



CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS

ISSN 18870-1164

2011, Jul / Ago / Set, Vol. 30, N° 3, 73-108 € 6,50

LX,10
NOV
2011

6as Jornadas
Corrosão e Protecção
de Materiais

PÓLO TECNOLÓGICO DE LISBOA

**ANTICORROSION BEHAVIOUR OF DIFFERENT PRETREATMENTS
ON MAGNESIUM ALLOYS**

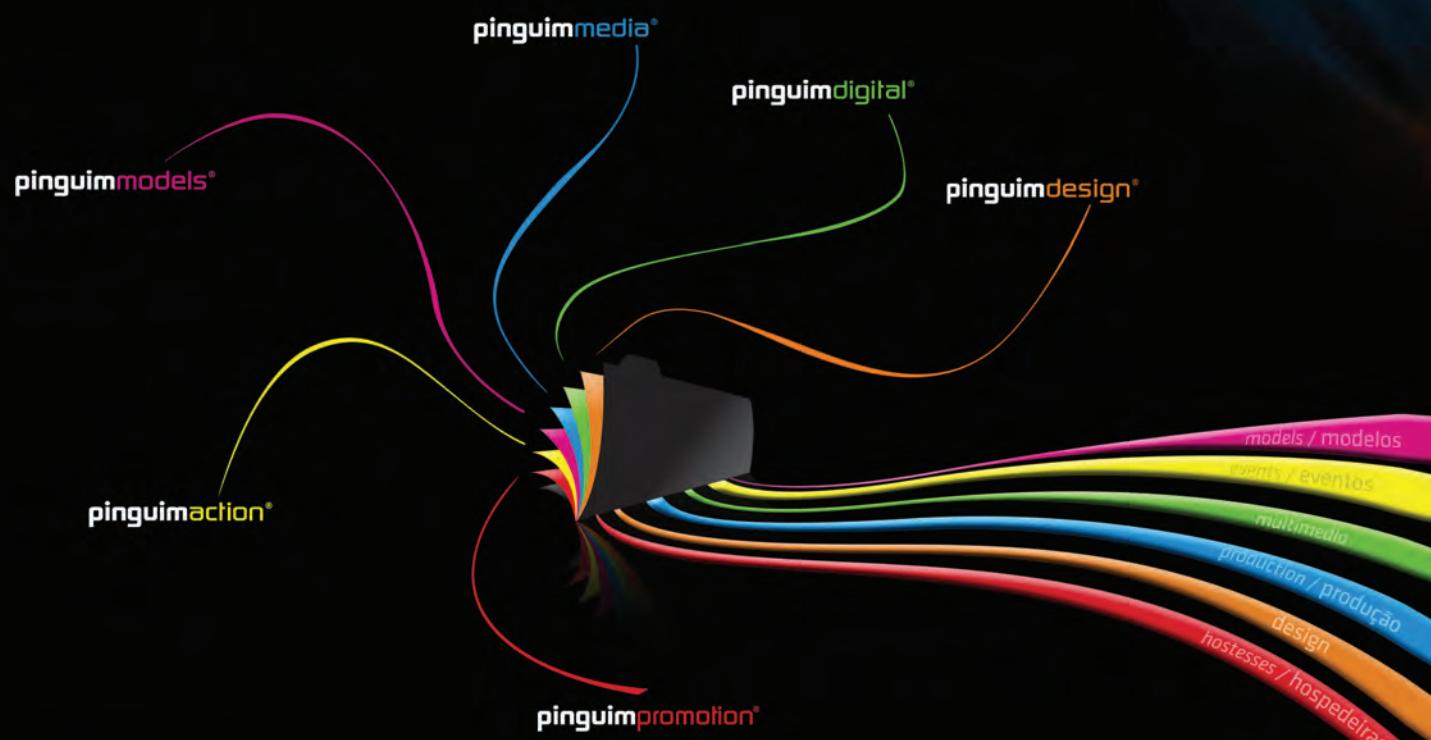
**DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS INTUMESCENTES
EM AMBIENTES DE ELEVADA HUMIDADE**

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO COBRE NUM SOLO
PORTUGUÊS MODIFICADO COM ADIÇÃO DE CLORETO**



SITUADOS NUMA ROTA SEM LIMITES.
GERIMOS UM SONHO

LOCATED ON ROUTE WITHOUT LIMITS,
WE MANAGE A DREAM



- Design Gráfico / Graphic Design
- Packaging / Packaging
- Soluções Multimédia / Multimedia Solutions
- Websites / Websites
- Marketing / Marketing
- Assessoria de Imprensa / Media Consultancy
- Congressos e Eventos / Conferences and Events
- Hospedeiras e Promotoras / Hostess and Promoters
- Fotografia Profissional / Professional Photo
- Produção / Production
- Modelos / Models



CORROSÃO e PROTECÇÃO de MATERIAIS

2011, Jul / Ago / Set, Vol. 30, Nº 3

Órgão Oficial da Federação Europeia de Corrosão - FEC
Associação Ibero-Americana de Corrosão e Protecção - AICOP

FICHA TÉCNICA

Directora	Teresa Cunha Diamantino
Directora Adjunta	Isabel Figueira Vasques
Revisão	Rita Gonçalves
Conselho Técnico-Científico	Alda Simões (IST) Elisabete Almeida (Consultora) Gervásio Ferreira Pimenta (ISQ) Inês Fonseca (FCUL) João Machado (CIN) Jorge Correia (FCUL) José Gomes (Consultor) José Inácio Martins (FEUP) José M. Antelo (Consultor) José Vieira (SIKA) Leonor Corte-Real (Hempel) Luís Rocha (UM) Manuela Cavaco (APT) Manuela Salta (INEC, I. P.) Mário G. S. Ferreira (UA) Victor M. M. Lobo (UC) Zita Lourenço (Zetacorr)
Colaboradores Permanentes	Carlos Fonseca (INEB) César A. C. Sequeira (IST) Christopher M. A. Brett (UC) Fernando Fraga (CEPEL, BR) Fernando Jorge Monteiro (FEUP) Paula Rodrigues (INEC, I. P.) José Luís Nogueira (CIN) Luísa M. Abrantes (FCUL) Manuel Morcillo (CENIM, ES) Zehbour Panossian (IPT, BR)
Concepção Gráfica	Pinguim Design – Publicidade e Multimédia, Lda. Av. Dr. Antunes Guimarães, nº 1201, 1º, 4200 - 082, Porto www.pinguimdesign.com
Editor	LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P. Estrada do Paço do Lumiar, nº 22 1649-038 Lisboa Tel. +351 21 092 46 51 Fax. +351 21 716 26 41 revista.cpm@lneg.pt
Depósito Legal Tiragem Avulso Assinatura (4 números) Estudantes	28088/89 3000 exemplares € 6,50 € 24,00 € 18,50
Capa	Pinguim Design.

SUMÁRIO

COMENTÁRIO

77

ARTIGOS

Anticorrosive behaviour of different pretreatments on magnesium alloys. 78

D. de la Fuente, J. Simancas, B. Chico, L. Madueño, F. Camón and M.C. Blanco

Desempenho de revestimentos intumescentes em ambientes de elevada humidade. 85

H. M. Silva, M. P. Rodrigues e S. Cabral-Fonseca

Resistência à corrosão do cobre num solo português modificado com adição de cloretos. 92

Carla Dias, M. Manuel M. Neto e Inês Fonseca

INFORMAÇÃO

Notícias Breves	101
Regulamentação	103
Normalização	104
Calendário	106

Assinando a Revista “**Corrosão e Proteção de Materiais**” recebe directamente os 4 números anuais. Para tal, basta enviar este boletim preenchido, acompanhado da quantia respectiva em Cheque para LNEG, I.P., Laboratório de Materiais e Revestimentos (LMR) (Edifício E – R/C), Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, ao cuidado da Engº Isabel Figueira Vasques.



Ficha de Assinante da Revista 2011

Nome | Empresa | Instituição _____

Profissão | Cargo _____

Morada _____

Localidade _____ C.P. _____ País _____

Telef. _____ E-mail _____ Nº de Contribuinte _____

Assinatura _____

Portugal €24,00 Europa €49,00 Outros países €55,00

Estudantes €18,50 (Enviar fotocópia actualizada do cartão de estudante) Volume individual: €6,50

Envio cheque nº _____ Banco _____

Envio vale de correio nº _____

Assinante nº _____ (A preencher pelo Editor) Esta ficha de inscrição pode ser obtida em www.scielo.oces.mctes.pt

Laboratório Nacional de Energia
e Geologia - LNEG



Investigação e Desenvolvimento
no domínio das tecnologias
de Energia e Geologia,
promovendo a Inovação
Tecnológica.

Na Construção da Sustentabilidade



COMENTÁRIO



Alda Simões

Professora do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

A sociedade portuguesa vive dias de grande incerteza, em resultado de uma crise profunda que assola o País, por via do arrastamento internacional mas também consequência dos erros sucessivos quer a nível da governação, quer a nível de muitas empresas e em particular as do sector bancário, e sem excluir a sociedade civil, que de forma irresponsável embarcou em aventuras de consumo exagerado, tendo-se desta forma gerado uma factura pesada que nos próximos anos teremos de dolorosamente pagar.

Quando e como será ultrapassada esta recessão, é ainda uma incógnita. É possível que tenhamos de criar uma nova forma de pensar e agir, uma sociedade e uma economia renovadas, talvez menos consumistas, que cresçam de uma forma mais sustentada quer em termos económicos quer em termos de recursos naturais.

A indústria portuguesa é em geral considerada pouco inovadora e é sabido que em média os produtos que exportamos têm baixo valor acrescentado. Ora, de forma unânime, os analistas têm insistido na necessidade do aumento das exportações como meio de ultrapassar a crise, e a via para o conseguir deve passar essencialmente pelo acréscimo do valor acrescentado, através da inovação e do desenvolvimento de novos produtos, num mercado internacional altamente exigente e em transformação.

Neste cenário, a inovação é portanto um factor-chave, e a colaboração entre o sector empresarial, universidades e institutos de investigação, é uma janela de oportunidade pouco explorada mas capaz de abrir novas perspectivas de desenvolvimento. Tradicionalmente a Indústria e a Universidade têm vivido de costas voltadas, ao contrário do que acontece em países mais industrializados. Certamente a responsabilidade é repartida por ambos, mas se é verdade que os períodos de crise originam frequentemente períodos de desenvolvimento, esta será porventura a oportunidade para alterar este estado de coisas.

Esta Revista está a organizar este ano a sexta edição das Jornadas de Corrosão e Protecção de Materiais. Estas Jornadas, agora na sua sexta edição, são um bom exemplo de um fórum onde há troca de ideias entre diferentes sectores ligados à produção e a instituições de I&D. A participação de especialistas de diferentes proveniências é um ponto fulcral que importa acarinhar e que revela confiança mútua, essencial para que uma colaboração seja frutuosa.

Tal como vários políticos têm vindo a dizer, "never waste a good crisis". Ou seja, em tempos de crise as pessoas, as sociedades e as economias saem da sua zona de conforto e obrigam-se a mudar, e por via dessa mudança é possível abrir novas oportunidades de desenvolvimento. Esperemos que esta crise permita o arranque de novas indústrias e um aumento da nossa competitividade, capaz de gerar um melhor futuro para as gerações vindouras. Saibamos aproveitar a crise!

ANTICORROSION BEHAVIOUR OF DIFFERENT PRETREATMENTS ON MAGNESIUM ALLOYS

Artigo submetido em Junho de 2011 e aceite em Julho de 2011

D. de la Fuente^{1*}, J. Simancas¹, B. Chico¹, L. Madueño², F. Camón² and M. C. Blanco²

Abstract

Conventional anticorrosive protection technologies for magnesium alloys are based on the use of chromates, both in pretreatments and primers. However, due to health and environmental reasons these technologies are being abandoned. An added problem in the painting of magnesium alloys is the high reactivity of magnesium substrates, which may lead to underfilm corrosion and detachment of the paint system. Therefore, the selection of a suitable pretreatment is crucial. Our research seeks to advance in the development of new Cr(VI)-free surface pretreatments applied on different magnesium alloys prior to painting. Different corrosion tests have been carried out in natural and accelerated environments. Electrochemical characterisation by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) has been also performed. The results show a notably better anticorrosive behaviour of the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings compared to the other pretreatments studied for all the considered magnesium alloys.

Keywords: Magnesium Alloys, Conversion Coatings, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), Atmospheric Corrosion

COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DE DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS DE LIGAS DE MAGNÉSIO

Resumo

As tecnologias convencionais de protecção anticorrosiva de ligas de magnésio são baseadas no uso de cromatos, tanto nos pré-tratamentos como nos primários. No entanto, devido a razões de saúde e ambientais, estas tecnologias estão a ser abandonadas. Um problema adicional na pintura de ligas de magnésio é a alta reactividade de substratos de magnésio que pode conduzir à corrosão do substrato e destacamento do sistema de pintura. Assim, a escolha de um pré-tratamento adequado é crucial. A nossa investigação procurou avançar no desenvolvimento de novos pré-tratamentos de superfície livres de Cr(VI) aplicados sobre diferentes ligas de magnésio antes da pintura. Foram realizados diferentes testes de corrosão em ambientes naturais e de envelhecimento acelerado. A caracterização electroquímica por Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS) foi também realizada. Os resultados mostraram um comportamento anticorrosivo notavelmente melhor do revestimento obtido por Oxidação Electrolítica a Plasma (PEO) comparado com outros pré-tratamentos estudados para todas as ligas de magnésio consideradas.

Palavras-chave: Ligas de Magnésio, Revestimentos de Conversão, Oxidação Electrolítica a Plasma, Corrosão Atmosférica

1. INTRODUCTION

Magnesium is an interesting metal for transport's industries due to its excellent specific properties, which provide it with good features such as reduced weight and cost. However, elementary magnesium is a ductile and soft metal, so

it should be mixed with alloy elements in order to enhance their strength and corrosion resistance. Regarding their nomenclature, magnesium alloys can follow two alternatives, the European one or ASTM one, been the latest the most

used one. ASTM named alloys with:

- Two letters corresponding to the main alloying elements ([Table 1](#)).
- Two numbers that show the nominal percentage of these elements, as the nearest whole number.

¹National Centre for Metallurgical Research (CENIM/CSIC). Avda. Gregorio del Amo 8, 28040, Madrid, Spain

²National Institute for Aerospace Technologies (INTA), Cra de Ajalvir Km.4, 28850, Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain

*Corresponding author, e-mail: delafuente@cenim.csic.es

Table 1- Letters used for the main alloying elements in the ASTM nomenclature of magnesium alloys.

A - Al	B - Bi	C - Cu	D - Cd	E - Rare Earth
F - Fe	G - Mg	H - Th	K - Zr	L - Li
M - Mn	N - Ni	P - Pb	Q - Ag	R - Cr
S - Si	T - Sn	Y - Sb	W - Y	Z - Zn

- Variations are indicated with an end capital letter.

The good mechanical strength, formability, low density and practically unlimited availability of magnesium alloys makes them one of the most potentially interesting groups of structural materials for numerous industrial applications [1,2].

Environmental and energy consumption considerations have persuaded the automotive, aeronautical / aerospace and electronics sectors, among others, to focus increasingly on the use of more lightweight and environmentally-friendly materials, mainly by replacing aluminium and its alloys with magnesium alloys. Density of magnesium is 30 % lower than aluminium density. Therefore significant energy consumption could be obtained. Besides, it allows an additional reduction of energy consumption associated to casting and recycling processes, due to its lower specific heat capacity and enthalpy of fusion.

However, both magnesium and its alloys present a serious flaw in that their great chemical activity causes them to corrode easily in certain environments, especially in the presence of chlorides

[3,4]. Magnesium alloys are also susceptible to severe galvanic corrosion in contact with dissimilar metals, and to pitting corrosion. The in-service corrosion rate of magnesium alloys can be significantly lowered by avoiding poor designs, inclusions, surface contamination, galvanic couples and incorrectly applied surface protection schemes [5], but without doubt the most widely used and effective means of preventing corrosion is the application of protective coatings [6,7]. Practically all currently available coating technologies are applicable in the case of magnesium and its alloys and have come under increasing study in recent years. In particular, mention may be made of conversion coatings and pretreatments, electrodeposited metallic coatings, anodic coatings (anodising) and plasma electrolytic oxidation (PEO), coatings applied by physical vapour deposition (PVD), laser surface alloying and organic coatings [6,7].

Different hexavalent chrome compounds (chromates) have traditionally been used to great effect as metallic corrosion inhibiting pigments in conversion coatings and pretreatments and in paint formulations [8]. However, their high

toxicity and carcinogenic effect has led to limitations and even prohibitions on their use, giving rise to the development and promotion of alternative chrome-free conversion coatings such as silane-based technologies, composite coatings with a thick crystalline layer of high porosity, fluoride treatments, plasma-gel oxidising, plasma electrolytic oxide coatings, etc.

This paper analyses the corrosion behaviour of three magnesium-based substrates and investigates the protective properties of different pretreatments traditionally applied prior to the organic coating system: a conventional chromate chemical conversion coating, two chromate-free coatings, a silane-based coating, and two anodic treatments obtained by plasma electrolytic oxidation. The chromate treatment is not proposed as a realistic candidate for future application and serves as a reference system and a criterion for achievable protection quality.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Three different magnesium alloys have been studied: AZ31, AZ91 and AM60. Test specimens of (100x50) mm were cut from commercial AZ31 cold-

Table 2- Description of coatings tested.

NAME	DESCRIPTION
Cr	Commercial chromate-based conversion coating used as reference
Cr-Free 1	Chromate-free conversion coating based on titanium and zirconium hexafluoride
Cr-Free 2	Composite coating Chrome- and heavy-metal-free electrolyte with formation of a relatively thick and porous ceramic layer where barely soluble complex metal fluorides are formed and a sol-gel mechanism establishes a silicon-based ceramic phase
Silane	Polysiloxane-urethane primer based on silane technology
PEO 1	Ceramic coating obtained by Plasma Electrolytic Oxidation process 1
PEO 2	Ceramic coating obtained by Plasma Electrolytic Oxidation process 2

rolled sheets of 2 mm thickness, and specimens of the same dimensions but 5 mm thickness were cut from samples of AZ91 and AM60 obtained by die casting. Finally, (100x50x2) mm samples of AA2024 aluminium alloy were cut from commercial sheets and considered as reference material.

After surface preparation by grinding up to 1200 grade and degreasing-cleaning according to the manufacturers' instructions, six different coatings were applied on all the substrates (**Table 2**).

After coating application, cross sections of the coated samples were prepared and analysed by SEM/EDX using a JEOL model JSM6500f scanning electron microscope along with an Oxford Inca energy dispersion microanalysis system. The coated samples were also exposed to natural and artificial corrosion tests. For natural tests, two atmospheric exposure sites of different aggressivities were selected: the mildly aggressive urban atmosphere of Madrid, corrosivity category C2 according to ISO 9223 [9]; and the highly aggressive marine atmosphere of Cabo Vilano (A Coruña), corrosivity category C5 according to the same standard. The samples were evaluated after three months of exposure according to ISO 4628 [10]. Other specimens were artificially weathered in the laboratory by exposure to permanent condensing humidity (ISO 6270-1) [11], neutral salt fog (ISO 9227) [12] and an accelerated wet (salt fog)/dry/humidity cyclic test (ISO 11997-1) [13]. The samples were periodically evaluated according to ISO 4628 [10].

The anticorrosive performance of the coatings was also investigated by EIS in a classic three-electrode cell consisting of a silver/silver chloride reference electrode, a stainless steel counter electrode, and the coated or uncoated alloy specimens as the working electrode in horizontal position with a working area of 9.62 cm². EIS measurements were carried out at room temperature using a potentiostat/galvanostat (AutoLab EcoChemie PGSTAT30) equipped with an FRA2 frequency response analyser module. Frequency scans were performed by applying a ± 5 mV amplitude sinusoidal wave perturbation, close to the corrosion

potential. Five impedance sampling points were registered per decade of frequency. The analysed frequency range was from 100 kHz to 1 mHz and the electrolyte used was 0.1 M sodium sulphate solution. The impedance data was analysed using the ZView® electrochemical impedance software (Version 3.1c, Scribner Associates, Inc., USA).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Observation and analysis by SEM/EDX shows that Cr, Cr-Free 1 and Cr-Free 2 coatings present thickness values in the 0.5-2 µm range and compositions as expected, *i.e.* a significant presence of Cr in the reference chromate coating; of F, Zr, Ti and Si in Cr-Free coating 1; and of F and Si in Cr-Free coating 2. The silane-based coating presents thickness values in the 5-10 µm range. For their part, the two PEO coatings present thickness values in the 12-20 µm range, in the case of PEO 1, and a slightly lower 8-12 µm in the case of PEO 2. With regard to their composition, both coatings include a notable presence of P, Si, K and Na.

Figure 1 displays representative SEM images obtained in cross sections of the different coatings.

With regard to the anticorrosive behaviour of the coatings, it has been possible to establish significant differences after only three months of exposure in the marine atmosphere. In the less aggressive urban atmosphere, however, three months of exposure is insufficient to establish such differences. **Table 3** shows the

Table 3 - Degree of corrosion after three months of exposure in both atmospheres (ISO 4628-3).

	MARINE ATMOSPHERE				URBAN ATMOSPHERE			
	AZ31	AZ91	AM60	A2024	AZ31	AZ91	AM60	AA2024
Cr	5	2	5	1	1	0	1	0
Cr - Free 1	4	5	4	5	0	3	0	0
Cr - Free 2	4	5	4	5	0	0	0	0
Silane	2	3	3	2	1	0	2	0
PEO 1	1	1	0	0	0	0	0	0
PEO2	0	3	1	0	0	0	1	0

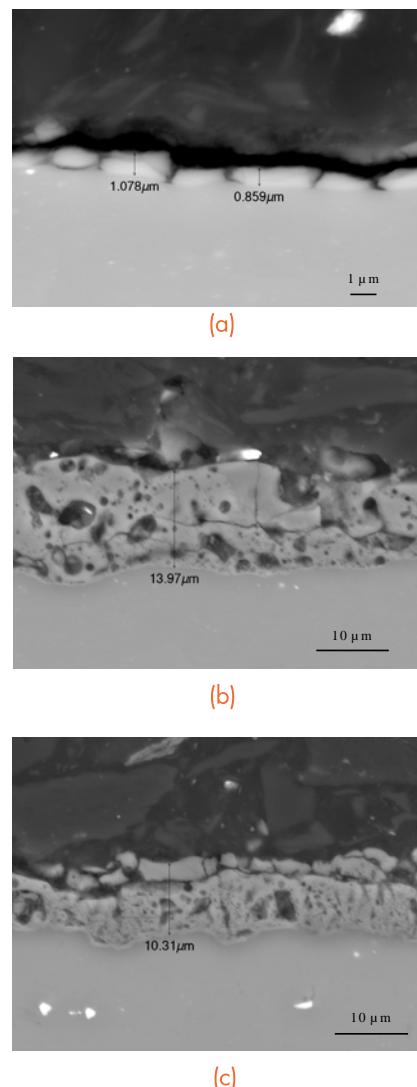


Fig. 1 - Cross section SEM image of AZ31: (a) with chromate coating, (b) with PEO 1 coating and (c) with PEO 2 coating.

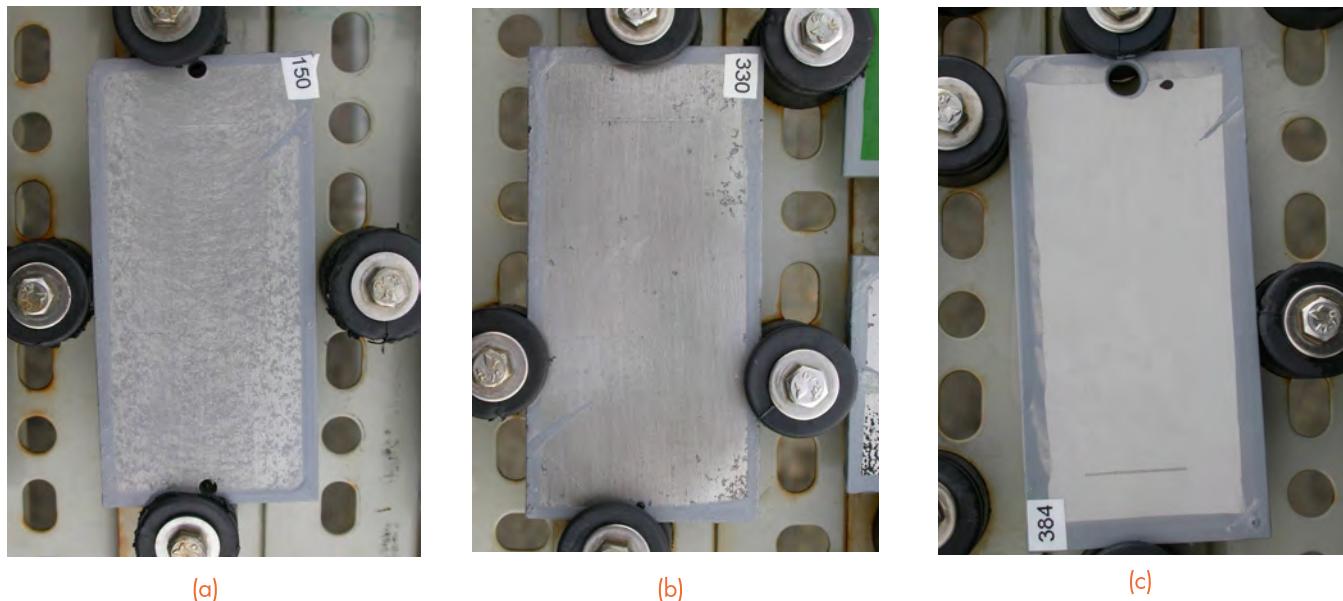


Fig. 2 - General aspect showed after 3 months of exposure in the marine atmosphere: (a) AZ91 + Cr-Free 2, (b) AZ31+Silane and (c) AM60+PEO1.

degree of corrosion presented by the magnesium alloys protected with the different coatings. Figure 2 displays the three different behaviours observed after three months of exposure in the marine atmosphere: (a) significant corrosion in the case of the Cr-Free systems, (b) isolate signs of corrosion in the case of the Silane system and (c) no signs of degradation in the case of the PEO coatings.

In general it is seen that all the magnesium alloys present slightly poorer behaviour than the AA2024 aluminium alloy. With regard to the coatings, both PEO coatings clearly offer better behaviour than the Cr and Cr - Free coatings, while the silane-based coating shows intermediate behaviour. This tendency is also evidently related with the thickness applied in each case. It is also observed that the chromate-based coating still offers slightly better behaviour than its possible chrome-free replacements. As to the PEO coatings, PEO 1 also presents slightly better behaviour than PEO 2, though it should be taken into account that the former has a greater applied thickness.

Figures 3-5 offer a summary of the results obtained in accelerated exposure tests in climate cabinets, showing the number of hours necessary to reach grade 3 corrosion according to standard ISO 4628 [10].

As can be seen, the aluminium alloy again shows slightly better behaviour than the magnesium alloys, especially

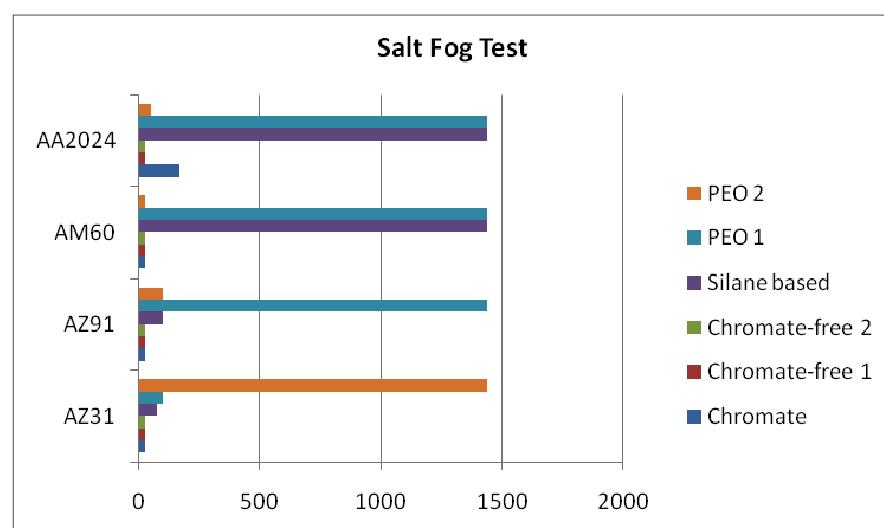


Fig. 3 - Number of hours in the Salt Fog Test to reach grade 3 corrosion according to ISO (4628-3).

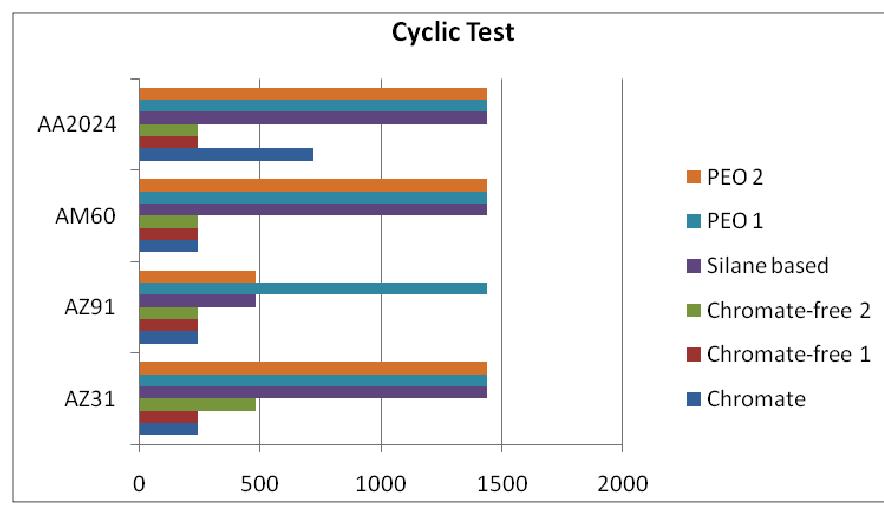


Fig. 4 - Number of hours in the Cyclic Test to reach grade 3 corrosion according to ISO 4628-3.

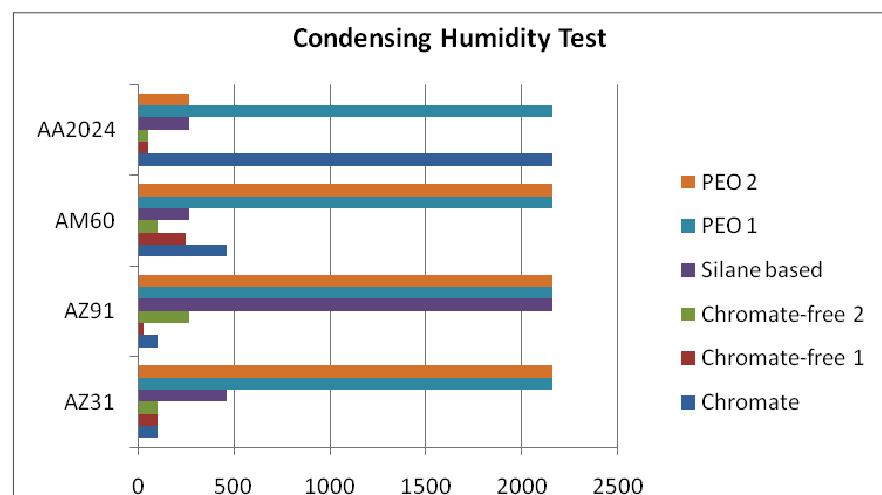


Fig. 5 - Number of hours in the Condensing Humidity Test to reach grade 3 corrosion according to ISO 4628-3.

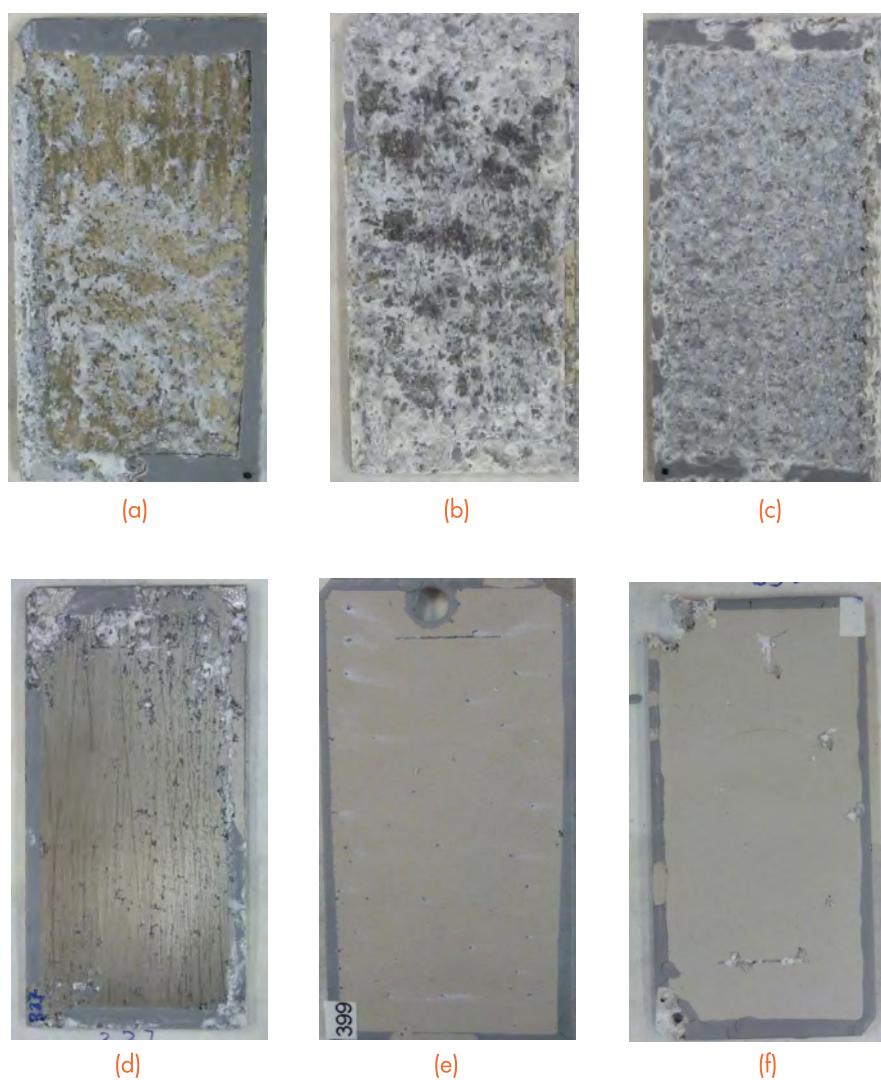


Fig. 6 - General aspect showed in the salt fog test: (a) AZ31+Cr after 24 h of exposure, (b) AZ31+ Cr-Free 1 after 24 h of exposure, (c) AZ31+ Cr-Free 2 after 24 h of exposure, (d) AZ31+ Silane after 72 h of exposure, (e) AZ31+PEO1 after 96 h of exposure and (f) AZ31+PEO2 after 1440 h of exposure.

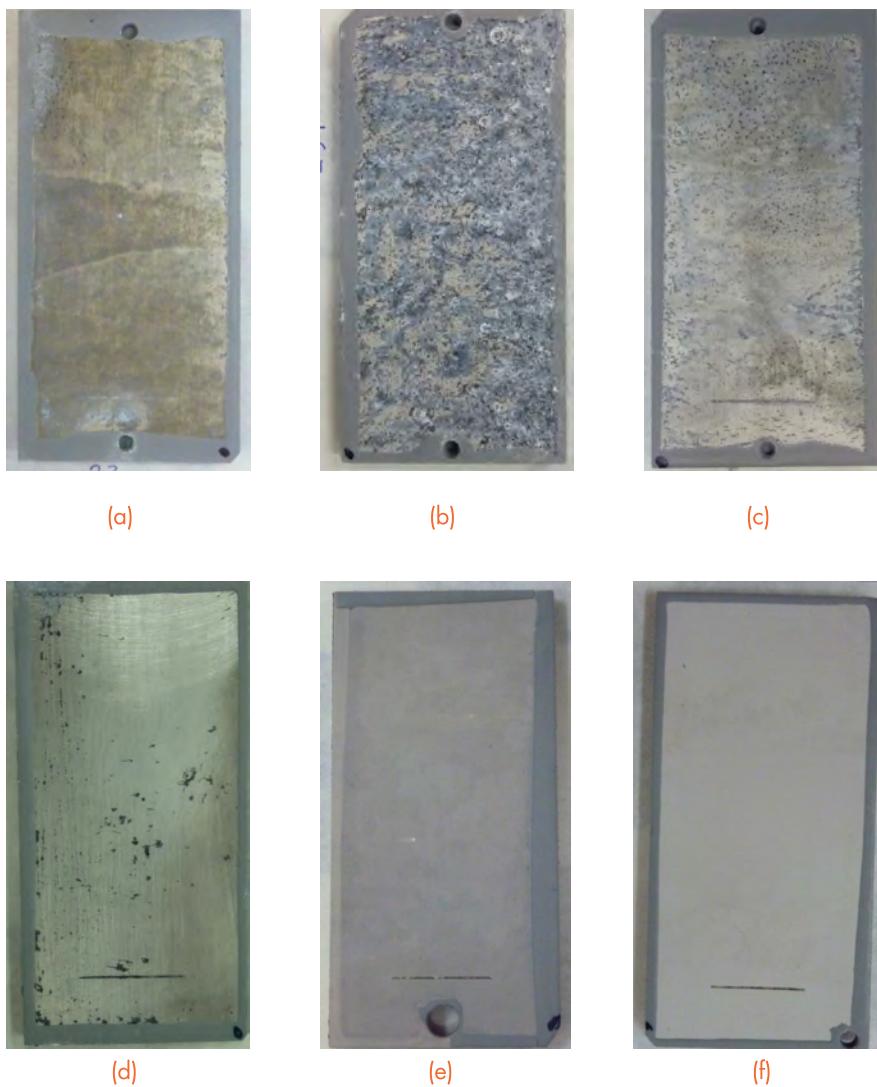
in combination with the chromate coating. Similarly, the PEO coatings again present notably better behaviour, arriving at the end of the test in most of the cases, i.e. 1440 h in the salt fog and cyclic tests and 2100 h in the permanent humidity condensation test, without reaching grade 3 corrosion according to ISO 4628 [10]. PEO 1 also presents slightly better behaviour than PEO 2. As in the natural exposure test, the silane-based coating presents intermediate behaviour between Cr-Free coatings and PEO coatings. Differences cannot be established between the two chrome-free conversion coatings, since both present very similar behaviour which is slightly poorer than that of the chromate, as has already been noted.

To illustrate these results, Figures 6-8 display as example, the general aspect showed by the different systems after exposure in the salt fog test, cyclic test and permanent humidity condensation test, respectively. As can be seen, and as commented before, the silane-based coating presents intermediate behaviour between the Cr-Free coatings and PEO coatings, being the latest the best, especially PEO 1. Regarding the Cr and Cr Free coatings the ranking, from best to worst, would be Cr >> Cr-Free 2 > Cr-Free 1.

With regard to electrochemical tests, Table 4 sets out the charge transfer resistance (R_{tc}) and electrochemical double layer capacitance (C_{dl}) values obtained by EIS after different times for alloy AZ31 in bare condition and with the different coatings. Cr and Cr-Free pretreatments present a certain protective character, in view of the slightly higher R_{tc} values than the bare alloy. These values generally increase with exposure time, but basically as a consequence of the accumulation of corrosion products. The tendency observed with these pretreatments is inverted in the case of the PEO coatings. For both PEO coatings the R_{tc} decreases slightly with time, indicating a certain degradation of the coating. Even so, it is notable that the R_{tc} values on PEO coatings are several orders of magnitude higher, and the C_{dl} values several orders of magnitude lower, than those shown by the Cr and Cr-Free

Table 4 - R_{ct} and C_{dl} at different times for alloy AZ31.

	AZ31		AZ31+Cr		AZ31+Cr Free 1		AZ31+Cr Free 2		AZ31+PEO 1		AZ31+PEO 2	
	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)										
0 h	110	5.2E-05	373	2.3E-05	328	3.4E-05	119	3.3E-05	1.2E+05	1.6E-06	2.9E+05	4.5E-07
24 h	239	1.1E-04	404	4.5E-05	939	4.9E-05	559	5.2E-05	5.1E+04	8.9E-07	1.6E+05	7.4E-07
48 h	405	1.1E-04	448	4.8E-05	706	6.1E-05	601	5.3E-05	1.4E+04	1.6E-06	1.4E+05	8.9E-07
168 h	868	1.2E-04	629	4.4E-05	392	6.4E-05	1401	3.8E-05	4.3E+04	2.7E-06	1.5E+04	7.8E-07

**Fig. 7** - General aspect showed in the cyclic test: (a) AM60+Cr after 240 h of exposure, (b) AM60+Cr Free 1 after 240 h of exposure, (c) AM60+Cr Free 2 after 240 h of exposure, (d) AM60+Silane after 1440 h of exposure, (e) AM60+PEO1 after 1440 h of exposure and (f) AM60+PEO 2 after 1440 h of exposure.

coatings. This shows that the corrosion protection method, in the case of the PEO systems, consists of interposing a notable physical barrier. However, the Cr and Cr-Free systems present a barrier based on the formation of a fine layer of protective stable oxides, but whose thickness is very small and cannot be considered a significant physical barrier.

4. CONCLUSIONS

The anticorrosive behaviour of different pretreatments applied to magnesium alloys has been assessed and although the corrosion tests used were too severe for many of them, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings have shown an acceptable good behaviour. The use of a PEO coating in combination with a suitable and compatible topcoat would presumably even increase its performance.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge financial support for this work from the Ministry of Science and Innovation of Spain (MICYT-MAT 2008-06512).

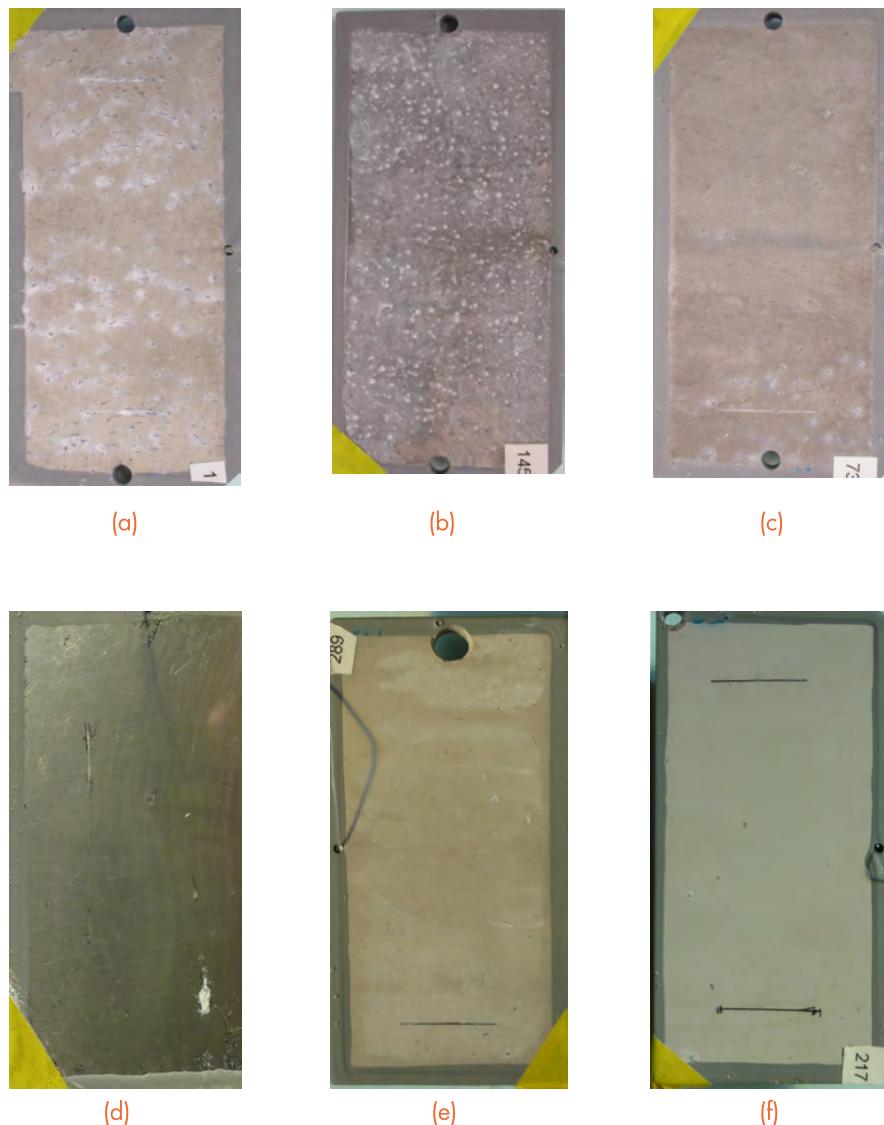


Fig. 8 - General aspect showed in the permanent humidity condensation test: (a) AZ91+Cr after 456 h of exposure, (b) AZ91+Cr Free 1 after 456 h of exposure, (c) AZ91+Cr Free 2 after 456 h of exposure, (d) AZ91+Silane after 2100 h of exposure, (e) AZ91+PEO 1 after 2100 h of exposure and (f) AZ91+PEO 2 after 2100 h of exposure.

REFERENCES

- [1] - J. F. King, *Mater. Sci. Tech.*, 23 (1), 1 (2007).
- [2] - E. Aghion and B. Bronfin, *Mater. Sci. Forum*, 350-353, 19 (2000).
- [3] - G. L. Makar and J. Kruger, *Int. Mater. Rev.*, 38 (3), 138 (1993).
- [4] - E. Ghali, W. Dietzel and K. U. Kainer, *J. Mater. Eng. Perform.*, 13 (5), 517 (2004).
- [5] - D. S. Tawil (Corrosion and surface protection developments), in *Proceedings of Magnesium Technology*, London, UK, p. 66 (1986).
- [6] - J. E. Gray, B. Luan, *J. Alloy. Compd.*, 336, 88 (2002).
- [7] - S. Natarajan, V. Sivan, P. G. Tennyson et al., *Corros. Prevent. Contr.*, 51 (4), 142 (2004).
- [8] - P. L. Hagans and C. M. Hass (Chromate conversion coatings) in *Surface Engineering*, ASM Handbook, Vol. 5, 405 (1994).
- [9] - ISO 9223:1992. (Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres – Classification), ISO, Geneve, Switzerland (1992).
- [10] - ISO 4628:2003. (Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance), ISO, Geneve, Switzerland (2003).
- [11] - ISO 6270-1:1998. (Paints and varnishes-Determination of resistance to humidity Part 1: Continuous condensation), ISO, Geneve, Switzerland (1998).
- [12] - ISO 9227:2006. (Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests), ISO, Geneve, Switzerland (2006).
- [13] - ISO 11997-1:2005. (Paints and varnishes - Determination of resistance to cyclic corrosion conditions - Part 1: Wet (salt fog)/dry/humidity), ISO, Geneve, Switzerland (2005).

DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS INTUMESCENTES EM AMBIENTES DE ELEVADA HUMIDADE

Artigo submetido em Junho de 2011 e aceite em Julho de 2011

H. M. Silva^{1*}, M. P. Rodrigues¹ e S. Cabral-Fonseca¹

Resumo

Com o objectivo de avaliar a influência do contacto com a água, no desempenho dos revestimentos intumescentes usados na protecção ao fogo de estruturas de aço, procedeu-se à sua exposição a diferentes condições de humidade. O efeito dessa exposição foi analisado por Termogravimetria (TG) e por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Para avaliar o impacto dessa exposição na capacidade de intumescência dos revestimentos, analisou-se o seu comportamento, submetendo-os a uma temperatura de 750 °C.

Os resultados obtidos sugerem que, em ambientes de elevada humidade, os componentes responsáveis pelo processo de intumescência podem ser lixiviados, com consequências adversas na formação da camada de isolamento que protege a estrutura.

Palavras-Chave: Tintas Intumescentes, Protecção ao Fogo, Estabilidade Térmica, Degradação Térmica

PERFORMANCE OF INTUMESCENT COATINGS IN HIGH-HUMIDITY ENVIRONMENTS

Abstract

In order to evaluate the influence of the contact with water, on the behaviour of intumescent coatings used for protection of steel structures, the coatings were exposed to different humid environments. The effects of the exposure conditions on the coatings behaviour were analysed by Thermogravimetry (TG) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In addition, the foam layer behaviour of the coatings was evaluated by exposure in a muffle furnace at 750 °C.

The results obtained suggest that the presence of water can cause the lost of the coatings components responsible for the intumescent process, with adverse consequences to the formation of the insulate barrier layer that protects the structure.

Keywords: Intumescent Coatings, Fire Protection, Thermal Stability, Thermal Degradation

1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos por pintura intumescentes usados na protecção passiva ao fogo de estruturas de aço, são formulados com certos componentes activos, que sob a acção do calor, reagem entre si para formar uma camada carbo-

nosa que isola termicamente o suporte metálico. Geralmente esses componentes activos consistem numa fonte de ácido (designado por catalisador ou por agente desidratante, normalmente o polifosfato de amónio ou um ácido

mineral), uma fonte de carbono (agente carbonífero, por exemplo o pentaeritritol) e um agente expansor (normalmente compostos nitrogenados, por exemplo a melamina) [1, 2].

O mecanismo de intumescência [3-6]

¹Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Avenida do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa

* A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: hmsilva@lnc.pt

inicia-se a cerca de 200 °C com a decomposição do polifosfato de amónio para formar o ácido fosfórico (ácido mineral), o amoníaco e a água. Numa segunda etapa, o pentaeritritol reage com o ácido mineral para formar o resíduo carbonoso. Finalmente, entre os 300 °C e os 400 °C, o agente expansor decompõe-se libertando gases que fazem expandir a camada do resíduo carbonoso, que se torna num material relativamente estável a temperaturas na gama entre (430-560) °C [7]. Acima destas temperaturas ocorrem reacções de oxidação, com formação de uma camada multicelular com baixa condutividade térmica. Esta camada funciona como uma barreira isolante que impede a transferência de calor para o substrato durante um determinado período de tempo.

Em caso de incêndio, para que se forme a camada isolante, é necessário que a decomposição dos componentes activos ocorra numa sequência adequada de temperaturas durante as reacções de intumescência [4].

Os componentes activos, que são solúveis em água, podem sofrer um processo de lixiviação, em situações de exposição à acção da água ou em ambientes com humidade elevada, com a consequente perda de capacidade de intumescência [8].

Note-se que, mesmo que não se preveja que o revestimento intumescente vá estar exposto directamente à influência da água durante o tempo de serviço da estrutura, na fase de construção pode ocasionalmente ficar sujeito a condições adversas, como condensação de água ou mesmo contacto com chuva.

No presente estudo avaliou-se a resistência à acção da água de alguns revestimentos intumescentes disponíveis no mercado após exposição em ambientes com humidades extremas, por imersão em água e por exposição numa câmara com condensação contínua à temperatura de 40 °C.

O efeito dessa exposição nos componentes activos do revestimento foi analisado por termogravimetria (TG) e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Além disso, para avaliar o impacto dessa exposição

na capacidade de intumescência dos revestimentos, analisou-se o seu comportamento a temperatura elevada por exposição numa mufla a 750 °C. Adicionalmente, após o período de exposição dos revestimentos em condições de imersão, recolheram-se amostras de água de imersão com o objectivo de averiguar a natureza e intensidade da possível lixiviação de componentes do revestimento. Para tal, analisou-se o resíduo da evaporação por FTIR.

2. MATERIAIS

Foram estudadas três tintas intumescentes usadas na protecção ao fogo de estruturas de aço: uma acrílica-estirenada de base solvente (designada pela letra "A") e duas aquosas e com base em poliacetato de vinilo (designadas pelas letras "B" e "C").

As tintas foram aplicadas à trincha em painéis de aço com dimensões de (150 x 75 x 1) mm. Foram preparados três provetes para cada tinta por aplicação de demãos sucessivas até atingirem cerca de 3 mm de espessura (tintas A e C) e 2 mm de espessura (tinta B). O intervalo de aplicação entre demãos foi de 24 horas, permanecendo depois os provetes durante 48 horas em ambiente controlado à temperatura de (23 ± 3) °C e (50 ± 5) % de humidade relativa, até serem sujeitos aos diferentes ambientes de exposição.

3. METODOLOGIA

3.1. Ambientes de exposição

Os revestimentos A, B e C foram expostos às seguintes condições ambientais:

- i) Condições atmosféricas laboratoriais (CL) – em sala condicionada a (23 ± 3) °C e (50 ± 5) % humidade relativa, durante 1 mês.
- ii) Condições de condensação continua (CC) – em câmara a (40 ± 3) °C com atmosfera saturada e condensação contínua, durante 1 mês.

- iii) Condições de imersão (CI) – imersão em recipientes com água desmineralizada, numa sala a (23 ± 3) °C, durante 2 semanas.

3.2. Métodos de caracterização

Após exposição nos ambientes acima referidos, as amostras destacadas do substrato de aço de cada um dos provetes expostos foram condicionadas numa estufa a (30 ± 3) °C até massa constante para posterior caracterização por TG e FTIR.

Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi usada para detectar se a exposição dos revestimentos intumescentes a condições de humidade elevada provoca alterações no seu comportamento térmico e consequentemente na sua capacidade de resistir ao fogo.

Foi usada uma termobalança da marca Setaram, modelo TGA-92. As amostras, com cerca de 20 mg, foram colocadas num cadiño de alumina e sujeitas a taxas de aquecimento de 10 °C/min, na gama de temperatura dos (30-850) °C, numa atmosfera de oxigénio com um caudal de 50 mL/min.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi usada para comparar o efeito das diferentes condições de exposição na composição química dos revestimentos e para identificar os constituintes activos presentes no material residual remanescente após evaporação da água proveniente da imersão dos provetes.

Os espectros no infravermelho das amostras preparadas pela técnica da pastilha de KBr foram obtidos com um espectrofotómetro FTIR da marca Nicolet, modelo Magna IR 550, equipado com um detector DTGS, efectuando 32 varrimentos na gama de (400 a 4000) cm⁻¹, com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

Avaliação da capacidade de intumescência

Para avaliar o comportamento dos revestimentos em situação de incêndio após exposição nos ambientes acima descritos, nomeadamente por formação da camada isoladora, procedeu-se ao seu aquecimento numa mufla a 750 °C, durante 10 minutos. Para isso, destacou-se do substrato de aço uma amostra da película de cada um dos revestimentos expostos e, depois do aquecimento, comparou-se visualmente a diferença de comportamentos, no que respeita à sua capacidade de intumescência.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise por Termogravimetria (TG)

Os termogramas TG e DTG (derivada da curva TG) obtidos com os revestimentos A, B e C são apresentados nas Figs. 1, 2 e 3.

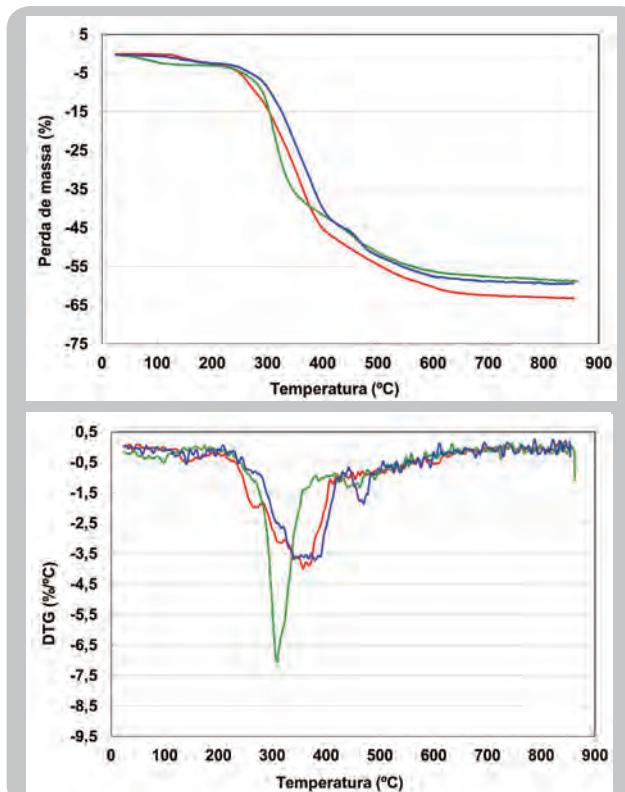


Fig. 1 - Curvas TG e DTG do revestimento A apó...
exposição: CL (vermelho), CC (verde) e CI (azul).

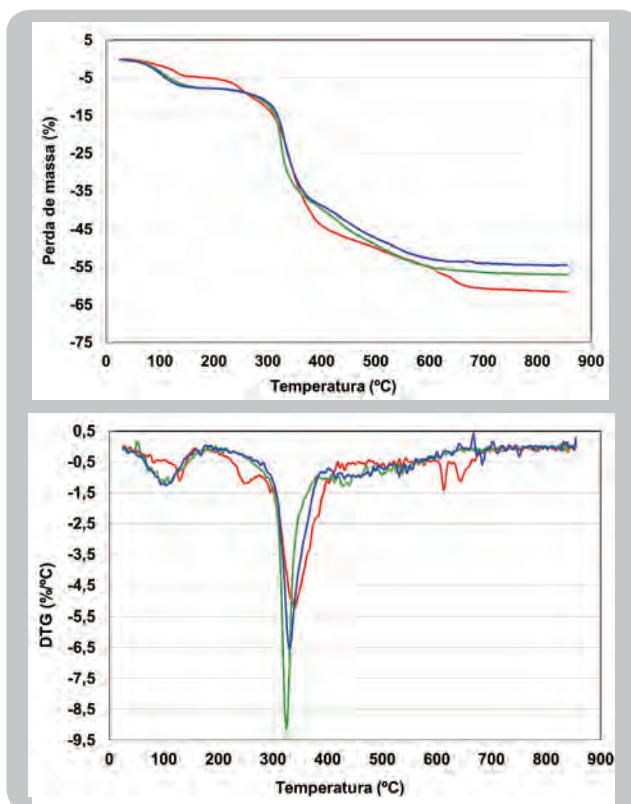


Fig. 2 - Curvas TG e DTG do revestimento B apó...
exposição: CL (vermelho), CC (verde) e CI (azul).

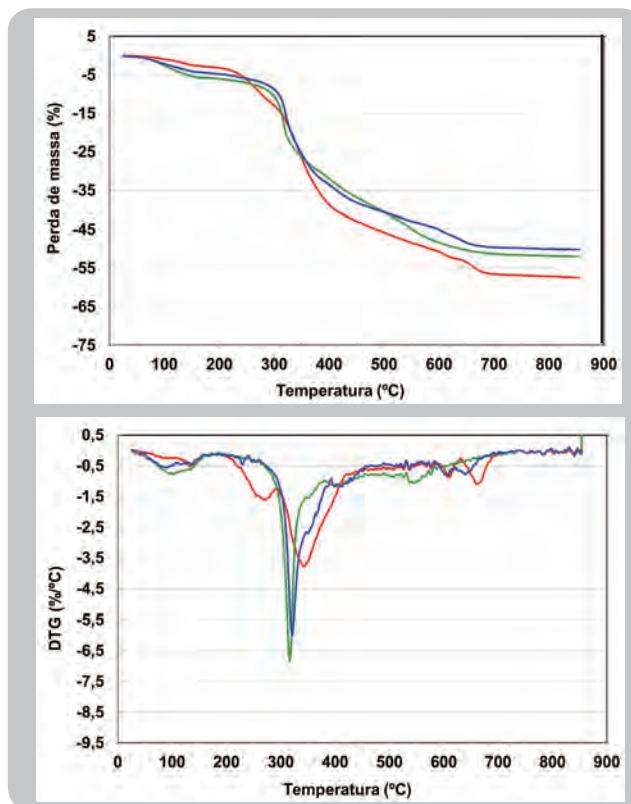


Fig. 3 - Curvas TG e DTG do revestimento C apó...
exposição: CL (vermelho), CC (verde) e CI (azul).

A observação dos termogramas dos três revestimentos permite verificar diferenças no comportamento térmico após a exposição aos diferentes ambientes. Inicialmente entre os 25 °C e os 200 °C, dá-se uma perda de massa nos três revestimentos, muito provavelmente devido à perda de água e de constituintes voláteis. A partir dos 200 °C ocorrem as alterações mais significativas, devido ao início do mecanismo de intumescência.

Na condição CL, entre os (200-400) °C, observam-se nos três revestimentos vários declives nas curvas TG, que correspondem a outros tantos picos na curva DTG, indicando a existência de várias reacções e decomposições no processo de degradação [9]. Nesta região, inicia-se a formação do material intumescente [4-6], com a interacção dos produtos da reacção dos componentes activos com os produtos de degradação do ligante [10].

Nas condições de exposição a ambientes de elevada humidade CC e CL, entre os (200-300) °C, verifica-se que os três revestimentos apresentam taxas de decomposição ligeiramente inferiores às da condição CL, que se traduz em curvas TG com menos etapas de degradação, provavelmente devido à perda dos componentes activos.

Com excepção do revestimento A na condição CL (Fig. 1), nas condições de exposição CC e CL, as taxas de decomposição que ocorrem a partir dos 300 °C são superiores à da condição CL, o que se traduz em curvas DTG com um pico mais estreito e de maior intensidade. Nos revestimentos expostos à condição CC a taxa de perda de massa é superior, indicando que esta condição teve um efeito mais negativo na estabilidade térmica dos revestimentos estudados. Além disso, nos revestimentos expostos às condições CL e CC (com excepção do revestimento A na condição CL), verifica-se que a temperatura à qual a taxa de perda de massa atinge o máximo é menor do que na condição CL, indicando que ocorre uma redução da sua estabilidade térmica. O revestimento A exposto à condição CL (Fig. 1) apresenta uma

estabilidade térmica semelhante à da condição CL (curvas DTG semelhantes). Este facto pode ser explicado por se tratar de um revestimento base solvente que possivelmente tem uma permeabilidade à água, à temperatura ambiente, inferior à dos revestimentos de base aquosa.

Entre os (400-700) °C, na condição CL, verifica-se uma maior estabilidade térmica do resíduo resultante da degradação térmica nos três revestimentos, que se traduz na diminuição do declive da curva TG e numa taxa de perda de massa mais baixa (curva DTG). Nesta gama de temperaturas termina a formação do resíduo carbonoso e dá-se a formação da camada multicelular com baixa condutividade térmica, por oxidação desse resíduo [7, 11]. Nas condições CL e CC verifica-se também uma maior estabilidade térmica do material formado, uma vez que as principais reacções de intumescência e de

degradação térmica já ocorreram na gama entre os (200-400) °C.

No decurso das diferentes etapas do processo de degradação térmica a perda de massa apresentada pelos três revestimentos, nas três condições, foi variando até um valor final que se manteve estável a partir de cerca de 700 °C. Na Tabela 1 apresentam-se as percentagens de perda de massa nas várias etapas.

A análise dos termogramas e a apreciação dos valores de perda de massa apresentados na Tabela 1, permite concluir que após exposição dos revestimentos a ambientes com humidade elevada, o comportamento térmico dos revestimentos se alterou, em especial na gama (200-400) °C. De facto nas tintas expostas às condições CC e CL, a perda de massa é menor do que nas expostas à condição CL, confirmando que alguns dos constituintes orgânicos já não estavam presentes no revestimento aquando da análise termogravimétrica.

Tabela 1 – Perda de massa (%) dos revestimentos nas três condições de exposição, em função da temperatura.

Revestimento	Gama (°C)	Condições de exposição		
		CL	CC	CI
A	25-200	2,5	3,1	2,5
	200-400	42,7	38,6	37,4
	400-700	17,2	15,9	18,9
	Total	62,4	57,6	58,8
B	25-200	5,2	7,8	7,8
	200-400	38,8	32	31,1
	400-700	16,7	16,6	15,2
	Total	60,7	56,4	54,1
C	25-200	3,2	6	4,8
	200-400	35,5	26	28,7
	400-700	17,8	19,3	16,1
	Total	56,5	51,3	49,6

4.2. Análise da composição por FTIR

Os espectros no infravermelho dos revestimentos A, B e C obtidos após as três condições de exposição (CL, CC e CL) encontram-se ilustrados nas Figs. 4, 5 e 6. Na condição CL, todos os revestimentos A, B e C apresentam as bandas de absorção a 3469 cm^{-1} , 3418 cm^{-1} , 3133 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 813 cm^{-1} características da melamina [12] e a 3327 cm^{-1} e a 1015 cm^{-1} atribuídas ao pentaeritritol [12]. O polifosfato de amónio com bandas características a 1256 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} , 897 cm^{-1} e 486 cm^{-1} [13,14] é identificado principalmente no revestimento B pelas bandas a 1075 cm^{-1} , 899 cm^{-1} e 476 cm^{-1} , mas também no revestimento A pelas bandas a 1275 cm^{-1} e 474 cm^{-1} e no revestimento C pelas bandas a 1078 cm^{-1} e 475 cm^{-1} .

Após exposição nas condições CC e Cl, observam-se diferenças nos espectros de todos os revestimentos, relativamente aos obtidos na condição Cl:

- (i) Nos revestimentos A, B e C as bandas atribuídas ao pentaeritritol estão ausentes;
 - (ii) As bandas atribuídas à melamina estão igualmente ausentes nos revestimentos A e B após as condições CC e CI e no revestimento C após a condição CC. Na condição CI, detecta-se ainda no revestimento C a presença de melamina, embora numa proporção mais reduzida;
 - (iii) As bandas atribuídas ao polifosfato de amónio estão presentes nos três revestimentos e com uma maior intensidade do que na condição CI.

A análise por FTIR dos resíduos obtidos após a evaporação da água em que os revestimentos A, B e C estiveram imersos (Fig. 7), permitiu confirmar a presença de pentaeritritol (bandas de absorção características a 3327 cm^{-1} e a 1015 cm^{-1}). Detectam-se ainda vestígios de polifosfato de amônio (banda a 475 cm^{-1}).

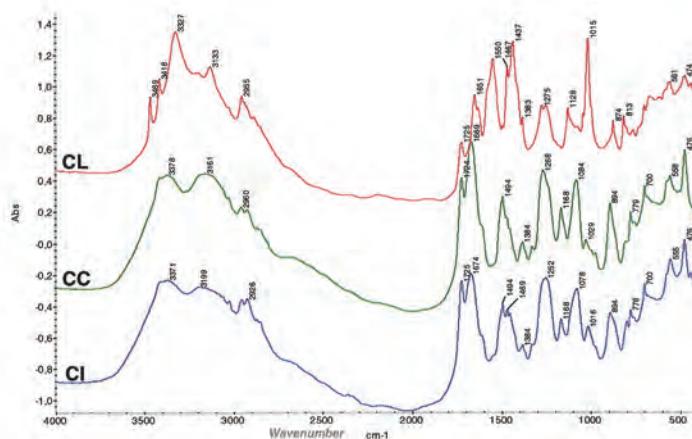


Fig. 4 - Espectros FTIR do revestimento A após exposição: CL (vermelho), CC (verde) e CI (azul).

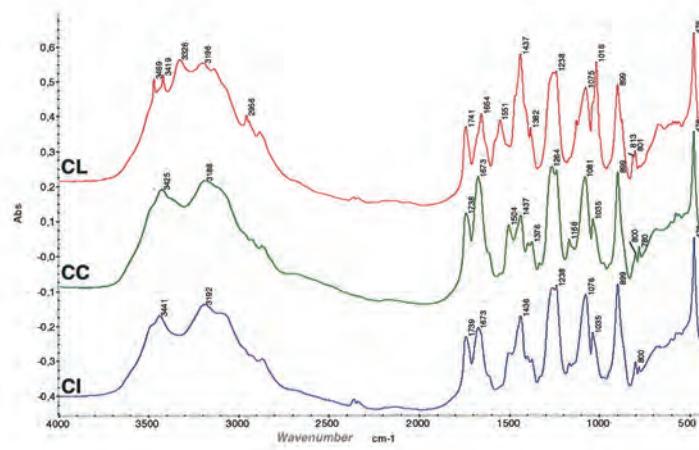


Fig. 5 - Espectros FTIR do revestimento B após exposição: CL (vermelho), CC (verde) e CI (azul).

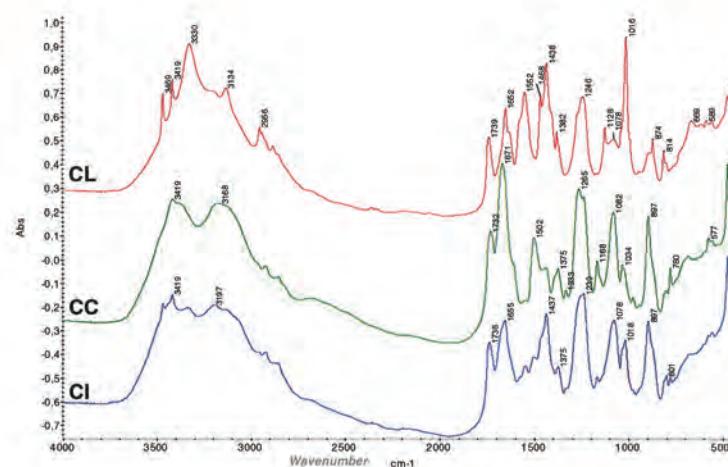


Fig. 6 - Espectros FTIR do revestimento C após exposição: CL (vermelho), CC (verde) e CI (azul).

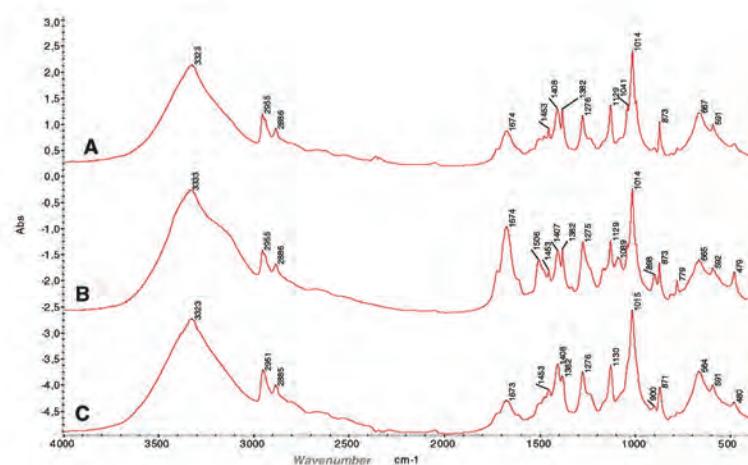


Fig. 7 -

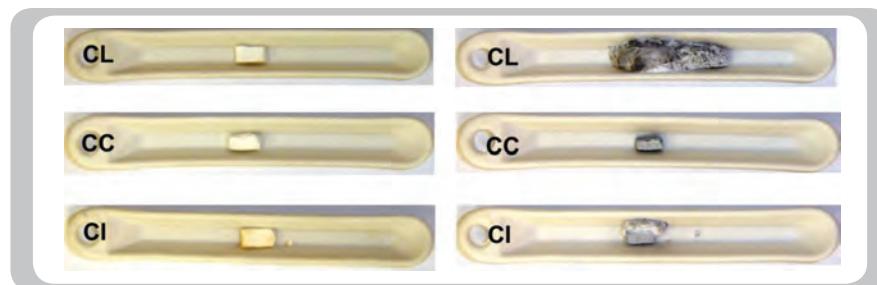


Fig. 8 - Revestimento A antes (esquerda) e depois (direita) da avaliação da intumescência para as três condições de exposição (CL, CC e CI).

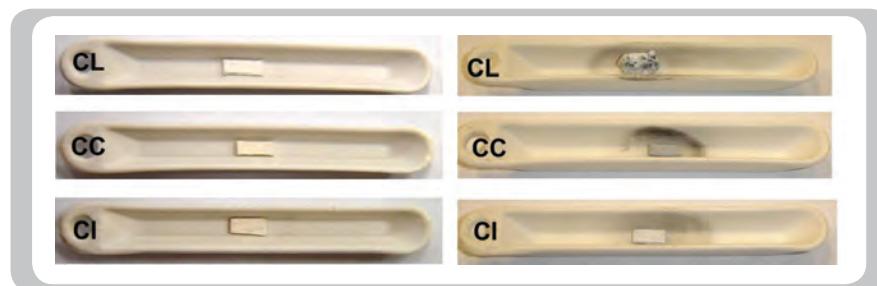


Fig. 9 - Revestimento B antes (esquerda) e depois (direita) da avaliação da intumescência para as três condições de exposição (CL, CC, CI).

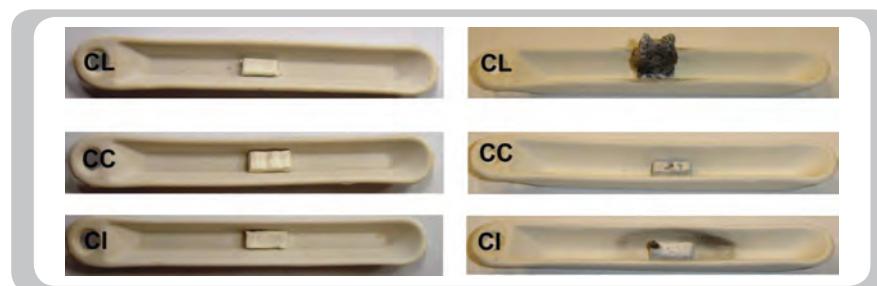


Fig. 10 - Revestimento C antes (esquerda) e depois (direita) da avaliação da intumescência para as três condições de exposição (CL, CC, CI).

4.3. Avaliação da capacidade de intumescência

Nas Fig. 8, 9 e 10 apresenta-se o aspecto dos revestimentos A, B e C expostos às condições CL, CC e CI, antes e após a avaliação da sua capacidade de intumescência, por aquecimento numa mufla a 750 °C.

A formação de uma camada expandida é um requisito essencial num sistema intumescente [15]. Como se pode verificar a expansão da camada é observada nos três revestimentos na condição CL. Nos revestimentos A e C na condição CI observa-se apenas uma ligeira expansão da camada. Por outro lado, no revestimento B nas condições CC e CI e nos revestimentos A e C na condição CC, não se observa a intumescência.

5. CONCLUSÕES

A análise por termogravimetria permitiu verificar que após a exposição a condições de humidade elevada, o comportamento térmico dos revestimentos se altera substancialmente e de forma adversa, como é confirmado pela ausência ou redução da intumescência. A análise por FTIR comprovou que alguns componentes activos, em especial o pentaeritritol, são lixiviados pela acção da água. Esta perda pode ter consequências na formação da camada de isolamento que protege a estrutura de aço. Assim, para que o desempenho dos revestimentos intumescentes seja o esperado, os revestimentos devem ser aplicados em condições ambientais controladas e protegidos da acção da água durante a fase de construção da obra.

REFERÊNCIAS

- [1] – S. Duquesne, S. Magnet, C. Jama and R. Delobel, *Surf. Coat. Technol.*, 180-181, 302 (2004).
- [2] – M. Liu, Y. Liu and Q. Wang, *Macromol. Mater. Eng.*, 292, 206 (2007).
- [3] – F. A. F. M. Ramos e C. M. Gonçalves, *Corros. Prot. Mater.*, 19, 4, (2000).

- [4] – J. Gu, G. Zhang, S. Dong, Q. Zhang and J. Kong, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 7835 (2007).
- [5] – G. Wang and J. Yang, *Surf. Coat. Technol.*, 204, 1186 (2010).
- [6] – Z. Wang, E. Han and W. Ke, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 1528 (2006).
- [7] – M. Le Bras, S. Bourbigot and C. Delporte, *Fire and Mater.*, 20, 191 (1996).
- [8] – H. M. Silva, S. Cabral-Fonseca, M. P. Rodrigues, (Water resistance of intumescent coatings for fire protection of steel structures) in *Proceedings of European Coatings Congress*, March, Nuremberg, Germany (2011).
- [9] – L. Mesquita, P. Piloto, F. Magalhães, J. Pimenta e M. Vaz, (Caracterização da decomposição térmica e formação carbonosa de tintas intumescentes) no 8º Congresso Nacional de Mecânica Caracterização Experimental, Abril, Guimarães, Portugal (2010).
- [10] – M. Bugajny, M. Le Bras, S. Bourbigot and R. Delobel, *Polym. Degrad. Stab.*, 64, 157 (1999).
- [11] – S. Bourbigot and M. Le Bras, *Fire and Mater.*, 20, 145 (1996).
- [12] – Z. Wang, P. Lv, Y. Hu and K. Hu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 207 (2009).
- [13] – K. Wu, L. Song, Z. Wang and Y. Hu, *J. Polym. Res.*, 16, 283 (2009).
- [14] – An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry, Fourth Edition, Volume II, Federation of Societies for Coatings Technology (1991).
- [15] – H. Liang, W. Shi, M. Gong, *Polym. Degrad. Stab.*, 90, 1 (2005).

eurogalva

Especialistas em Galvanização

www.eurogalva.pt

R. Padre António Vieira Zona Industrial de Monte Grande 4505-369 Fiães VFR
Tel.: +351 256 919 080 Fax: +351 256 919 089 geral@eurogalva.pt

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO COBRE NUM SOLO PORTUGUÊS MODIFICADO COM ADIÇÃO DE CLORETOS

Artigo submetido em Abril de 2011 e aceite em Julho de 2011

Carla Dias¹, M. Manuel M. Neto¹ e Inês Fonseca^{1*}

Resumo

A resistência à corrosão do cobre foi avaliada num solo da região de Castelo Branco (Portugal) não modificado e modificado com adição de cloretos (500 a 8000 ppm). Foram obtidas amostras de solo com graus de agressividade entre -2 e -14. As velocidades médias de corrosão, para o cobre enterrado, durante um período de 3 meses, no solo original e no solo modificado com 8000 ppm de cloretos foram de 0,85 e 93,90 mg dm⁻² dia⁻¹ (3,50 e 385 µm ano⁻¹), respectivamente. A superfície dos provetes de cobre, depois de retirados do solo, revelou-se coberta por um filme uniforme, fino e aderente, de cor vermelha acastanhada, e produtos de cor verde azulada, sendo estes últimos observados, em particular, nos provetes enterrados em amostras de solo com maior quantidade de cloretos. As imagens de MEV confirmaram ataque localizado e os espectros de EDX identificaram: Cu, O, Cl, C, Si e Al. Por difracção de raios-X (DRX) de pós foram identificados apenas o óxido cuproso (Cu₂O) e o óxido de silício (SiO₂).

Palavras-Chave: Corrosão do Cobre, Índice de Steinrath, Gravimetria, MEV/EDX, Difracção de Raios-X de Pós (DRX).

CORROSION RESISTANCE OF COPPER IN A PORTUGUESE SOIL MODIFIED WITH CHLORIDES

Abstract

The corrosion resistance of buried copper in a portuguese soil modified by the addition of different amounts of chlorides (500 to 8000 ppm) was studied. The aggressivity of the non-modified and the modified soil samples varied from -2 to -14. Corrosion rates of 0.85 to 93.90 mg dm⁻² day⁻¹ (3.50 to 385 µm year⁻¹) have been obtained for the copper exposed, during 3 months, into the non-modified and modified soil samples (18 and 8000 ppm of chlorides), respectively. Brownish-red corrosion products were visible on all samples; bluish-green products were also exhibited on copper samples buried into the modified soil containing the higher chloride concentration. Localized corrosion was observed. The SEM images have confirmed localized corrosion. The EDS spectra have identified: Cu, O, Cl, C, Si and Al. Only cuprous oxide (Cu₂O) and silicon oxide (SiO₂) have been identified by X-rays powder diffraction spectroscopy.

Keywords: Copper Corrosion, Steinrath Index, Gravimetry, SEM/EDS, X-rays Difraction Spectroscopy (XRD).

1. INTRODUÇÃO

O comportamento de diferentes metais, quando total ou parcialmente enterrados no solo, é função da composição química e das propriedades físico-químicas do solo. Em geral, metais como o chumbo e o cobre são bastante

resistentes à corrosão, enquanto o alumínio e os aços são bastante menos resistentes.

Solos ácidos e com elevado teor de cinzas contendo sulfuretos e/ou cloretos, iões amônio ou iões sulfato,

são em geral bastante agressivos. Infraestruturas importantes para a comunidade são, por razões várias, enterradas no solo e, consequentemente, a ação do solo sobre a estabilidade dessas infraestruturas é de importância

fundamental. Canalizações de transporte de gás natural, petróleo ou água, tanques e reservatórios de petróleo e gasolina, cabos de telecomunicações (ligações para computadores, cabos de transmissão de sinais eléctricos, etc.) são, em geral, estruturas metálicas que devem ser enterradas no solo.

O cobre e suas ligas, devido à elevada condutibilidade eléctrica e térmica, encontram inúmeras aplicações que incluem sistemas enterrados no solo: redes de terra, sistemas de protecção contra descargas eléctricas, cabos de comunicação de sinais eléctricos, etc. O cobre é um metal considerado como sendo bastante resistente à corrosão ($v_{corr} < 10 \mu\text{m ano}^{-1}$), contudo, em solos com concentrações elevadas de cloretos ou em solos ácidos, a velocidade de corrosão pode aumentar significativamente. Na literatura encontram-se poucos estudos publicados sobre a corrosão do cobre no solo [1-6] e, em particular, sobre a relação entre o índice de Steinrath de amostras de solo e a velocidade de corrosão do cobre enterrado nessas amostras de solo.

Na sequência de trabalhos anteriores [7-10], o presente artigo reporta um estudo laboratorial realizado com vários provetes de cobre enterrados numa amostra de solo original (S1), pouco agressivo, e em amostras de solo modificadas, através da adição de cloretos (500 a 8000 ppm). Todas as amostras de solo foram preparadas de modo a manter, durante o tempo de exposição dos provetes de cobre (3 meses), uma humidade constante de 60 %. Os provetes foram totalmente enterrados.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização do solo

Os principais parâmetros característicos do solo original (amostra de solo recolhida nos arredores da cidade de Castelo Branco, Portugal) foram medidos em laboratório (pH, condutividade, potencial redox, concentração de iões sulfato). Outros parâmetros, que constam do boletim

de análise, foram determinados no Laboratório do Departamento de Química Agrícola e Ambiental do Instituto Superior de Agronomia.

Medição do pH

O pH foi medido numa suspensão sobrenadante de solo preparada com água na proporção 1:2 [11]. Foi utilizado um medidor de pH MeterLab, modelo PHM201.

Potencial redox

Para a medição do potencial redox, adicionou-se água às amostras de solo, na proporção de 1:2 [12]. O potencial redox foi medido na solução sobrenadante, utilizando-se como sensor um eletródo de platina e como eletródo de referência um eletródo comercial de calomelanos saturado (ECS), colocado num balão de Erlenmeyer com solução saturada de KCl. Uma ponte salina foi colocada entre os dois recipientes. O aparelho de medida usado foi um multímetro Fluke modelo 8600A.

Resistividade

Para a medição da resistividade, adicionou-se água a uma amostra de solo também na proporção 1:2 [13].

Utilizou-se uma célula Philips PW 9510, com constante igual a $0,76 \text{ cm}^{-1}$, e um aparelho de medição da resistividade, Impedance Meter modelo 253, ESI.

Determinação de sulfatos

Para a determinação de sulfatos procedeu-se em primeiro lugar à sua extração, de acordo com a técnica descrita na literatura [14].

Foram utilizados 20 mL de solução extractante de CaCl_2 0,01 M, para 10 g de solo. A extração decorreu à temperatura ambiente, durante aproximadamente 30 min, com agitação magnética. Após este período realizou-se a filtração. A solução que se obtém, assim como os padrões preparados a partir de uma solução de Na_2SO_4 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, foram tratados seguindo o procedimento:

- (i) a cada 10 mL de solução padrão adicionaram-se, sob agitação, 5 mL da solução condicionante;
- (ii) após 1 minuto, adicionaram-se 2 g de BaCl_2 mantendo a agitação durante 1,5 minutos;
- (iii) após mais 2 minutos, procedeu-se à medição da transmitância a 420 nm, durante 4 minutos, em intervalos de 30 segundos. Registou-se o valor correspondente ao terceiro minuto.

Tabela 1 - Caracterização físico-química da amostra de solo em estudo.

Parâmetros	Valor obtido	Método
Matéria orgânica / (%)	0,15	Strohlein [15]
pH	4,5	água diluição [11]
[cloretos] / (ppm)	18,0	diluição 1:2 [12]
[cobre] _{total} / (ppm)	6,49	Lakanen e Ervio [15]
[cobre] _{disponível} / (ppm)	0,80	AAS*
[sulfatos] / (ppm)	159	[13]
Condutividade / ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	16,7	[12]
Potencial redox / (V vs ECS)	0,140	[12]

*atomic absorption spectroscopy

A solução condicionante resulta da adição de 15 mL de HCl comercial a 37 %, 50 mL de etanol e 37,5 g de NaCl para um volume de 1 L de água. O aparelho utilizado na determinação de sulfatos foi um espectrofotómetro UV-Visível, UV-1603, Shimadzu. Os valores dos principais parâmetros são apresentados na *Tabela 1*. O solo original é considerado, de acordo com o boletim do Instituto Superior de Agronomia (ISA), como sendo um solo ácido, com níveis de potássio e fósforo baixos, e no que se refere à matéria orgânica um solo muito pobre. Quanto aos metais, o ferro e manganês existem em níveis muito baixos, enquanto o cobre e o zinco existem em teores considerados médios. De salientar, ainda, a baixa condutividade do solo original. O solo apresenta também um baixo teor em cloretos (18 ppm) e uma concentração relativamente elevada de sulfatos (159 ppm).



(a)



(b)

Fig. 1- (a) Fotografia de uma amostra do solo original, (b) Fotografia do grão ampliado.

A *Fig. 1* apresenta fotografias de uma amostra do solo original sendo possível visualizar a textura e a cor do solo.

2.2 Preparação dos provetes de cobre

De uma chapa de cobre comercial de grau de pureza 99,90 %, adquirida no mercado nacional, foram cortados provetes em forma rectangular, com dimensões de (2x8) cm e espessura média de 2 mm. Em cada provete foi feito um orifício de forma a permitir a sua identificação, tal como se pode ver na *Fig. 2*.

Todos os provetes foram polidos mecanicamente com lixas da Büehler de grão 400, 1000, 1200 µm e, em seguida, com panos impregnados com aluminas de grão 1, 0,3 e 0,05 µm. Depois foram desengordurados com acetona, etiquetados e pesados numa balança KERN 770.



Fig. 2 - Fotografia de um provete de cobre polido e etiquetado.

2.3 Amostras do solo

Amostras do solo original (Castelo Branco) foram modificadas considerando um dos factores que pode influenciar com maior preponderância o grau de agressividade, a concentração em cloretos (vide *Tabela 2*). Os provetes de cobre foram colocados em copos de vidro contendo cerca de 400 g de solo. Em todas as amostras manteve-se o

pH do solo original e os níveis de cloretos foram variados entre 18 e 8000 ppm. Para modificar a concentração de cloretos nas amostras de solo, dissolveram-se quantidades calculadas de KCl em 130 mL de água destilada (vide *Tabela 3*).

Após a execução das montagens, fez-se a pesagem de cada copo de forma a registar o valor da massa total para depois proceder à adição de água destilada, conseguindo-se desta forma manter a humidade relativa (HR) de 60 % ao longo do tempo de exposição. Os copos foram tapados com parafilm para minimizar as perdas de água por evaporação. Periodicamente foram pesados, de forma a garantir a humidade relativa ao longo do período de exposição. A *Fig. 3* mostra o aspecto da montagem. Os provetes de cobre antes de serem enterrados foram identificados através da seguinte nomenclatura: Cu|S_ji em que j designa a amostra de solo (j = 1 a 7), e a letra i representa a réplica (i = A ou B). Ao fim do tempo de exposição programado, 3 meses para 6 copos, os provetes foram retirados do solo, lavados com água desionizada, secos e pesados antes e após remoção dos produtos de corrosão, sendo estes removidos segundo a norma standard ASTM G1-90 [16].

Tabela 2 - Identificação e concentração de cloretos nas amostras de solo modificadas. HR=60 %.

Amostras	[Cl ⁻] (ppm)
S 1	18
S 3	500
S 4	1500
S 5	3000
S 6	5000
S 7	8000

Tabela 3 - Composição das amostras de solo contidas nos copos. HR=60 %.

Identificação das amostras	Massa de solo seco /g	Volume de solução adicionada / mL	Composição da solução adicionada
S1	400	130	somente água destilada
S3	400	130	0,2 g de KCl em 130 mL
S4	400	130	0,6 g de KCl em 130 mL
S5	400	130	1,2 g KCl em 130 mL
S6	400	130	2,0 g KCl em 130 mL
S7	436	141,7	3,2 g KCl em 130 mL

**Fig. 3** - Fotografia de um copo contendo os provetes de cobre totalmente enterrados

2.4. Observação dos provetes

Para o registo fotográfico utilizou-se uma máquina fotográfica digital Sony Cibershot 4.1 Mega Pixels. O microscópio óptico (Zeiss) foi usado com uma ampliação de 50x.

Os estudos de MEV/EDX foram realizados num microscópio electrónico FEG - SEM (JEOL), modelo JSM - 7001F, acoplado a um detector EDS de elementos leves (Oxford), modelo INCA 250. A tensão de aceleração foi de 25 kV para garantir que todos

os elementos fossem detectáveis pelo EDS. Foram usadas várias ampliações. Os provetes analisados foram os correspondentes às interfaces Cu|S1 e Cu|S7, 18 ppm e 8000 ppm de cloretos, respectivamente, com 3 meses de exposição.

2.5. Identificação dos produtos de corrosão

Os estudos de difracção de raios-X de pós foram realizados num difractómetro (Rigaku), modelo Miniflex. A tensão de aceleração foi de 30 KV, com uma intensidade de corrente de 15 mA e uma velocidade de varrimento de 1,00 deg/min e 0,5 deg/min. A radiação usada foi Cu - Kb (filtro de Ni).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da agressividade das amostras de solo

A caracterização das amostras de solo modificado, no que diz respeito aos seis parâmetros que determinam o índice de Steinrath [14], foi efectuada com base nos valores determinados e

apresentados na **Tabela 4**. Além dos valores dos índices totais, apresenta-se também o índice parcial, respeitante a cada um dos parâmetros.

Da análise dos dados da **Tabela 4** conclui-se que a condutividade e a concentração de cloretos são os factores que mais contribuem para os valores elevados do índice de Steinrath. Relacionando os valores que figuram na **Tabela 4** com normas da literatura [17], obtém-se o grau de agressividade de cada uma das amostras de solo (ver **Tabela 5**).

3.2. Observações ao microscópio óptico

Mantendo constantes as condições de pH e de humidade relativa (HR), é possível observar o efeito do aumento da concentração de ião cloreto no aspecto visual dos provetes de cobre. Em todos os casos, as réplicas foram concordantes entre si. A sequência de fotografias apresentada na **Fig. 4** revela as alterações provocadas pelo aumento da concentração de ião cloreto.

Os dois primeiros provetes apresentam algumas semelhanças: possuem ambos quantidades vestigiais de partículas de cor verde. O número das partículas de cor verde aumenta à medida que aumenta a concentração em cloretos vindo a constituir um depósito espesso e pouco aderente. De acordo com a literatura, a cor vermelha acastanhada que todos os provetes apresentam deve corresponder à cuprite (Cu_2O) e os produtos de cor verde azulada podem corresponder a compostos como, por exemplo, a atacamite, paratacamite ou nantoquite. A coloração verde azulada poderia ser atribuída a sulfatos, como por exemplo, a broncantite, contudo os espectros de EDX não identificam S em nenhuma das amostras analisadas.

Em todos os provetes a corrosão é não uniforme, embora comece por se formar uma película uniforme, aderente e pouco espessa. Sobre esta formam-se localmente outros produtos não cristalinos, já que somente a cuprite (Cu_2O) e o óxido de Si (SiO_2) foram identificados por difracção de raios-X de pós.

Tabela 4 - Valores experimentais dos parâmetros determinantes do índice de Steinrath para cada amostra de solo modificado e respectivos índices parciais.

Amostras de Solo						
	S1	S3	S4	S5	S6	S7
Resistividade / (kΩ cm)	59,9	6,29	2,84	1,19	0,76	0,48
Índice _p de Steinrath	+2	0	-2	-4	-6	-6
pH	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Índice _p de Steinrath	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Humididade relativa / (%)	60	60	60	60	60	60
Índice _p de Steinrath	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Potencial redox/(V vs ECS)	0,125	0,093	0,088	0,082	0,079	0,073
Índice _p de Steinrath	-2	-2	-2	-2	-2	-2
[sulfatos] / (ppm)	159	159	159	159	159	159
Índice _p de Steinrath	0	0	0	0	0	0
[cloreto] / (ppm)	18	500	1500	3000	5000	8000
Índice _p de Steinrath	0	-1	-4	-4	-4	-4
Índice total de Steinrath	-2	-7	-10	-12	-14	-14

Tabela 5 - Valores obtidos para o índice total e respectiva classificação de cada amostra de solo de acordo com o seu índice de Steinrath.

Amostra de solo	Índice total	Classificação
S1	-2	pouco agressivo
S3	-7	pouco agressivo
S4	-10	agressividade média
S5	-12	agressividade média
S6	-14	altamente agressivo
S7	-14	altamente agressivo

North e Pryor [1] também identificaram em amostras de cobre imersas em solução aquosa de NaCl a 3,4 %, durante períodos longos, cuprite (Cu_2O) e quantidades vestigiais de $Cu_2(OH)_3Cl$. Por sua vez, Kruger [3] identificou, em amostras de cobre com períodos de exposição curtos, cuprite, e em amostras correspondentes a exposições longas, um filme constituído por uma camada de cuprite e sobre esta outra de óxido cíprico (CuO). Bianchi e Longhi [2] concluíram através de cálculos teóricos que as fases sólidas possíveis para o sistema Cu-H₂O-Cl são as seguintes: Cu_2O , CuO , $CuCl$ e $Cu_2(OH)_3Cl$. Concluíram, ainda, que a única fase estável no intervalo de pH entre 5 e 14 é a cuprite. Efectivamente,

todas as amostras de solo ensaiadas apresentam um pH de 4,5, valor muito próximo do limite inferior do intervalo referido.

3.3. Imagens de MEV e espectros de EDX

A Fig. 5 mostra micrografias de MEV de provetes de cobre correspondentes a exposições nas amostras de solo S1 (solo original) e solo S7 (amostra de solo de maior grau de agressividade). São identificadas nas micrografias as zonas pontuais, onde foram feitas as análises por EDX. A análise quantitativa (em percentagem por peso) dos diferentes elementos identificados é apresentada na Tabela 6. As micrografias apresentadas da Fig. 5 mostram superfícies com ataque não homogéneo mas sim localizado, e uma camada de produtos de corrosão constituída por partículas

que formam localmente uma camada porosa cuja espessura aumenta com a concentração em íões cloreto na amostra de solo. Esta camada porosa é formada sobre um filme bastante fino e aderente que cobre de modo quase uniforme toda a zona da superfície dos provetes analisada.

De acordo com os elementos identificados, os produtos de corrosão deverão corresponder a óxidos de cobre e provavelmente também a cloreto de cobre, apesar da difracção de raios-X de pós não ter identificado cloreto cristalino.

3.4. Avaliação da velocidade média de corrosão

A Tabela 7 apresenta os resultados de perda de massa e de velocidades médias de corrosão dos provetes de cobre enterrados, durante 3 meses, nas várias amostras de solo.

Da análise da Tabela 7 pode concluir-se que a velocidade de corrosão do cobre aumenta com a concentração em cloreto. De realçar o valor de v_{corr} de $0,85 \text{ mg dm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ($3,5 \mu\text{m ano}^{-1}$) obtido para o provete de cobre enterrado na amostra de solo S1, correspondente ao solo não modificado (18 ppm de cloreto) e um valor de $93,9 \text{ mg dm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ($385 \mu\text{m ano}^{-1}$) para o cobre do sistema Cu|S7 (8000 ppm de cloreto). Só o provete enterrado no solo original apresenta uma velocidade média de corrosão $v_{corr} < 10 \mu\text{m ano}^{-1}$, valor reportado na literatura como indicativo de uma boa resistência à corrosão. As velocidades de corrosão obtidas são coerentes com os valores do índice de Steinrath (ver Fig. 6). As velocidades de corrosão e os valores dos índices de Steinrath revelam uma boa coerência.

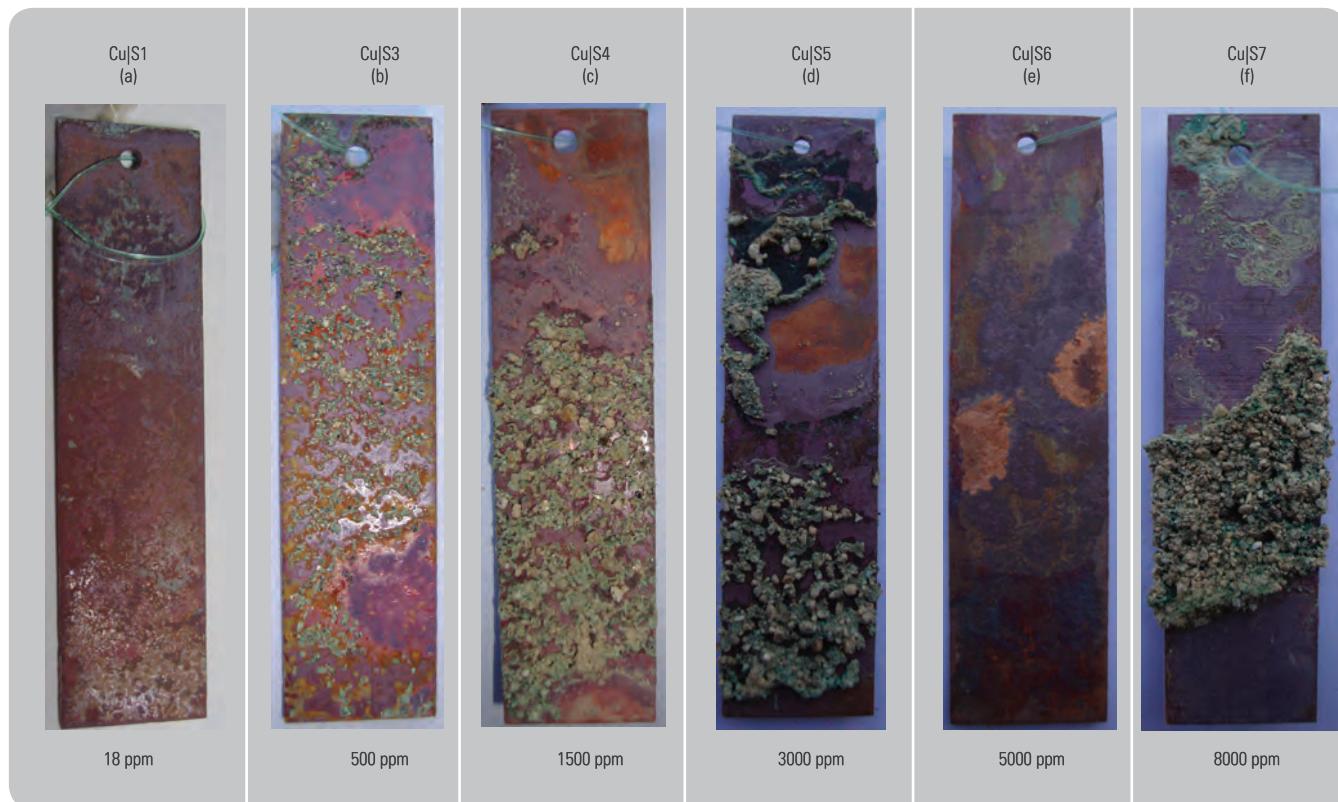
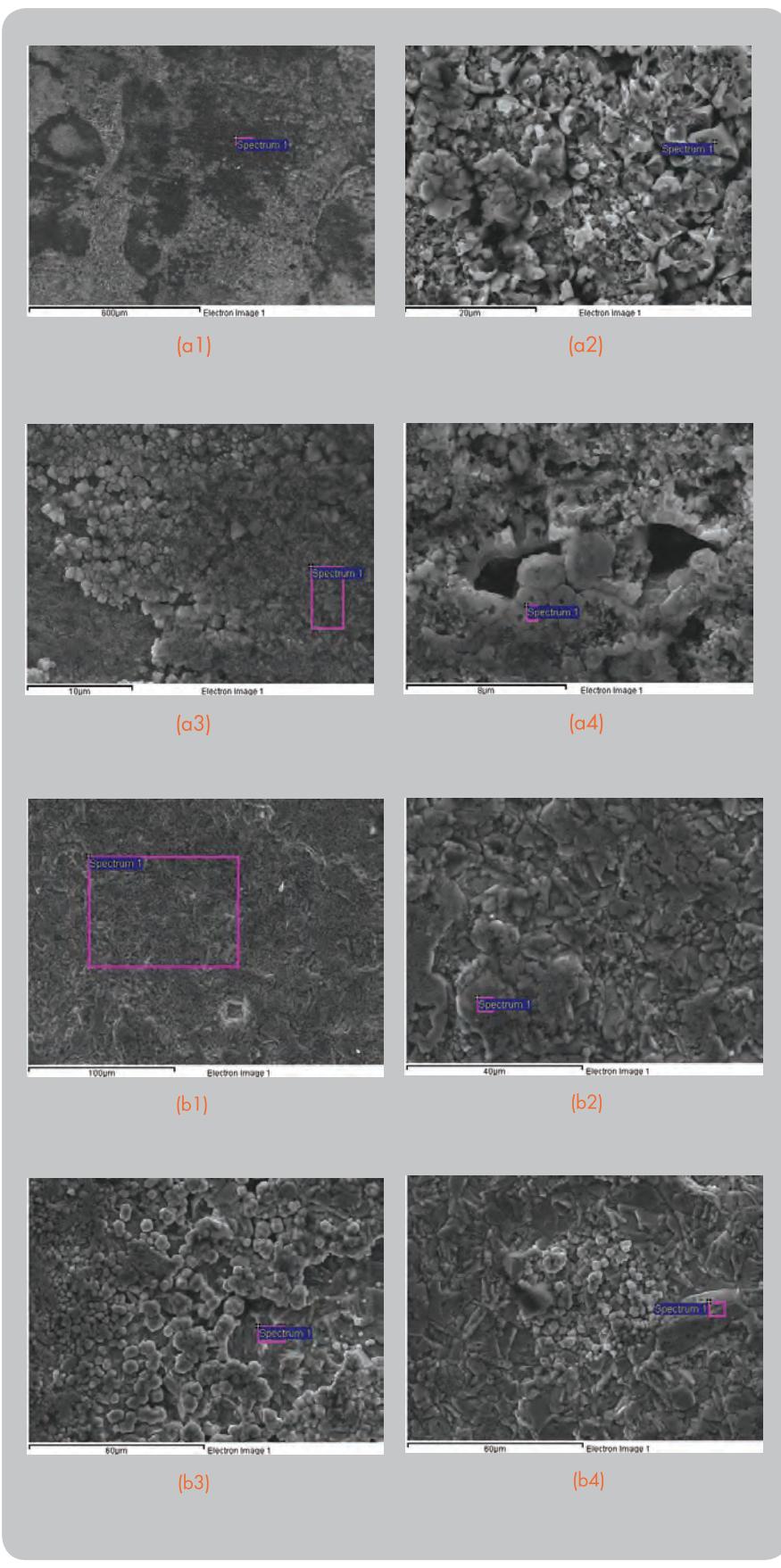


Fig. 4 - Fotografias dos provetes de cobre totalmente enterrados, durante 3 meses, nas amostras de solo com as concentrações em cloreto indicadas.



4. CONCLUSÕES

Da observação visual dos provetes de cobre enterrados em amostras e solo com uma pequena quantidade de cloretos (18 e 500 ppm) conclui-se que ambos os provetes adquiriram uma tonalidade avermelhada, e quantidades vestigiais de partículas de cor verde azulada. A quantidade destas partículas

aumenta à medida que a concentração em cloretos aumenta, vindo a constituir um depósito espesso e pouco aderente. Os produtos cristalinos identificados por difracção de raios-X de pós, em todas as amostras, foram a cuprite (Cu_2O) e o óxido de silício (SiO_2), este certamente devido a resíduos de solo que se misturaram com os produtos de corrosão.

Os produtos de cor verde azulada podem corresponder a compostos como, por exemplo, a atacamite, paratacamite ou nantoquite, contudo nenhum destes produtos foi identificado por difracção de raios-X.

A análise por microscopia (MEV) revelou superfícies com uma diversidade de situações: formação de produtos de corrosão cristalinos e não cristalinos, distribuídos de um modo heterogéneo. Após remoção dos produtos de corrosão, a superfície dos provetes de cobre apresenta corrosão generalizada, mas também localizada, com formação de picadas, em particular nas amostras enterradas nos solos com maior concentração de cloretos.

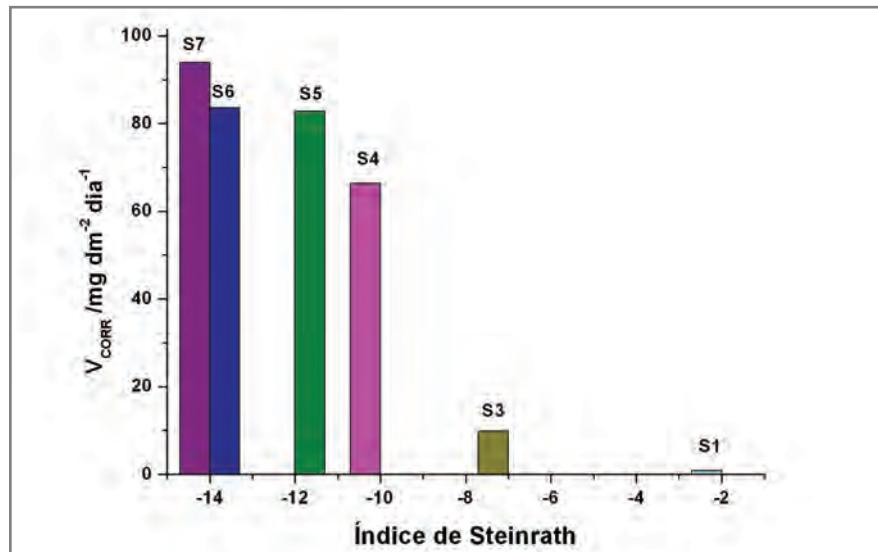
As taxas de corrosão do cobre enterrado, durante 3 meses, no solo original de índice de Steinrath com o valor de -2, e em amostras de solo modificadas com adição de cloretos (500 a 8000 ppm), situaram-se entre 9,8 e 93,9 $mg\ dm^{-2}\ dia^{-1}$ (3,5 e 385 $\mu m\ ano^{-1}$).

Observou-se uma excelente correlação entre o grau de agressividade obtido pelo índice de Steinrath e a taxa de corrosão medida experimentalmente.

Tabela 6 - Percentagens em massa dos elementos identificados nas zonas assinaladas nas micrografias (a1) a (a4) e (b1) a (b4).

Zonas assinaladas nas micrografias	O (%)	Cl (%)	C (%)	Si (%)	Al (%)	Cu (%)
(a1)	9,74	...	10,47	79,79
(a2)	11,37	0,67	87,96
(a3)	9,79	0,42	89,79
(a4)	12,51	0,49	...	0,41	0,60	85,99
(b1)	12,18	0,48	...	0,53	0,52	86,30
(b2)	10,22	...	8,64	81,14
(b3)	7,80	92,20
(b4)	17,26	0,72	82,20

Sistema	[Cl ⁻] (ppm)	Δm (mg)	v _{corr} (mg dm ⁻² dia ⁻¹)	Taxa de corrosão (μm ano ⁻¹)
Cu S1	18	24,5	0,85	3,5
Cu S3	500	282,9	9,8	40
Cu/S4	1500	1912,0	66,4	272
Cu S5	3000	2385,2	82,8	339
Cu/S6	5000	2408,5	83,6	343
Cu S7	8000	2704,2	93,9	385

Tabela 7 - Valores de perda de massa, velocidade de corrosão (v_{corr}) e taxa de corrosão, em função da concentração em cloretos. HR = 60 %.**Fig. 6** – Gráfico de velocidade média de corrosão versus o índice de Steinrath para o cobre enterrado durante 3 meses nas diferentes amostras de solo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) o apoio financeiro ao Centro de Ciências Moleculares e Materiais (CCMM) - Laboratório associado nº 536.

REFERÊNCIAS

- [1] R. F. North and M. J. Pryor, *Corros. Sci.*, 108, 297 (1970).
- [2] G. Bianchi and P. Longhi, *Corros. Sci.*, 13, 853 (1973).
- [3] J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 503 (1961).
- [4] A. Srivastava and R. Balasubramaniam, *Mater. Charact.*, 55, 17 (2005).
- [5] K. O. Kvashnina, S. M. Butotin, A. Modin, I. Soroka, M. Marcellin, J. Nordgren, J. H. Guo and L. Wereme, *Chem. Phys. Lett.*, 447, 54 (2007).
- [6] N. Souissi and E. Triki, *Mater. Corros.*, 61, 695 (2010).
- [7] H. Zhi, W. Chen, J. Yao, Su-Wei and Z. Weigo, *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 57, 2677 (2006).
- [8] F. S. Afonso, M. M. M Neto, M. H. Mendonça, G. Pimenta, L. Proença and I. T. E. Fonseca, *J. Solid State Electr.*, 13, 1757 (2009).
- [9] F. S. Afonso (Corrosão do cobre no solo), Tese de Mestrado em Química, FCUL, Lisboa, Portugal (2008).
- [10] C. Dias (Corrosão do cobre em amostras de solo de diferentes graus de agressividade) Tese de Mestrado em Química Tecnológica, FCUL, Lisboa, Portugal (2010).
- [11] ASTM G51-95 (Standard Test Method for Measuring pH of Soil for Use in Corrosion Testing), ASTM, Philadelphia, USA (2005).
- [12] A. de Varennes (Produtividade dos solos e ambiente), Escolar Editora, Lisboa, Portugal (2003).
- [13] R. Carter (Soil Sampling and Methods of Analysis) Martin ed., Canadian Society of Soil Science Lewis Pub, Ottawa, Canada (1993).
- [14] M. L. Jackson (Soil Chemical Analysis) Prentice-Hall ed., Inc., Englewood Cliffs, NJ, USA (1958).
- [15] E. Lakanen, R. Ervio, *Acta Agric. Finm.*, 23, 223 (1971).
- [16] ASTM G1-90 (Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens) Annual Book of Standards, 03.02, ASTM, Philadelphia, USA (1992).
- [17] A. Loureiro, S. Brasil, L. Yokoyama, *Corros. Prot. Mater.*, 26, 4 (2007).

“Corrosão e Protecção de Materiais”
conta com o apoio da

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

através do seu programa **FACC/2010**
Apoio do programa operacional *Ciência, Tecnologia e Inovação*
do quadro comunitário de apoio III

NOTÍCIAS BREVES

6^{as} JORNADAS CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS

**LX,10
NOV
2011**



COMISSÃO ORGANIZADORA

LNEG:

Teresa C. Diamantino
Isabel F. Vasques
Rita P. Gonçalves

CONSELHO TÉCNICO CIENTÍFICO:

Alda Simões (IST)
Carlos Silva (REN)
Elisabete Almeida (Consultor)
Francisco Mira (EDP)
Gervásio Pimenta (ISQ)
Inês Fonseca (FCUL)
Jorge Correia (FCUL)
José Gomes (Consultor)
José M. Antelo (Consultor)
José Vieira (Sika)
Leonor Corte-Real (Hempel)
Luís Rocha (UM)
Manuela Cavaco (APT)
Manuela Salta (LNEG)
Mário Ferreira (UA)
Victor Lobo (UC)
Zita Lourenço (Zetacorr)

A Revista Corrosão e Protecção de Materiais vai realizar as suas 6^{as} Jornadas no dia 10 de Novembro, no Pólo Tecnológico de Lisboa. Pretende-se incentivar a divulgação de trabalhos recentes de I&D e de inovação tecnológica desenvolvidos na área de degradação/protecção de materiais.

Mais uma vez, e como já é tradição, ao melhor trabalho apresentado por um jovem investigador (idade ≤ 35 anos) será atribuído o Prémio de Jovem Investigador. Os trabalhos serão apresentados na forma oral e na forma de poster em Português e Inglês.

Serão apresentados trabalhos no âmbito dos seguintes temas:

- **Corrosão Metálica**
- **Mecanismos de corrosão**
- **Novos Materiais e revestimentos**
- **Forum de casos reais**

Haverá duas **Conferências Plenárias**,

a da manhã, proferida pelo **Prof. Lorenzo Fedrizzi** da Universidade Udine (Itália) intitulada "Examples of laboratory development and industrial scale up of corrosion protective coatings" e a da tarde, proferida pela **Doutora Zita Lourenço** intitulada "Impacto da corrosão em alguns sectores da economia portuguesa".

À semelhança do que aconteceu nas últimas Jornadas e pelo interesse demonstrado pelos participantes, convidamo-lo a participar no 2º Concurso de Fotografia, onde poderão ser apresentadas fotografias representativas de casos de corrosão e protecção de materiais. Serão atribuídos prémios aos autores das 3 fotografias classificadas nos 3 primeiros lugares. Data limite para recepção de fotografias é 14/10/2011.

Já se encontram abertas as inscrições para as Jornadas e para o Concurso

de Fotografia. Os Regulamentos para os Concursos de Jovem Investigador e de Fotografia bem como o PROGRAMA PRELIMINAR encontram-se disponíveis no site: <http://jornadascpm.lneg.pt>. Qualquer esclarecimento adicional pode ser obtido através do contacto electrónico: jornadas.cpm@lneg.pt.

O preço da inscrição inclui a participação em todas as sessões, a documentação, os cafés da manhã e da tarde e o almoço:

- 130 € (até 31/10/2011)
- 200 € (após 01/11/2011)
- Custo para estudantes:
- 80 € (até 31/10/2011)
- 120 € (após 01/11/2011)

NOTA: A inscrição de mais do que 2 participantes por Entidade/Empresa terá um desconto de 20 %.

NOTÍCIAS BREVES

SEMINÁRIO APTETI – “CONCEITOS BÁSICOS DE ENVELHECIMENTO E DE ESTABILIDADE À LUZ”

Este Seminário de fim de tarde, da APTETI – Associação Portuguesa dos Técnicos de Tintas, teve lugar no NOVOTEL, em Lisboa, no passado dia 20 de Setembro, com o apoio da JOALIDA - Representações Técnicas,

Lda. Inteiramente dedicado aos factores que influenciam o Envelhecimento e a Estabilidade à Luz de Materiais e Revestimentos, esta acção de formação, com uma duração superior a 2 horas, foi ministrada por um Director Técnico

da Q-PANEL, empresa especializada no tema e fabricante de equipamentos neste domínio, representada em Portugal pela JOALIDA.

Procurando fornecer os conceitos básicos fundamentais para a correcta escolha dos referidos equipamentos, este evento contou com 25 participantes, na sua maioria sócios da APTETI. Para mais informação, contactar a Joalida através do endereço electrónico geral@joalida.pt ou consultar www.joalida.pt.



COMISSÃO EUROPEIA – COMUNICADO DE IMPRENSA

A Comissão defende a melhoria das normas para estimular a competitividade europeia e promover os interesses dos consumidores.

Bruxelas, 1 de Junho de 2011. As normas são um instrumento decisivo no âmbito da concorrência internacional. Os consumidores não deveriam ser obrigados a mudar várias vezes de carregador para poderem utilizar os seus aparelhos electrónicos. Por outro lado, a aceitação maciça dos automóveis eléctricos só será possível se existirem normas comuns para o carregamento das baterias. As empresas de telemóveis ou de software defendem publicamente as vantagens das respectivas normas, numa batalha pela liderança neste domínio. Não há dúvida de que a existência de normas adequadas pode facilitar a vida aos consumidores, promover a sustentabilidade e melhorar a competitividade e a liderança tecnológica da Europa nos mercados globais. A Comissão Europeia propõe hoje um conjunto de medidas legislativas e não legislativas com o objectivo de desenvolver e tornar mais célere o processo de normalização. As normas são conjuntos de critérios técnicos e de qualidade voluntários, aplicáveis aos produtos, serviços e processos de produção. Ninguém é obrigado a utilizá-las, mas a sua utilização ajuda as empresas a trabalhar em conjunto e permite aos consumidores poupar dinheiro. No en-

tanto, no passado, a elaboração de uma norma europeia demorava vários anos, o que resultava num atraso muito grande de algumas normas relativamente a tecnologias em rápida evolução. Em consequência, certos sectores têm manifestado relutância em enveredar pela normalização ou são incapazes de tirar benefícios dos efeitos positivos das normas. Esta situação deverá mudar com o pacote hoje apresentado. Nas suas conclusões de 4 de Fevereiro sobre a «União da Inovação», o Conselho Europeu convidou a Comissão a apresentar propostas tendentes a acelerar, simplificar e modernizar os procedimentos de normalização, permitindo nomeadamente que as normas desenvolvidas pela indústria sejam convertidas em normas europeias.

Antonio Tajani, Vice-Presidente da Comissão Europeia e Comissário responsável pela Indústria e pelo Empreendedorismo, declarou: «Para ser bem sucedida, a Europa tem de responder ao desafio da rápida inovação, da sustentabilidade, da convergência de tecnologias e da forte concorrência global. Um sistema europeu de normalização dinâmico é fundamental para estimular a qualidade e a inovação e para reforçar o papel da Europa enquanto agente económico mundial. Além disso, as normas permitem-nos ter produtos da melhor qualidade e sustentáveis a menor preço. A normalização é também uma componente

fundamental para o bom funcionamento do nosso mercado interno».

As medidas mais importantes hoje adoptadas pela Comissão para reforçar o sistema de normalização na Europa e aplicar os compromissos das iniciativas emblemáticas da estratégia Europa 2020, a saber, Política Industrial, União da Inovação, Uma Agenda Digital para a Europa e Acto para o Mercado Único, são as seguintes:

- A Europa irá **incentivar o desenvolvimento de mais normas internacionais** nos sectores económicos em que é líder mundial.
- Os produtos de alta tecnologia são frequentemente vendidos em combinação com serviços de manutenção. Embora estejam disponíveis muitas normas europeias para os produtos, quase não há normas para os serviços. Por conseguinte, podem elaborar-se **mais normas europeias para os serviços determinadas pelo mercado**, conferindo assim vantagens comerciais às empresas.
- Será proposto um procedimento simples e rápido de reconhecimento das **normas TIC**, cada vez mais importantes, elaboradas pelos organismos mundiais de normalização neste domínio, por exemplo as normas relacionadas com a Internet, tendo em vista a sua utilização nos contratos públicos e nas políticas e legislação da UE. Esta medida

permitirá estimular a inovação, reduzir as despesas administrativas e criar uma sociedade verdadeiramente digital, ao incentivar a interoperabilidade entre dispositivos, aplicações, repositórios de dados, serviços e redes.

- A Comissão **melhorará a sua colaboração com os principais organismos de normalização europeus** (CEN, CENELEC e ETSI), para que as normas por eles elaboradas estejam disponíveis mais rapidamente. As empresas que aplicam essas normas podem tornar os seus produtos mais compatíveis com outros produtos, o que alargará o leque de opções ao dispor dos consumidores e permitirá reduzir os preços.
- As **normas europeias** serão elaboradas com o auxílio das organizações que representam os mais afectados, ou mais interessados – consumidores, pequenas empresas, organizações ambientalistas e sociais.

A nova norma para um carregador de telemóvel universal adaptável a todos os modelos é um exemplo perfeito do enorme valor das normas europeias para a nossa vida quotidiana.

Algumas das acções hoje propostas serão aplicadas imediatamente, ao passo que outras terão de ser aprovadas pelo Parlamento Europeu e pelo Conselho.

Contexto

Numa era de concorrência cada vez mais intensa a nível mundial, a competitividade europeia depende da nossa capacidade de fomentar a inovação nos produtos, serviços e processos e de aproveitar plenamente todo o potencial do mercado interno.

A estratégia hoje apresentada define um pacote de medidas de carácter legislativo e não legislativo. As medidas legislativas constam da proposta de re-

gulamento em matéria de normalização, que actualiza e conjuga legislações europeias existentes e é acompanhada de uma avaliação de impacto. Entre as medidas de índole não legislativa contam-se acções a empreender pela Comissão e um conjunto de recomendações dirigidas a outros agentes participantes no sistema de normalização europeu (ver MEMO/11/369). Esta proposta representa uma das 12 acções-chave previstas no Acto para o Mercado Único e traduz igualmente uma acção central da Agenda Digital para a Europa. **Para mais informações, consultar:**

http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/standardisation-policy/index_en.htm

Contactos:

Carlo Corazza (+32 2 295 17 52)

Andrea Maresi (+32 2 299 04 03)

REGULAMENTAÇÃO

Coordenadora: Manuela Cavaco

DIRECTIVA QUADRO DE GESTÃO DE RESÍDUOS

O planeamento e a gestão dos resíduos de diversas tipologias e origens assumem um papel de relevo nas políticas ambientais, contribuindo para a preservação dos recursos naturais.

Considera-se prioritário reforçar a prevenção da produção de resíduos e fomentar a sua reutilização e reciclagem, prolongando o seu uso antes de os devolver, em condições adequadas, ao meio natural. O **Decreto-Lei n.º 73/2011**, de 17 de Junho, estabelece a terceira alteração ao DL n.º 178/2006 e transpõe a Directiva 2008/98/CE, relativa aos resíduos e procede à alteração de diversos regimes jurídicos na área dos resíduos.

As alterações introduzidas pelo presente decreto-lei ao regime geral da gestão de resíduos têm como objectivo:

- reforçar a prevenção da produção de resíduos e fomentar a sua reutilização e reciclagem;
- promover o pleno aproveitamento do novo mercado organizado de resíduos;

- simplificar o processo de licenciamento de operadores de tratamento de resíduos;
- salvaguardar os recursos naturais e a saúde humana.

O presente decreto-lei vem introduzir as seguintes alterações principais:

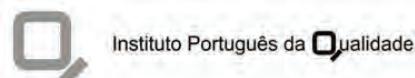
- Clarifica conceitos chave, como as definições de resíduo, prevenção, reutilização, preparação para a reutilização, tratamento e reciclagem, e a distinção entre os conceitos de valorização e eliminação de resíduos, com base numa diferença efectiva em termos de impacte ambiental.
- Promove o incentivo à recolha selectiva, em particular dos biorresíduos e estabelece um enquadramento regulamentar para a livre comercialização do composto para valorização agrícola.
- Prevê a aprovação de programas de prevenção e estabelece metas de reutilização, reciclagem e outras formas de valorização material de resíduos, a cumprir até 2020.
- Alarga o âmbito do mercado organi-
- zado de resíduos aos subprodutos, materiais reciclados e resíduos perigosos. Esta medida confere uma maior versatilidade ao mercado organizado de resíduos e facilita e potencia a valorização de outro tipo de resíduos.
- Adota medidas de simplificação administrativa ao isentar de licenciamento um conjunto de actividades específicas de valorização de resíduos e torna mais clara a distinção entre armazenamento preliminar de resíduos antes da recolha e o armazenamento antes do tratamento.
- Introduz a guia de acompanhamento de resíduos electrónica (e-GAR).
- Estabelece requisitos para que substâncias ou objectos resultantes de um processo produtivo possam ser consideradas subprodutos e não resíduos.
- Introduz o mecanismo de responsabilidade alargada do produtor, tendo em conta o ciclo de vida dos produtos e materiais e não apenas a fase de fim de vida.

Manuela Cavaco
(mcavaco@aptintas.pt)

NORMALIZAÇÃO

Coordenadora: Isabel Figueira Vasques

NACIONAL



COLECTÂNEA DE NORMAS – "PROTECÇÃO ANTICORROSIVA DE ESTRUTURAS DE AÇO POR ESQUEMAS DE PINTURA

Informam-se os nossos Leitores que, pelo seu interesse para a sociedade portuguesa e, em particular, para a construção e para a indústria, o Instituto Português de Qualidade decidiu agrupar em Colectânea, as oito partes da norma NP EN ISO 12944 – Tintas e vernizes - Protecção anticorrosiva de estruturas de aço por esquemas de pintura, preparada em português pela CT 3 – Comissão Técnica de Normalização de Tintas, Vernizes e Produtos Similares. Esta colectânea, disponível em CD-ROM, facilita a todos os interessados o conteúdo integral da referida norma, com as suas oito partes:

- 1 - Introdução geral.
- 2 - Classificação de ambientes.
- 3 - Concepção e disposições construtivas.
- 4 - Tipos de superfície e de preparação de superfície.
- 5 - Esquemas de pintura.
- 6 - Ensaios de desempenho em laboratório.
- 7 - Execução e supervisão dos trabalhos de pintura.
- 8 - Desenvolvimento de especificações para obras novas e manutenção.

O preço do CD-ROM é inferior a um terço do valor global do conjunto de normas se fossem compradas em separado (183 Euros + IVA a 23%). Assim, a Colectânea agora preparada será vendida pelo valor de 60 Euros já com o IVA e portes incluídos, contribuindo assim, significativamente, para divulgar a Protecção Anticorrosiva de Estruturas de Aço, tema do maior interesse para os Sectores da Construção e da Indústria.

INTERNACIONAL



No âmbito da CT 79 – "Light metals and their alloys", foi publicada em 2010 pela ISO, a seguinte norma internacional:

ISO 28401:2010 (Ed. 1)

Light metals and their alloys – Titanium and titanium alloys – Classification and terminology

No âmbito da CT 107 – "Metallic and other inorganic coatings", foram ainda publicadas em 2010 pela ISO, as seguintes normas internacionais:

ISO 3613:2010 (Ed. 3)

Metallic and other inorganic coatings – Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys – Test methods.

ISO 4534:2010 (Ed. 2)

Vitreous and porcelain enamels – Determination of fluidity behaviour – Fusion flow test.

ISO 9717:2010 (Ed. 2)

Metallic and other inorganic coatings – Phosphate conversion coatings of metals.

ISO 12690:2010 (Ed. 1)

Metallic and other inorganic coatings – Thermal spray coordination – Tasks and responsibilities.

ISO 14921:2010 (Ed. 2)

Thermal spraying – Procedures for the application of thermally sprayed coatings for engineering components.

EUROPEIA



European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung

No âmbito da comissão técnica CT - 139 – "Paints and varni-

shes", foram publicadas em 2010 pelo CEN, as seguintes normas europeias:

EN ISO 276:2010

Binders for paints and varnishes - Linseed stand oil - Requirements and methods of test (ISO 276:2002).

EN ISO 277:2010

Binders for paints and varnishes - Raw tung oil - Requirements and methods of test (ISO 277:2002).

EN ISO 1513:2010

Paints and varnishes - Examination and preparation of test samples (ISO 1513:2010).

EN ISO 4619:2010

Driers for paints and varnishes (ISO 4619:1998).

EN ISO 8130-1:2010

Coating powders - Part 1: Determination of particle size distribution by sieving (ISO 8130-1:1992).

EN ISO 8130-2:2010

Coating powders - Part 2: Determination of density by gas comparison pyknometer (referee method) (ISO 8130-2:1992).

EN ISO 8130-3:2010

Coating powders - Part 3: Determination of density by liquid displacement pyknometer (ISO 8130-3:1992).

EN ISO 8130-4:2010

Coating powders - Part 4: Calculation of lower explosion limit (ISO 8130-4:1992, including Cor 1:1993).

EN ISO 8130-5:2010

Coating powders - Part 5: Determination of flow properties of a powder/air mixture (ISO 8130-5:1992).

EN ISO 8130-6:2010

Coating Powders - Part 6: Determination of gel time of thermosetting coating powders at a given temperature (ISO 8130-6:1992, including Amd 1:1998).

EN ISO 8130-7:2010

Coating powders - Part 7: Determination of loss of mass on stoving (ISO 8130-7:1992).

NORMALIZAÇÃO

EN ISO 8130-8:2010

Coating powders - Part 8: Assessment of the storage stability of thermosetting powders (ISO 8130-8:1994).

EN ISO 8130-10:2010

Coating powders - Part 10: Determination of deposition efficiency (ISO 8130-10:1998).

EN ISO 8130-11:2010

Coating powders - Part 11: Inclined-plane flow test (ISO 8130-11:1997).

EN ISO 8130-12:2010

Coating powders - Part 12: Determination of compatibility (ISO 8130-12:1998).

EN ISO 8130-13:2010

Coating powders - Part 13: Particle size analysis by laser diffraction (ISO 8130-13:2001).

EN ISO 8623:2010

Tall-oil fatty acids for paints and varnishes - Specifications and test methods (ISO 8623:1997).

EN ISO 9117-2:2010

Paints and varnishes - Drying tests - Part 2: Pressure test for stackability (ISO 9117-2:2010).

EN ISO 9117-3:2010

Paints and varnishes - Drying tests - Part 3: Surface-drying test using ballotini (ISO 9117-3:2010).

EN ISO 10890:2010

Paints and varnishes - Modelling of biocide release rate from antifouling paints by mass-balance calculation (ISO 10890:2010).

EN 13523-8:2010

Coil coated metals - Test methods - Part 8: Resistance to salt spray (fog).

EN 13523-10:2010

Coil coated metals - Test methods - Part 10: Resistance to fluorescent UV radiation and water condensation.

EN 13523-21:2010

Coil coated metals - Test methods - Part 21: Evaluation of outdoor exposed panels.

EN 13523-22:2010

Coil coated metals - Test methods - Part 22: Colour difference - Visual comparison.

EN 13523-29:2010

Coil coated metals - Test methods - Part 29: Resistance to environmental soiling (Dirt pick-up and striping).

EN ISO 14446:2010

Binders for paints and varnishes - Determination of the viscosity of industrial cellulose nitrate solutions and classification of such solutions (ISO 14446:1999).

EN ISO 15234:2010

Paints and varnishes - Testing of formaldehyde-emitting coatings and melamine foams - Determination of the steady-state concentration of formaldehyde in a small test chamber (ISO 15234:1999).

No âmbito da comissão técnica

CT - 240 - "Thermal spraying and thermally sprayed coatings", foram publicadas em 2010 pelo CEN, as seguintes normas europeias:

EN ISO 3613:2010

Metallic and other inorganic coatings - Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys - Test methods (ISO 3613:2010).

EN ISO 4534:2010

Vitreous and porcelain enamels - Determination of fluidity behaviour - Fusion flow test (ISO 4534:2010).

EN ISO 11130:2010

Corrosion of metals and alloys - Alternate immersion test in salt solution (ISO 11130:2010).

EN ISO 14713-3:2009/AC:2010

Zinc coatings - Guidelines and recommendations for the protection against corrosion of iron and steel in structures - Part 3: Sherardizing (ISO 14713-3:2009).

EN 15771:2010

Vitreous and porcelain enamels - Determination of surface scratch hardness according to the Mohs scale.

EN ISO 28762:2010

Vitreous and porcelain enamels - Enamel coatings applied to steel for writing surfaces - Specification (ISO 28762:2010).

**No âmbito da comissão técnica
CT - 240 - "Thermal spraying and thermally sprayed coatings", foram publicadas em 2010 pelo CEN, as seguintes normas europeias:**

EN ISO 12690:2010

Metallic and other inorganic coatings - Thermal spray coordination - Tasks and responsibilities (ISO 12690:2010).

EN 13507:2010

Thermal spraying - Pre-treatment of surfaces of metallic parts and components for thermal spraying.

EN ISO 14921:2010

Thermal spraying - Procedures for the application of thermally sprayed coatings for engineering components (ISO 14921:2010).

*Isabel Figueira Vasques
(isabel.figueira@lneg.pt)*

CALENDÁRIO

2011

EVENTO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
CLME'2011 – 6º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia	Moçambique Maputo	29 Ago – 2 Set	http://paginas.fe.up.pt/clme/2011
EUROCORR 2011	Suécia Estocolmo	5 – 8 Set	www.efcweb.org/Events
EUROMAT 2011	França Montpellier	12 – 15 Set	http://euromat2011.fems.eu/
4 th International Conference on Concrete Repair	Alemanha Dresden	26 - 28 Set	www.concrete-solutions.info
EUROCOAT 2011	França Paris	27 – 29 Set	www.eurocoat-exp.com/eurocoat-2011-save-the-date.html
2 nd Joint Congress of the Portuguese and Spanish Microscopy Societies	Portugal Aveiro	18 – 21 Out	http://microscopycongress2011org/decv-microscopycongress@ua.pt
ISETC 2011 – International Solar Energy Technology Conference	EUA Santa Clara	27 Out	www.isetc.org
6 ^{as} Jornadas de Corrosão e Proteção de Materiais	Portugal Lisboa	10 Nov	http://jornadascpm.lneg.pt
Anticorrosive Coatings	Holanda Amesterdão	16 Nov	www.european-coatings.com
12 ^º Congresso Internacional de Tintas	Brasil São Paulo	21 – 23 Nov	http://abrafati2011.com.br
18 th International Corrosion Congress	Austrália Perth	20 – 24 Nov	www.18iccperth2011.com

2012

Corrosion 2012 / NACE	EUA Salt Lake City	11 - 15 Mar	http://events.nace.org
PaintExpo	Alemanha Karlsruhe	17 – 20 Abr	www.paintexpo.de
8 th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials	França Les Embiez	20 – 25 Mai	www.htcpm2012.com
LATINCORR 2012	Perú Lima	10 - 13 Jul	http://latincorr2012.org
63 rd Annual Meeting of the ISE "electrochemistry for advanced Materials Technologies and Instrumentation"	República Checa Praga	19 – 24 Ago	www.ise-online.org
EUROCORR 2012	Turquia Istambul	9 - 13 Set	www.eurocorr.org

Não CORROER dêixe a sua imagem

design corporativo | design gráfico | design do produto | design de equipamento

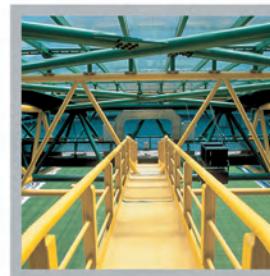
...nós tratamos dela.





HEMPEL

soluções globais de pintura que respeitam o meio ambiente



HEMPEL (Portugal) Lda.

Vale de Cantadores • 2954-002 Palmela

Telef: 212 351 022/212 352 326

Fax: 212 352 292

Fax directo para encomendas: 212 332 862

E-mail: sales-pt@hempel.com

Website: www.hempel.pt

HEMPEL