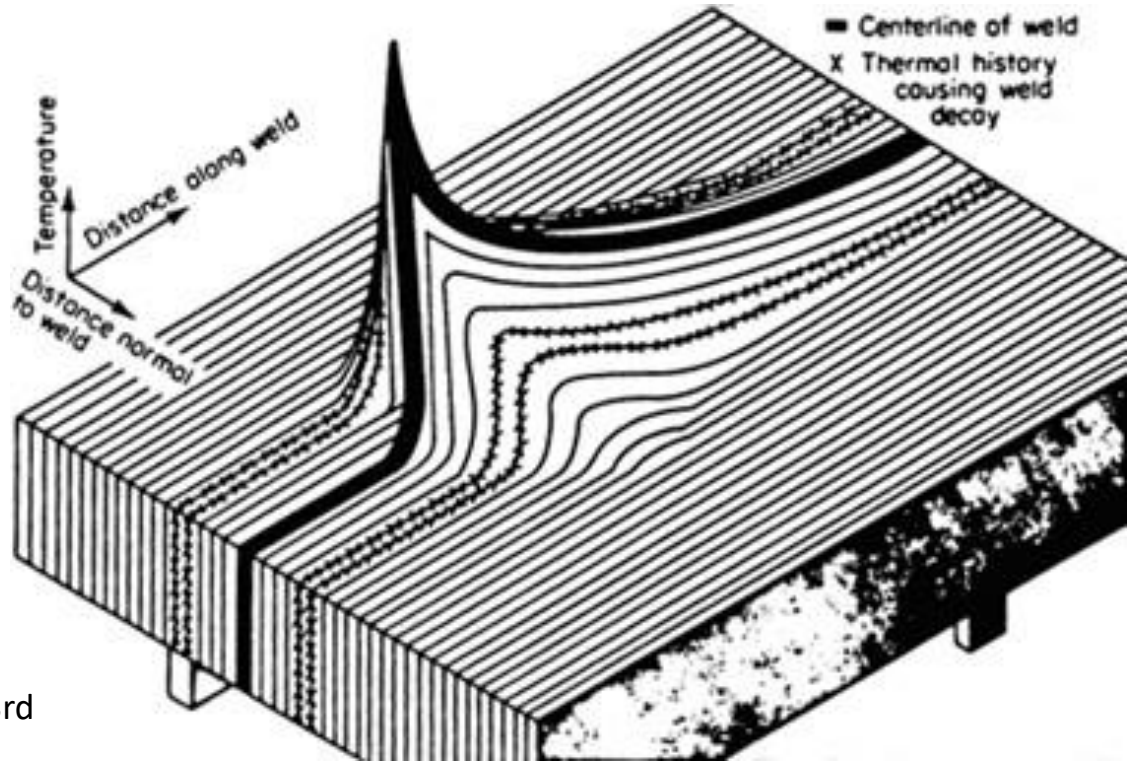
Esquema da corrosão intergranular em aço 18-8. SHREIR , p.1:39 (Fig 1.8).

PARONI, Alexandra Silvia Matheisen ***Sensitization and pitting corrosion resistance of ferritic stainless steel aged at 800°C.*** *Corrosion, NACE, vol. 62, n. 11, p. 1039-1046, November, 2006. ISSN 0010-9312*

CORROSÃO INTERGRANULAR EM TORNO DE CORDÃO DE SOLDA

- Ataque intergranular de equipamentos de aço inoxidável solubilizado e que passaram por processo de soldagem;
- Durante a soldagem regiões próximas ao cordão de solda passam por ciclos térmicos acima ou na temperatura de sensitização;
- Precipitação de carbonetos de cromo durante a soldagem ou durante o resfriamento (curvas TTT);
- Corrosão intergranular da região sensitizada quando o aço é exposto a condições que favorecem este tipo de corrosão.

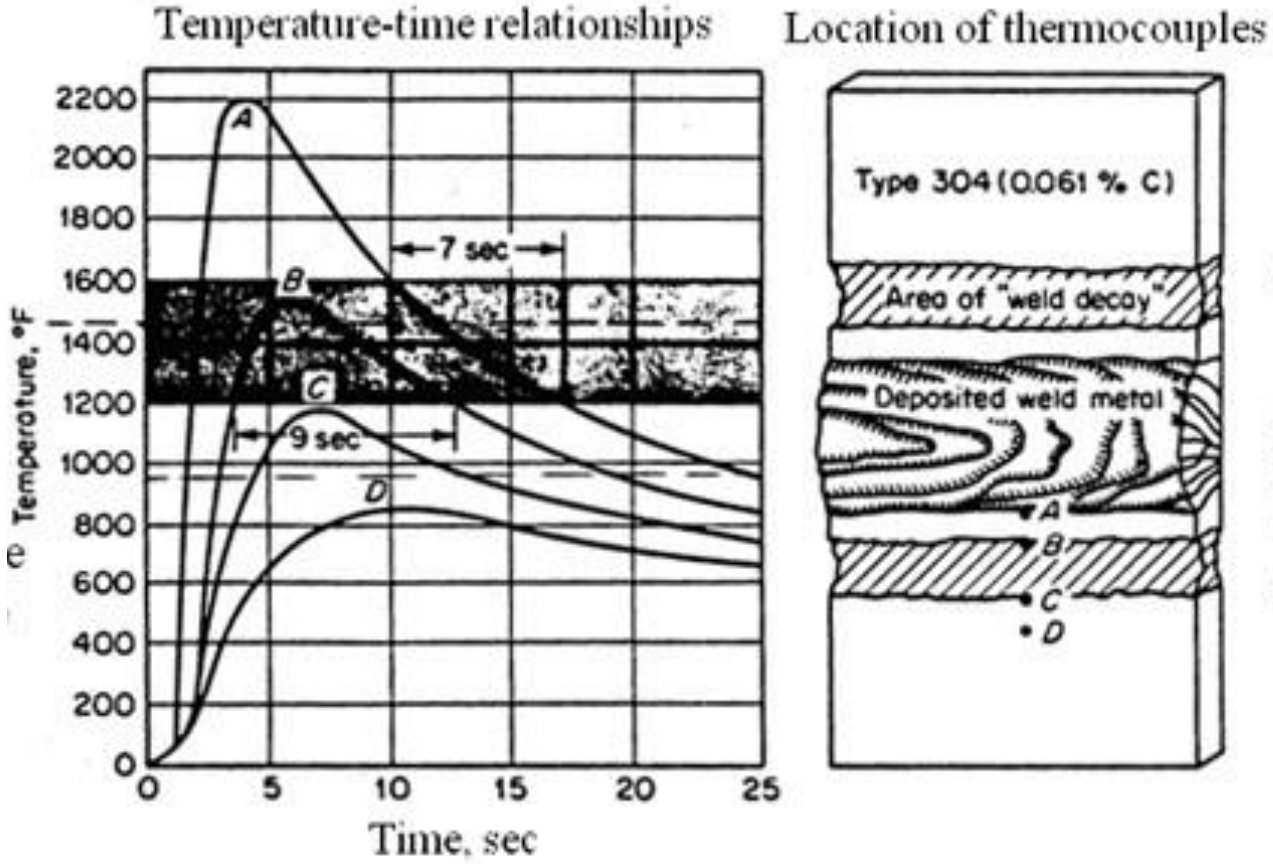
Analogia com uma toalha de mesa para o fluxo de calor e temperatura durante soldagem. Visualizar um bloco pontiagudo sendo movido sob uma toalha de mesa presa por um elástico.



Fontana, M.G. *Corrosion Engineering*, 3rd Ed. Mc Graw-Hill, p. 77

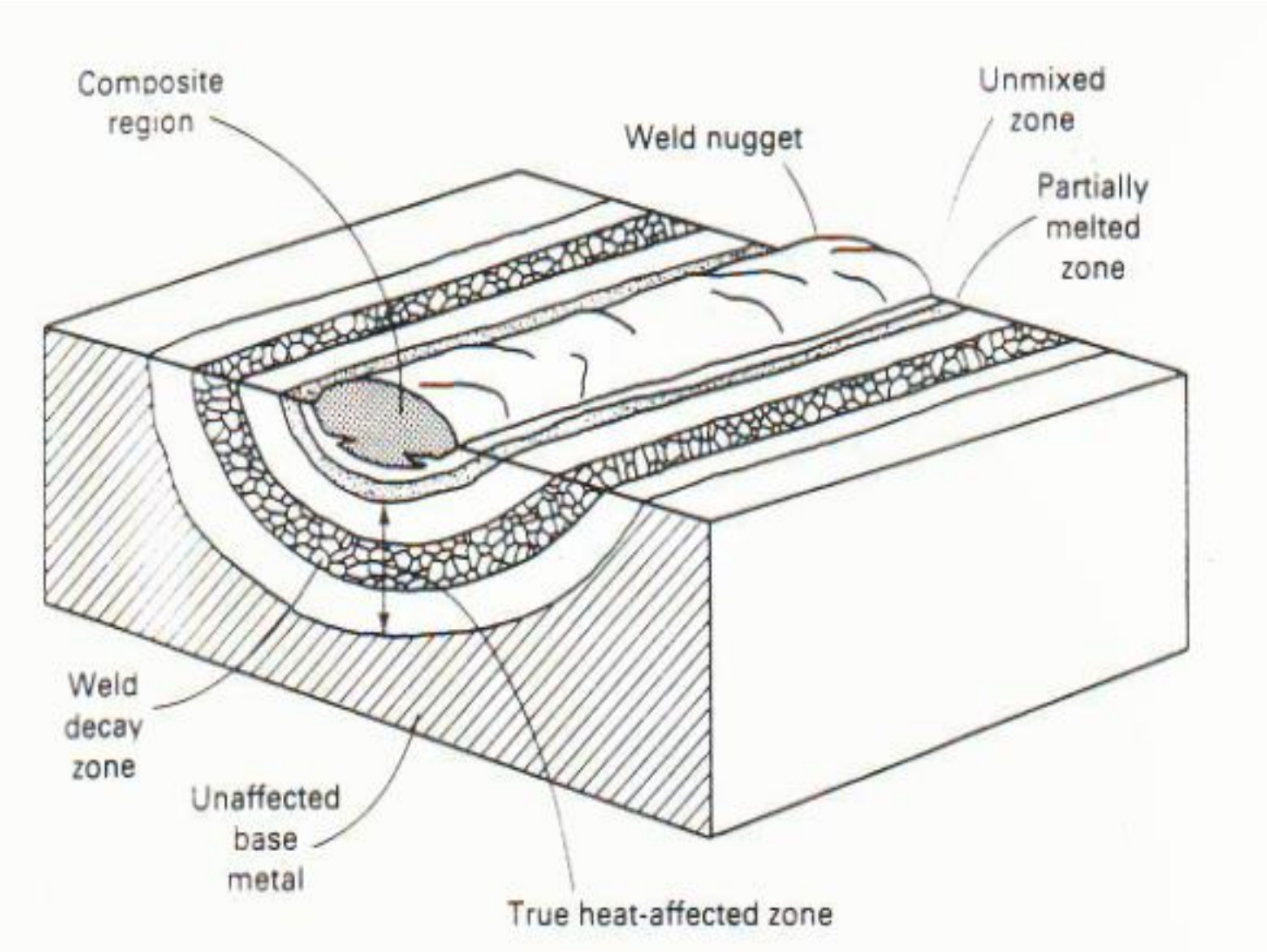
CORROSÃO INTERGRANULAR EM TORNO DE CORDÃO DE SOLDA

Perfil de temperatura durante soldagem a arco elétrico de um aço inoxidável 304



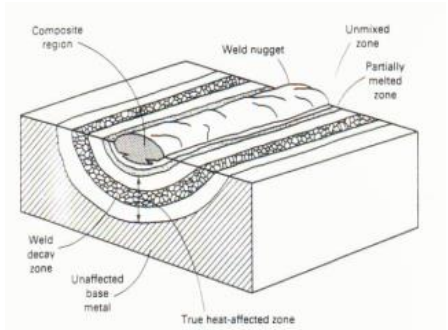
- **Termopares** colocados nos pontos A, B, C e D;
- **Ponto A** – 7 segundos na zona de sensitização durante o resfriamento;
- **Ponto B** – 9 segundos na zona de sensitização durante a soldagem e resfriamento.

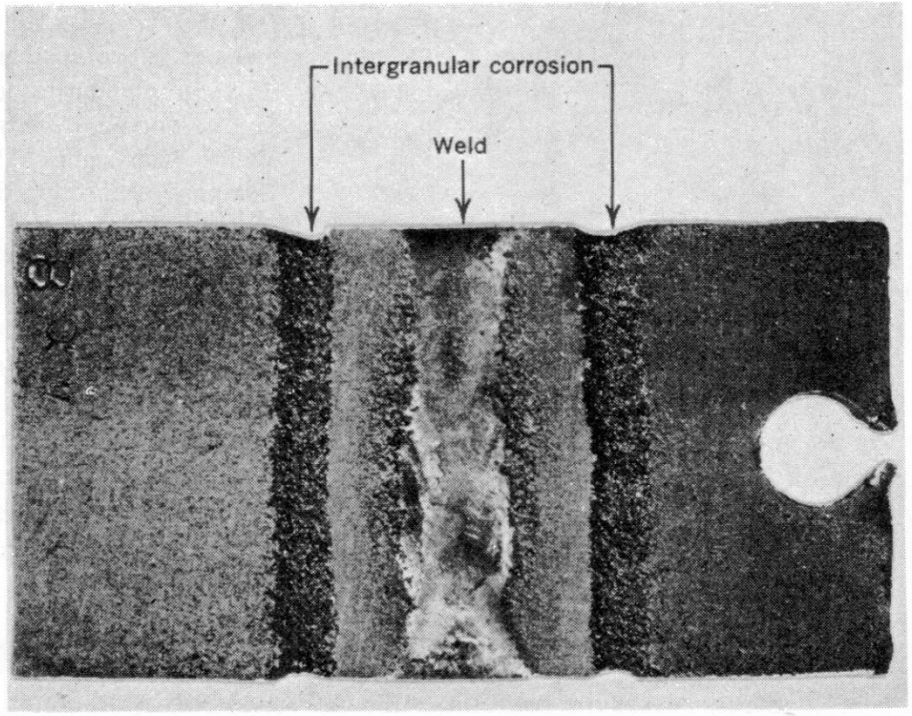
Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

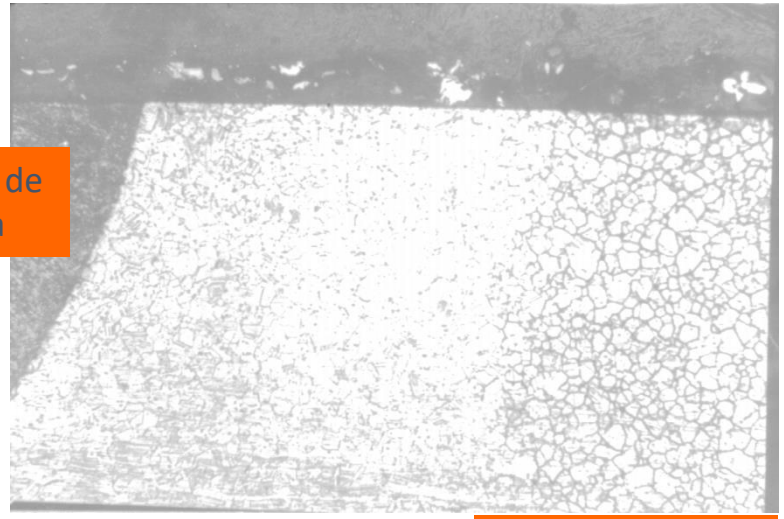


Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

Aspecto Macro e Micrográfico







Cordão de solda

⇑ ⇑
Região sensitizada

Fonte: Aula Prof. Stepahn Wolynec

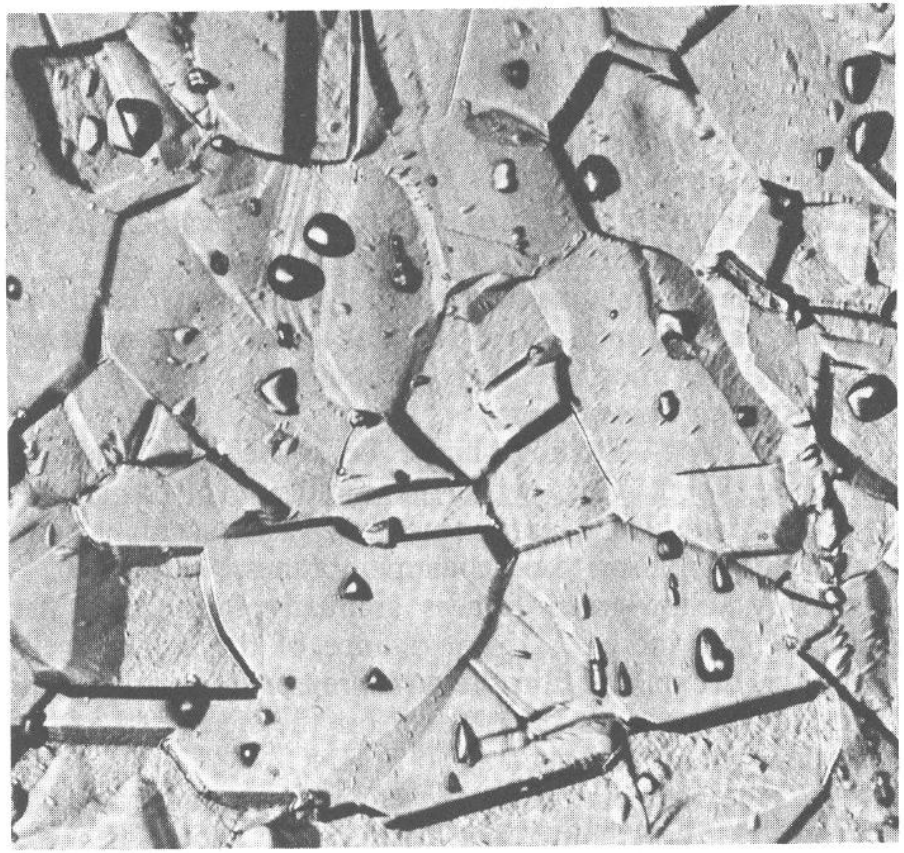
Avaliação da Corrosão Intergranular

- **Austeníticos: ASTM A262 (Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels) (envolve 5 práticas diferentes)**
  - **Prática A - lixamento da amostra seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico (resultados dependem da distância entre os eletrodos, do potencial aplicado e do tempo) – observação por microscopia óptica.**
  - **Ensaios de imersão – demais práticas (geralmente em soluções em ebulição)**

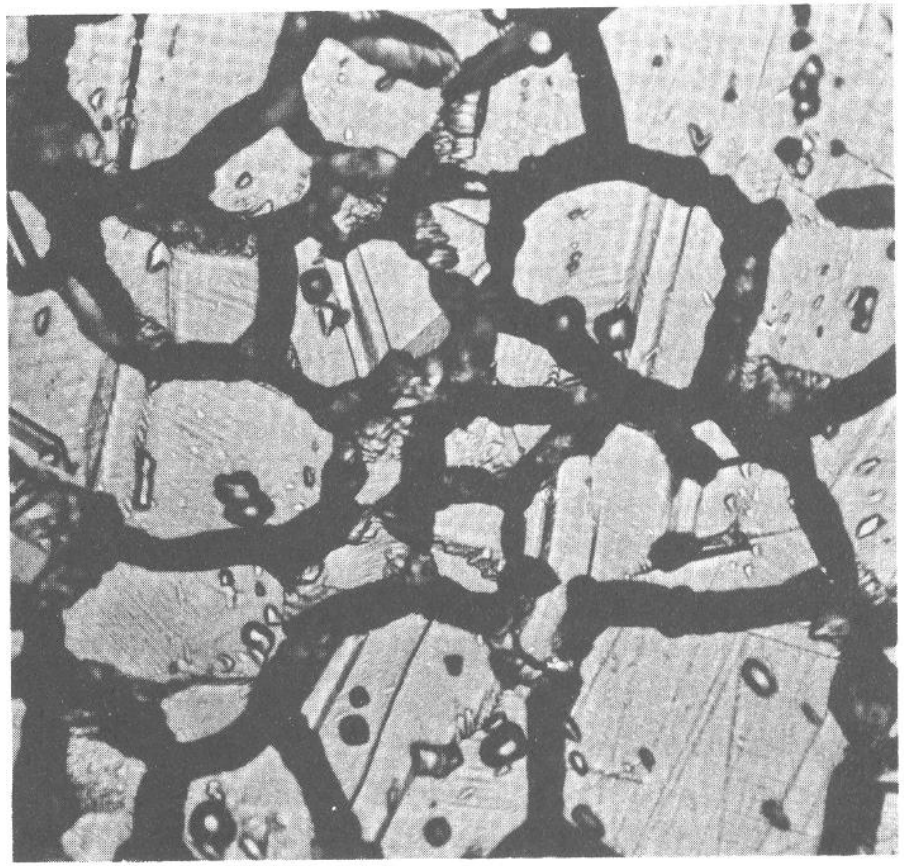
- **Ferríticos: ASTM A763 (Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels) (envolve quatro práticas: W, X, Y, Z)**
  - **Prática W – lixamento da amostra seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico – observação por microscopia óptica.**
  - **Ensaios de imersão – demais práticas (geralmente em soluções em ebulição)**

- **EPR: Método Eletroquímico de Reativação Potenciodinâmica**
  - **DL-EPR : trata-se de um ensaio potenciodinâmico com ciclo duplo.**

Micrografia de Aços Inoxidáveis Austeníticos (ASTM A262 – Prática A)



“Step” - Degraus



“Ditch” - Vala

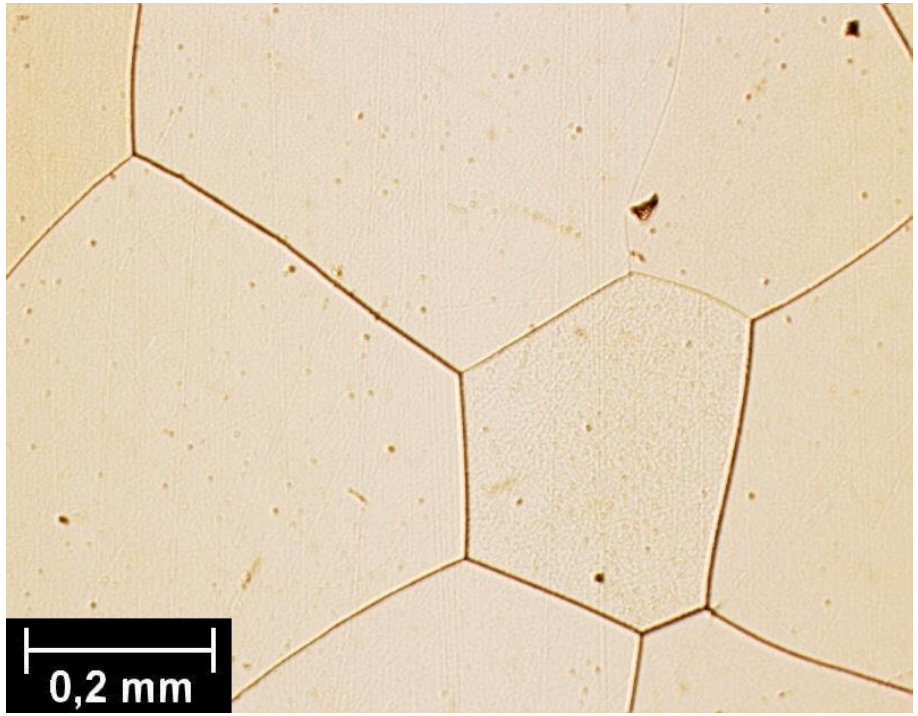
Avaliação da Corrosão Intergranular

- Austeníticos: ASTM A262 (Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels) (envolve 5 práticas diferentes)
  - Prática A - lixamento da amostra seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico (resultados dependem do da distância entre os eletrodos, do potencial aplicado e do tempo) – observação por microscopia óptica.
  - Ensaios de imersão – demais práticas (geralmente em soluções em ebulição)

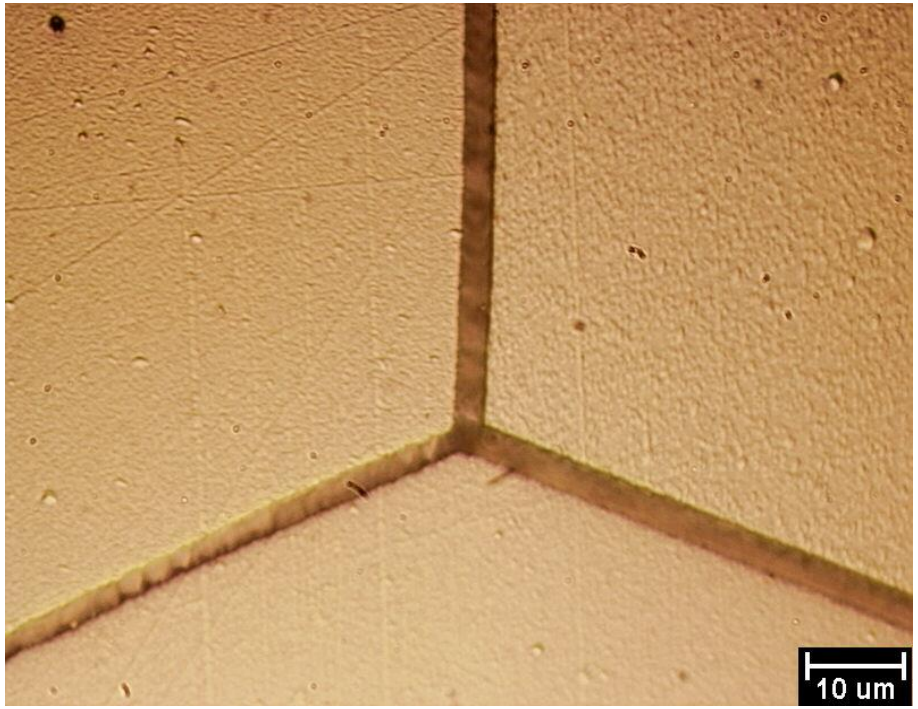
- **Ferríticos: ASTM A763 (Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels) (envolve quatro práticas: W, X, Y, Z)**
  - **Prática W – lixamento da amostra seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico – observação por microscopia óptica.**
  - **Ensaios de imersão – demais práticas (geralmente em soluções em ebulição)**

- **EPR: Método Eletroquímico de Reativação Potenciodinâmica**
  - **DL-EPR : trata-se de um ensaio potenciodinâmico com ciclo duplo.**

Aços Inoxidáveis Ferríticos (Morfologia – Sensitização)



UNS S43000 aquecido a 1200°C e resfriado em óleo após Prática W. Aumento: 100x.



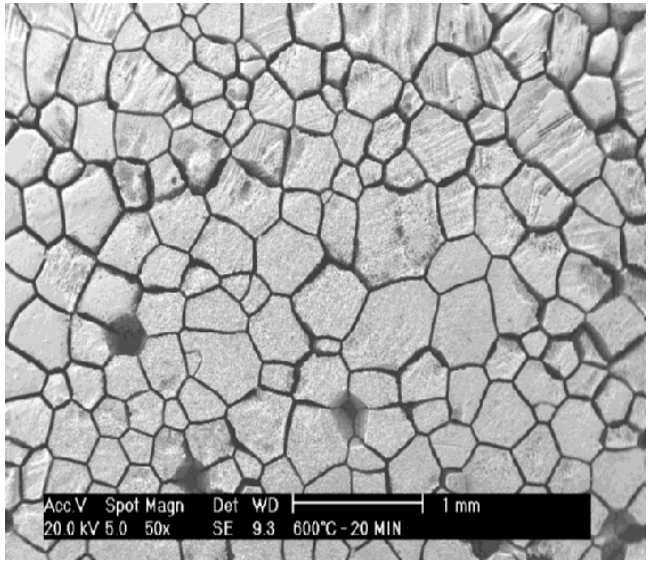
Idem. Aumento: 1000x.

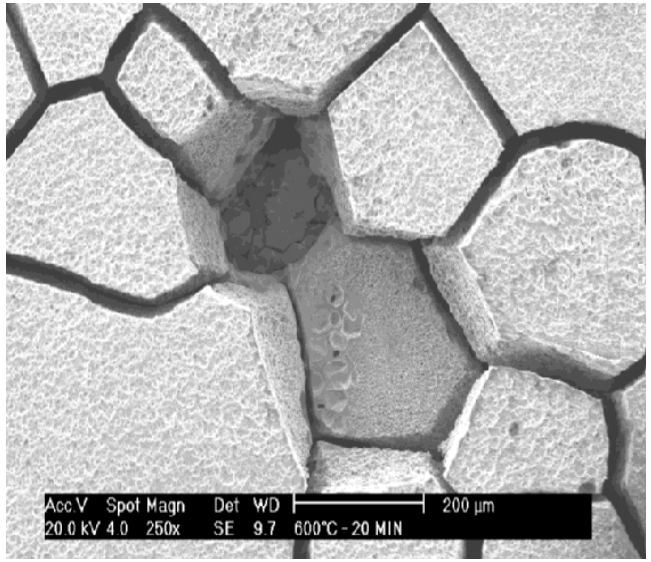
Rogério Felipe Pires – ABM 2004

Prática X da norma ASTM A763 - Ferríticos

Ensaio de **imersão** em solução de

ácido sulfúrico-sulfato férrico em **ebulição.**





Aço UNS S43000 após Prática X. Tratamento térmico: 600°C – 20 min. Observa-se a amplitude e profundidade das valas nos contorno de grão e ausência de grãos o que proporciona uma maior perda de massa e consequentemente, maior taxa de corrosão. ***[Carlos Augusto Serna Giraldo, Doutorado, 2006.]***

Avaliação da Corrosão Intergranular

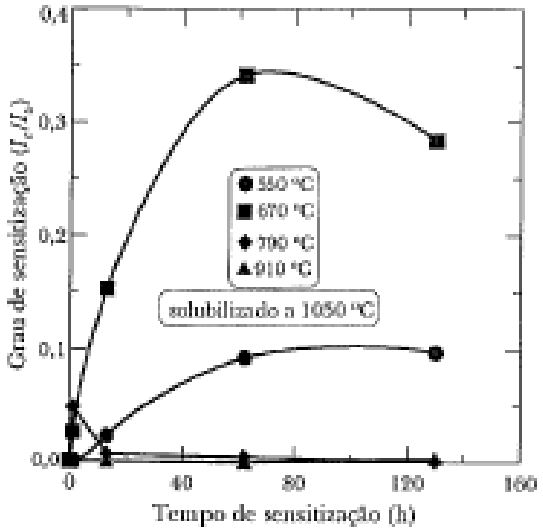
- Austeníticos: ASTM A262 (Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels) (envolve 5 práticas diferentes)
  - Prática A - lixamento da amostra seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico (resultados dependem do da distância entre os eletrodos, do potencial aplicado e do tempo) – observação por microscopia óptica.
  - Ensaios de imersão

- Ferríticos: ASTM A763 (Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels) (envolve quatro práticas: W, X, Y, Z)
  - Prática W – lixamento da amostra seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico – observação por microscopia óptica.
  - Ensaios de imersão – demais práticas (geralmente em soluções em ebulição)

- **EPR: Método Eletroquímico de Reativação Potenciodinâmica**
  - **DL-EPR : trata-se de um ensaio potenciodinâmico com ciclo duplo.**

REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA EM CICLO DUPLO (DL-EPR)

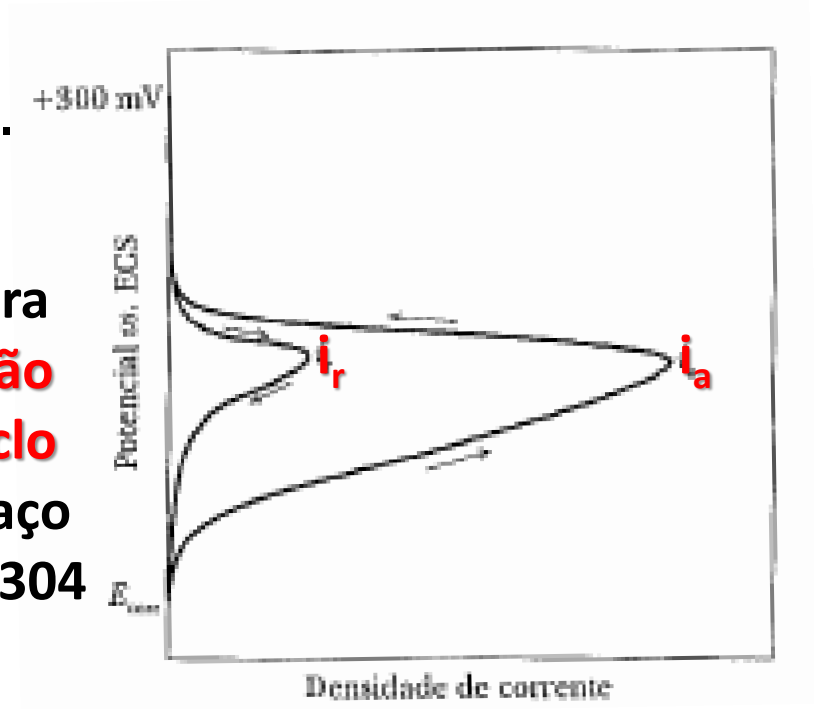
- ✓ **Ensaio realizado em 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN a 30 ± 1 °C;**
- ✓ **Varredura 6 V/h;**
- ✓ **Amostras lixadas até grana 100;**
- ✓ **Curva de polarização anódica obtida partindo do potencial de corrosão até o potencial de passivação (+300 mV ECS);**
- ✓ **Varredura na direção reversa até o potencial de corrosão;**
- ✓ **Grau de sensitização avaliado pela relação $^{i_r}/_{i_a}$;**
- ✓ **DOS (*degree of sensistization*) aumenta com a razão $^{i_r}/_{i_a}$.**



Variação do DOS, determinado por DL-EPR, para o aço inoxidável Austenítico AISI 304 submetido a diferentes tratamentos de sensitização

Teodoro & Wolynec, CBECIMAT, 1994

Curva esquemática para um ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado.

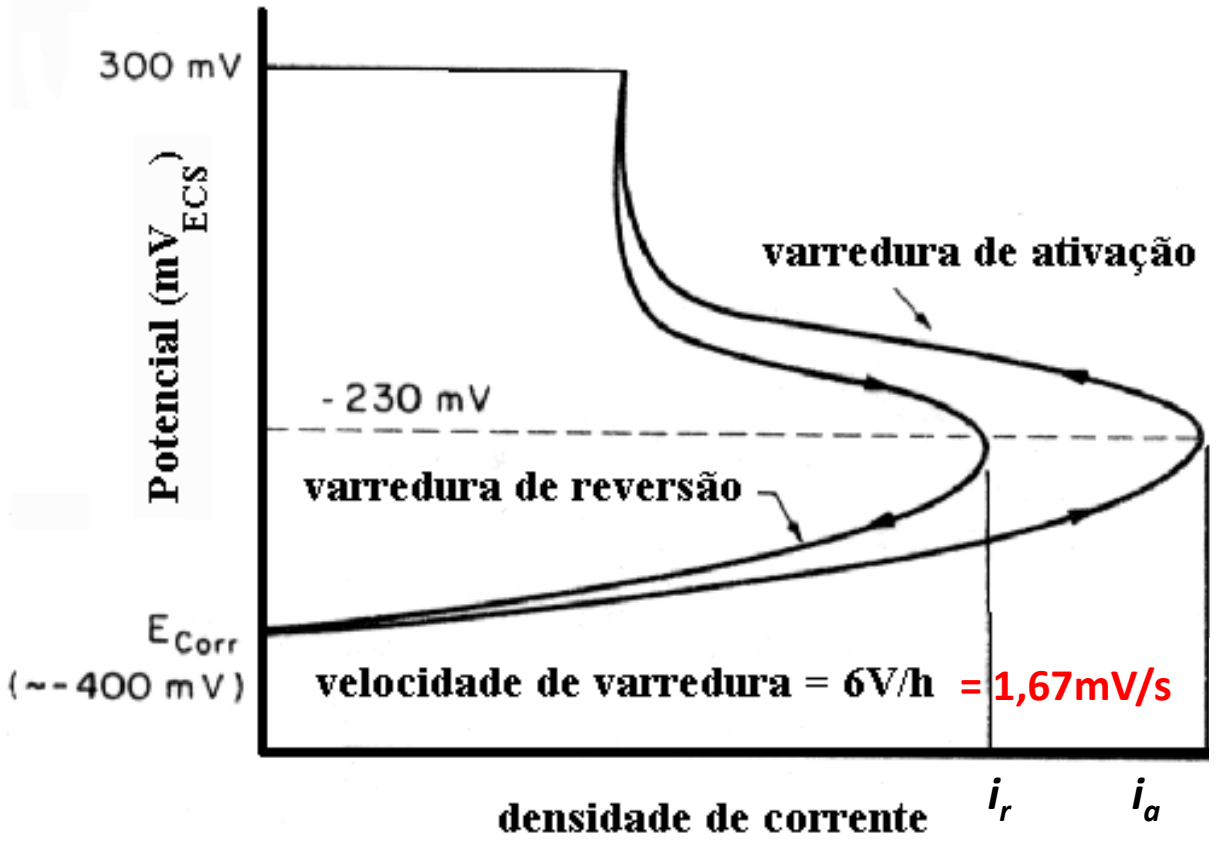


Wolynec, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, EDUSP

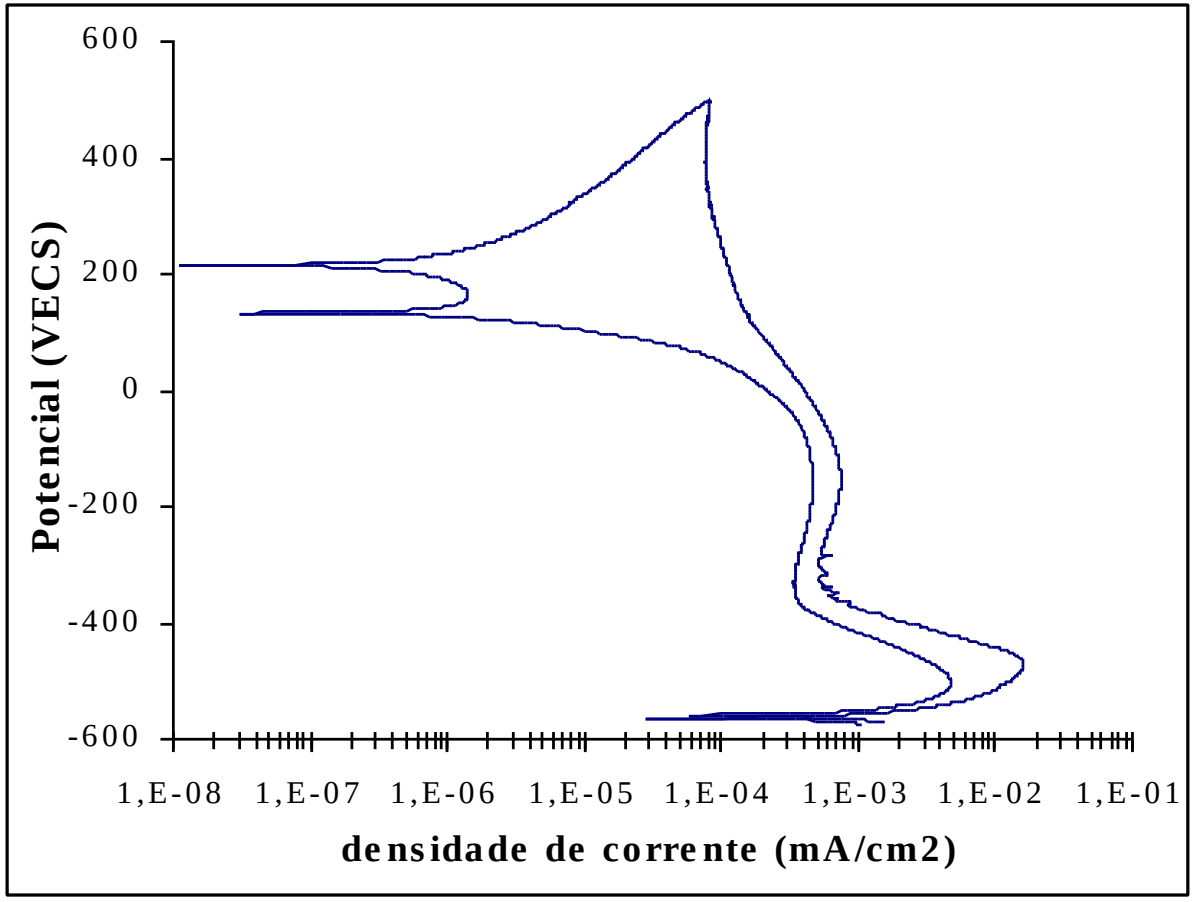
Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR

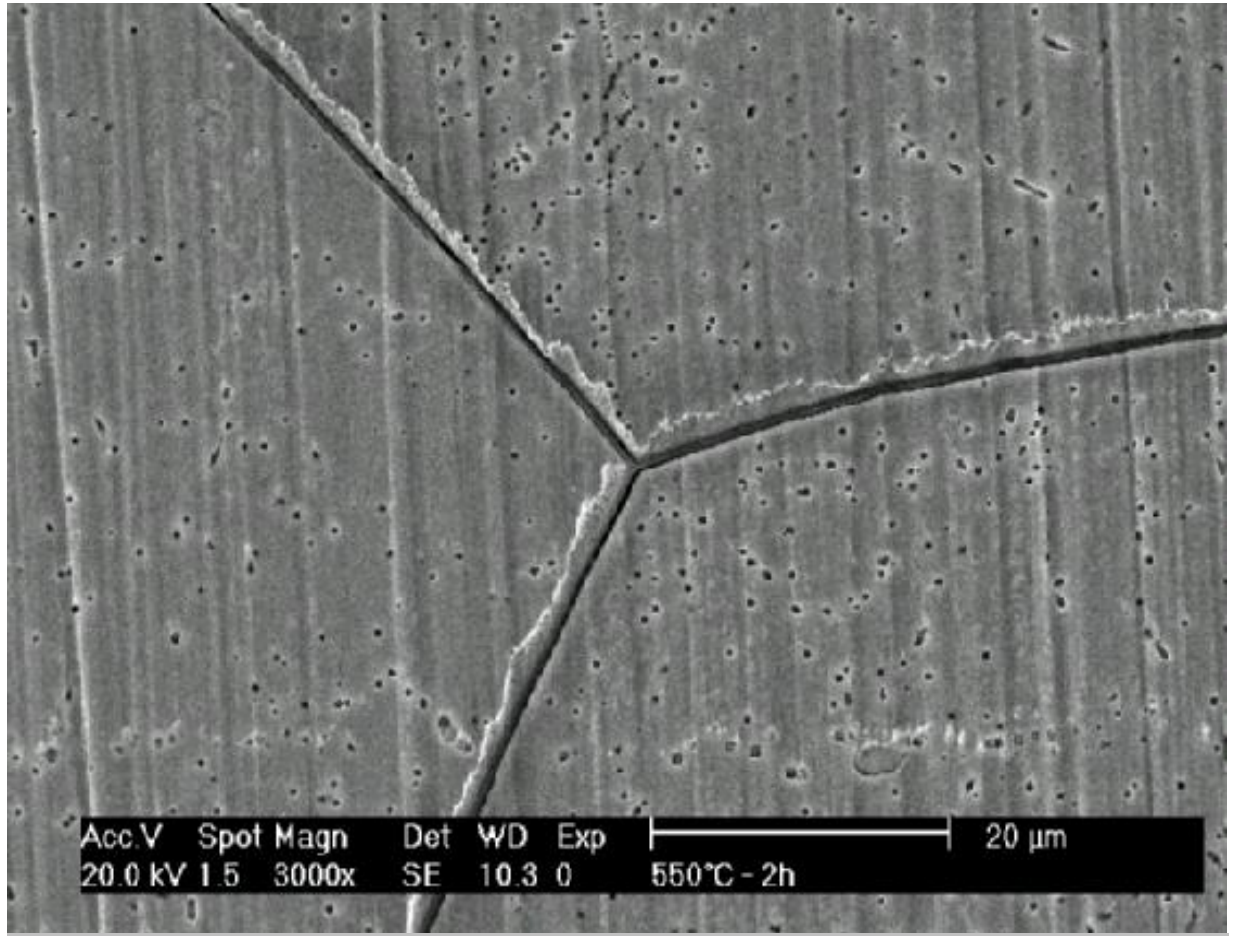
(*Carlos A. Serna Giraldo, Doutorado, 2006* - MAJIDI, STREICHER, 1986).

$GS = i_r / i_a$



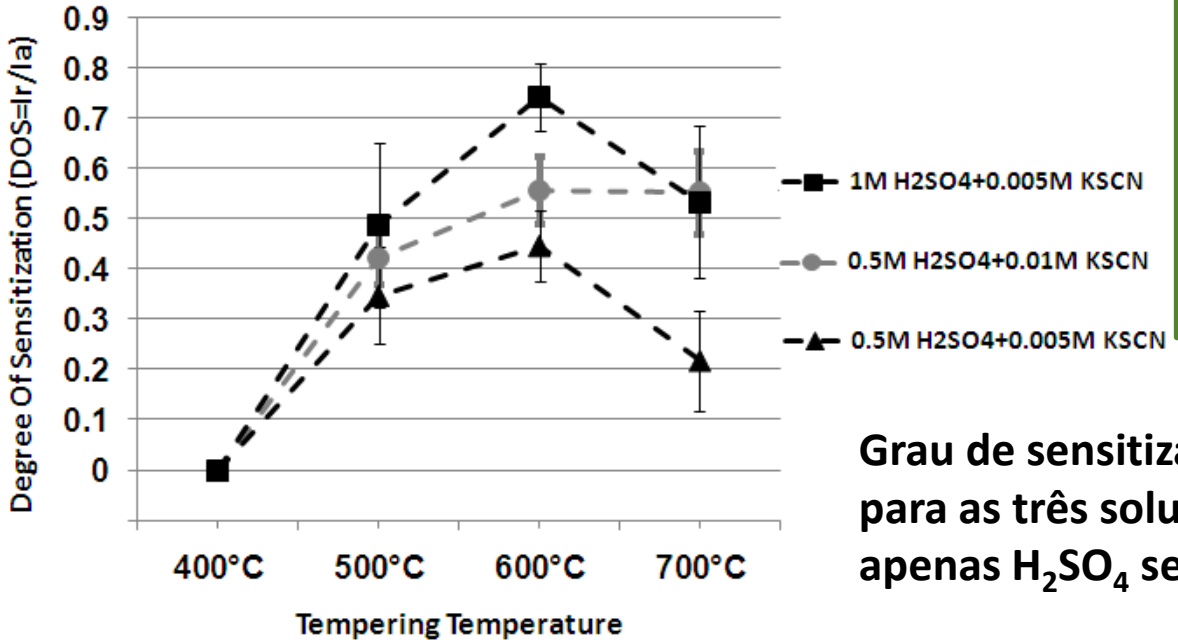
DL-EPR em 0,5M H_2SO_4 para o aço UNS S43000 tratado a 550°C por 2 horas e morfologia após polarização. Observa-se ataque das regiões pobres em cromo. *[Carlos Augusto Serna Giraldo, Doutorado, 2006.]*





Intergranular Corrosion in a Super-Martensitic Stainless Steel Containing 0.06N-0.025Nb-0.1V

- ✓ Não existe norma para aplicar a DL-EPR a este tipo de aço;
- ✓ Determinar o melhor eletrólito para avaliar a sensitização do aço em questão;
- ✓ Tratamento de austenitização (1.050º C) seguido de têmpera a 400, 500, 600 e 700º C;
- ✓ Eletrólitos utilizados: (*X*M H_2SO_4 + *Y*M KSCN);
- ✓ **Ciclo**: velocidade de varredura 1,67 mV/s; $E_{corr} \rightarrow E = 500$ mV $\rightarrow E_{corr}$; T = 22 ±2°C;



Eletrólito 0.5M H_2SO_4+0.005M KSCN considerado o mais adequado por permitir diferenciar melhor o grau de sensitização e apresentar o menor desvio padrão.

Grau de sensitização (DOS) em função do tempo de têmpera para as três soluções contendo KSCN. Soluções contendo apenas H_2SO_4 se revelaram muito pouco agressivas.

J. W. Calderón-Hernández, D. Hincapie-Ladino, M.P. Oliveira, N. Alonso-Falleiros, EMCR, 2012