



Congresso Internacional de Pintura e
Revestimentos Anticorrosivos



Grafeno em Shop Primer Rico em Zinco Aspectos de Proteção Anticorrosiva e Soldabilidade

Alexandre A. Marinho, Douglas da S. Fortunato, Kioshy S. de Assis,

Isabel Cristina P. Margarit-Mattos – margarit@metalmat.ufrj.br

Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem

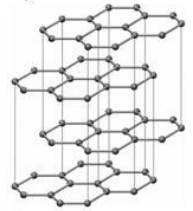


PEMM/DMM - COPPE-EP-UFRJ

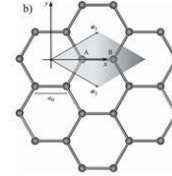


Breve Histórico dos Alótropos de Carbono

Fontes: Proctor et al., 2017 e <http://www.awbk.com.br/carbono.html>

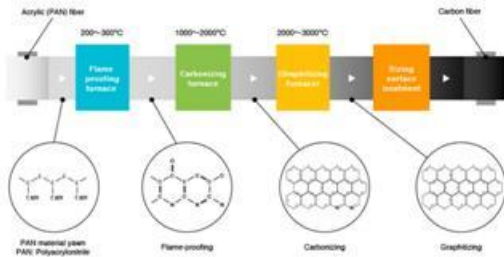


- **Grafite:** Empilhamento de camadas com retículo cristalino de estrutura hexagonal de átomos de carbono, unidos por fortes ligações covalentes. Porém, as ligações entre camadas são fracas (ligações de van der Waals).



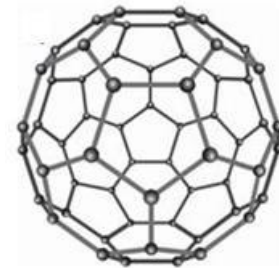
- **Grafeno:** Camada atômica individual da estrutura do Grafite.

- **Fibras de carbono, 1879:** São feitas de fibras precursoras como Poliacrilonitrila (PAN) e Rayon, que são quimicamente tratadas, aquecidas, esticadas e carbonizadas a até 3000°C para grafitação.

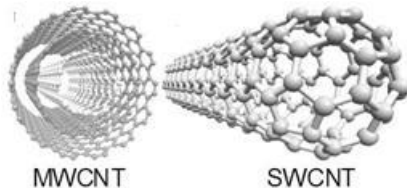


- conformação de flocos de grafite em estrutura cilíndrica ordenada
- alta resistência na direção do eixo longitudinal
- sem continuidade das camadas individuais de grafeno dos flocos
- característica que difere a fibra de carbono dos MWCNTs

- **Buckminsterfulereno (C60), 1985:** Alótropo de carbono formado por camada atômica esférica única, com 60 átomos



- **Nanotubos de carbono (CNT):**



-1952 por Radushkevich e Lukyanovich, texto em russo sem importância na época

-1991 redescoberta dos MWCNTs por dois grupos independentes (Bethune et al., 1993; Iijima; Ichihashi, 1993) atingindo a síntese dos SWCNTs

- MWCNT, formado por cilindros concêntricos contínuos de grafeno

- SWCNT, formado por um único cilindro contínuo de grafeno e fechado na extremidade por meia molécula de buckminsterfulereno

O Problema ...

Construção naval demanda corte e soldagem em grande escala.

A montagem é feita em blocos



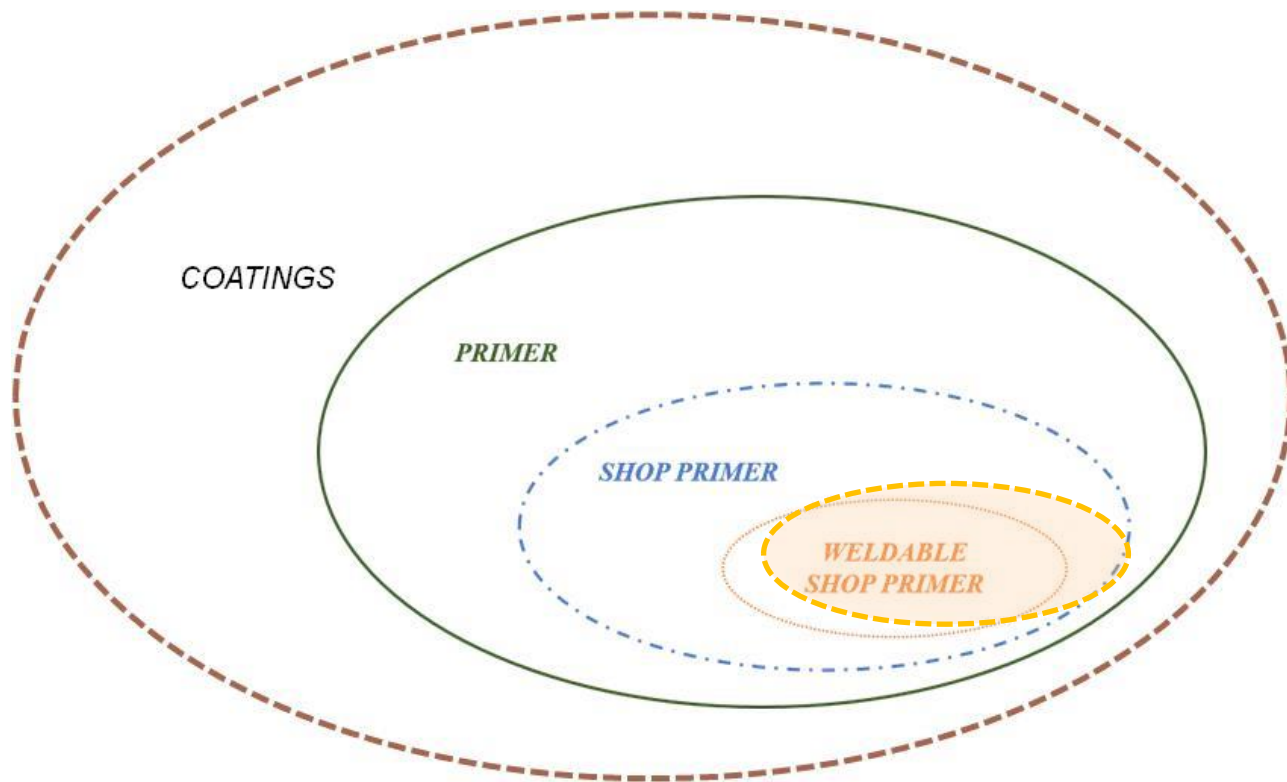
Enquanto alguns blocos são
construídos, os já montados

permanecem em pátio de atmosfera
agressiva e sujeitos a movimentação
de equipamentos pesados.

As chapas e blocos montados devem ser
protegidos temporariamente
minimizando o desgaste e os trabalhos
de preparação para a pintura final.



Shop primers soldáveis – Universo relativo



Proteção temporária  Shop primers
Classe particular de revestimento anticorrosivo
Compatível com soldagem

Shop primers soldáveis muito qualificados

Shop primers soldáveis

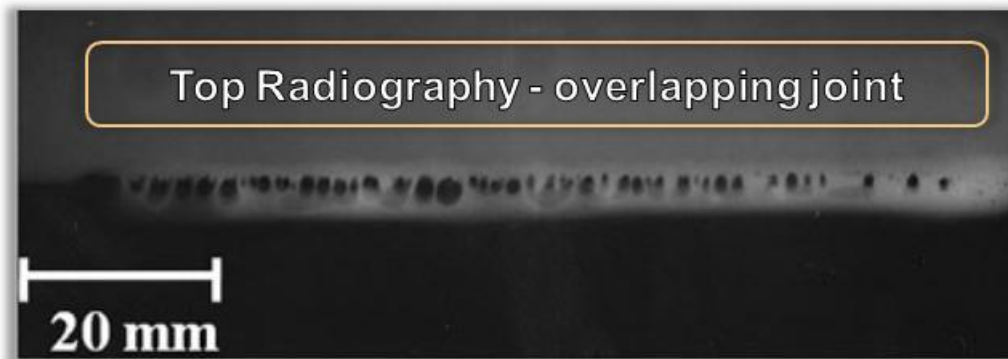
- ✓ Shop primers soldáveis ricos em zinco são “top”
- ✓ Excelente na proteção durante o transporte, armazenamento e construção.
- ✓ Compatível com pintura final
- ✓ Permitem soldagem com interferência mínima

Mas,

- ✗ Restrições de segurança, ambientais e de saúde
- ✗ Podem introduzir porosidade devido a

$T_{\text{boiling}}(\text{Zn}) = 906 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{fusion}}(\text{steels}) \cong 1400 - 1500^\circ\text{C}$



Objetivo

- Investigar o efeito de mudanças na formulação de shop primer soldável rico em zinco.
 - Diminuindo teor de zinco
 - Adicionando nanotubos de carbono (CNT)
 - Adicionando alumínio
- Considerando a proteção contra corrosão e aspectos da soldagem

Por que CNT?

- Papel controverso em revestimentos de proteção contra corrosão:
 - ☺ Melhora a coesão e a adesão
 - ☺ Melhora as propriedades de barreira
 - ? Polarização anódica de zinco e aço
 - ? Melhorar a proteção catódica de revestimentos ricos em zinco

Por que Al?

- Benefícios complementando a proteção catódica de Zn, fornecendo propriedade de barreira (?)

Experimental – Os WSPs

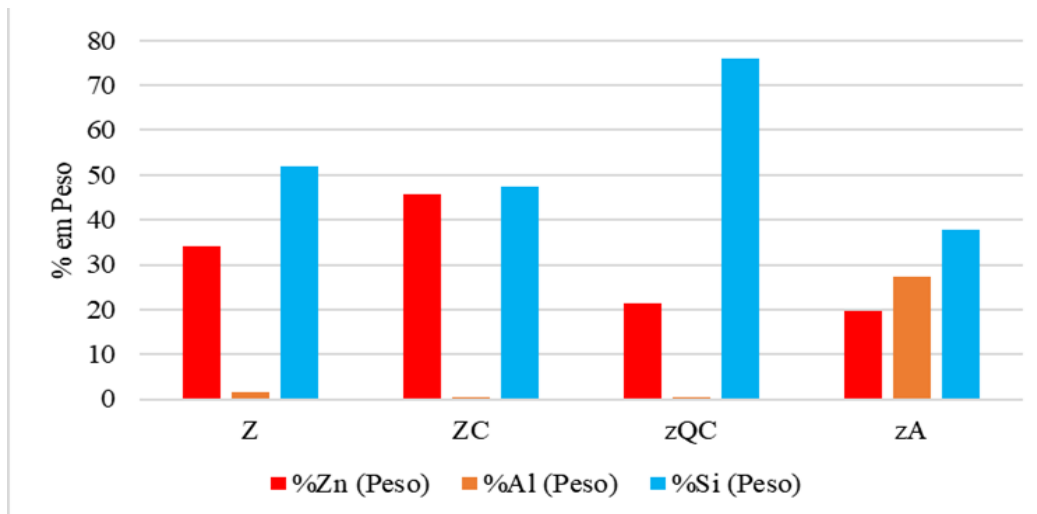


- **Referência:** fórmula comercial de desempenho certificado pela German Welding Society - DVS-Guideline 0501.
Características gerais: veículo de etil silicato, 25-50 Zn%pp comp. A, 6-9 meses de proteção @ 25 μ m DFT.
- **Fórmulas alternativas:**
 - 1) Adição de 1% em peso de pasta CNT (BYK LP-X 22167) que contém 6% MWCNT
 - 2) Diminuição do teor de Zn em cerca de 10% em peso +10% em peso de Al
 - 3) Diminuição do teor de Zn em cerca de 10% em peso + 10% em peso de quartzo + 1% em peso de CNT

Experimental – Os WSPs

Formulação	Modificações (% em massa)			
	Zn	Al	Quartzo	CNT's*
Z – (Referência)	-	-	-	-
zA – (Baixo Zn + Alumínio)	-10%	+10%		
ZC – (Referência + CNT's)	-	-	-	+1%
zQC – (Baixo Zn + Quartzo + CNT's)	-10%	-	+10%	+1%

Tinta	%Zn Médio (Peso)	%Al Médio (Peso)	%Si Médio (Peso)
Z	34,20 ± 6,36	1,70 ± 1,27	52,01 ± 6,36
ZC	45,74 ± 6,35	0,58 ± 0,09	47,52 ± 5,58
zQC	21,29 ± 2,04	0,42 ± 0,06	76,00 ± 1,91
zA	19,73 ± 3,09	27,29 ± 3,64	37,74 ± 5,90



Experimental – A solda

- **GMAW - Gas Metal Arc Welding**
- Alimentação automática de arame melhorando o controle sobre as condições de soldagem.
- A limpeza da solda → resultados com pouca influência de detritos.
- Procedimento baseado na ISO 17652-2
- Extrema velocidade permitida (mantendo a soldabilidade) para forçar a formação de poros, facilitando a diferenciação de resultados: 430 mm/min



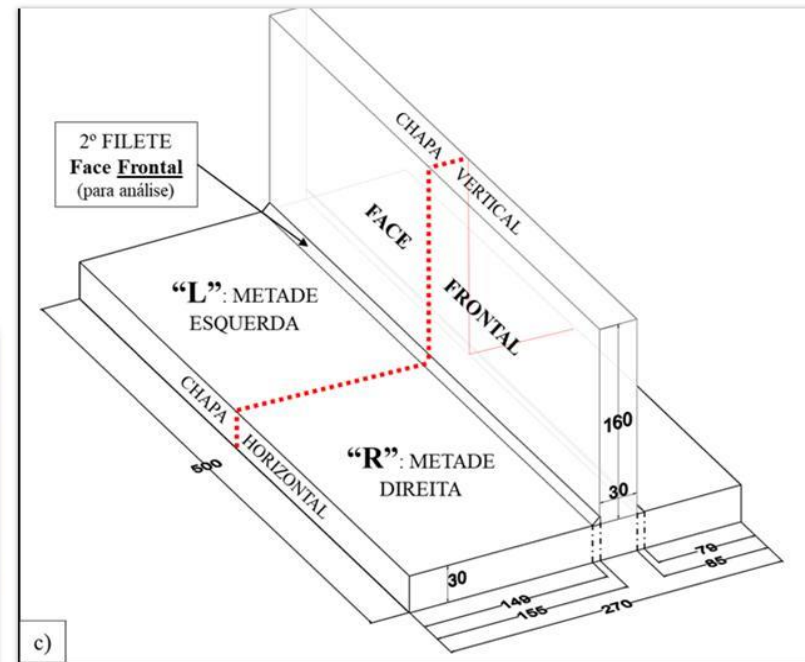
Experimental – As amostras

Tipo “T” na posição horizontal: representativo para os aços revestidos na indústria naval



Aço ASTM 516 Gr60

Dimensões: 50 cm de comprimento, 27 cm de largura, 3 cm de espessura



Solda alvo com folga zero na interface entre as peças, o vapor de Zn é forçado através da poça de fusão

Jateamento e Pintura

Soldagem

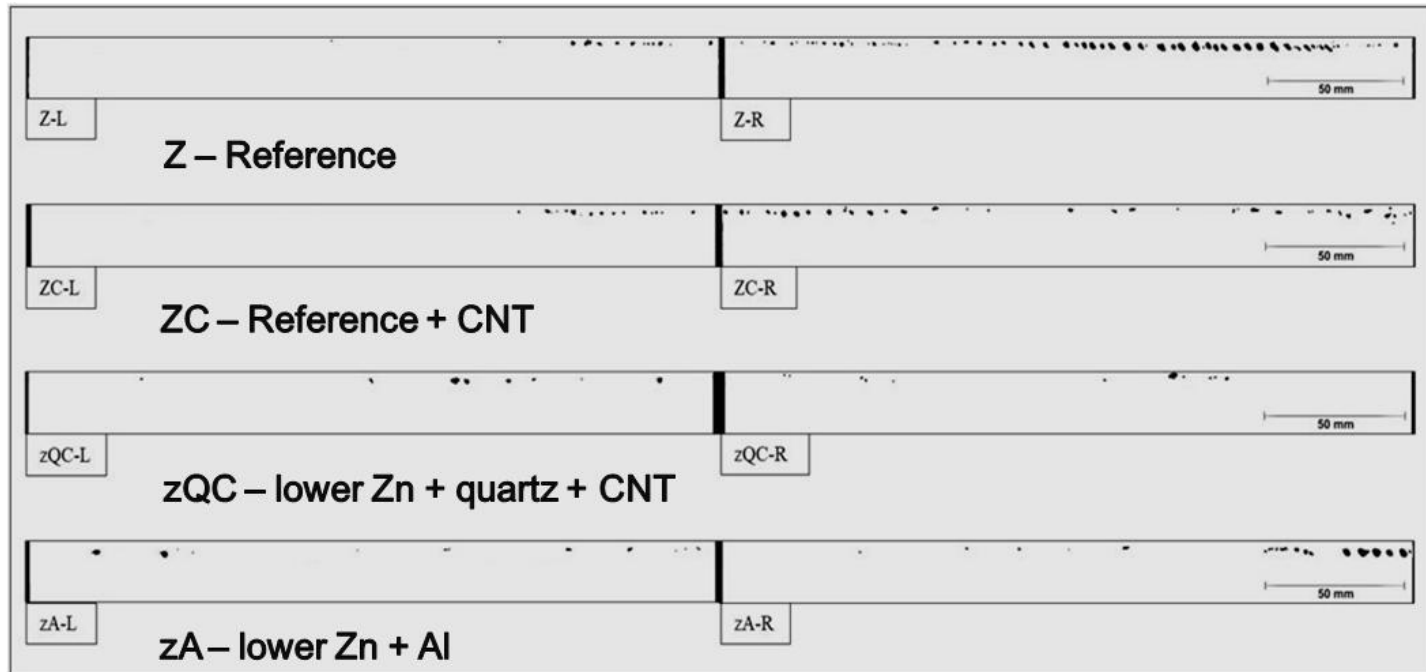
Corte para melhor manuseio 🖱️

Radiografia

Ensaios

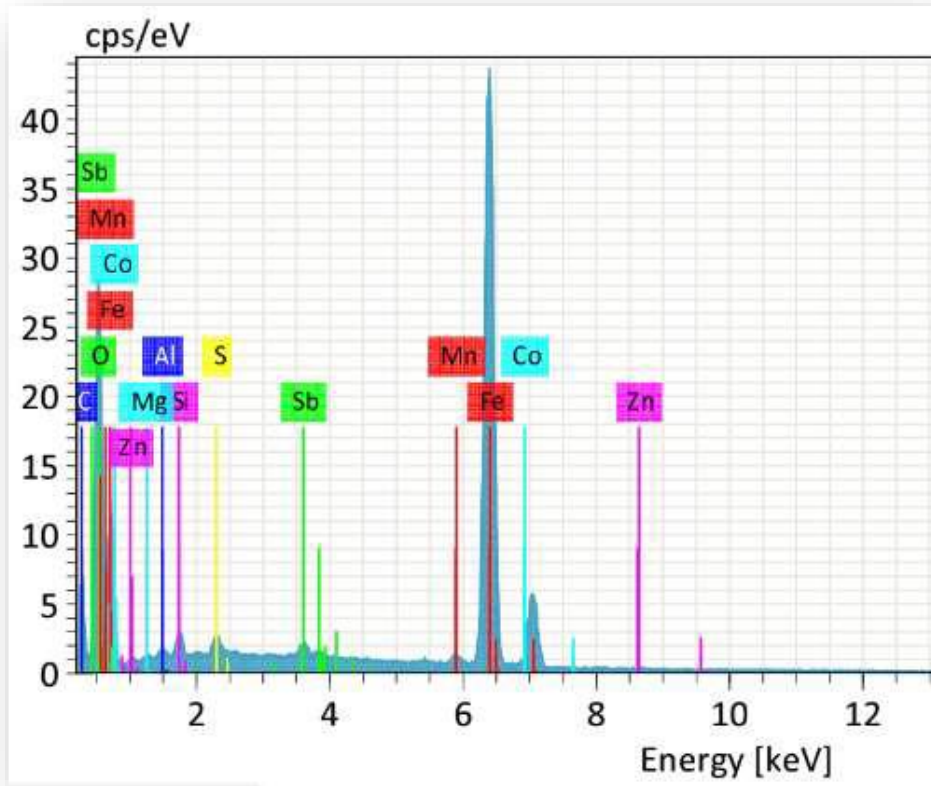
Resultados – Porosidade na solda

- A quantificação dos poros foi realizada por processamento e segmentação de imagens radiográficas (Imagem J)



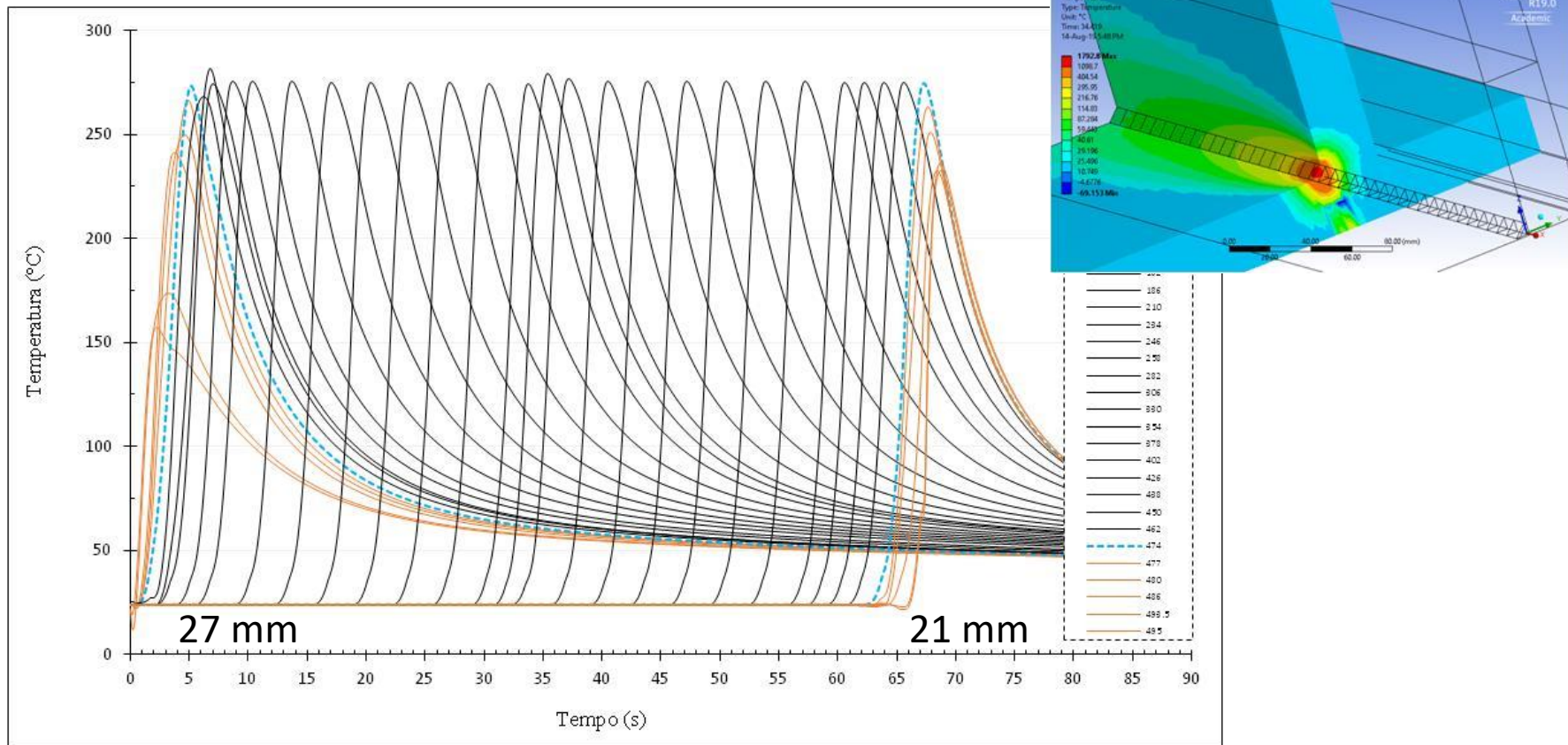
- Menor porosidade pela simples adição de CNT em relação à Referência;
- ✓ Menor porosidade com menor Zn (zQC e zA);
- ? Tendência para aumentar a porosidade com o avanço da solda (importância do tamanho da amostra)

Presença de Zn nos poros



✓ Presença de Zn em poro de amostra Z (referência)

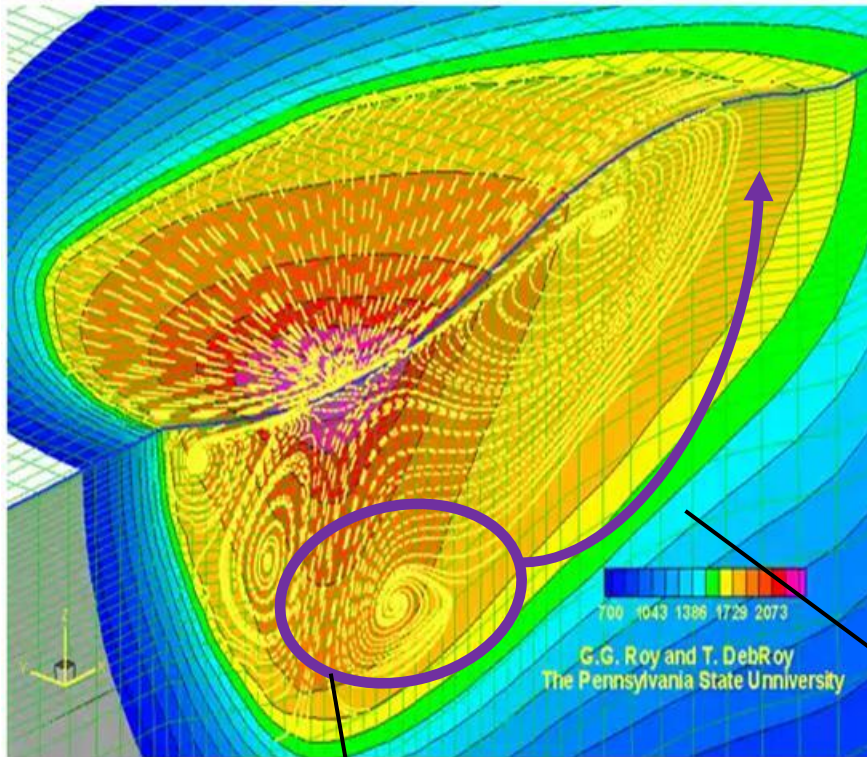
Tendência para aumentar a porosidade com o avanço da solda ...



Simulação térmica → Fluxo de calor permanente com bordas estreitas.

- ✓ A distribuição heterogênea da porosidade não tem relação com os efeitos de borda.

Possível razão



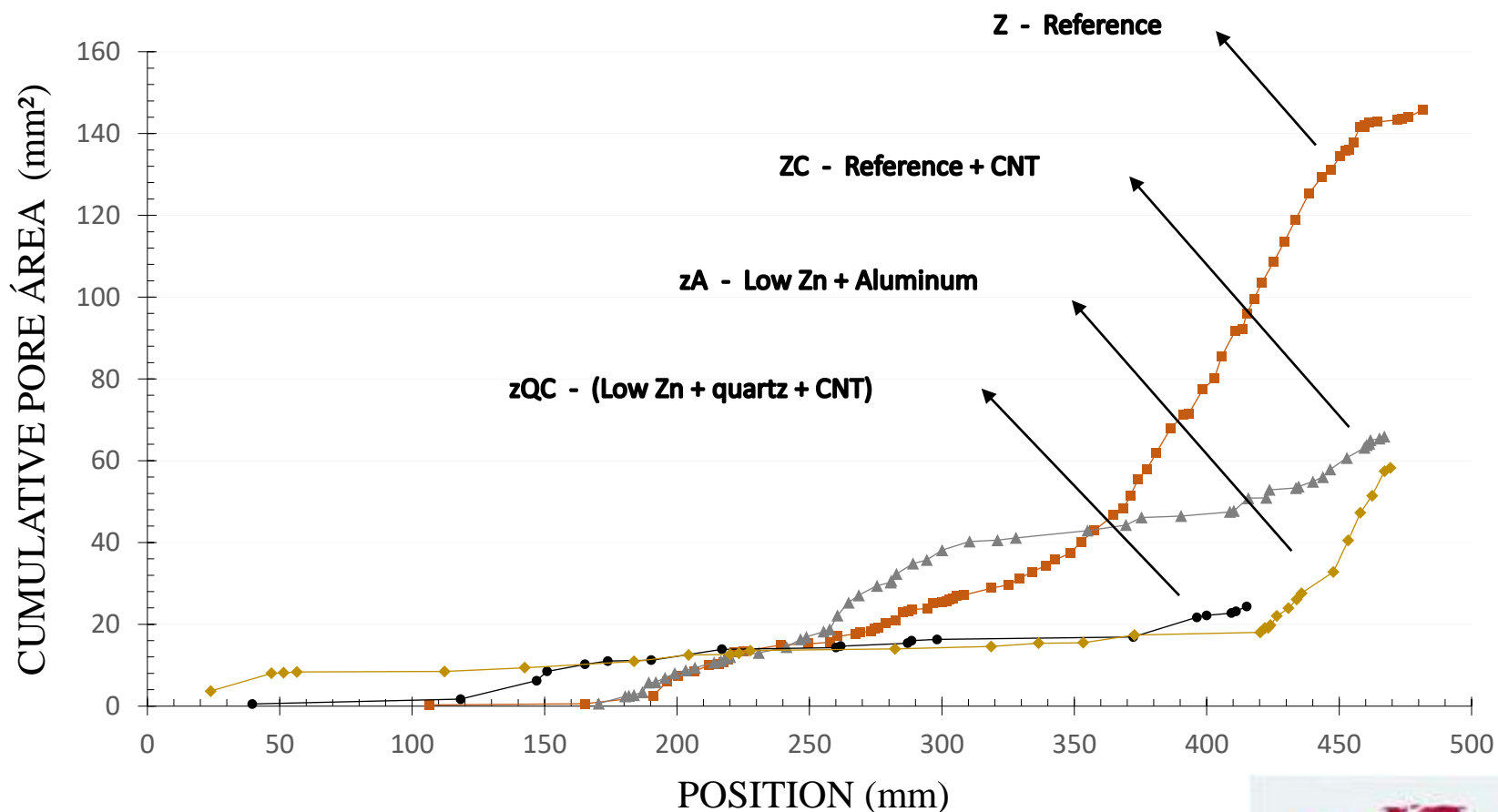
Atenção para o tamanho da amostra!

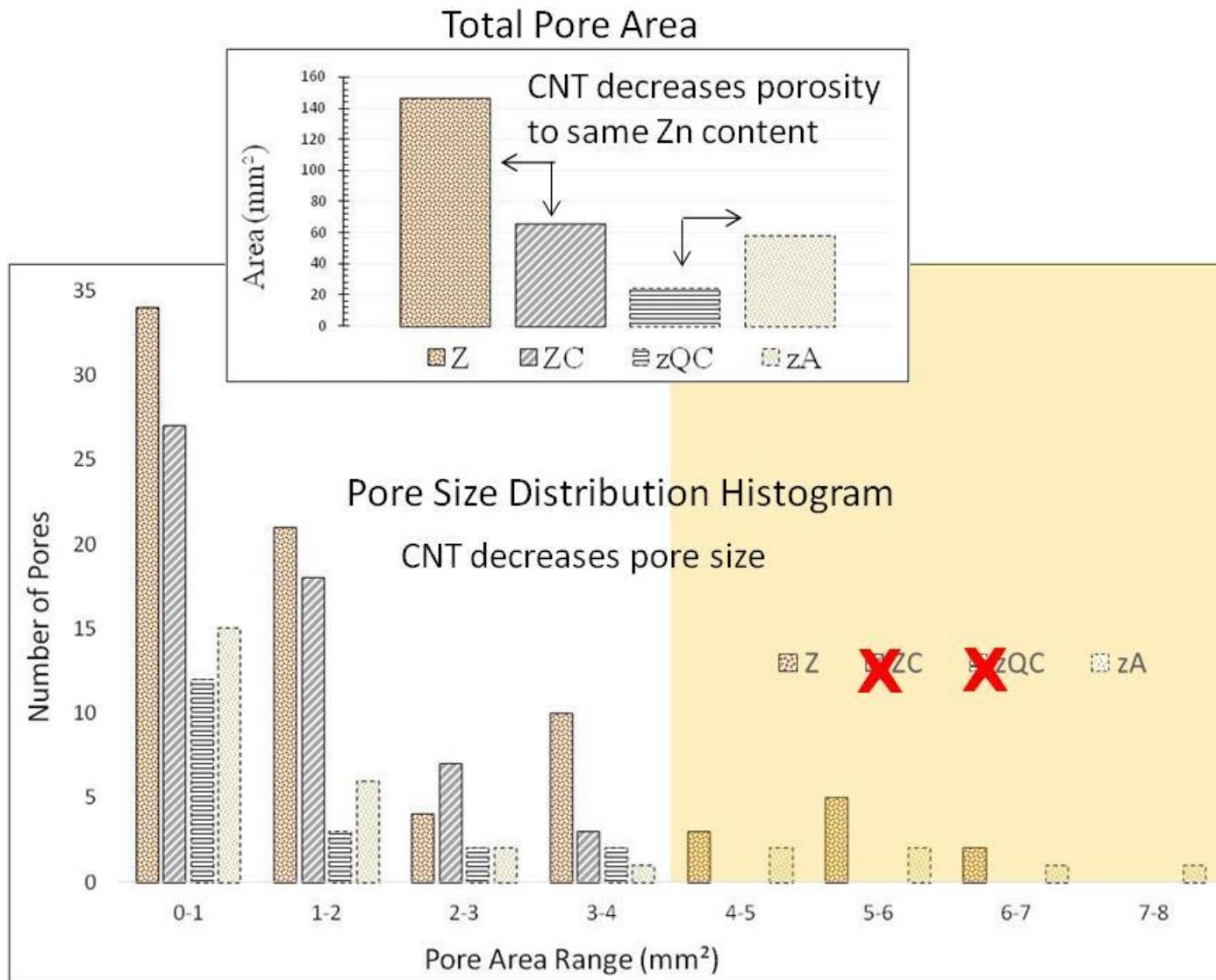
Bolhas de zinco
temporariamente presas no
fundo da poça em zona
turbulenta

Acumulam-se até um ponto crítico, sendo
eventualmente liberadas para a zona posterior
de solidificação da poça formando poros

Porosidade na solda

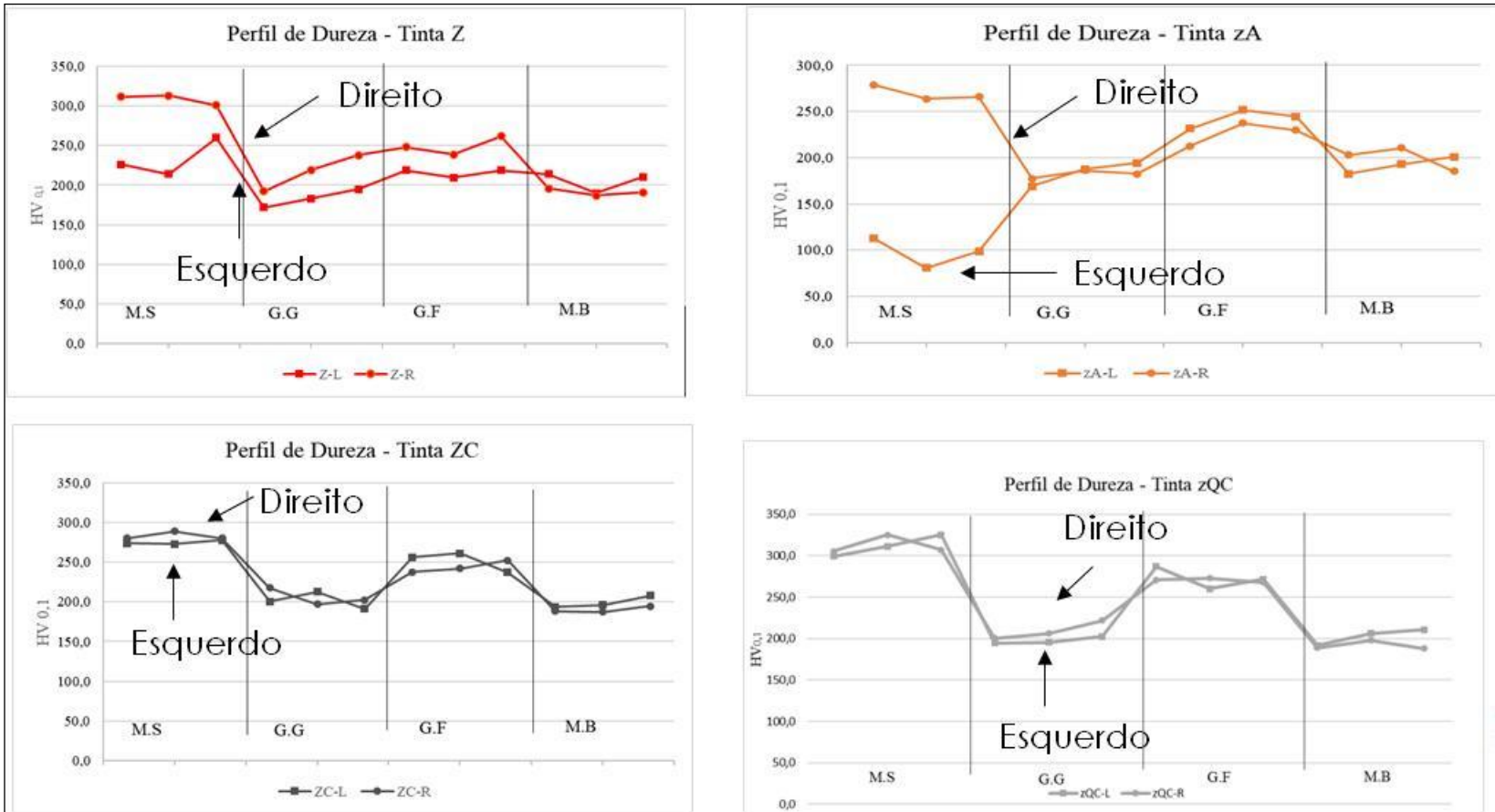
- ✓ Tendência para aumentar a porosidade com o avanço da solda diminui na presença de CNT





HIPÓTESE: CNT diminui a tensão interfacial favorecendo a liberação de bolhas de Zn

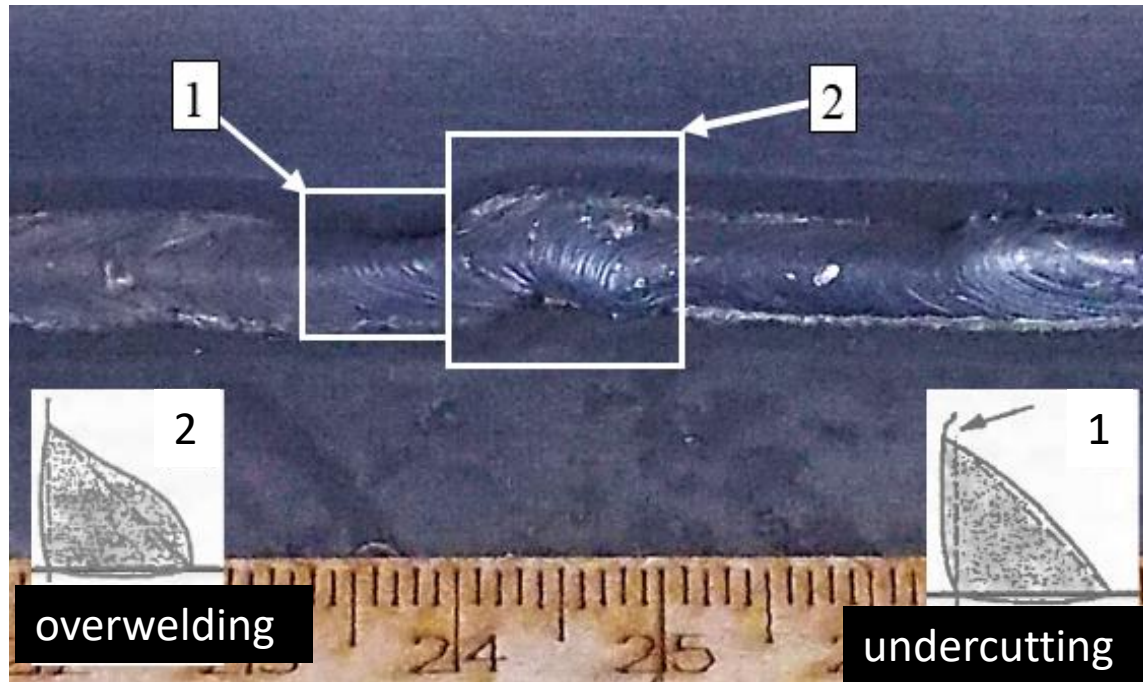
Microdureza Vickers



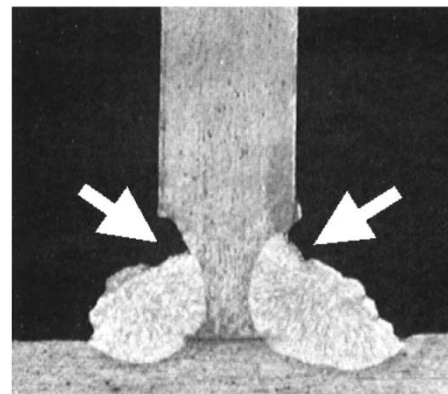
- ✓ Overmatch → medições no MS superiores a ZTA e MB
- Discrepância na dureza com zA → tamanho de grão (?) e presença de Al (?)
- CNT → maior homogeneidade com tendência a maior dureza no MS → CUIDADO!

Menor teor de Zn vs Razão de aspecto (RA)

➤ Instabilidade do arco para zQC

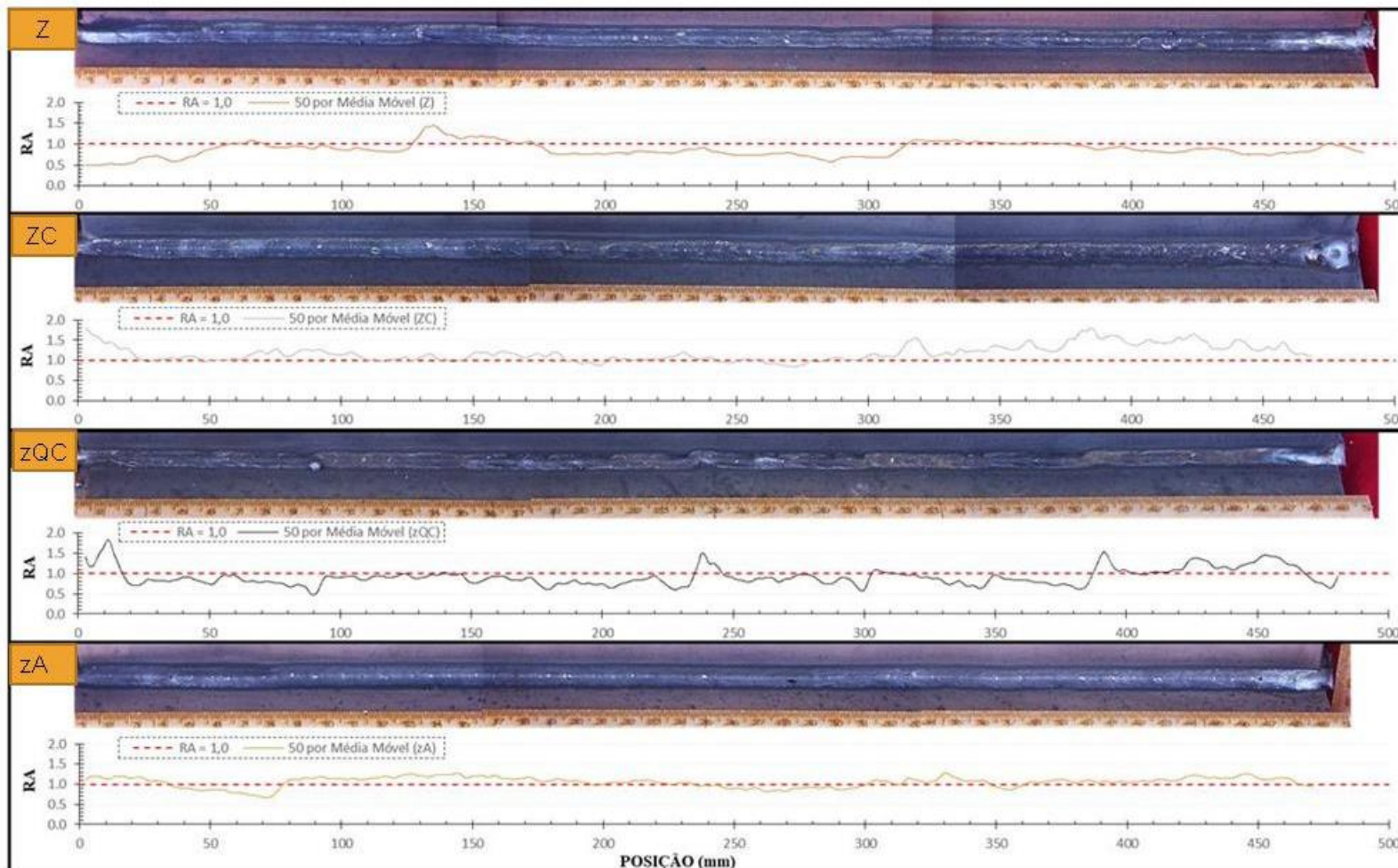


Material	Conductivity (S/m)
Al	4,13E+07
Zn	1,83E+07
Steel 1020	5,56E+06
Quartzo	1,33E-18
CNTs	E+05 – E+08



Menor teor de Zn vs Razão de aspecto (RA)

Instabilidade de arco para zQC \Rightarrow pior RA \Rightarrow nenhuma função de CNT \Rightarrow zA melhor RA

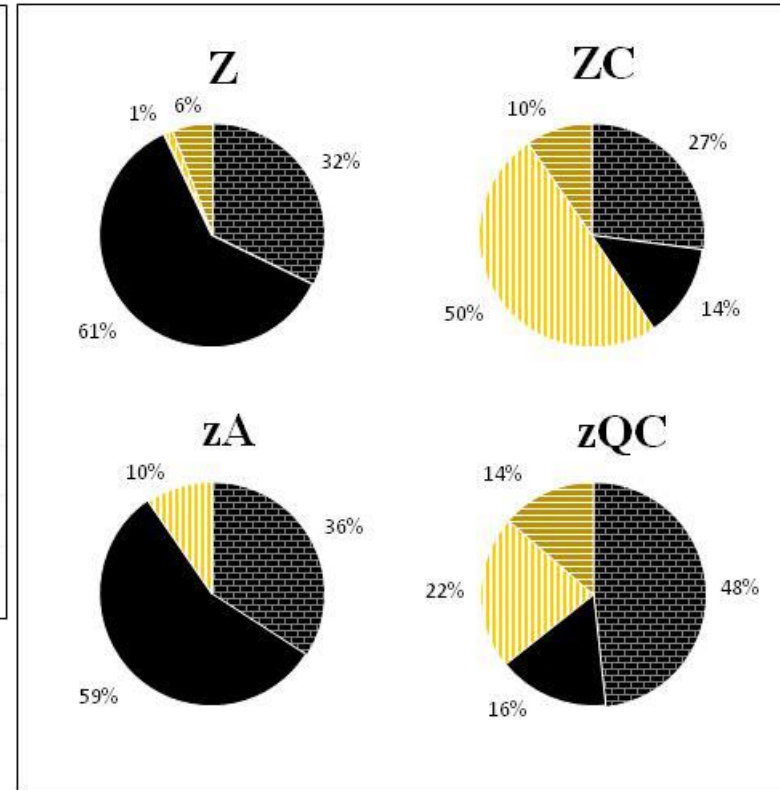
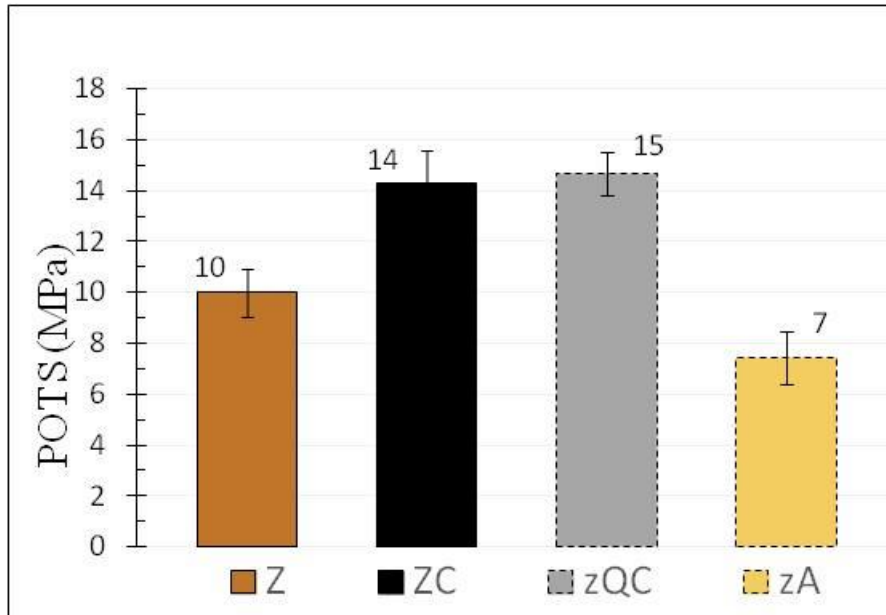


Conclusões Parciais

- No que diz respeito à porosidade da soldagem, benefícios foram obtidos tanto por:
 - Redução do teor de zinco do WSP de referência e adicionando Al
ou
 - Adicionando CNT
- Do ponto de vista de qualificação:
 - Houve maior homogeneidade nas medidas de microdureza ao longo do cordão de solda, quando CNT está adicionado à formulação.
 - Por outro lado, a homogeneização da microdureza tendeu a elevar o valor da dureza média. Essa é uma contribuição dos CNTs que exige atenção.

Desempenho Anticorrosivo

- Aderência (ASTM D4541)

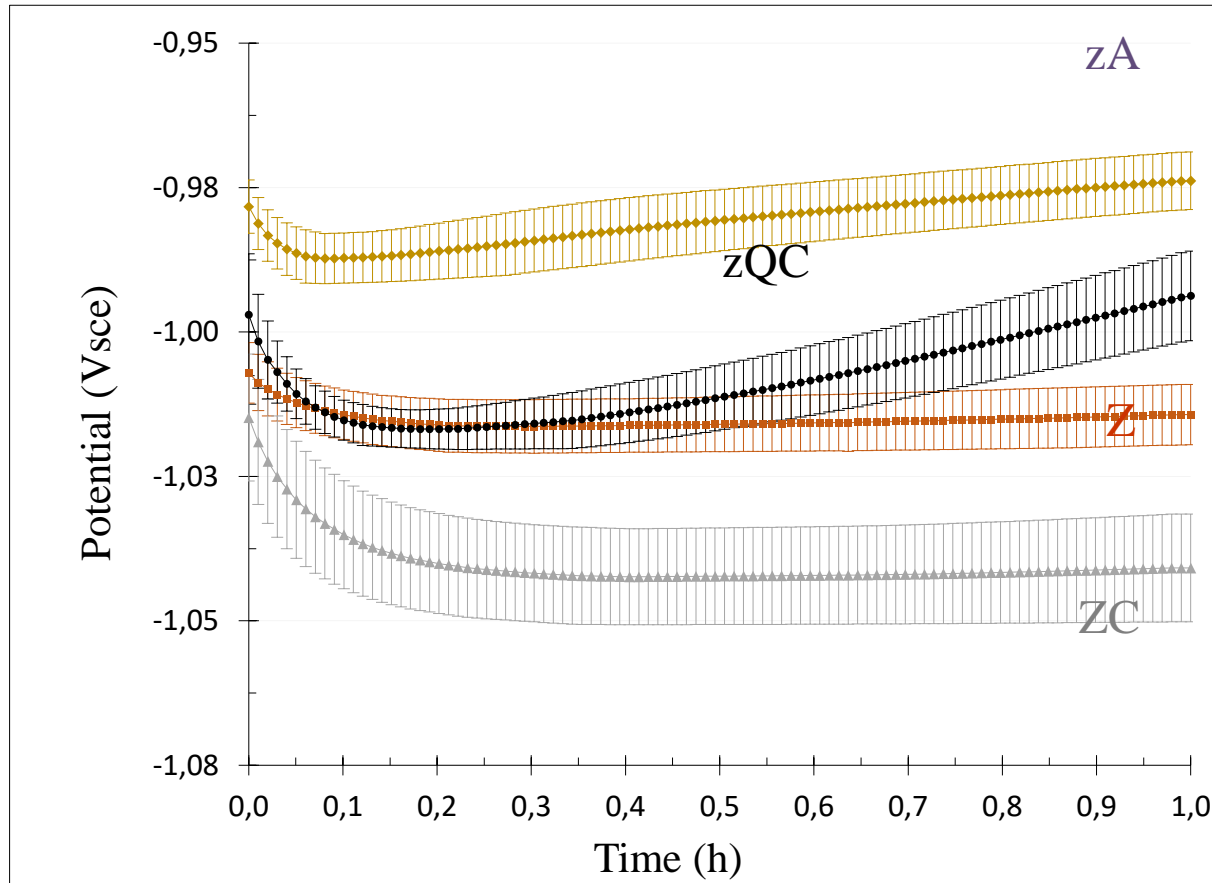


- Melhor resultado para WSPs com CNT
- ZC e zQC = 15 Mpa
Z e zA < 10 Mpa
- Redução importante de falha coesiva na presença de CNT (área preta) de 60% para 15%.

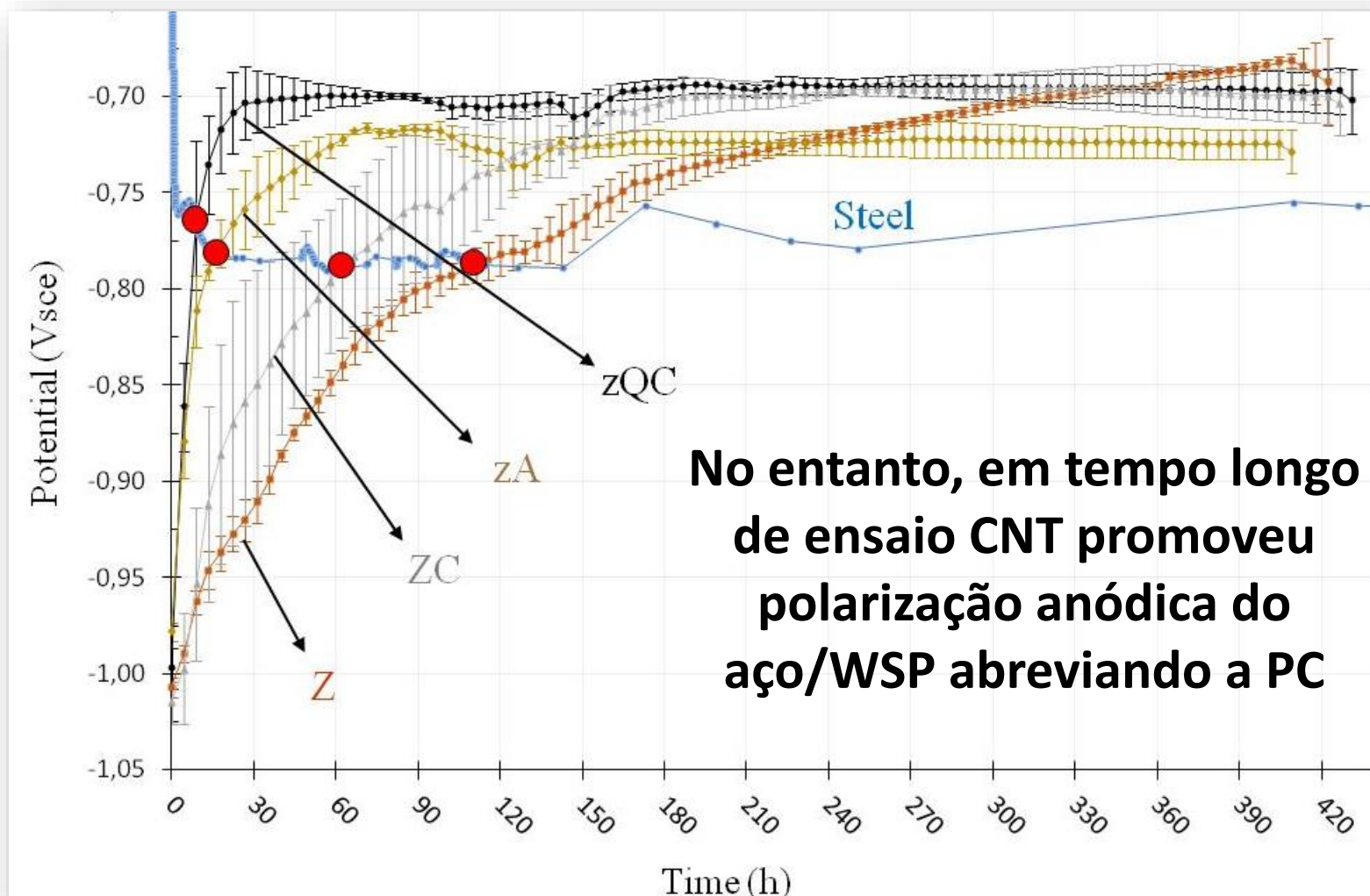
CNT promoveu coesão

Proteção catódica

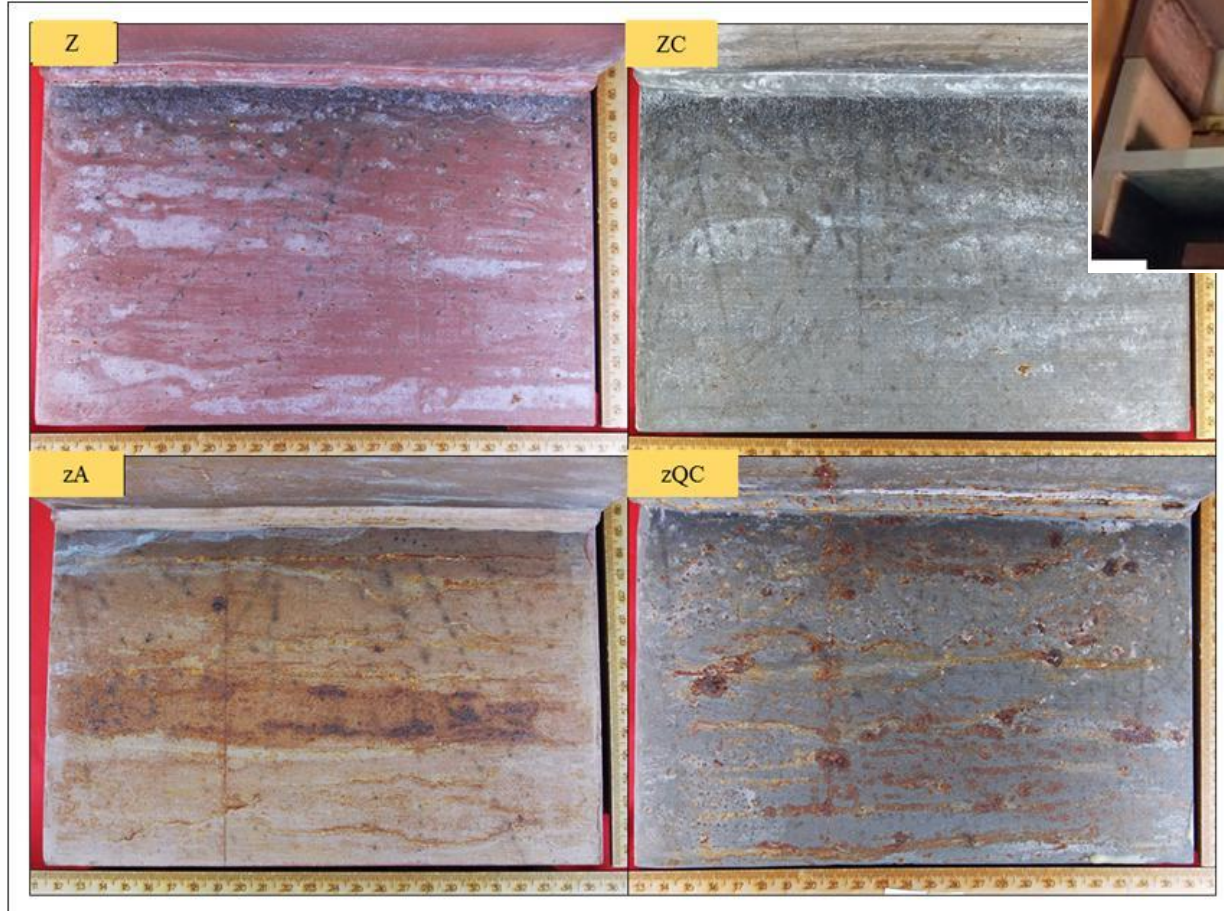
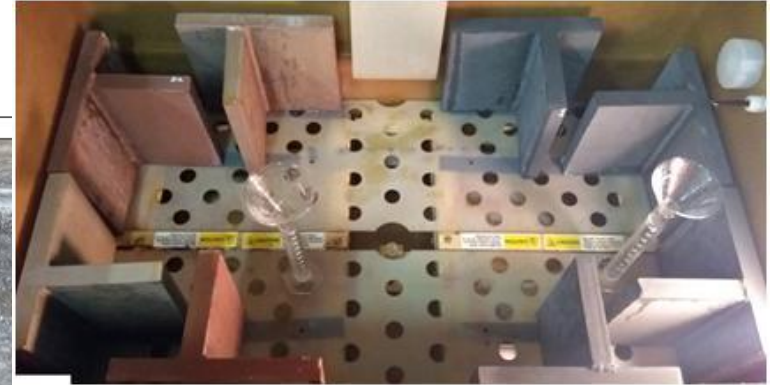
- Ecor 01 hora - contribuição positiva de CNT para um mesmo teor de Zn



Proteção catódica



Névoa salina (ASTM B117) 700 hs



**A contribuição de
barreira esperada de Al
e CNT não compensou
a perda de eficiência
da proteção catódica
causada pela
diminuição do teor de
Zn**

Agradecimentos

