



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Química

LEC - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

**PQI 5760 Corrosão na Indústria Química:
Mecanismos e Prevenção**

7a. Aula – Corrosão Intergranular

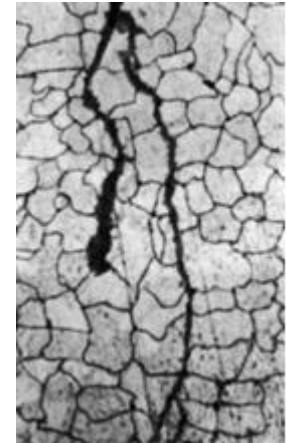
Ministrado por: Idalina Vieira Aoki

CORROSÃO INTERGRANULAR

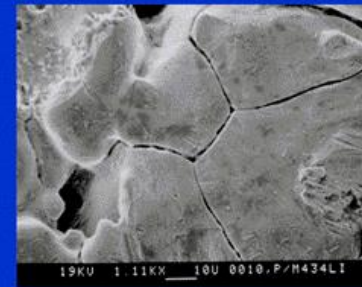
Como o próprio nome sugere, a corrosão intergranular se caracteriza pelo **ataque preferencial** na região do **contorno do grão de uma liga**

De uma maneira geral, somente as ligas metálicas estão sujeitas a este tipo de corrosão e a sua causa é normalmente **atribuída às precipitações de alguns dos componentes de liga ou compostos intermetálicos preferencialmente nos contornos de grão.**

Os materiais mais susceptíveis a este tipo de ataque são os **aços inoxidáveis e as ligas de alumínio**. Para os aços inoxidáveis a sensibilização ocorre devido a precipitação de carbeto de cromo Cr_{23}C_6 que causam empobrecimento em cromo nas regiões dos contornos de grão.



Intergranular Corrosion



Corrosion along grain boundaries because of difference in composition

Sensitization - depletion of Cr near GB in stainless steel because of Cr carbide precipitation.

Sensitization can occur near welds in stainless steel.

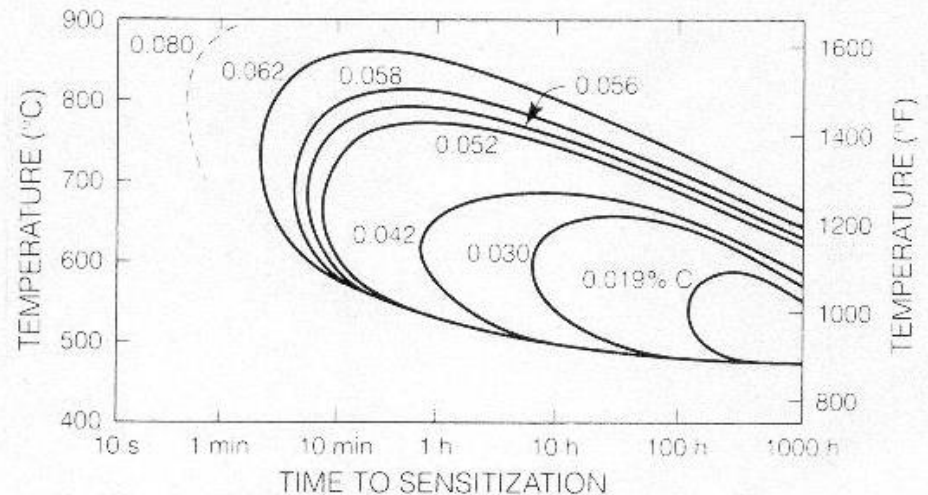
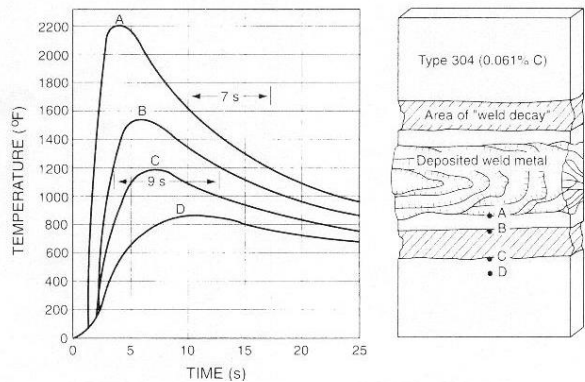
Tabela 6.1 – Ocorrência de Corrosão Intergranular

<u>LIGA</u>	<u>Precipitado</u>	<u>Característica Do Precipitado</u>	<u>Corrosão Intergranular</u>
<i>Aços Inoxidáveis Austeníticos</i>	$Cr_{23}C_6$	Catódica	Sim
<i>Aços Inoxidáveis Feníticos</i>	Carbetos e Nitretos de Cr	Catódica	Sim
<i>6xxxAl-Mg-Si</i>	Mg_2Si	Neutra	Não
<i>3xxx Al-Mn</i>	$MnAl_6$	Neutra	Não
<i>5xxx Al-Mg</i>	Mg_5Al_8	Anódica	Sim
<i>7xxxAl-Zn-Mg</i>	$MgZn_2$	Anódica	Sim
<i>2xxxAl-Cu</i>	$CuAl_2$	Catódica	Sim
<i>7xxxAl-Zn-Mg-Cu</i>	$CuAl_2$	Catódica	Sim
<i>1xxxAl-Fe</i>	Al_3Fe	Catódica	Não
<i>4xxxAl-Si</i>	Si	Catódica	Não
<i>Zn-Al</i>	fase α e fase β (rica em Al)	Anódica	Sim
<i>Zn-Al-Mg</i>	Fase α	---	Não
<i>Ni</i>	Segregação de C	Catódica	Sim
<i>Ni-Fe-Cr</i>	$Cr_{23}C_6$	Catódica	Sim
<i>Ni-Cr-Mo</i>	fases ricas em Mo e Cr	Catódica	---

CORROSÃO INTERGRANULAR

SENSITIZAÇÃO

A corrosão intergranular de **aços inoxidáveis** deve ser considerada quando estes passam por tratamento térmico entre 400 e 900°C causando a **sensitização** destes, ou seja, provocando a **precipitação dos carbeto de cromo** nos contornos dos grãos. A intensidade de sensitização vai depender do tempo, temperatura e teor de C presente no aço.



RE 9.3 Sensitization diagram for 18Cr-8Ni stainless steel of varying carbon content. (From R. M. Davison, T. DeBold, and M. J. Johnson, *Metals Handbook*, '3, Corrosion, 9th ed., ASM International, 1990, p. 547, 1987. Reprinted by permission of ASM International.)

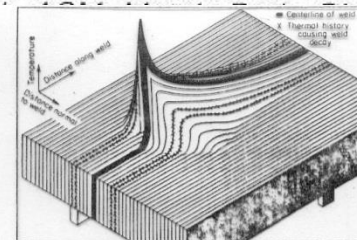


Fig. 9-28. Tablecloth analogy of heat flow and temperatures during welding. Visualize a mountainlike block being moved beneath an elastic striped tablecloth. The rise and fall of each stripe represents the rise and fall of temperature in a welded plate. (DuPont Company.)

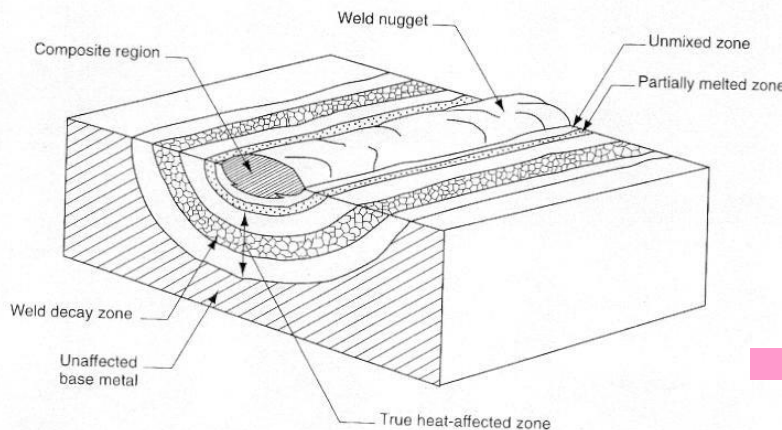


FIGURE 9.17 Schematic weldment structure. (From W. F. Savage, *Welding Design and Engineering*, Dec. 1969.)

SENSITIZAÇÃO

Empobrecimento em cromo nas regiões próximas aos carbonetos precipitados – difusão de cromo e formação de $\text{Cr}_6\text{Cr}_{23}$ nos contornos de grão. **Ataque nos contornos de grãos**

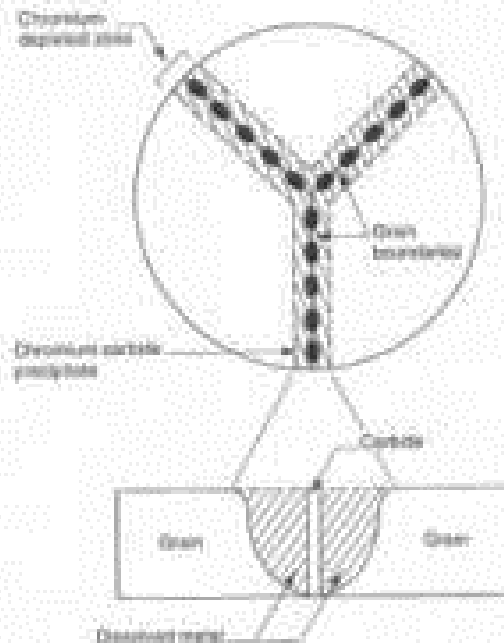


FIGURE 9.1 Schematic representation of carbide precipitation at a grain boundary during sensitization to intergranular corrosion in stainless steel.

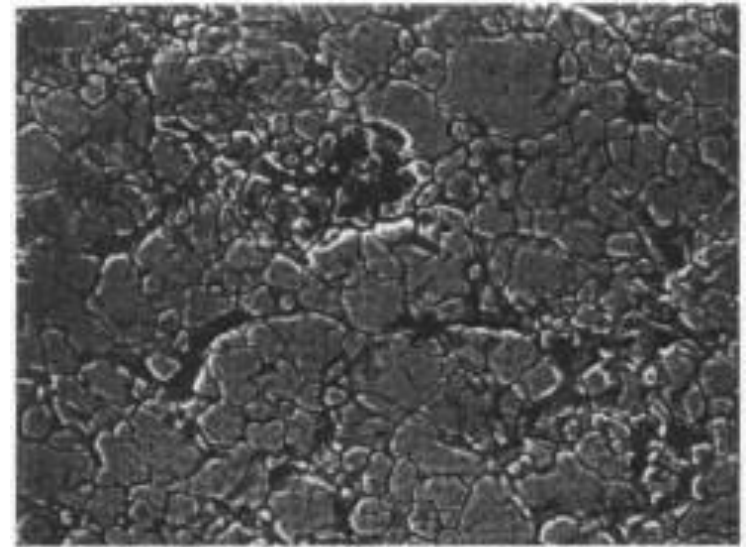
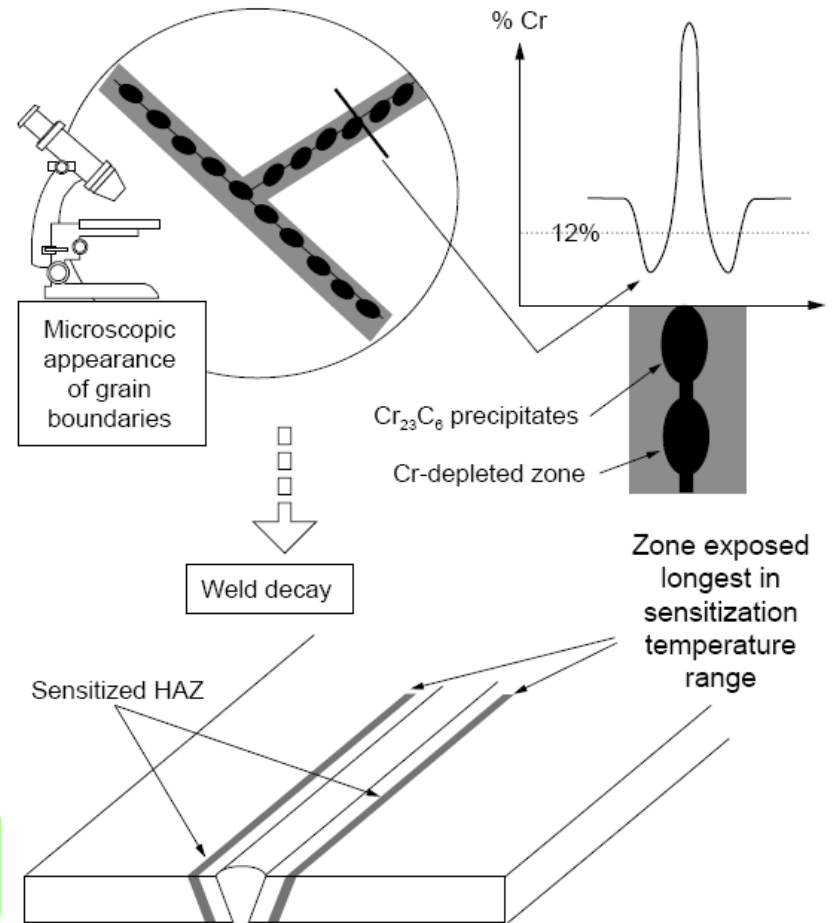


FIGURE 1.13 Intergranular corrosion of a sensitized austenitic stainless steel surface viewed by scanning electron microscopy.

CORROSÃO INTERGRANULAR

Sensitização - durante a soldagem

A corrosão intergranular de **aços inoxidáveis** deve ser considerada quando estes passam por tratamento térmico entre 400 e 900°C causando a **sensitização** destes, ou seja, provocando a **precipitação dos carbetos de cromo** nos contornos dos grãos. A intensidade de sensitização vai depender do tempo, temperatura e teor de C presente no aço.



Solda a arco, por fusão

Corrosão em torno de cordão de solda

Solda a arco – processo por fusão

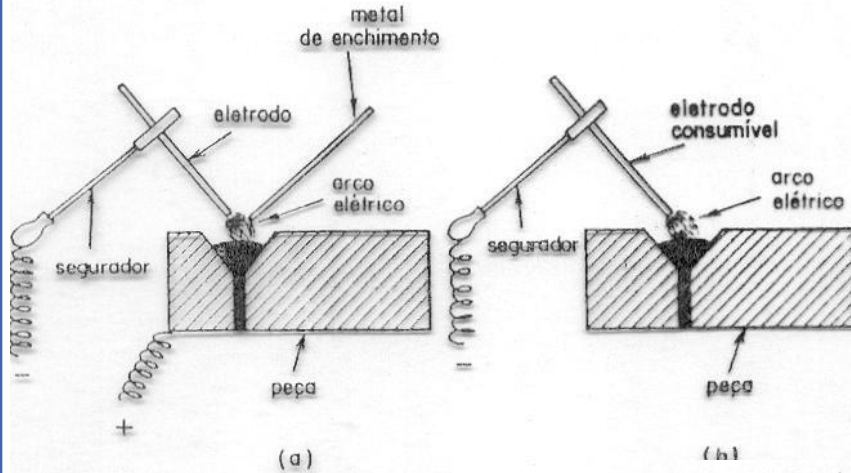


Figura 217 – Representação da soldagem a arco com “eletrodo” (a) e com “eletrodo consumível” (b)

23 Schematic diagram of typical weld defects.

3 Filler Alloys for Stainless Steels^a

Base Metal Alloy	Filler Alloy
301, 302, 304, 308	308
302B	309
304L	308L, 347
309, 309S	309
310, 310S	310
316	316
316L	318, 316L
318, 316Cb	318
321	347
347	347
348	347
405	405Cb, 430
405, 430	308, 309, 310
446	308, 446

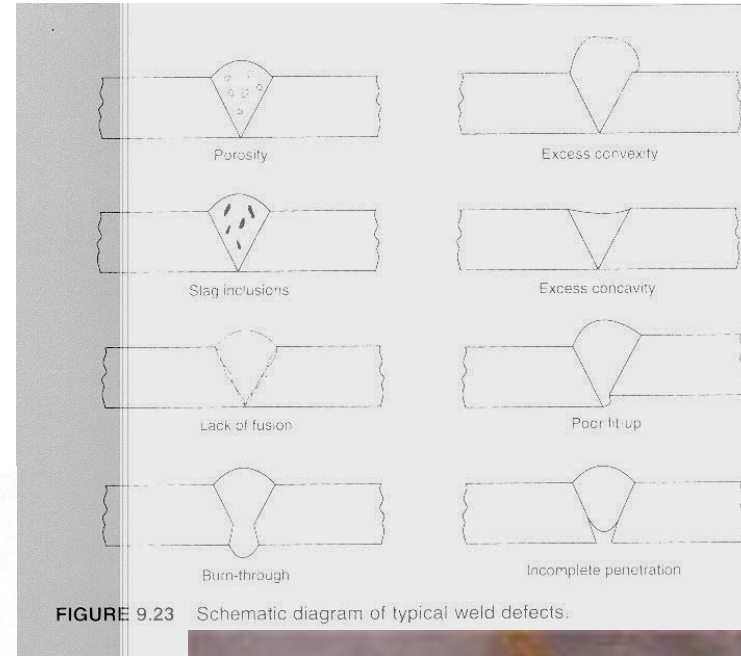
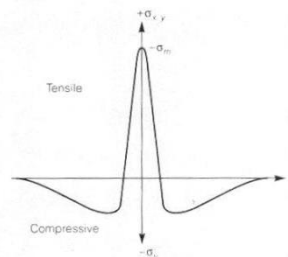
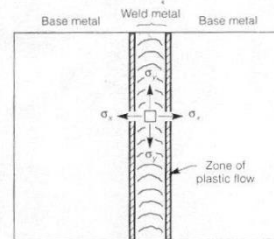


FIGURE 9.23 Schematic diagram of typical weld defects.



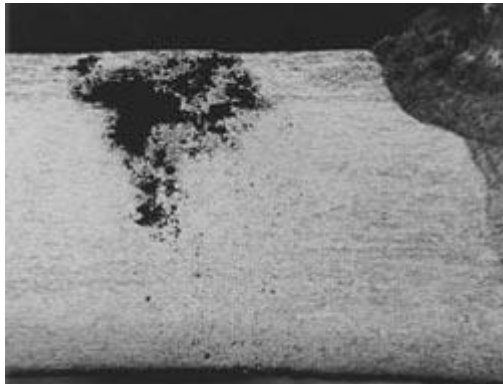
20 Distribution of stress across a butt weld.

Trincas e pites em torno de solda



Corrosão em torno de cordão de solda

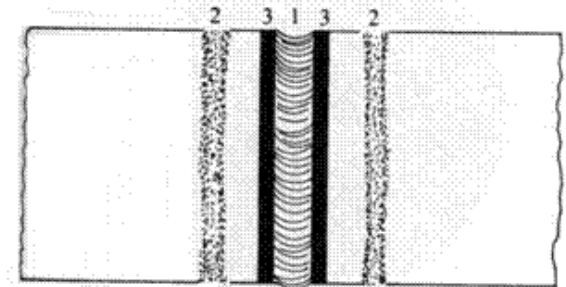
Aços inoxidáveis – dano ocorre a 6-10 mm do cordão de solda



Corrosão intergranular próxima à solda de aço 304



Pites próximos à solda



- 1 – Cordão de solda
- 2 – Corrosão em torno de solda
- 3 – Corrosão em face



Pites próximos à solda - aço 304 barco AMB



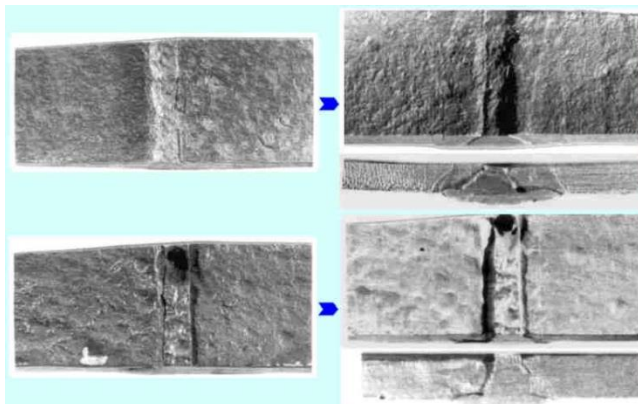
Corrosão em fresta próximo à solda em aço inox 304

Corrosão em torno de cordão de solda

Como prevenir ou recuperar peça sensibilizada

- Submeter o material soldado a um tratamento térmico para solubilização do carbeto de cromo precipitado (1050°C)
- Utilizar aços inoxidáveis contendo Nióbio (AISI-347) ou Titânio (AISI-321). Estes elementos formam carbonetos mais estáveis que os de Cromo, evitando assim a precipitação destes.
- Diminuir o teor de carbono abaixo do valor crítico $0,03\% \text{C}$. Aços com teores abaixo desse valor crítico são classificados como aço de carbono extra baixo e recebem designação L (AISI-304-L e AISI-316-L).

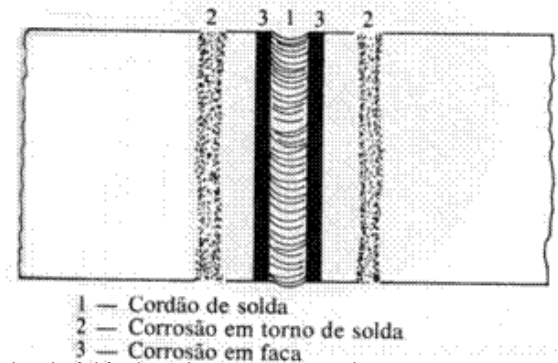
Tubo aço carbono
soldado – defeitos na
solda – CO_2 petróleo



Corrosão em faca

É uma faixa de corrosão intergranular ao longo do material metálico e adjacente a zona de fusão – rente ao cordão de solda

Pode ocorrer após soldagem do aço inoxidável austenítico **estabilizado com titânio ou nióbio**



O mecanismo de corrosão em faca é baseado na solubilidade, em alta temperatura dos **carbeto de titânio ou nióbio**, em aço inoxidável. Quando as chapas são finas, não há material para escoar calor e se atingem temperaturas elevadas dissolvendo os carbonetos do estabilizador; pelo fato das chapas serem finas, se tem o resfriamento rápido (chapas finas) esses carbeto não tem tempo para precipitar e quando a temperatura atingir a faixa de sensitização, precipitam os carbeto de cromo, ficando então o aço sensitizado

Para evitar

Evitar usar chapas finas desses aços estabilizados.

Aquecer o material após soldagem em torno de 1065°C a fim de que haja solubilização dos carbeto de Cr e precipitação dos carbeto de Nb e Ti.

Corrosão intergranular

Ensaio para detectar sensização da liga

ASTM G108 SL-EPR Single Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test

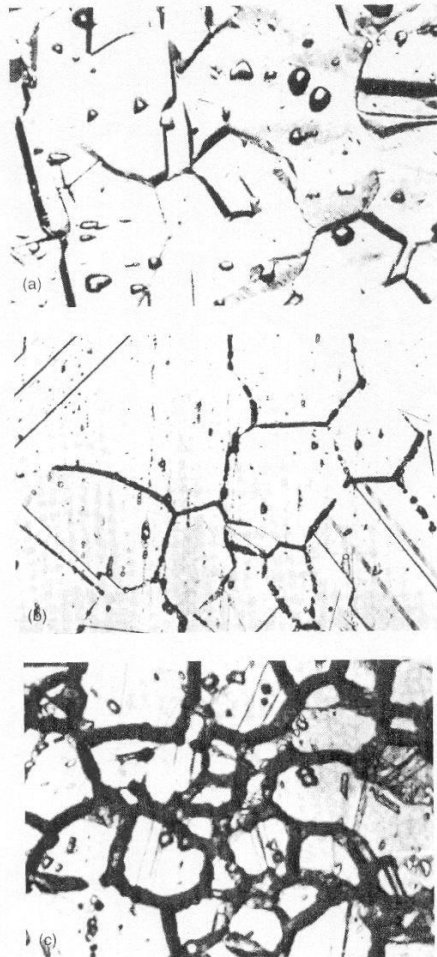


FIGURE 9.6 Oxalic etch structure on Type 304 stainless steel: (a) step; (b) dual; (c) ditch. (From ASTM Standard Practice A262, Annual Book of ASTM Standards, Vol 3.02, p. 4, 15)

ASTM 262 Pratica A

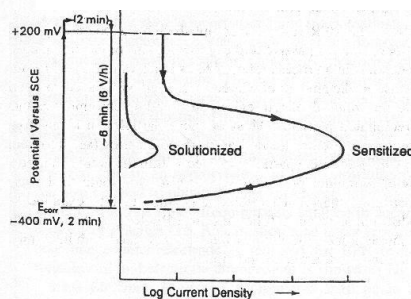
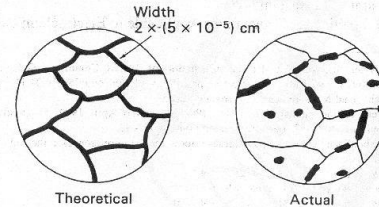


FIG. 1 Schematic EPR Curves for Sensitized and Solutionized AISI Type 304 Stainless Steel

...with the following parameters: the potentiostat shall control the potential within ±



NOTE 1—The calculation of P_a is based on the assumptions illustrated at left. Mild cases of sensitization usually result in a combination of intergranular attack and pitting as illustrated at right (7).

FIG. 2 Schematic Microstructures After EPR Testing

$P_a = Q / \text{Grain Boundary Area}$

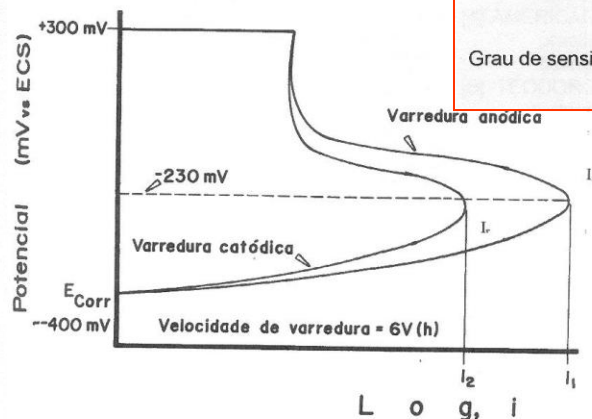
$P_a < 2$ bom

$P_a 2-5$ fracamente sensitizado

$P_a 5-15$ sensitizado

$P_a > 15$ muito sensitizado

Teste DL-EPR



Grau de sensização :

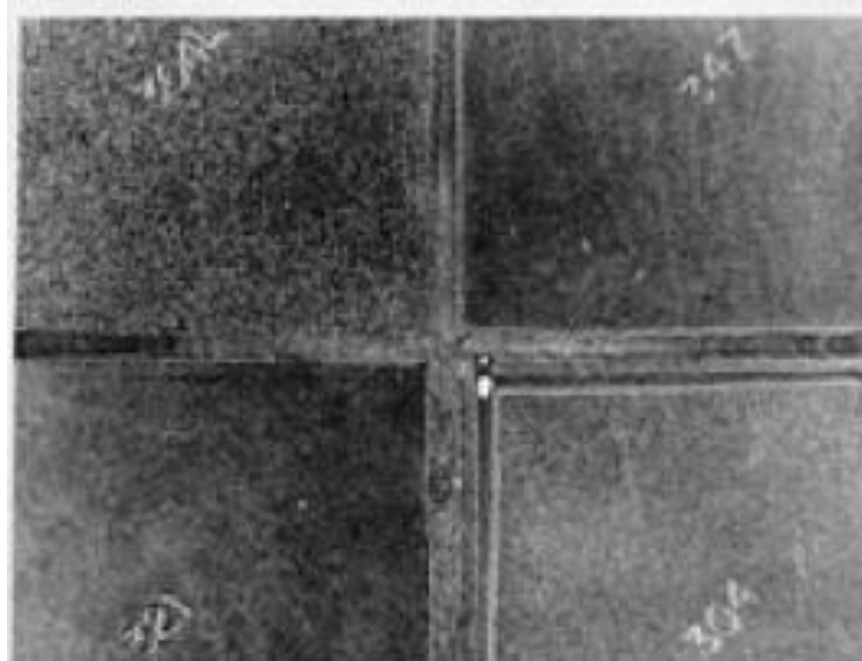
$$GS = \frac{I_r}{I_a} = \frac{4,86 \text{ mA/cm}^2}{51,90 \text{ mA/cm}^2} = 0,0936$$

Figura 3- Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR, para aço do tipo 304. [14]

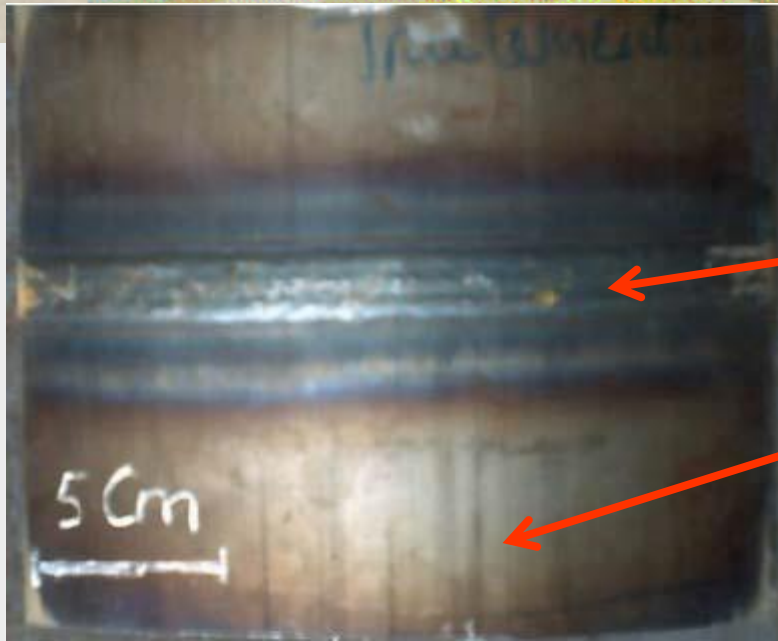
Tem-se utilizado nos ensaios a solução 0,50 M H₂SO₄ + 0,001M KSCN a 30°C como eletrólito e o valor de 6 V/h como velocidade de varrimento.[13]

Corrosão intergranular

Ensaio para detectar sensitização da liga



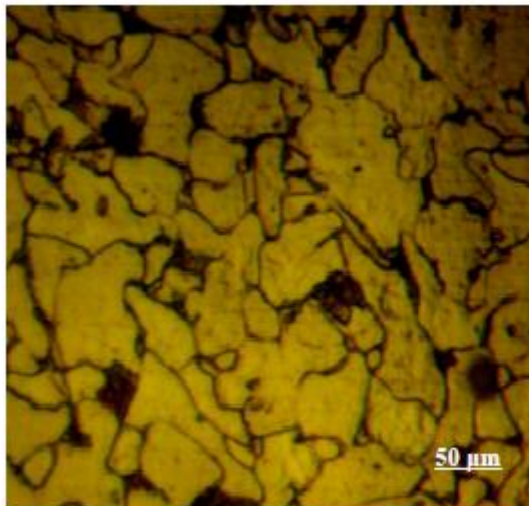
Quatro chapas de aço inox foram soldadas e colocadas em meio de HNO_3/HF e verificou-se corrosão em torno do cordão de solda apenas do aço 304 (inferior direita). O aço 304 com menos carbono, ou seja, 304L, resistiu (superior esquerda). Os aços estabilizados ao Ti - 321 (inferior esquerda) e o estabilizado ao Nb, 347 (superior direita) também resistiram.



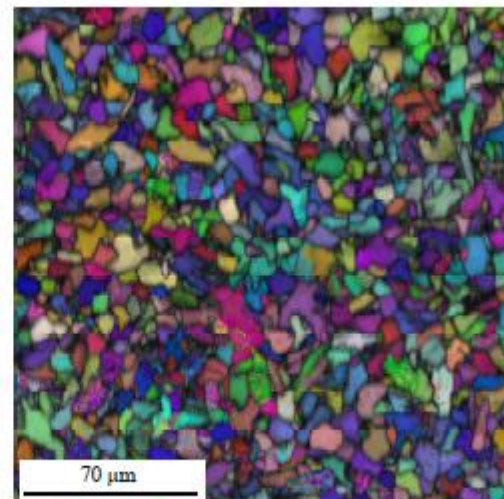
Metal de solda

Metal Base

Estrutura do metal base



(a)
15



(b)
Idalina Vieira Aoki

07/11/2023

Estrutura do metal base próximo ao metal de solda (4mm do cordão do solda)

