

# CORROSÃO POR PITES

# CARACTERÍSTICAS

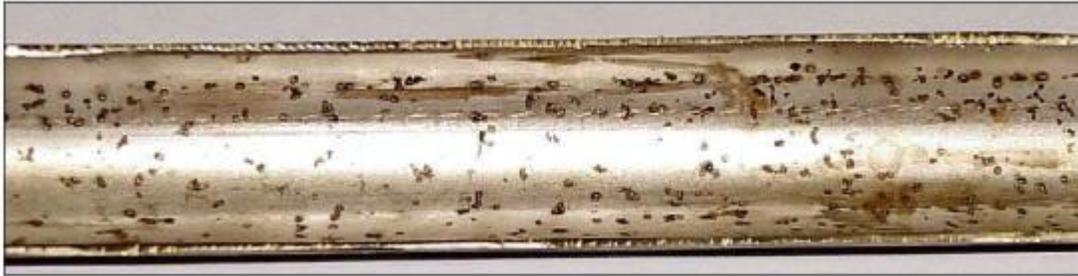
- ✓ Tipo de **corrosão extremamente localizada** – a maioria da superfície fica praticamente intacta (porém, em alguns casos os pites se encontram **tão agrupados que se assemelha à corrosão generalizada**);
- ✓ Típica de **metais passivos** e/ou que mantêm sobre sua superfície uma camada protetora de produtos de corrosão;
- ✓ Célula de corrosão é composta por um **pequeno anodo e um catodo de grande área** - pode resultar em rápida **perfuração do metal** e/ou funcionar como **local para iniciação de trincas**;
- ✓ **Tamanhos e profundidades variáveis** sobre o mesmo substrato - geralmente o diâmetro de abertura é menor ou igual à profundidade – a propagação de um pite é fortemente influenciada por sua geometria;
- ✓ Difícil de avaliar devido ao tamanho e porque, frequentemente, se encontra **coberto por uma camada de produto de corrosão**;
- ✓ Apresenta **natureza estocástica** – dificulta a determinação de parâmetros exatos;
- ✓ **Quase sempre envolve íons haleto**, particularmente o cloreto;
- ✓ Tem tendência para **crescer perpendicularmente à superfície atacada**, e no sentido da gravidade.

# MECANISMOS

- ✓ **CLÁSSICO** – quebra local da película passiva por íons agressivos, sendo o mais importante o cloreto;
- ✓ **Presença de depósitos superficiais** – formação de células de aeração diferencial, absorção de umidade;
- ✓ **Inclusões ou intermetálicos mais nobres que a matriz** –  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , IMs Al-Cu-Mg-Fe em ligas de alumínio;
- ✓ **Inclusões ou intermetálicos menos nobres que a matriz** –  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  em ligas de alumínio;
- ✓ **Corrosão-erosão** – movimento relativo entre o metal e o meio;
- ✓ **Corrosão seletiva** de um dos constituintes de uma liga;
- ✓ **Presença de carepas descontínuas** – metal é atacado nas descontinuidades.

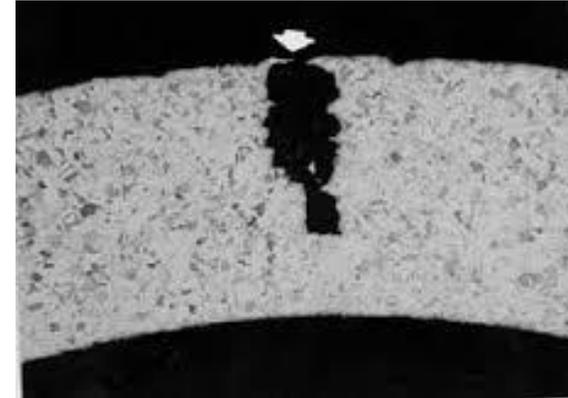
# EXEMPLOS

Pites em aço inoxidável em meio contendo cloretos



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

Seção transversal de tubo aço inoxidável com corrosão por pites



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

Pites em tubo de Ti (bobina de aquecimento)



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

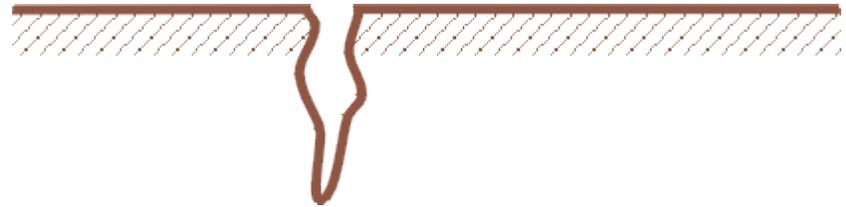
Sistema de ar condicionado –  
duto de ar de Alumínio



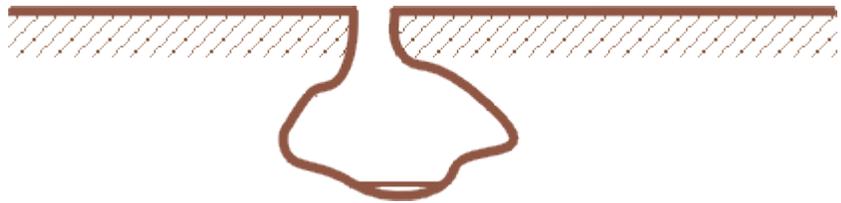
# Geometria dos Pites



**Elíptico**



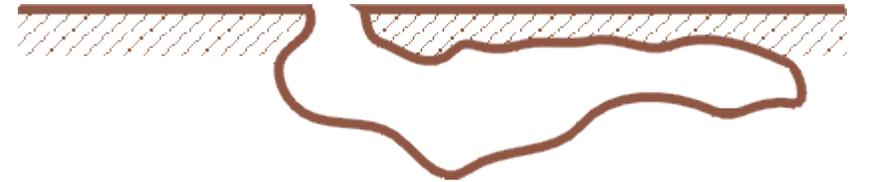
**Estreito e Profundo**



**Sub-superficial**



**Raso e Largo**



**Subsuperficial**



**Horizontal**



**Ataque ao longo de grãos verticais**

# Definições

## Tempo de Indução

### Corrosão por pite

Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

### Crescimento do pite

### Passivação-Repassivação

### Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

- Tempo de exposição de um metal a um meio agressivo antes que a corrosão por pites seja iniciada;
- Diminui com a concentração de espécie agressiva:

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

- Diminui com o aumento da temperatura;
- Aumenta com a espessura da camada passiva;
- Geralmente diminui com o aumento do potencial – exceto quando ocorre espessamento da película passiva devido ao potencial aplicado.

# Definições

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

Tempo de Indução

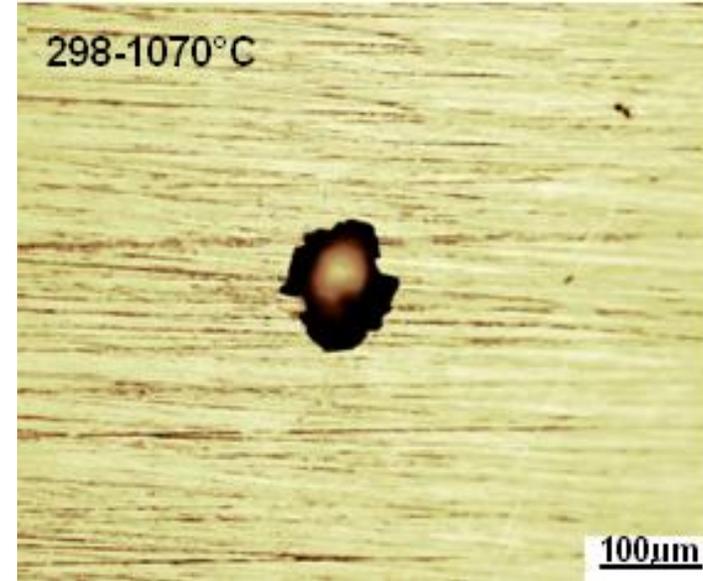
Corrosão por pite

Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica



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).

Suscetibilidade de Metais e Ligas à Corrosão por Pites na Presença de Ânions Agressivos									
Metal	Al	Cd	Fe	Ni	Aço Inox	Sn	Ti	Zn	Zr
Ânion agressivo	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Shreir's Corrosion, v. 2 (Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation), p. 774

**Cloreto** é o íon **mais comum**.

Papel dos ânions agressivos (segundo alguns autores) - permitem a **acidificação local da solução** nas proximidades do pite (substitui o OH<sup>-</sup>) e **impedem a formação de óxidos ou hidróxidos protetores**.

# Definições

Tempo de indução

Corrosão por pite

**Nucleação do pite: Modelos de adsorção**

Modelos de penetração

Ruptura mecânica

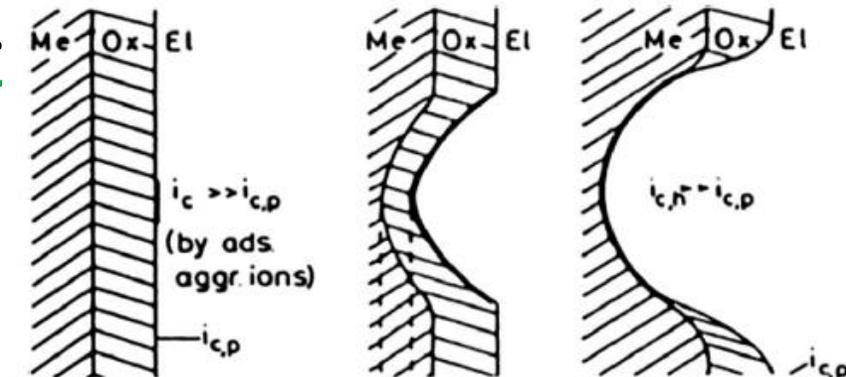
Modelo do Defeito Pontual

Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

- **Adsorção competitiva** entre o ânion agressivo (geralmente o  $\text{Cl}^-$ ) e a espécie responsável pela passivação;
- O processo é **favorecido em determinados potenciais de eletrodo**;
- **Película torna-se mais condutora** facilitando a difusão de cátions metálicos da interface Metal/Óxido para a interface Óxido/Solução;
- **Os ânions catalisam a transferência de cátions metálicos do óxido para o eletrólito**;
- Ocorre a **formação localizada de complexos transientes** com os cátions metálicos **criando pites**;
- **Afinamento da camada passiva** com possível remoção total e início de dissolução intensa;
- No **filme mais fino a força do campo elétrico é mais intensa dentro da camada**, levando a uma **migração mais intensa dos cátions**.



# Definições

Tempo de indução

Corrosão por pite

**Nucleação do pite:** Modelos de adsorção

**Modelos de penetração**

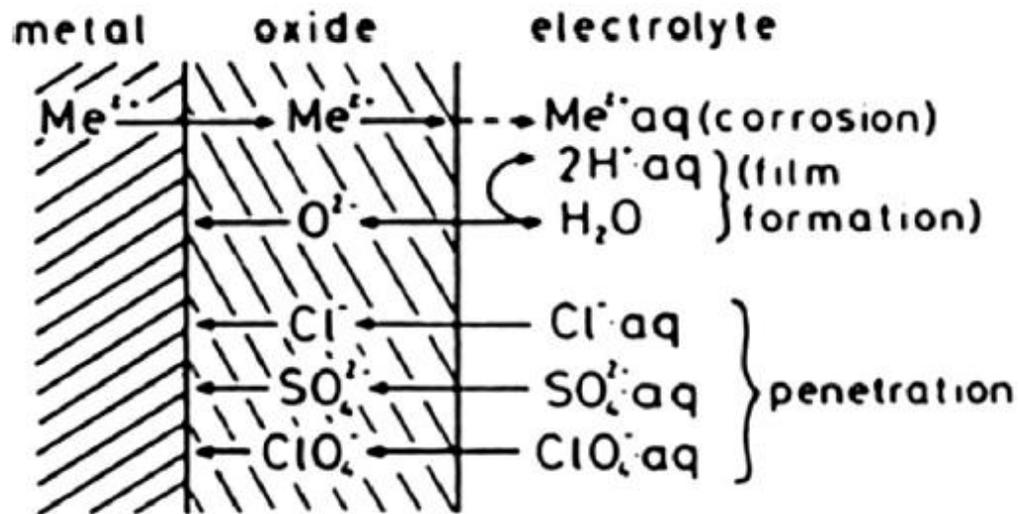
Ruptura mecânica

Modelo do defeito pontual

Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

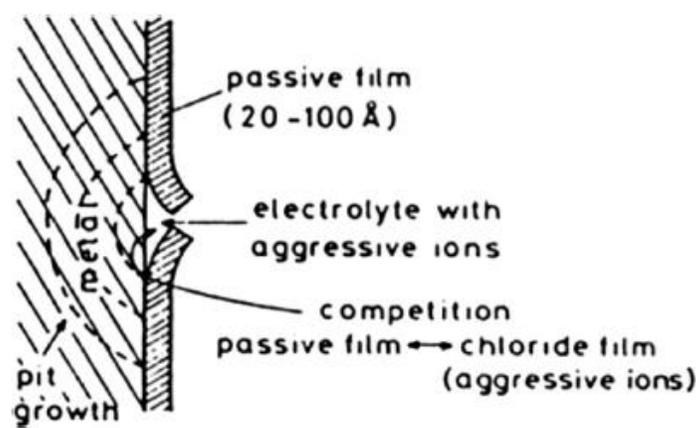


- **Transferência de ânions através do filme de óxido** até a superfície metálica, onde estes iniciam sua ação específica;
- A penetração é **auxiliada pelo campo elétrico elevado** –  $10^6 V cm^{-1}$ ;
- Normalmente quanto menor o tamanho do ânion mais fácil a penetração;
- A **contaminação do filme** pelos ânions **umenta a condutividade iônica** ao longo dos caminhos de penetração;
- **Corrosão localizada** pode ser **iniciada** tanto pelo colapso do filme na **interface Metal/Óxido devido ao acúmulo de vacâncias** ou pela **rápida liberação de cátions metálicos na interface Óxido/Solução**;
- Modelo suportado por diversos trabalhos onde foi detectada a presença de íons agressivos, principalmente cloretos, através do filme passivo.

# Definições

Tempo de indução

Corrosão por pite



**Nucleação do pite:** Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
**Ruptura mecânica**  
Modelo do defeito pontual

Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

- **O filme é rompido** proporcionando o acesso direto de ânions à superfície não protegida;
- **Processos que levam à ruptura** – empolamento, acúmulo de vacâncias, tensão de eletrostricção, formação de microcapilaridade;
- **Papel dos ânions agressivos** – **reduzir a tensão superficial** facilitando a quebra;
- Para ocorrer a ruptura é necessário que o filme atinja uma **espessura “d” crítica**, na qual sua **pressão excede a tensão de ruptura mecânica**;
- **“d” diminui** com o **aumento do campo elétrico, E**, e com a **diminuição da tensão superficial**;
- Propõe-se que a **iniciação do pite** poderia consistir em um **processo repetitivo de quebra e reparação do filme**, aprofundando o pite até atingir uma profundidade crítica;
- **Processo de reparação** é mais **rápido na ausência de espécies agressivas** e é **dificultado pelo aumento do potencial e pela presença de cloretos**;
- **Papel dos cloretos** – alguns autores propõem que **umenta a pressão eletrostática e/ou reduz as forças de compressão do filme**, para outros **se restringe a retardar a passivação**;
- Propõe-se também que a **ruptura do filme** pode ocorrer devido à **formação de um sal volumoso sob o filme passivo**.

# Definições

Tempo de indução

Corrosão por pite

**Nucleação do pite:** Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
**Modelo do defeito pontual**

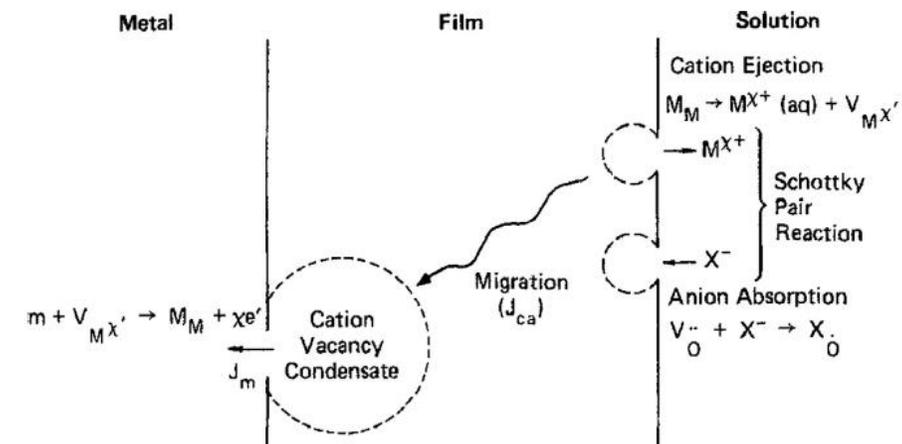
Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

Soltis, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – A review. *Corrosion Science*, v. 90, pp. 5-22, 2015.

- A **quebra do filme** está associada à ação das **vacâncias presentes no filme passivo**;
- **Vacâncias catiônicas migram da interface óxido/solução para a interface metal/óxido** – processo equivalente ao transporte de cátions na direção oposta;
- Quando as **vacâncias** penetram na matriz metálica a uma taxa mais lenta do que elas são transportadas através do filme, elas **se acumulam na interface Metal/Óxido**;
- O **acúmulo de vacâncias leva a tensões no filme passivo e à sua quebra**;
- **Íons cloreto podem se incorporar ao filme no local das vacâncias de oxigênio** afetando o movimento das vacâncias metálicas;
- **Imperfeições microestruturais** como contornos de grãos, discordâncias e inclusões **afetam a difusividade**.



# Definições

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

Tempo de indução

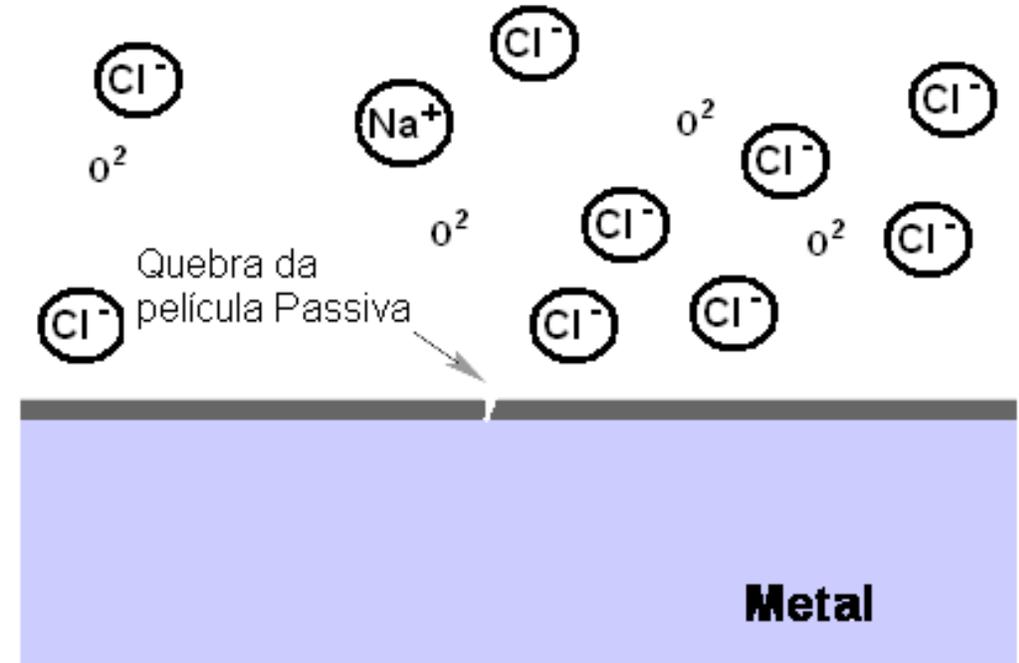
Corrosão por pite

Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

**Crescimento do pite**

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica



# Definições

Tempo de indução

Corrosão por pite

Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

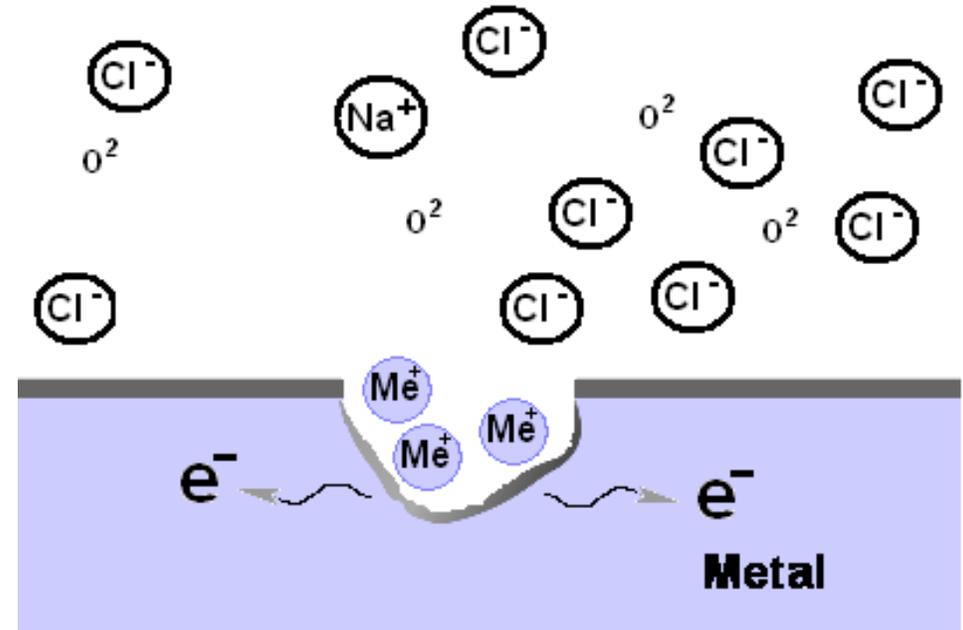
**Crescimento do pite**

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

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

reação anódica (**Me** → **Me<sup>n+</sup>** + **ne**)



# Definições

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

Tempo de indução

Corrosão por pite

Nucleação do pite: Modelos de adsorção

Modelos de penetração

Ruptura mecânica

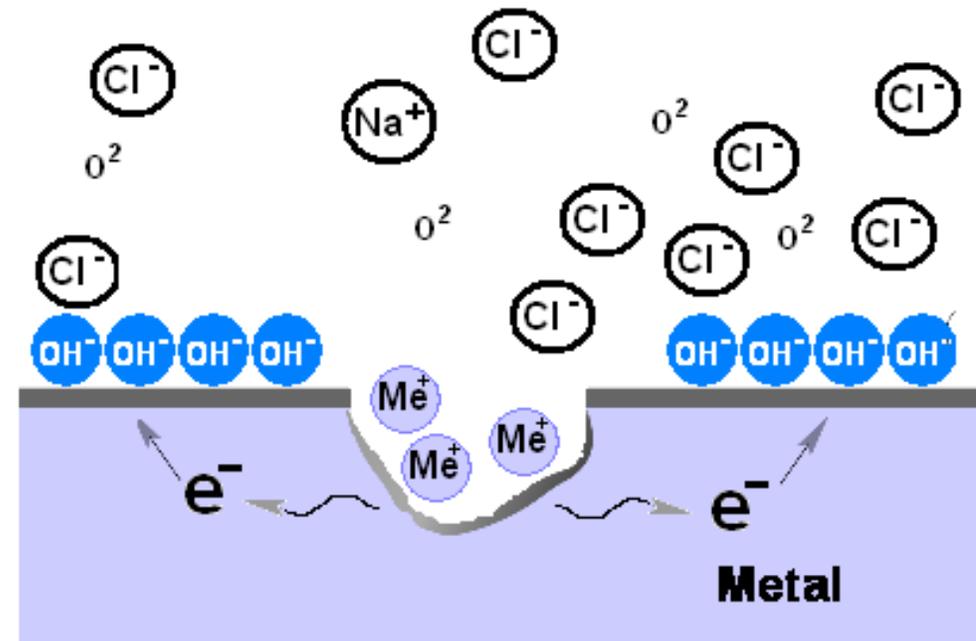
Modelo do Defeito Pontual

Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

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



# Definições

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

Tempo de indução

Corrosão por pite

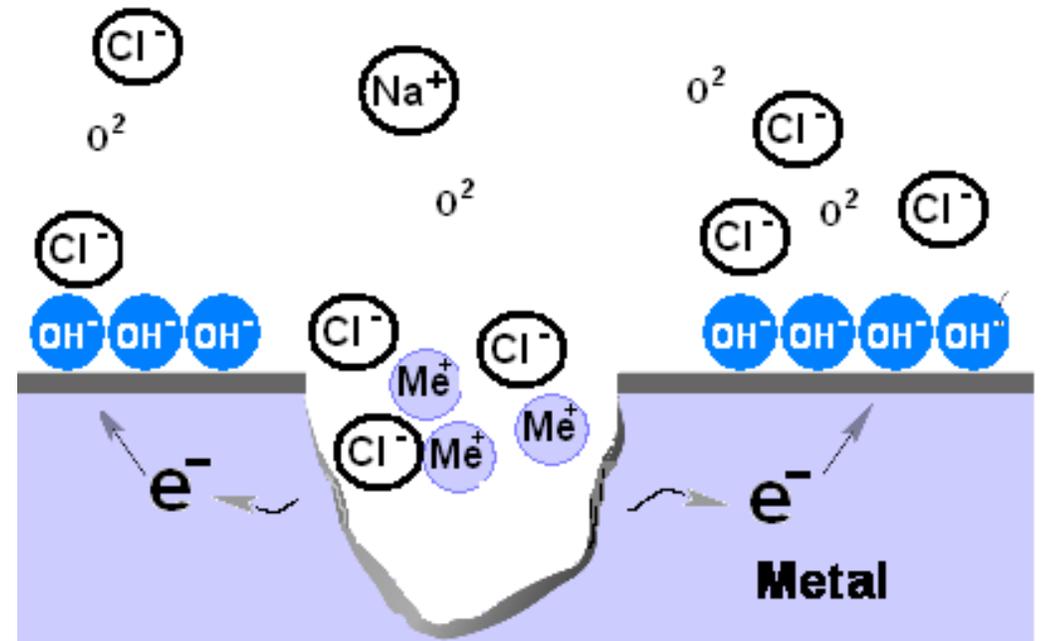
Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

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



# Definições

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

Tempo de indução

Corrosão por pite

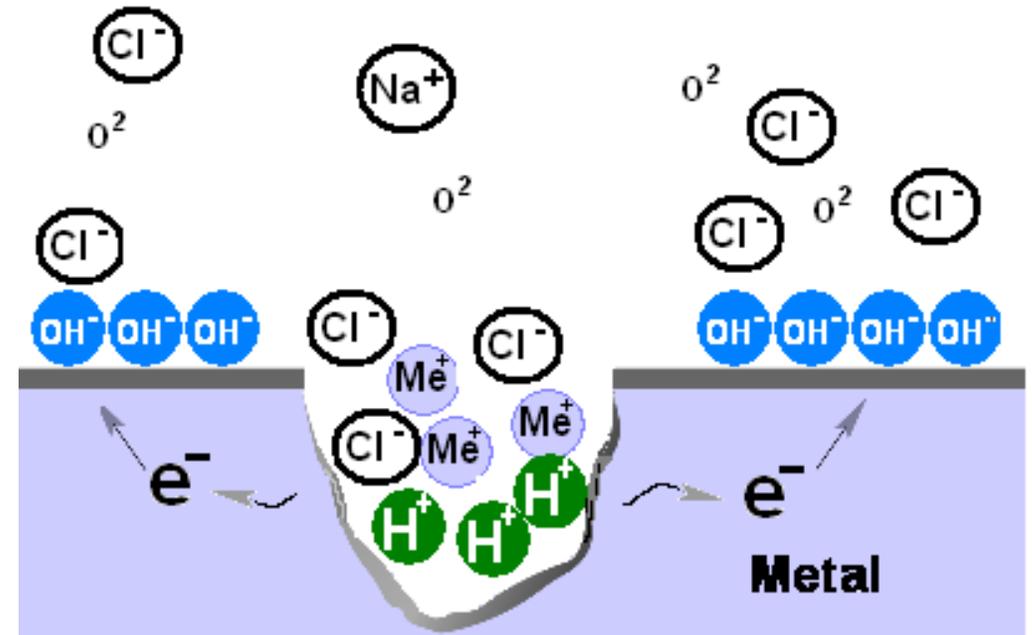
Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

Crescimento do pite

Passivação-Repassivação

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

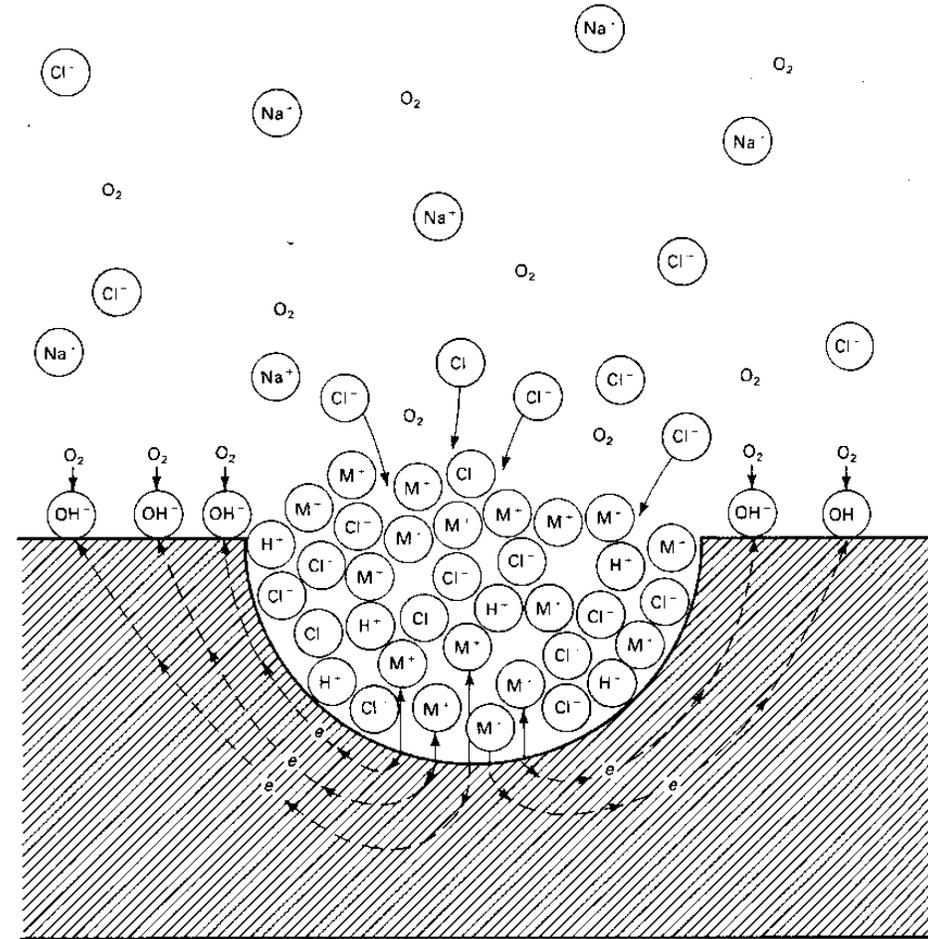
A elevada quantidade de  $Me^+Cl^-$  leva à hidrólise e à formação de ácido clorídrico por meio da reação  $Me^+Cl^- + H_2O \rightarrow Me^+OH^- + H^+Cl^-$ , o que diminui o pH local.



# Corrosão por Pite - Mecanismo

## Nucleação:

- adsorção de  $\text{Cl}^-$
- concentração crítica de  $\text{Cl}^-$
- ruptura 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 (fora do pite):

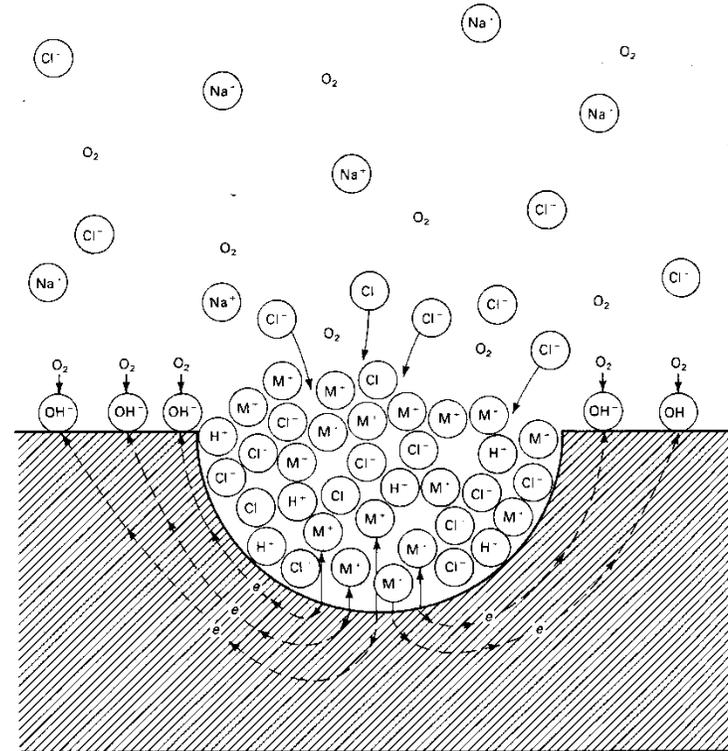


- Migração de íons  $\text{Cl}^{-}$

- Acidificação:



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

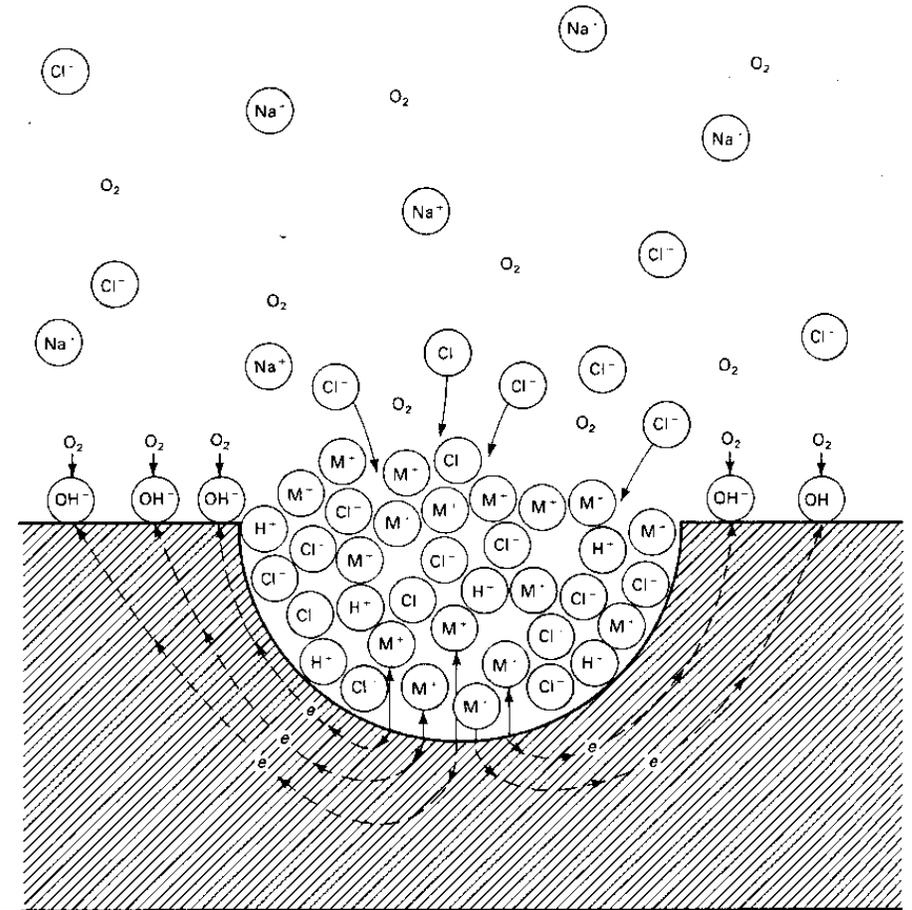


# Corrosão por Pite - Mecanismo

Crescimento:

- outro agente oxidante:  $\text{Fe}^{+3}$
- efeito galvânico:

Área do pite  $\ll$  área catódica



**A atividade anódica no interior do pite protege a região exterior**

# Definições

Tempo de indução

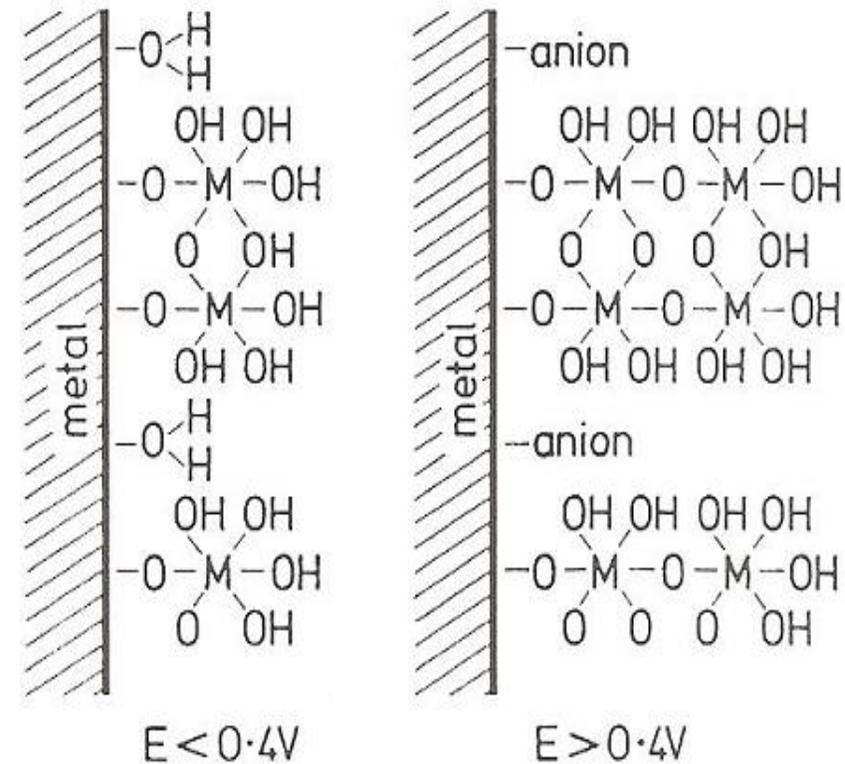
Corrosão por pite

Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

Crescimento do pite

**Passivação-Repassivação**

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica



- **Passivação** - Reduz drasticamente a transferência de cátions do metal para o meio;
- **Repasivação** – regeneração da película passiva quando agentes agressivos a danificam;
- Pode ocorrer em uma região de potencial onde a película passiva é termodinamicamente estável;
- Extremamente dependente das condições desenvolvidas no interior do pite.

# Definições

Tempo de indução

Corrosão por pite

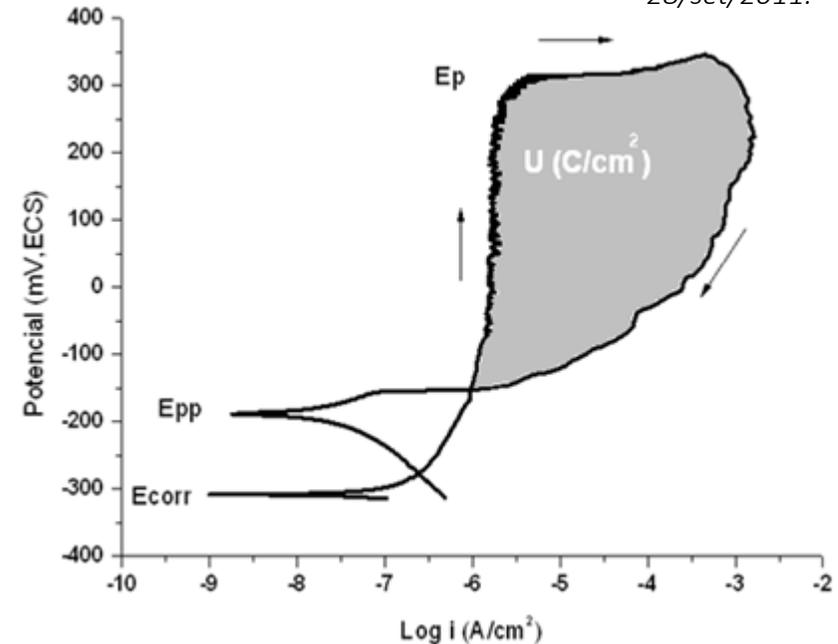
Nucleação do pite: Modelos de adsorção  
Modelos de penetração  
Ruptura mecânica  
Modelo do Defeito Pontual

Passivação-Repassivação

Crescimento do pite

Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica

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



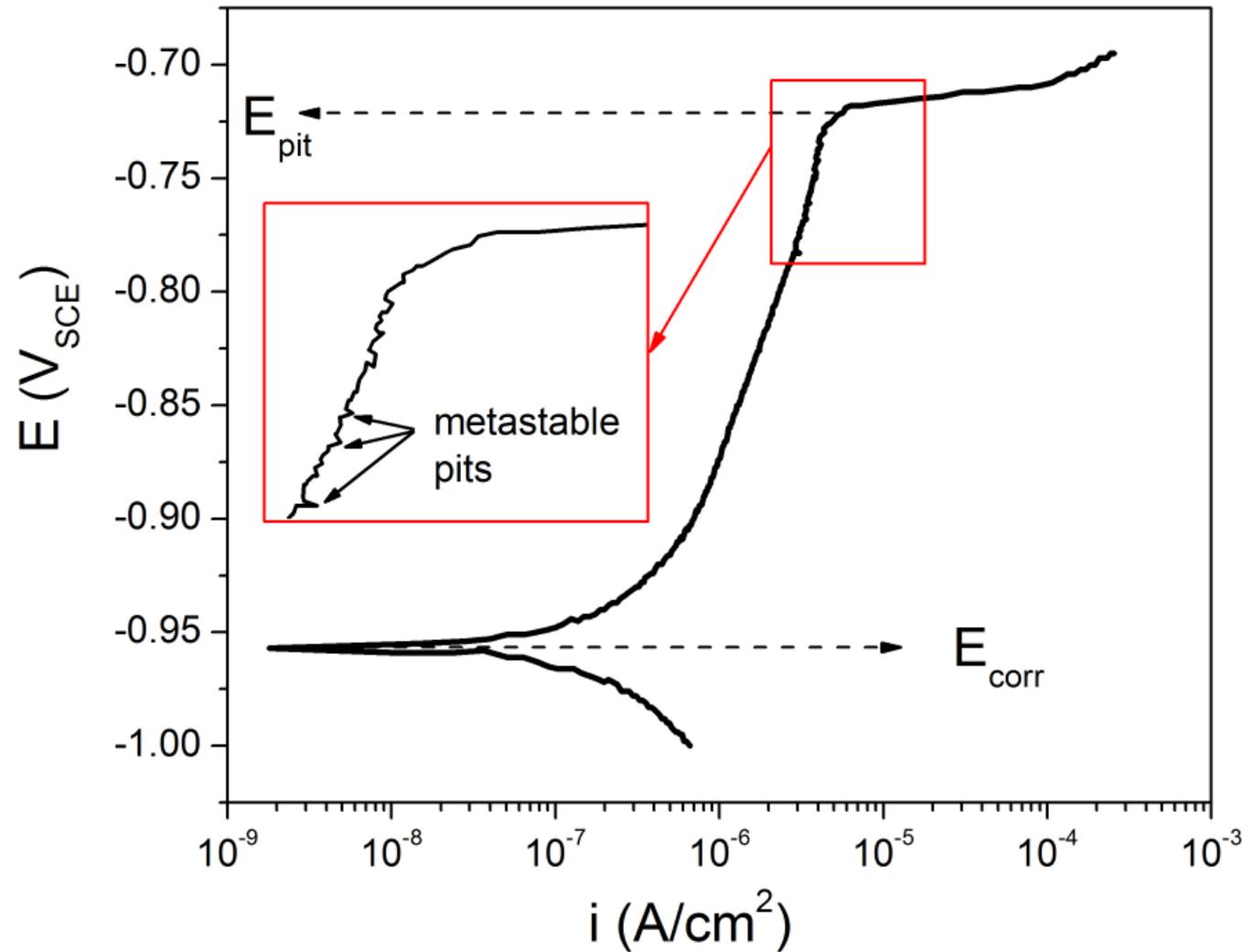
**Ecorr:** a corrente muda de catódica para anódica.

**Ep:** Potencial de pite indica o potencial a partir do qual pelo menos um pite se torna estável e cresce continuamente.

**Epp:** Potencial de repassivação ou de proteção indica o valor de potencial abaixo do qual o material é imune à corrosão por pite.

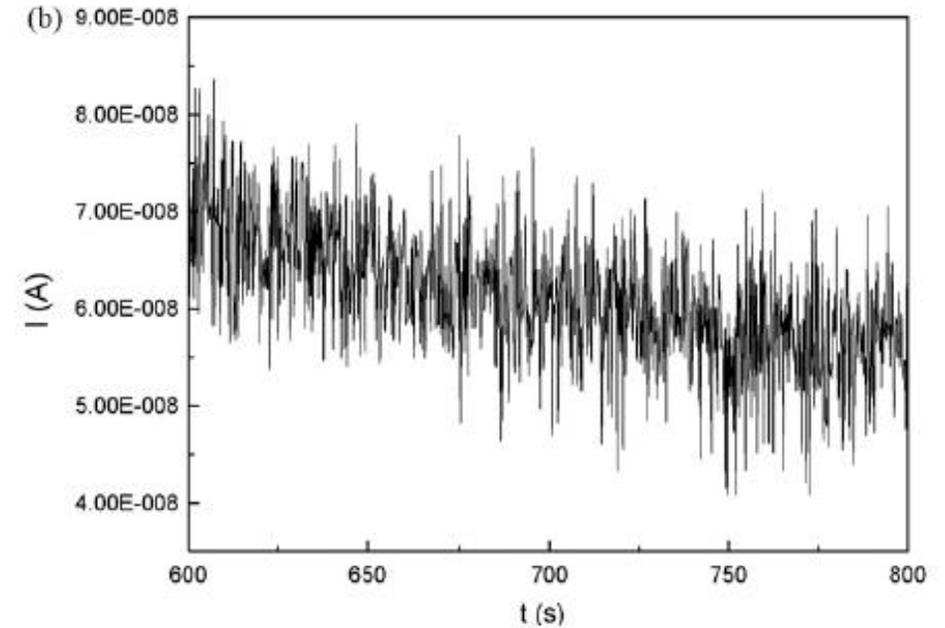
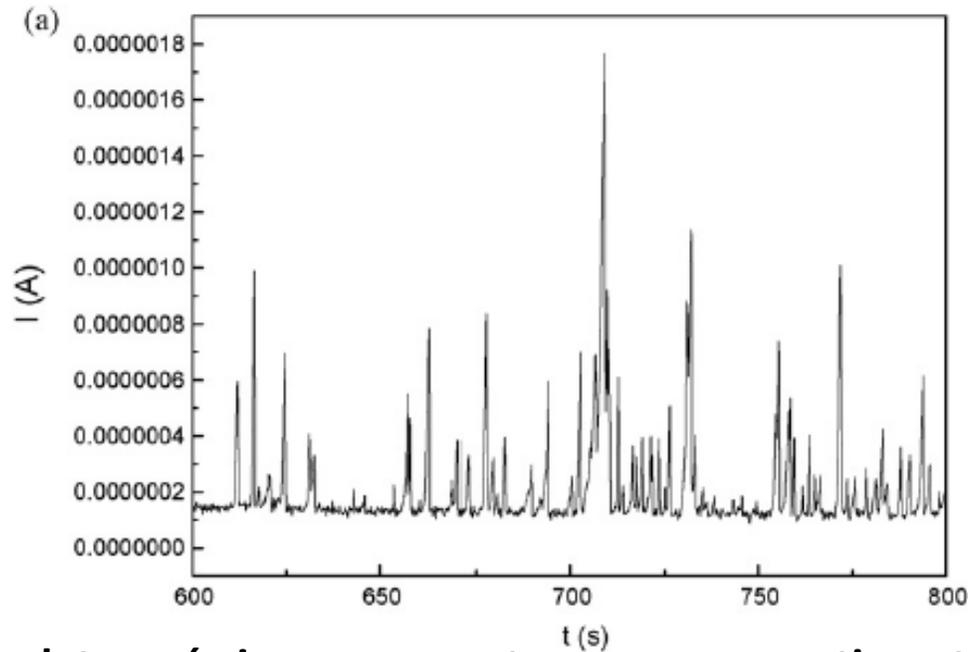
**Abaixo de Epp** pites não nucleiam e não crescem, **acima de Epp** não ocorre nucleação de novos pites mas pites pré-existentes podem crescer.

# Curva de polarização de um metal passivo

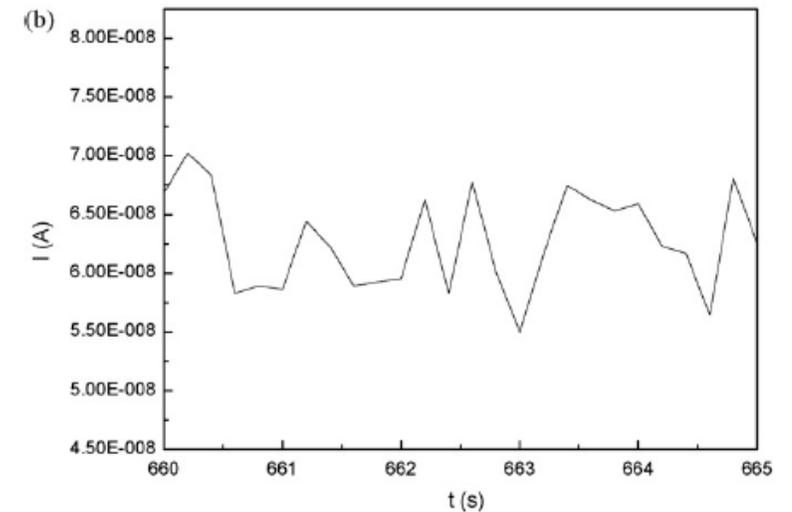
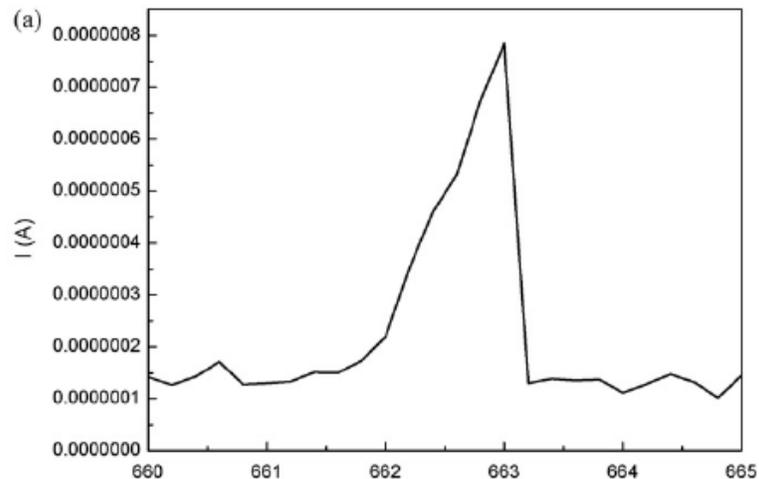


**As oscilações na corrente próximas ao potencial de pites são consequência da formação de pites metaestáveis (nucleiam e repassivam)**

# Pites Metaestáveis – Ruído eletroquímico



**Ruído eletroquímico em corrente para um revestimento de aço inoxidável policristalino (a) e nanocristalino (b) sob polarização anódica durante 600-800 s em solução de NaCl 3,5%.**



# Potencial de Pites

## DEFINIÇÕES:

- ✓ Potencial acima do qual pites estáveis se propagam;
- ✓ Potencial necessário para manter um filme de sal no interior do pite;
- ✓ Potencial no qual a composição da solução no interior do pite é suficientemente agressiva de forma a manter o filme passivo localmente instável e impedir a repassivação;
- ✓ Potencial mínimo para que um pite metaestável se torne estável.

## DEPENDÊNCIAS:

- ✓ Aumenta com o aumento da velocidade de varredura da curva de polarização – alguns autores sugerem uma variação linear com a raiz quadrada deste parâmetro;
- ✓ Depende da concentração de espécies agressivas – para muitos metais esta dependência é logarítmica:

$$E_{pите} = A - B \log C_{agg}$$

- ✓ Depende da concentração de inibidores em solução:

$$E_{pите} = A - B \log \left( \frac{C_{agg}}{C_{inib}} \right)$$

- ✓ Depende do tempo de exposição ao eletrólito;
- ✓ Varia pouco com o pH (Fe e Al).

# Potencial de Repassivação

## Definições:

- ✓ Potencial abaixo do qual não existe a formação de pites metaestáveis ou estáveis e acima do qual pites pré-existentes podem se propagar;
- ✓ Potencial mínimo necessário para manter um ambiente crítico no interior de um pite em propagação.

## Dependências:

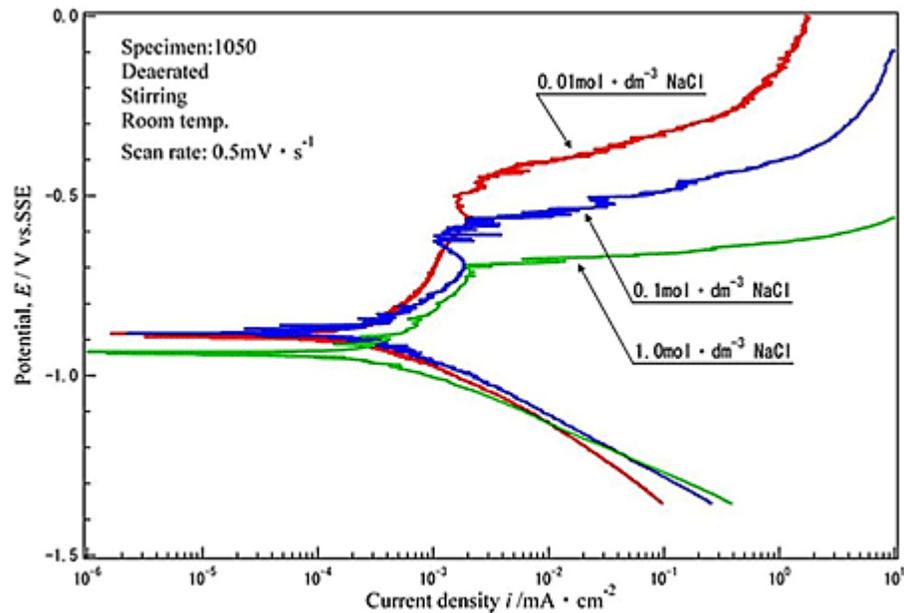
- ✓ Varia com a concentração de espécies agressivas;
- ✓ Varia com a velocidade de varredura;
- ✓ Diminui com o aumento da profundidade dos pites.

**IMPORTANTE** – o potencial de pites não corresponde ao potencial de iniciação de pites, mas sim ao potencial a partir do qual o pite pode se propagar, já que, abaixo do potencial de pites ocorre a formação de pites metaestáveis.

**IMPORTANTE** – a determinação exata do potencial de pites é difícil devido à sua dependência com os parâmetros experimentais e também devido à sua natureza estocástica. A determinação do parâmetro deve ser acompanhada de tratamento estatístico.

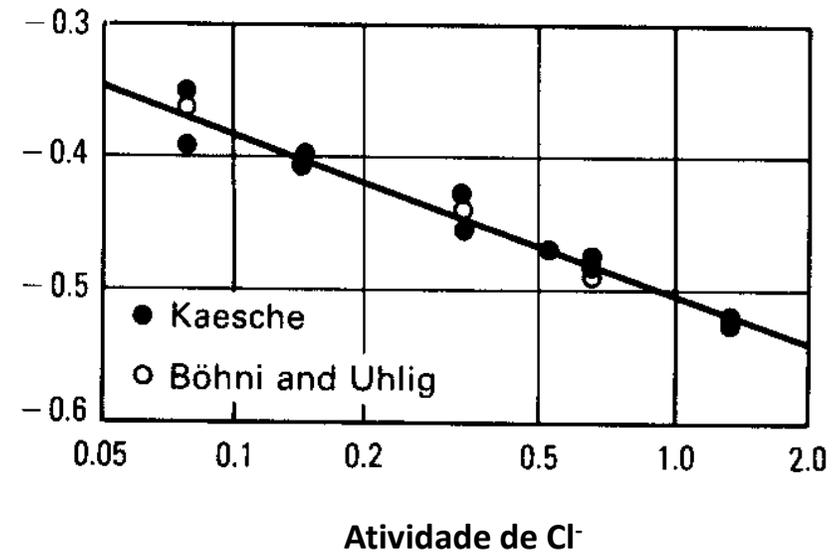
# FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

- ✓ Presença de ânions agressivos – haletos,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;
- ✓ Concentração de ânions agressivos:



Al 1050 em solução desaerada com diferentes concentrações de  $\text{Cl}^-$

R. Shimamura, A. Sugimoto, T. Fujiwara, O. Seri  
<http://www.lm-foundation.or.jp/english/abstract-vol45/abstract/04.html>



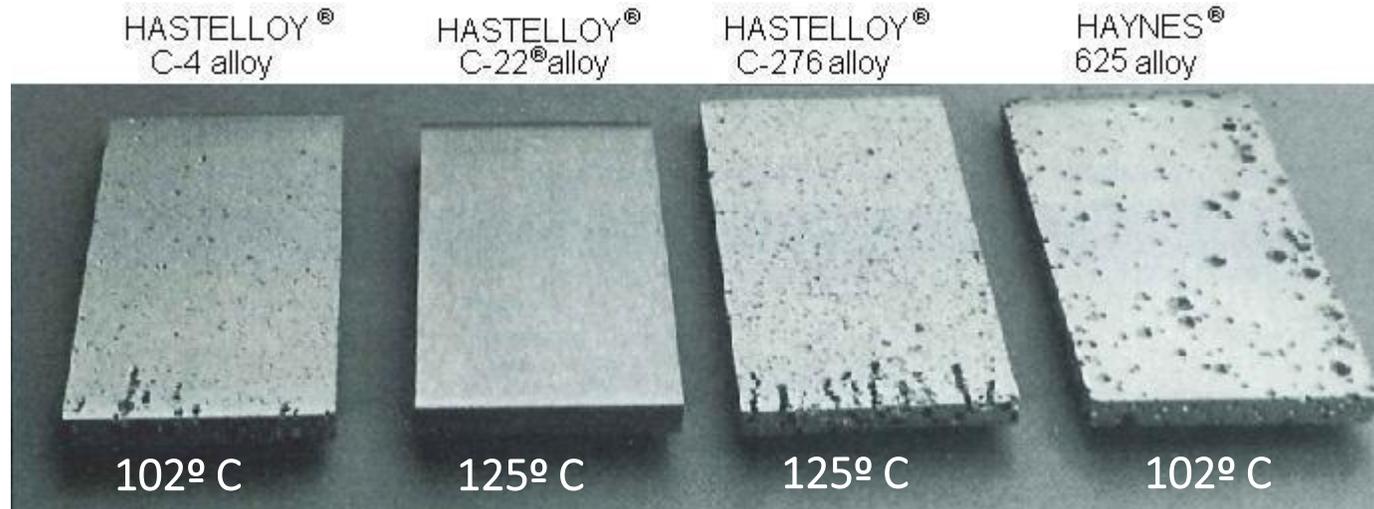
Efeito da atividade do íon cloreto sobre o potencial de pite do alumínio 1199 em soluções de NaCl. [HOLLINGSWORTH, E. H.; HUNSICKER, H. Y. *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. In: KORB, L. J. et al. *Metals Handbook - Corrosion*, ASM, Metal Park, Ohio, 1989, 9ed., v. 13, p.583-584. ]

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

# FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

✓ **Presença de espécies oxidantes – Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, O<sub>2</sub>, etc.**

**Ligas Ni-Cr-Mo**



ASTM G48 - 11.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.2% HCl + 1%FeCl<sub>3</sub> +1% CuCl<sub>2</sub>.

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

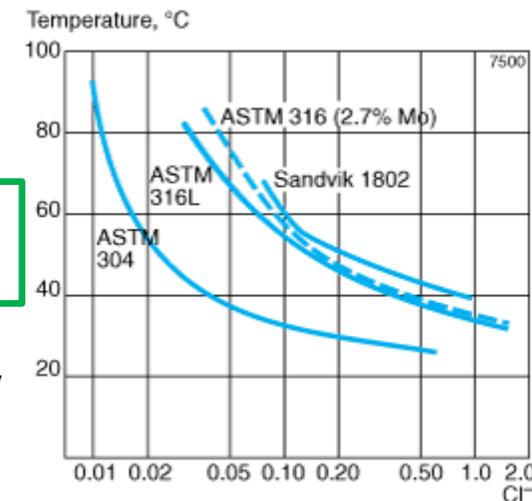
Teste acelerado que permite distinguir entre as ligas mais resistentes à corrosão por pites

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

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/>

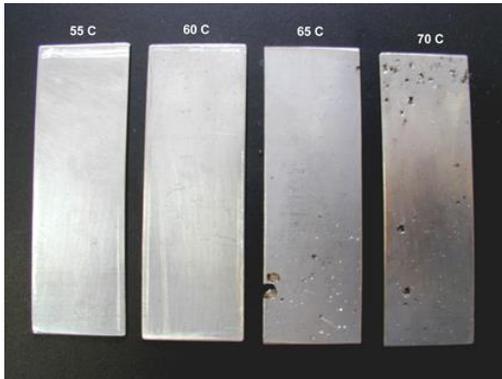
**ASTMG150 e G48**



# FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

## ✓ Temperatura

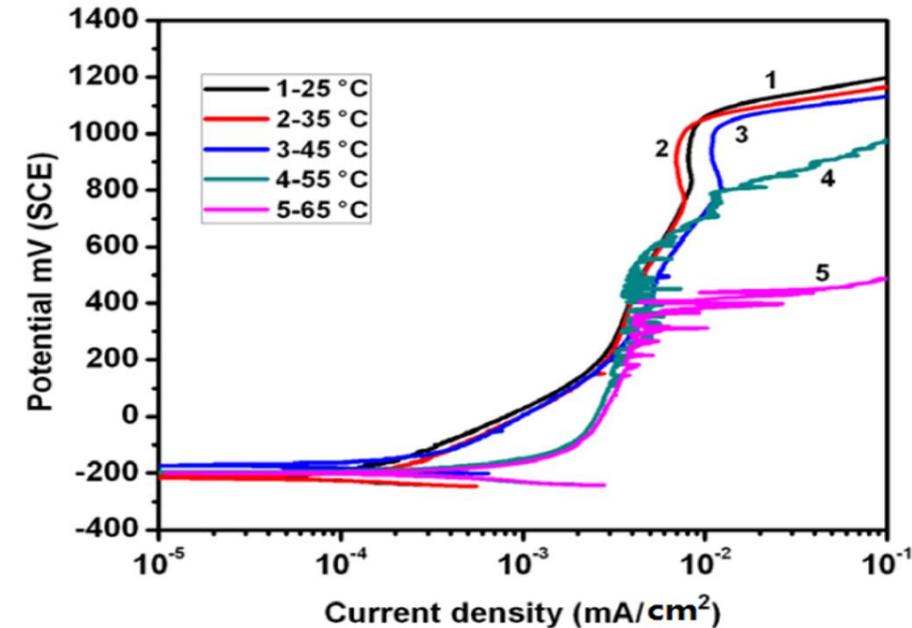
↑ T → aumenta o número de pites



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>

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

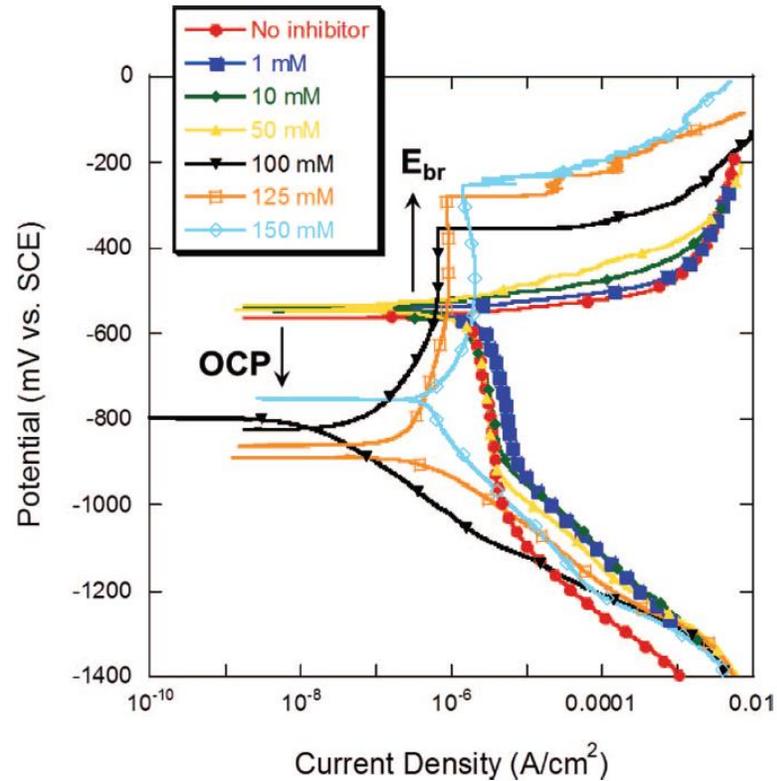
↑ T → ↓ Epite



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

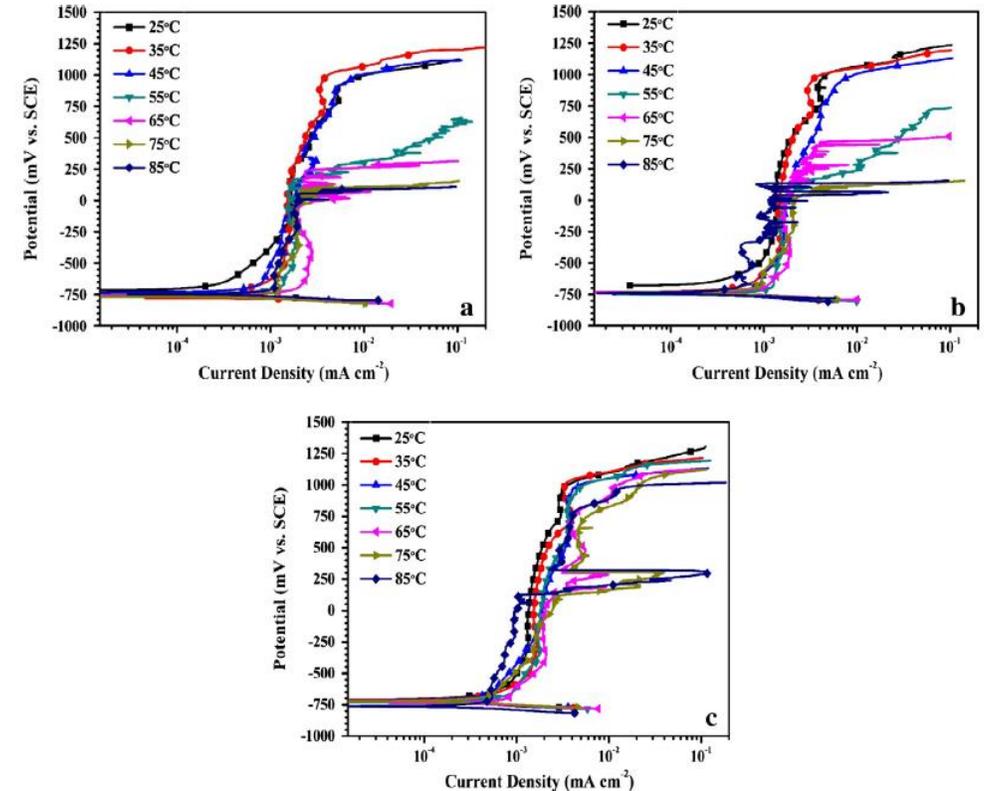
# FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

✓ **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  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  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  $\text{NaNO}_3$ , (c) 0.6 M NaCl + 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ . The sweep rate was  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ .

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

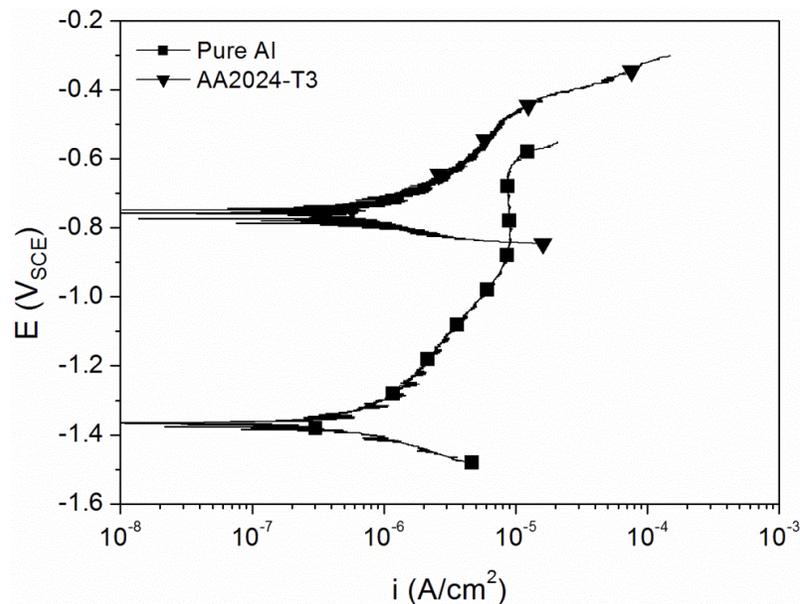
# FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

- ✓ **Presença de  $O_2$**  – necessário para a formação da película passiva (geralmente um óxido), porém, uma vez iniciado o pite, alimenta a reação catódica nas vizinhanças.
  - ✓ **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 metalúrgicos:**
  - ✓ **Tamanho de grão** – contornos de grão são locais preferenciais para a nucleação de pites.  
**REGRA GERAL** – quanto maior o tamanho de grão maior a resistência à corrosão por pites;
  - ✓ **Precipitação em contornos de grão** – empobrecimento em algum elemento de liga essencial para a passivação. Discutido na corrosão intergranular.

# FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

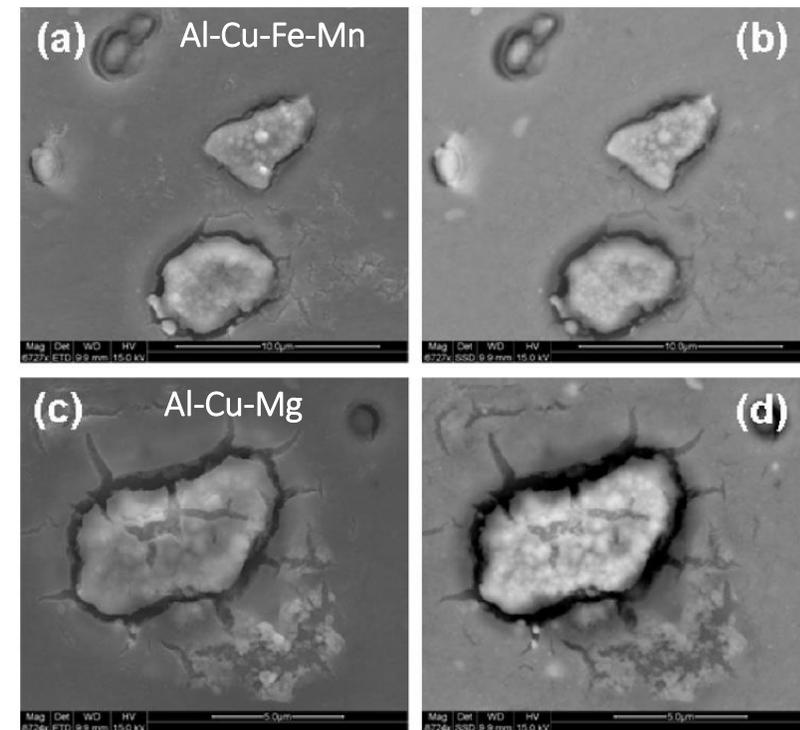
✓ **Presença de intermetálicos e precipitados de fases secundárias** – camadas de óxido geralmente são mais frágeis nas proximidades das imperfeições microestruturais (pontos preferenciais para o ataque localizado):

- ✓ 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.



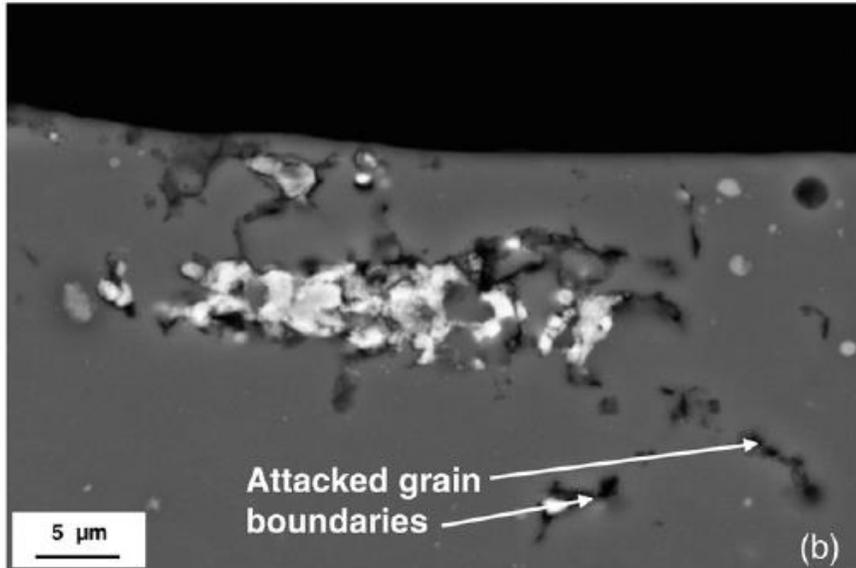
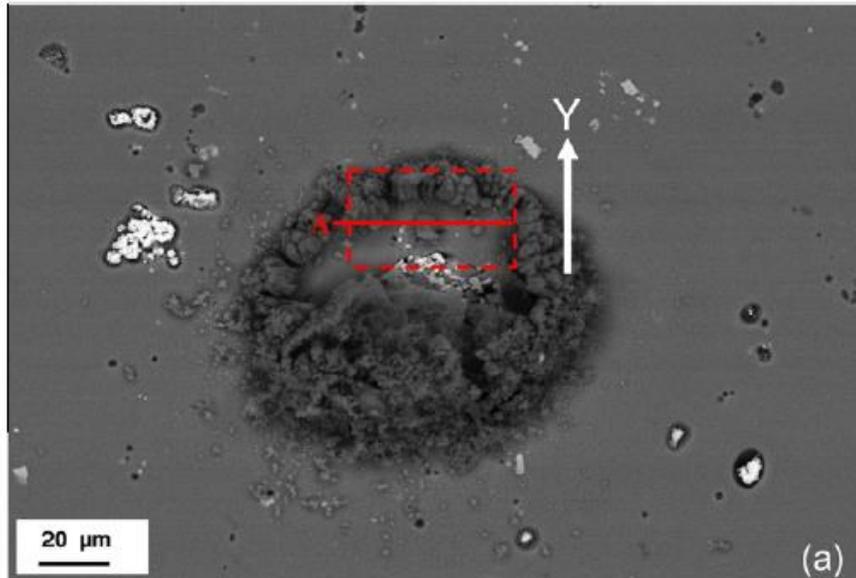
N. L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A.E. Hughes, J. M. C. Mol, S. J. Garcia, X. Zhou and G. E. Thompson Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments

Liga 2024 – 120 minutos em NaCl 0,1 M

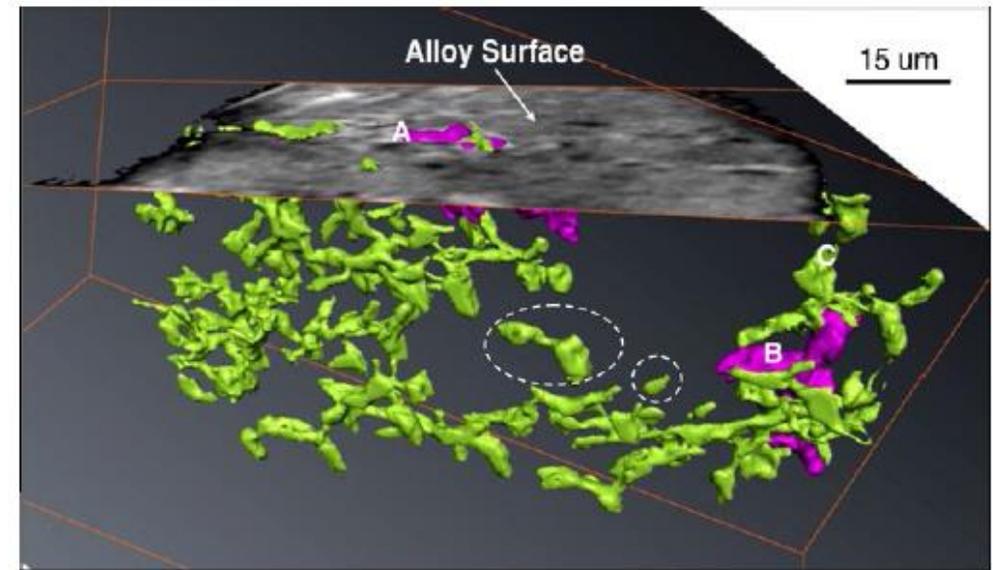


A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch Corrosion Science 53 (2011) 17–26

# INTERMETÁLICOS - MICROESTRUTURA



Micrografias da liga AA2024-T351 após imersão durante 45 minutos em NaCl 1,5 M.



Reconstrução volumétrica por raios-X tridimensional de um sítio de corrosão localizada contínua, com transparência seletiva aplicada à matriz da liga, e as cores **púrpura** e **verde** aplicadas, respectivamente, aos **remanescentes da fase S após desligamento** e **ao hidróxido de alumínio**. A parte plana em tonalidades cinza representa a superfície da liga.

X. Zhuo, C. Luo, T. Hashimoto, A.E. Hughes, G.E. Thompson, *Corrosion Science*, vol. 58, pp. 299-206, 2012.

# FATORES QUE INFLUENCIAM NA CORROSÃO POR PITES

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

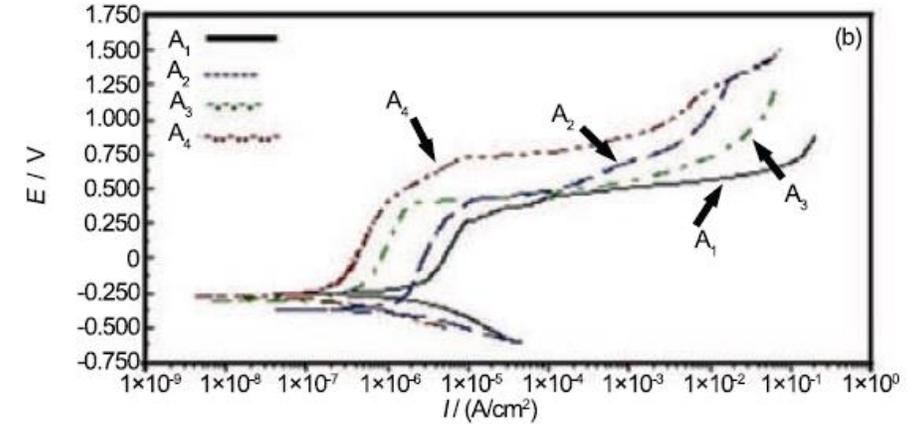
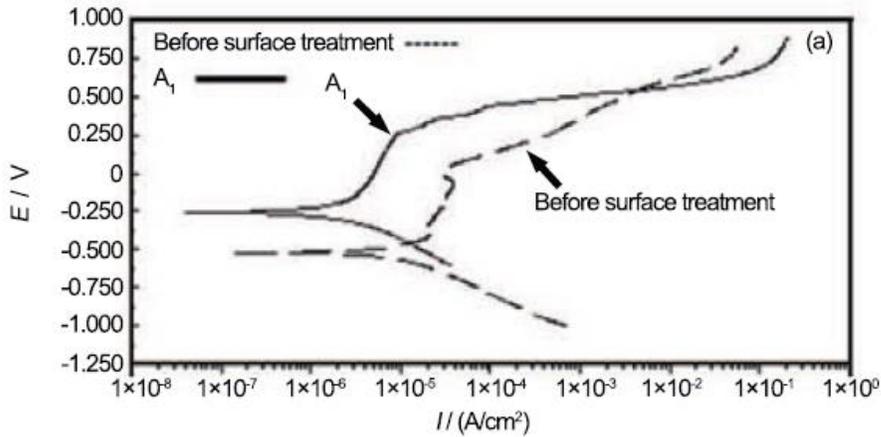


Table 2 Surface treatment methods

Sample	Method	Time	Temp.
A <sub>1</sub>	Passivation by 30 wt pct HNO <sub>3</sub> and 2 wt pct HF	30 min	60°C
A <sub>2</sub>	Passivation by 40 wt pct HNO <sub>3</sub> and 2 wt pct HF	30 min	60°C
A <sub>3</sub>	Passivation by 50 wt pct HNO <sub>3</sub> and 2 wt pct HF	30 min	60°C
A <sub>4</sub>	Passivation by 60 wt pct HNO <sub>3</sub> 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 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 <sub>3</sub>	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% FeCl<sub>3</sub>
  - TCP
  - Exame visual;
    - profundidade e densidade de pite (ASTM G46)

- **Ensaio Acelerado**

- Câmara de Névoa Salina (ASTM G85)

- **Eletroquímica**

- Polarização Cíclica (ASTM G61)



<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_metalicos_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% FeCl<sub>3</sub>
  - TCP
  - Exame visual;
    - profundidade e densidade de pite (ASTM G46)

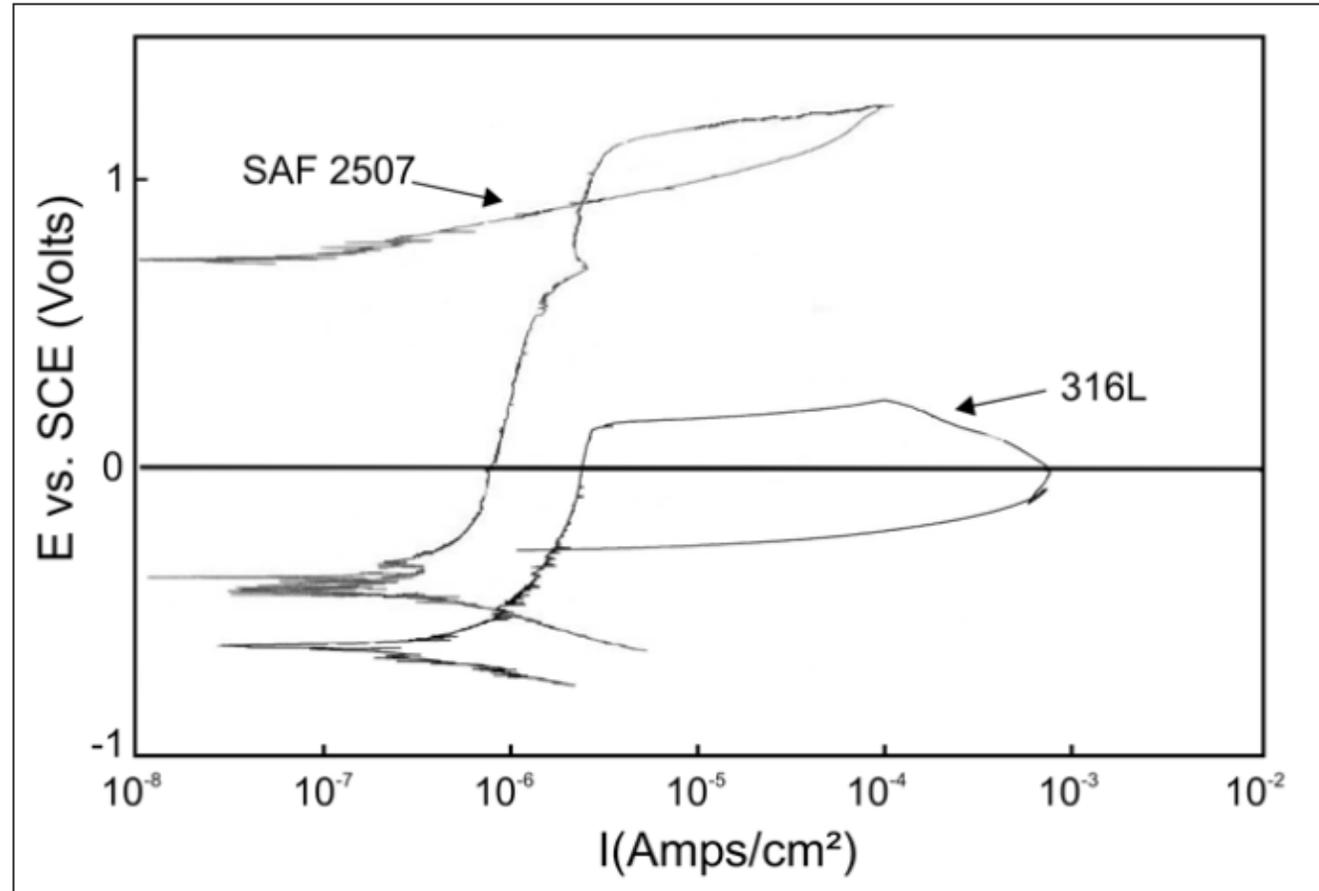
- **Ensaio Acelerado**

- Câmara de Névoa Salina (ASTM G85)

- **Eletroquímica**

- **Polarização Cíclica (ASTM G61)**

# Curva de Polarização Cíclica

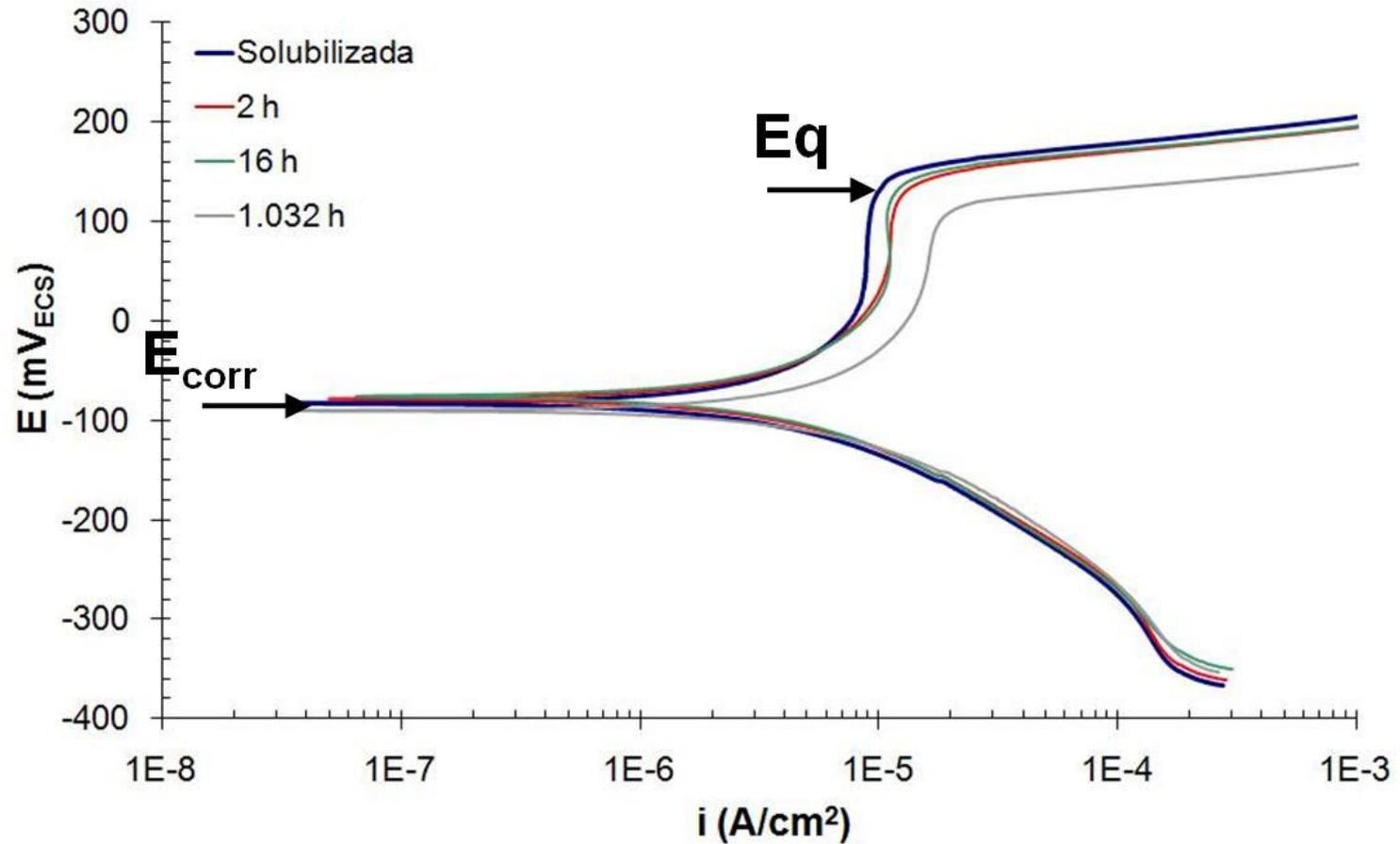


**Figura 4** - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.

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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

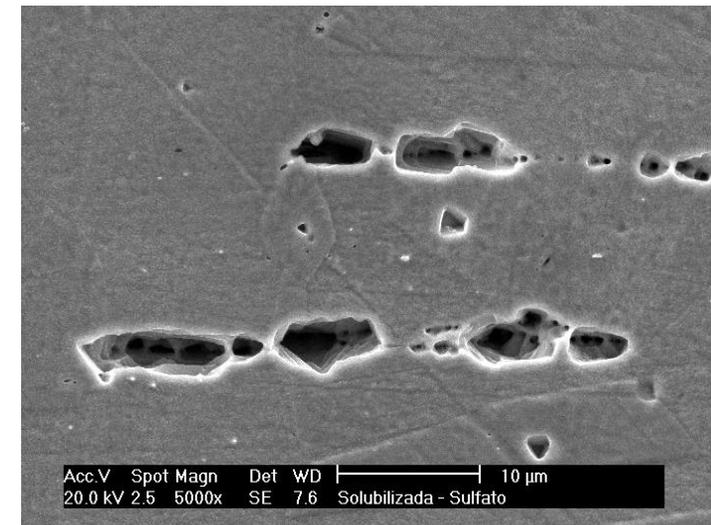
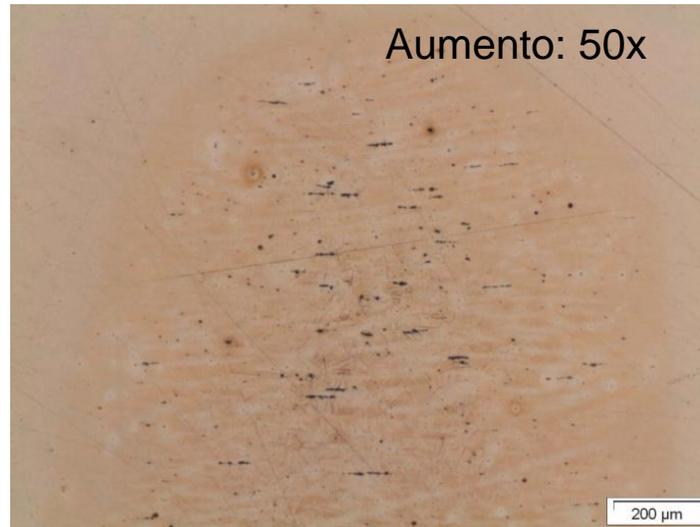


LIBERTO, R. C. N, 2010 - Doutorado

Liga solubilizada e envelhecida por diferentes períodos de tempo a uma temperatura de 550° C

# 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 microbológica. 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:

- 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?

