

# **CORROSÃO INTERGRANULAR**

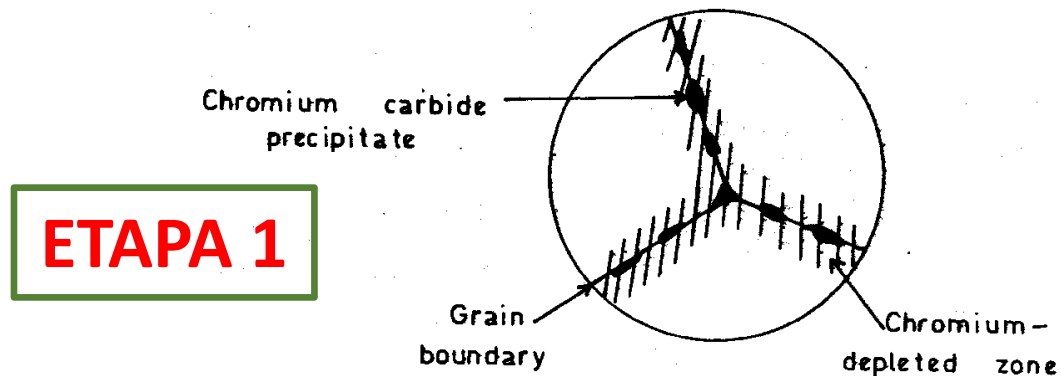
# CARACTERÍSTICAS

- ✓ 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 nos contornos de grão;
  - **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.**

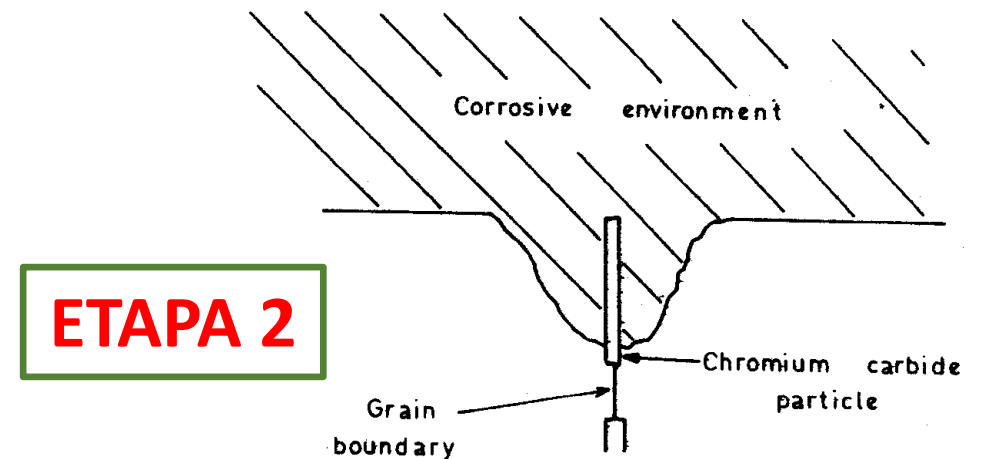
# SENSITIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

- 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<sub>23</sub>C<sub>6</sub>** 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).

(c)

# EVITANDO A CORROSÃO INTERGRANULAR DOS AÇOS AUSTENÍTICOS

- Três metodologias:

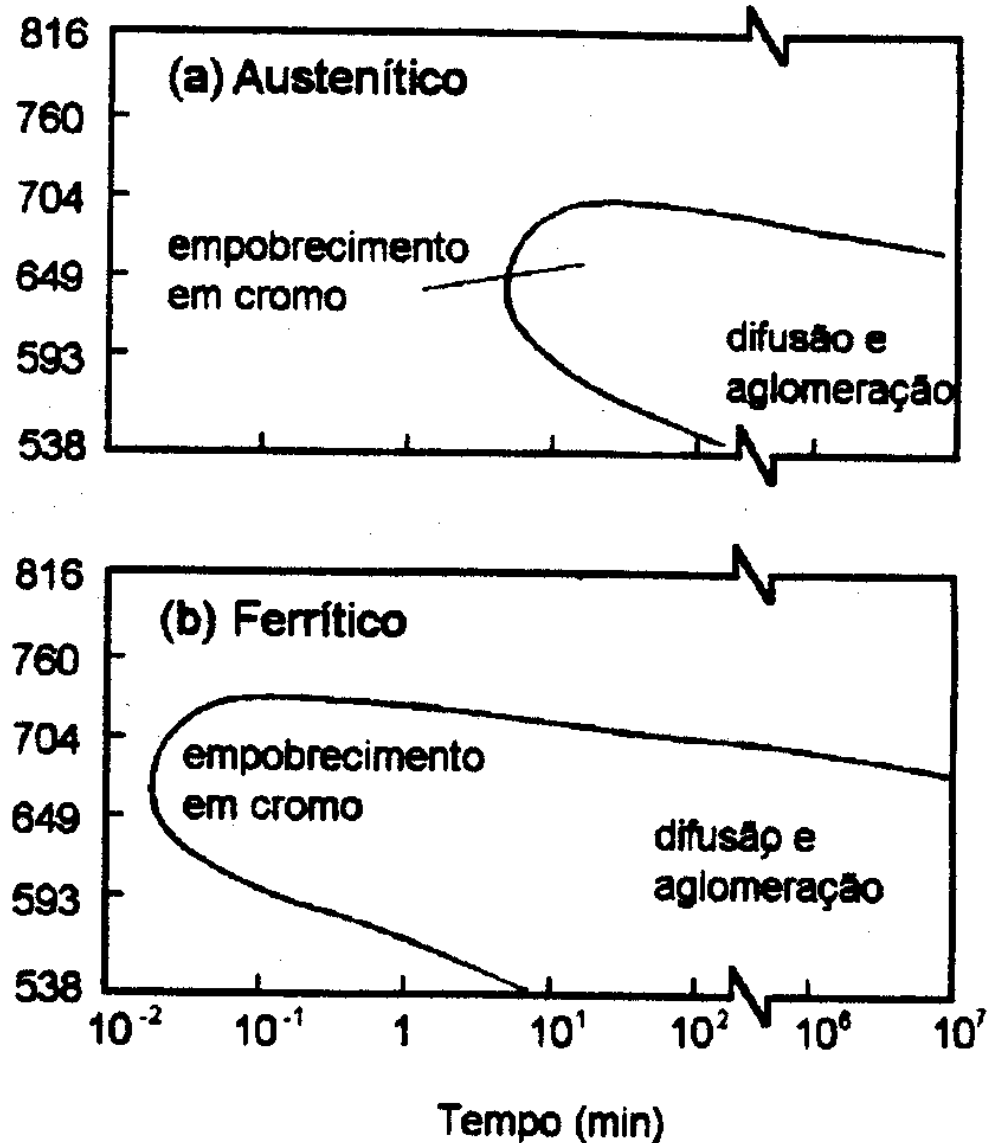
- **Tratamento térmico entre 1050-1100° C**, solubilização, para dissolução dos carbonetos de cromo seguido de têmpera rápida (a velocidade de resfriamento varia de acordo com a liga específica – curvas TTT) – os carbonetos são dissolvidos e o Cr permanecem em solução sólida;
- **Aços com teores de C < 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 resistência à 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)

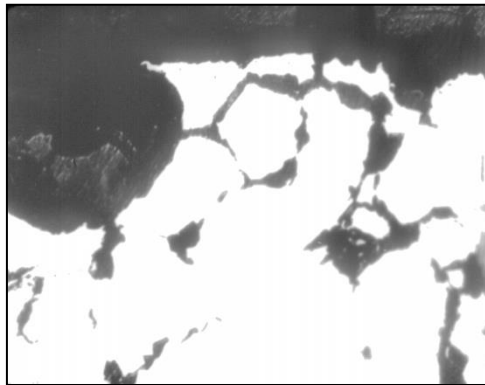
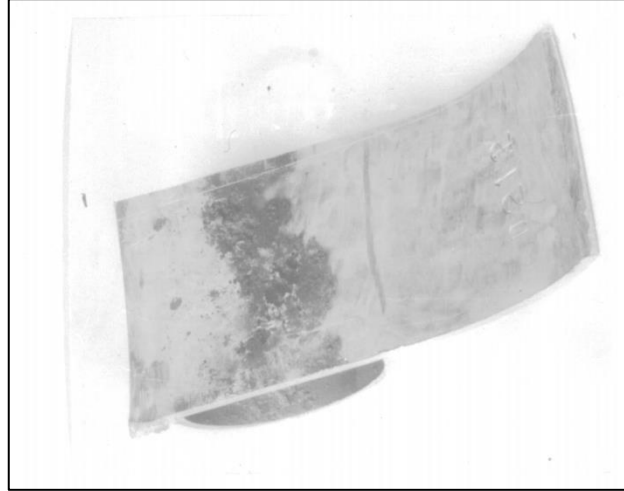


- O coeficiente de difusão do Cr é ~ 100 vezes maior na ferrita.
- Todos os fenômenos controlados pela difusão do Cr ocorrem em menor tempo:
  - precipitação,
  - sensitização,
  - recuperação.

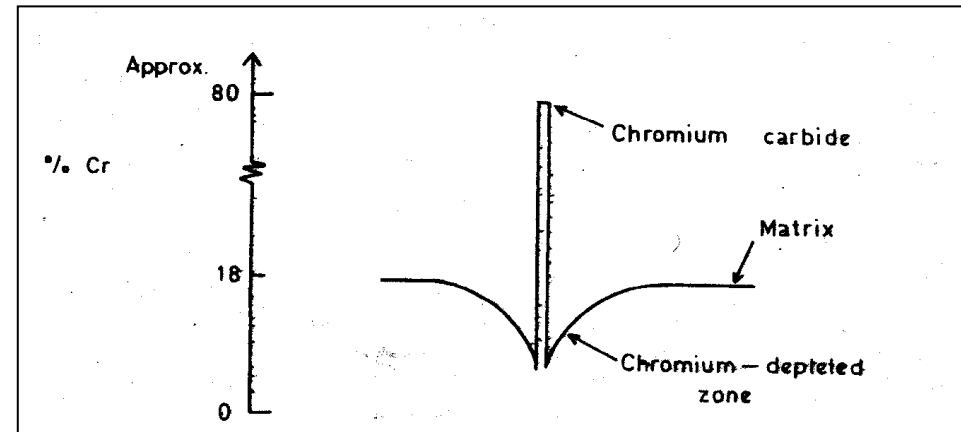
# Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

## Aspecto Macro e Micrográfico

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



Microestrutura



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

Fonte: Aula Prof. Stephn Wolyneec



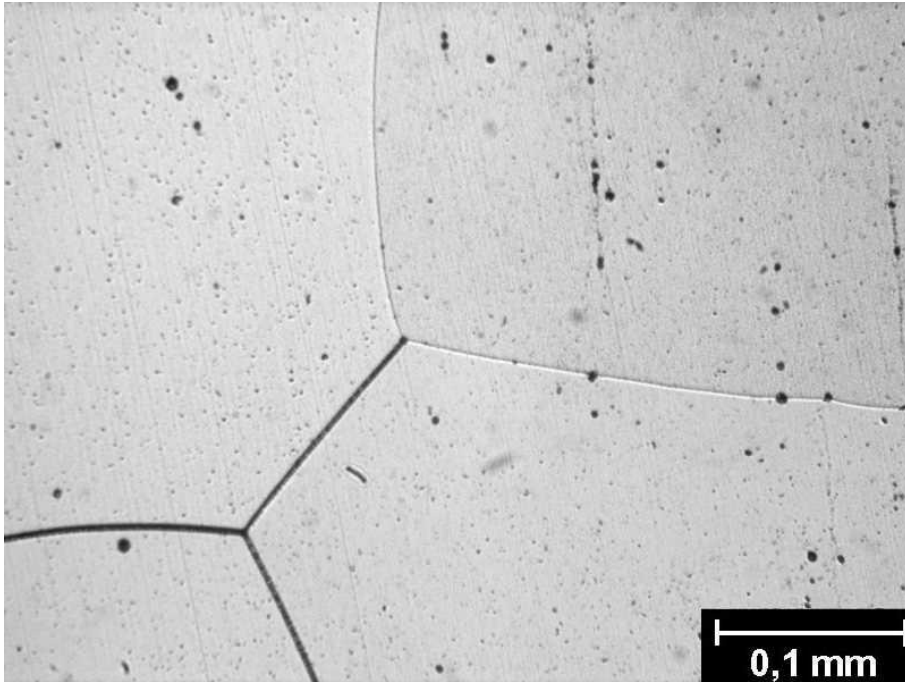
# Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

Aspecto Macro e  
Micrográfico

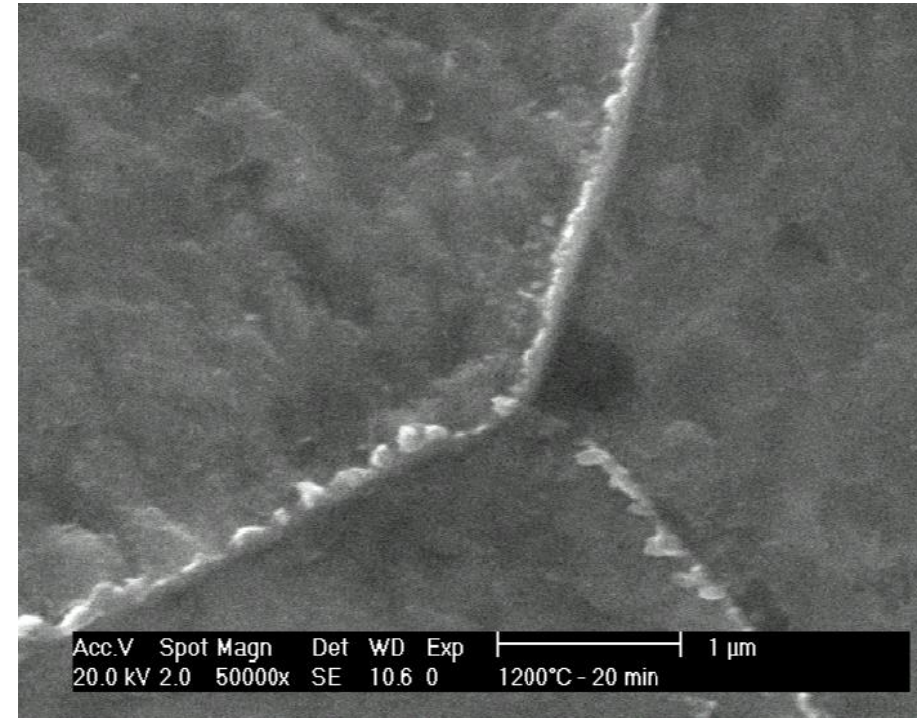


Referência: José Veríssimo - SENAI –  
Trabalho para o Prof. Robson –  
maio/2008.

# Aços Inoxidáveis Ferríticos (Morfologia – Sensitização)



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

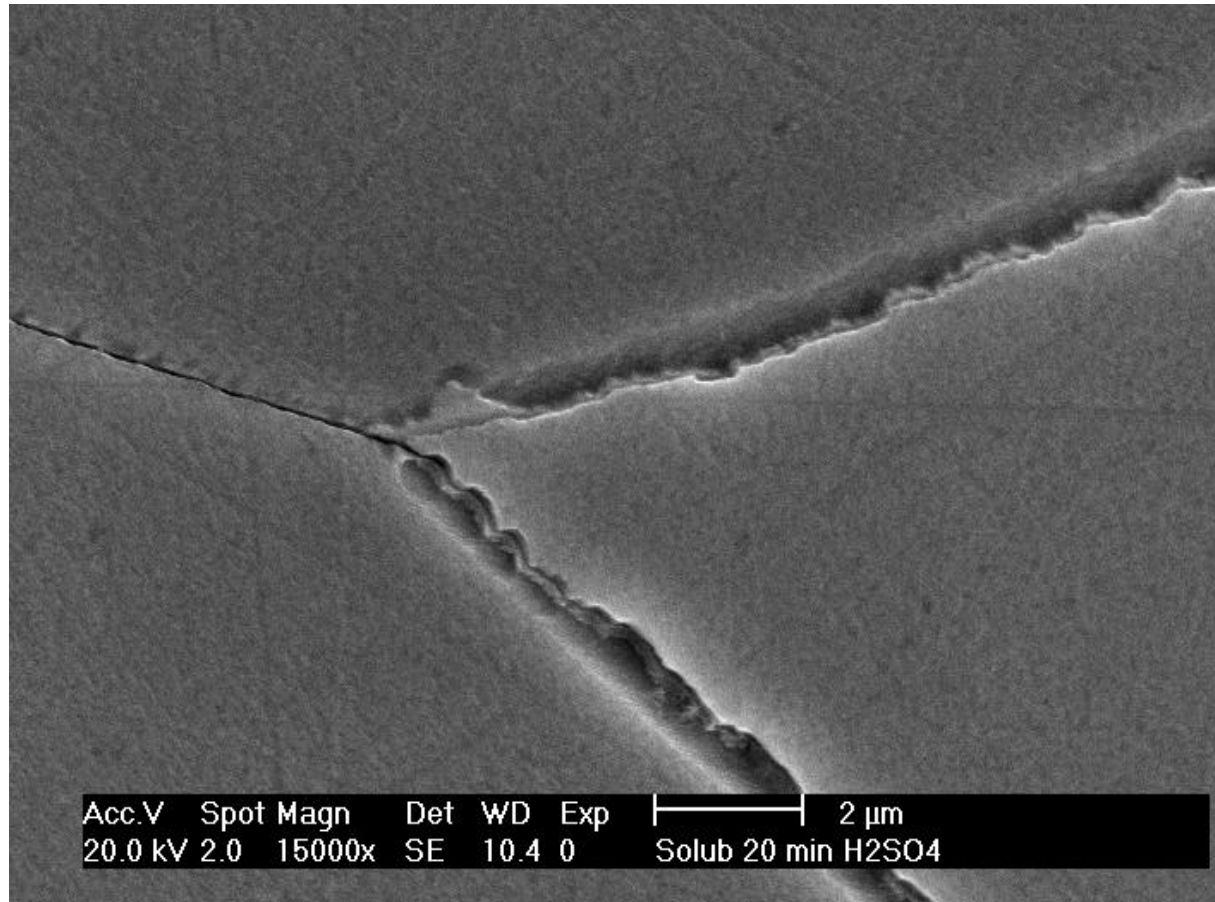


Idem, em MEV após ataque com reagente Vilella (ácido pícrico + clorídrico + etanol).

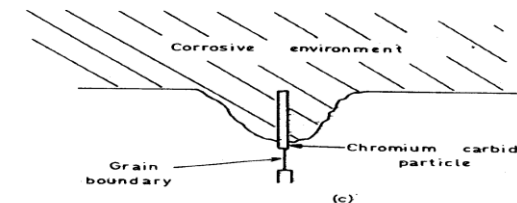
*Carlos Augusto Serna Giraldo, ABM 2004*



# 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



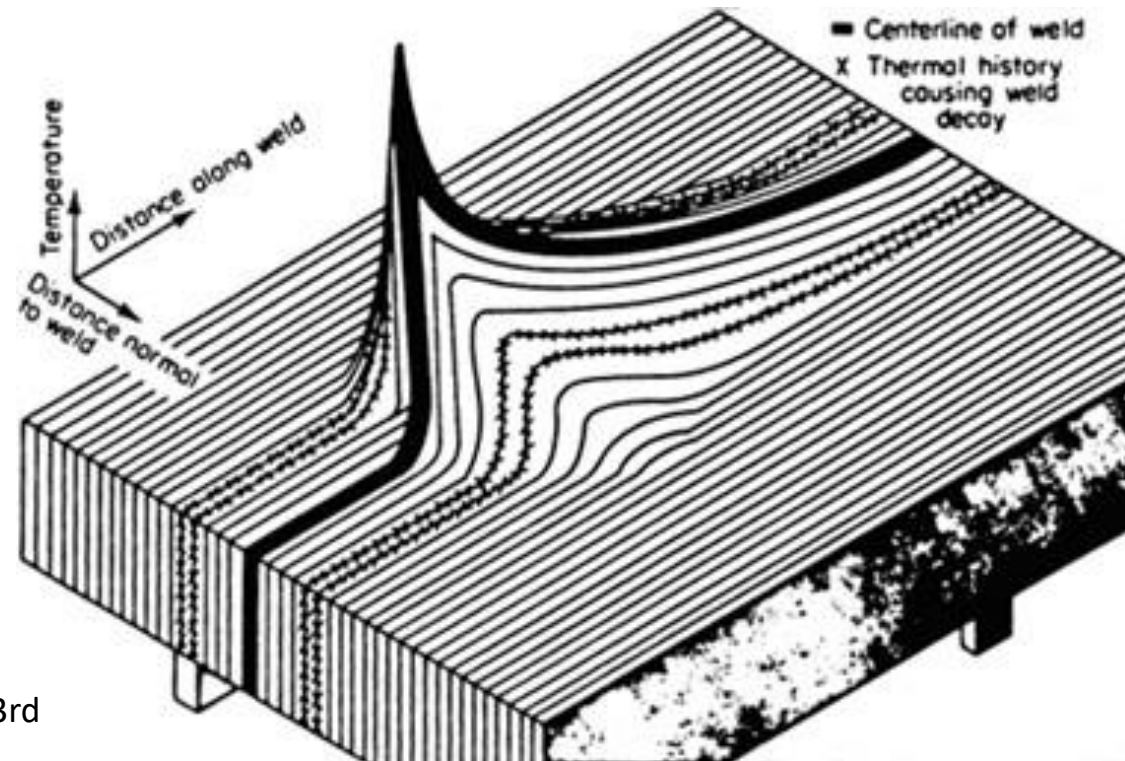
*Esquema da corrosão intergranular em aço 18-8. SHREIR, p.1:39 (Fig 1.8).*

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

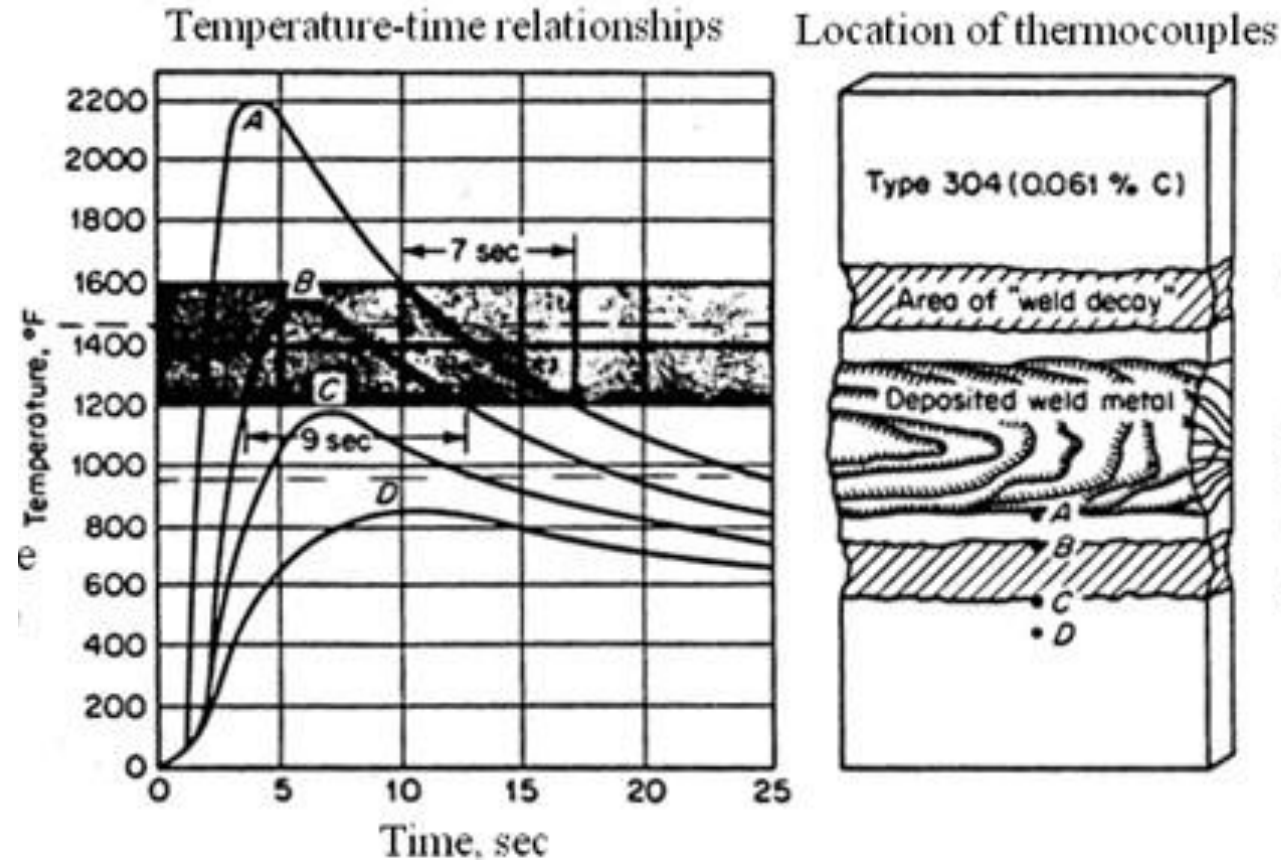
- Ataque intergranular de equipamentos **de aço inoxidável solubilizado** e que passaram por processo de **soldagem**;
- Durante a soldagem regiões próximas ao cordão de solda passam por **ciclos térmicos acima ou na temperatura de sensibilização**;
- **Precipitação** de carbonetos de cromo **durante a soldagem ou durante o resfriamento** (curvas TTT);
- **Corrosão intergranular da região sensibilizada** 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

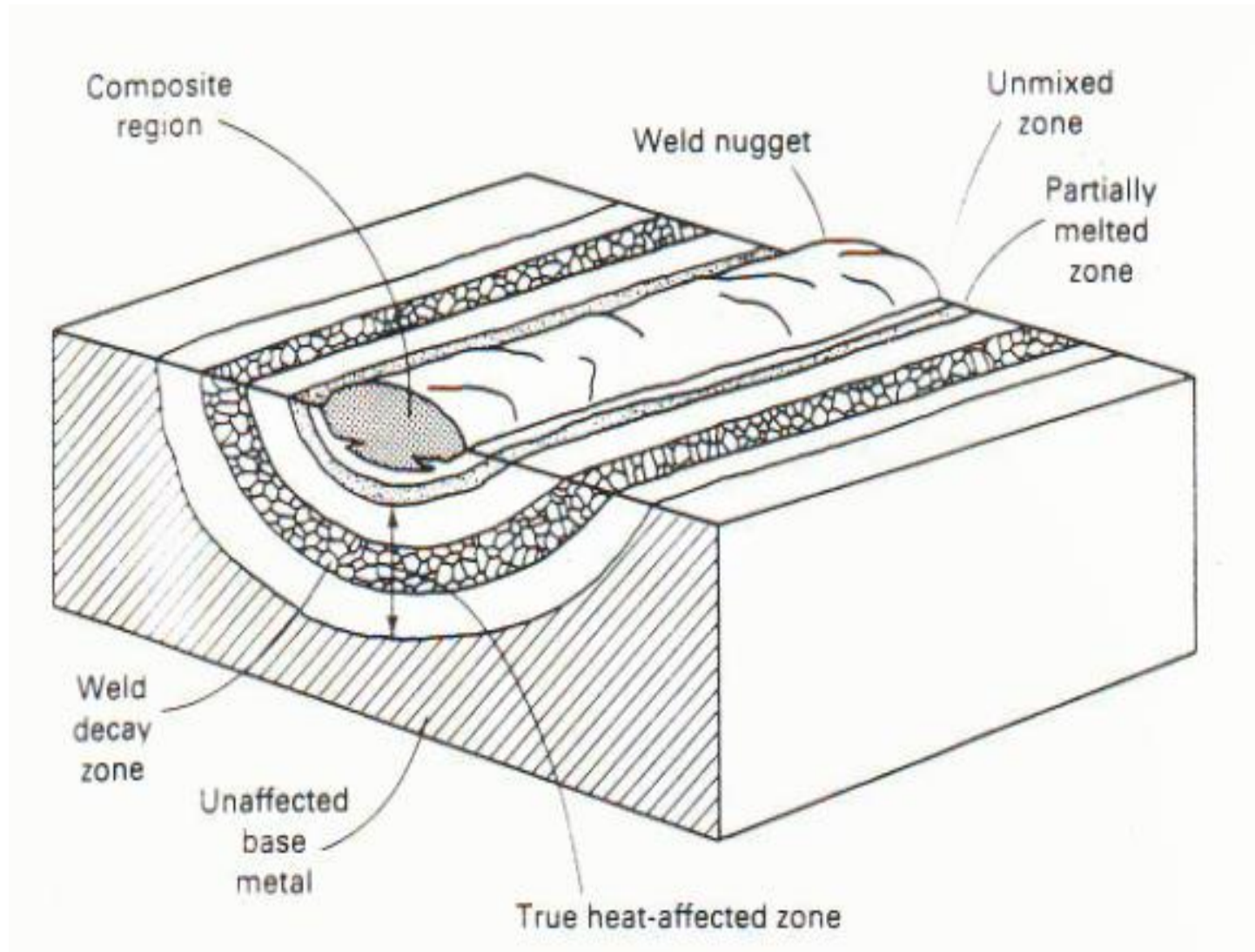
Perfil de temperatura durante soldagem a arco elétrico de um aço inoxidável 304



- **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.

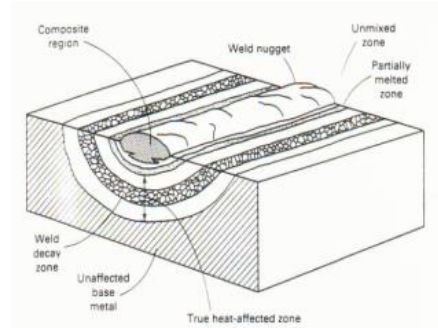


# Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

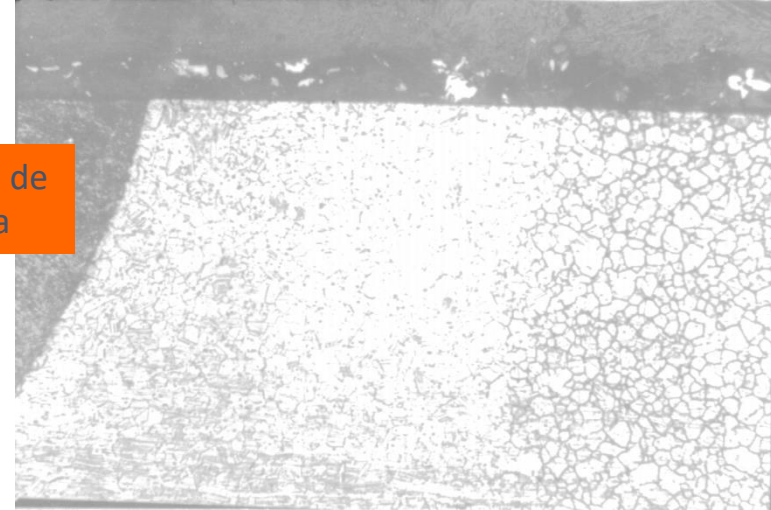


# Aços Inoxidáveis Austeníticos (Morfologia – Sensitização)

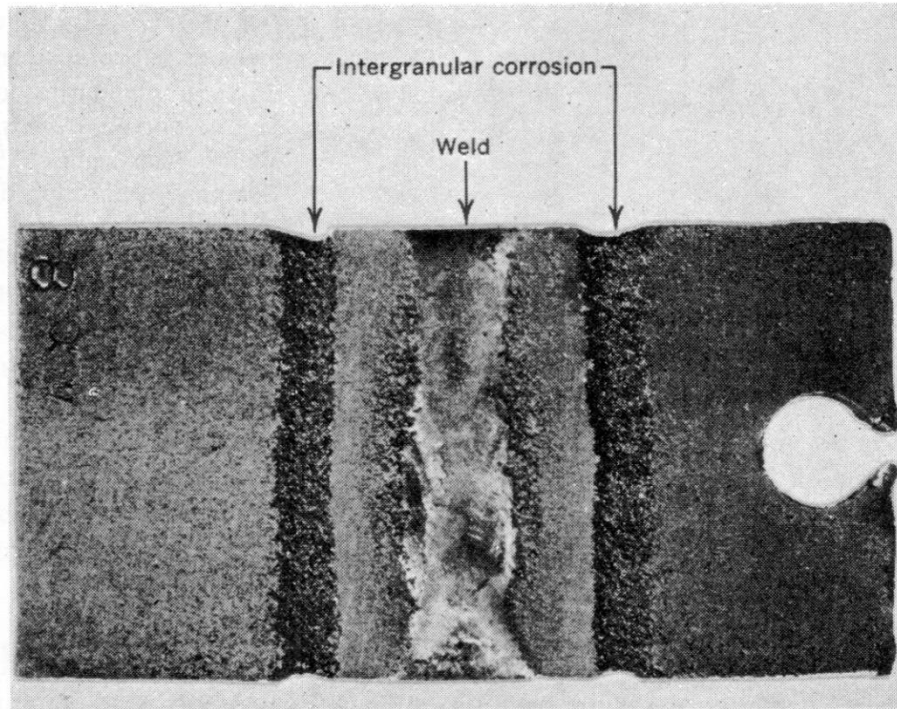
## Aspecto Macro e Micrográfico



Cordão de solda



↑  
↑  
Região sensibilizada



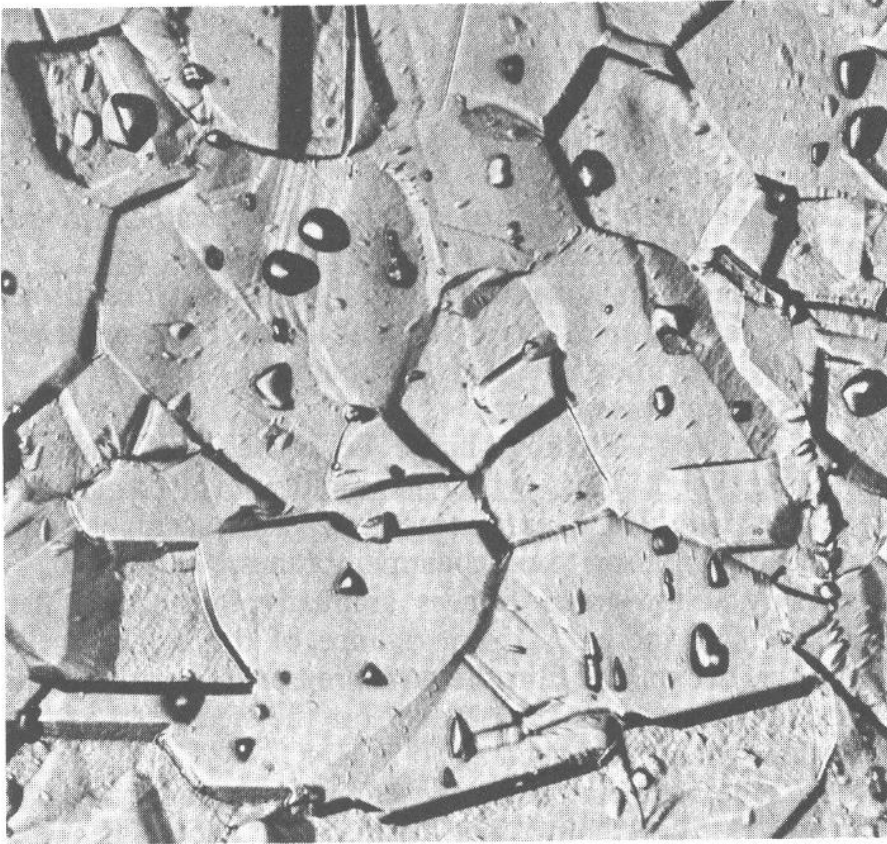
Fonte: Aula Prof. Stephn Wolyneç



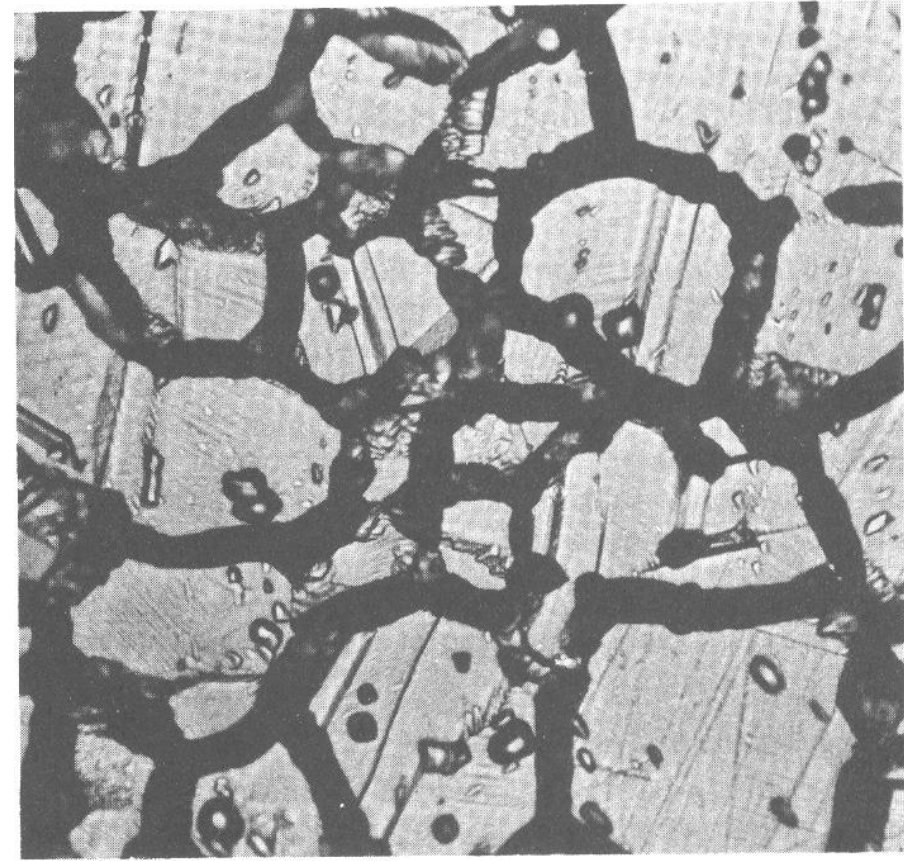
# Avaliação da Corrosão Intergranular

- **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**



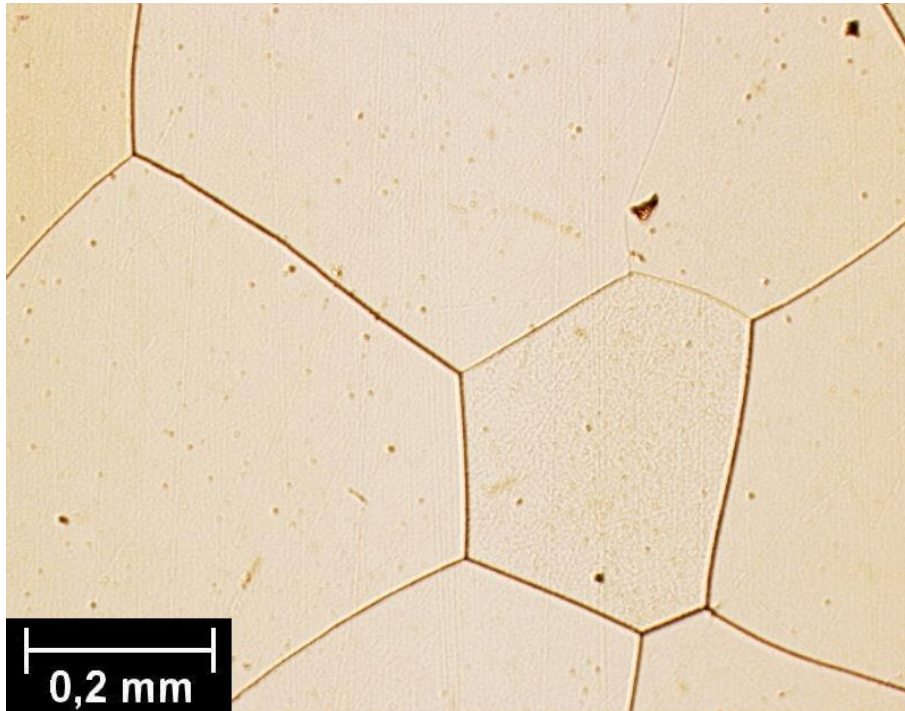
**“Ditch” - Vala**

# Avaliação da Corrosão Intergranular

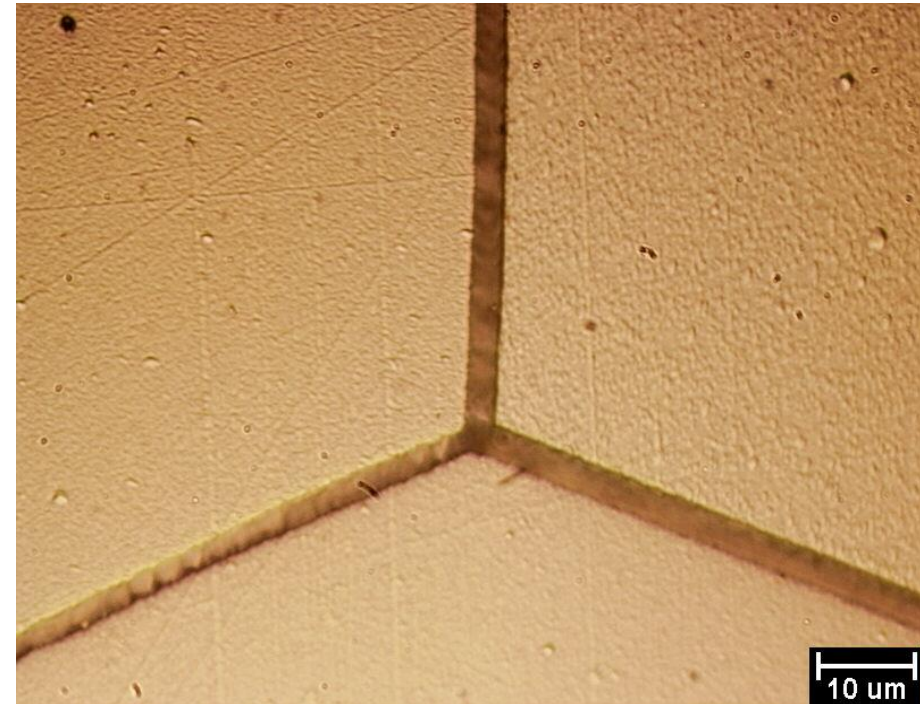
- **Austeníticos: ASTM A262 (Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels)** (envolve 5 práticas diferentes)
  - Prática A - lixamento da amostra seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico (resultados dependem do da distância 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.

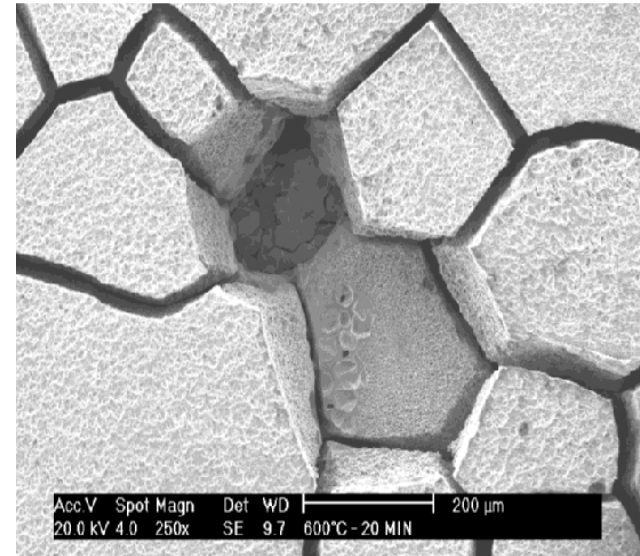
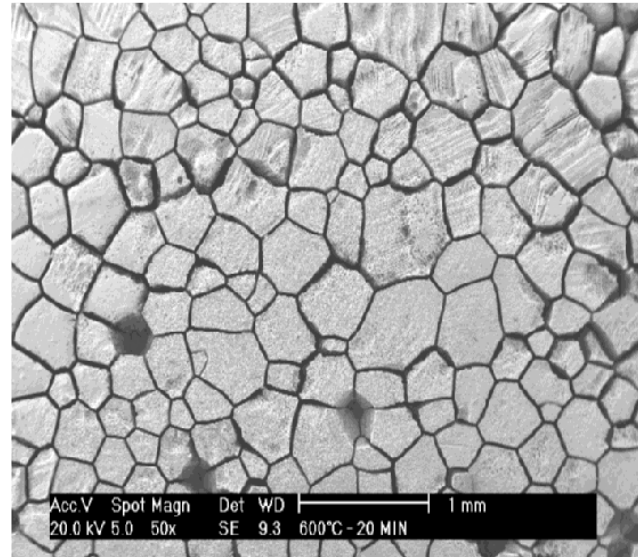


Idem. Aumento: 1000x.

*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 contornos de grão e ausência de grãos o que proporciona uma maior perda de massa e conseqüentemente, maior taxa de corrosão. [Carlos Augusto Serna Giraldo, Doutorado, 2006.]**

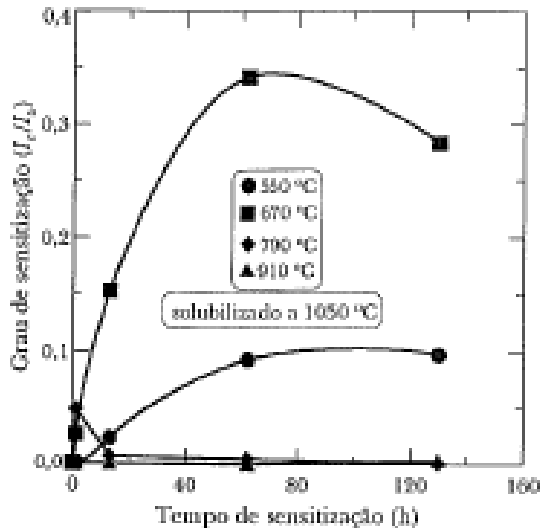


# Avaliação da Corrosão Intergranular

- **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.
  - Ensaio 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.
  - Ensaio 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.

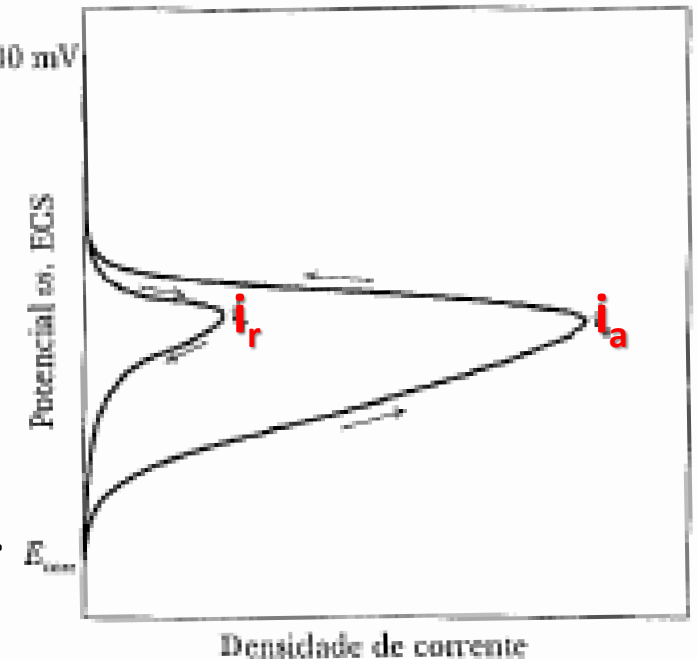
# REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA EM CICLO DUPLO (DL-EPR)

- ✓ Ensaio realizado em 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 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  $i_r/i_a$ .



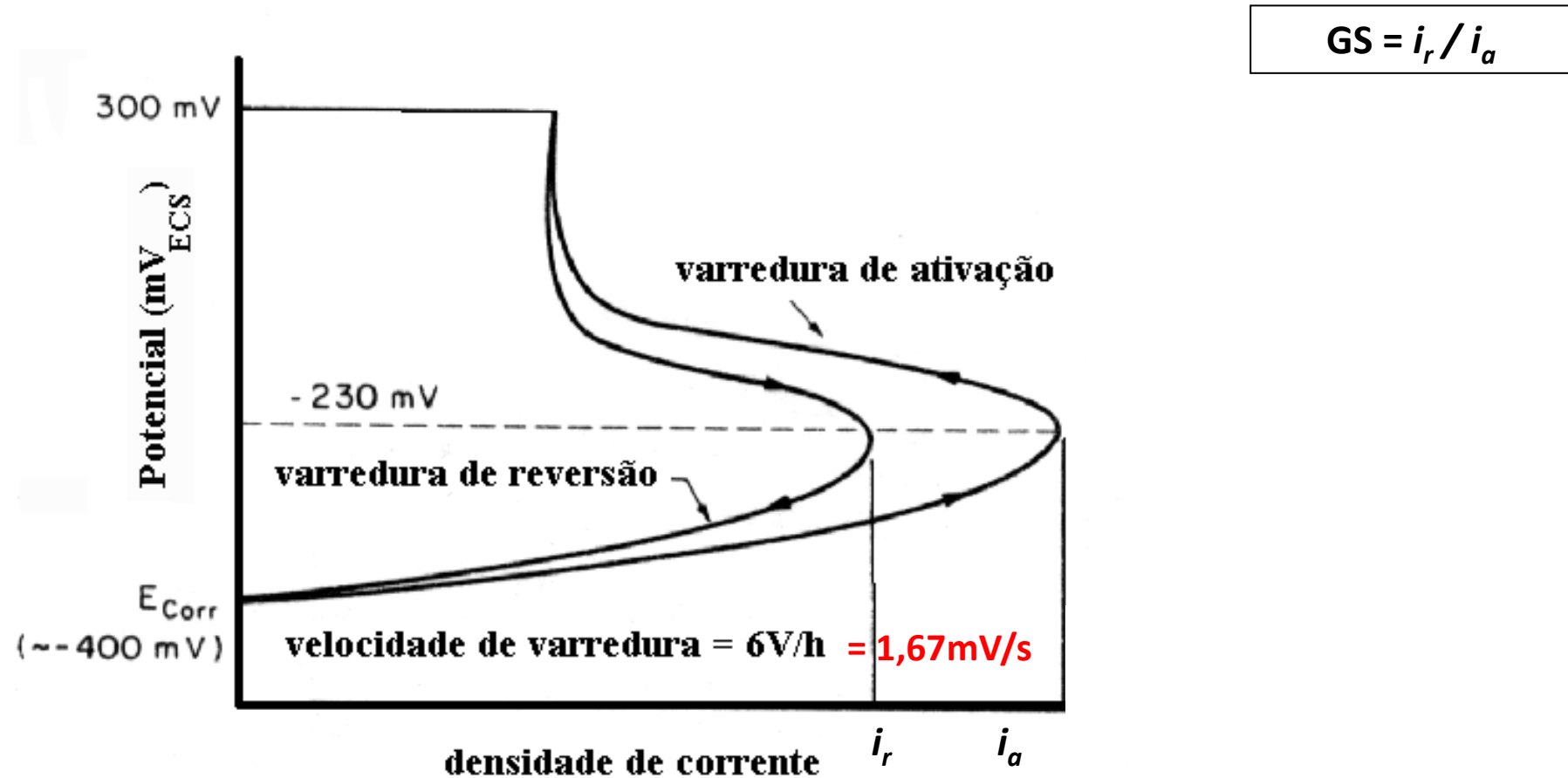
Varição do DOS, determinado por DL-EPR, para o aço inoxidável Austenítico AISI 304 submetido a diferentes tratamentos de sensitização

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



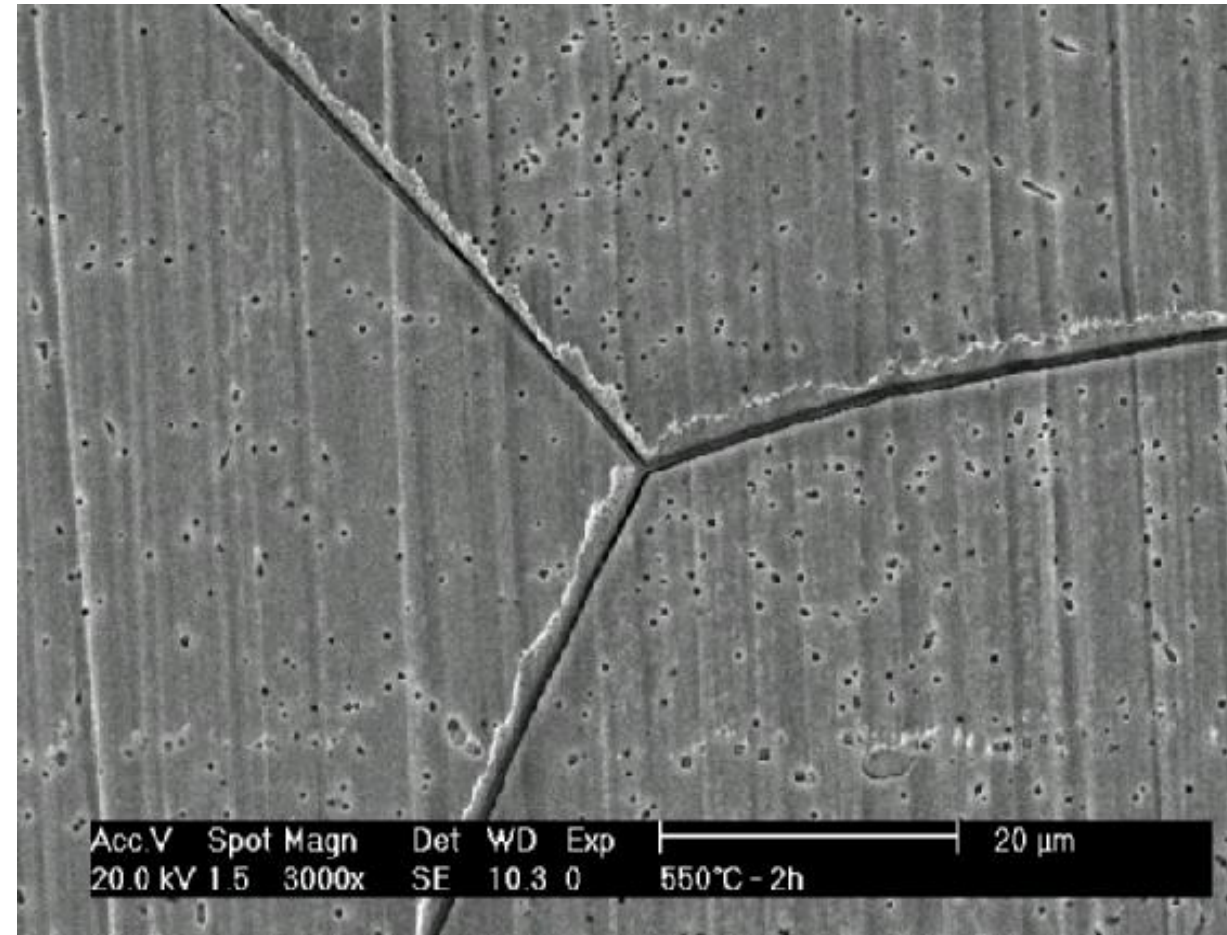
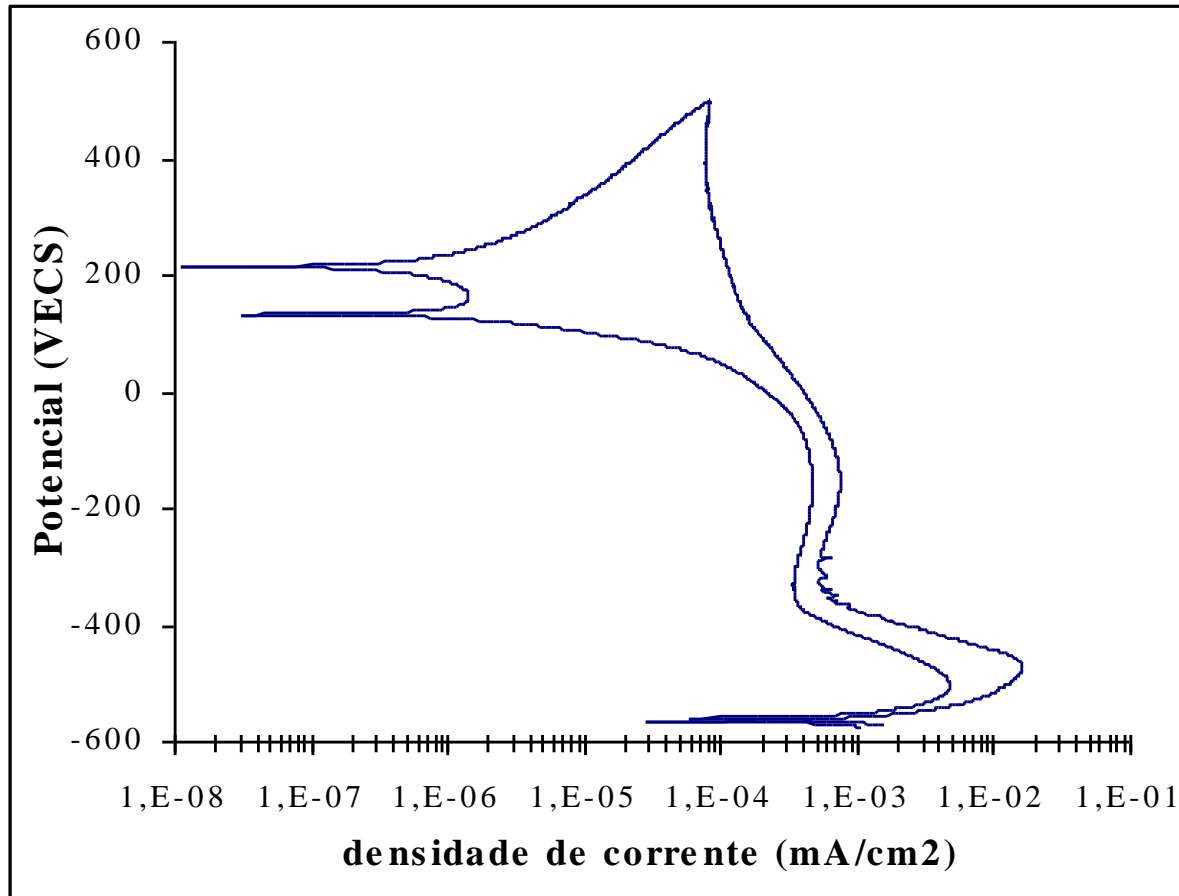
# Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR

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



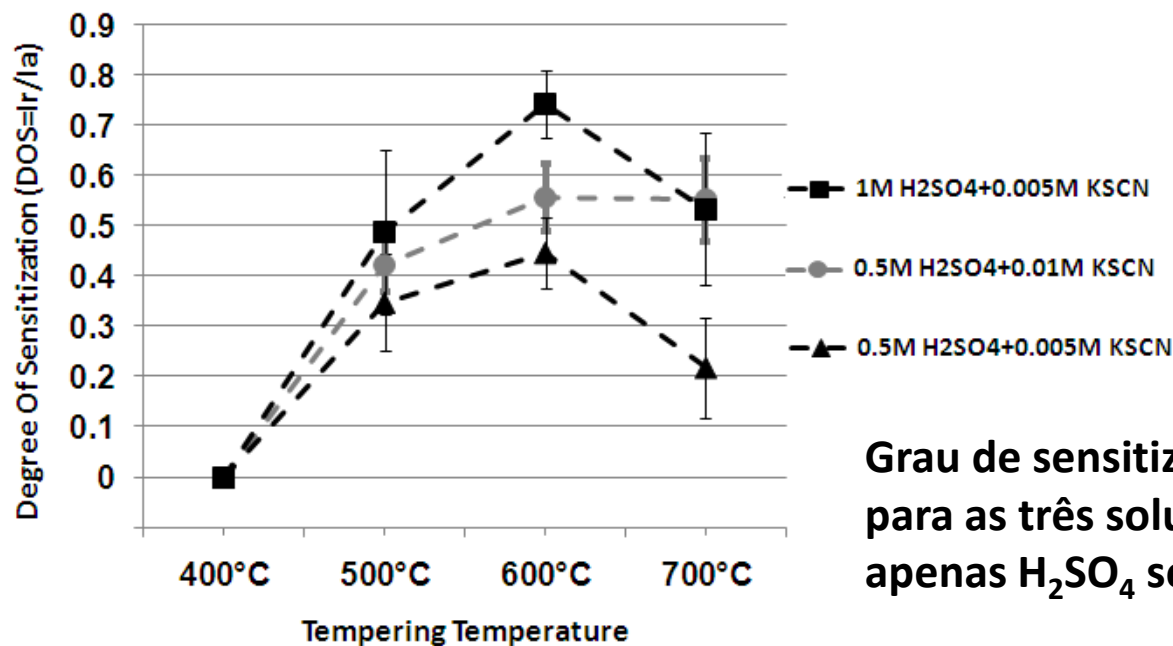
**DL-EPR em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o aço UNS S43000 tratado a 550°C por 2 horas e morfologia após polarização.**

**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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + YM KSCN);
- ✓ **Ciclo:** velocidade de varredura 1,67 mV/s; E<sub>corr</sub> → E = 500 mV → E<sub>corr</sub>; T = 22 ± 2° C;



Eletrólito 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se revelaram muito pouco agressivas.