

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PQI 3406 Corrosão e Seleção de Materiais

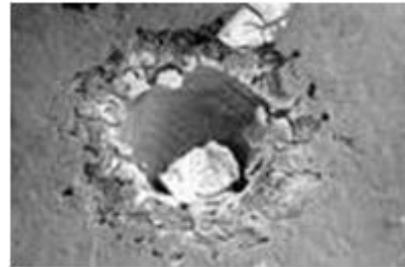
Aula 7

- **CORROSÃO POR PITES**
- **CORROSÃO POR AERAÇÃO
DIFERENCIAL**

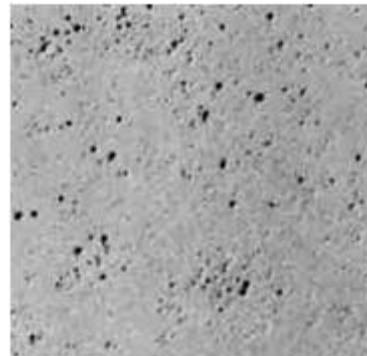
CORROSÃO POR PITES

CORROSÃO POR PITES

Ataque **extremamente localizado** caracterizado por pequeno diâmetro e grande profundidade



Pites em aço inox 304 em presença de cloretos

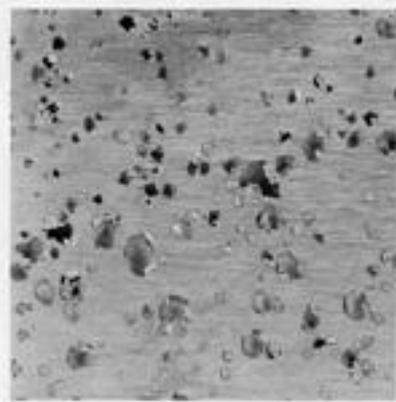


Estão presentes:

- Quebra localizada de filme passivo
- Dissolução rápida do local de quebra
- Difícil de ser percebida – falha inesperada
- Quase sempre envolve a presença de íons cloreto, Cl^-

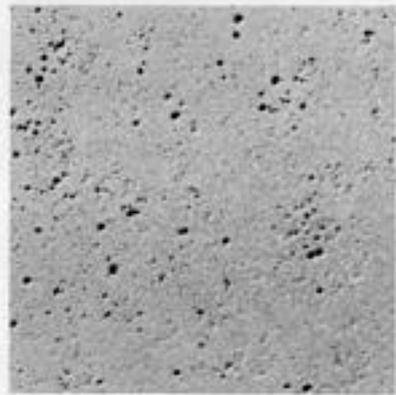
CORROSÃO POR PITES

Ataque extremamente localizado – contribui com 90% dos casos de corrosão em meios aquosos



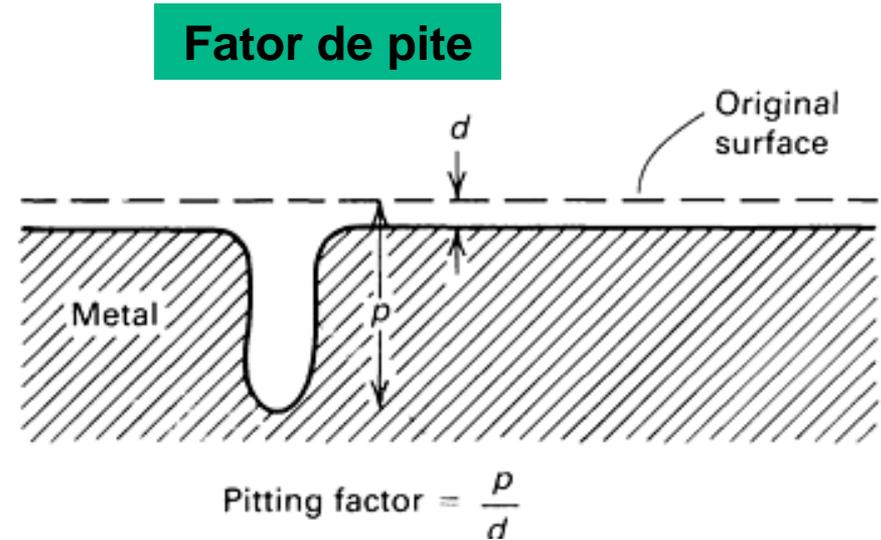
(a)

Pites profundos



(b)

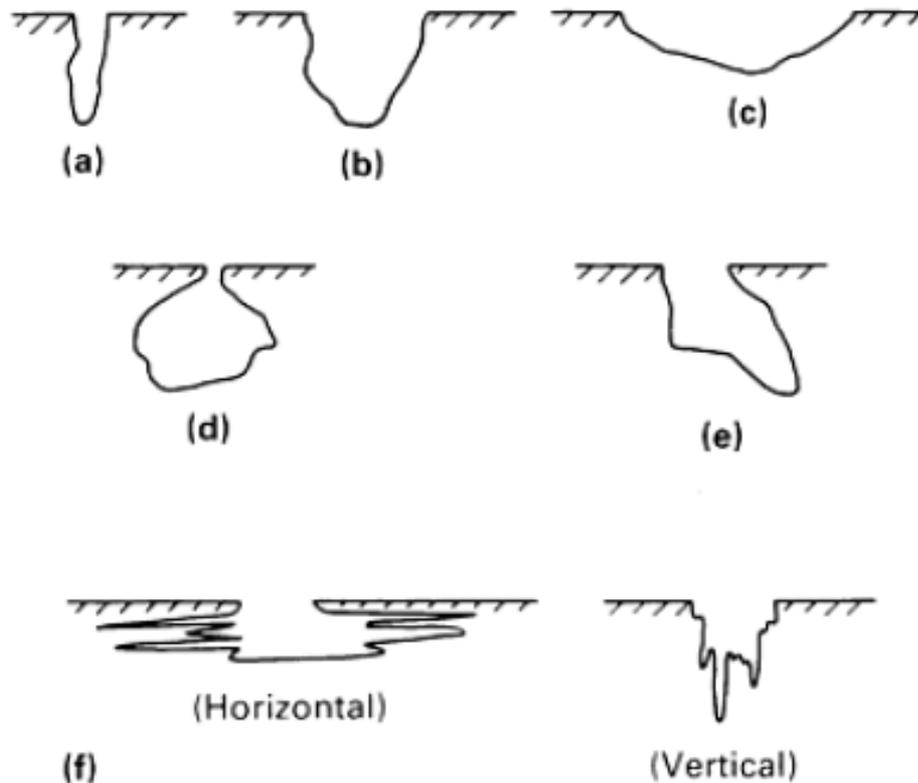
Pites rasos



Onde
p = profundidade do pite
d = perda de espessura média do metal
Se fator =1 → corrosão generalizada

CORROSÃO POR PITES

Os pites podem apresentar **diferentes formas**, observando um corte transversal deles

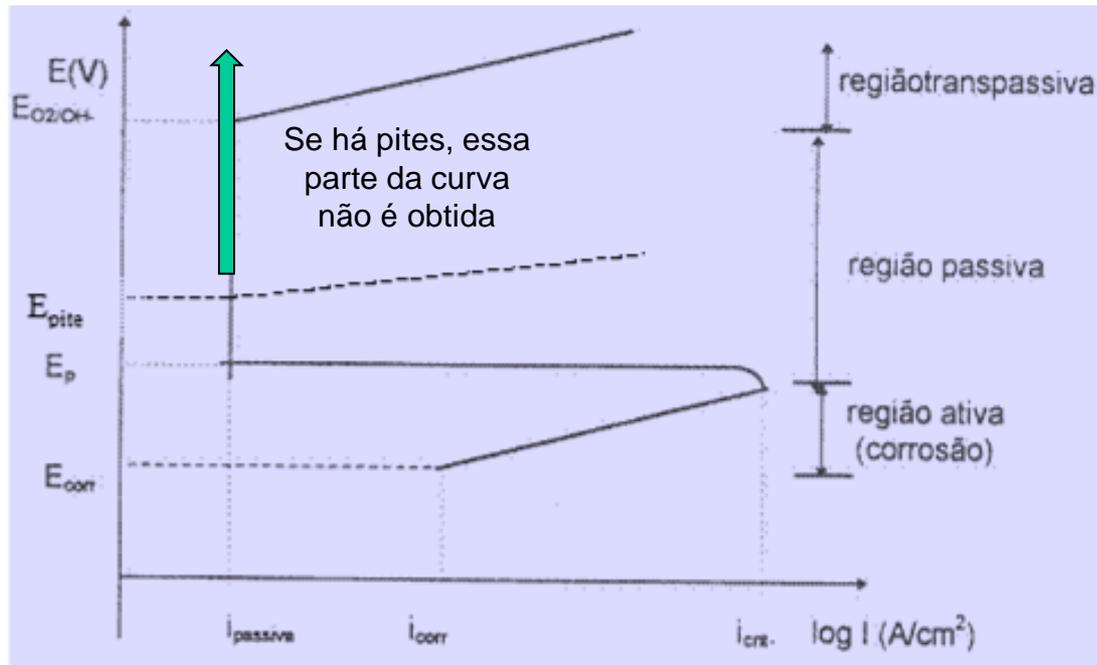


- a) estreito e profundo
- b) elíptico
- c) raso e largo
- d) e e) subsuperficiais
- f) de acordo com a orientação da microestrutura do metal

CORROSÃO POR PITES - Metal passivo

A possibilidade de passivação de um metal ou liga pode ser observada numa curva de polarização anódica como já visto anteriormente

Na região passiva, o metal não se corrói, ou o faz numa velocidade muito baixa, a menos que algum fator intervenha e favoreça a quebra da película passivadora, fazendo o metal atingir seu potencial de pite, E_{pite} , a partir do qual a densidade de corrente cresce muito e rapidamente.



CORROSÃO POR PITES – teorias para a quebra localizada

A iniciação de pites exige a presença, no meio, de ânions agressivos como: cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato que por diferentes mecanismos conseguem quebrar a película passiva de forma localizada. As teorias são três e admitem:

1a. teoria: adsorção competitiva

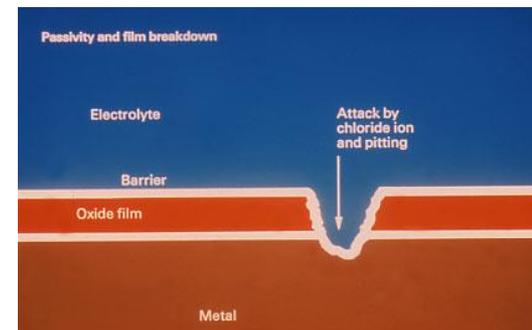
Ocorre adsorção competitiva entre o ânion agressivo (Cl) e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação se tem no fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites. Teoria boa para explicar a quebra de filmes finos

2a. teoria: aumento da condutividade iônica

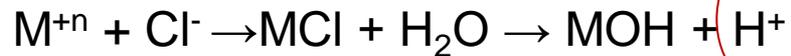
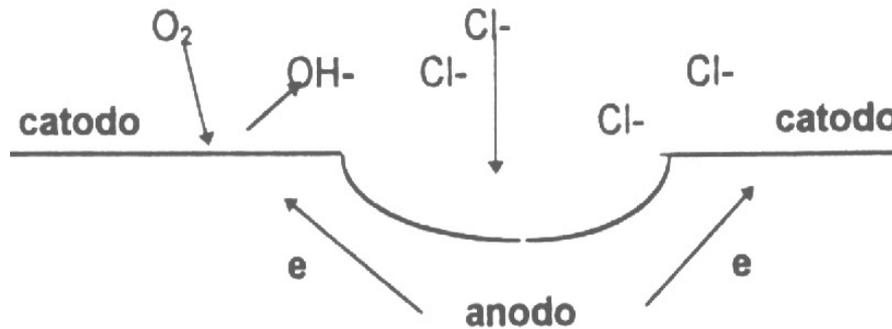
Um aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites. Teoria boa para explicar quebra em películas de alta espessura

3a. teoria: diminuição da força de coesão da película

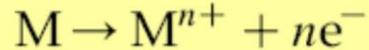
A diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo gera diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película, localmente, e o pite tem seu início. Esta teoria explica a quebra de películas de média espessura.



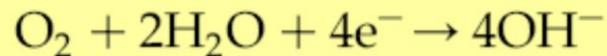
Mecanismo auto-catalítico envolvido na propagação de pites



Anódica
(dentro do pite)



Catódica
(borda do pite)



No fundo do pite ,
o pH cai até 2-3

**Condição de
estagnação do
meio deve ser
evitada**

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

1- Presença de ânions agressivos tais como:



Concentração mínima de Cl⁻ necessária para iniciar pites nas diferentes ligas Fe-Cr

Liga	[Cl ⁻]/ M
Fe	0,0003
5,6Cr- Fe	0,017
11,6Cr- Fe	0,069
20Cr- Fe	0,1
24,5Cr- Fe	1,0
29,5Cr - Fe	1,0
18,6Cr-9,9Ni-Fe	0,1

Para ligas mais resistentes ao pite, é preciso ter concentrações maiores de Cl⁻ para iniciar pites.

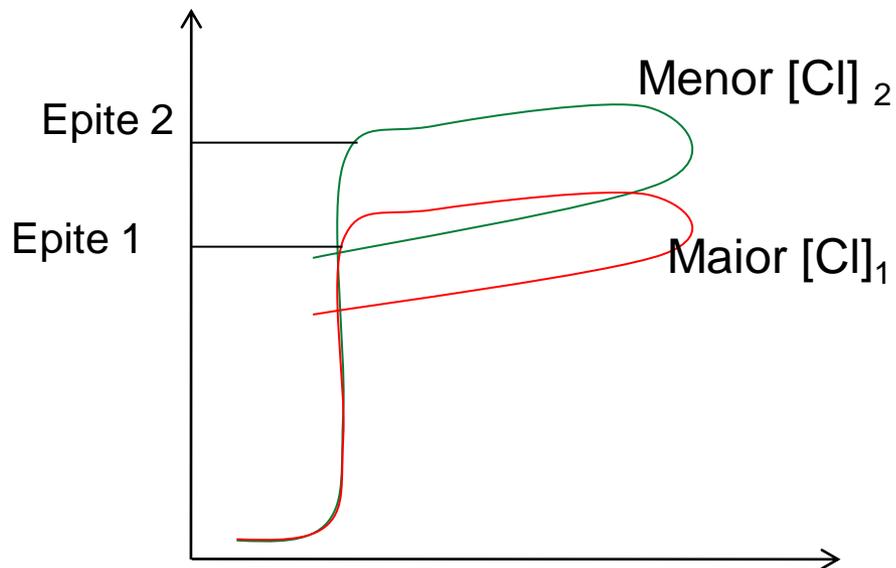
Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

1- Presença de ânions agressivos tais como:



> Agressividade do ânion < Epíte

- Quanto maior a concentração de cloretos, menor é o Epíte



Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

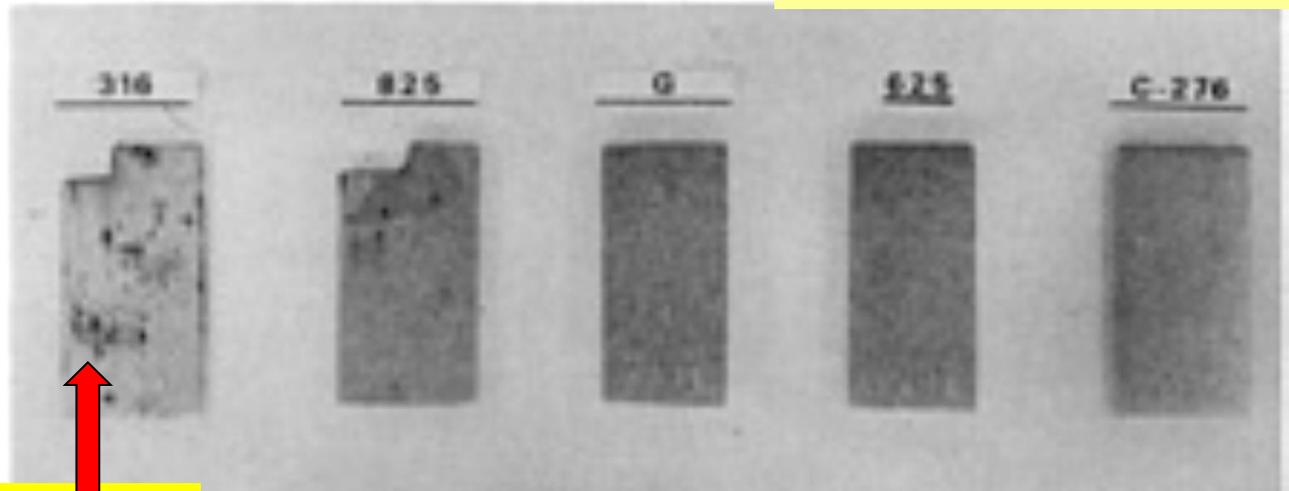
2) Presença de espécies oxidantes: O_2 , Fe^{+3} , Hg^{+2} , Cu^{+2} que elevam o potencial do metal (E_{corr}) acima do seu potencial de pite, E_p .

O ensaio da norma **ASTM G 48** usa solução 6% de $FeCl_3$. Outra solução oxidante é a solução 7% vol H_2SO_4 + 3 %vol HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$ a 25 °C consegue distinguir as ligas mais resistentes, como mostrado abaixo

> Mo > Epite > resistência

Ligas:

Inconel 625: (Ni-22Cr-9Mo
Hastelloy G: Ni-20Fe-22Cr-6Mo
Incolloy 825: Ni-30Fe-21Cr-3Mo
Hastelloy C-276: Ni-16Cr-16Mo-4W
Aço inox 316: Fe-9Ni-18Cr-2Mo

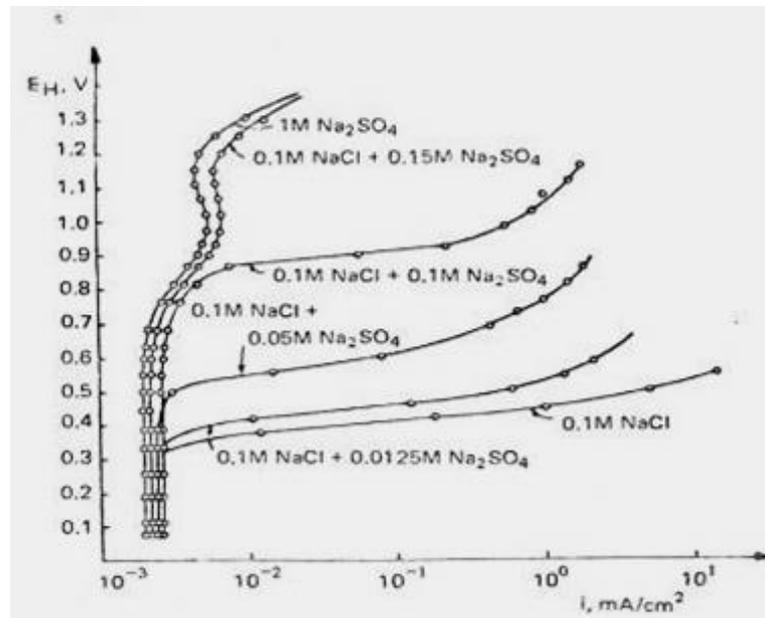


Aço inox 316 foi o menos resistente

Após 24h de imersão

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

3) Presença de ânions não agressivos ou inibidores de pite
– ânions como o NO_3^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , ClO_3^- e CO_3^{2-} inibem o aparecimento de pites. O E_{pite} fica mais positivo na presença desses inibidores.



$> [\text{SO}_4^{2-}] > E_{\text{pite}}$

Efeito de concentrações crescentes de sulfato de sódio no E_{pite} de aço inox 304 em meio de NaCl 0,1M

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

3) Presença de ânions não agressivos ou inibidores de pite

Concentração de cloretos para que se tenha pites, na presença de inibidores

- $\log [Cl^-] = 1,62 \log [OH^-] + 1,84$
- $\log [Cl^-] = 1,88 \log [NO_3^-] + 1,18$
- $\log [Cl^-] = 0,85 \log [SO_4^{2-}] - 0,05$
- $\log [Cl^-] = 0,83 \log [ClO_4^-] - 0,44$
- $\log [Cl^-] = 1,13 \log [acetate] + 0,06$



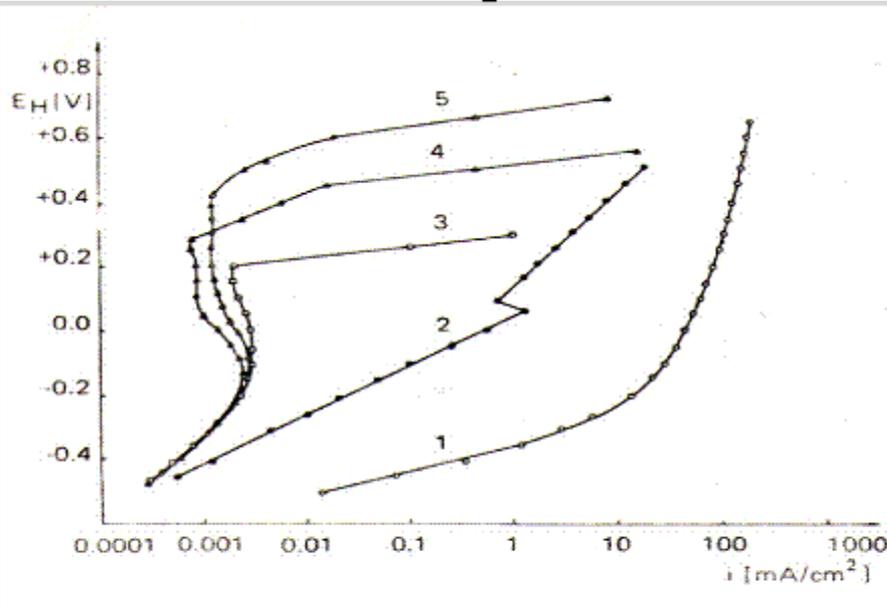
Pites em aço carbono que trabalhou em meio rico em CO₂ – indústria de petróleo

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

4) Tempo de indução para formação de pites é inversamente proporcional à concentração de Cl^- , segundo a eq. de Engell e Stolica

$$\frac{1}{\tau} = k[Cl^-]$$

5) Influência do tipo de metal ou liga



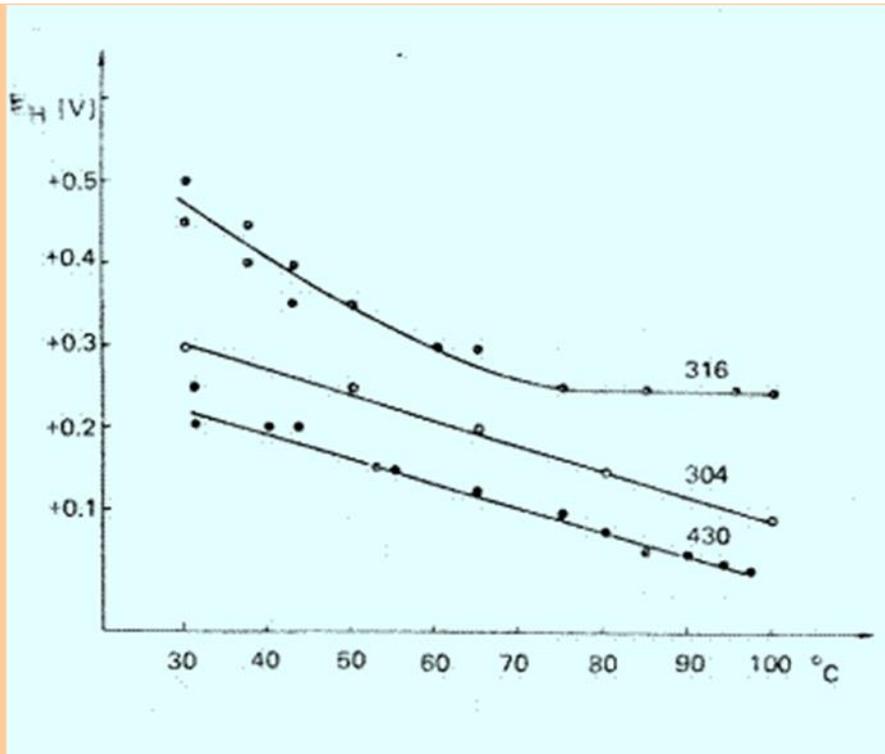
Maior a presença de Cr, Ni, Mo e N na liga → maior $E_{píte}$

Curvas de polarização anódica quasi-estacionárias (50 mV/3 min) em solução 3% NaCl a 30°C para diferentes metais e ligas

1. aço 2. níquel 3. aço inox 430 4. aço inox 304 e 5. aço inox 316 (ref.1)

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

7) **Efeito da temperatura** – o aumento da temperatura leva à diminuição do E_{pite} e a um aumento no número de pites

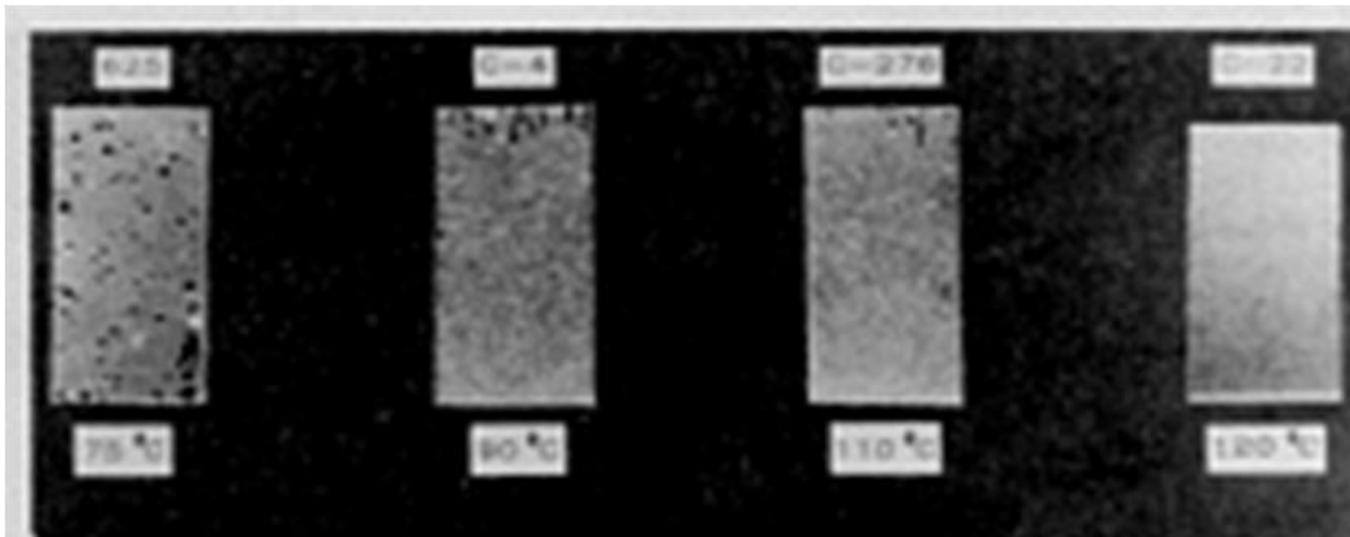


Potencial de pite dos aços 304, 316 e 430 variando a temperatura de 30 a 90°C em solução 3% de NaCl (ref.1)

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

7) **Efeito da temperatura** – o aumento da temperatura leva à diminuição do Epite e a um aumento no número de pites

Determinação da **temperatura crítica de pites**



Ligas:

Incolloy 825: Ni-30Fe-21Cr-3Mo

Hastelloy C-4: Ni-16Cr-16Mo.

Hastelloy C-22: Ni-22Cr-13Mo-3W.

Hastelloy C-276: Ni-16Cr-16Mo-4W

Temperatura crítica acima da qual pites são observados para 4 diferentes ligas em solução 7% vol H₂SO₄ + 3 %vol HCl + 1% FeCl₃ + 1% CuCl₂.

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

8) Efeito da presença e ausência de O_2 – a presença pode permitir a repassivação do metal, enquanto também pode alimentar o processo catódico, depois que o pite se iniciou.

Assim, antes do início de pites, o O_2 é bom, após iniciados, é maléfico

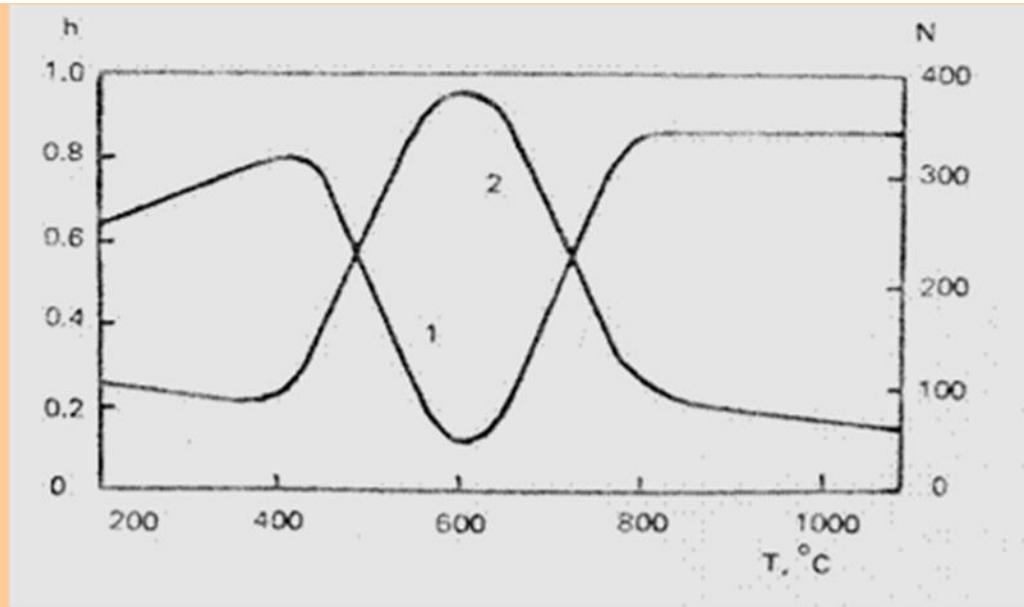
9) Efeito da velocidade relativa do meio em relação ao metal – baixas velocidades do fluido (regime laminar escoamento) favorecem o acúmulo de depósitos e a não renovação da acidez dentro do pite, permitindo que se desenvolva o mecanismo autocatalítico .

Deve-se utilizar velocidades lineares (m/s) compatíveis com a resistência ao impacto de cada metal.

Metal	Velocidade(m/s)
Cobre	1
Aço carbono	2
Aço inoxidável	4
Monel	3

Fatores que intervêm na quebra da camada passiva

10) **Influência do tratamento térmico** em aços inoxidáveis que pode levar a sua **sensitização** – formação de Cr_{23}C_6 nos contornos de grão



Efeito do tratamento térmico na susceptibilidade da corrosão por pite do aço 18Cr-9Ni-Ti em $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 2% + NH_4Cl 3% onde h é profundidade dos pites em mm e N o número de pites em 1 dm^2 (ref 1)

CORROSÃO POR PITES – fatores influentes

Fatores relativos ao metal

- **Tamanho da peça** – pela natureza estocástica e não determinística do fenômeno, quanto maior a superfície exposta, maior o número de pites observados;
- **Acabamento da superfície** – numa superfície polida ocorre menos ataque por pites que numa superfície rugosa;
- **Presença de fases secundárias**: ferrita delta ou fase sigma (em aços inoxidáveis) ou precipitados de carbonetos de cromo em contorno de grão, promovem uma maior incidência de pites;
- **Elementos de liga como Cr, Ni, Mo, Cu e N** aumentam a resistência à corrosão por pites, ao passo que Mn e S diminuem, pois se formam inclusões de MnS que são preferencialmente atacadas (interface inclusão/metal)

CORROSÃO POR PITES – Avaliação

Não se pode utilizar os ensaios de perda de massa.

É preciso medir a frequência de ocorrência de pites, bem como sua forma e profundidade. Há uma classificação segundo a norma ASTM G46. Quando o número de pites é muito grande, coloca-se a média da profundidade dos dez mais profundos.

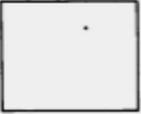
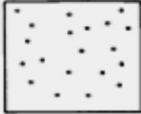
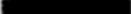
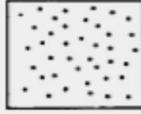
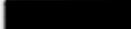
1) ASTM G 48 → imersão de amostras em solução contendo íon agressivo 10% FeCl_3 , a 50°C durante 24 a 72h.. A inspeção é visual e a classificação é dada pela norma da ASTM G 46.

2) Técnicas potenciométricas: polarização anódica das amostras nas soluções agressivas para determinação de seu E_p (E_{pite}) e de seu E_{prot} (E crítico de proteção). ASTM F746-87 (1994) e ASTM G61.

CORROSÃO POR PITES – Avaliação

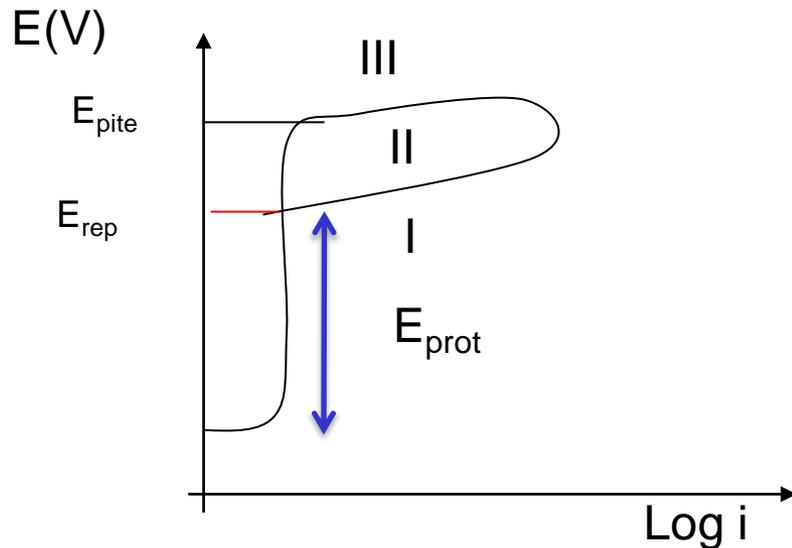
Classificação dos pites – ASTM G46

A inspeção visual com o uso de uma lupa e um paquímetro permite classificar os pites pelo seu número (A), diâmetro (B) e profundidade (C)

	A Density	B Size	C Depth
1	 $2.5 \times 10^3/m^2$	 0.5 mm^2	 0.4 mm
2	 $1 \times 10^4/m^2$	 2.0 mm^2	 0.8 mm
3	 $5 \times 10^4/m^2$	 8.0 mm^2	 1.6 mm
4	 $1 \times 10^5/m^2$	 12.5 mm^2	 3.2 mm
5	 $5 \times 10^5/m^2$	 24.5 mm^2	 6.4 mm

CORROSÃO POR PITES – Avaliação

Polarização cíclica do metal determinando o E_{pite} e potencial de repassivação, E_{rep} e o potencial de proteção, E_{prot}



Região I – protegida da corrosão por pites

Região II – crescimento de pites já existentes ou pites metaestáveis

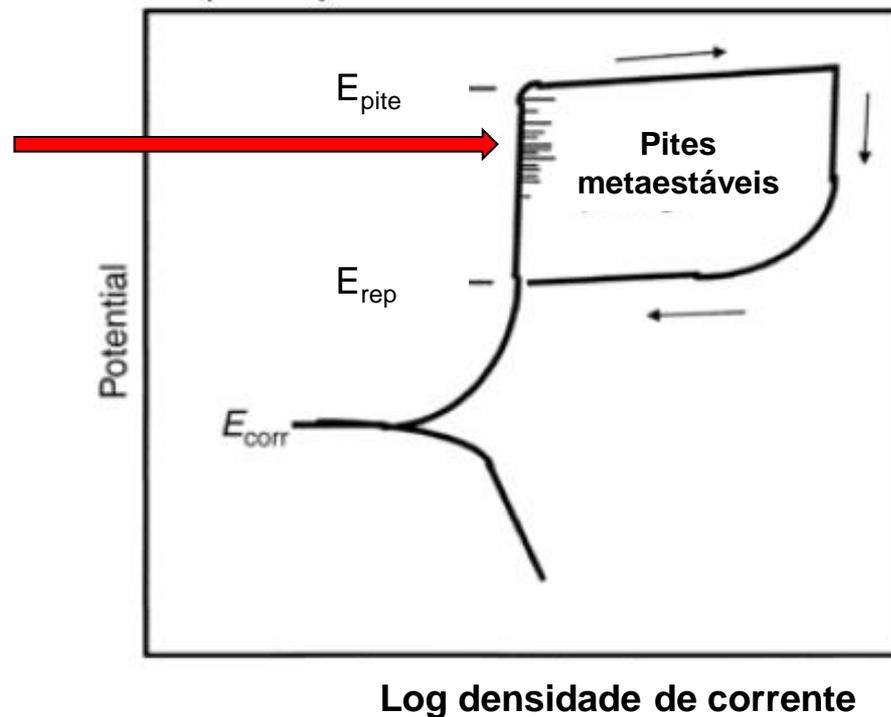
Região III – iniciação de pites

E_{prot} – faixa de potenciais em que o metal está protegido da corrosão por pites

CORROSÃO POR PITES – Avaliação

Polarização cíclica do metal determinando o E_{pite} , potencial de repassivação, E_{rep} e o potencial de proteção, E_{prot}

Podem ocorrer instabilidades na corrente passiva, indicando a existência de pites metaestáveis, onde há quebra do filme passivo e sua imediata repassivação.



Ensaio de avaliação de resistência à corrosão por pites

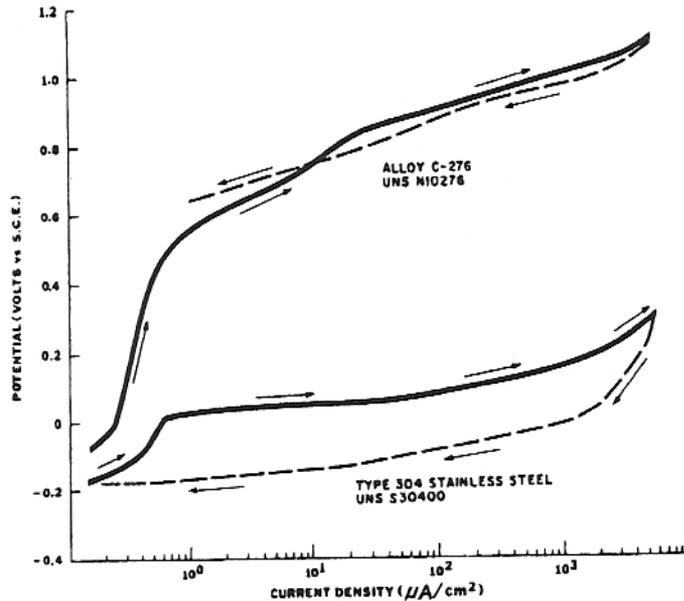


FIG. 4—Representative cyclic potentiodynamic polarization curves (ASTM G 61). The average E_{bd} for Type 304SS was approximately +0.15 V(SCE), while the average E_{rp} was approximately -0.21 V(SCE).

Comparação de: aços inox 304 e hastelloy C-276

E_{pite} da liga Hastelloy C-276 é maior que o do aço 304, logo ela é mais resistente

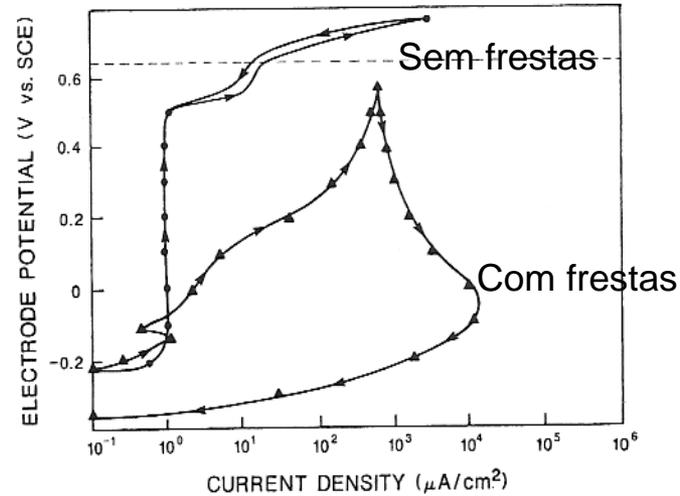


FIG. 6—Cyclic polarization curve for Fe-30Cr-3Mo alloy in deaerated 1 M NaCl for specimens (a) without a crevice (●) and (b) with a crevice (▲) [15].

Ensaio com e sem frestas simultâneas aos pites

Avaliação de resistência à corrosão por pites

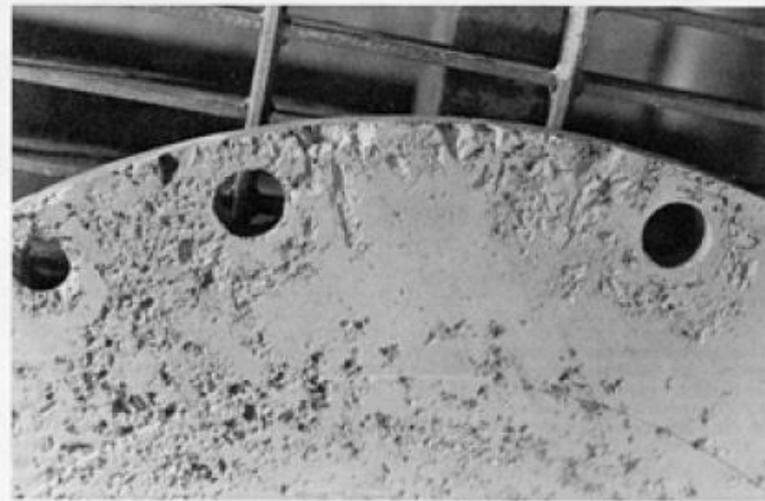
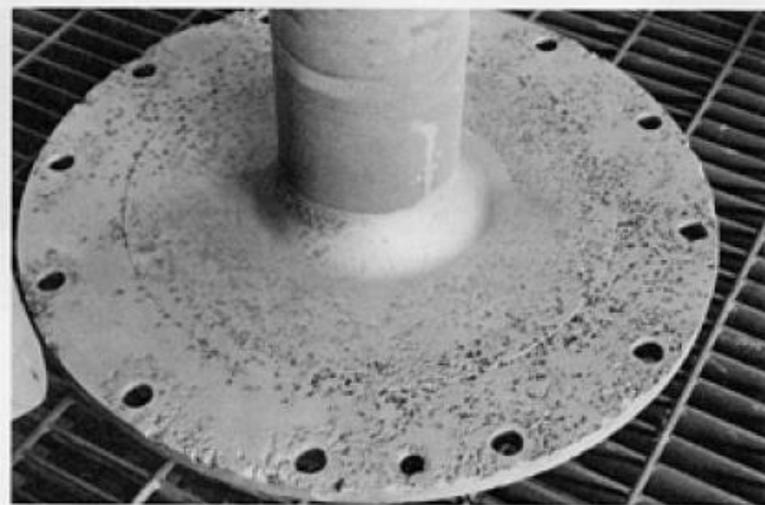
Cálculo do número equivalente à resistência ao pite - PREN

Basta conhecer o teor dos elementos Cr, Mo e N da liga em questão

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3(\% \text{Mo}) + 30(\% \text{N})$$

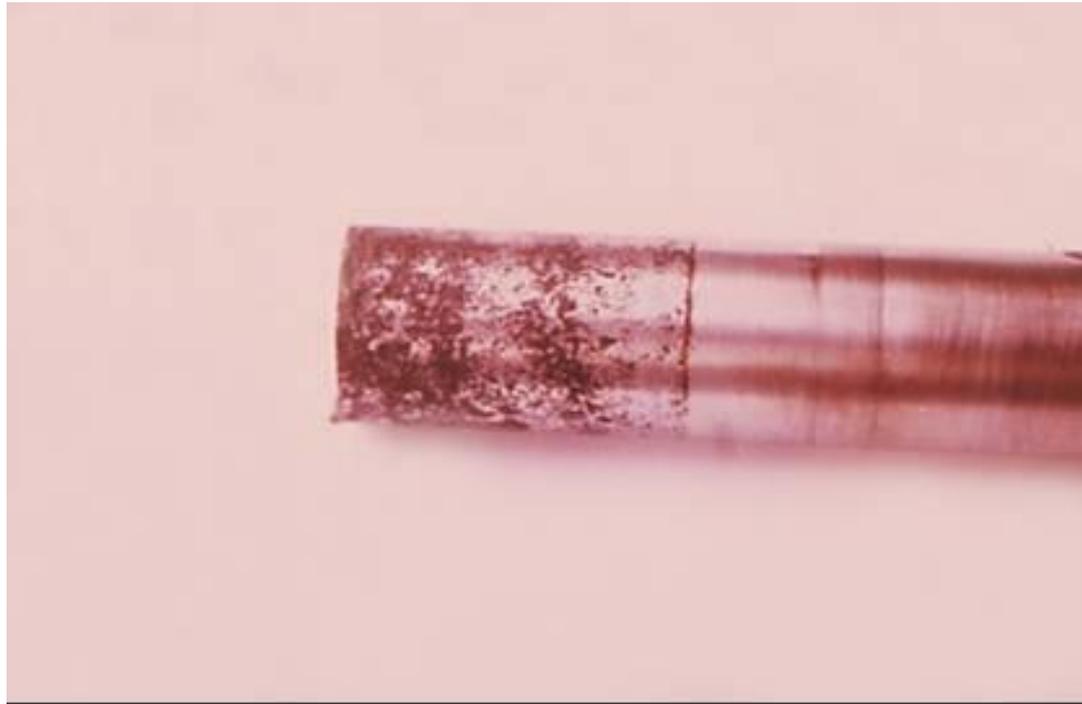
Liga	PREN	Liga	PREN
654	63.09	316LN	31.08
31	54.45	316	27.90
25-6Mo	47.45	20Cb3	27.26
Al-6XN	46.96	348	25.60
20Mo-6	42.81	347	19.0
317LN	39.60	331	19.0
904L	36.51	304N	18.3
20Mo-4	36.20	304	18.0
317	33.2		

Corrosão por pites - casos



Corrosão por pites
em cabeça de
centrífuga em aço
316L em meio de
solução de CaCl_2

Corrosão por pites - casos



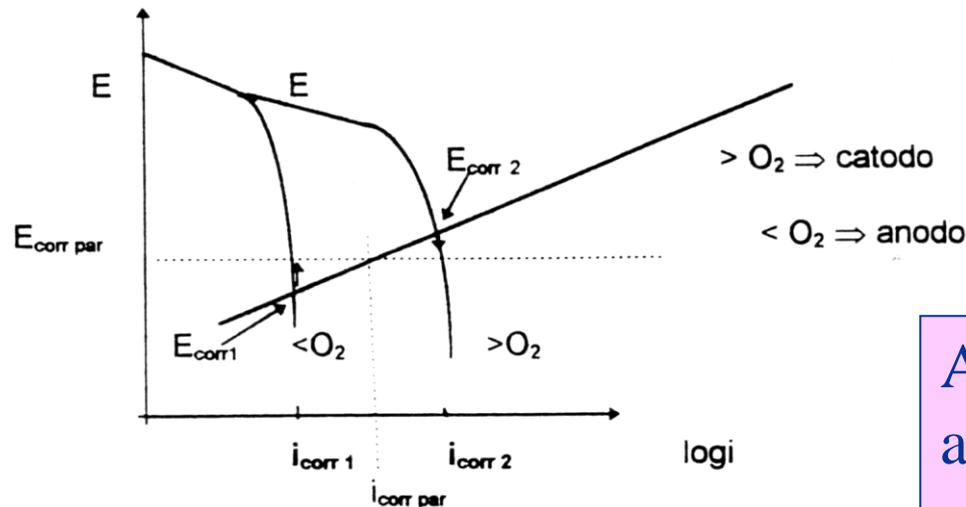
Pites em eixo de bomba em aço inoxidável martensítico depois de ter trabalhado em água rica em cloretos

CORROSÃO POR AERAÇÃO DIFERENCIAL

CORROSÃO POR AERAÇÃO DIFERENCIAL

Estabelece-se uma **pilha de concentração diferencial** com a espécie eletroativa oxigênio, cuja fonte é o **ar** (21% O_2 e 79% N_2).

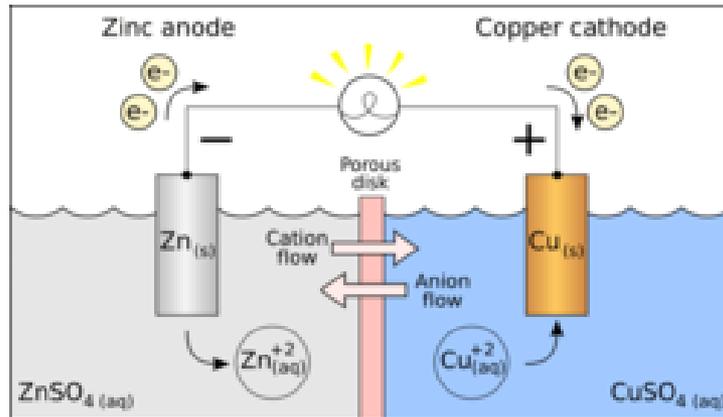
Curvas de polarização para um metal imerso num meio rico em O_2 e o mesmo metal imerso num meio pobre em O_2 , como é mostrado abaixo.



O mesmo metal tem regiões em contato com meio contendo maior e menor concentração de oxigênio dissolvido

A região corroída (anódica) é aquela em contato com a menor concentração de O_2

A corrosão por aeração diferencial funciona como a galvânica



Formação de uma pilha galvânica

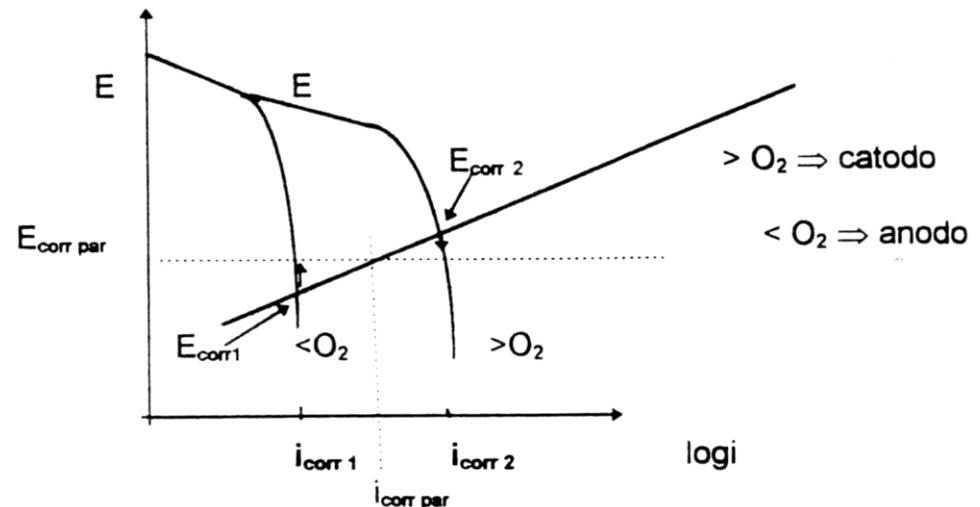
✓ A região menos nobre é corroído mais intensamente

✓ A região mais nobre corrói menos ou fica protegida (**proteção catódica!!!**)

CONDIÇÕES

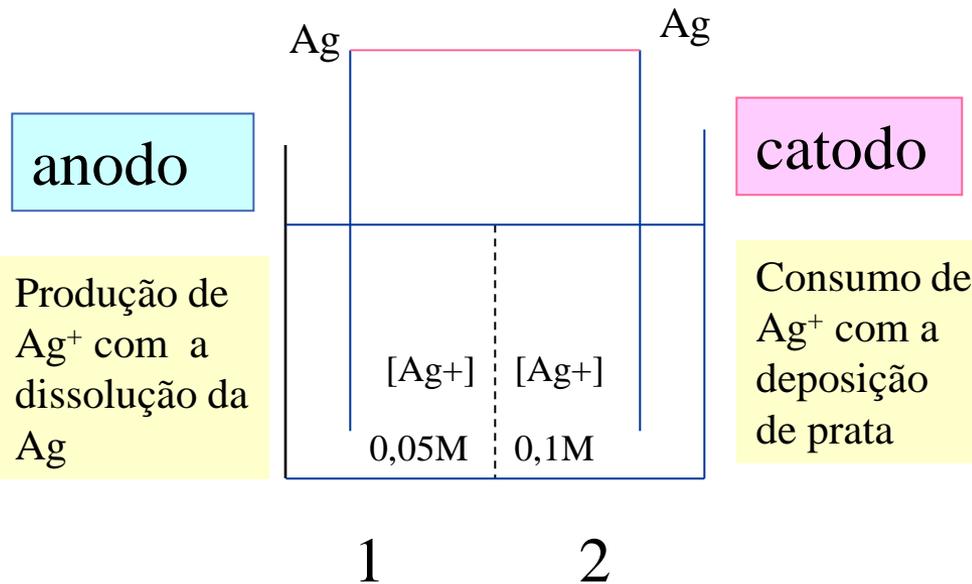
-Duas regiões do mesmo metal sentem um só potencial (**par galvânico**)

-No mesmo eletrólito



CORROSÃO POR AERAÇÃO DIFERENCIAL

Analogia com uma pilha de concentração diferencial clássica



anodo

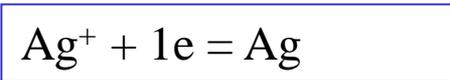
Produção de Ag⁺ com a dissolução da Ag

catodo

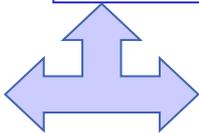
Consumo de Ag⁺ com a deposição de prata

Esta pilha funcionará enquanto houver diferença de potencial entre os dois eletrodos de prata.

$$fem=0 \text{ se } [Ag^+]_1 = [Ag^+]_2$$



Espécie eletroativa

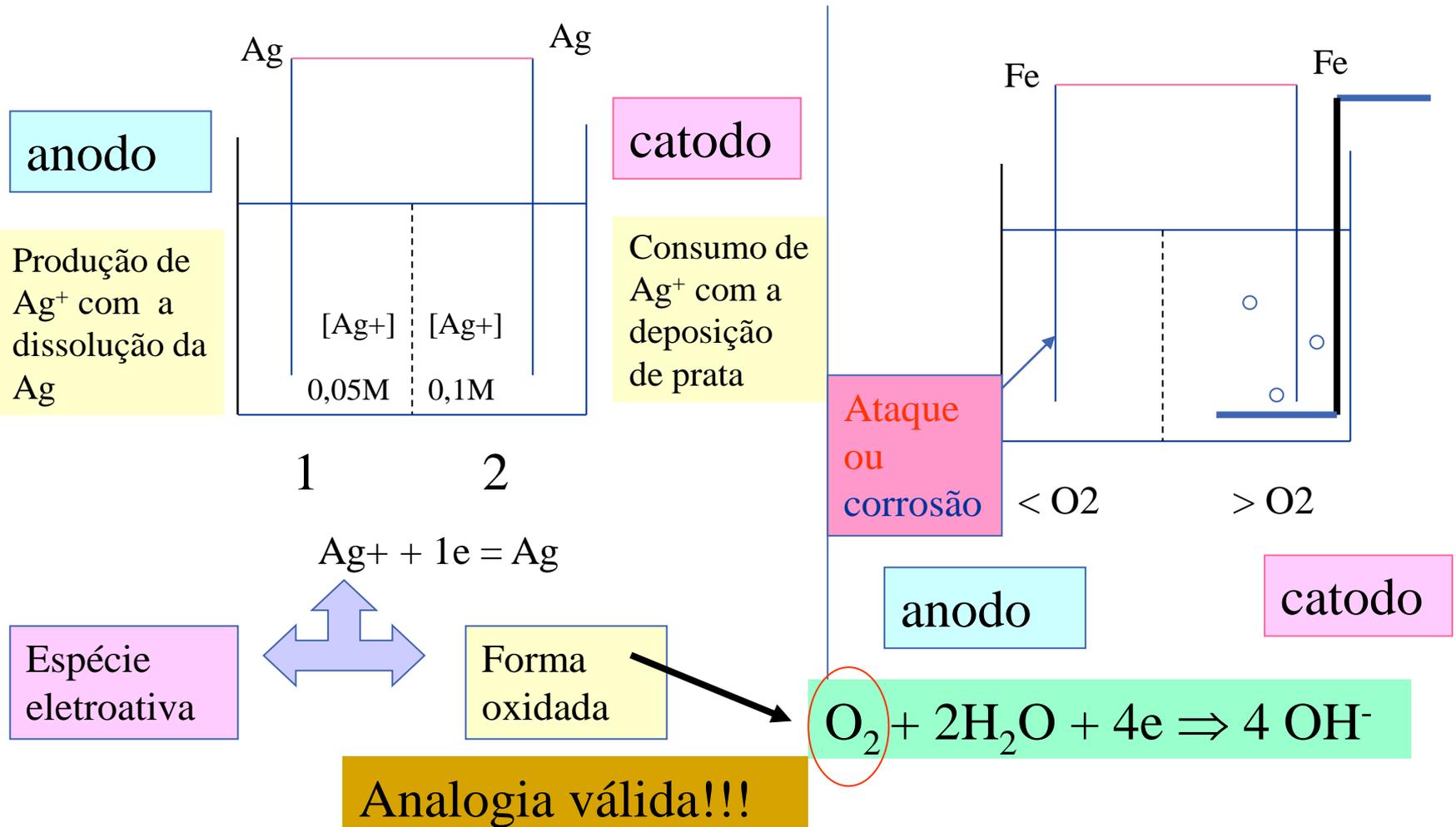


Forma oxidada

Fazer analogia com a reação da espécie eletroativa O₂

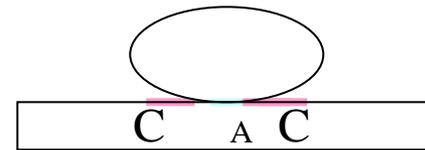
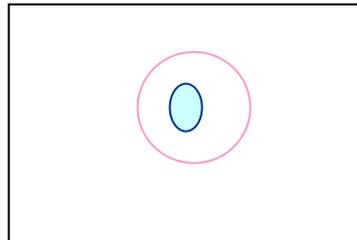
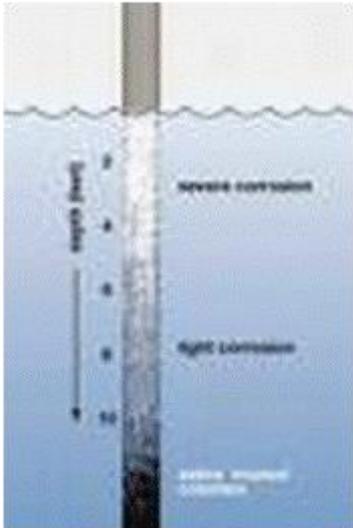
CORROSÃO POR AERAÇÃO DIFERENCIAL

Analogia com uma pilha de concentração diferencial clássica



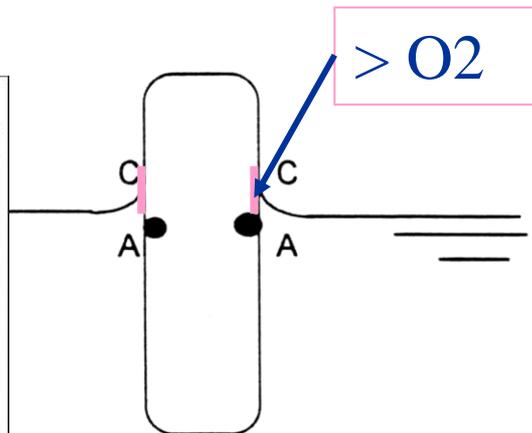
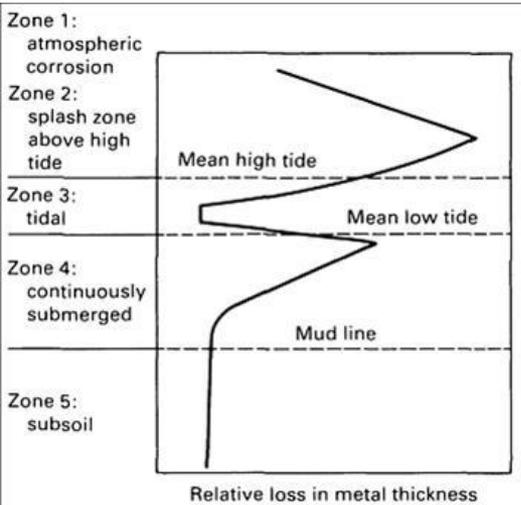
Casos práticos de corrosão por aeração diferencial

Corrosão sob gota d'água



A borda da gota é catódica – protegida
O centro da gota é anódico – corroído

Corrosão em linha d'água



Ocorre em:
em serpentinas de resfriamento e em região de respingos de água do mar

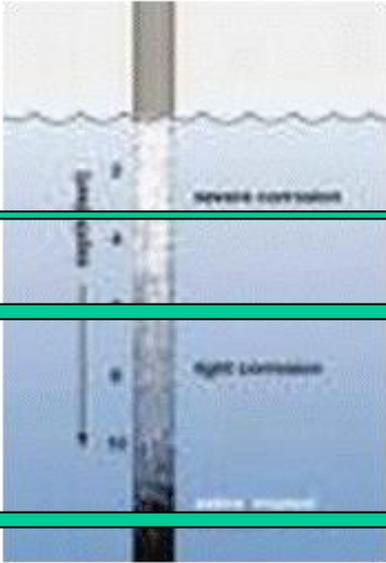
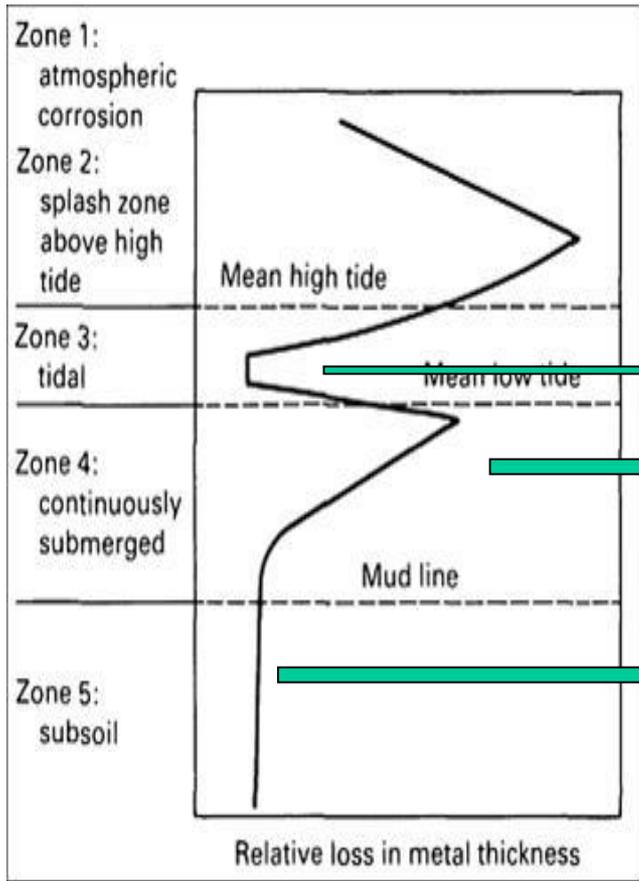
- ⇒ local de corrosão, na altura da linha d'água

Ocorre em :

- tanques semi-preenchidos
- esculturas de bronze em fontes

Casos práticos de corrosão por aeração diferencial

Efeito da profundidade da água do mar na velocidade de corrosão de aço carbono



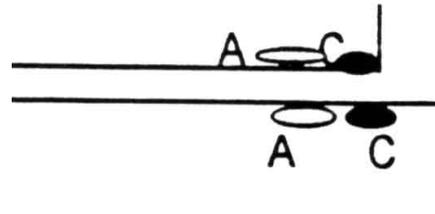
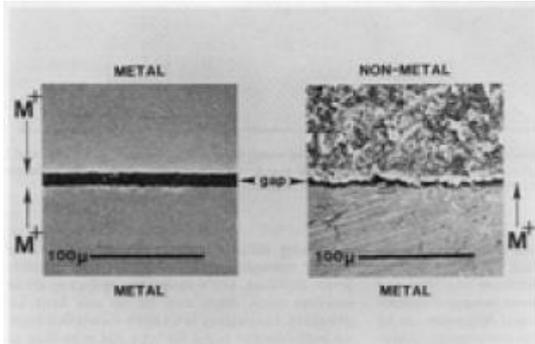
Pouca corrosão ,
> O₂

Elevada corrosão ,
< O₂

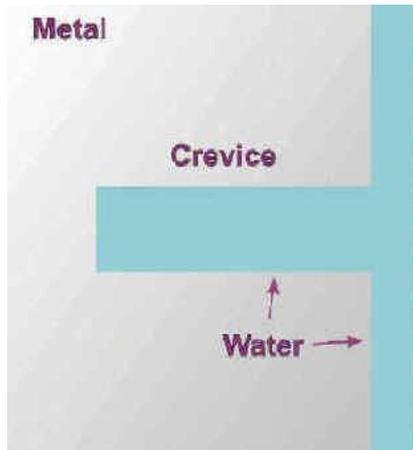
Sem corrosão ,
sem O₂

Corrosão por frestas ou sob depósitos

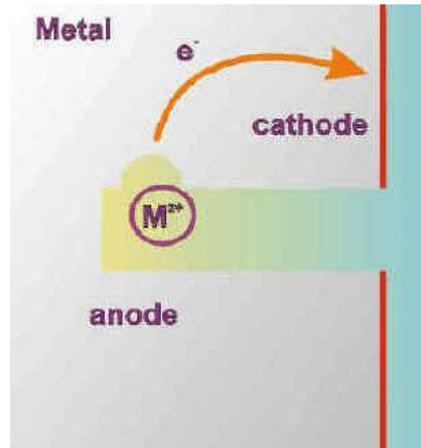
Dimensões de frestas



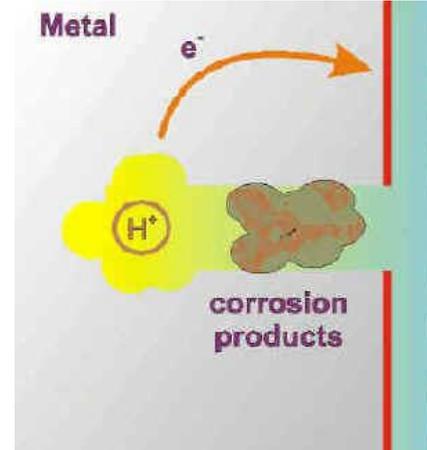
○ - região anódica
● - região catódica



Estágio 1 – O_2 em igual concentração em toda fresta



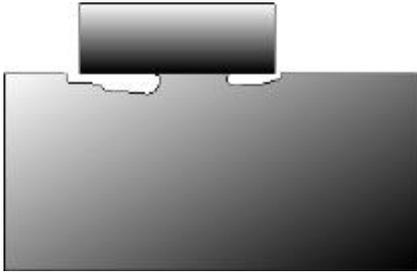
Estágio 2 – O_2 é gasto porque ocorre corrosão dentro da fresta. Essa área fica pobre e a entrada da fresta se sente rica em O_2



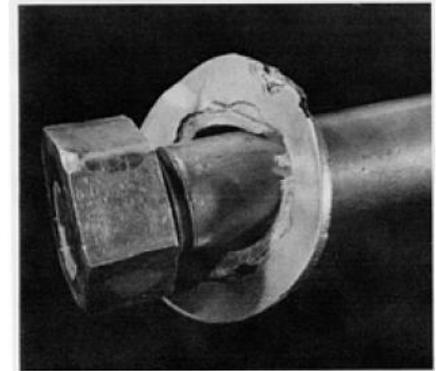
Estágio 3 – Sem O_2 dentro da fresta, o H^+ sustentará a corrosão no fundo da fresta e os produtos de corrosão se acumulam

Corrosão por frestas ou sob depósitos

Esquema da fresta formada sob depósitos

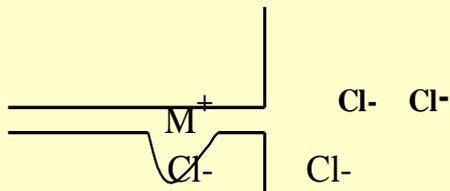


As frestas podem ser formadas entre:
Metal/metal
Metal/não metal
Metal/depósito



Fresta aço inox/aço inox em água do mar

Se o metal é passivo e há cloretos no meio



pH baixo dentro da fresta



Mecanismo autocatalítico de crescimento dos pites dentro da fresta, e que acabam se transformando num só grande pite.

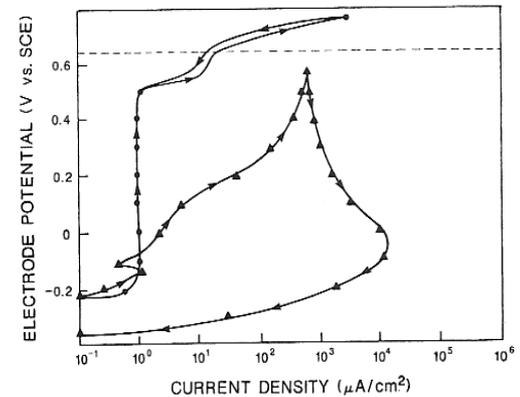


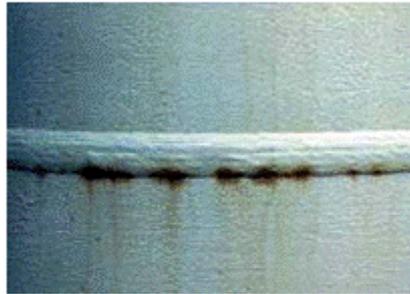
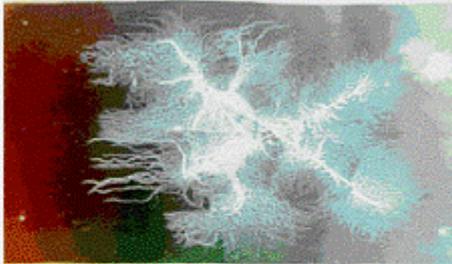
FIG. 6—Cyclic polarization curve for Fe-30Cr-3Mo alloy in deaerated 1 M NaCl for specimens (a) without a crevice (●) and (b) with a crevice (▲) [15].

O potencial de frestas ocorre em valores menores do que o potencial de pite para o mesmo metal e meio considerados

Corrosão por aeração diferencial - corrosão filiforme

Aparece como finos filamentos sob o revestimento, que se for transparente, deixará ver sua cor de ferrugem (em aço)

O aspecto do ataque se assemelha ao do bicho geográfico



3.2.5 Corrosão em Tubulações

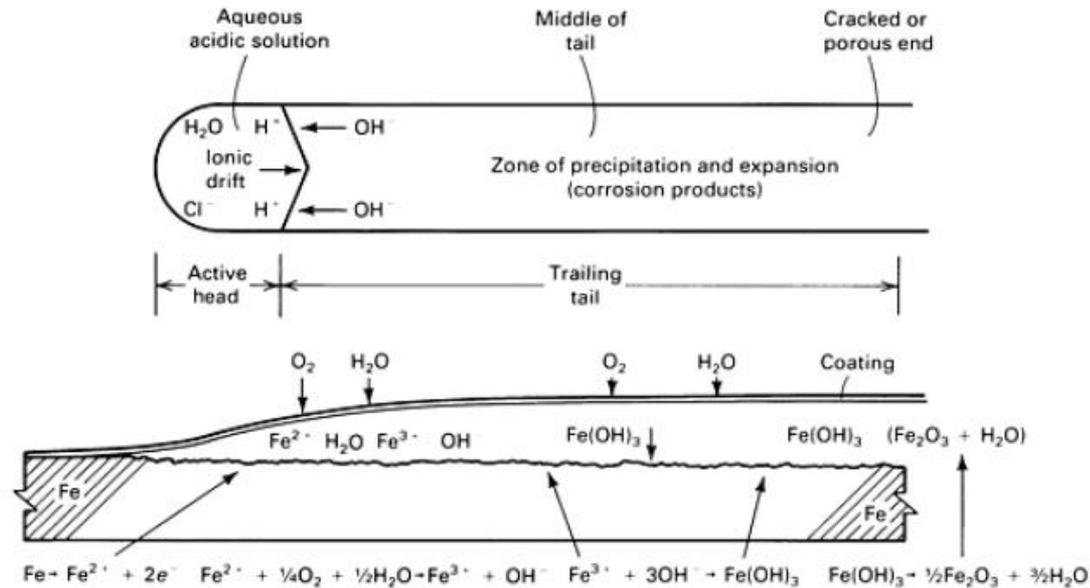
Parcialmente enterradas



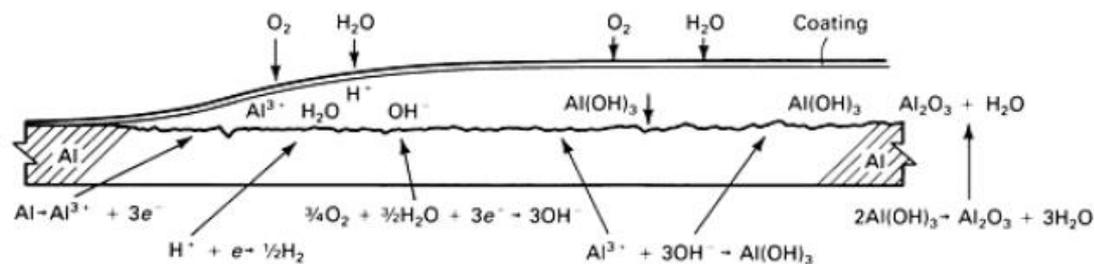
A corrosão ocorre na região em que o metal sente que o oxigênio está em baixa concentração, a região anódica, A

Corrosão por aeração diferencial - corrosão filiforme

mecanismo



(a)



(b)



A corrosão ocorre pela diferença na concentração de O₂ na cabeça e na cauda do "túnel". Formam-se produtos de corrosão sob o revestimento. Isso ocorre em revestimento com fraca aderência. Em vernizes transparentes, há perda estética.

Corpos de prova para simular a formação de frestas

ASTM G48 e ASTM G78

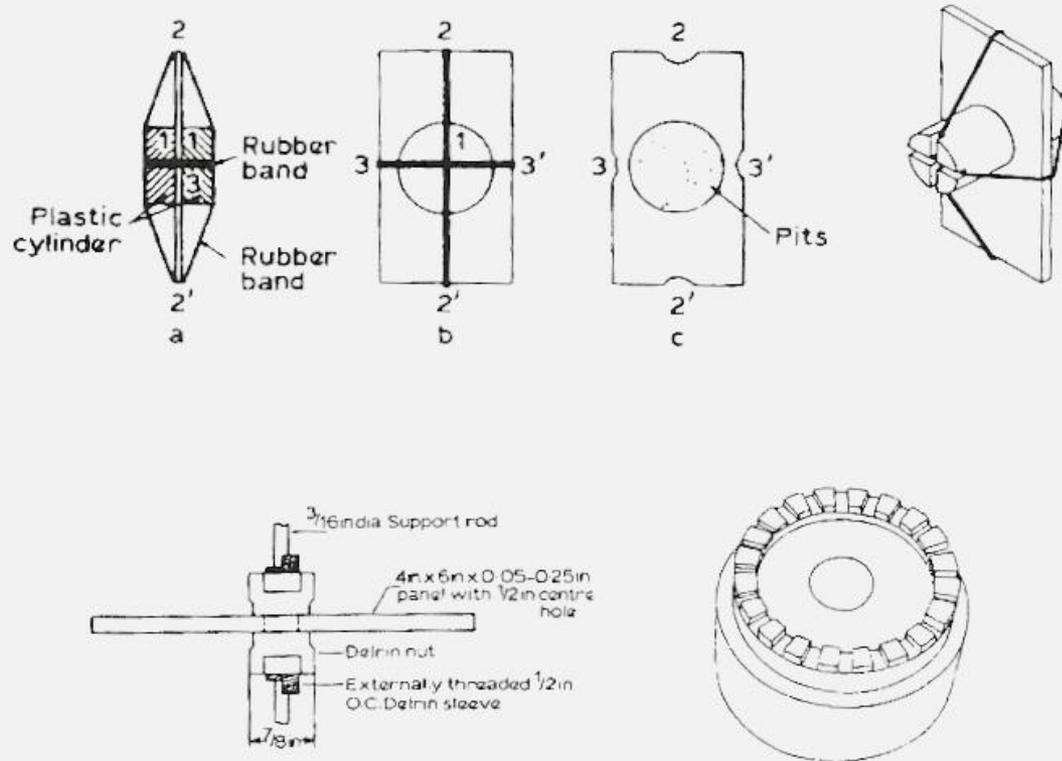
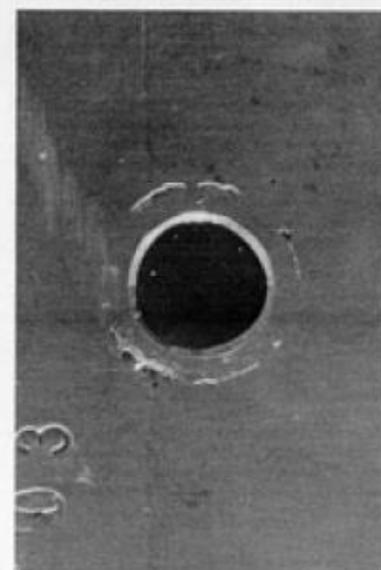
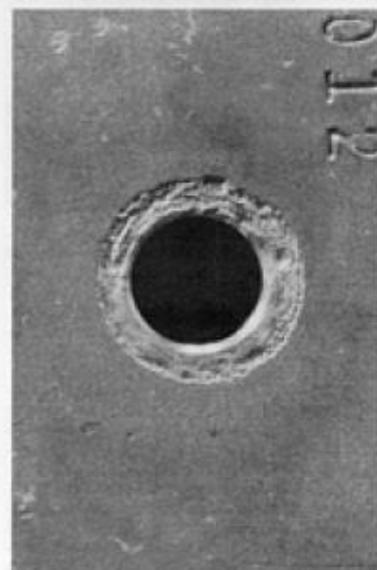
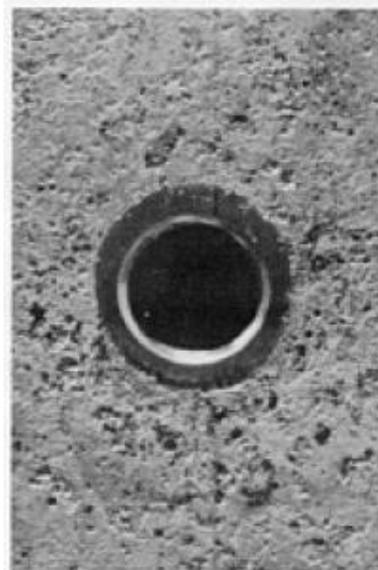


FIG. 2—Standardized crevice corrosion test specimen assemblies described in ASTM G 48 B (top) [34,37] and ASTM G 78 (bottom) [42, 66, commonly referred to as the rubber band assembly and multiple crevice assembly (MCA), respectively.

Corrosão em frestas - casos

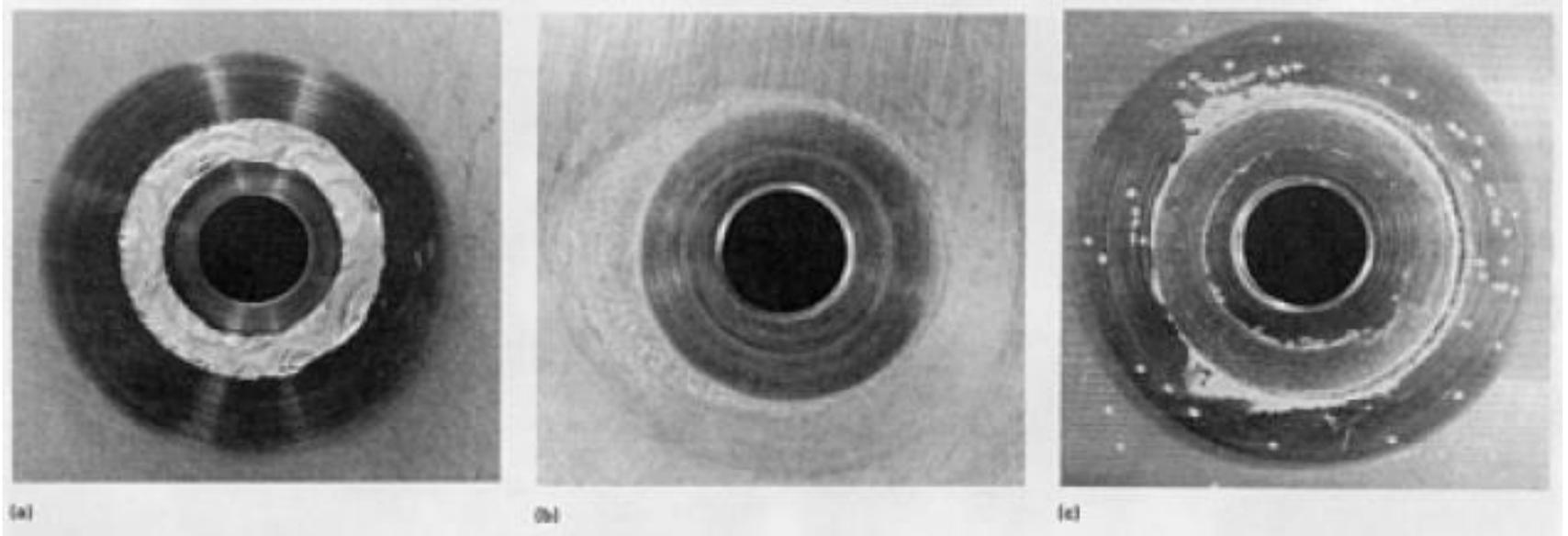


Corrosão filiforme sob verniz de nitrocelulose aplicado sobre folha de Al . A corrosão seguiu a direção de laminação e o desenho estampado



Corrosão por fresta provocada por meios rico em SO_2 . O metal a) é o aço inox 304 com corrosão generalizada e em fresta em meio ácido rico em SO_2 ; b) aço 316 com ataque somente sob gaixeta de material polimérico; c) aço 304 em contato com suspensão de calcário com pH alto que não é atacado de forma geral, mas sofreu algum ataque na fresta.

Corrosão em frestas - casos

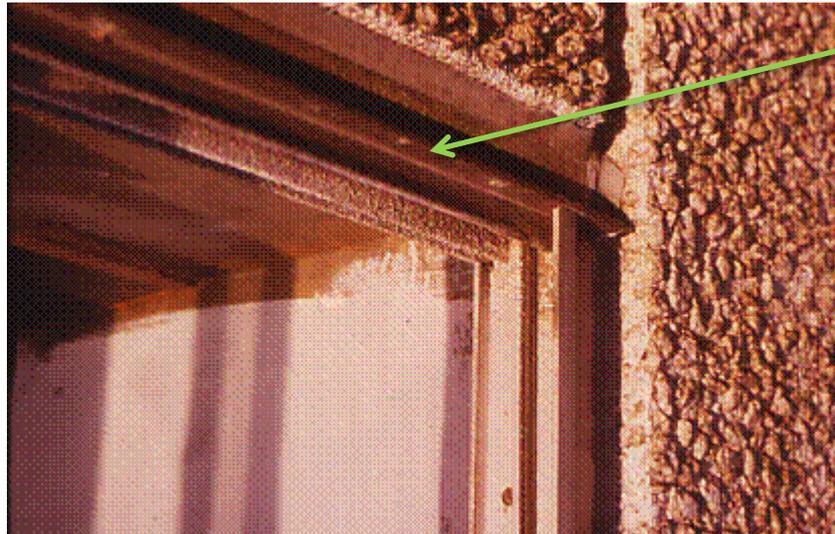


Corrosão em fresta em água do mar para diferentes ligas. A liga a) é o aço 904L(20Cr-25Ni-4,5Mo-1,5Cu após 30 dias; b) é o cupro níquel (70Cu-30Ni) após 180 dias e c) é a liga monel 400 após 45 dias. O aço 904L é o menos resistente à corrosão em fresta seguido do monel 400.

Corrosão em frestas

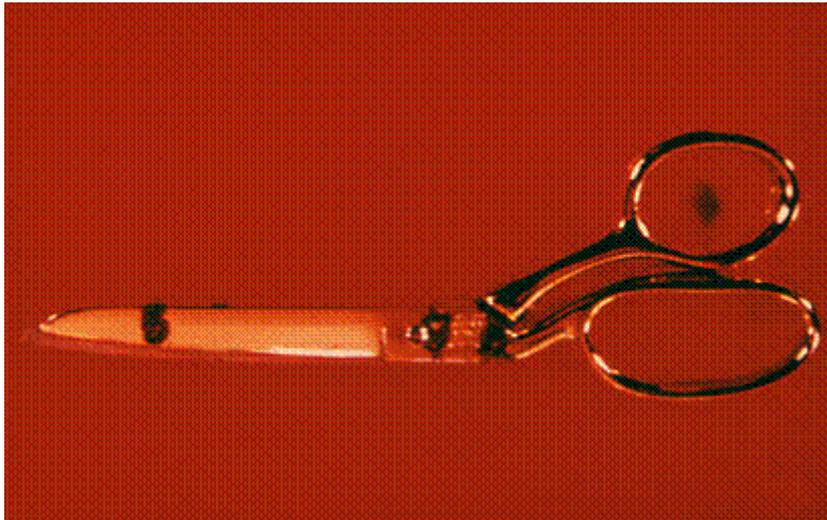
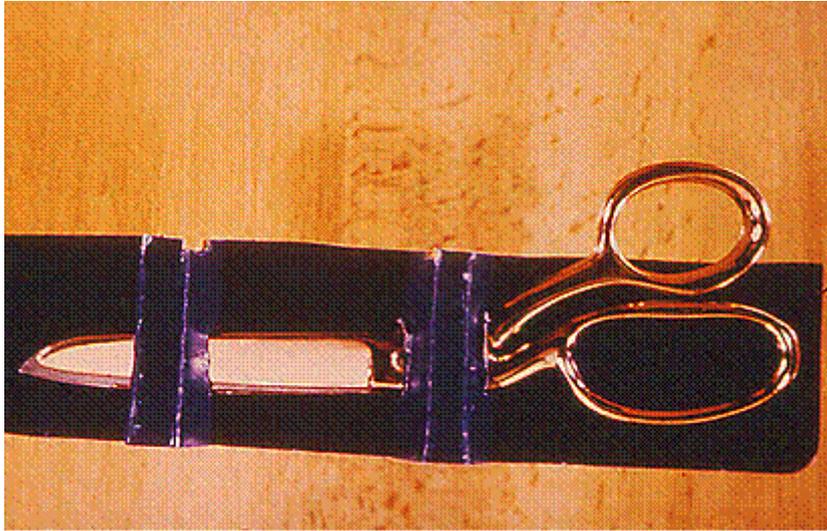


Corrosão em fresta formada na junção de duas chapas de aço zincado



Corrosão em fresta em esquadria de janela em Al sob sujeira acumulada, onde a chuva não permitiu a lavagem do metal

Corrosão em frestas - casos



Corrosão em frestas na região da tesoura sob o elástico que a prendia no estojo. Ambiente úmido.

Corrosão em frestas - casos



Corrosão em fresta formada pela junção de duas chapas metálicas. Houve retenção de eletrólito entre elas.



detalhe

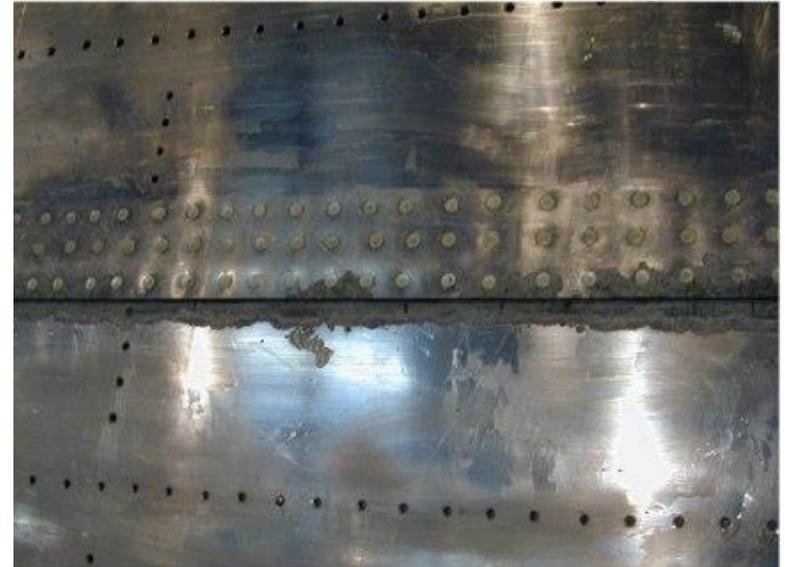


Corrosão em frestas em painel onde chapas plásticas foram colocadas sobre aço zincado.

Corrosão em frestas



Corrosão em fuselagem de avião
com frestas formadas nos rebites
que foram mal calafetados

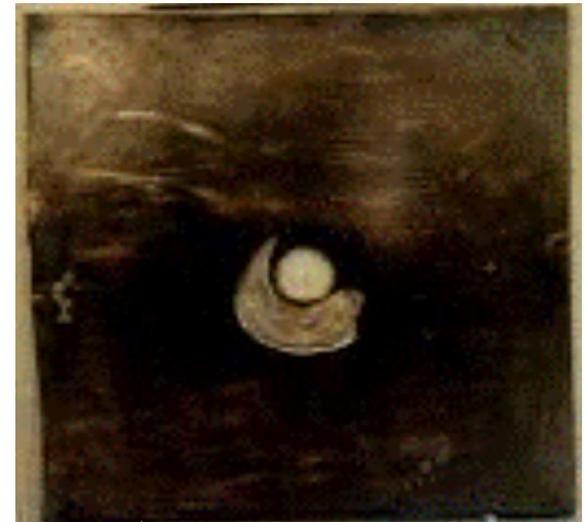


Corrosão em frestas em Al na união
de duas chapas e em alguns rebites

Corrosão em frestas - casos



Corrosão em fresta em flange de liga de Ti-4Va 6Al



Corrosão em fresta em aço inoxidável 316L

Corrosão em frestas - casos



Corrosão em fresta formada na junção de um mastro metálico e do concreto onde está assentado. Caso muito frequente.



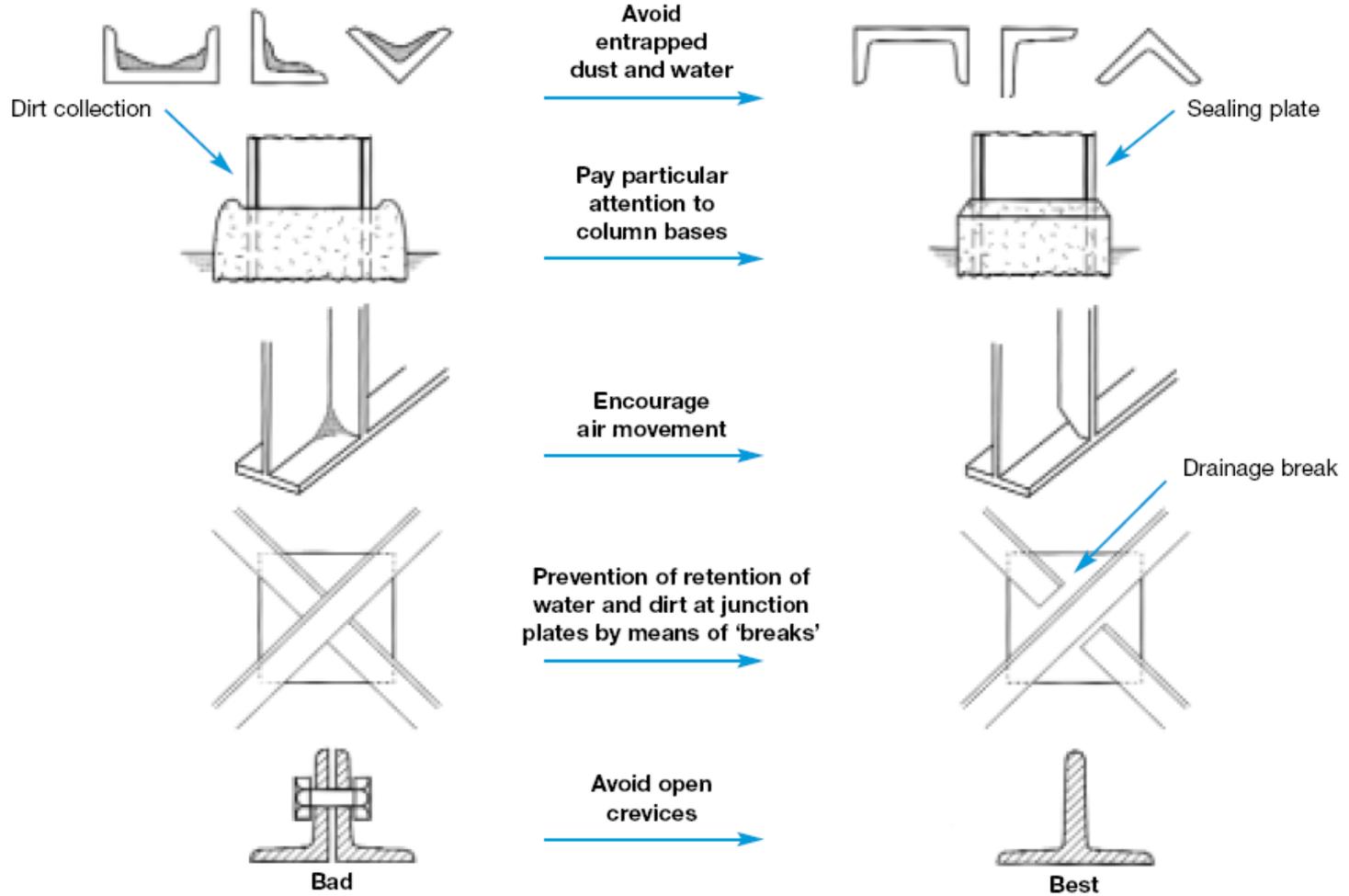
Corrosão por pites e em frestas em meio contendo cloretos e com formação de incrustações

Corrosão em frestas



Corrosão em fresta formada numa flange de titânio com uma gaixeta de borracha, em pH baixo e na presença de cloretos

Corrosão em frestas – algumas formas de prevenir



PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO POR AERAÇÃO DIFERENCIAL

- Reduzir, ao mínimo necessário, a possibilidade de frestas, principalmente em meios aquosos contendo cloretos, outros eletrólitos e oxigênio dissolvido;
- Especificar juntas de topo e ressaltar a necessidade de penetração completa do metal de solda para evitar a permanência até de pequenas fendas;
- usar soldas contínuas;
- **usar juntas soldadas em vez de juntas parafusadas ou rebitadas;**
- impedir a penetração do meio corrosivo nas frestas por meio de massas de vedação, quando possível, flexíveis;
- evitar frestas entre um isolante e o material metálico;
- evitar cantos, áreas de estagnação ou outras regiões favoráveis à acumulação de sólidos;

PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO POR AERAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DIFERENCIAL

- Especificar desenhos que permitam fácil limpeza da superfície, aplicação de revestimentos protetores, e completa drenagem;
- Remover sólidos em suspensão;
- Usar filtros e estabelecer rotina de limpezas;
- Indicar, no projeto e operação de trocadores tubulares de calor, usar fluxo uniforme com velocidade adequada;
- Evitar o uso de madeiras ou material absorvente que promova incrustações e retenha água.
- Tanques devem ficar suspensos do piso de fábricas para evitar a corrosão em frestas, que faria perder o tanque com ataque de fora para dentro