

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA REGIÃO CORROÍDA DE UM AÇO COM REVESTIMENTO ORGÂNICO

ISOLDA COSTA

IPEN-CNEN/SP, Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo

INTRODUÇÃO

O mecanismo envolvido no desenvolvimento dos processos de corrosão sob revestimentos orgânicos necessita ser estudado e entendido. Estes processos são as razões básicas para o desenvolvimento inicial de corrosão sob superfícies metálicas revestidas, resultando em perda das propriedades protetoras do revestimento e posterior aceleração do processo de corrosão na superfície do metal. No estudo do mecanismo é fundamental a análise da composição da interface substrato-revestimento. As técnicas de Espectroscopia Auger e Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) são técnicas promissoras para a determinação da composição da interface revestimento-substrato e da localização exata da falha de aderência do revestimento. O objetivo deste trabalho foi o de através da utilização de Espectroscopia Auger e XPS determinar a composição química da interface substrato-revestimento em região onde se observou corrosão.

METODOLOGIA

A superfície de um aço de baixa liga cuja composição química é apresentada na tabela 1 foi preparada por lixamento com papel de carbetto de silício até grana 1200, desengraxamento com tricloroetileno e secagem com ar quente. A amostra foi em seguida mantida em dessecador com sílica gel por 3 dias antes da aplicação do revestimento. O revestimento consistiu de uma resina alquídica que sofreu processo de cura a 40 °C por 4 horas. As regiões não destinadas à exposição foram recobertas com uma mistura de cera de abelha e resina "colophony" que é impermeável à solução de ensaio. Em seguida a amostra foi imersa em uma solução aerada 3,5% (peso) NaCl. Após 100 dias de imersão a amostra foi retirada da solução e mantida em dessecador até o momento de análise. Antes da análise o revestimento (resina alquídica) foi removido do substrato. Subsequentemente realizou-se análise por Espectroscopia Auger e XPS da região corroída e de três regiões correspondentes às áreas delaminadas circunvizinhas.

Tabela 1. Composição química do aço (substrato) utilizado.

Elemento	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Fe
% (peso)	0,076	0,36	0,36	0,009	0,093	0,88	0,013	0,28	bal

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características de corrosão da amostra analisada após 100 dias de imersão no meio corrosivo é mostrada na figura 1. Estas corresponderam a três pontos pretos de corrosão circulados por pequenas áreas delaminadas. As regiões analisadas são apresentadas na figura 2. A área escura correspondeu à região da reação anódica e as regiões mais claras (1, 2 e 3) representam as regiões onde a reação catódica ocorreu resultando no desenvolvimento de um meio alcalino com consequente delaminação. A composição elementar das regiões analisadas (XPS) é dada na tabela 2.

Tabela 2. Composição elementar (% atômica) das regiões analisadas

Elemento identificado	Sobre o revestimento	Região (1)	Região (2)	Região (3)
C 1s	91,9	68,1	67,6	66,3
O 1s	8,1	11,3	10,0	12,6
Fe 2p	...	9,9	12,2	16,0
Na 1s	...	10,7	10,1	5,1

Nota-se da tabela acima que o teor de Na é reduzido por aproximadamente metade quando desloca-se das regiões (1) e (2) para a região (3). Isto se deve provavelmente à geração de álcali nas regiões catódicas adjacentes à área de corrosão, que move-se subsequentemente para regiões mais remotas, resultando no espalhamento da área delaminada. Uma série de mapas Auger dos elementos C, Fe, Na e O sobre a região corroída e as áreas delaminadas mostrou a presença de C sobre a superfície do substrato após remoção do revestimento. Isto indica que ou a degradação da resina ocorreu próximo à interface substrato-revestimento ou a delaminação não foi uniforme deixando resíduos do revestimento sobre a superfície. Através destes mapas detectou-se também a presença de sódio no centro da região de corrosão em concentrações relativamente elevadas, indicando que a corrosão pode ter se iniciado em uma área de baixa resistência iônica do revestimento onde a penetração de íons foi comparativamente facilitada. Resinas alquídicas são seletivas para cátions e portanto a difusão de íons Na^{2+} em regiões de resistência iônica inferior é esperada. Sódio foi também detectado nas regiões delaminadas juntamente com hidróxido sugerindo que a formação de álcali pela reação catódica foi a provável causa da delaminação observada.

Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foi realizada sobre a região não afetada do revestimento e sobre região correspondente à área delaminada. Os picos correspondentes à camada eletrônica 1s do oxigênio e do

carbono apresentaram diferenças significativas nas duas regiões analisadas. Na região não afetada detectou-se apenas um pico para cada um dos elementos, oxigênio e carbono. Estes picos estavam deslocados por 4,2eV e 3,5eV, em relação aos picos O 1s e C 1s, indicando que estes se deviam ao revestimento. Na região delaminada, entretanto, o espectro XPS mostrou que para cada um dos elementos acima indicados, dois picos foram detectados, figura 3. Sódio foi também detectado na região delaminada sugerindo que nesta região o sódio estaria relacionado com o hidróxido formado.

CONCLUSÕES

As técnicas de espectroscopia Auger e XPS mostraram-se de grande valor em estudos de mecanismos de corrosão de sistemas revestidos. Através do uso destas técnicas foi possível detectar-se a presença de espécies de hidróxido nas regiões delaminadas, indicando um mecanismo de delaminação catódica. A detecção de sódio no centro da região corroída por sua vez sugeriu que a corrosão deve ter se iniciado em uma região de baixa resistência iônica do revestimento onde íons de sódio puderam difundir.

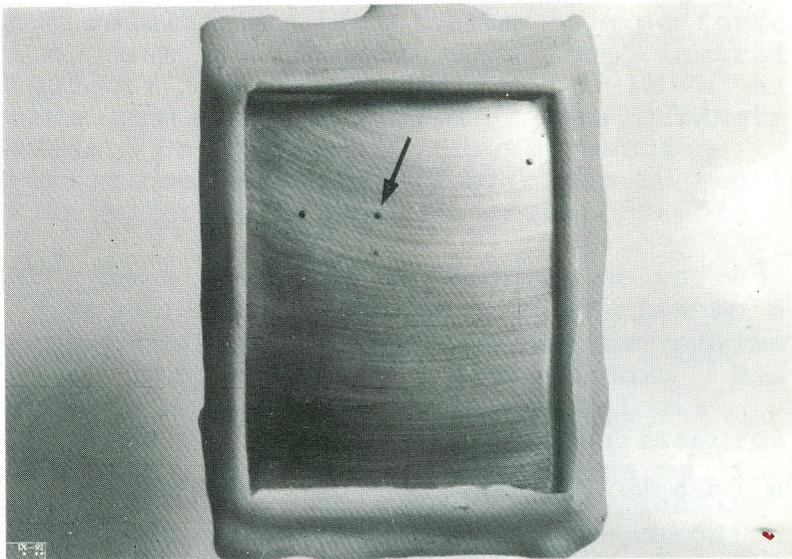


Fig. 1 - Amostra analisada após 100 dias de imersão em 3,5% (peso) NaCl.

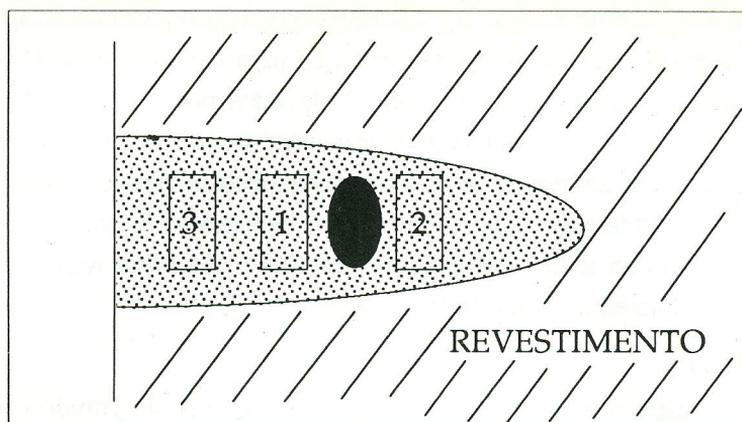


Fig. 2 - Regiões da amostra analisada por Espectroscopia Auger e XPS.

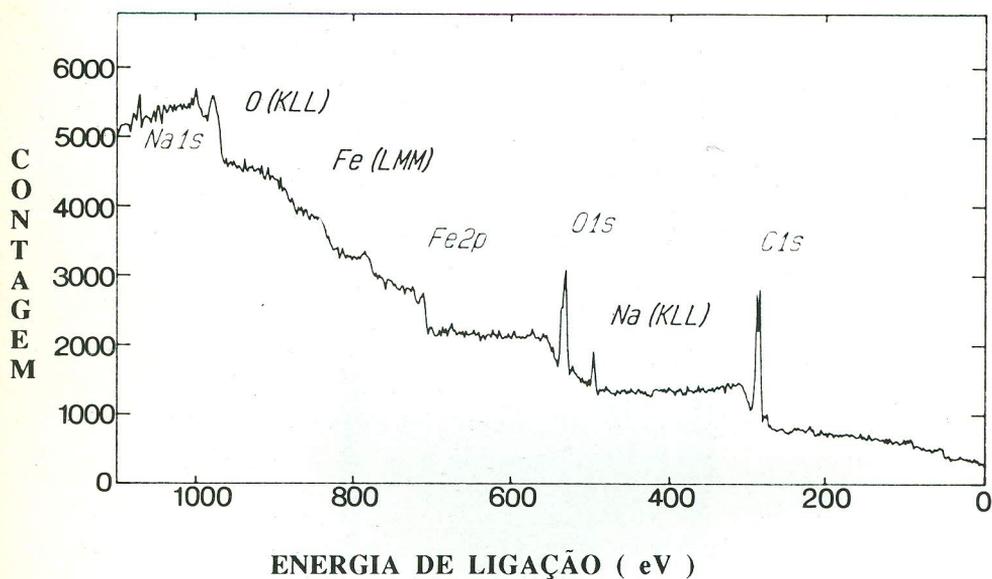


Fig. 3 - Espectro XPS correspondente à região 1 indicada na figura 2.