

6^{as} Jornadas

Corrosão e Protecção de Materiais

10 Novembro 2011



DESEMPENHO DE DIFERENTES ESQUEMAS DE PROTECÇÃO ANTICORROSIVA APLICADOS SOBRE AA5083 PARA CONSTRUÇÃO NAVAL

MARIA DO ROSÁRIO COSTA

ISABEL N. ALVES

M. JOÃO MARQUES

RITA P. GONÇALVES

CARMEN BRITES

A. S. VIEIRA

M. TERESA SANTOS

TERESA CUNHA DIAMANTINO

INTRODUÇÃO

- As ligas de alumínio são leves, apresentam excelentes propriedades mecânicas assim como de resistência à corrosão, o que tem conduzido a uma grande utilização na área da construção naval.

Contudo os danos estruturais que se têm verificado nas embarcações são em grande parte devidos a problemas de corrosão em meios salinos.



- Uma estrutura como uma grande embarcação oferece uma variada gama de condições de exposição, originando situações de protecção anticorrosiva complexas e diversas, tais como o casco, o convés, as superestruturas, os tanques de combustível e de lastro, entre outras.

A embarcação apresenta diferentes partes com condições operacionais altamente específicas, desde o casco do navio (permanentemente imerso em água), à zona de linha de água (sujeita a condições alternadas de imersão), à zona de salpicos (acima da linha de água) e às "obras mortas" (as quais se encontram expostas à atmosfera).

INTRODUÇÃO

Os esquemas de pintura usados em construção naval têm sofrido um grande desenvolvimento nas últimas décadas, devido à legislação e regulamentação emergentes, especialmente as relacionadas com a protecção ambiental e a saúde humana. Estes desenvolvimentos têm-se concentrado na redução dos COVs e na eliminação de compostos tóxicos e carcinogénicos das tintas tradicionais.



As embarcações têm sido submetidas a **aplicação de um acabamento anti-incrustante**, desde há muito tempo, o qual deve, além de assegurar uma boa protecção e resistência mecânica, evitar ou reduzir drasticamente as incrustações no casco, a qual ocorre essencialmente em doca ou em navegação a baixa velocidade. As zonas imersas do navio devem ser lisas de modo a minimizar os consumos de combustível.

Devido ao impacto ambiental adverso das tintas contendo o eficiente e versátil TBT (*TriButyltin* – tributilestanho),



— (2003) Aplicação de tintas com TBT

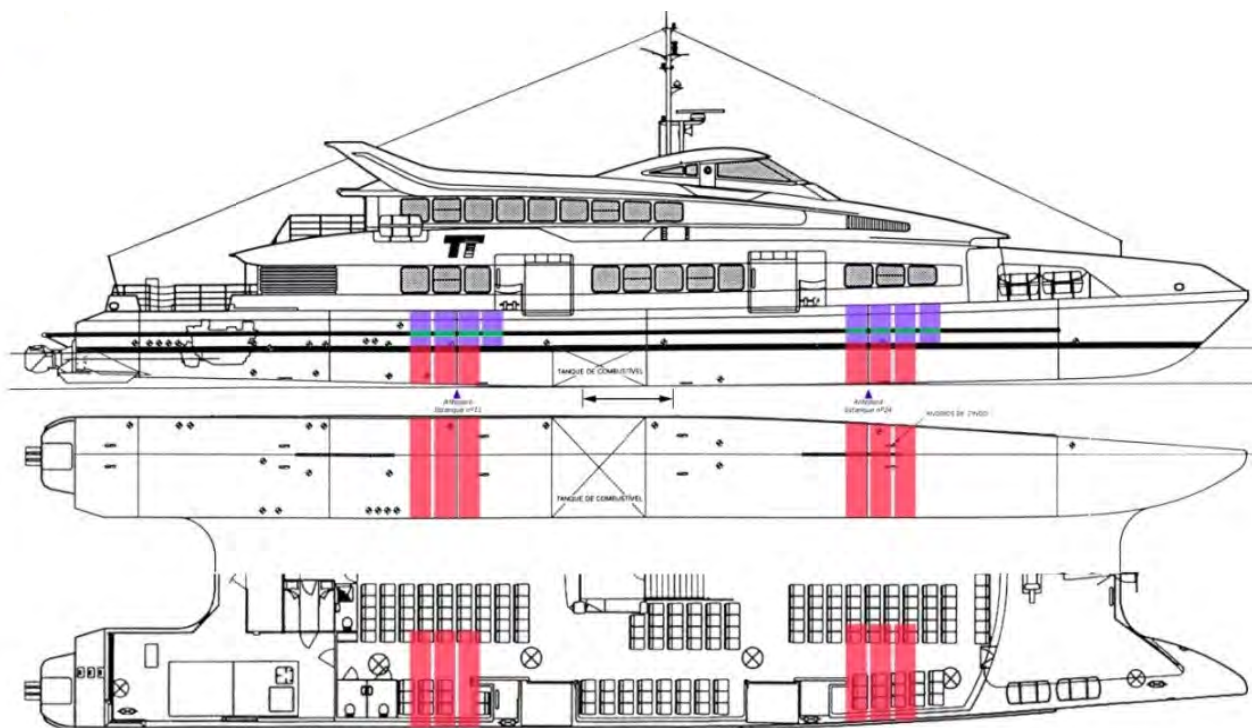
— (2008) Presença na superfície dos navios



Intensa investigação, desenvolvimento e inovação têm sido levadas a cabo no sentido de formular novas tintas anti-incrustante mais amigas do ambiente



O objectivo principal deste trabalho consiste no estudo de 7 esquemas de protecção anticorrosiva (EPA), amigos do ambiente, seleccionados pelos fabricantes de tintas marítimas aplicadas sobre uma liga de Al/Mg (AA 5083 – H111)

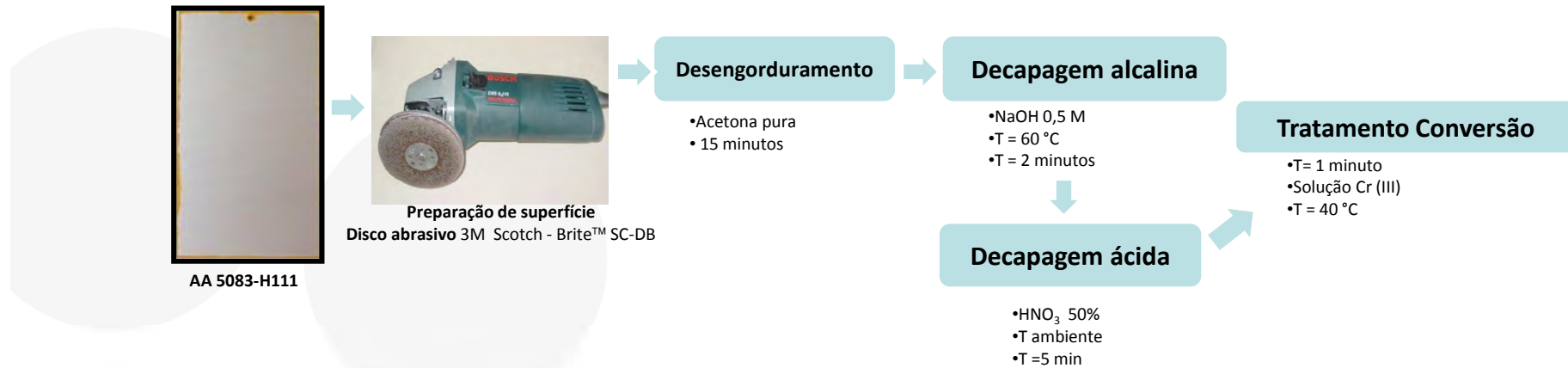


4 esquemas de pintura anticorrosiva para a cinta de colisão (zonas emersas – ZE)

3 esquemas de pintura anticorrosiva para o casco (zona imersa – ZI)

EXPERIMENTAL

● Tratamento de conversão



● Caracterização das tintas

Teor de pigmento (EN ISO 14680 -1)

Teor de matéria não-volátil (% vol) (NP ISO 3233)

Viscosidade (ASTM D562)

Densidade (EN ISO 2811-1)

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (ASTM D261)

EXPERIMENTAL



Características dos esquemas de pintura para Zonas Emersas (ZE)

Ref ^a Esquema Pintura	PRIMÁRIO		SUBCAPA		ACABAMENTO		Espessura total (µm)	
	Natureza	Espessura (µm)	Natureza	Espessura (µm)	Natureza	Espessura (µm)	Nominal	Medida (std*)
ZE 1	Epóxi poliamida c/ ferro micáceo	75	epoxídico	125	Epóxi poliamida	125	325	312 (47)
ZE 2	Epoxídico	2x150	x	x	Epoxídico	50	350	400 (17)
ZE 3	Epoxídico	150	x	x	Epoxídico	150	300	371 (19)
ZE 4	Epóxi amina modificada sem solvente	150	x	x	Epóxi amina modificada sem solvente	110	260	303 (27)

* Desvio padrão

Características dos esquemas de pintura para Zonas Imersas (ZI)

Ref.	PRIMÁRIO		SUBCAPA		SELANTE		ANTI-INCRUSTANTE		Espessura total (µm)	
	Natureza	Esp. (µm)	Natureza	Esp. (µm)	Natureza	Esp. (µm)	Natureza	Esp. (µm)	Nominal	Medida (std*)
ZI 1	Epóxi poliamida c/ ferro micáceo	75	epoxídico	150	Epóxi poliamida	100	Autopolimetante s/ cobre	2x80	485	527 (22)
ZI 2	Epoxídico	2x150	x	x	Epoxídico	50	Autopolimetante lento s/ metais	2x100	600	535 (39)
ZI 3	Epoxídico	150	x	x	Epóxi vinílico	150	Autopolimetante s/ estanho	2x75	450	535 (23)

* Desvio padrão

EXPERIMENTAL

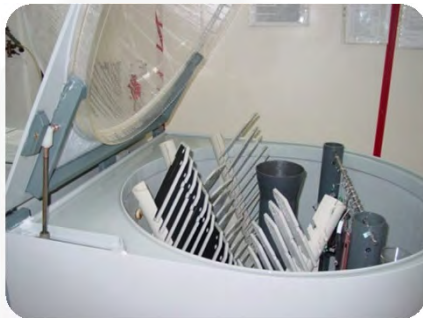
● Caracterização dos Revestimentos Orgânicos

- Cor (ISO 7724-2) (só para EPA para ZE)
- Brilho especular (EN ISO 2813) (só para EPA para ZE)
- Espessura de camada (NP EN ISO 2808)
- Aderência (NP EN ISO 4624)
- Resistência ao impacto (queda de uma massa) (NP EN ISO 6272)
- Microscopia Electrónica de Varrimento com de Dispersão de Energias (SEM/EDS)



● Avaliação da Protecção Anticorrosiva em Laboratório

- Resistência ao nevoeiro salino (ISO 9227)
- Resist. ao ensaio cíclico de corrosão (NP EN ISO 11997-1)
(Ciclo B – Molhagem (nevoeiro salino)/secagem/humidade) (só para EPA da **ZE**)
- Resist. à delaminação catódica (NP EN ISO 15711) (só para EPA da **ZI**)
- Resist. à imersão água do mar sintética (NP EN ISO 2812-2) (só para EPA da **ZI**)



Nevoeiro Salino



Delaminação Catódica



Imersão Água do Mar



Humidade e
Temperatura



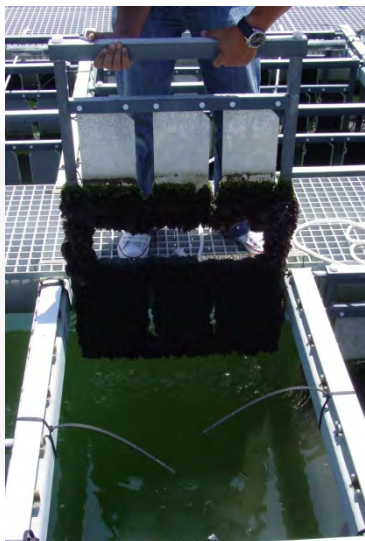
LNEG

EXPERIMENTAL

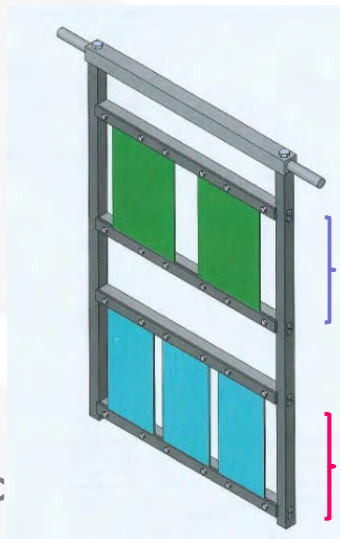
- Avaliação da Protecção Anticorrosiva em Exposição Natural (jangada em estuário)



Jangada no estuário do Tejo



Suporte em PVC



Projecto das jangadas

Réplicas para a Zona de Salpicos (**ZE**)

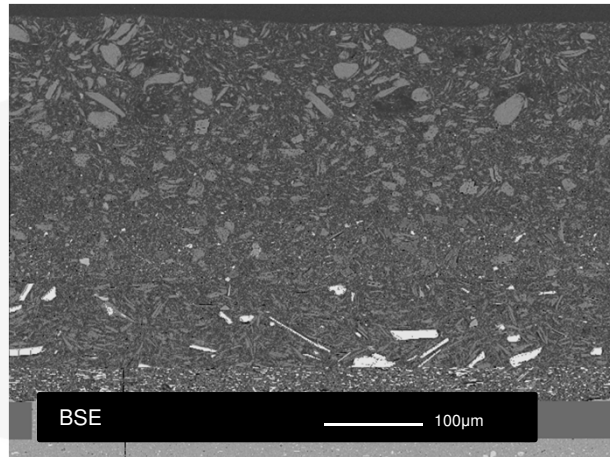
Réplicas para a Zona Imersa (**ZI**)

RESULTADOS

● Caracterização dos Revestimentos Orgânicos para a ZE

Microscopia Electrónica de Varrimento com Espectrometria de Dispersão de Energias (SEM/EDS)

ZE 1



Acabamento

C, O, Mg,
Ca, Si, Ti

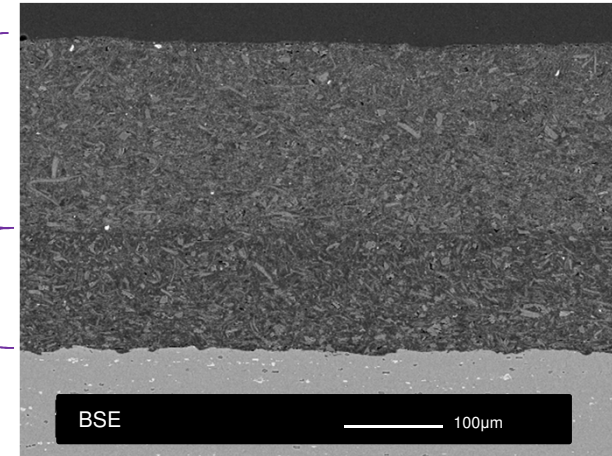
Subcapa

C, O, Fe, Mg, Al, Si

Primário

C, O, Fe, Mg,
Al, Si, Ti

ZE 3



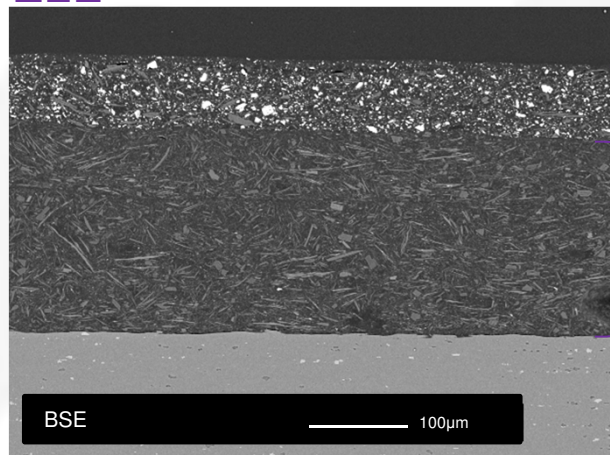
Acabamento

C, O, Mg,
Fe, Si, Ti

Primário

C, O, Fe, Mg,
Al, Si, Ti

ZE2



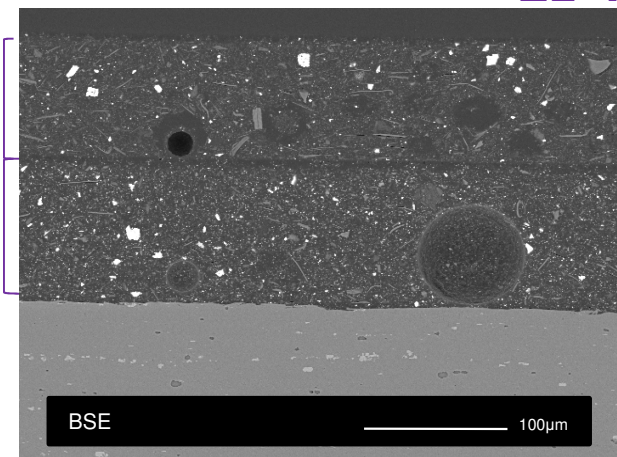
Acabamento

C, O, Mg,
Si, Ba, S, Al, K

Primário

C, O, Fe, Cr, Mn,
Mg, K, Al, Si

ZE 4



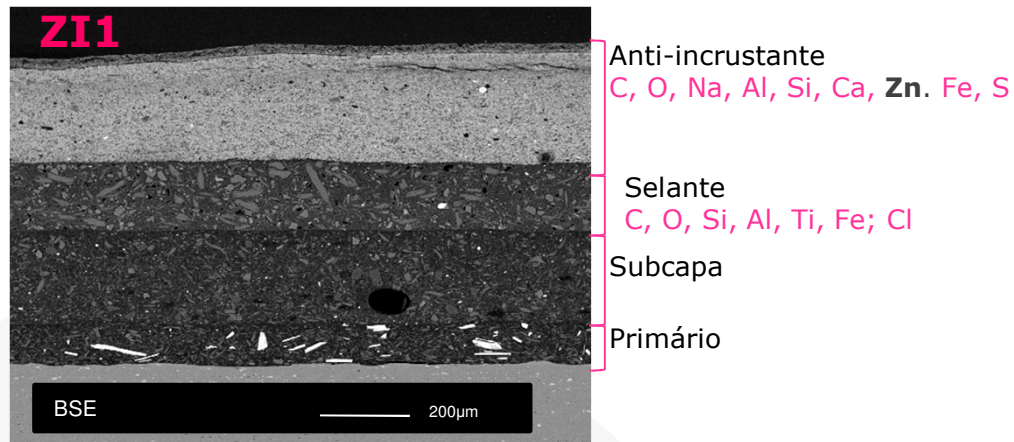
Acabamento

C, O, Ba, S, K,
Si, Al

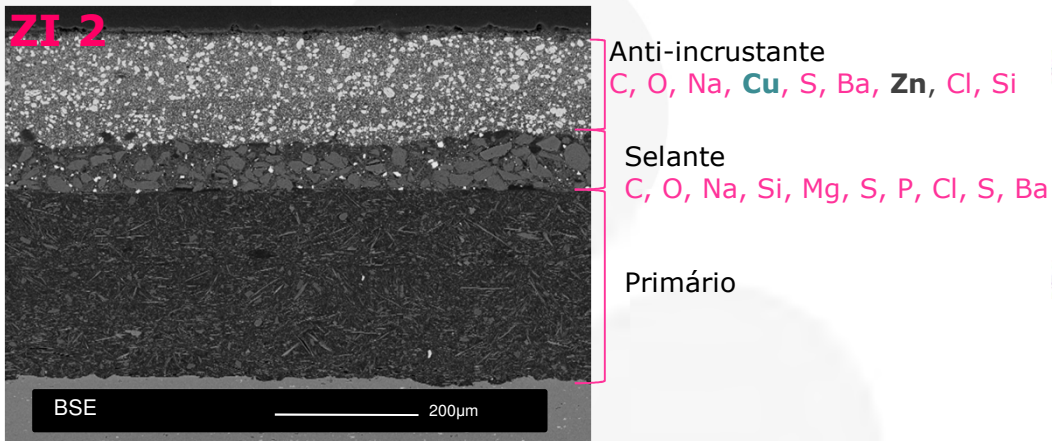
Primário

C, O, Fe, k
Al, Si, S, Ba

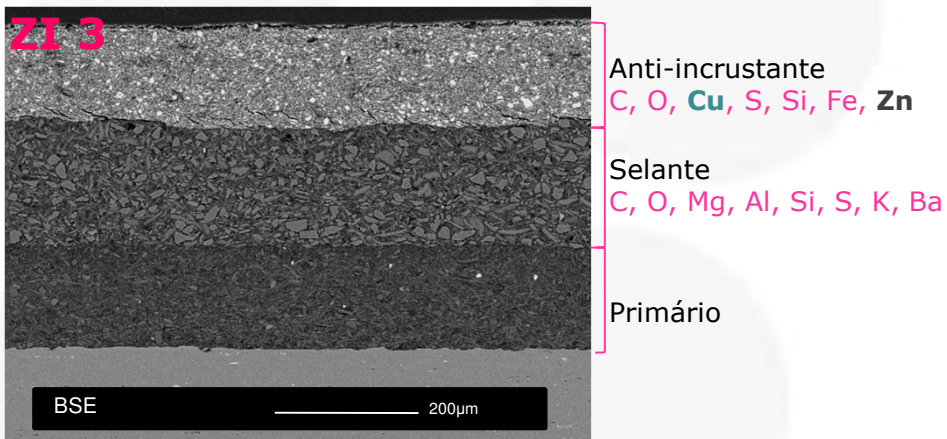
RESULTADOS ● Caracterização por SEM/EDE dos Revestimentos Orgânicos para **ZI**



- O selante mostra áreas isoladas com falta de aderência à subcapa, pigmentos e cargas com uma distribuição uniforme e anti-incrustante (AI) com falta de coesão interna com fissuras longitudinais.
- AI contém **zinco**, além de outros elementos químicos. De acordo com a ficha de segurança o AI contém propil amino- triazina, óxido de zinco e piritona de zinco como biocidas.



- O selante mostra um grão muito grosseiro para os pigmentos e cargas. Também se observam algumas zonas de falta de aderência ao primário. AI tem boa aderência ao selante e uma estrutura compacta.
- Foram detectados **cobre** e **zinco** associados à presença de tiocianato de cobre, óxido de zinco e piritona de zinco.

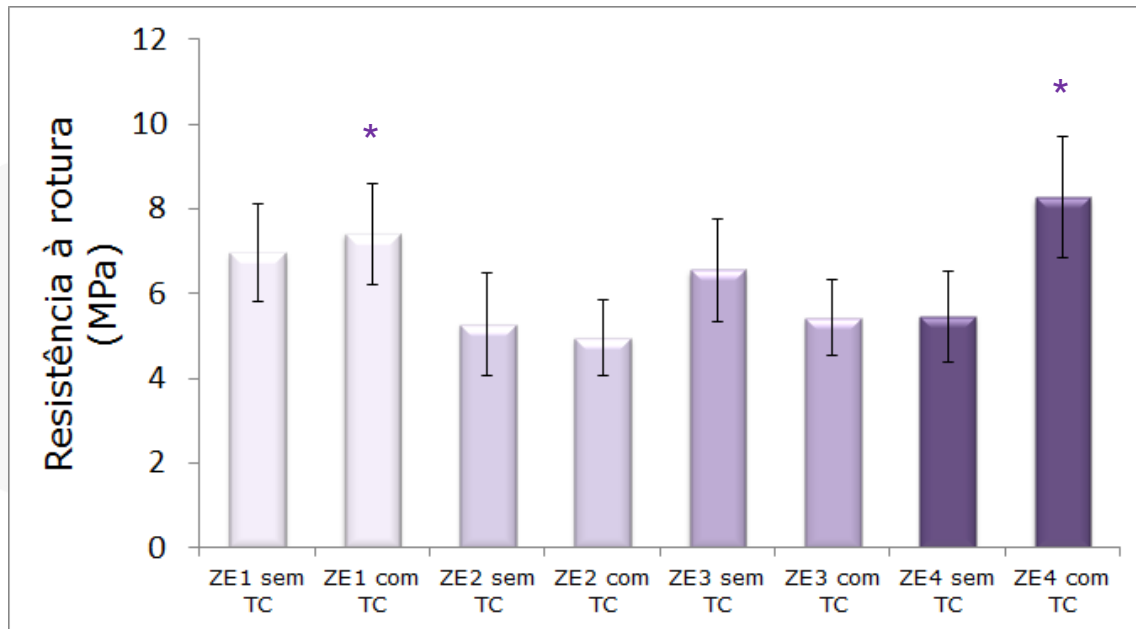


- O selante mostra algumas zonas com falta de aderência ao primário e ao AI. Observam-se também algumas fissuras no AI, junto à interface com o selante.
- Detectou-se **cobre** e **zinco** associados à presença de tiocianato de cobre, Bis(1-hidroxi-1H-piridino-2-tionato-O,S) de cobre e óxido de zinco.

RESULTADOS

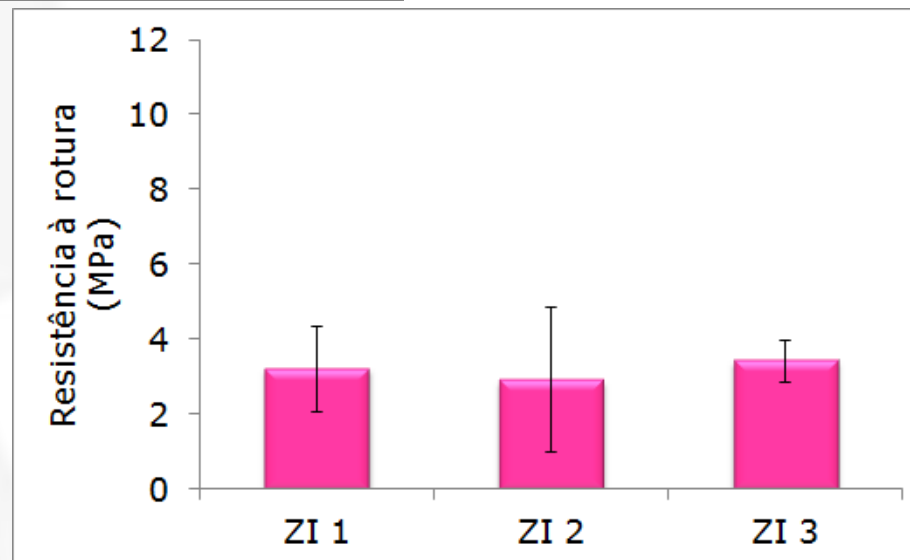
● Caracterização dos Revestimentos Orgânicos para **ZE** e **ZI**

Aderência por tracção / Resistência à rotura



- Analisando o efeito de TC para cada EPA, vê-se que o TC aumentou significativamente a resistência à rotura de **ZE4**
- Comparando o efeito de TC para os 4 EPA, verifica-se que **ZE1** e **ZE4** apresentam uma resistência à rotura significativamente maior

- Não se verificaram diferenças significativas na resistência à rotura dos 3 EPA para a **ZI**
- Os valores de resistência à rotura dos EPA para **ZI** são significativamente inferiores aos dos EPA para **ZE**



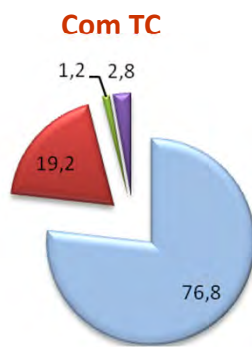
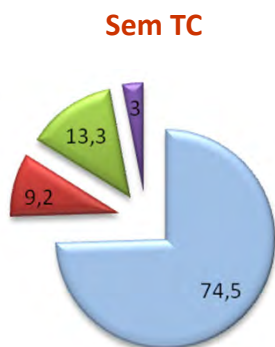
RESULTADOS

● Caracterização dos Revestimentos Orgânicos para ZE

Aderência por tracção / Natureza da rotura

ZE 1

B – Primário
C – Subcapa
D – Acabamento

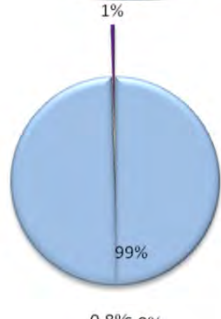
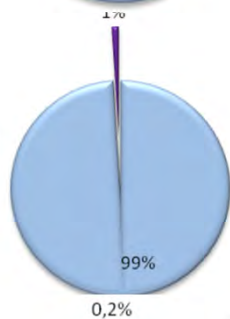


■ B
■ C
■ D
■ D/Y
■ Y/Z

A/B – falha aderência entre substrato e primário
B – rotura de coesão do primário
B/C – falha aderência entre primário e a subcapa ou o acabamento
C – rotura de coesão da subcapa ou do acabamento;
-/Y – falha de aderência entre a camada final e a cola
Y – rotura de coesão da cola
Y/Z – falha de aderência entre a cola e a dolly

ZE 2

B – Primário
C – Acabamento

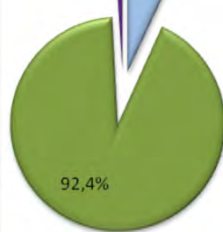
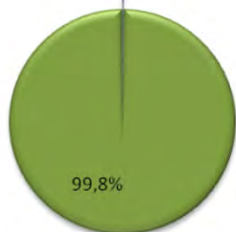


■ B
■ C
■ C/Y

● ZE1 e ZE2 – TC não tem efeito na natureza da rotura. Verifica-se essencialmente rotura de coesão no primário

ZE 3

B – Primário
C – Acabamento

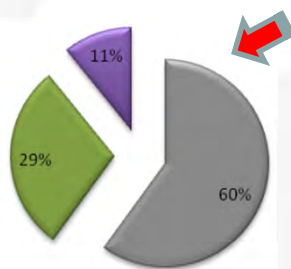


■ B
■ C
■ C/Y

● ZE3 – TC não tem efeito na natureza da rotura. Verifica-se essencialmente rotura de coesão no acabamento

ZE 4

B – Primário
C – Acabamento



■ A/B
■ B
■ C
■ C/Y

● Tal como na resistência, o TC tem também um efeito significativo na natureza de rotura para ZE4 (rotura de coesão no acabamento *com TC* e rotura de aderência entre o substrato e o primário *sem TC*). TC melhorou significativamente a aderência de ZE4.



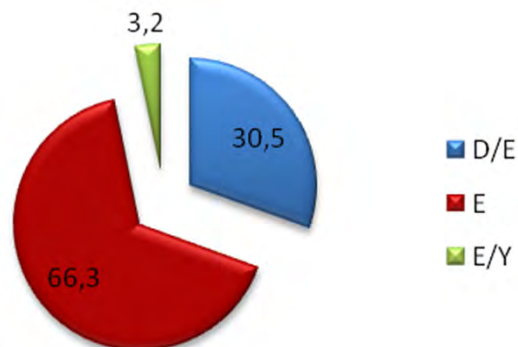
RESULTADOS

● Caracterização dos Revetimentos Orgânicos para **ZI**

Aderência por tracção / Natureza da rotura

ZI 1

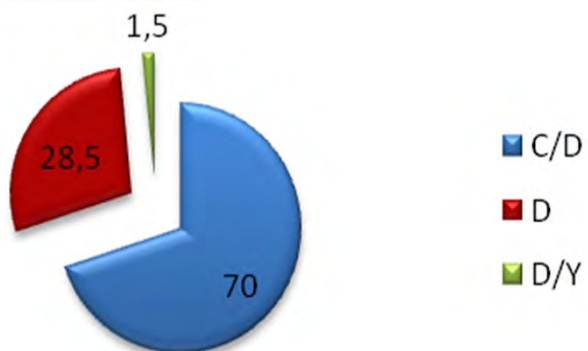
B – Primário
C – Subcapa
D – Selante
E – Anti-incrustante (AI)



● **ZI1** – essencialmente rotura de coesão no anti-incrustante

ZI 2

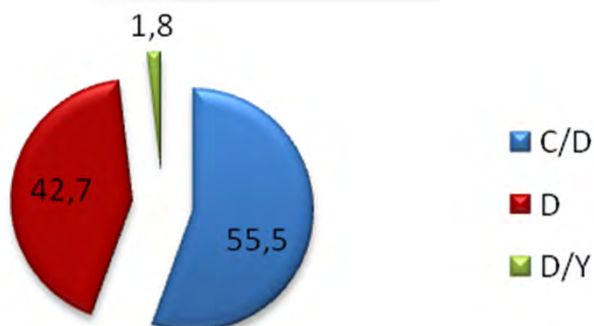
B – Primário
C – Selante
D – Anti-incrustante (AI)



● **ZI2 e ZI3** – essencialmente falha de aderência entre o selante e o anti-incrustante para ambos os EPA. No entanto, no **ZI3** há uma percentagem apreciável de rotura de coesão no anti-incrustante.

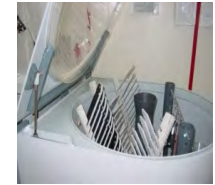
ZI 3

B – Primário
C – Selante
D – Anti-incrustante (AI)



RESULTADOS

● Protecção Anticorrosiva em Laboratório (Res. Nevoeiro Salino 4680 h)



■ Esquemas de Pintura para ZE

Em termos de protecção anticorrosiva não se verificou diferença entre os provetes com corte dos 4 EPA, no final do ensaio de nevoeiro salino. Só se verificou alteração de cor e brilho para todos os provetes de ZE2 e ZE3.

■ Esquemas de pintura para ZI

ZI 1

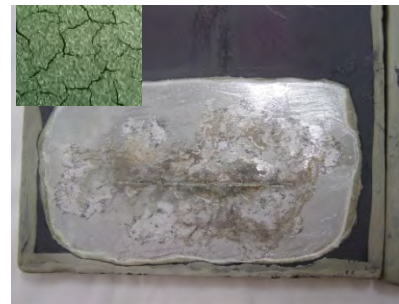
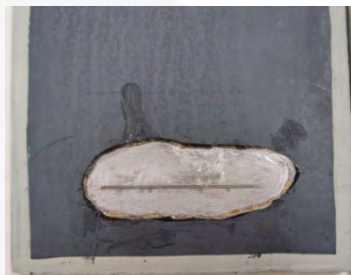
ZI 2

ZI 3

Corte vertical



Corte horizontal



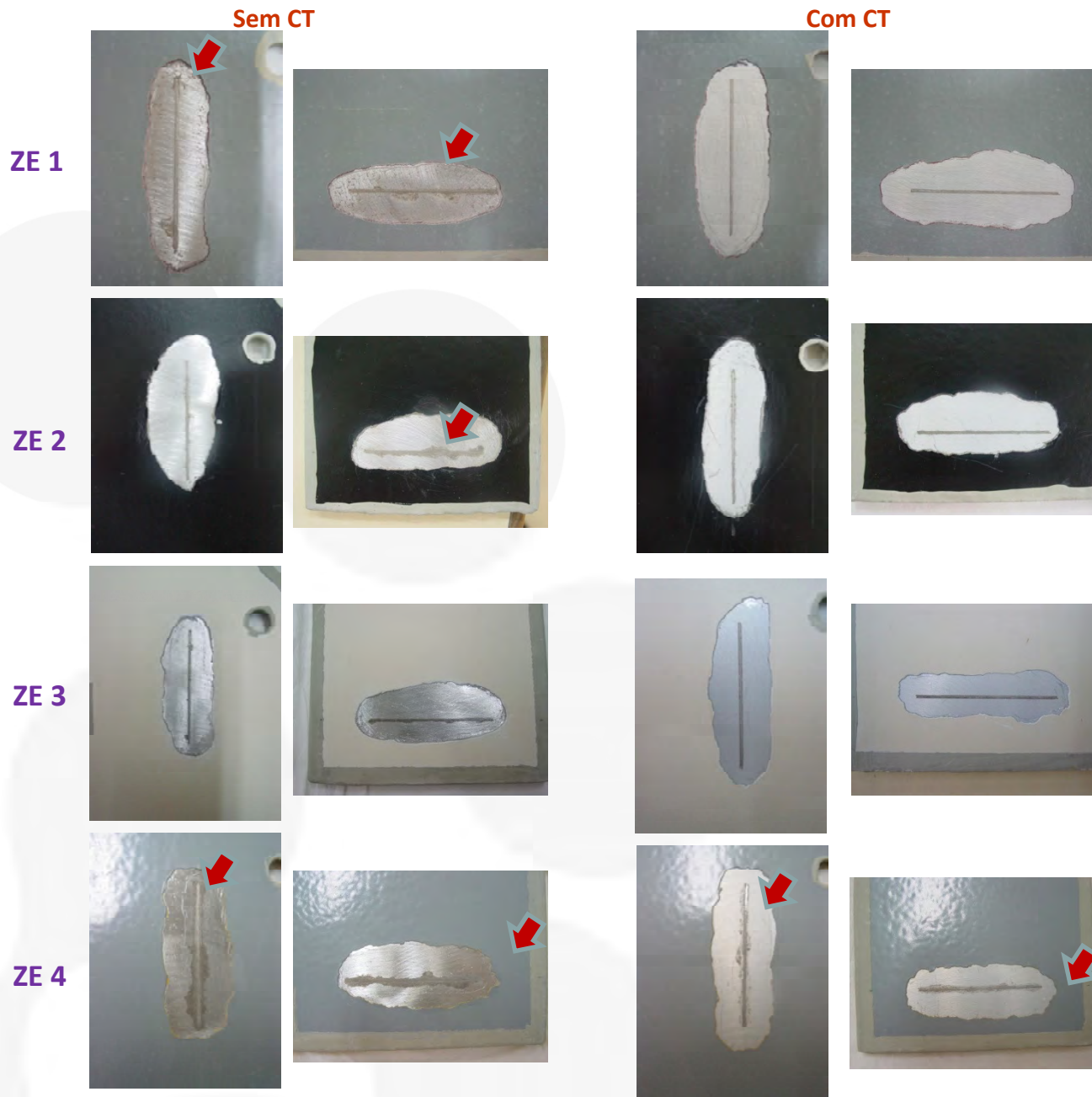
- Observou-se lixiviação, alteração de cor e brilho e manchamento apreciável para todos os EPA.
- Observou-se corrosão filiforme em ambos os cortes, para todos os provetes com corte dos 3 EPA. **ZI1** evidenciou o melhor comportamento anticorrosivo e **ZI3** o pior.
- Observou-se fissuração sem direcção preferencial 5(S2), tipo mosaico para **ZI3**.
- Os EPA com AI contendo **cobre** (**ZI2** e **ZI3**) revelaram o pior comportamento anti-corrosivo.

RESULTADOS

● Protecção Anticorrosiva em Laboratório

EPA para ZE

Resistência à corrosão cíclica (30 ciclos)



- Verificou-se manchamento em **ZE1**, alteração de cor em **ZE3** e ZE4 e alteração de brilho em **ZE2** e **ZE4**
- De entre todos os provetes com corte, **ZE4** evidenciou o pior comportamento anticorrosivo com delaminação
- Não se verificou corrosão nem delaminação nos provetes com corte de **ZE1**, **ZE2** e **ZE3** com tratamento de conversão
- Observou-se delaminação do revestimento em todos os provetes com corte de **ZE1** e **ZE2** sem tratamento de conversão
- **ZE3** com TC revelou o melhor comportamento anticorrosivo, sem delaminação do revestimento
- **O tratamento de conversão TC reduziu a delaminação nos provetes com dano no revestimento**

RESULTADOS

- Protecção Anticorrosiva em Laboratório (Resistência à Imersão em Água do Mar Sintética) (4684 h)



■ Esquemas de pintura para **ZI**

ZI 1

ZI 2

ZI 3

Com cortes



Com furos



- Observou-se lixiviação, alteração de cor e brilho e manchamento apreciável para todos os EPA.
- Observou-se corrosão filiforme nos cortes e nos furos dos EPA **ZI2** e **ZI3**. **ZI1** evidenciou o melhor comportamento anticorrosivo.
- Observou-se fissuração sem direcção preferencial 5(S3)b em **ZI3**.
- Os EPA com AI contendo **cobre** (**ZI2** e **ZI3**) revelaram o pior comportamento anticorrosivo.

RESULTADOS

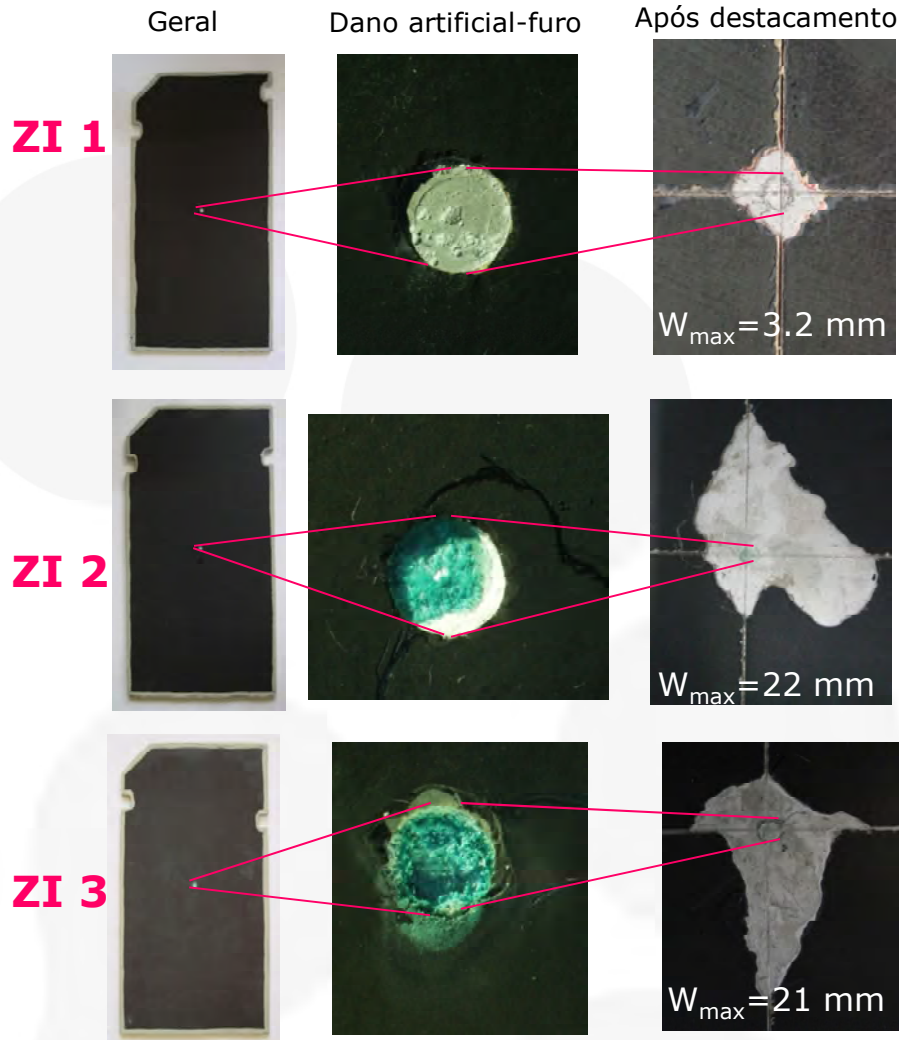
● Protecção Anticorrosiva em Laboratório

EPA para ZI

Resistência à delaminação catódica (28 semanas)

Sem Ânodo

Com Ânodo

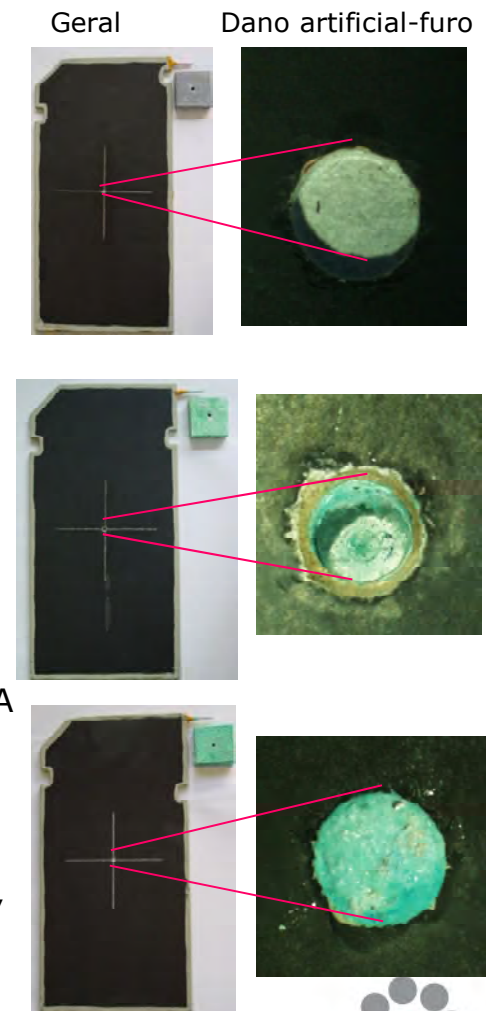


Sem Ânodo

ZI1 é o EPA com melhor resistência à delaminação catódica.

Em **ZI1** apenas se observou corrosão do Al no furo e ligeira diminuição na aderência (3,2 mm após destacamento)

ZI2 e **ZI3** têm comportamento semelhante. Ambos os furos estão cobertos com produtos de cor azul/verde. Estes produtos têm origem na camada de Al. Ambos os EPA evidenciaram delaminação e alguma corrosão filiforme junto ao furo. Nota-se uma perda significativa de aderência em ambos os EPA, após destacamento (22 and 21 mm).

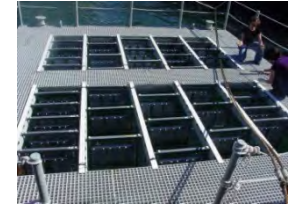


Com Ânodo

- Não se observou diferença entre os 3 EPA. Não houve perda de aderência após destacamento para nenhum EPA. Contudo, os furos artificiais e os ânodos de **ZI2** e **ZI3** estão cobertos com produtos de **cobre**.

RESULTADOS

- Avaliação da Protecção Anticorrosiva por Exposição Natural (Jangada em Estuário)



Suportes com painéis de ensaio, com e sem corte, após 2 anos de exposição em estuário



Réplicas com zona de salpicos e abaixo da linha de água (ZE)

Réplicas para a zona imersa (ZI)

RESULTADOS

● Avaliação da Protecção Anticorrosiva em Exposição Natural (Jangada em Estuário)

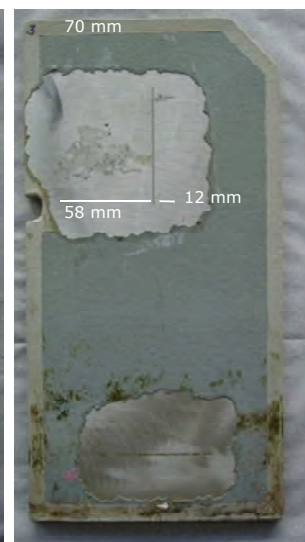
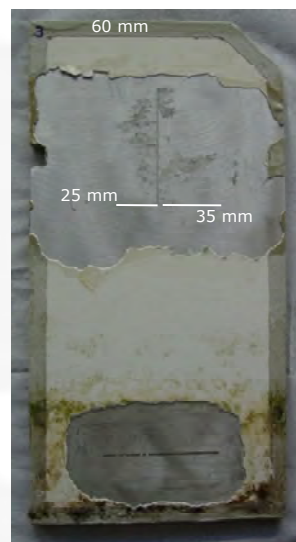
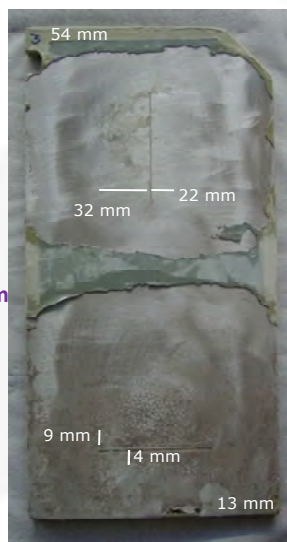
EPA para **ZE**
2 anos



● **Zona de salpicos**– Observou-se em todos os provetes alteração de cor e brilho e a presença de fungos. Observou-se corrosão filiforme em todos os cortes verticais. A corrosão mais extensa ocorre em **ZE4** que apresenta uma largura max de 58 mm a partir do corte, visível nos provetes decapados.

● **Abaixo da linha de água** – Nos provetes sem corte só se observaram vestígios de actividade biológica. Só se observou um empolamento S5 em ZE1. Observou-se corrosão Al com uma largura max de 9 mm a partir do corte, após decapagem.

Após decapagem



● A zona de salpicos é claramente mais afectada por corrosão que a zona abaixo da linha de água em todos os EPA.

RESULTADOS

● Avaliação da Protecção Anticorrosiva e da Eficiência Anti-Incrustante em Exposição Natural) (Jangada em Estuário)

EPA para **ZI**
2 anos

ZI 1



ZI 2



ZI 3



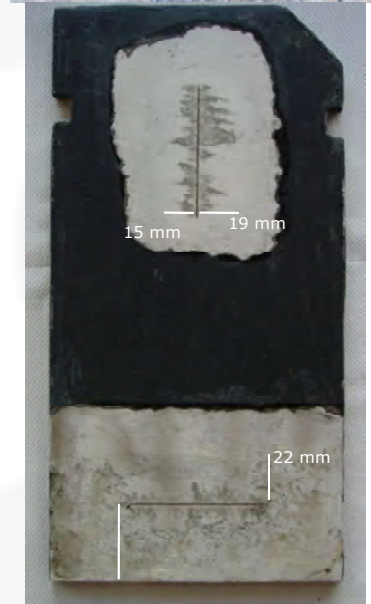
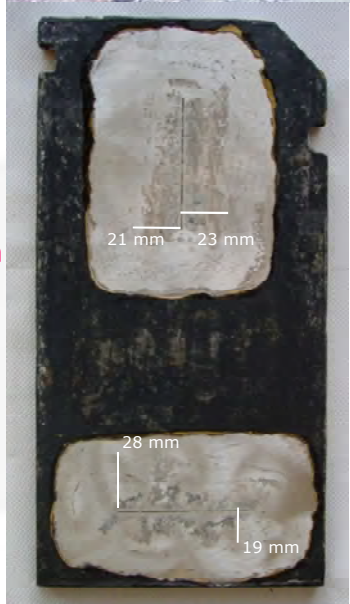
Após lavagem

- **ZI1** revelou-se menos compacto, com a presença de pequenos poros.
- Observaram-se em **ZI1** algas verdes e castanhas, briozoários e esponjas . Em **ZI2** observaram-se principalmente algas castanhas e em **ZI3** algas verdes em áreas isoladas.
- Os 2 **AI** com **cobre** mostraram a mais elevada eficiência anti-incrustante e o pior comportamento anticorrosivo.

● **ZI3** mostrou a maior eficiência anti-incrustante seguida de **ZI2**.

- Em painéis com corte **ZI1** teve a melhor e **ZI3** a pior protecção anticorrosiva. **ZI3** mostrou à volta dos cortes muitos empolamentos (S5), de dimensão superior a 5 mm desde o corte até às arestas. Após a decapagem observou-se a superfície de alumínio totalmente coberta com produtos de corrosão (Al(OH) (bhomite/diaspore) e Al(OH)₃ (Gibbsite)).

Após decapagem



CONCLUSÕES

- A aplicação de um tratamento de conversão, tal como foi usado neste estudo, conferiu ao EPA ZE4 um aumento significativo na aderência, e parece também trazer vantagens para a maioria dos EPA na prevenção da delaminação dos revestimentos.
- Comparando EPA para ZE e ZI, verifica-se que os resultados obtidos em exposição natural são muito semelhantes aos ensaios laboratoriais para todos os painéis com dano, nomeadamente para o ensaio de corrosão cíclica de EZ e para os ensaios de nevoeiro salino, imersão em água do mar sintética e delaminação catódica (sem ânodo) de ZI.
- Embora os EPA sejam todos da mesma natureza química, o comportamento anticorrosivo é bastante diferente.
- Os esquemas de imersão ZI2 e ZI3 com anti-incrustantes formulados com compostos com cobre, evidenciaram a melhor eficiência antivegetativa.
- Os anti-incrustantes com cobre (ZI2 e ZI3) não parecem ser os mais indicados para protecção dos cascos de alumínio que estejam sujeitos a danos nos revestimentos e onde simultaneamente não seja garantida uma eficiente protecção catódica.

Agradecimentos:

Os autores agradecem o apoio financeiro de



OBRIGADA PELA VOSSA ATENÇÃO



www.lneg.pt