

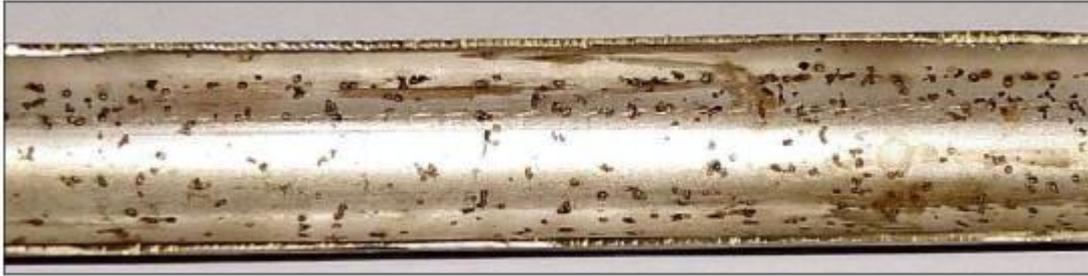
CORROSÃO POR PITES

CARACTERÍSTICAS

- ✓ Tipo de corrosão extremamente localizada;
- ✓ Pode resultar na perfuração do metal;
- ✓ Pode ocorrer de modo extremamente isolado ou de modo tão agrupado que se assemelha a uma corrosão generalizada;
- ✓ Difícil de avaliar devido ao tamanho e porque, frequentemente, se encontra coberto por uma camada de produto de corrosão;
- ✓ Apresenta tamanhos e profundidades variáveis sobre o mesmo substrato;
- ✓ Apresenta natureza estocástica;
- ✓ Muito comum em metais passivos onde a película é quebrada localmente;
- ✓ Quase sempre envolve íons haleto, particularmente o cloreto;
- ✓ Geralmente o diâmetro de abertura é menor ou igual à profundidade;
- ✓ Tem tendência para crescer perpendicularmente à superfície atacada, e no sentido da gravidade.

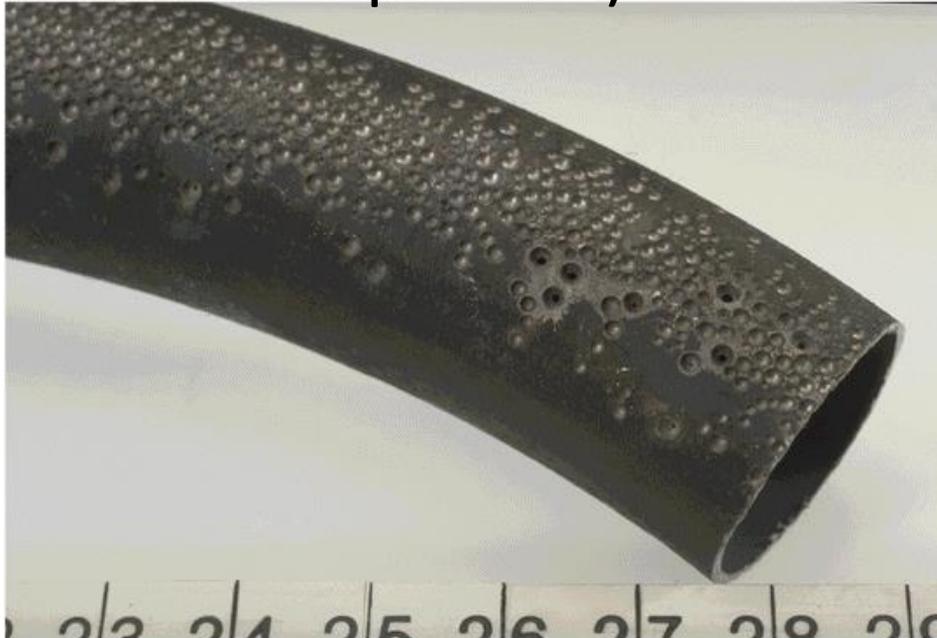
EXEMPLOS

Pites em aço inoxidável em meio contendo cloretos



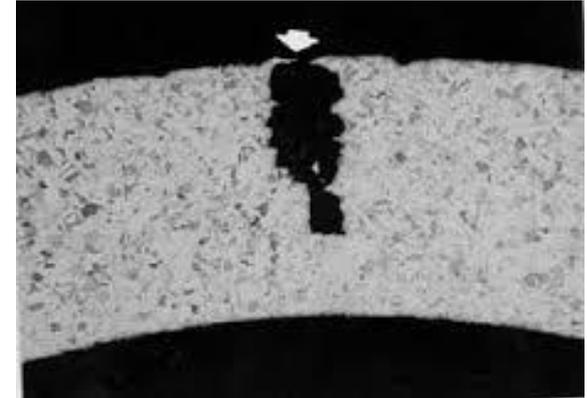
<http://www.nem.org.uk/rust2.htm>

Pites em tubo de Ti (bobina de aquecimento)



<http://sirius.mtm.kuleuven.be/Research/corr-o-scope/hcindex1/tutorial2.htm>

Seção transversal de tubo aço inoxidável com corrosão por pites



<http://corrosion.ksc.nasa.gov/pittcor.htm>

Sistema de ar condicionado –
duto de ar de Alumínio



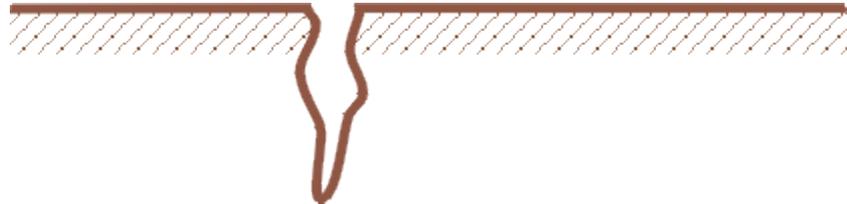
Geometria dos Pites



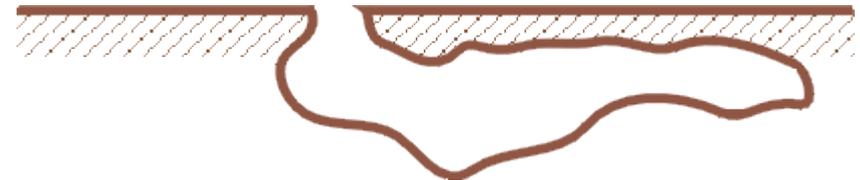
Elíptico



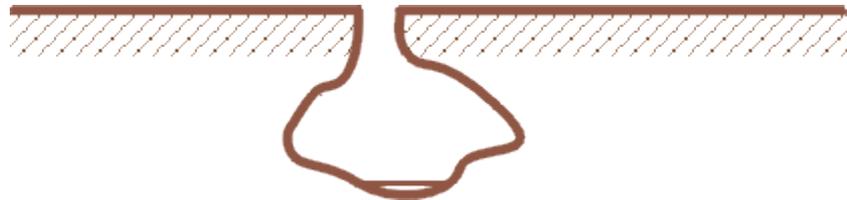
Raso e Largo



Estreito e Profundo



Subsuperficial



Sub-superficial



Horizontal



Ataque ao longo de grãos verticais

<http://www.corrosion-doctors.org/Forms-pitting/shapes.htm>

Definições

Corrosão por pite

Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

**Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica**



Inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde estão presentes defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces.

Ocorre frequentemente na presença de agentes específicos (íons cloreto, brometo).

Definições

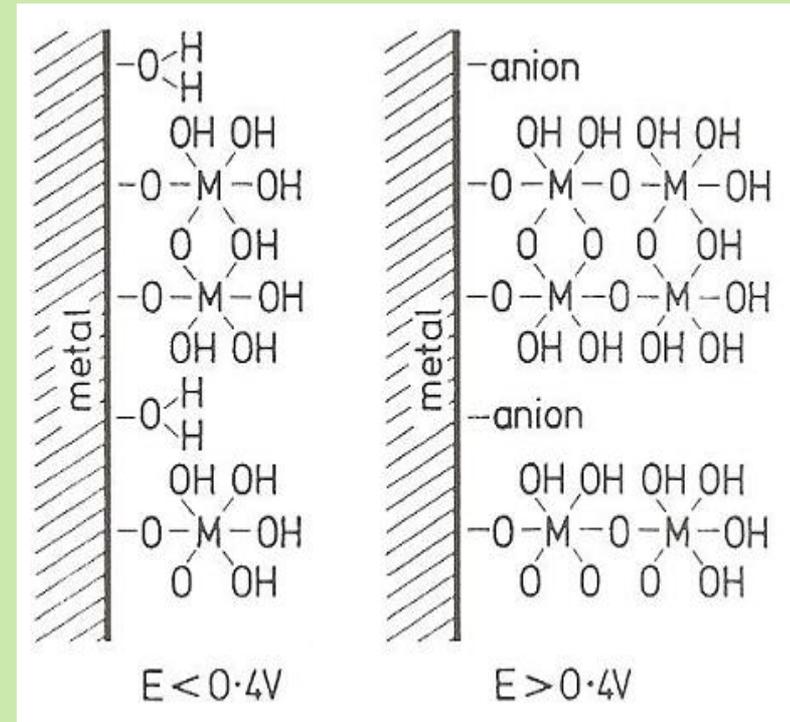
Corrosão por pite

Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica



Passivação - Reduz drasticamente a transferência de cátions do metal para o meio;

Repassivação – regeneração da película passiva quando agentes agressivos danificam a película passiva.

Definições

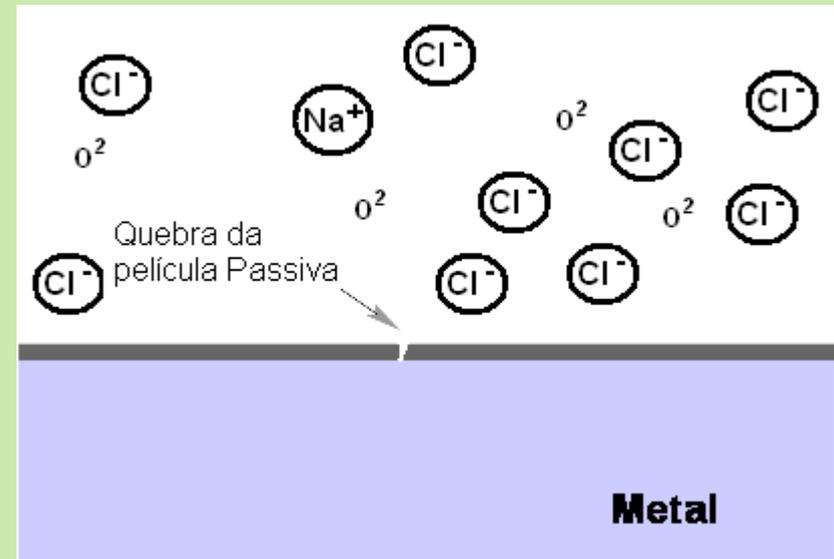
Corrosão por pite

Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica



Definições

Corrosão por pite

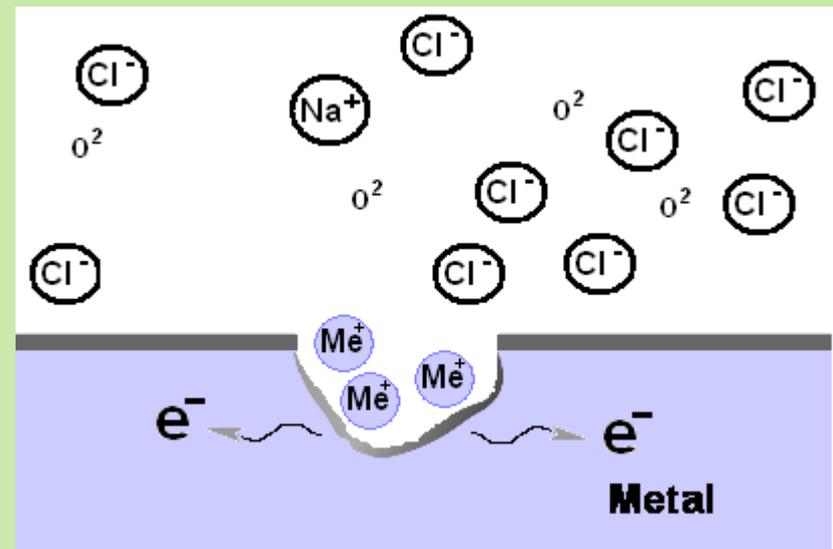
Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

reação anódica ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{+n} + n\text{e}^-$)



Definições

Corrosão por pite

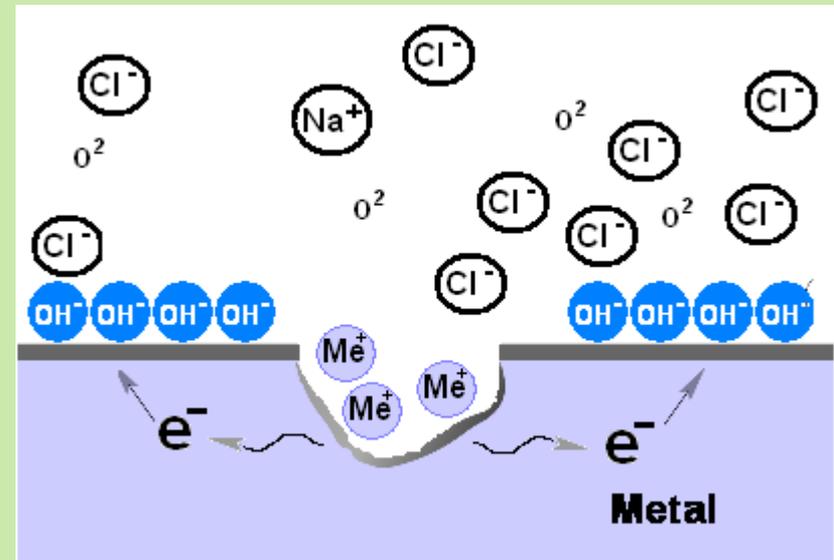
Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

Reação de redução do oxigênio, que se encontra na superfície adjacente
 $(O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-)$



Definições

Corrosão por pite

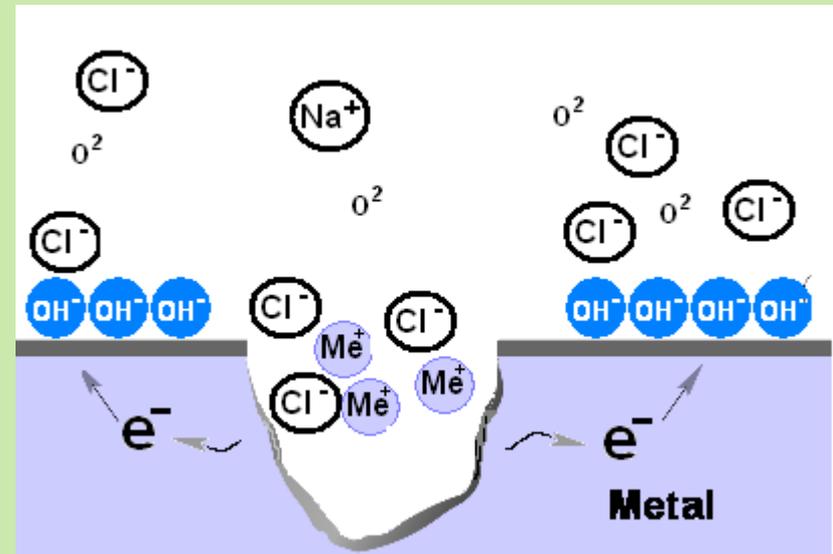
Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

O excesso de carga positiva Me^{+n} atrai íons cloreto para o interior do pite.



Definições

Corrosão por pite

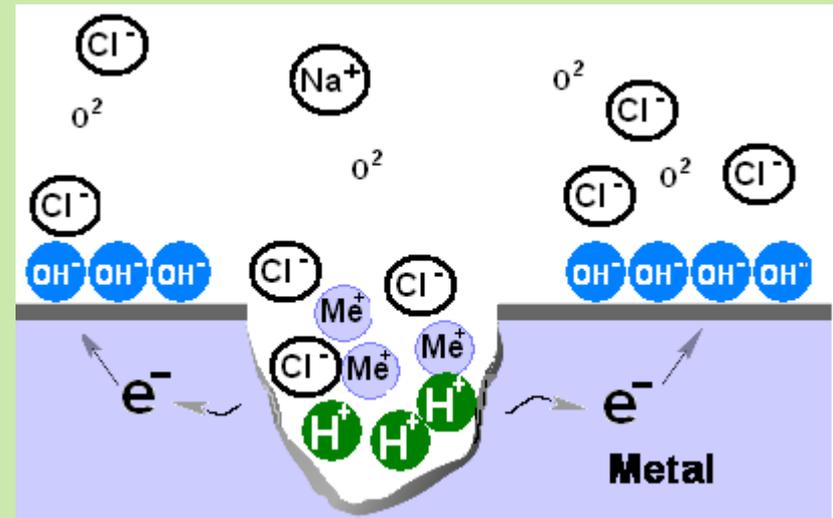
Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

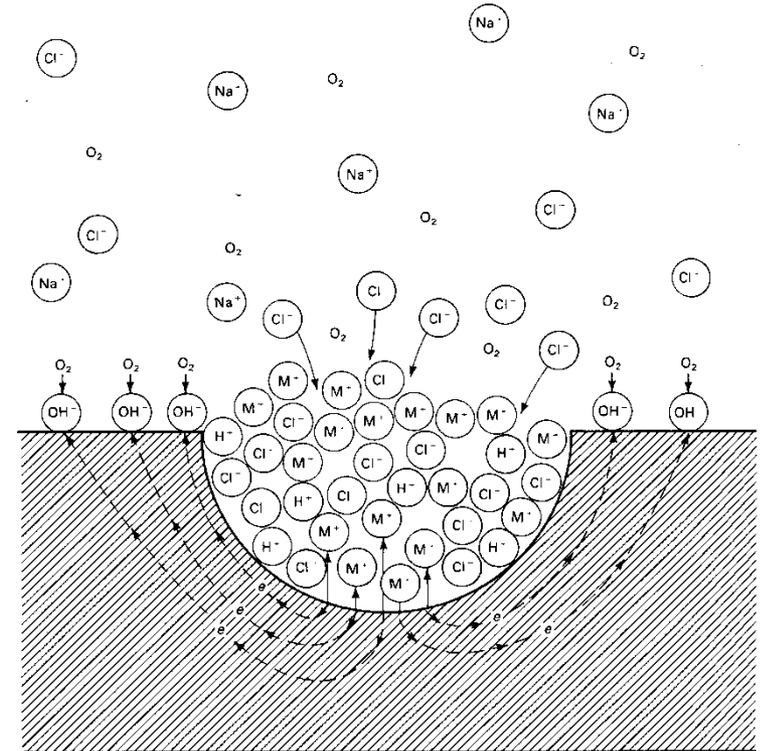
A alta quantidade de Me^+Cl^- , leva à hidrólise, que é a formação de **ácido clorídrico** por meio da reação $\text{M}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^+\text{OH}^- + \text{H}^+\text{Cl}^-$ o que diminui o pH local.



Corrosão por Pite - Mecanismo

Nucleação:

- adsorção de Cl^-
- concentração crítica de Cl^-
- ruptura das ligações da película passiva
- região anódica localizada



Nem todo pite que nucleia cresce tornando-se um pite estável, é comum ocorrer a repassivação de pites

Corrosão por Pite - Mecanismo

Crescimento:

- Dissolução:

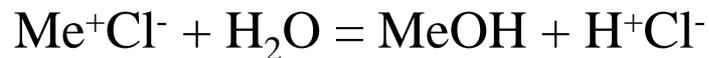


- Reação catódica:

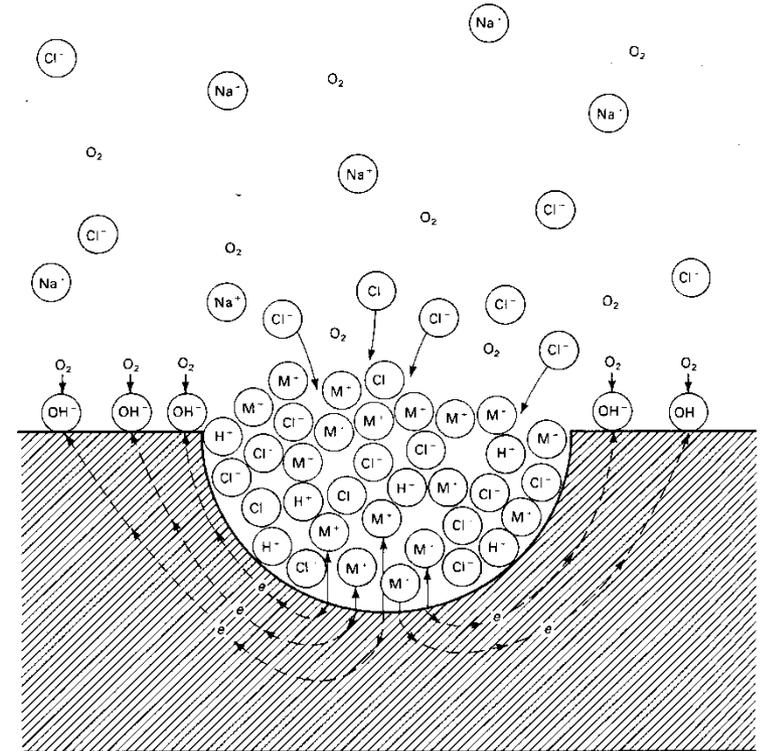


- Migração de íons Cl^{-}

- Acidificação:



- Mais dissolução – nova migração de Cl^{-} - mais acidificação...



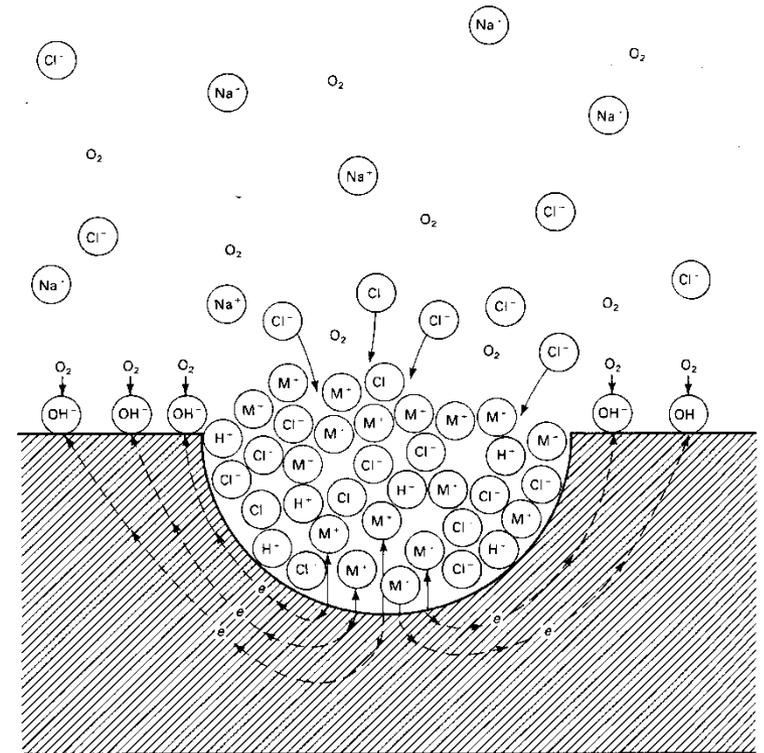
Corrosão por Pite - Mecanismo

Crescimento:

- efeito galvânico:

superfície de pite \ll superfície
catódica

- Solução ácida no interior do pite



Definições

Corrosão por pite

Passivação-Repassivação

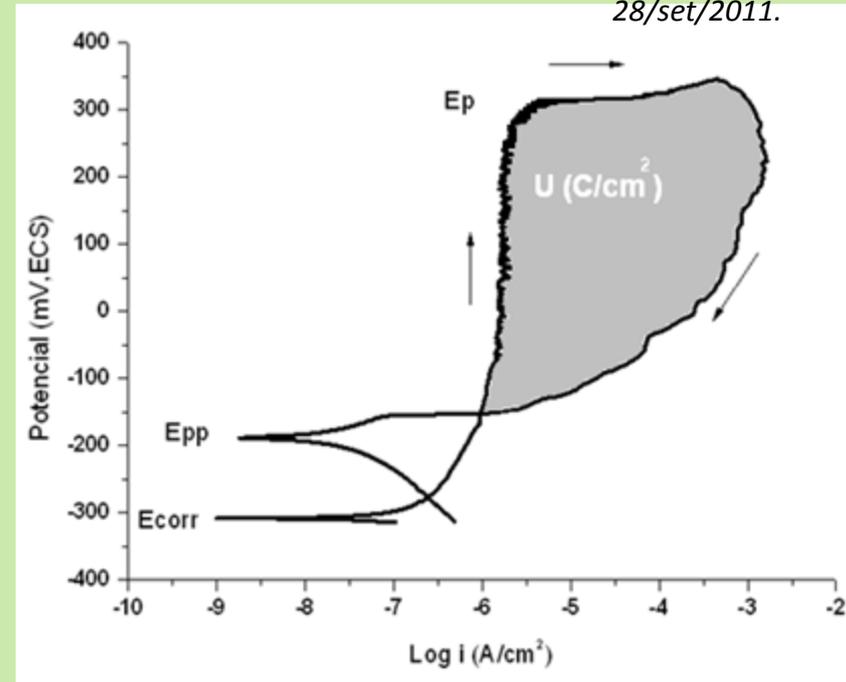
Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

Abaixo de E_{pp} pites não nucleiam e não crescem, **acima de E_{pp}** não ocorre nucleação de novos pites mas pites pré-existentes podem crescer

Referência: CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J.W.
Exame de Qualificação para Mestrado,
28/set/2011.

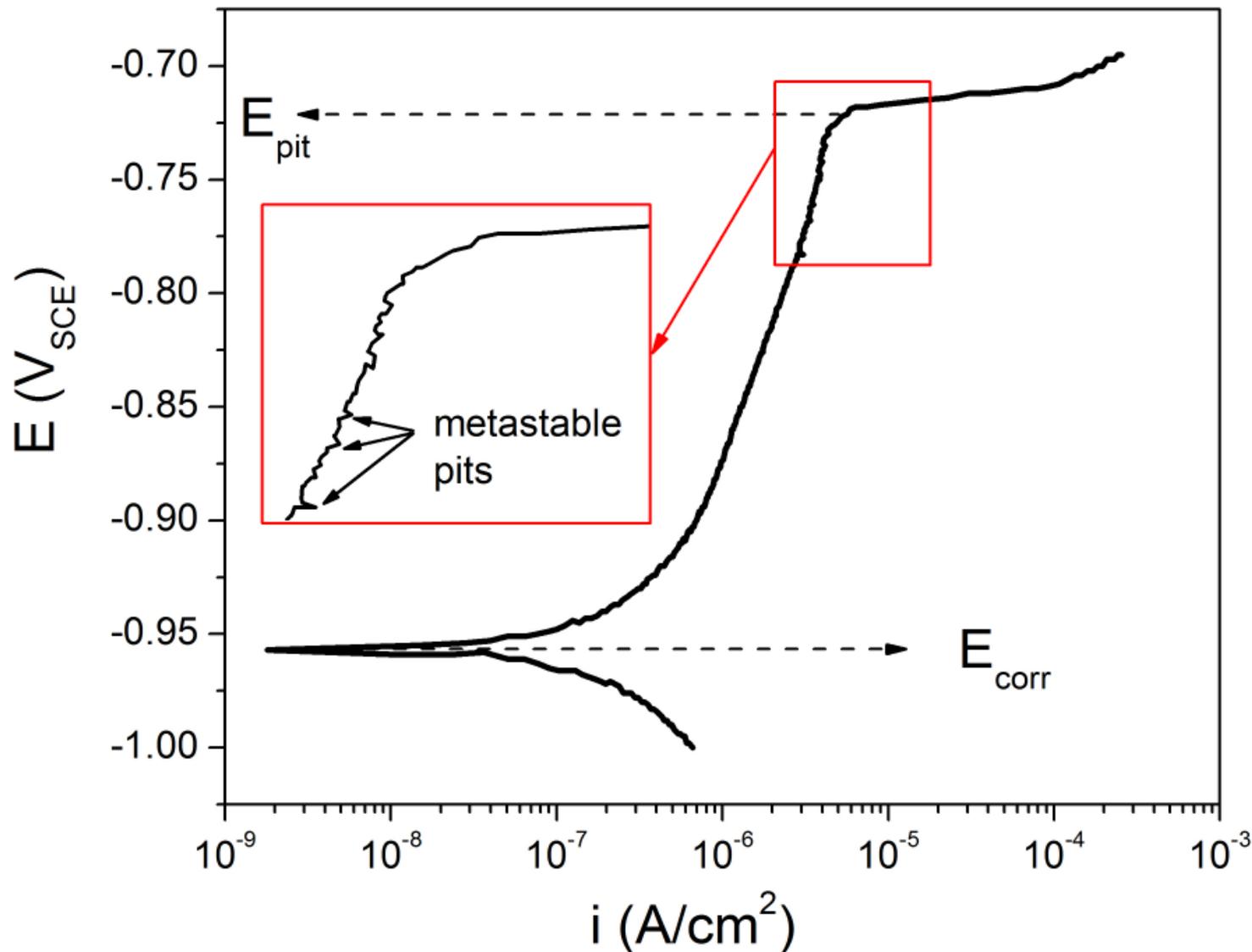


E_{corr} a polarização muda da condição de polarização catódica para a condição de polarização anódica.

E_p Potencial de pite o qual indica o potencial, a partir do qual, pelo menos um pite nucleia e cresce continuamente.

E_{pp} Potencial de repassivação ou de proteção, o qual indica o valor de potencial abaixo do qual o material é imune à corrosão por pite.

Curva de polarização de um metal passivo



As oscilações na corrente próximas ao potencial de pites é consequência da formação de pites metaestáveis (nucleiam e repassivam)

Definições

*Referência: CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J.W.
Exame de Qualificação para Mestrado,
28/set/2011.*

Corrosão por pite

Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

Adsorção competitiva entre o ânion agressivo (geralmente o Cl^-) e a espécie responsável pela passivação;
Encontra suporte no fato de que a adição de ânions como sulfato e nitrato retarda o aparecimento de pites.

Definições

*Referência: CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J.W.
Exame de Qualificação para Mestrado,
28/set/2011.*

Corrosão por pite

Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

Aumento da condutividade iônica da película pela penetração do ânion adsorvido através dos defeitos na estrutura desta.

Aumenta o campo elétrico para a saída dos cátions do metal, provocando o início do ataque local.

Definições

*Referência: CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J.W.
Exame de Qualificação para Mestrado,
28/set/2011.*

Corrosão por pite

Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

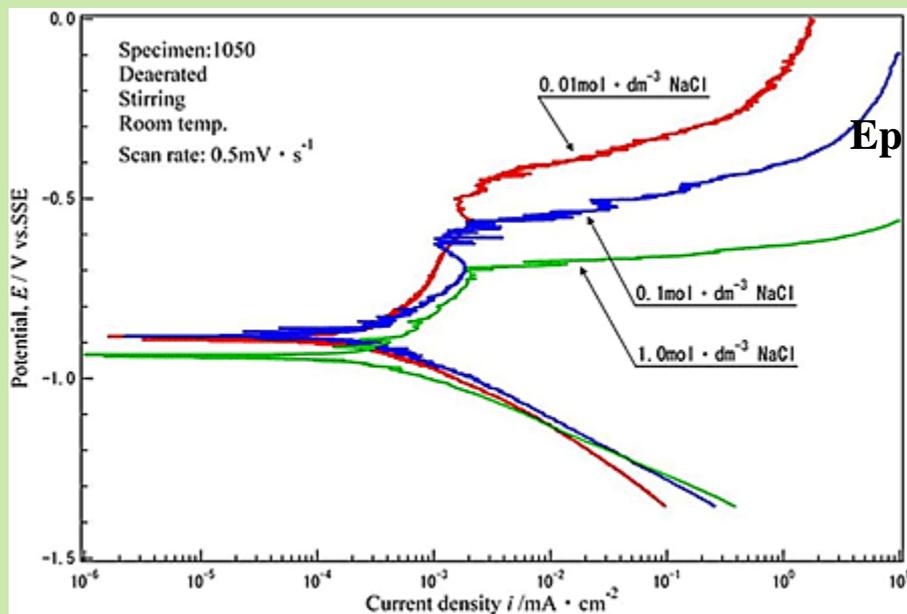
Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Nucleação do pite: Modelos de adsorção
Modelos de penetração
Ruptura mecânica

Diminuição da força de coesão da película passiva pela adsorção do ânion, enfraquece localmente a película passiva dando origem à nucleação do pite.

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

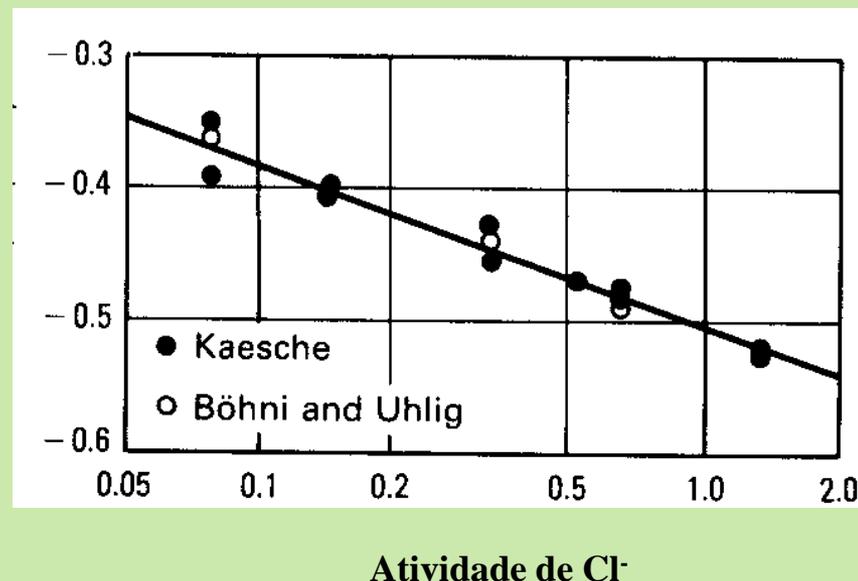
- ✓ Presença de ânions agressivos – haletos, ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- ✓ Concentração de ânions agressivos:



Al 1050 em solução desaerada com diferentes concentrações de Cl^-

R. Shimamura, A. Sugimoto, T. Fujiwara, O. Seri

<http://www.lm-foundation.or.jp/english/abstract-vol45/abstract/04.html>



Efeito da atividade do íon cloreto sobre o potencial de pite do alumínio 1199 em soluções de NaCl. [HOLLINGSWORTH, E. H.; HUNSICKER, H. Y. *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. In: KORB, L. J. et al. *Metals Handbook - Corrosion*, ASM, Metal Park, Ohio, 1989, 9ed., v. 13, p.583-584.]

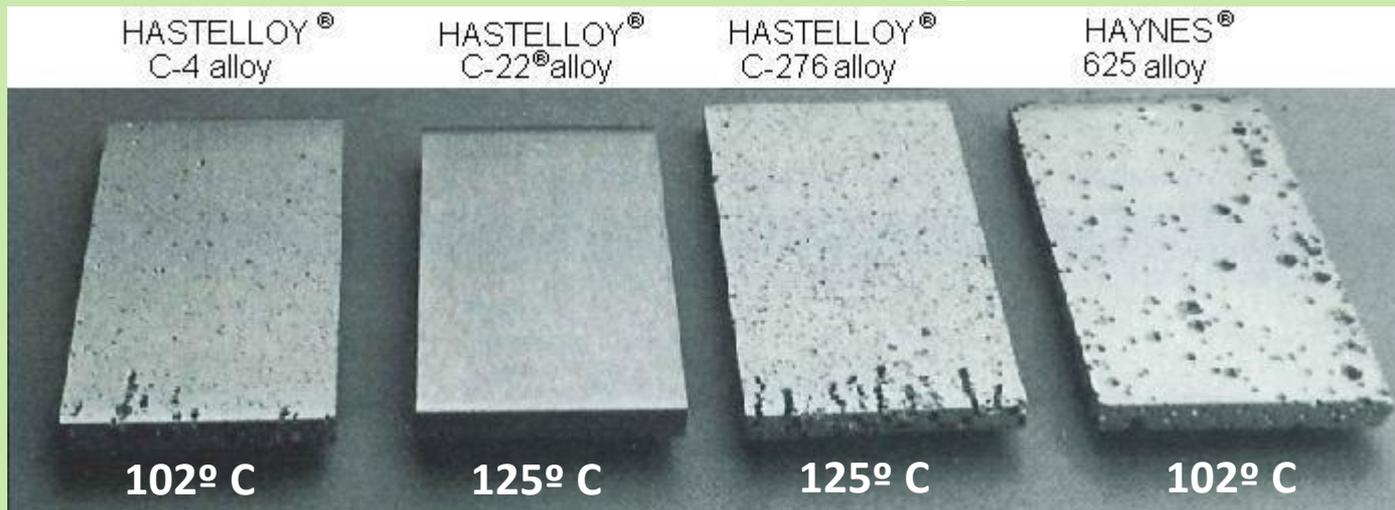
↑ $[\text{Cl}^-]$ → ↓ E_{pite}

Quanto maior a agressividade do ânion, menor o E_{pite} .

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

✓ **Presença de espécies oxidantes** – Fe^{3+} , Cu^{2+} , O_2 , etc.

Ligas Ni-Cr-Mo



ASTM G48 – 11,5% H_2SO_4 + 1,2% HCl + 1% FeCl_3 + 1% CuCl_2 .

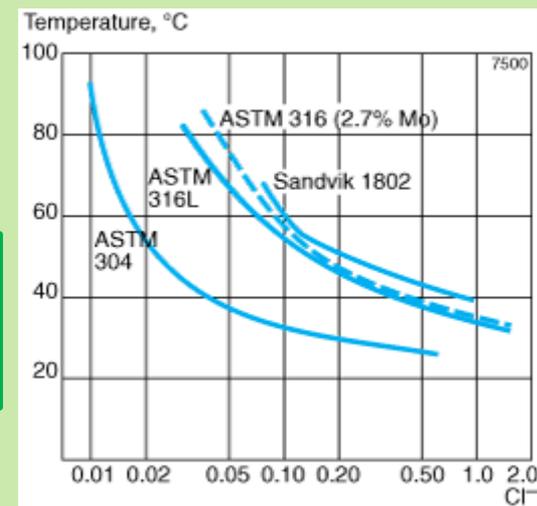
<http://www.haynesintl.com/hastelloyc276alloy/HASTELLOYC276AlloyLCD.htm>

Teste acelerado que permite distinguir entre as ligas mais resistentes à corrosão por pites

✓ **Composição do material** – a figura acima mostra que a liga **Hastelloy C-22** apresenta **maior resistência à corrosão por pites** que as demais.

ASTM G155 - Temperatura crítica de pite em função da concentração de cloretos para diferentes materiais

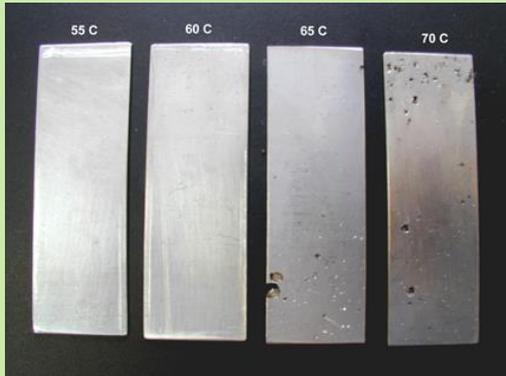
<http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/wire/sandvik-1802/>



FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

✓ Temperatura

↑ T → aumenta o número de pites

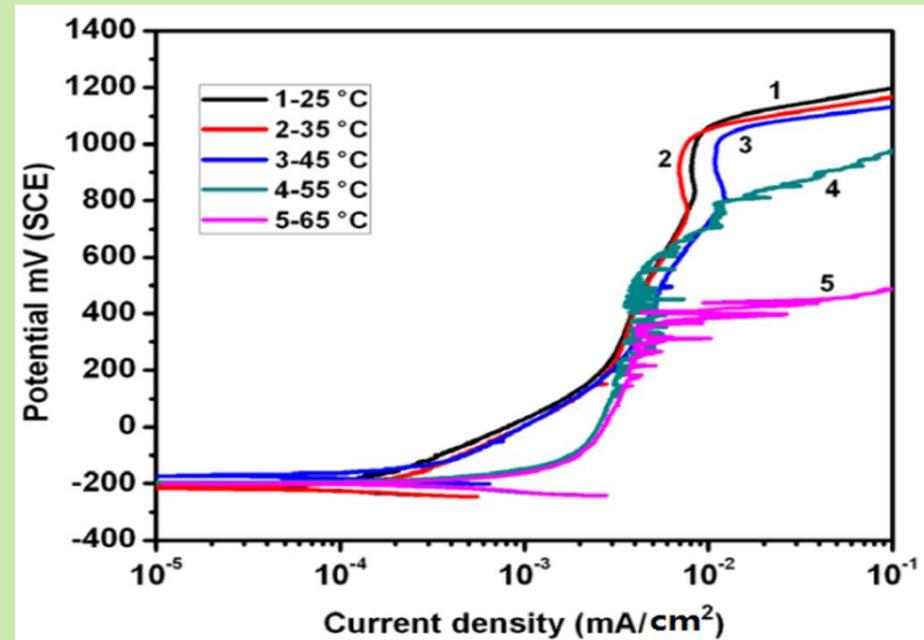


Efeito da temperatura sobre a resistência à corrosão por pites do aço super ferrítico S44660 em solução 6% de cloreto férrico

<http://www.ssina.com/corrosion/crevice-pitting.html>

↑ T → ↓ Epite

Curvas de polarização para o aço inoxidável duplex em NaCl 0,1 M, aerado, em diferentes temperaturas (ref. 63 do artigo)



Kai Wang Chan and Sie Chin Tjong *Materials* 2014, 7, 5268-5304

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

✓ Presença de inibidores de corrosão – molibdatos, tungstatos, cromatos (oxiânions), sulfatos, nitratos.

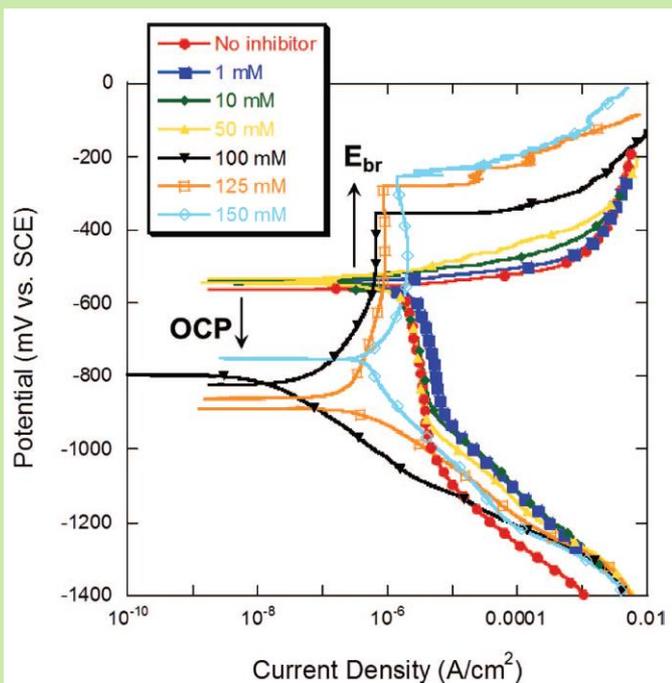


Figure 2. Naturally aerated polarization curves for AA2024-T3 in 0.1 M NaCl solution at varying Na_2MoO_4 concentrations.

O. López-Garrity, G.S. Frankel *Journal of the Electrochemical Society*, 161(3), C95-C106, 2014

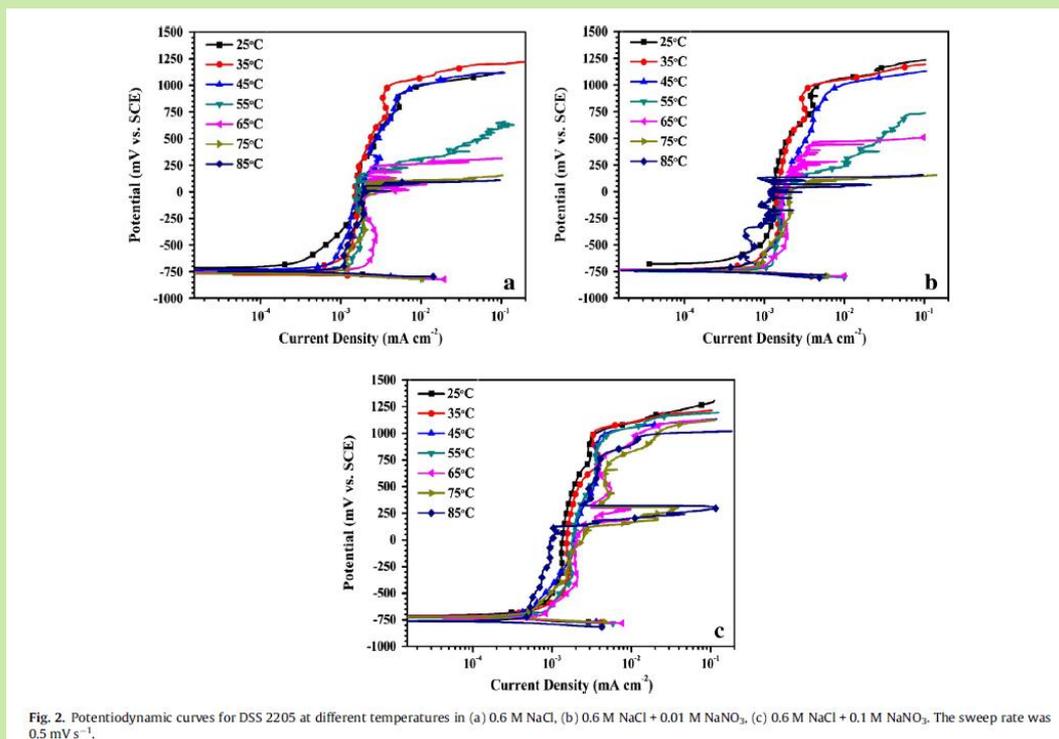


Fig. 2. Potentiodynamic curves for DSS 2205 at different temperatures in (a) 0.6 M NaCl, (b) 0.6 M NaCl + 0.01 M NaNO_3 , (c) 0.6 M NaCl + 0.1 M NaNO_3 . The sweep rate was 0.5 mV s^{-1} .

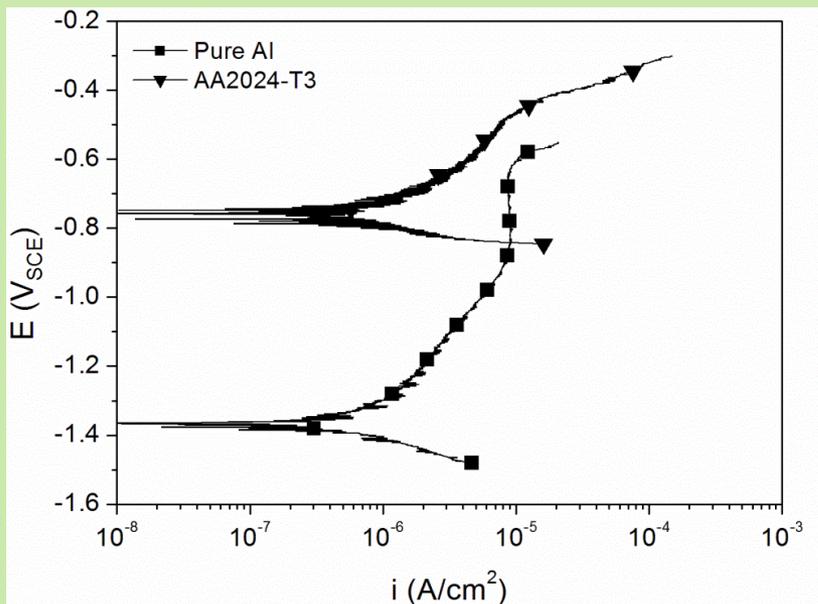
M. Zakery, M.H. Moayed *Corrosion Science*, 85, 222-231, 2014

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

- ✓ **Presença de O_2** – necessário para a formação da película passiva (geralmente um óxido), porém alimenta a reação catódica uma vez iniciado o pite.
 - ✓ **IMPORTANTE** – a repassivação do pite pelo oxigênio é dificultada pela baixa solubilidade desta espécie em soluções concentradas.
- ✓ **Velocidade relativa do meio:**
 - ✓ **Solução estagnada favorece à formação de depósitos** sob os quais a corrosão por pite pode se desenvolver – cria ambiente mais agressivo e condições para aeração diferencial;
 - ✓ **Meios muito velozes podem danificar mecanicamente a película** provocando a corrosão localizada – especialmente danoso quando se tem mudança de direção ou redução de pressão.

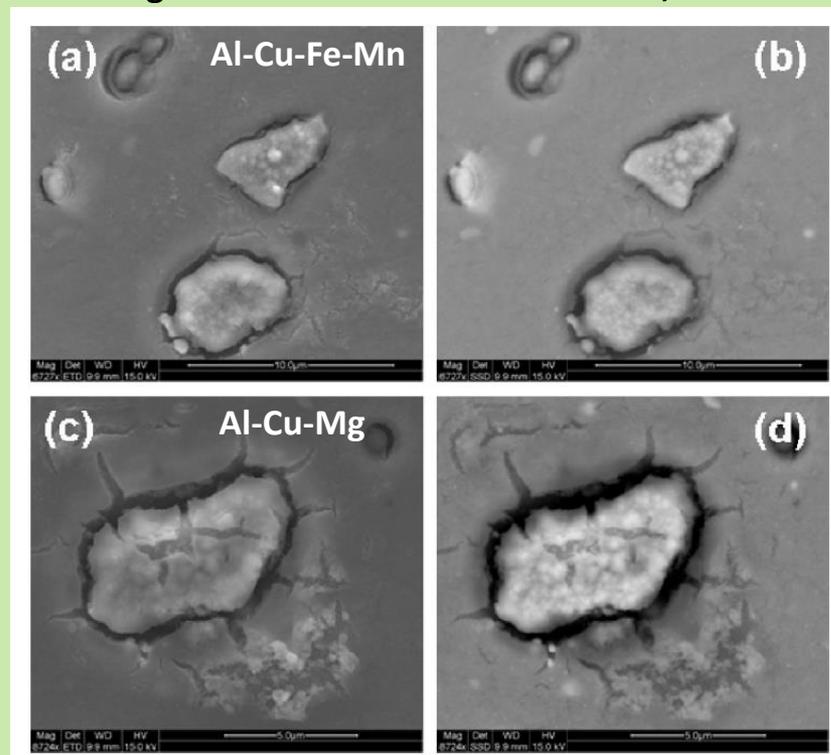
FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

- ✓ **Presença de intermetálicos e precipitados de fases secundárias** – camadas de óxido geralmente são mais frágeis nas proximidades das imperfeições microestruturais (pontos preferenciais para o ataque localizado):
 - ✓ Diferença de dureza entre as partículas de fases secundárias e a matriz pode causar deformação local durante a fabricação da peça gerando uma região mais propensa ao ataque localizado;
 - ✓ Formação de micropilhas galvânicas entre o precipitado e a matriz da liga.



N. L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A.E. Hughes, J. M. C. Mol, S. J. Garcia, X. Zhou and G. E. Thompson Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments

Liga 2024 – 120 minutos em NaCl 0,1 M



A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch Corrosion Science 53 (2011) 17–26

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

✓ **Acabamento superficial** - peças polidas são menos suscetíveis à corrosão por pites

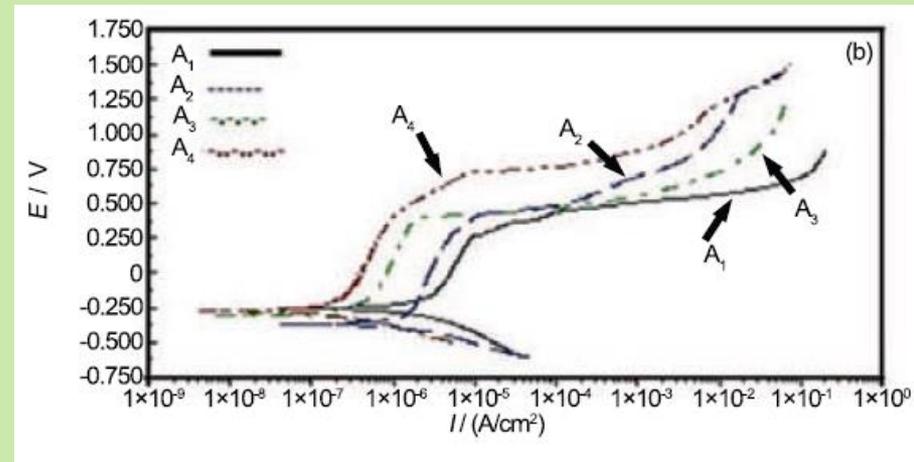
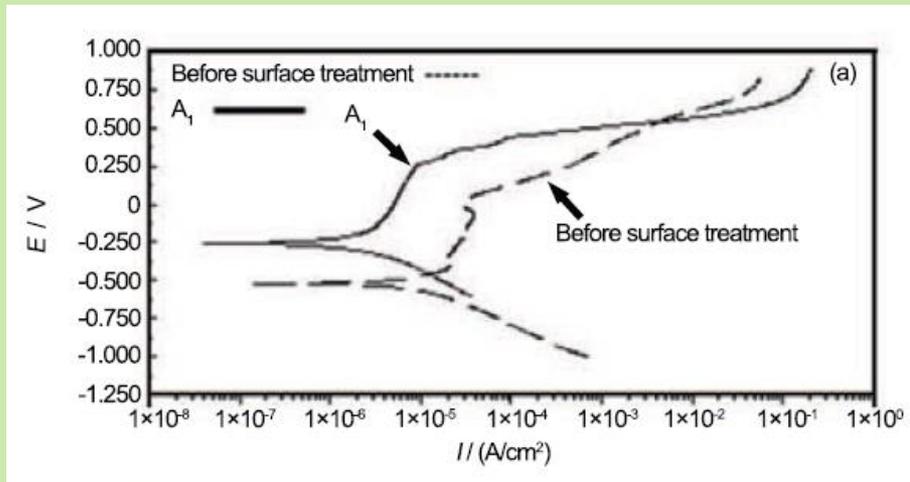


Table 2 Surface treatment methods

| Sample | Method | Time | Temp. |
|----------------|-----------------------------------------------------------|--------|-------|
| A ₁ | Passivation by 30 wt pct HNO ₃ and 2 wt pct Hf | 30 min | 60°C |
| A ₂ | Passivation by 40 wt pct HNO ₃ and 2 wt pct HF | 30 min | 60°C |
| A ₃ | Passivation by 50 wt pct HNO ₃ and 2 wt pct HF | 30 min | 60°C |
| A ₄ | Passivation by 60 wt pct HNO ₃ and 2 wt pct HF | 30 min | 60°C |

E. Jafariy and M. J. Hadianfard Influence of Surface Treatment on the Corrosion Resistance of Stainless Steel in Simulated Human Body Environment *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.25 No.5, p. 611, 2009

COMO PREVENIR A CORROSÃO POR PITES

- Seleção adequada de materiais com maior resistência à corrosão por pites: Ti > Hastelloy C (Ni-Cr-Mo-W-Fe(4-7%)) \cong Chlorimet 3 (Cr-Mo-Ni) > Hastelloy F (Ni-Cr-Mo-Nb-Fe(21%)) \cong Durimet (Fe-Ni-Cr-Mo-Cu) > Aço Inox 316 (Fe-Cr(16-18%)-Ni(10-14%)-Mo(2-3%)) > Aço Inox 304 (Fe-Cr(18-20%)-Ni(8-10,5%))

Efeito da adição de elementos de liga na resistência à corrosão por pites do aço inoxidável

| Elemento | Cr | Ni | Mo | Si | Ti e Nb | S e Se | C | N |
|----------|---------|---------|---------|---------------------------------|---------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| Efeito | Aumenta | Aumenta | Aumenta | Diminui. Aumenta junto com o Mo | Sem efeito aparente. Diminui em FeCl ₃ | Diminui | Diminui | Aumenta |

M. G. Fontana. Corrosion Engineering, pag. 71, third edition, McGraw-Hill

- Controle do pH, da concentração de íons cloreto (e outros) e da temperatura – fatores que tendem a aumentar a suscetibilidade à corrosão por pites;
- Adição de inibidores de corrosão em quantidade suficiente para agir em toda a superfície – quantidades inadequadas podem aumentar a suscetibilidade à corrosão por pites;
- Uso de proteção catódica ou anódica.

Corrosão por Pites - Avaliação

- **Imersão**

- **ASTM G48** (aços inoxidáveis)
 - 6% FeCl₃
 - TCP
 - Exame visual;
 - profundidade e densidade de pite (**ASTM G46**)

- **Ensaio Acelerado**

- Câmara de Névoa Salina (**ASTM G85**)

- **Eletroquímica**

- Polarização Cíclica (**ASTM G61**)

Corrosão por Pite - Avaliação

- **Imersão**
 - **ASTM G48** (aços inoxidáveis)
 - 6% FeCl_3
 - TCP
 - Exame visual;
 - profundidade e densidade de pite (**ASTM G46**)

Corrosão por Pite - Avaliação

- **Imersão**

- ASTM G48 (aços inoxidáveis)
 - 6% FeCl₃
 - TCP
 - Exame visual;
 - profundidade e densidade de pite (ASTM G46)

- **Ensaio Acelerado**

- Câmara de Névoa Salina (ASTM G85)

- **Eletroquímica**

- Polarização Cíclica (ASTM G61 - p/ Fe-Ni-X e Co-X); Método Potenciostático; Método Galvanostático; Método do Riscamento



<http://www.worldoftest.com/saltspraytester.htm> - em 29/maio/2012



•[http://www.ipt.br/solucoes/235-selecao e caracterizacao de revestimentos e materiais metalicos para a prevencao da corrosao.htm](http://www.ipt.br/solucoes/235-selecao-e-caracterizacao-de-revestimentos-e-materiais-metlicos-para-a-prevencao-da-corrosao.htm) - em 29/maio/2012

Câmara de Névoa Salina (ASTM G85)

Aço Inoxidável 304



Figura 4.26 - Amostras com tratamento de nitretação em banho de sais.
a) solubilizada, b) solubilizada-sensitizada, c) solubilizada-soldada
(Referência: Silvio Tado Zanetic, Relatório Final do Auxílio à Pesquisa Fapesp, processo: 00/12162-5)

Figura 4.26a: Após 24 horas de ensaio verificou-se o aparecimento de corrosão proveniente do metal-base nas bordas dos três corpos de prova. Após este período retirou-se dois corpos de prova da câmara, permanecendo o terceiro até 48h, que apresentou pontos de corrosão na superfície ensaiada após este período, o ensaio foi então interrompido.

Figura 4.26b: Após 24 horas de ensaio verificou-se o aparecimento de corrosão proveniente do metal-base nas bordas dos três corpos de prova e aparecimento de corrosão proveniente do metal-base em cerca de 10% da superfície ensaiada de um dos três corpos de prova, o ensaio foi então interrompido.

Figura 4.26c: Após 24 horas verificou-se o aparecimento de corrosão proveniente do metal-base em toda superfície ensaiada dos três corpos de prova, o ensaio foi então interrompido.

Corrosão por Pite - Avaliação

- **Imersão**

- ASTM G48 (aços inoxidáveis)
 - 6% FeCl₃
 - TCP
 - Exame visual; perda de massa;
 - profundidade e densidade de pite (ASTM G46)

- **Ensaio Acelerado**

- Câmara de Névoa Salina (ASTM G85)

- **Eletroquímica**

- Polarização Cíclica (ASTM G61)

Curva de Polarização Cíclica

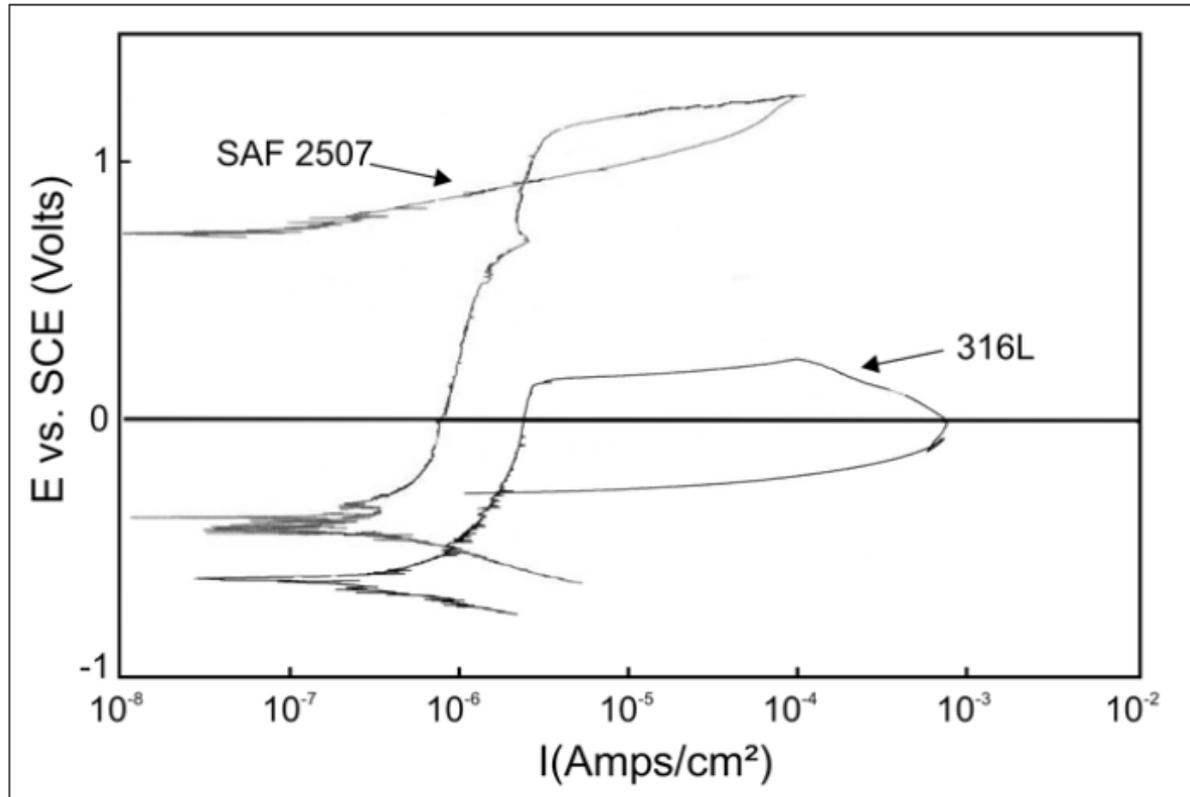
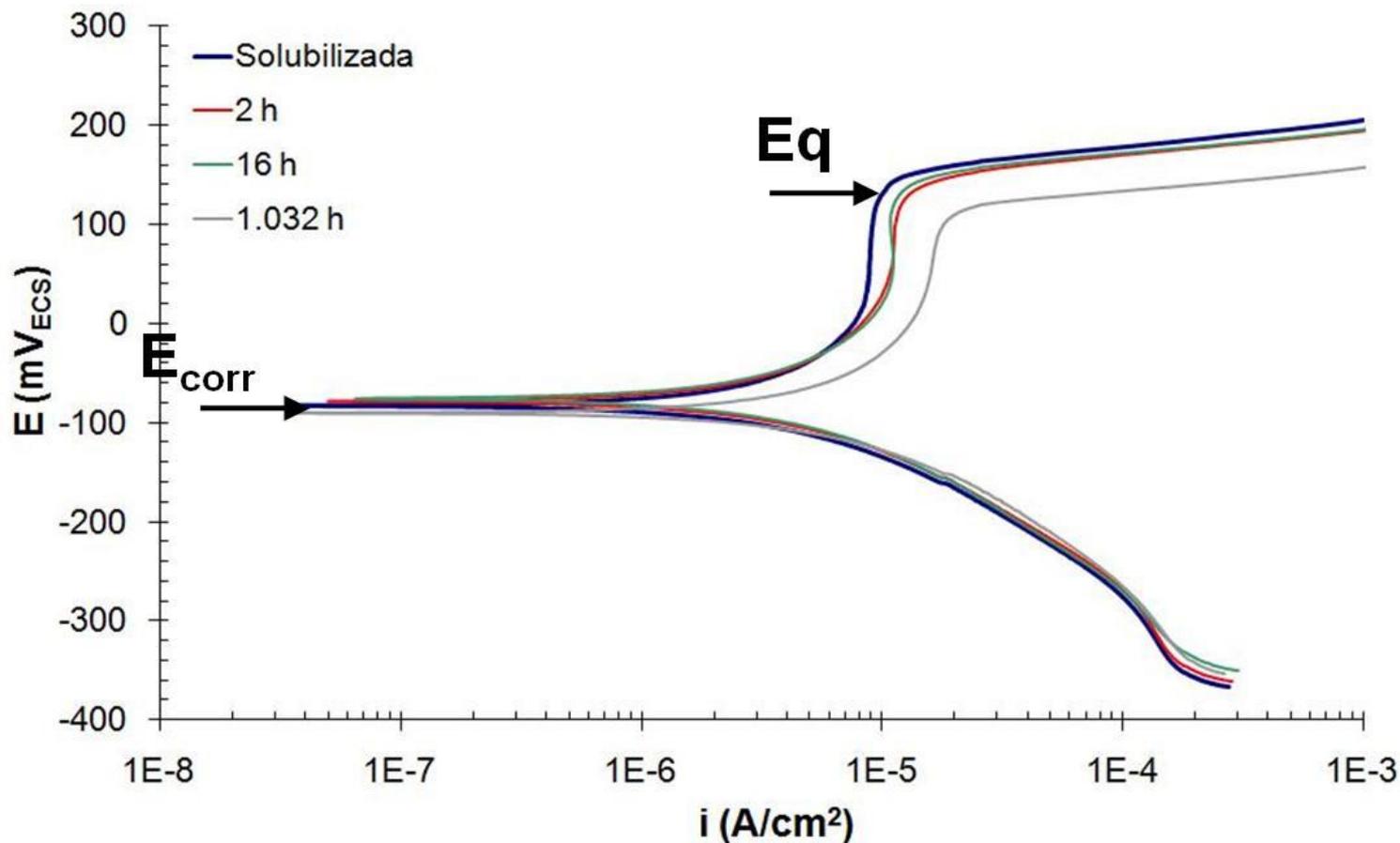


Figura 4 - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.

M. Senatore, L. Finzetto, L. Perea R. Esc. Minas, Ouro Preto, 60(1): 175-181, jan. mar. 2007, p. 175

Cu-10Ni-3Al-1,3Fe

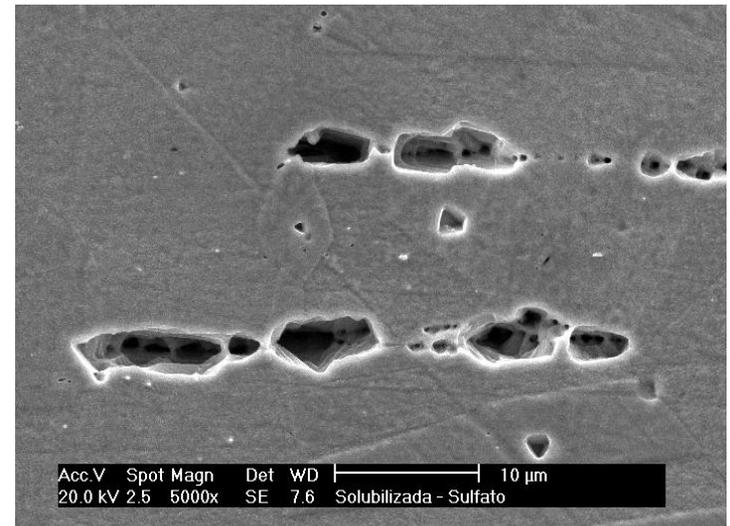
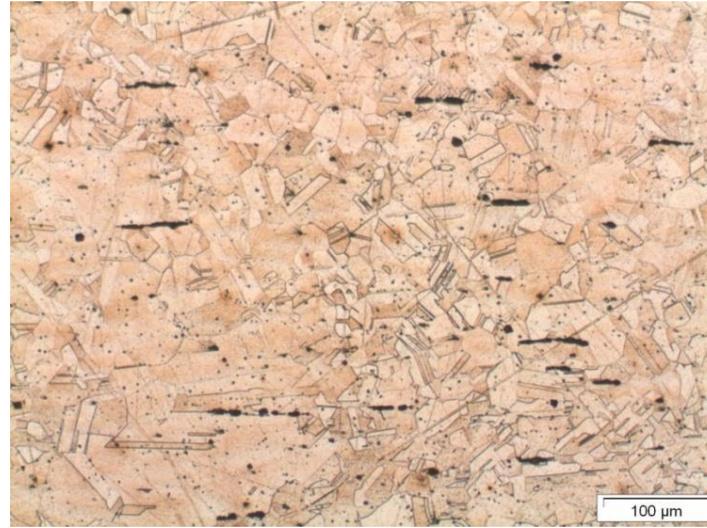
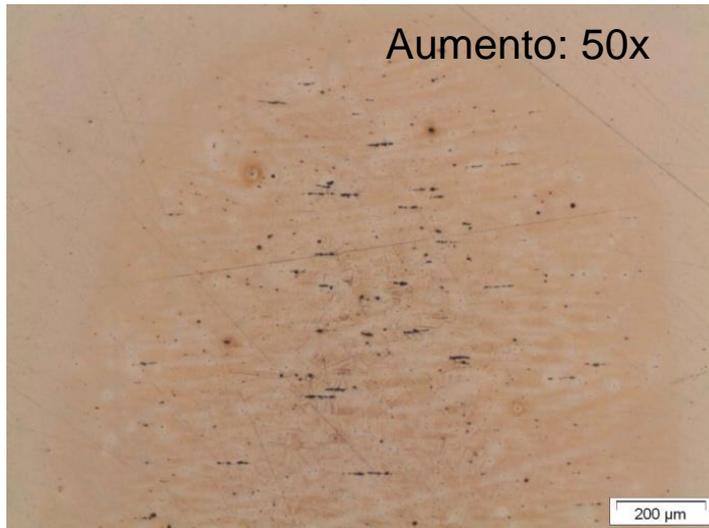
Polarização potenciodinâmica – 0,01M Na₂SO₄



LIBERTO, R. C. N, 2010 - Doutorado

Cu-10Ni-3Al-1,3Fe

Condição: Solubilizada



LIBERTO, R. C. N, 2010 - Doutorado

Referências Bibliográficas

1. ALONSO-FALLEIROS, N. Corrosão em fresta, corrosão por pite e corrosão microbiológica. Capítulo da publicação da ABM: Programa de Educação Continuada - Cursos ABM - Corrosão de Metais Não Ferrosos, novembro de 2001, 25 páginas.
2. SHREIR, L. L. Corrosion. 2a. ed. London. Newnes - Butterworths, 1976. p.1:130 e seguintes.
3. PULINO, Débora; ALONSO, Neusa. *Métodos eletroquímicos de avaliação da susceptibilidade de um material à corrosão por pite*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP/Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, n. 93/003, 1993. 15p.

Exercício:

1. Os dados a seguir foram retirados de um artigo da revista *Corrosion – NACE*, de Abril de 2006, p.357 – “*Corrosion Resistance of Injection-Molded 17-4PH Steel in Sodium Chloride Solution*”. Trata-se do aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4PH. Amostras desse aço foram obtidas por dois processos de fabricação (Metalurgia Convencional e Metalurgia do Pó) e submetidas a ensaio de polarização em solução contendo 3,5% NaCl. A superfície após ensaio de polarização apresentou o mesmo aspecto nas duas condições (veja a morfologia obtida em microscópio eletrônico de varredura). Com tais informações, responda:
- Qual é o tipo de corrosão?
 - Quais parâmetros você consegue obter destas curvas? Quais seus valores? O que significam?
 - Qual é o aço de melhor desempenho? (aquele produzido por metalurgia do pó 17-4P/M ou por metalurgia convencional 17-4C)? Por que?

OBS: A metalurgia convencional consta de fusão e solidificação após vazamento. A metalurgia do pó consta de compactação e sinterização. A partir disso, qual a diferença (microestrutural) que explica a diferença de desempenho observada?

