
Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

LEGENDA:

A utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para avaliação de diferentes revestimentos quando aplicados sobre preparo de superfície “pobre” **Eider Santos^a, Arariboia Martins^b**

Abstract

The protection for the steel under offshore maintenance conditions is a huge challenge for the high performance anticorrosive coatings, not only because it is a high corrosion rate and adverse environment, but mainly because, in general, the surface preparation is “poor” and the application techniques, limited. Poor surface preparation keeps corrosion products over the steel and, in this way, negatively affects the coating adherence process. Using advanced microscope techniques was run a study to understand the physical-chemical phenomena that are in place in the interface between the steel (with or without corrosion products) and primer. Cut and polish equipment were used to build samples that were analyzed on Scanning Electronic Microscope (SEM) generating detailed images of the interest interface and show that well known and consolidated products technologies don't contribute to this specific situation with its full performance because they were not developed to this condition. New developments must be based on the real condition of the offshore maintenance environment and, preferable, based on fine chemistry analysis.

Keywords: corrosion, offshore, maintenance, coating,

^a Mestre em Química Analítica, Bacharel em Química – AKZO NOBEL LTDA

^b Engenheiro Químico – AKZO NOBEL LTDA

Resumo

A proteção do aço em condições de manutenção offshore é um grande desafio para as tintas anticorrosivas de alto desempenho. Em parte porque se trata de um ambiente muito hostil e de elevada taxa de corrosão, mas, principalmente, porque o preparo da superfície é “pobre” e as técnicas de aplicação são limitadas. Preparos de superfície pobres permitem permanência de produtos de corrosão sobre o aço que, por sua vez, atrapalham o processo de aderência da tinta. Utilizando-se de técnicas analíticas de microscopia muito avançadas, desenvolveu-se um estudo para obter um maior entendimento a respeito dos fenômenos físico-químicos que acontecem na interface entre a primeira demão de tinta e o aço propriamente dito; estando esse último, com e/ou sem produtos de corrosão sobre ele. Equipamentos de corte e polimento dos painéis foram utilizados para criar corpos de prova que foram posteriormente analisados via MEV (Microscopia Eletrônica de Verredura) gerando imagens muito detalhadas da interface de interesse e que mostraram que tecnologias consagradas no mercado offshore, uma vez que não foram desenvolvidas especificamente para essa condição, não contribuem com o máximo de seu desempenho anticorrosivo e que essa condição específica requer desenvolvimentos específicos baseados, preferencialmente, em resultados científicos oriundos de equipamentos de última geração.

Palavras-chave: corrosão, offshore, manutenção, revestimento.

Introdução

A pintura é a forma mais simples e com melhor relação custo-benefício de proteção anticorrosiva de estruturas metálicas; porém, devido aos danos causados tanto durante o processo de montagem dessas estruturas quanto durante sua operação, demanda manutenções periódicas (1).

Em ambiente “off shore”, por se tratar de um ambiente classificado, há uma grande limitação no que diz respeito ao uso de ferramentas para manutenção, e essas manutenções são geralmente realizadas com ferramentas manuais que, por sua vez, não conseguem remoção completa do corrosão instalada sobre a superfície, e permitem, portanto, presença de corrosão remanescentes sobre o aço; mesmo que sob a forma de um “filme” muito fino (2). Essa corrosão remanescente prejudica, de forma substancial, os dois principais mecanismos de aderência dos revestimentos ao substrato; a aderência mecânica e a aderência química.

As tintas anticorrosivas vêm, ao longo dos anos, sendo melhoradas no que diz respeito a todas as suas características físico-químicas, mas, na grande maioria das vezes, considerando, durante o processo de desenvolvimento, superfícies limpas ao metal quase branco (Sa 2,5 conforme ISO 8501 (3) como parâmetro de limpeza). Como esses produtos reagirão quando aplicados sobre superfícies com tratamentos mecânicos realizados após processo corrosivo intenso é uma dúvida e que, portanto, esse trabalho se interessou em iniciar esse estudo (4).

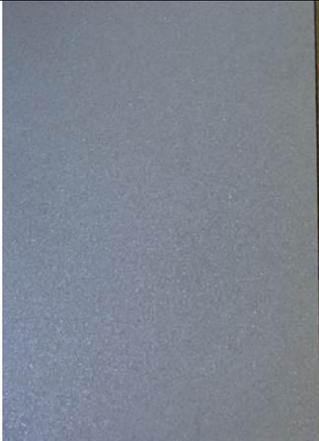
No presente trabalho, diferentes tecnologias de resinas e agentes de cura foram combinadas para gerar uma gama de produtos de alto desempenho que foram aplicados sobre chapas de aço cujo grau de limpeza foi semelhante ao SSPC-SP11 (5). Esses corpos de prova foram então cortados, polidos e então analisados em um microscópio de varredura eletrônica (MEV) buscando informações a respeito da interface entre o revestimento, o aço e o produto de corrosão residual e identificar as melhores tecnologias capazes de permear esse filme de corrosão residual e interagir com o aço, melhorando, dessa forma, sua aderência ao substrato.

Metodologia

Painéis de aço carbono 1010 com grau A de intemperismo segundo a norma ISO 8501-1 passaram por processo de jateamento abrasivo com granalha de aço até padrão de limpeza Sa 2 ½ segundo a mesma norma e até atingir perfil de rugosidade de, em média, 65 µm. Uma vez preparados, esses painéis foram subdivididos em 02 grupos conforme abaixo.

O primeiro grupo de painéis permaneceu com o grau de limpeza atingido durante o processo de jateamento abrasivo (Sa 2 1/2) conforme figura 01-A.

O segundo grupo de painéis foi exposto ao intemperismo e, seguindo a norma ISO 15711, molhados duas vezes por semana com solução salina de NaCl 3% m/m durante 3 meses. Uma corrosão severa foi instalada nos painéis integrantes desse grupo (figura 01-B) e, quando então, eles passaram por tratamento mecânico com escovas rotativas do tipo cerdas rotativas até atingir grau de limpeza SP11 de acordo com a norma NACE SSPC.

		
<p>Figura 01 - A Jato abrasivo – grau de limpeza Sa 2 ½</p>	<p>Figura 01 - B Chapas após exposição atmosférica segundo (ISO15711)</p>	<p>Figura 01 - C Chapas com tratamento mecânico SSPC – SP11</p>

Existem diversos tipos de corrosão, com diferentes morfologias, propriedades físico-químicas, etc, e, um deles, e que, no mercado de tintas industriais, é muito encontrado durante, por exemplo, após os testes cíclicos na região da incisão, é um óxido de ferro de cor negra muito aderido ao aço e que, portanto, não é facilmente removível (6). Esse mesmo tipo de óxido também se desenvolve sobre a superfície dos painéis utilizados no teste e que nem um equipamento como o de escovas rotativas conseguiu remover; explicando, portanto, a cor dos painéis mostrados na figura 01-C.

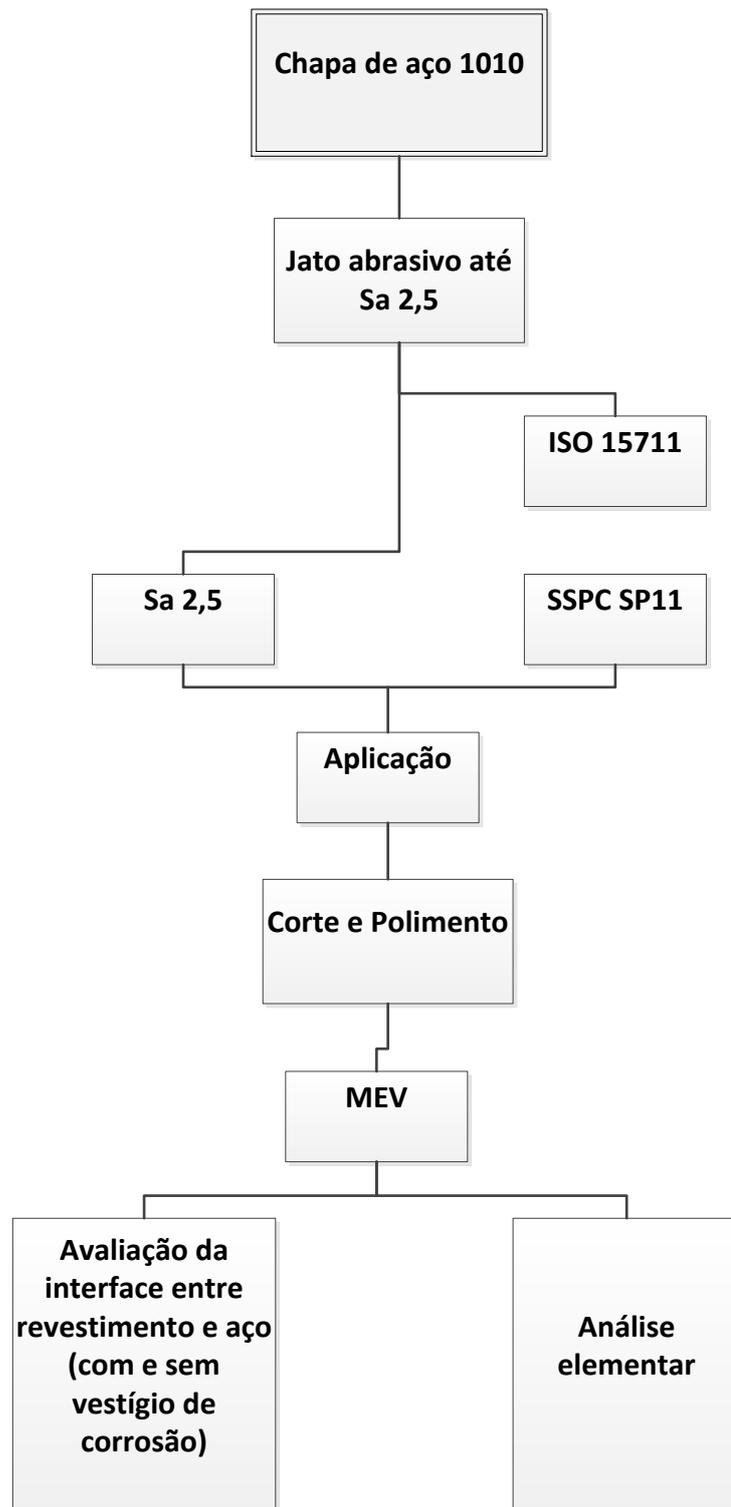
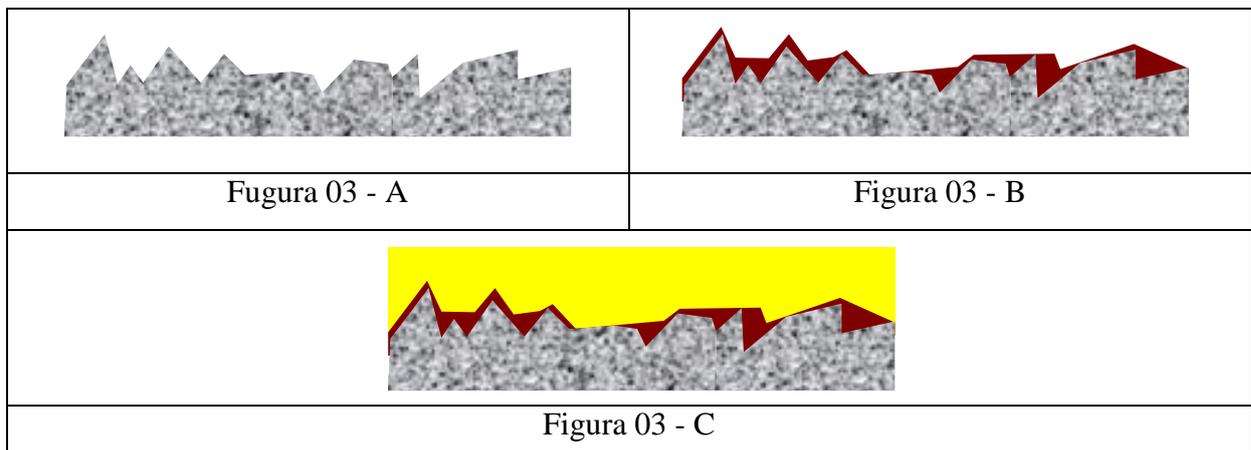


Figura 02 – Metodologia esquematizada

No preparo dos corpos de prova com grau de limpeza aqui denominados “pobres”, após a exposição por 3 meses ao intemperismo sendo “molhados” periodicamente com solução salina, fez-se a lavagem com água para regirada da maior quantidade possível de cloretos, operação de remoção da corrosão com ferramenta mecânica e nova lavagem com água.

A lista de produtos testados, uma vez que ainda são produtos em desenvolvimento, não pode ser divulgada por questões de segredo industrial, mas inclui uma variedade de resinas epóxi (Bis-A, Bis-F e NOVOLAC), agentes de cura (Fenalcamina, Aminas cicloalifáticas, Poliamidoaminas, etc) totalizando 10 produtos diferentes e cujas características físico-químicas da tinta líquida variam, no que diz respeito ao sólidos por volume, de 60% a 90% segundo método ISO3233, a viscosidade, de 80 a 120 UK segundo o método ASTM D562 e tempo de secagem completa de 3 h a 18 h segundo método ISO9117.

Os produtos em teste foram então aplicados e os painéis curaram por 7 dias em condições controladas de temperatura e umidade antes que passassem para a próxima etapa. Após esse período, esses painéis foram encaminhados para o processo de corte e polimento para, posteriormente, serem analisados no MEV.



Após geração das imagens no microscópio, realizou-se uma análise elementar através de análise por Raio-X, buscando elementos que possam ser identificados como marcadores de determinadas regiões da interface; Ferro e Oxigênio, por exemplo, como indicadores de corrosão e Carbono, Silício, etc, como indicadores do filme de tinta.

No MEV houve geração de imagens com ampliações variando entre 100 e 1000 vezes utilizadas para realizar a avaliação em questão.

O objetivo do presente estudo foi o de desenvolver um método analítico que possibilite a realização de uma investigação mais refinada a respeito da dinâmica da formação do filme em regiões onde o acesso ao substrato é prejudicado devido a presença de produto de corrosão vestigial sobre o aço devido ao preparo de superfície “pobre” dado ao corpo de prova.

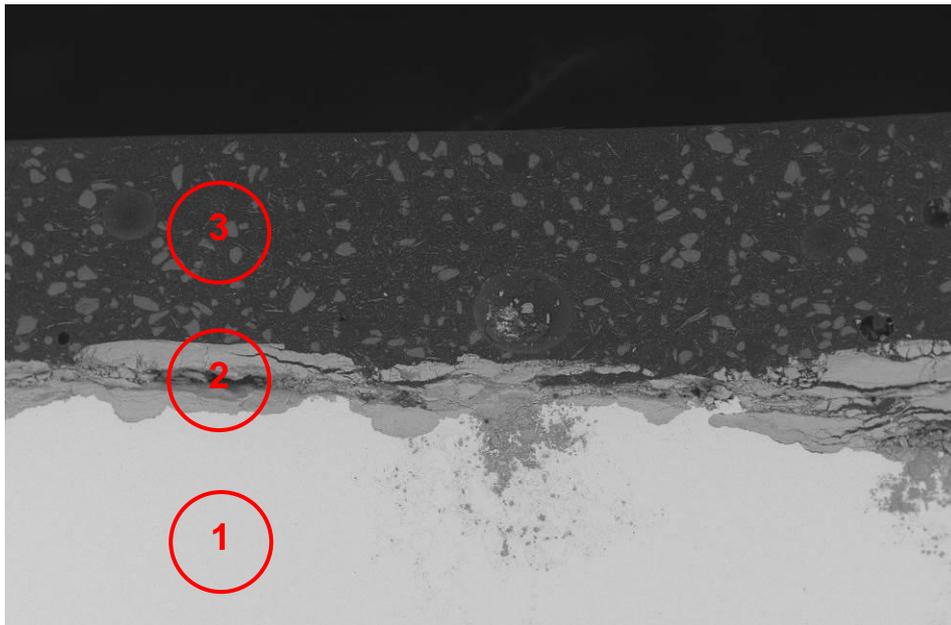


Figura 04

A figura 04 mostra uma imagem genérica obtida com o MEV onde pode-se, perfeitamente, observar as diferentes regiões do corpo de prova que o estudo se propôs a analisar. A região 01 é o aço propriamente dito, a região 02, de maior interesse, é a interface entre o aço e o revestimento contendo, na grande maioria das imagens apresentadas no presente trabalho, vestígio de corrosão devido ao tratamento “pobre” dado à superfície antes da aplicação do revestimento, e a região 03 é o revestimento propriamente dito.

Resultados e discussão

Conforme mencionado anteriormente, a região de estudo do presente trabalho é a região identificada como 02 na figura 04, interface entre o revestimento e o substrato, e, portanto, todas as considerações se darão em referência a ela.

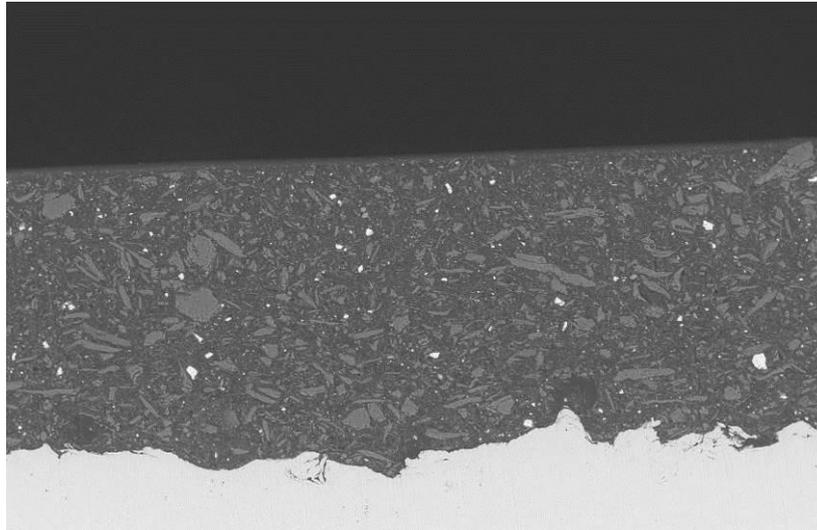
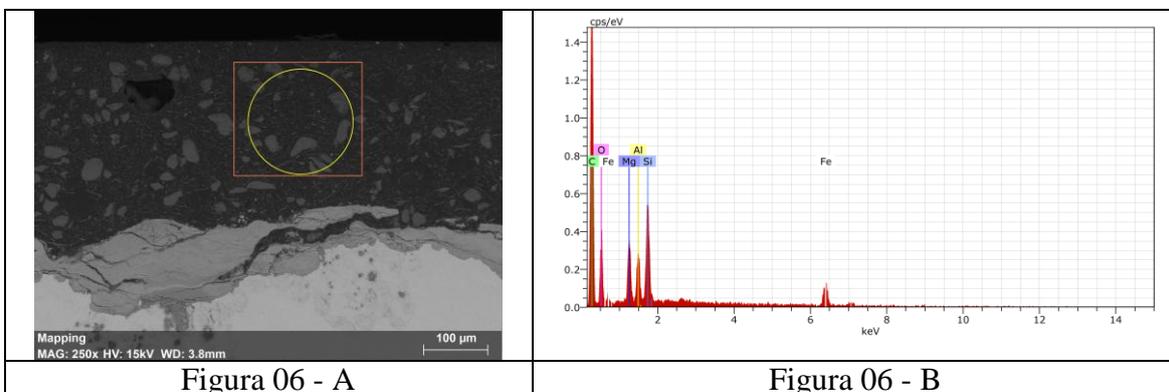
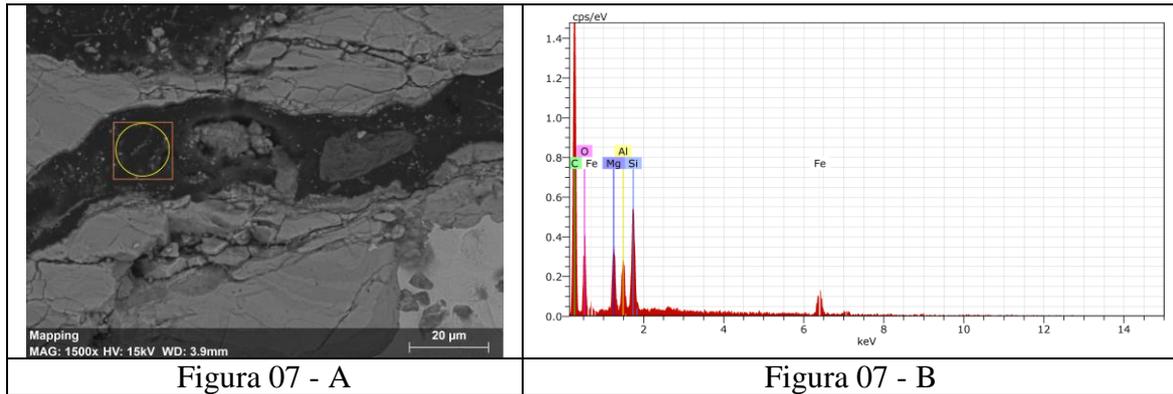


Figura 05: Revestimento aplicado sobre Sa 2,5

A figura 05 é o revestimento aplicado diretamente sobre uma superfície cujo grau de limpeza era Sa 2,5 conforme ISO 8501 e indica, claramente, que não há nenhum material prejudicando o contato entre o revestimento e o metal e que, portanto, toda a plenitude das ligações mecânicas e químicas responsáveis pela aderência do revestimento ao substrato pode ser considerada e que esse revestimento oferecerá ao substrato, o máximo de seu desempenho anticorrosivo.

As figuras apresentadas a seguir mostram imagens de revestimentos com as diferentes características físico-químicas da tinta líquida, aplicados sobre o substrato com tratamento de superfície aqui denominado “pobre” e, portanto, com vestígio de produto de corrosão entre o revestimento e o aço.





A partir da geração da imagem, o próprio MEV possui um equipamento de Raio X acoplado e que permite realização da análise elemental buscando elementos marcadores de cada uma das regiões em análise.

Na figura 06 (A e B), realização de uma análise elemental no meio do revestimento, encontra-se, por exemplo, elementos como Carbono, Oxigênio, Magnésio, Alumínio e Silício como constituintes do filme de tinta indicando que eles são os marcadores deste.

A figura 07 (A e B), análise realizada na interface entre o revestimento e o substrato abaixo de um vestígio de corrosão, é possível visualizar os mesmos marcadores encontrados no interior do filme de tinta indicando que houve permeação do filme até atingir o substrato e, portanto, favorecendo a aderência. Abaixo, os resultados propriamente ditos.

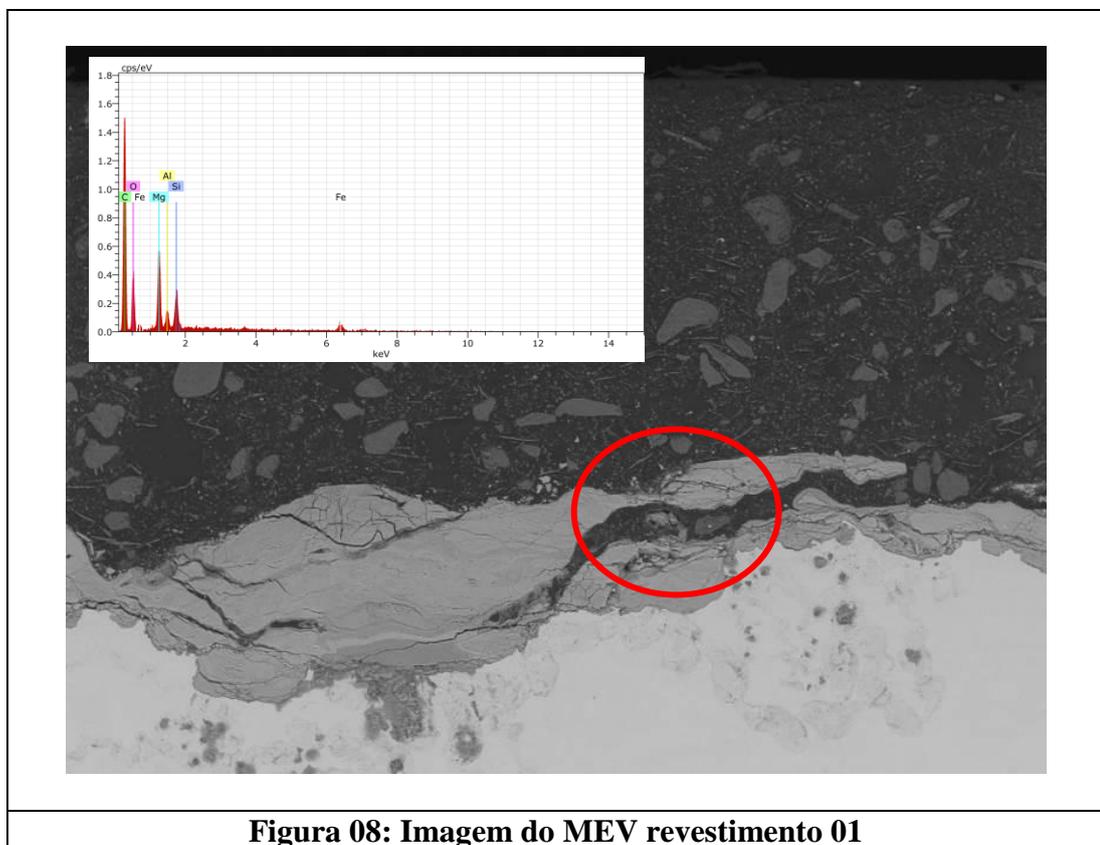


Figura 08: Imagem do MEV revestimento 01

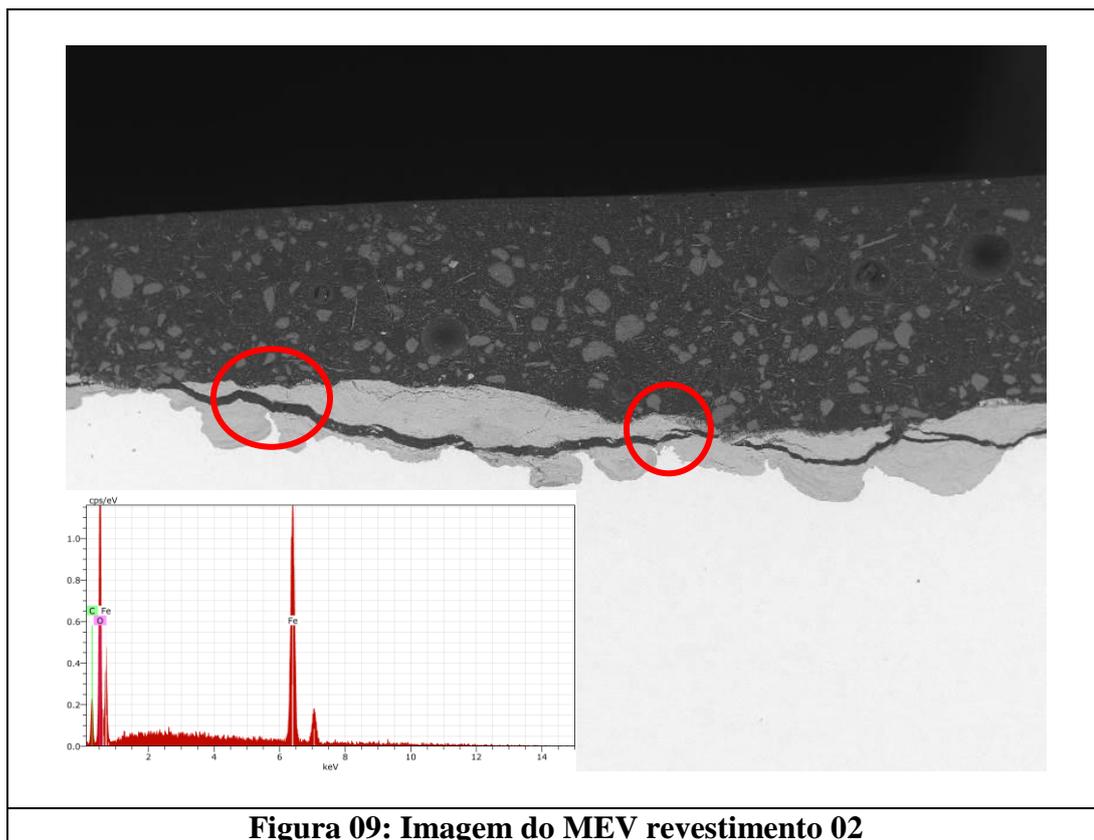


Figura 09: Imagem do MEV revestimento 02

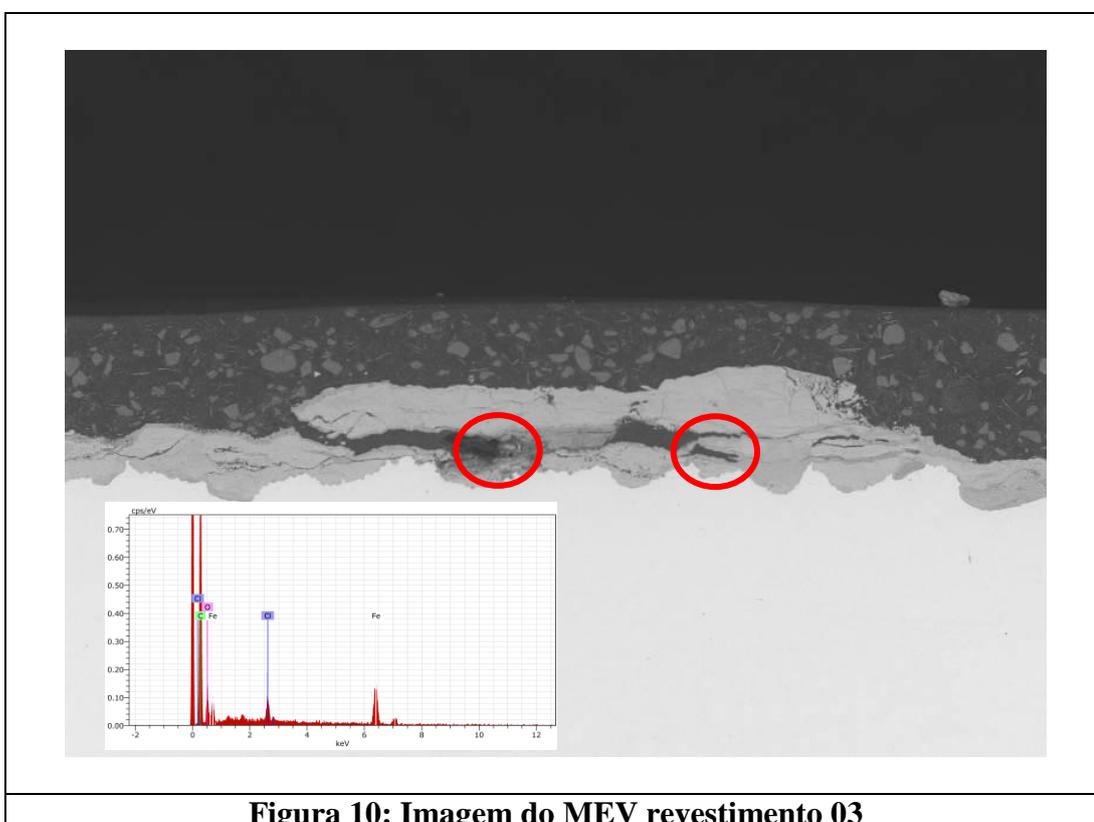


Figura 10: Imagem do MEV revestimento 03

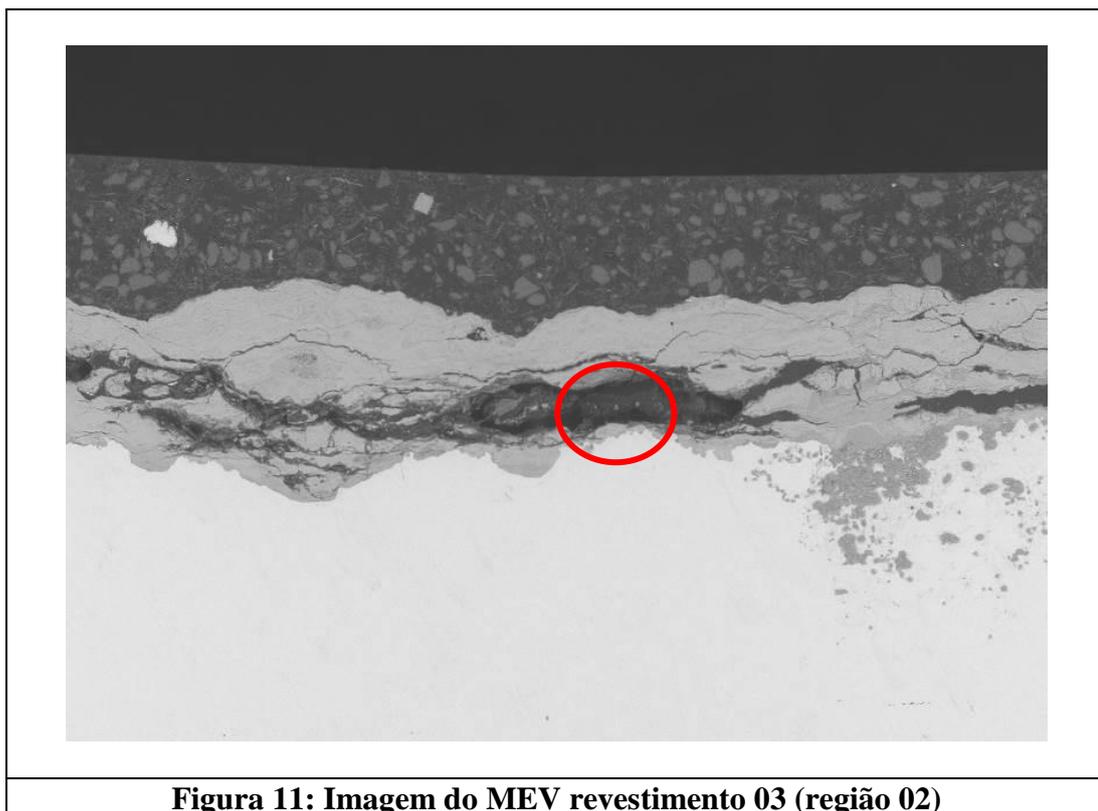


Figura 11: Imagem do MEV revestimento 03 (região 02)

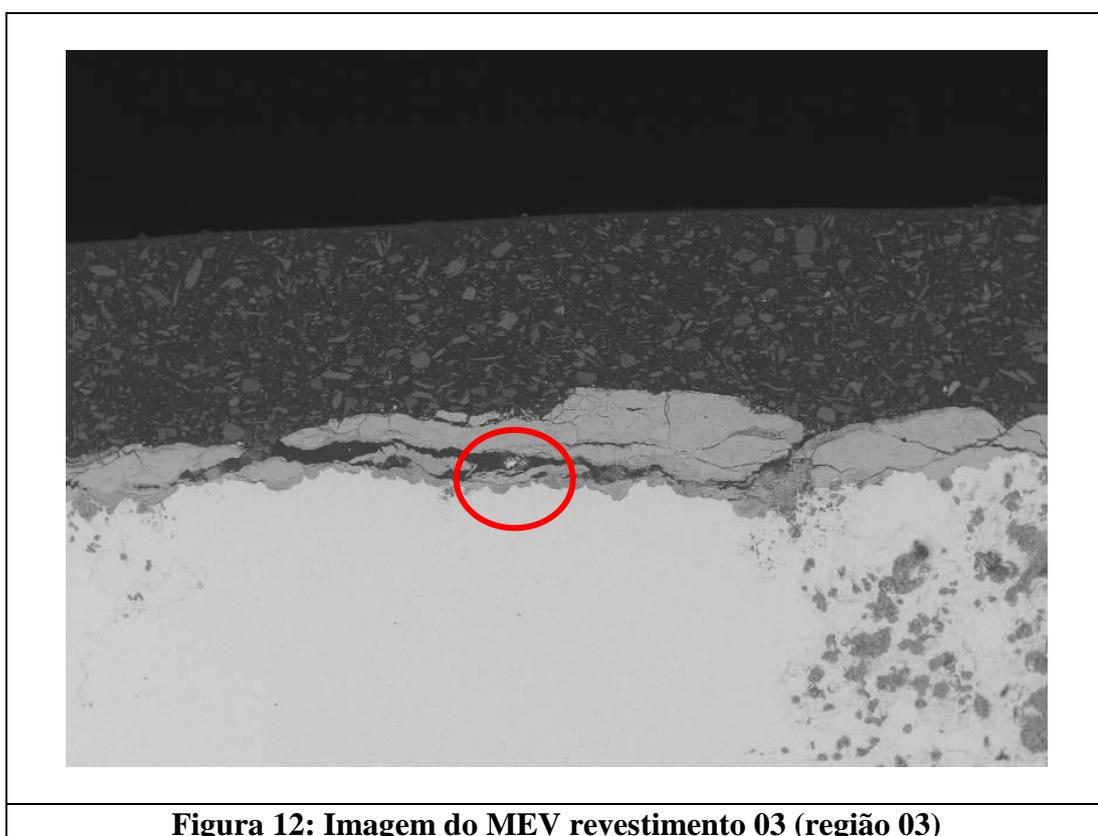


Figura 12: Imagem do MEV revestimento 03 (região 03)

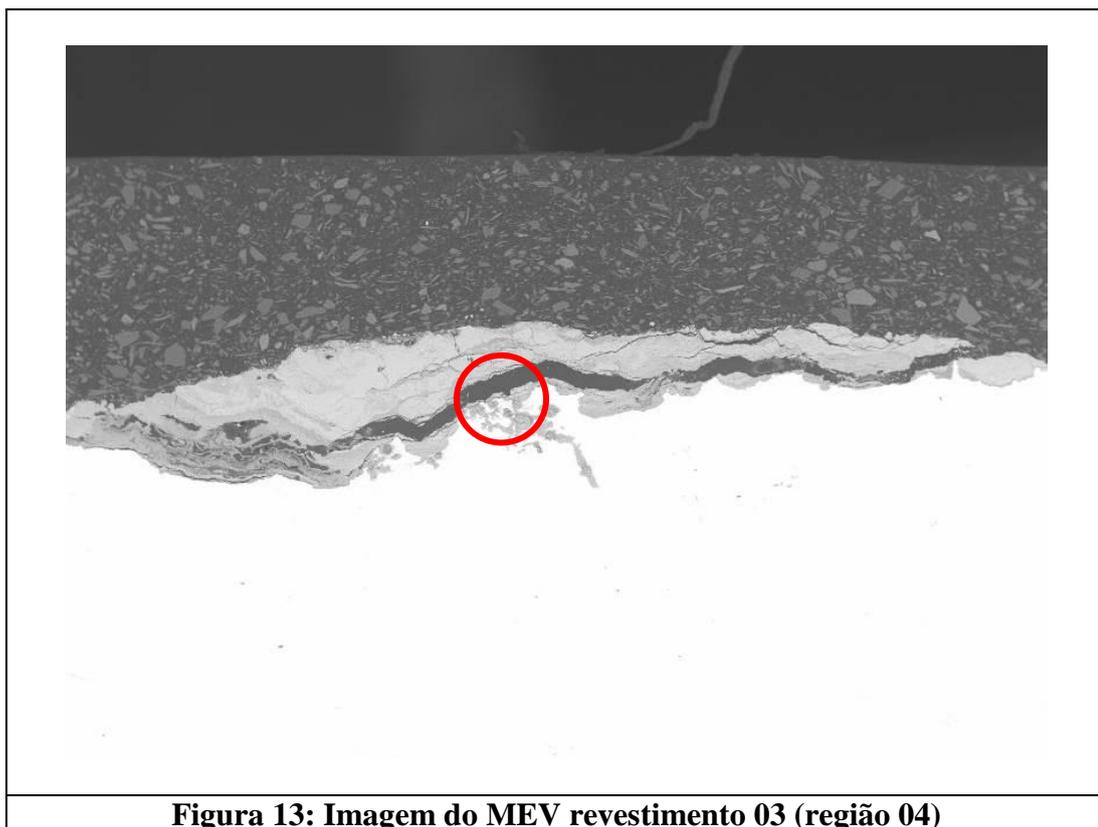


Figura 13: Imagem do MEV revestimento 03 (região 04)

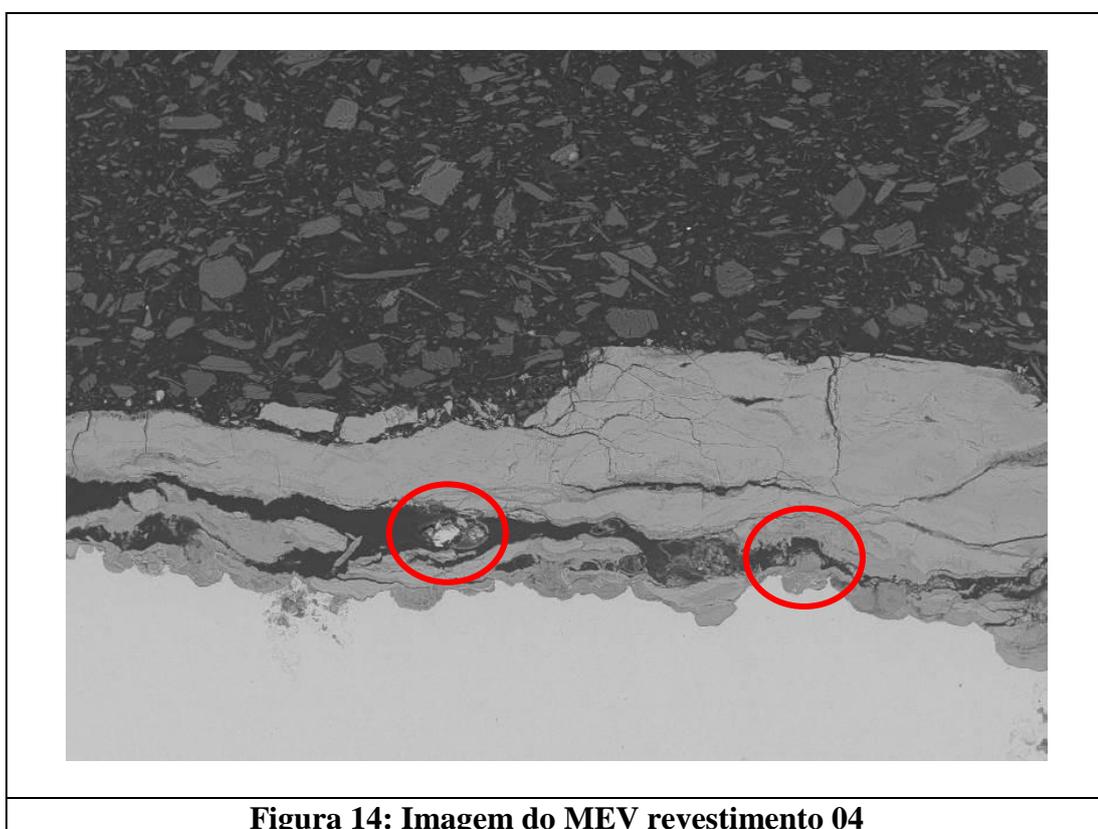


Figura 14: Imagem do MEV revestimento 04

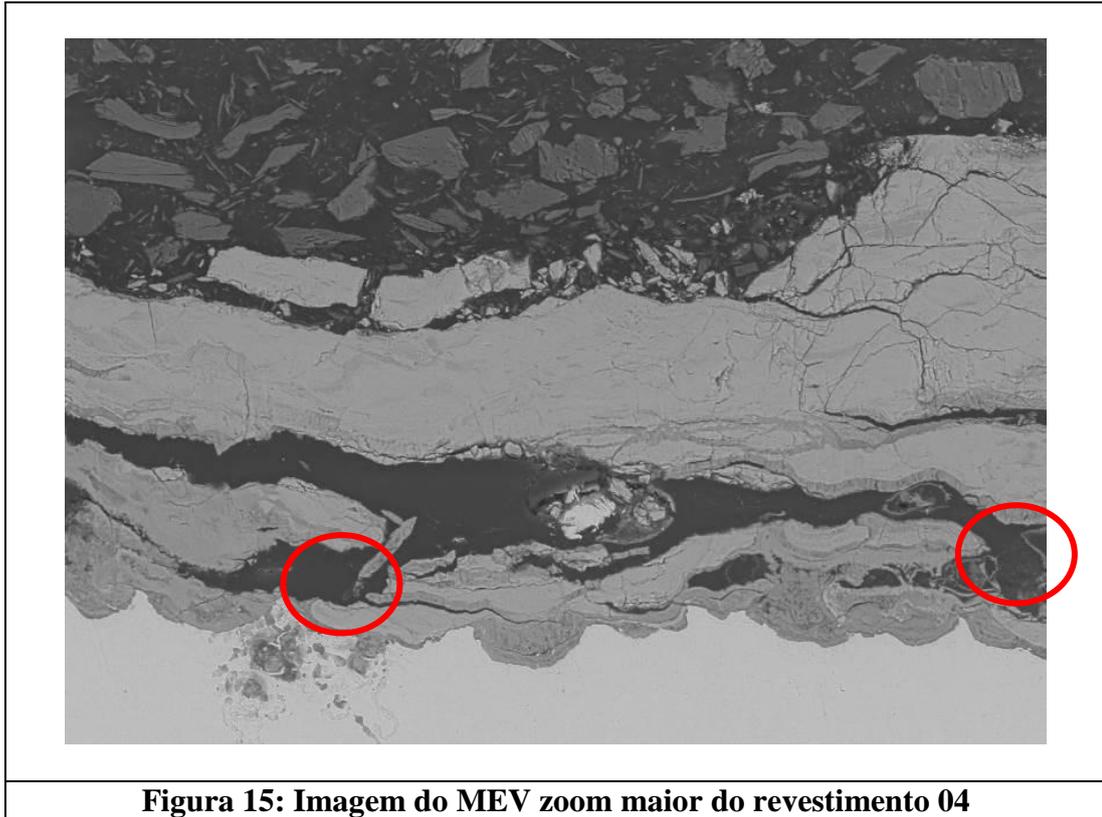


Figura 15: Imagem do MEV zoom maior do revestimento 04

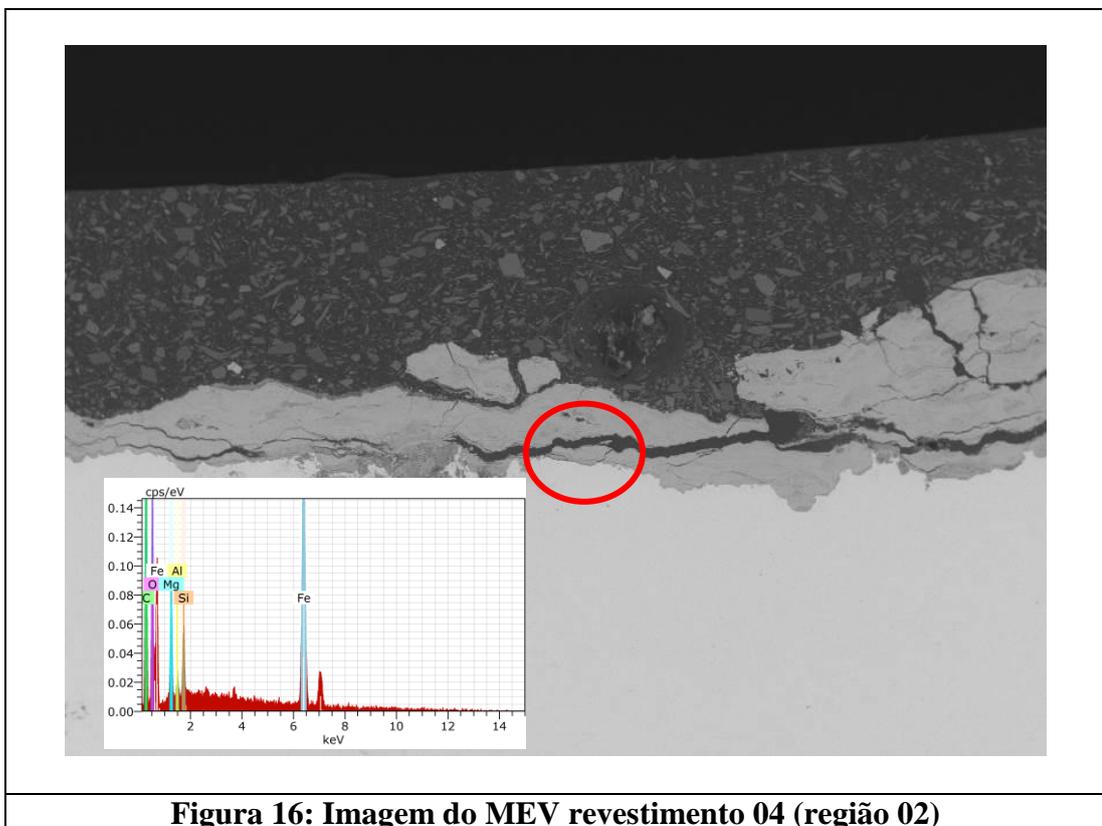


Figura 16: Imagem do MEV revestimento 04 (região 02)

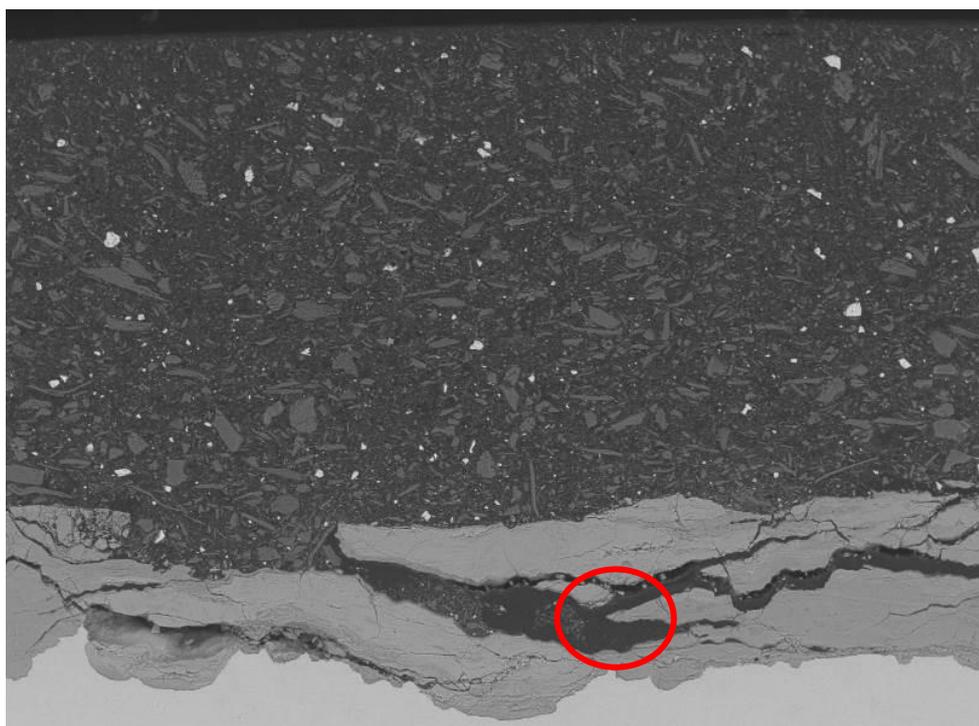


Figura 17: Imagem do MEV revestimento 04 zoom maior

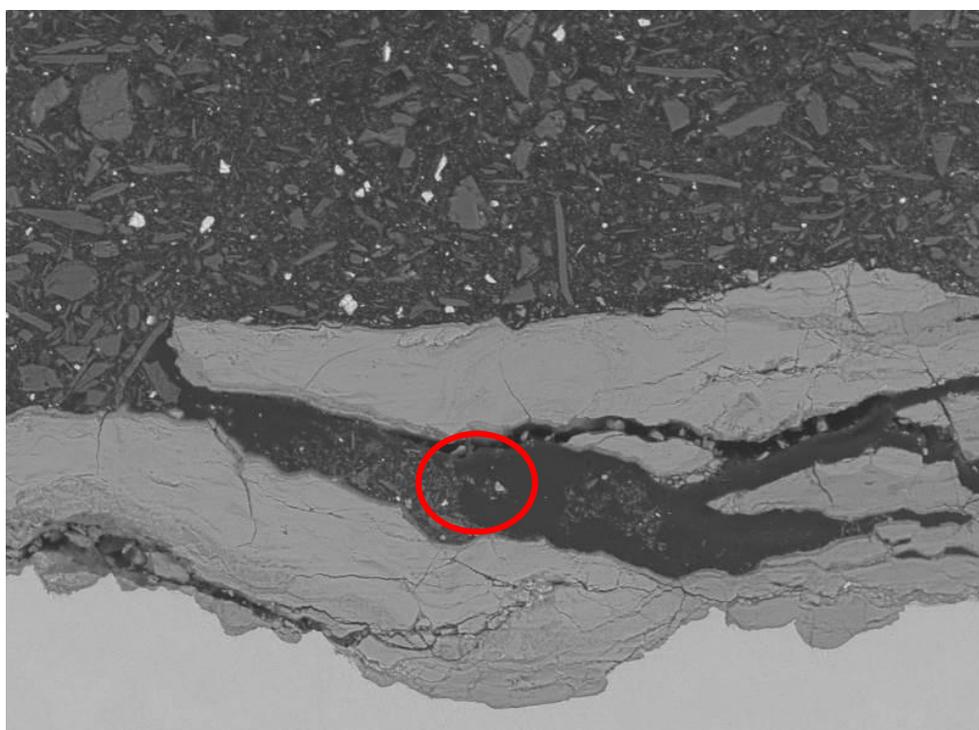


Figura 18: Imagem do MEV revestimento 04 zoom maior

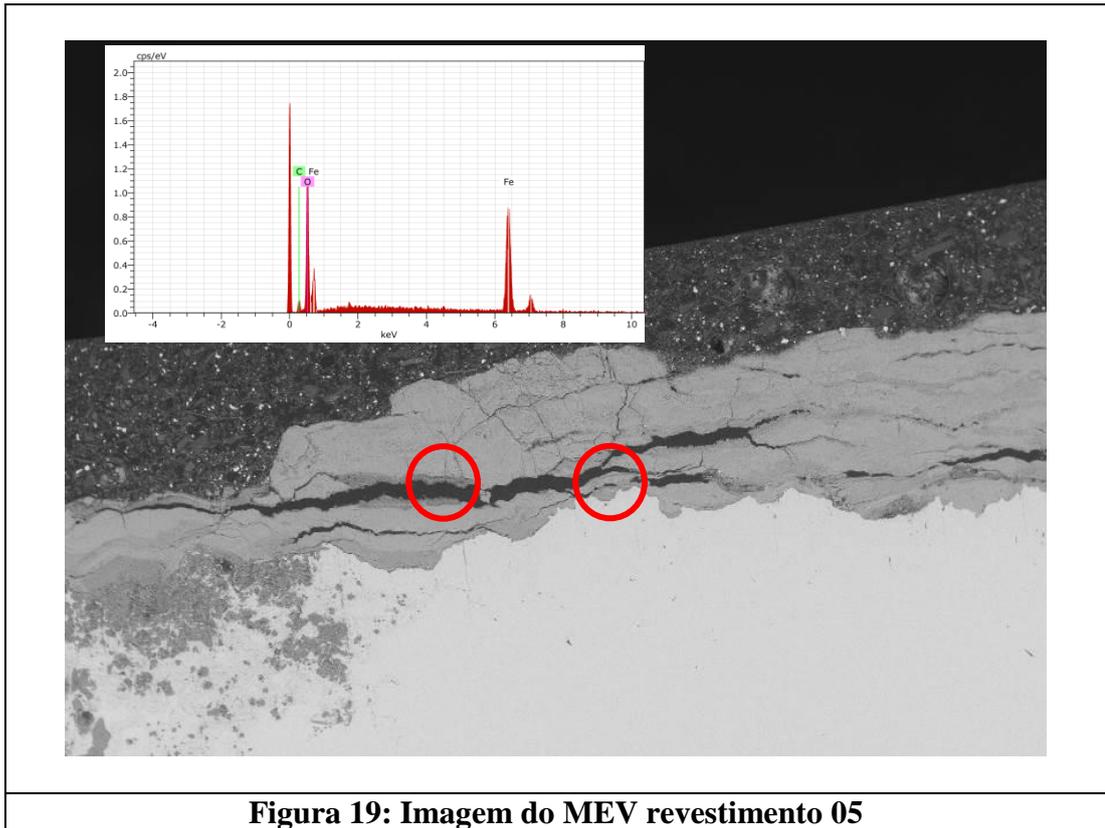


Figura 19: Imagem do MEV revestimento 05

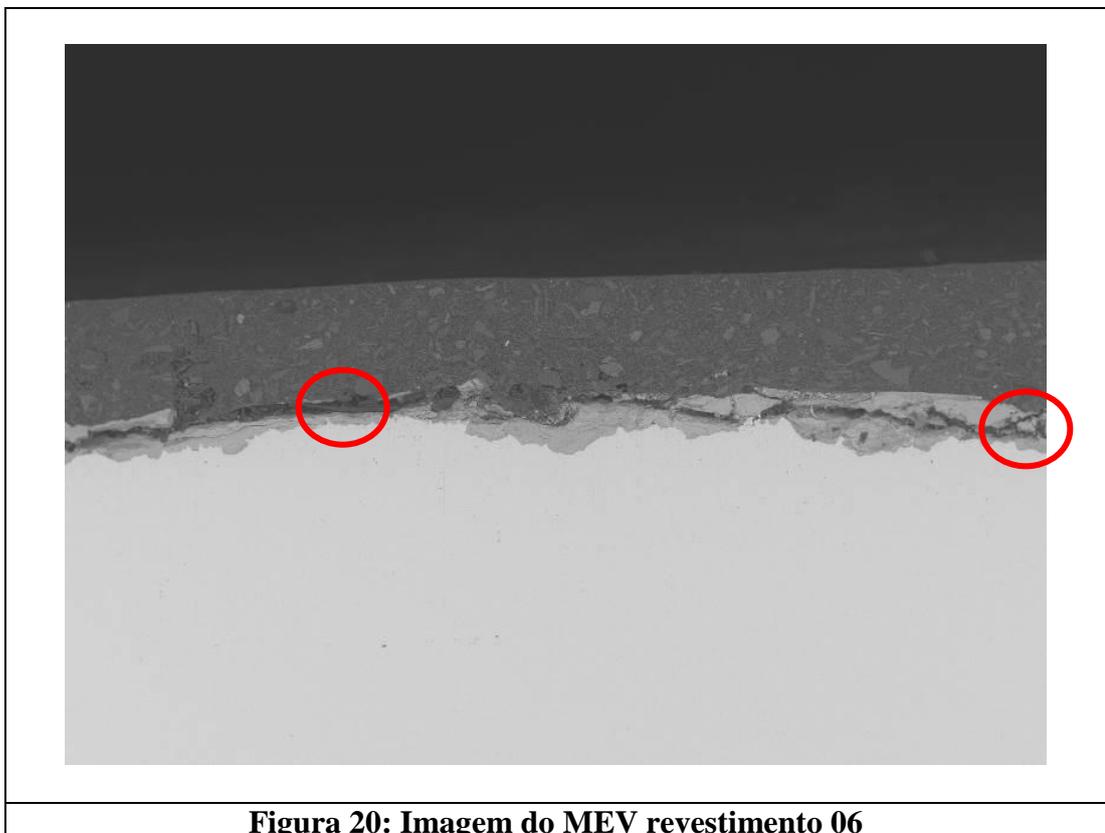


Figura 20: Imagem do MEV revestimento 06

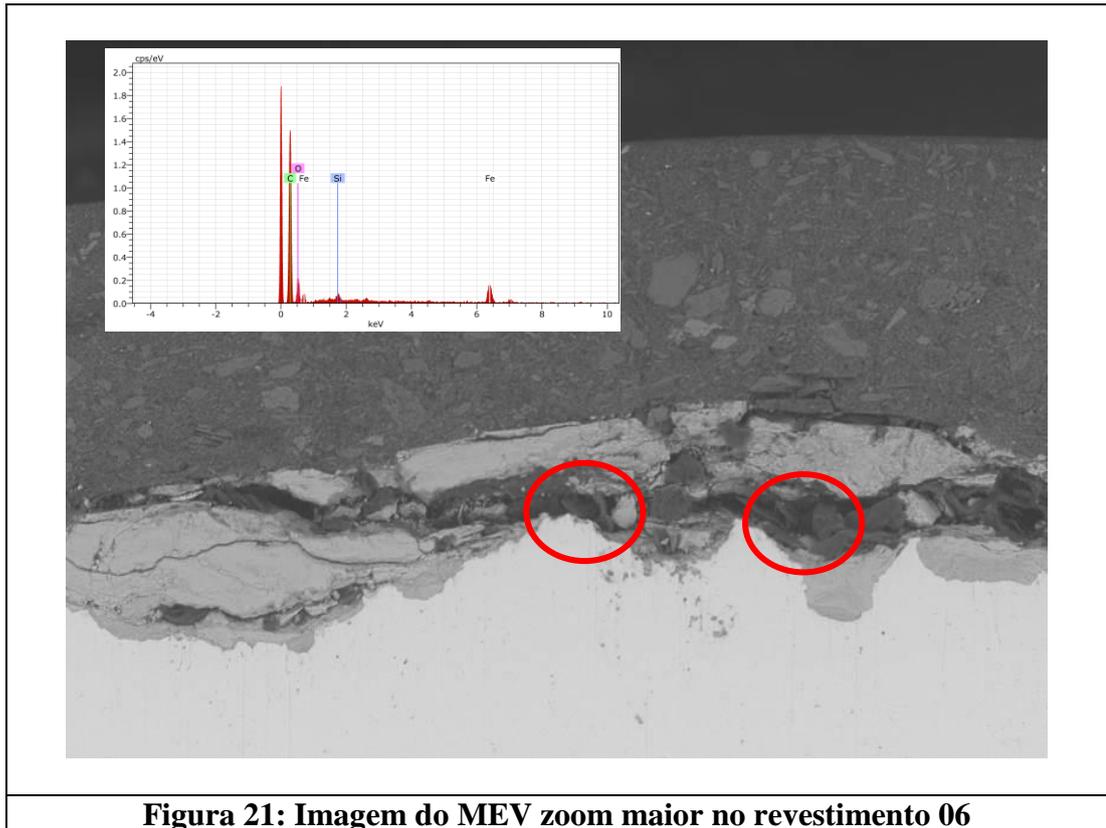


Figura 21: Imagem do MEV zoom maior no revestimento 06

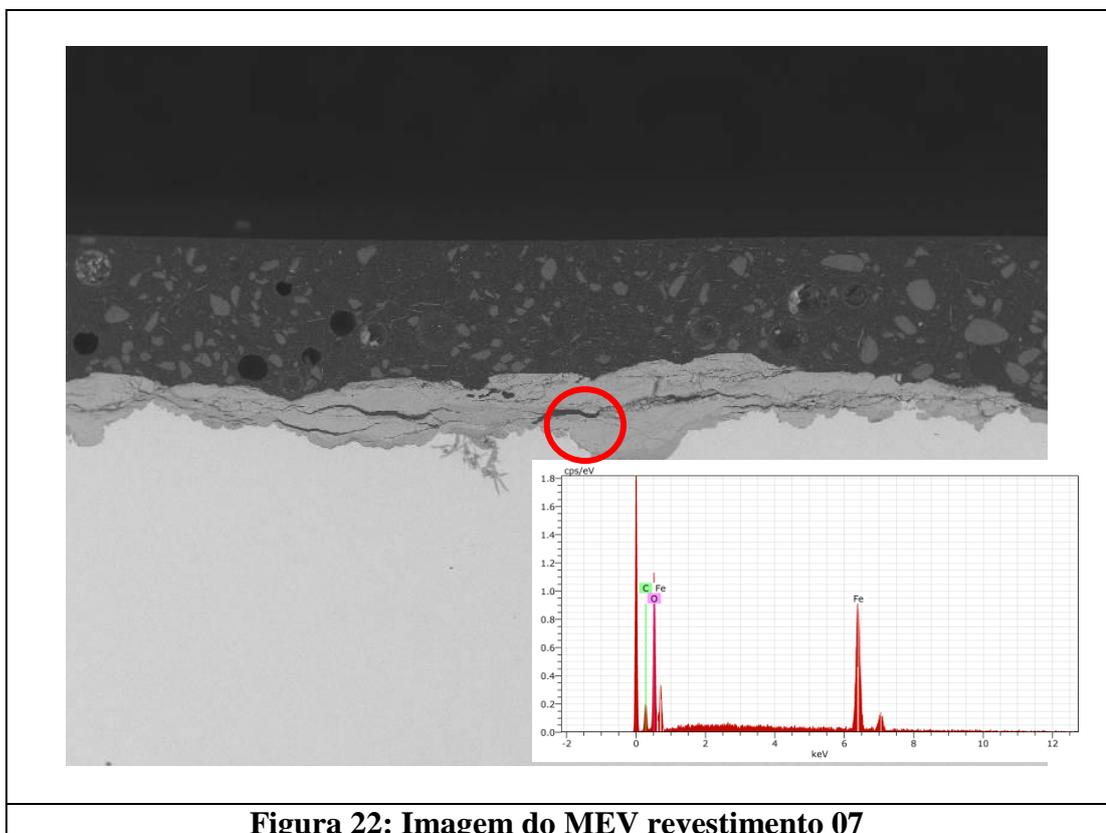
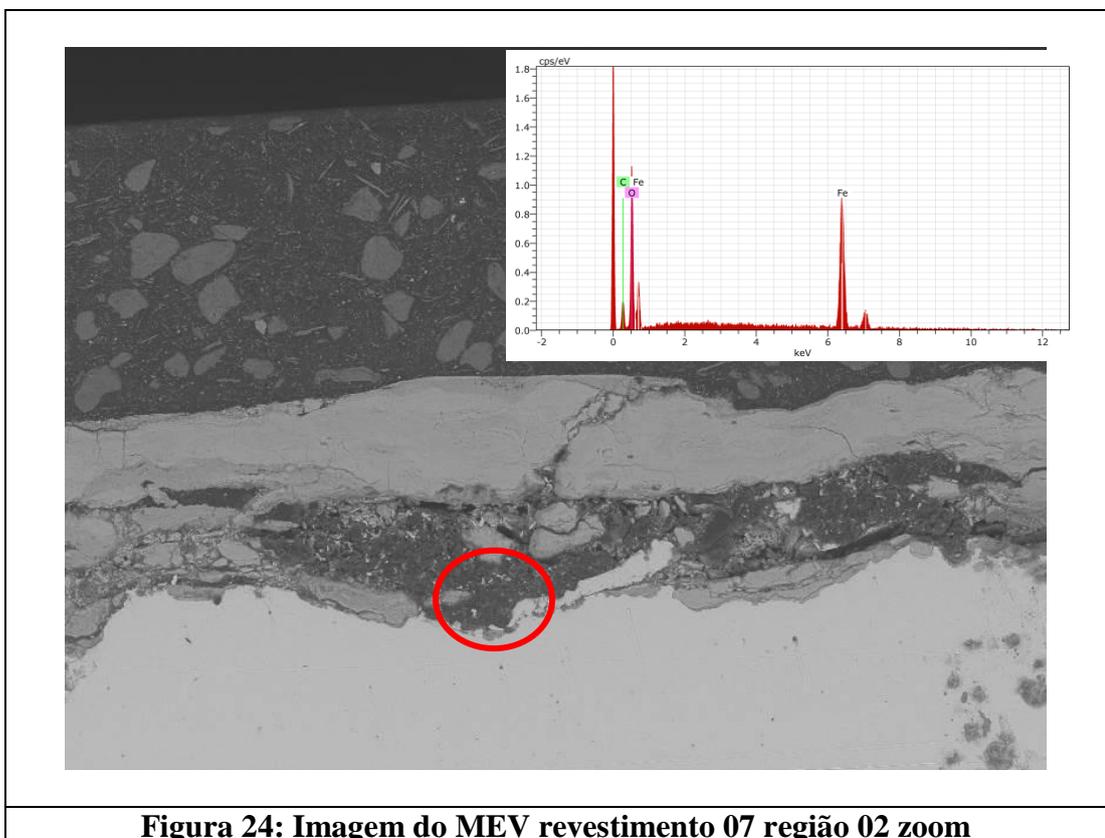
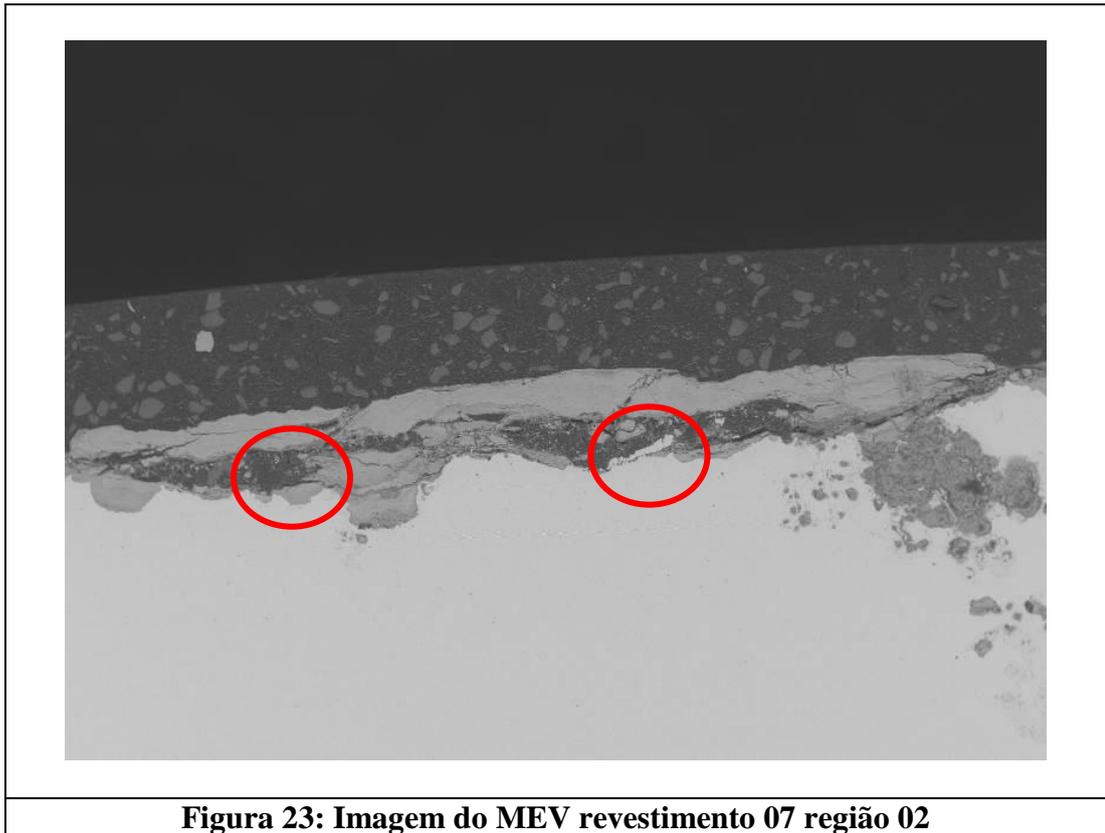
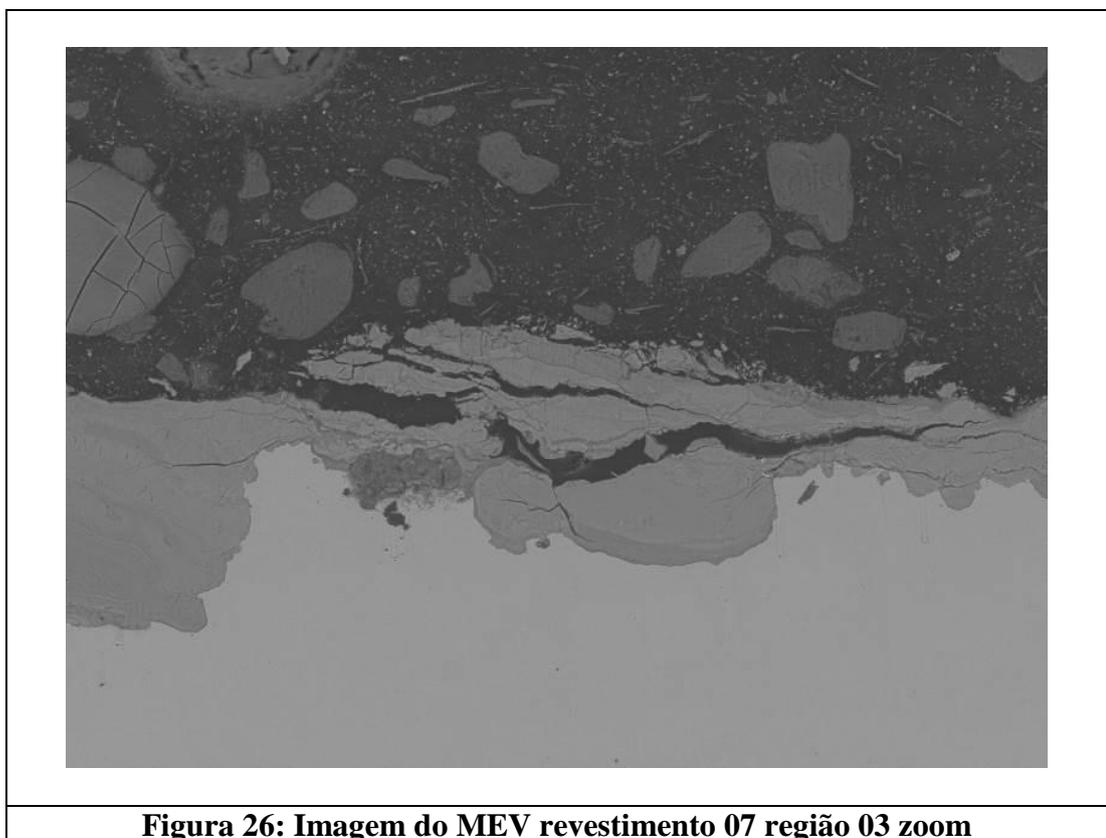
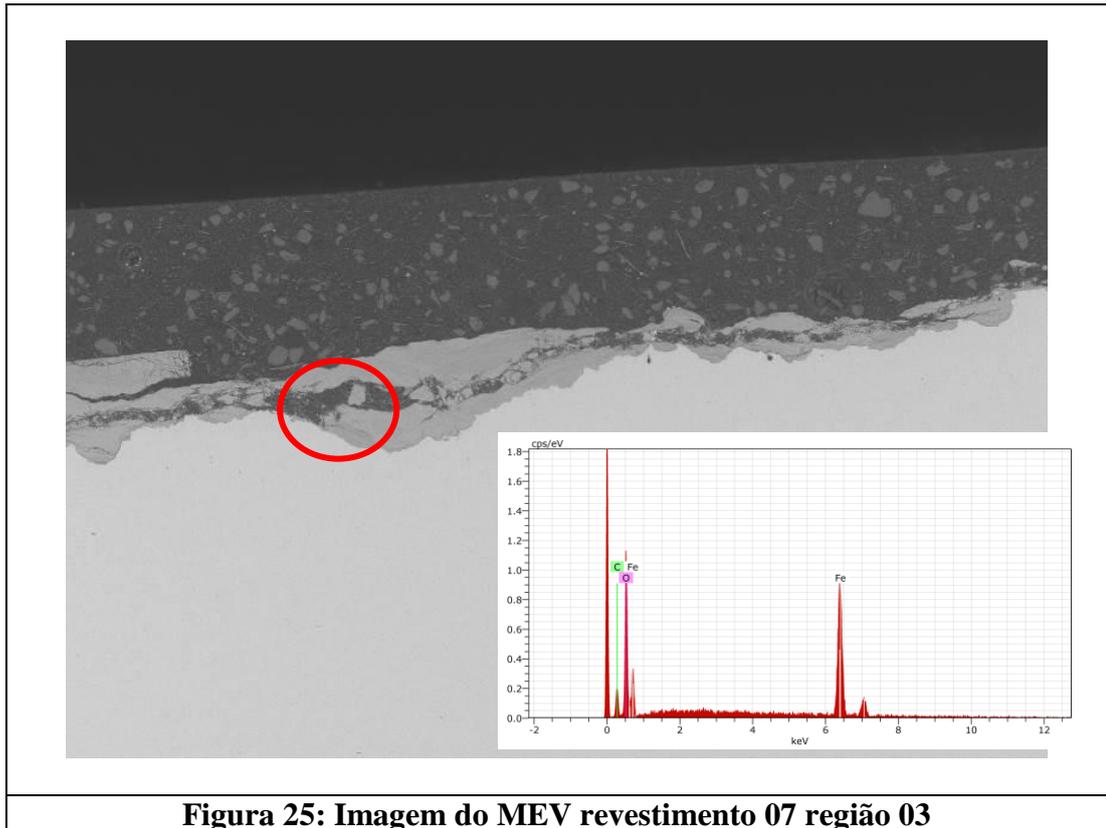


Figura 22: Imagem do MEV revestimento 07





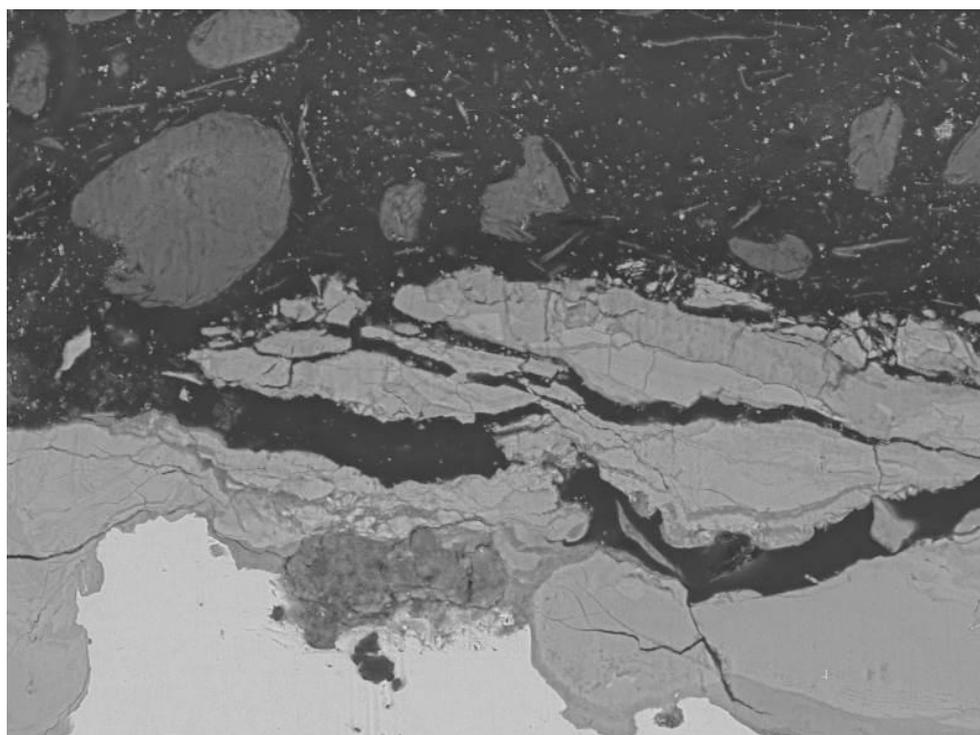


Figura 27: Imagem do MEV revestimento 07 região 03 zoom

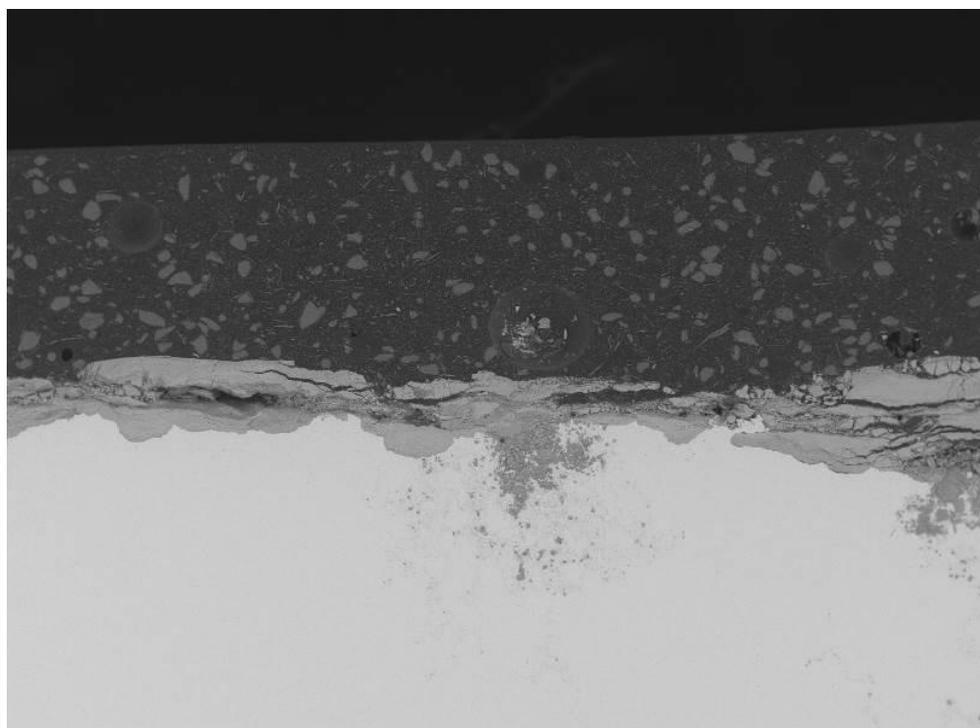


Figura 28: Imagem do MEV revestimento 07 região 04

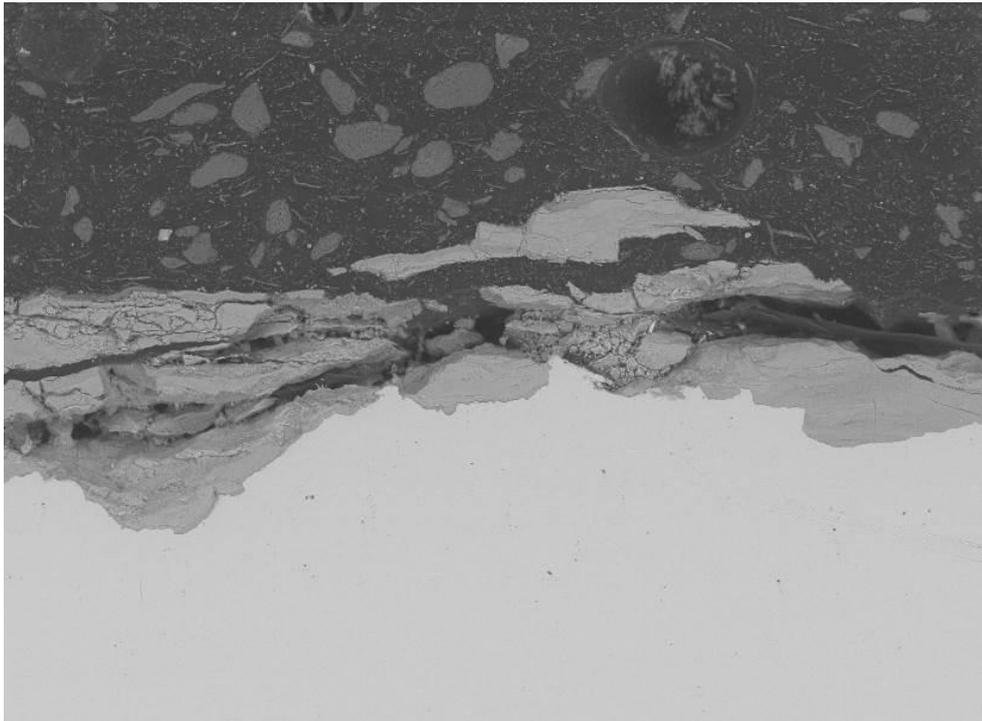


Figura 29: Imagem do MEV revestimento 07 região 04 zoom

Utilizando os parâmetros de avaliação indicados nas figuras 06 e 07, buscou-se, em diferentes partes da região 02 do filme (figura 04), elementos marcadores da presença do filme do revestimento. Baseado nesse parâmetro, o revestimento 01 se mostrou, segundo a figura 08, de excelente penetração através do vestígio de corrosão, pois é possível verificar visualmente na figura e confirmar segundo análise elementar, que, sob a corrosão, existe resina e, inclusive, pigmentos nas mesmas concentrações encontradas no meio do revestimento.

A figura 09 mostra que o revestimento 02, no entanto, é um revestimento de baixa penetração, fato confirmado pela análise elementar.

O revestimento 03 também se mostrou deficiente do ponto de vista da penetração através da corrosão; fato visualizado nas figuras 10, 11, 12 e 13 onde houve somente alteração da região visualizada, sempre buscando presença de elementos marcadores da presença de revestimento, e o zoom utilizado.

As figuras 14, 15, 16, 17 e 18 mostram que o revestimento 04 teve ótima penetração através da corrosão.

A figura 19 indica que o revestimento 05 também não conseguiu penetrar a corrosão por não ter sido percebida sob esta.

As figuras 20 e 21 mostram que houve uma penetração muito baixa do revestimento 06 e as figuras 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 e 29, que o revestimento 07 não penetrou em nada a camada de corrosão.

Baseado nas observações expressas nos parágrafos anteriores, os revestimentos 01 e 04 têm, devido a sua elevada penetração através do filme de corrosão, grande probabilidade de desenvolver uma aderência ao substrato maior do que os revestimentos 02, 03, 06 e 07 que apresentaram baixa penetração e muito maior do que o revestimento 05 que simplesmente não conseguiu penetrar a corrosão para atingir o aço.

Mesmo com o processo da lavagem com água visando remoção do cloreto remanescente do método ISO11474, ainda assim, foi possível encontrar esse íon presente nos corpos de prova avaliados e com uma concentração da ordem de $20 \mu\text{g/cm}^2$. Foi nessa condição que os revestimentos foram aplicados e justamente por isso que se faz importante a continuação do presente trabalho, mesclando-o com testes de desempenho dos revestimentos como, por exemplo, teste cíclico da ISO 20340.

Conclusões

A microscopia eletrônica de varredura se mostrou uma ferramenta de grande utilidade para entendimento da influência dos fenômenos físico-químicos da formação do filme, no processo de migração desse revestimento através de uma camada fina de corrosão presente sobre o aço, consequência de um tratamento de superfície denominado pobre antes da aplicação do revestimento.

Em conjunto com outros métodos de avaliação de desempenho já consolidados no mercado de tintas industriais, forma uma ferramenta poderosa de desenvolvimento de novos revestimentos para condições específicas; permitindo que, cada vez mais, os revestimentos possam ser desenvolvidos de forma a oferecer o máximo de desempenho para a condição a que será submetido durante sua vida útil.

Referências bibliográficas

- (1) NUNES, L. P. Fundamentos de Resistência à Corrosão. 1 ed., Rio de Janeiro, Ed. Interciência, p.159, 2007.
- (2) AYZAZI, M., “Study of the Corrosion Factors in Offshore Oil Production Units”, Petroleum & Coal, 48 (2), 2006, 6-10.
- (3) ISO 8501-1, “Preparation of steel substrates before application of paints and related products -- Visual assessment of surface cleanliness -- Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings”, ISO, Genève, 2007.
- (4) PETROBRAS N-6, “Tratamento de superfícies de aço com ferramentas manuais e mecânicas”, CONTEC – Comissão de Normalização Técnica (2003).
- (5) CLIVE, H. H. Protective Coatings: Fundamentals of chemistry and composition. 1. ed. Pittsburgh. Technology Publishing Company, 1994. v.1 514p.
- (6) ISO 11474, Corrosion of metals and alloys -- Corrosion tests in artificial atmosphere -- Accelerated outdoor test by intermittent spraying of a salt solution (Scab test), ISO, Genève, 1998.
- (7) MORCILLO, M. “The influence of chlorides, sulphates and nitrates at the coating-steel interface on underfilm corrosion”, Progress in Organic Coatings, 31 (3), (1997), 245-253.