

CORROSÃO INTERGRANULAR

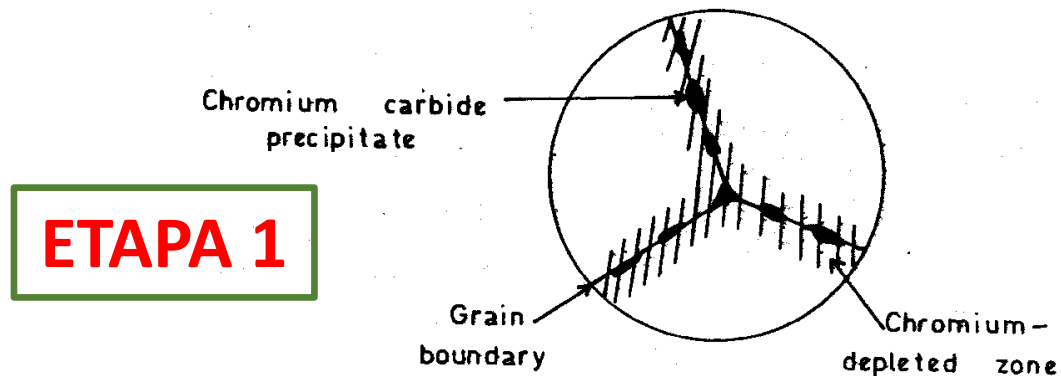
CARACTERÍSTICAS

- ✓ 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**.

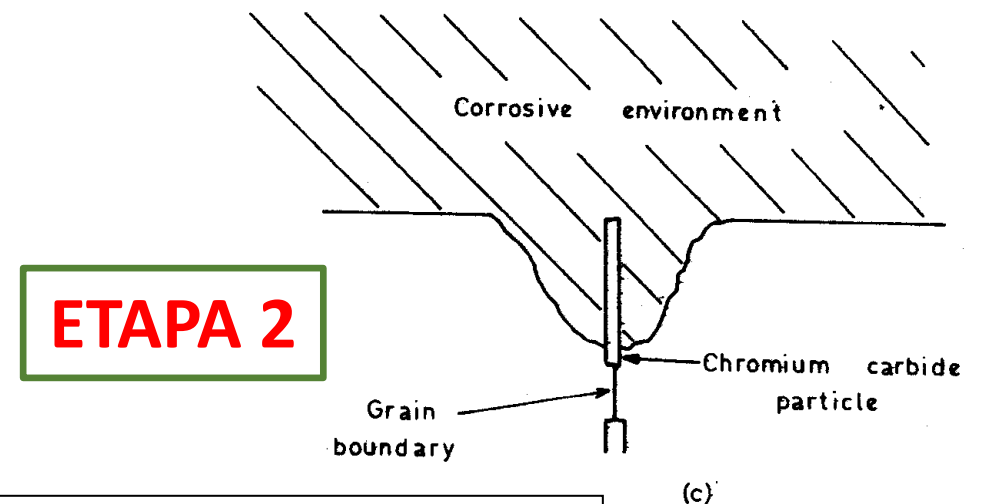
Em estágios avançados da corrosão intergranular o material pode se desintegrar (os grãos se desprendem) e/ou perder a sua resistência mecânica.

SENSITIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

- Ocorre quando o **aço** é **aquecido** durante certo intervalo de tempo **entre 450° e 850° 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** ($\text{C} > 0,02\%$) (**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 carbeto – **relação desfavorável de área** (**ETAPA 2**).



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



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

EVITANDO A CORROSÃO INTERGRANULAR DOS AÇOS AUSTENÍTICOS

- Três metodologias:

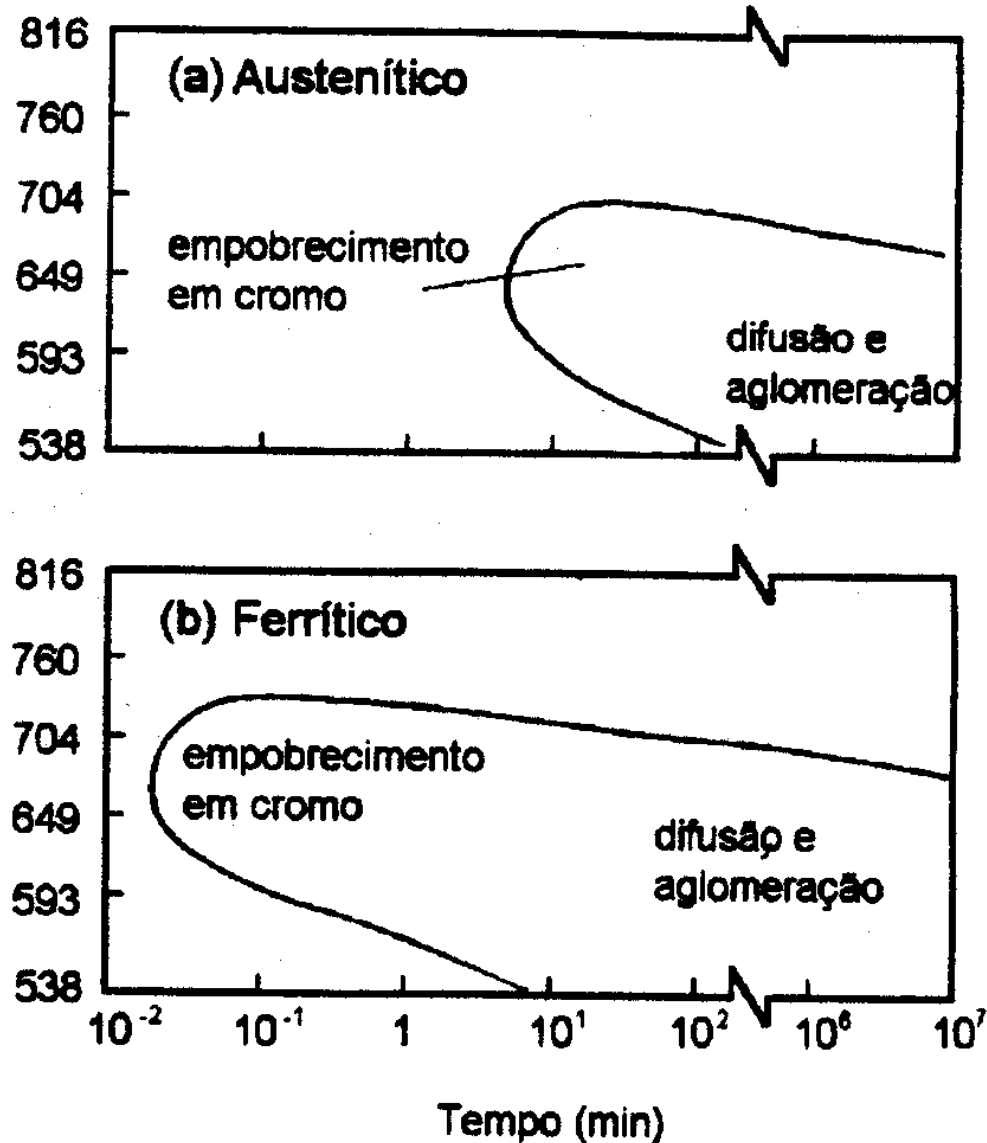
- **Tratamento térmico entre 1050-1100° C**, solubilização, para dissolução dos carbonetos de cromo seguido de têmpera rápida (a velocidade de resfriamento varia de acordo com a liga específica – curvas TTT) – os carbonetos são dissolvidos e o Cr permanece em solução sólida;
- **Aços com teores de C < 0,03%** (Grau L);
- Adição de **elementos formadores de Carbeto** (carboneto), denominados estabilizadores – Nb (Nb+Ta) (**SS 347**) ou Ti (**SS 321**):
 - 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

T °F		T °C
2250	Dissolução de todos os Carbonetos	1230
1450	Dissolução dos carbonetos de Cr Precipitação dos carbonetos de Nb	790
950	Precipitação de carbonetos de Cromo	510
70	Nenhuma reação	20

SENSITIZAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Temperatura (°C)

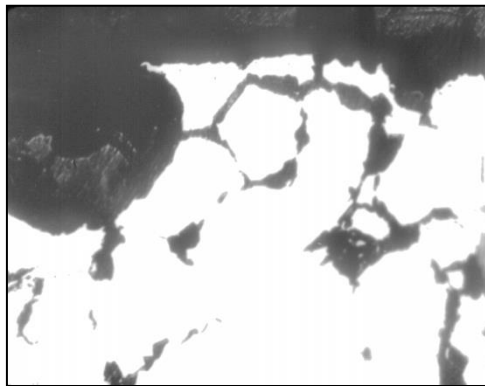
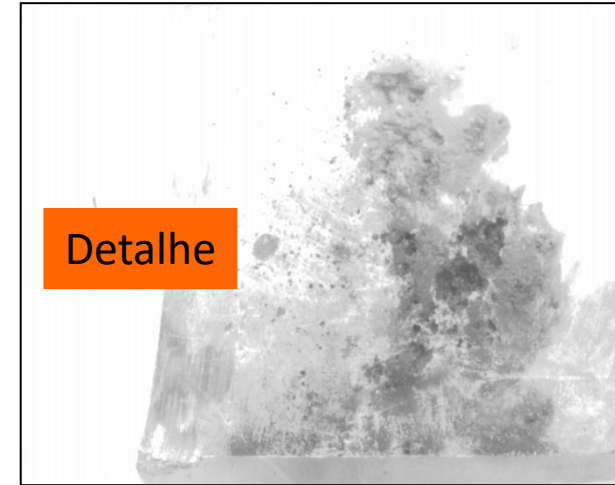
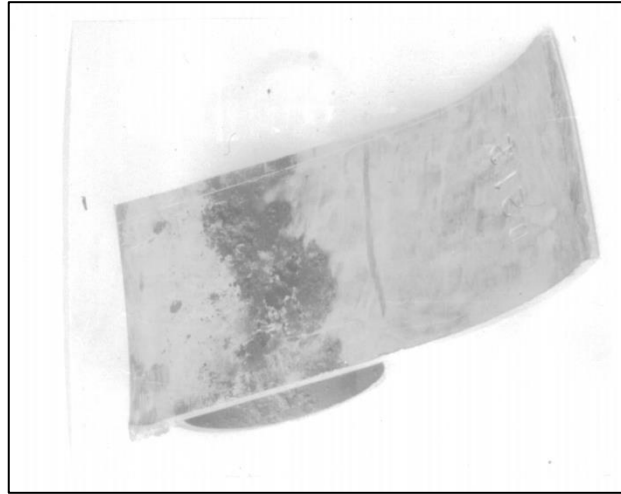


- O coeficiente de difusão do Cr é ~ 100 vezes maior na ferrita.
- Todos os fenômenos controlados pela difusão do Cr ocorrem em menor tempo:
 - precipitação,
 - sensitização,
 - recuperação.

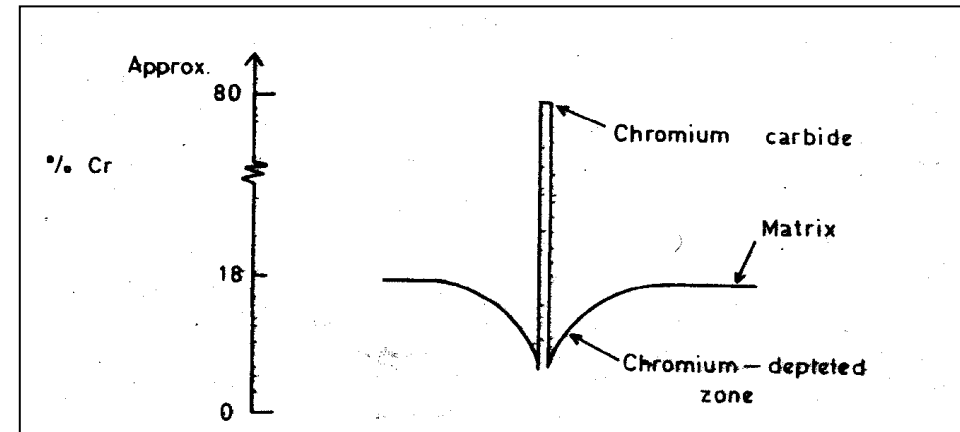
Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

Aspecto Macro e Micrográfico

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



Microestrutura

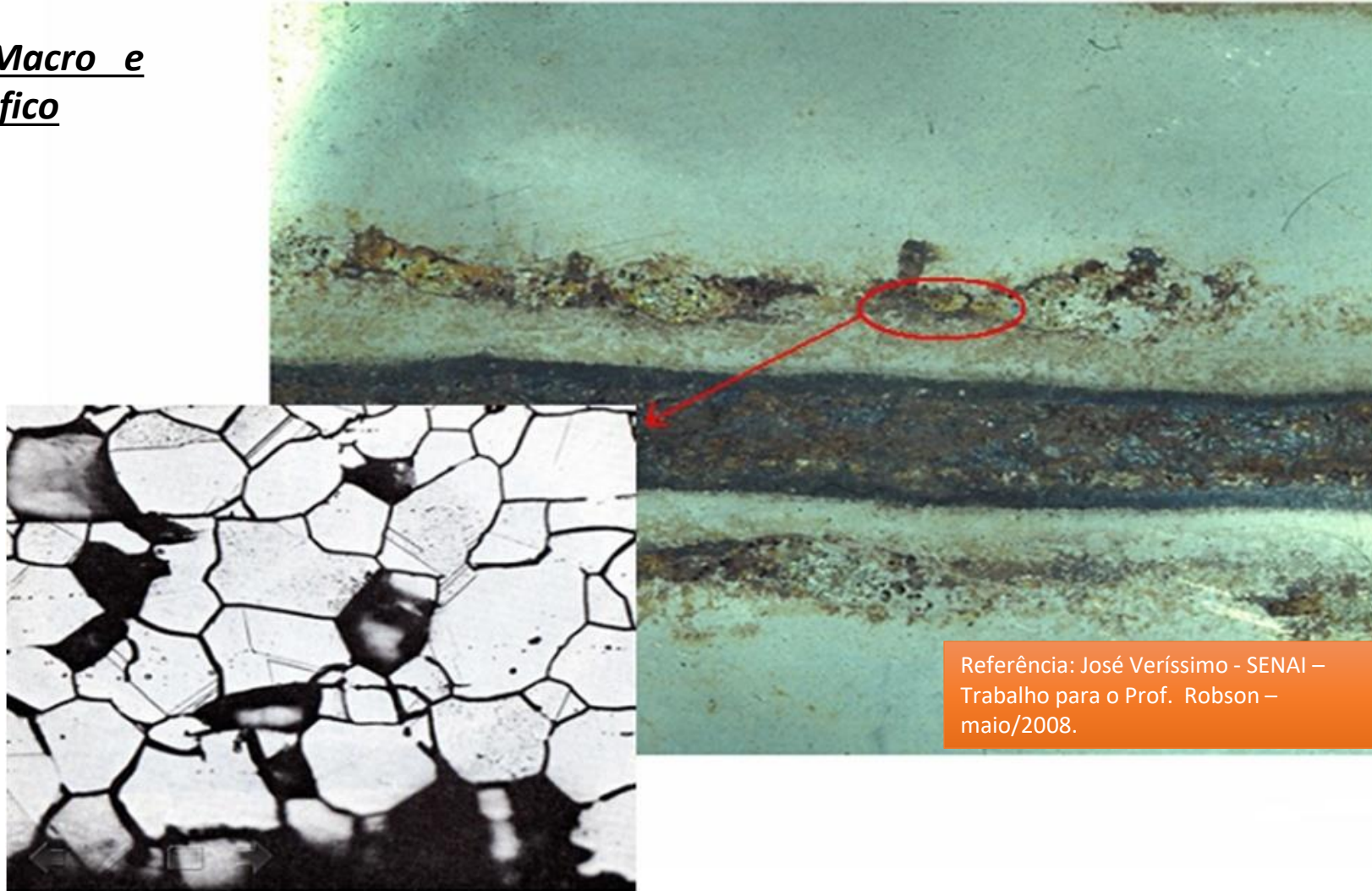


*Variação do teor de Cr através do
contorno de grão de aço 18-8. SHREIR
, p.1:39 (Fig 1.8).*

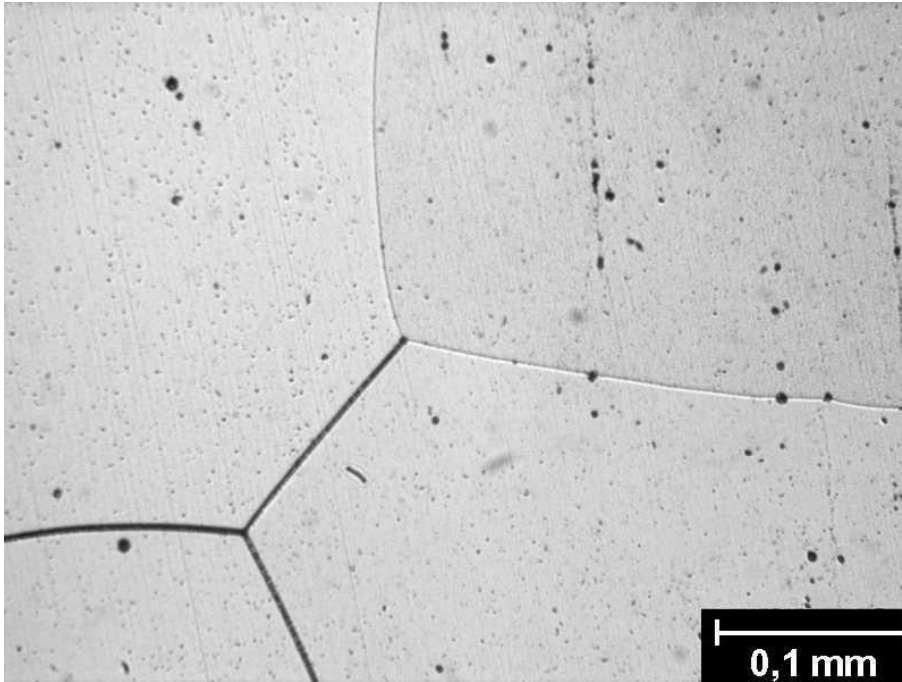
Fonte: Aula Prof. Stephn Wolynech

Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

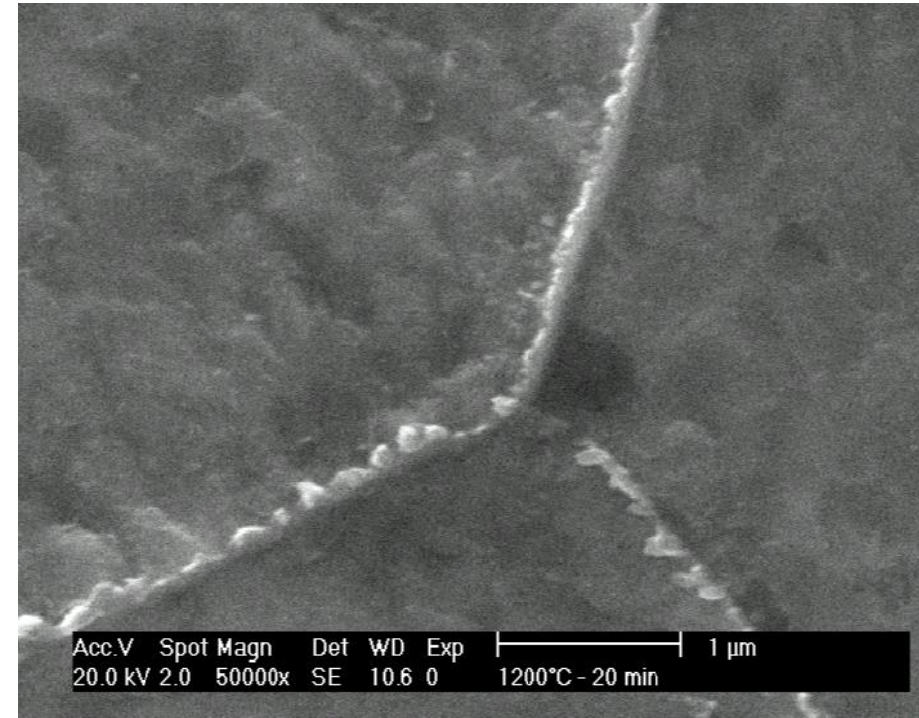
Aspecto Macro e
Micrográfico



Aços Inoxidáveis Ferríticos (Morfologia – Sensitização)



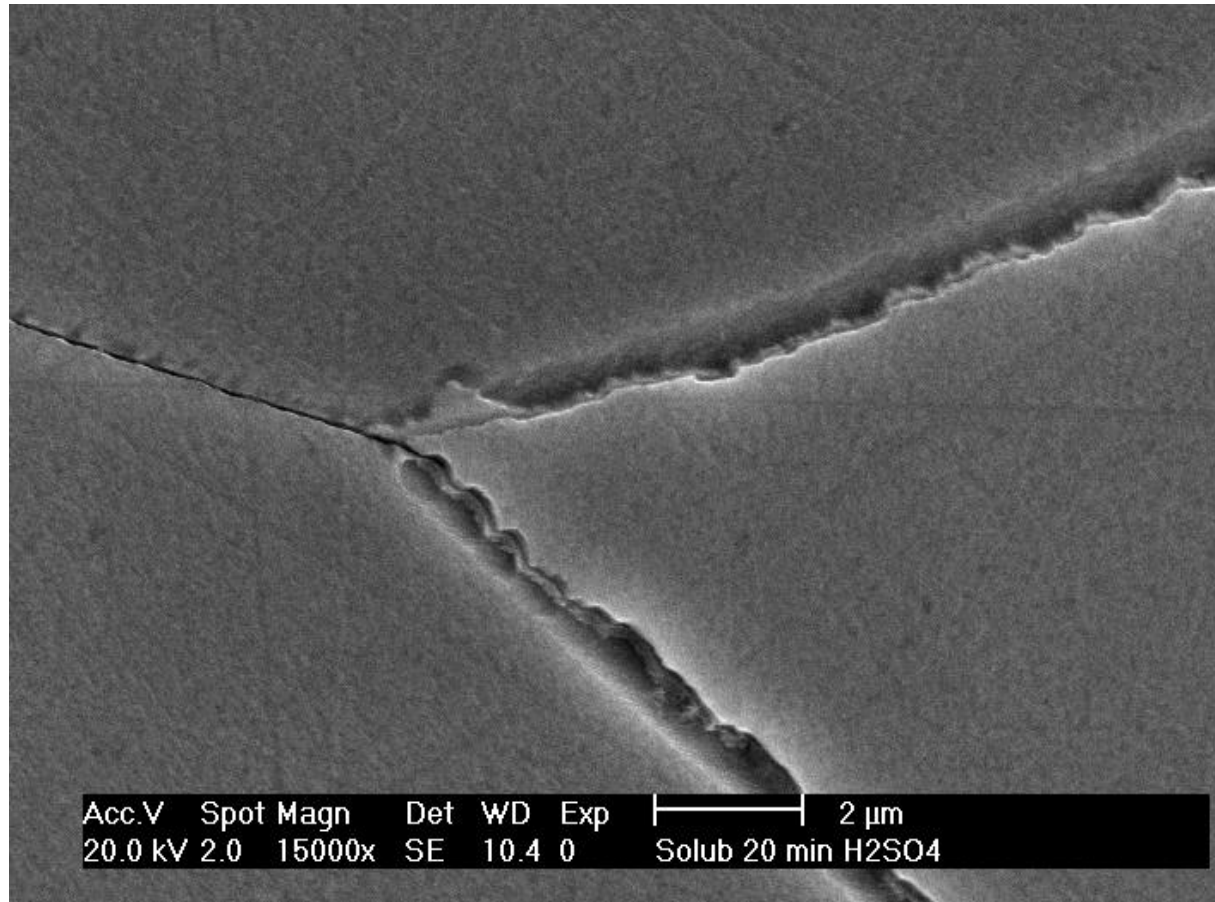
UNS S43000 solubilizado a 1200°C e **resfriado em água** em MO após Prática W.



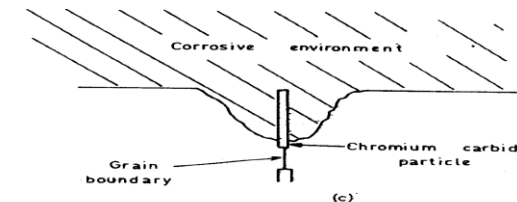
Idem, em MEV após **ataque com reagente Vilella** (ácido pícrico + clorídrico + etanol).

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 H₂SO₄.



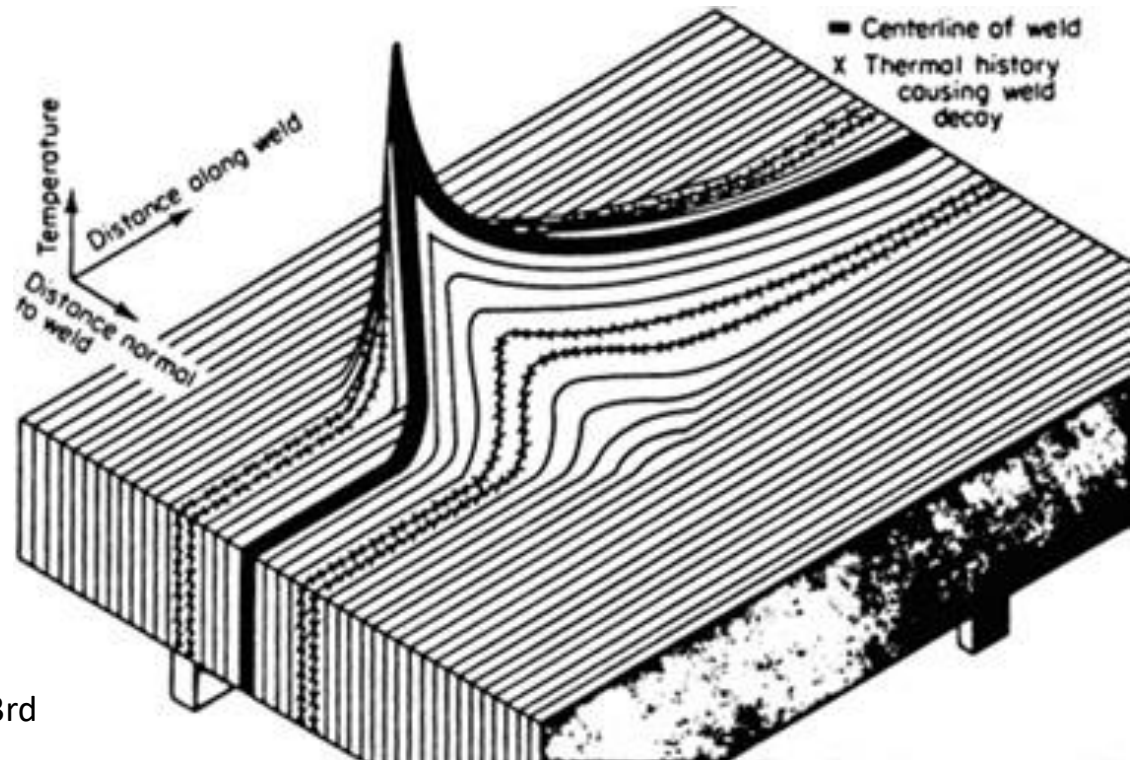
Esquema da corrosão intergranular em aço 18-8. SHREIR, p.1:39 (Fig 1.8).

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

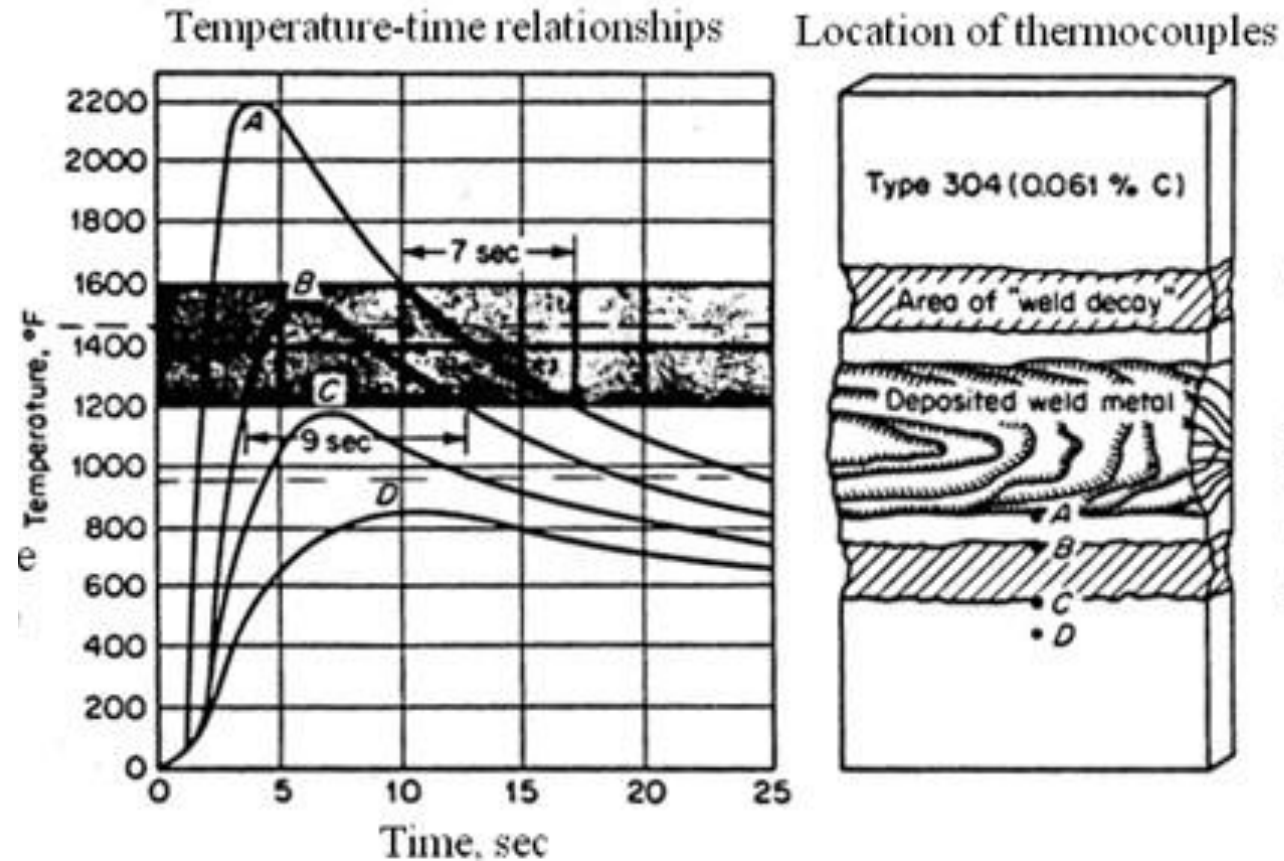
- Ataque intergranular de equipamentos **de aço inoxidável solubilizado** e que passaram por processo de **soldagem**;
- Durante a soldagem regiões próximas ao cordão de solda passam por **ciclos térmicos acima ou na temperatura de sensitização**;
- **Precipitação** de carbonetos de cromo **durante a 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.



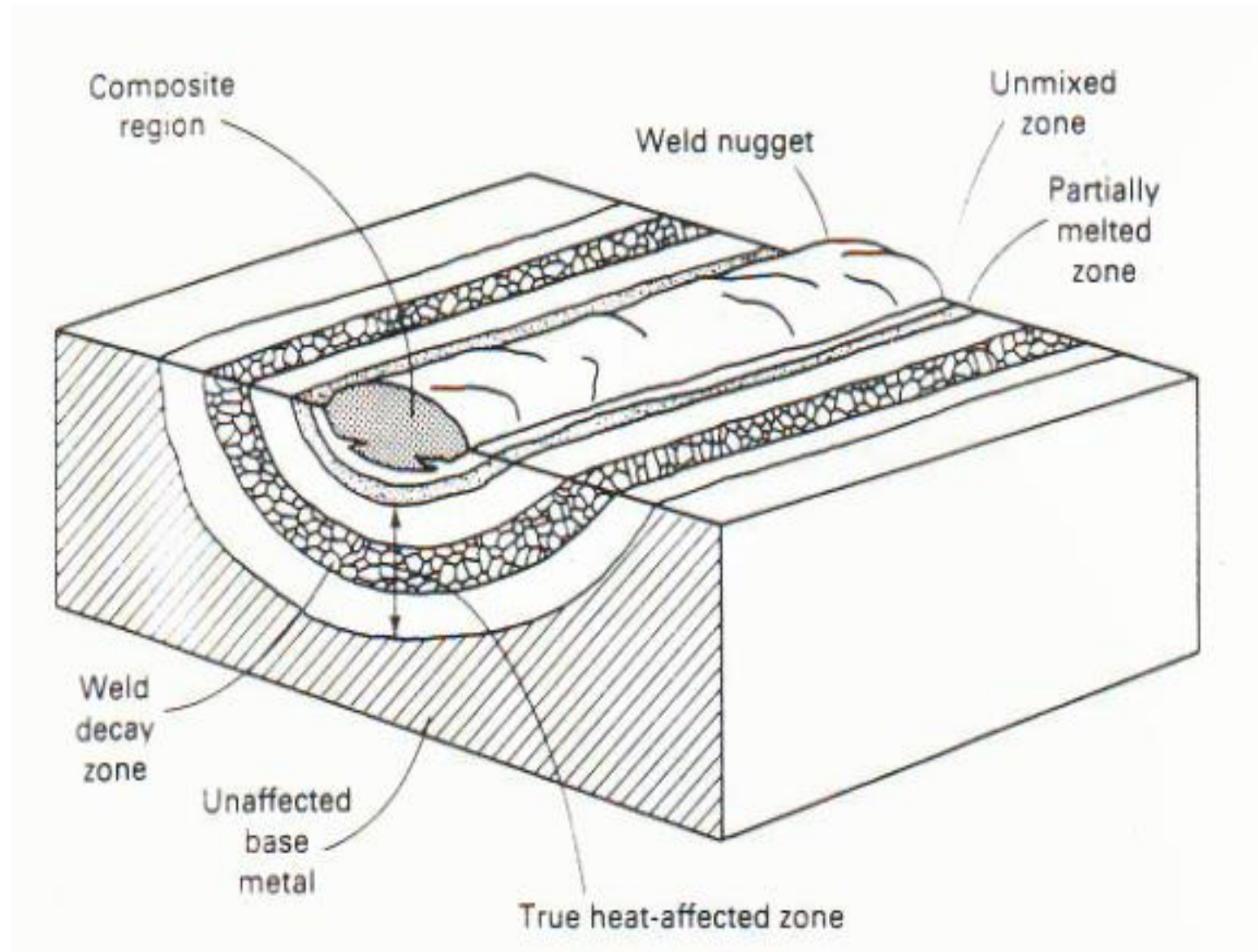
CORROSÃO INTERGRANULAR EM TORNO DE CORDÃO DE SOLDA

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



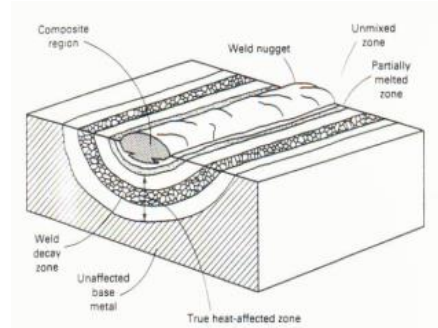
- **Termopares** colocados nos pontos A, B, C e D;
- **Ponto A** – 7 segundos na zona de sensitização durante o resfriamento;
- **Ponto B** – 9 segundos na zona de sensitização durante a soldagem e resfriamento.

Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

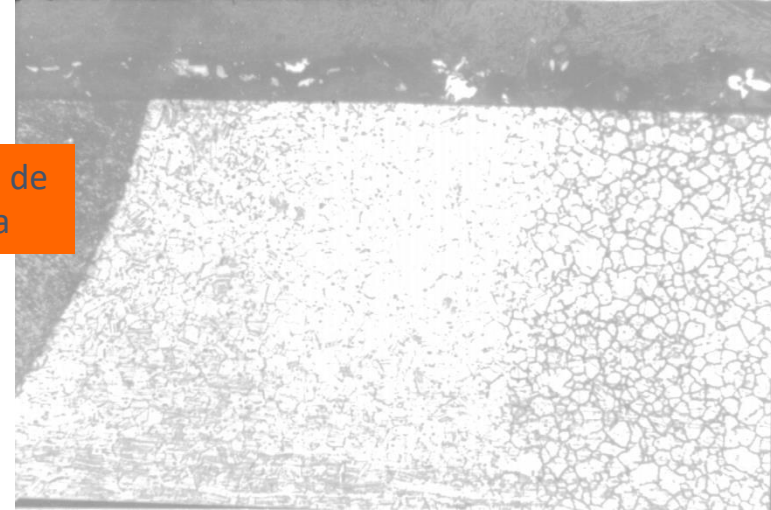


Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

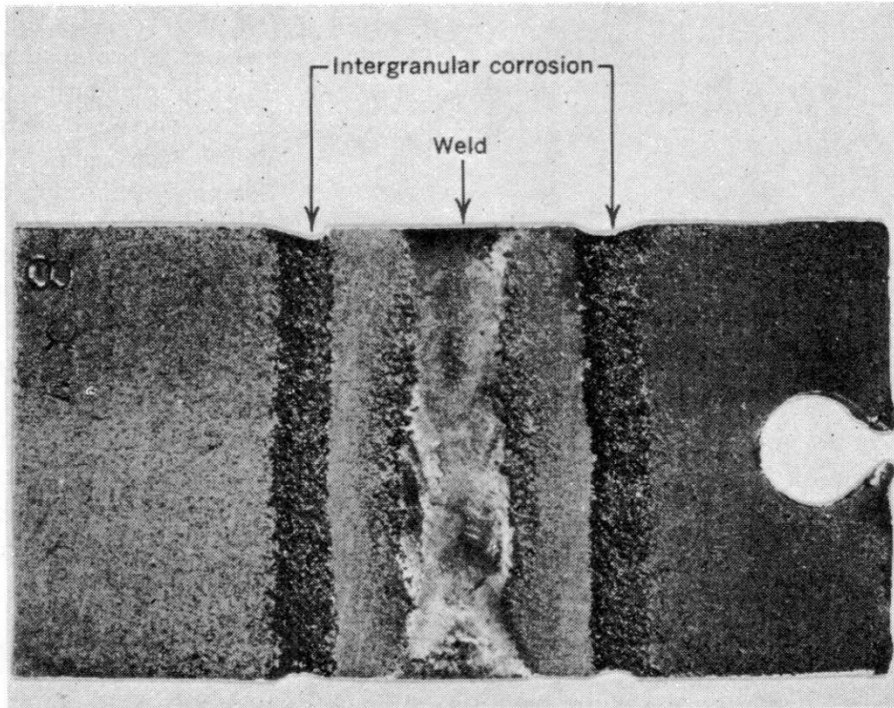
Aspecto Macro e Micrográfico



Cordão de solda



↑↑
Região sensibilizada

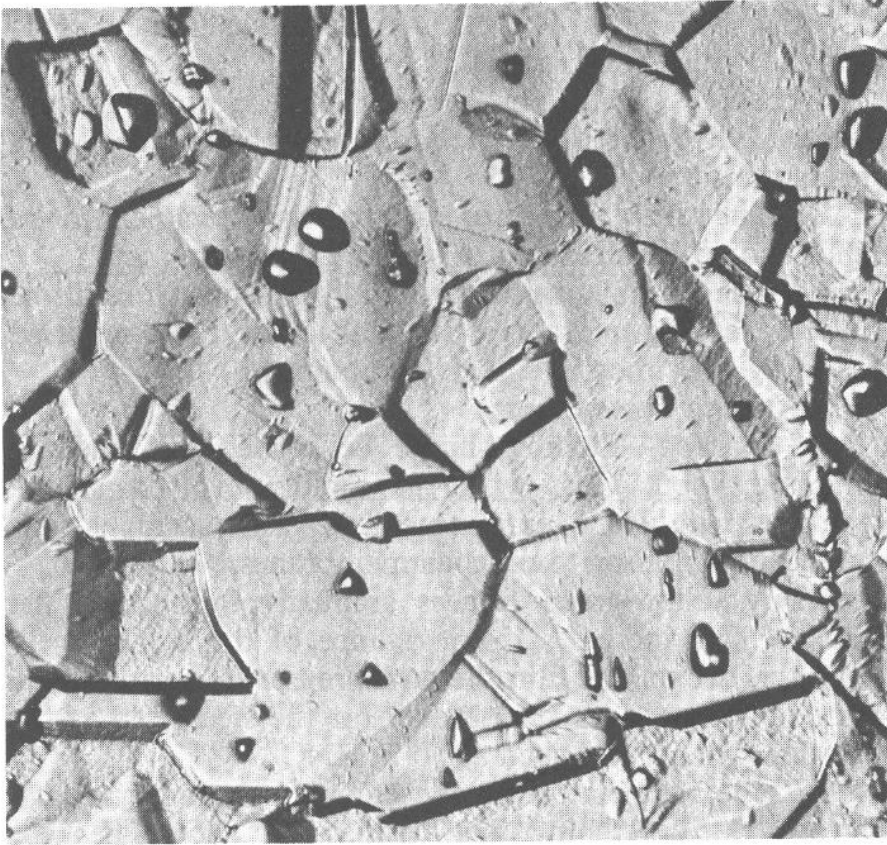


Fonte: Aula Prof. Stephann Wolyne

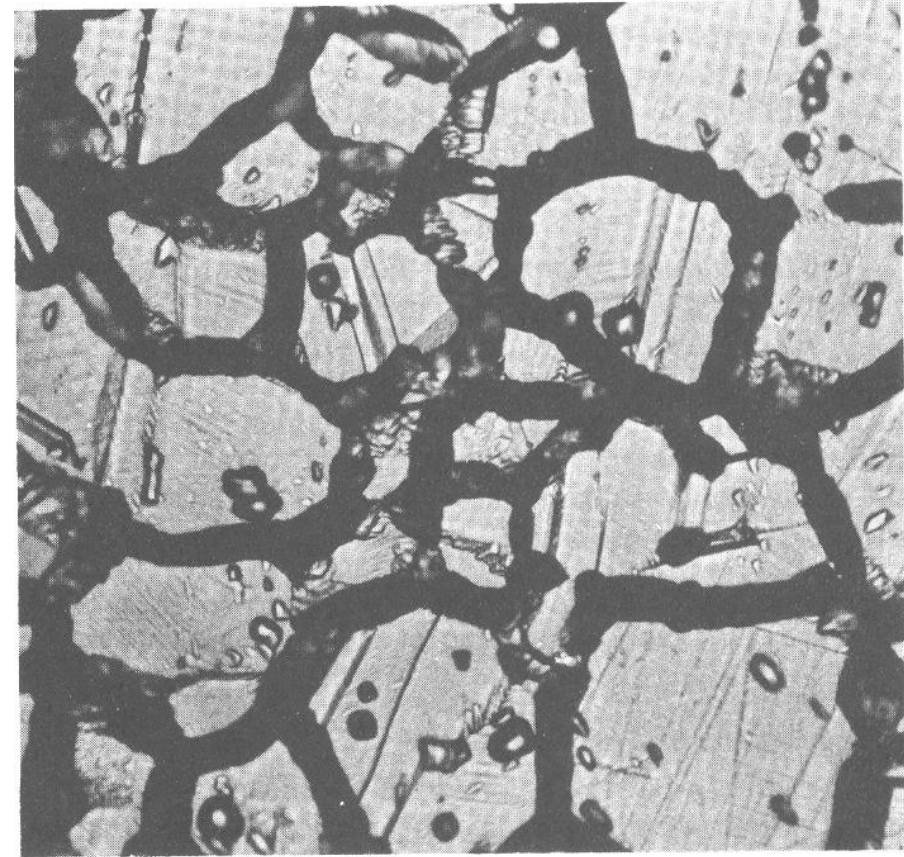
Avaliação da Corrosão Intergranular

- 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

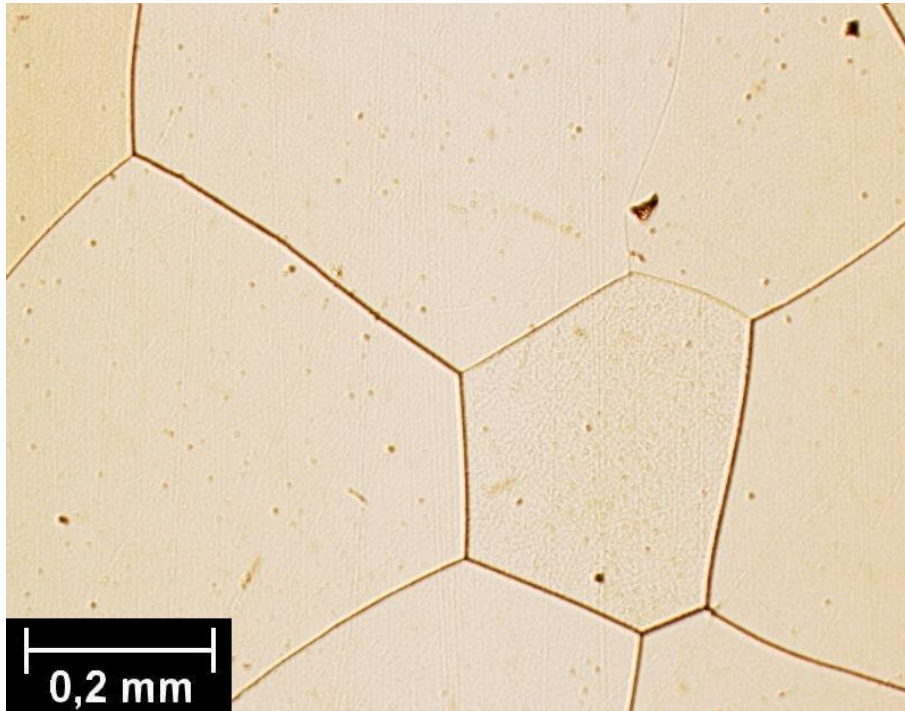


“Ditch” - Vala

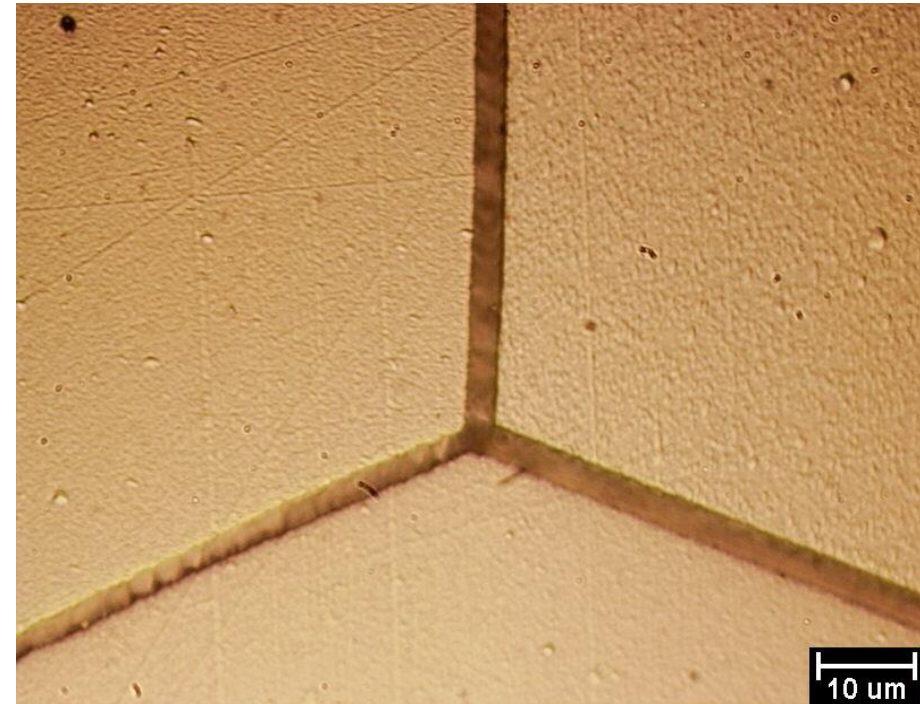
Avaliação da Corrosão Intergranular

- **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 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.

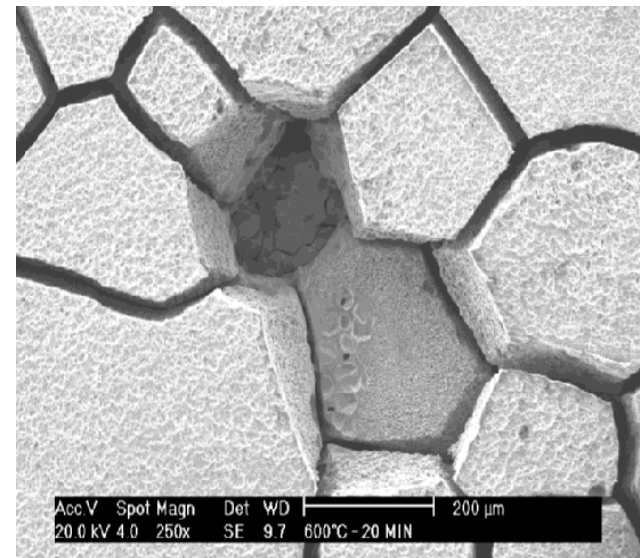
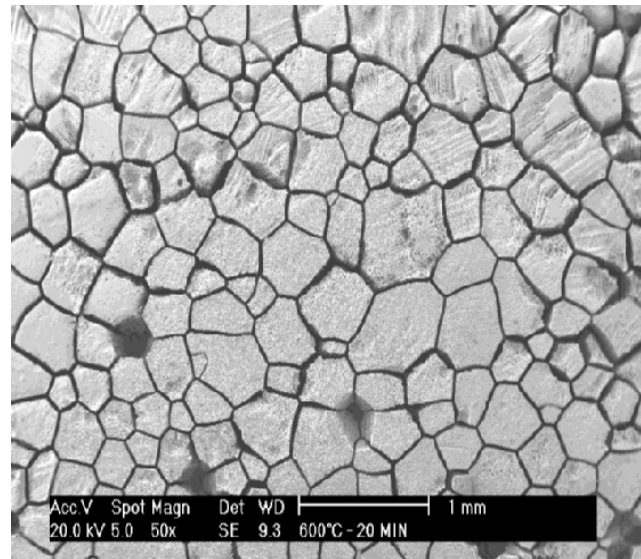


Idem. Aumento: 1000x.

Rogério Felipe Pires – ABM 2004

Prática X da norma ASTM A763 - Ferríticos

Ensaio de imersão em solução de
ácido sulfúrico-sulfato férrico em ebulição.



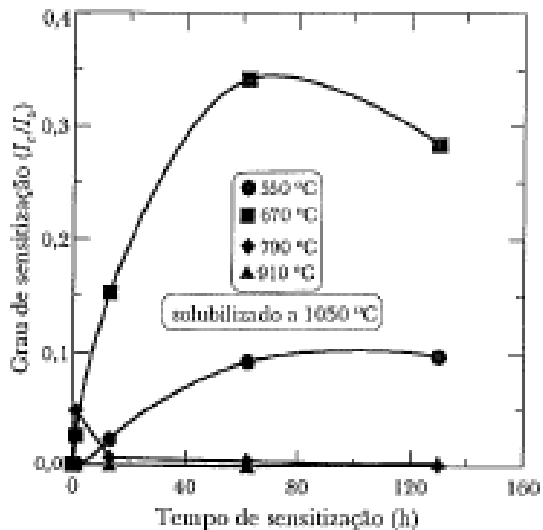
Aço UNS S43000 após **Prática X. Tratamento térmico: 600°C – 20 min. Observa-se a amplitude e profundidade das valas nos contornos de grão e ausência de grãos o que proporciona uma maior perda de massa e consequentemente, maior taxa de corrosão. [Carlos Augusto Serna Giraldo, Doutorado, 2006.]**

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 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 sensitization*) 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

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

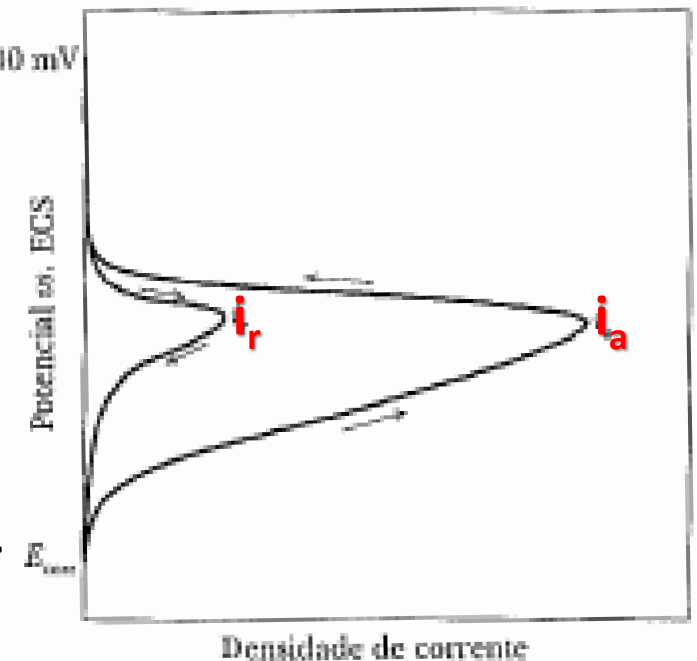
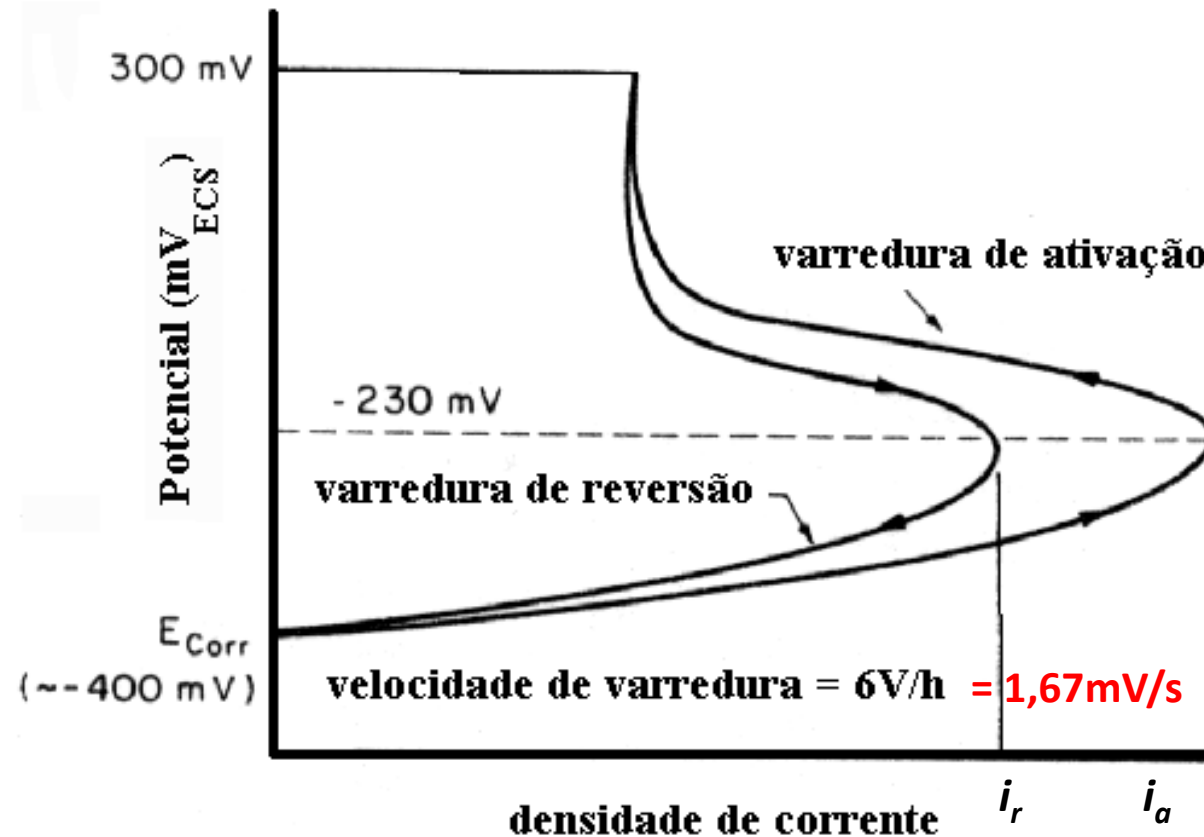


Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR

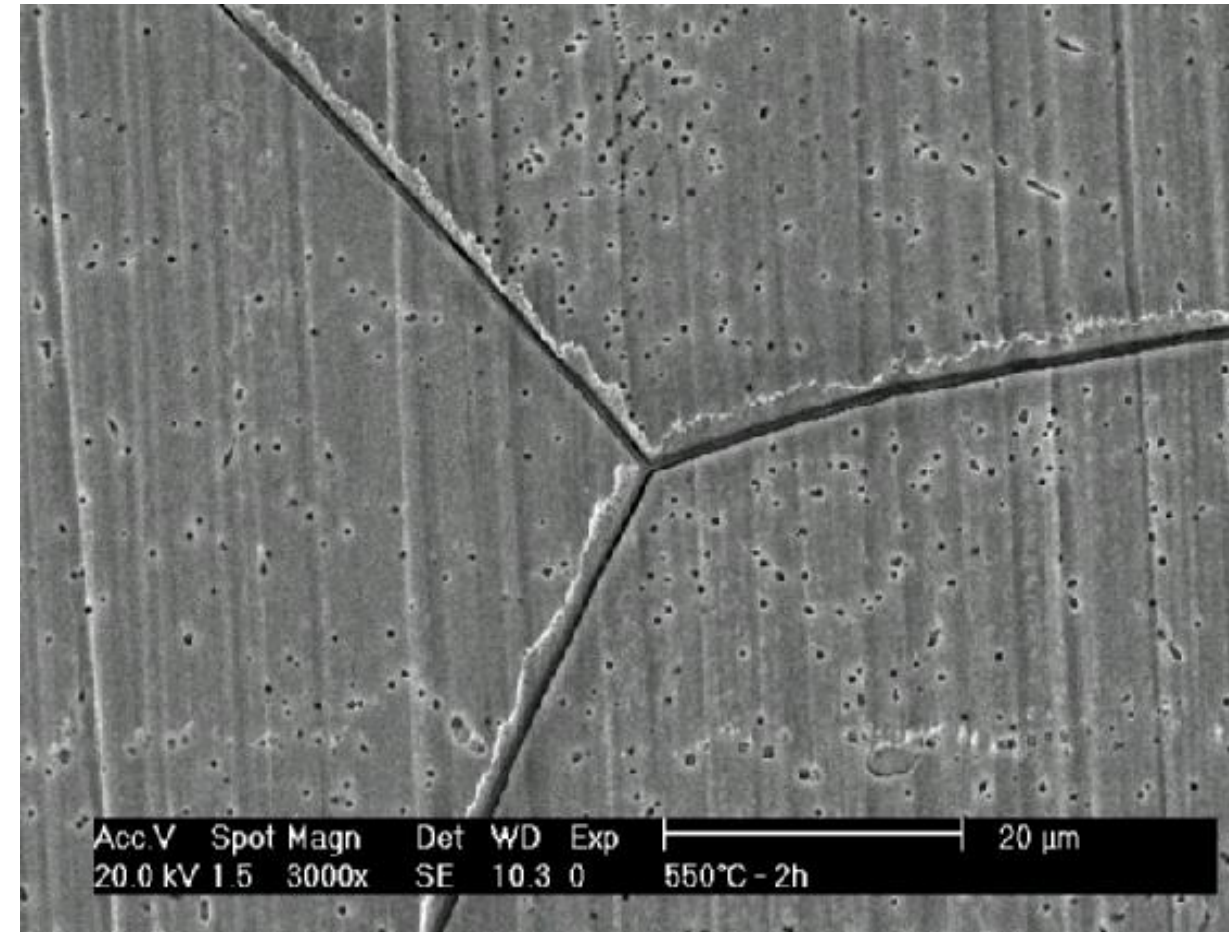
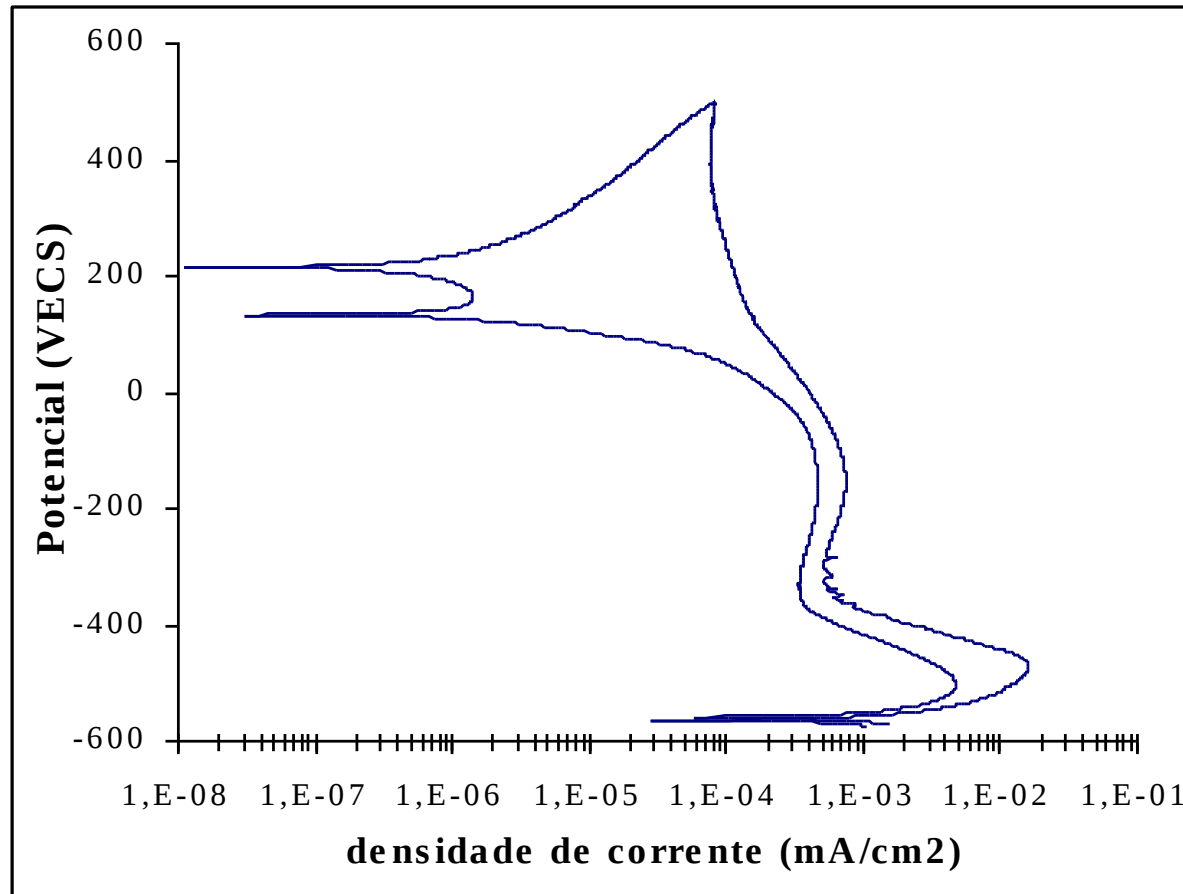
(Carlos A. Serna Giraldo, Doutorado, 2006 - MAJIDI, STREICHER, 1986).



$$GS = i_r / i_a$$

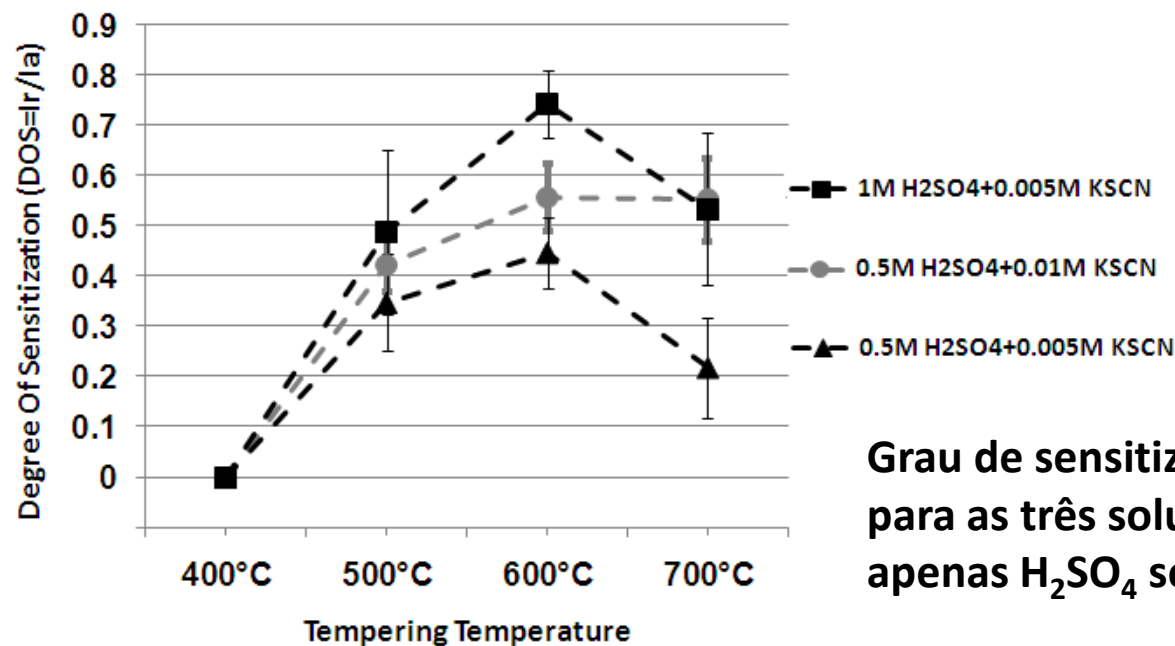
DL-EPR em 0,5M H₂SO₄ para o aço UNS S43000 tratado a 550°C por 2 horas e morfologia após polarização.

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 (1.050° C) seguido de têmpera a 400, 500, 600 e 700° C;
- ✓ Eletrólitos utilizados: (XM H₂SO₄ + YM KSCN);
- ✓ **Ciclo:** velocidade de varredura 1,67 mV/s; $E_{\text{corr}} \rightarrow E = 500 \text{ mV} \rightarrow E_{\text{corr}}$; $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$;



Eletrólito 0.5M H₂SO₄+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 H₂SO₄ se revelaram muito pouco agressivas.