R Prote de Gão Revista da Associação Brasileira de Corrosão • ISSN 0100-1485 • orrosão



Preparados para ainda mais realizações

Em 2021 conseguimos obter resultados positivos que contribuíram para o crescimento da ABRACO. No novo ano não será diferente e continuaremos trabalhando para manter o reconhecimento nacional e internacional da nossa Associação.



A **Revista Corrosão & Proteção** é uma publicação oficial da ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão, fundada em 17 de outubro de 1968.

ISSN 0100-1485

DIRETORIA EXECUTIVA ABRACO Biênio 2017/2018

Presidente Zehbour Panossian - IPT

Vice-presidente Neusvaldo Lira de Almeida - IPT

Diretores

Danilo Natalio Sanches – ZINCOLIGAS Carlos Roberto Patrício – BBOSCH Diego Gonzalo Hita – HITA Emilio Duarte Lana Junior - DEEPWATER Wilson Silvestre Rezende de Oliveira – INDIVIDUAL

Conselho Editorial

Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos Aldo Cordeiro Dutra - ABRACO Caroline Sousa - ABRACO Laerce de Paula Nunes - IEC

REVISTA CORROSÃO & PROTEÇÃO

Revisão Técnica Aldo Cordeiro Dutra - ABRACO Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos

Jornalista Responsável Luis Monteiro (Mtb 17055/RJ)

Redação e Publicidade ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão

Fotografias

Arquivo ABRACO, arquivos pessoais, Can Stock Photo, Depositphotos, Dollar Photo, Fotos Públicas, Pexels, Shutterstock e Stock Unlimited.

A **Revista Corrosão & Proteção** é um veículo eletrônico concebido, desenvolvido e editado pela ABRACO. O periódico é publicado trimestralmente no site da Associação (www.abraco.org.br/revistas). A ABRACO não se responsabiliza, nem de forma individual, nem de forma solidária, pelas opiniões, ideias e conceitos emitidos nos textos, por serem de inteira responsabilidade de seus autores.



Expediente

Vesta edicão

03 Editorial

- 05 ARTIGO TÉCNICO Corrosividade dos Solos e Avaliação de Risco de Corrosão em Estruturas Enterradas Laerce de Paula Nunes
- 11 ARTIGO TÉCNICO Rendimento de pinturas em obras Celso Gnecco
- 21 ARTIGO CIENTÍFICO Synthesis of titania nanocontainers with encapsulated dodecylamine as corrosion inhibitor to develop self-healing coatings Brunela Pereira da Silva, Idalina Vieira Aoki
- 28 ARTIGO CIENTÍFICO Self-healing properties and anticorrosive performance of a shape-memory epoxy coating Fernando C. Melges, Brunela Pereira da Silva, Idalina V. Aoki
- 40 ARTIGO CIENTÍFICO Lithium salts loaded in epoxy paint and applied on galvanized steel to improve corrosion resistance Jivago Santana de Sá Reis, Brunela Pereira da Silva, Idalina Vieira Aoki
- 51 ARTIGO CIENTÍFICO Development of Novel Epoxy Closed-Cell Foam for Thermal Insulation & Corrosion Protection Osmay Oharriz, Diego Hita
- 61 ESPAÇO ASSOCIADO Corrosão na indústria
- 72 Notícias ABRACO
- 78 Empresas associadas

Retrospectiva 2021 e planos para o próximo ano

Caros leitores,

É com grande satisfação que fechamos mais um ano de muitas realizações na Associação Brasileira de Corrosão - ABRACO.

Em abril deste ano, assumi oficialmente a presidência da ABRACO e durante estes oito meses conseguimos obter resultados positivos e satisfatórios que corroboraram para o crescimento e desenvolvimento da ABRACO, com a participação da diretoria executiva e da equipe operacional.

Em primeira mão, gostaria de comunicar que em dezembro de 2021 assinamos o **Acordo internacional com Icorr** para **Conversão de Inspetor de Pintura Industrial ABRACO N1 para ICorr L2**. A partir de 2022, o Inspetor de Pintura ABRACO N1 poderá ser reconhecido INTERNACIONALMENTE, se assim o desejar. Em breve, o procedimento de conversão será anunciado no site da ABRACO. Esse foi um trabalho iniciado na gestão do Prof. Laerce, apoiado fortemente pela Dra. Olga e finalizado na minha gestão.

Além desse grande acontecimento, destaco aos nossos leitores uma retrospectiva de das realizações em 2021:

- organizamos a primeira edição virtual do ICC INTERCORR WCO 2021, um dos maiores eventos mundiais de corrosão, reunindo cerca de 500 especialistas renomados de diversas partes do mundo, com o objetivo de encontrar soluções para contribuir para a recuperação técnico-econômica que o setor industrial tanto necessita. Além de manter a integridade de ativos, as técnicas de combate à corrosão disseminadas no evento contribuirão para minimizar os custos operacionais e de manutenção. Durante os quatro dias do evento, tivemos:
 - plenárias com representantes de cinco continentes: 8;
 - palestras proferidas por corrosionistas de renome mundial: 19;
 - artigos técnicos: 233;
 - palestras técnico-comerciais: 8.

O patrocínio dos órgãos governamentais (CAPES, Fapesp, CNPq); das entidades sem fins lucrativos (FIPT, Icorr, ICZ) e das empresas (Aperam, Sandvik, WEG, Jotun, Elsevier, Brasmetal, Zincoligas, Gerdau, Interprise, Vidya, Hita, Anton Paar, Innospec, IEC, Metrohm, Aselco, Tinôco, Tecnofink, Pyrogel) foram fundamentais para o sucesso do evento;

- realizamos mais três eventos nacionais: IV Workshop de Galvanização a Fogo Experiências e Aplicações (parceria com ICZ); InoxCorr (parceria com ABINOX) e SBPA 2021 - 8º Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva;
- lançamos e realizamos minieventos na área de Pintura Industrial: "Como evitar desperdícios na Pintura Industrial"; "Rendimento de Pintura Anticorrosiva"; "Boas Práticas de Pintura Industrial"; "Propriedades Físico-químicas de Tintas de Acabamento";

- realizamos quatro rodadas de palestras técnicas online e gratuitas à comunidade corrosionista: "Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS): Fundamentos, Aplicações em Corrosão e Instrumentação" com o apoio da empresa INTERPRISE e a palestra "Como especificar corretamente os aços inoxidáveis" com apoio da empresa APERAM;
- revisamos e otimizamos os procedimentos da Qualificação e Certificação, atendendo a mudanças demandadas pelos profissionais certificados;
- revisamos o manual do aluno (curso de inspetor) e convidamos novos instrutores para fazerem parte do corpo docente da ABRACO;
- elaboramos e revisamos normas técnicas na área de corrosão e proteção, por meio do Comitê Brasileiro de Corrosão (CB-43) que a Associação secretaria junto à Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT);
- abrimos canais de atendimento para facilitar a comunicação de profissionais e empresas junto à Associação;
- organizamos diversos cursos e lançamos pela primeira vez o Calendário Anual de cursos (2022);
- aumentamos a nossa participação online, por meio das redes sociais da ABRACO levando conteúdo técnico e informativo aos nossos seguidores;
- dentre outros.

O ano de 2021 foi um ano de muitas realizações e somos gratos a todos que nos apoiaram nesta trajetória.

Em 2022, não será diferente, a ABRACO, continuará trabalhando para manter o seu reconhecimento nacional e internacional como a Entidade que se dedica ao desenvolvimento e a difusão do conhecimento da corrosão e da proteção anticorrosiva e que congrega profissionais, empresas e instituições devotadas a esta área.

Planejamos, para este novo ano, a realização de novos cursos, em destaque o Curso para Qualificação de Profissionais de Proteção Catódica Onshore Nível 1 e 2 e o Curso de Proteção Catódica Offshore, expandindo nossa área de atuação e abrindo espaço no mercado para este importante segmento. Novas parcerias serão estabelecidas com o Icorr e com outras entidades internacionais!

Desejo que façam boas leituras e que possam contribuir cada vez mais com o sucesso e crescimento da nossa revista, seja no papel de leitores, autores e críticos, fazendo e consumindo conhecimento tão necessário na atualidade.

Aos nossos leitores e suas famílias, desejamos um Feliz Natal e um Próspero Ano Novo. Desejamos que a nossa parceria seja ainda mais forte em 2022.

Saudações,

Zehbour Panossian

Presidente da ABRACO



CORROSIVIDADE DOS SOLOS E AVALIAÇÃO DE RISCO DE CORROSÃO EM ESTRUTURAS ENTERRADAS

Laerce de Paula Nunes

IEC - Instalações e Engenharia de Corrosão Ltda.

Os profissionais responsáveis pela integridade de estruturas metálicas enterradas necessitam avaliar a aplicação de técnicas de proteção anticorrosiva.

De modo geral estes profissionais detêm conhecimentos sobre corrosão e proteção, porém não são especialistas no assunto.

Neste trabalho são apresentados os principais parâmetros que afetam a corrosividade dos solos e os parâmetros que agravam os riscos de corrosão e contempla uma metodologia de classificação de risco de corrosão.

Palavras-chave: Integridade, corrosão, proteção, risco.

Abstract

Professionals responsible for the integrity of underground metallic structures need to evaluate the application of anticorrosive protection techniques.

In general, these professionals have knowledge about corrosion and protection, but they are not specialists in the subject.

In this paper, the main parameters that affect the corrosiveness of soils and the parameters that aggravate the corrosion risks are presented, and it contemplates a corrosion risk classification methodology.

Keywords: Integrity, corrosion, protection, risk.

Introdução

As estruturas enterradas tais como: dutos de petróleo, água e gás; estacas metálicas de fundações, contenção e de suportação; fundações de torres, dentre outras são extremamente importantes no mundo moderno.

Como os solos são de modo geral muito heterogêneos é sempre uma tarefa muito árdua para os profissionais responsáveis pela integridade das estruturas enterradas a definição com segurança do risco de corrosão a que estas estruturas estão sujeitas. Regra geral os valores de taxa de corrosão de materiais metálicos no solo são referenciais dada exatamente a esta grande heterogeneidade do mesmo.

Os critérios usados para avaliar os riscos de corrosão pelo solo focam na maioria dos índices utilizados, somente nos parâmetros do próprio solo e é fato sabido que são importantes, porém há outros fatores não inerentes ao solo propriamente dito que podem ser determinantes.

Neste trabalho são apresentados os principais parâmetros que afetam a corrosividade dos solos e os parâmetros que agravam os riscos de corrosão e coloca-se uma metodologia de classificação de risco de danos por corrosão.

Índices Utilizados para Avaliação da Corrosividade dos Solos

Os índices mais comumente empregados na avaliação da corrosividade de solos são os índices de Steinrath e Trabanelli. Estes índices, no entanto, focam-se exclusivamente nos fatores que afetam diretamente a corrosividade dos solos, os quais são:

- Resistividade elétrica
- pH
- Umidade
- Presença de Bactérias

Há, entretanto alguns fatores que agravam de forma significativa o risco de corrosão das estruturas enterradas, são eles:

- Variação de resistividade elétrica
- Atividade eletroquímica
- Existência de pares galvânicos
- Existência de correntes de interferência

Assim sendo a metodologia, proposta neste trabalho considera os fatores que afetam diretamente a corrosividade dos solos, bem como os fatores que agravam o risco de corrosão.

Fatores que Afetam Diretamente a Corrosividade dos Solos

Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica é o parâmetro que mais impacta a corrosividade de solos. Quanto à resistividade, os solos podem ser considerados muito corrosivos, para valores até 3.000 ohm. cm, corrosivos para valores de 3.000 ohm.cm a 30.000 ohm.cm e moderadamente corrosivos para valores acima de 30.000 ohm.cm. É importante observar, também, a variação da resistividade, que pode ensejar o aparecimento de pilhas de concentração iônica diferencial, mais comumente denominada de pilhas de resistividade diferencial.

Umidade

A umidade é também muito importante no estudo da corrosividade dos solos, porque há uma relação inversa da umidade com a resistividade elétrica. Para solos mais úmidos, há um decréscimo da resistividade elétrica, criando condições para a corrente fluir com mais facilidade.

A relação da resistividade elétrica em função da umidade é uma função inversa entre esses dois parâmetros até o valor de 20% quando ocorre a saturação e a partir deste valor já não se observa mais variação.

pH do Solo

O pH caracteriza o ambiente físico-químico de um solo, sendo este o resultado da presença de H⁺ que sofre a influência dos diferentes componentes do meio. Os solos são, em geral, muito heterogêneos, devido alguns fatores:

- A presença de ácidos orgânicos ou inorgânicos e dos hidróxidos solúveis, tem influência direta na variação do pH;
- Sais hidrolisáveis, que conferem características ácidas ou básicas podem influenciar também no valor do pH.

Quanto ao pH os solos são considerados muito corrosivos para pH abaixo de quatro, corrosivos para pH de quatro a sete e pouco corrosivos acima de sete.

Acima de pH sete os solos podem ser considerados corrosivos para os metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

Grau de Aeração do Solo

Quanto ao grau de aeração, os solos podem ser considerados muito corrosivos para aqueles bastante permeáveis, corrosivos para os de média permeabilidade e pouco corrosivos para os compactados. Neste aspecto o tipo de constituinte é fundamental, por exemplo, os solos argilosos tendem a ser mais compactos.

Presença de Bactérias

As bactérias presentes no solo podem ser aeróbicas, geradoras de ácidos por fermentação de matérias orgânicas ou anaeróbicas, que promovem despolarização catódica, como as redutoras de sulfato. Quanto à presença de bactérias, os solos podem ser considerados muito corrosivos para aqueles com forte ação de bactérias, corrosivos para os com média ação e pouco corrosivos para aqueles com fraca ação.

Microrganismos como algas, fungos ou bactérias, que formam grandes colônias, criam uma região de concentração de oxigênio entre as colônias que se fixam sobre o metal. A corrosão ocorre simplesmente porque se forma uma célula de aeração diferencial.

Um dos indicadores mais usuais para avaliar a corrosividade por bactérias é o chamado Potencial Redox. Esse parâmetro indica a "proporção" entre as substâncias oxidantes e redutoras presentes no solo. A medição do potencial redox permite uma avaliação quantitativa da tendência do sistema ser um mais oxidante ou mais redutor. Sua medida consiste na determinação do potencial de um eletrodo de platina, usando como referência um eletrodo cobre/sulfato de cobre.

O cálculo do potencial redox é realizado para obtenção do valor em relação ao hidrogênio através de seguinte expressão:

EH = E + 0,316+ 0,06 (pH - 7,0)

Onde: EH – potencial redox no pH 7,0 (em relação ao hidrogênio) em (V); E – potencial medido em eletrodo de platina em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄ (em V), medido em campo e pH – também medido em campo.

O risco de corrosão por bactérias redutoras pode ser avaliado de acordo com a tabela 01:

Tabela 01. Corrosividade devido à presença de bactérias

Potencial Redox (Em relação ao Eletrodo de Hidrogênio)	Possibilidade de Corrosão
Até 100mV	Severa
De 100 a 200 mV	Moderada
De 200 a 400 mV	Leve
Acima de 400 mV	Ausência

Fatores que Agravam o Risco de Corrosão

Variação de resistividade elétrica

A variação de resistividade elétrica enseja a formação de células eletroquímicas de concentração iônica diferencial e desta forma pode agravar o risco de corrosão, especialmente em dutos que normalmente atravessam diferentes tipos de solos.

Atividade eletroquímica

A atividade eletroquímica, determinada através da medição do potencial eletroquímico (potencial natural, sem proteção catódica), caracteriza a interação do material metálico com o meio, bem como a existência de macropilhas de corrosão devido a heterogeneidades do metal ou do meio e desta forma indica a tendência à oxidação.

Existência de pares galvânicos

Os pares galvânicos, como por exemplo, os aterramentos em cobre aumentam enormemente o risco de corrosão.

Existência de correntes de interferência

Correntes de interferência, especialmente as provenientes de sistemas eletrificados de tração são importantes fatores de risco de corrosão.

Avaliação e Classificação de Risco de Corrosão – Quantificação dos fatores

A avaliação de riscos de corrosão nas estruturas enterradas pode ser realizada de forma mais completa considerando-se os vários aspectos que impactam a corrosividade dos solos e agravam o risco de corrosão. da seguinte forma:

- Quanto à resistividade elétrica
 - Solos com resistividade elétrica acima 30.000 Ohm.cm, relativamente homogêneos (com variação de resistividade inferior a 1%) - índice zero;
 - Solos com resistividade elétrica entre 3.000 e 30.000 Ohm.cm, relativamente homogêneos (com variação de resistividade inferior a 1%) (principalmente abaixo de 10.000 Ohm.cm) - índice 2;
 - Solos com resistividade elétrica abaixo de 3.000 Ohm.cm, relativamente homogêneos (com variação de resistividade inferior a 1%) - índice 4.
- Quanto à heterogeneidade do solo

Para o caso de estruturas que se situam em vários tipos de solos, como os dutos, por exemplo, ou em camadas diferentes como as estacas metálicas.

- Solos com pouca ou nenhuma variação nos valores de resistividade elétrica, (com variação de resistividade inferior a 1%) - índice zero;
- Solos com variação nos valores de resistividade elétrica, (variação de resistividade entre 1 e 10%) - índice 1;

- Solos com variação nos valores de resistividade elétrica, (variação de resistividade entre 10 e 50%) - índice 2;
- Solos com variação nos valores de resistividade elétrica, (variação de resistividade entre 50 e 100%) - índice 3;
- Solos com variação nos valores de resistividade elétrica, (variação de resistividade acima de 100%) - índice 4.
- Quanto ao pH
 - Solos com pH abaixo de 6,0 índice 4;
 - Solos entre 6,0 e 7,5 índice 3
 - Solos com pH acima de 7,5 índice 2.
- Quanto ao risco de corrosão bacteriana:
 - Potencial redox acima de 400 mV índice zero;
 - Potencial redox entre 200 e 400 mV índice 2;
 - Potencial redox entre Zero e 200 mV índice 4;
 - Potencial redox abaixo de zero mV índice 6.
- Quanto à umidade do solo:
 - Solo seco (umidade próxima de zero) índice zero;
 - Solo úmido (umidade até 20%) índice 3;
 - Solo úmido (umidade acima 20%) índice 4.
- Quanto à atividade eletroquímica:
 - Potenciais até -0,4 V índice 1.
 - Potenciais de -0,4 V a 0,5 V índice 2;
 - Potenciais de -0,5 V a -0,6 índice 3;
 - Potenciais além de -0,6 V índice 4.
- Quanto à possibilidade de corrosão galvânica, principalmente por aterramentos em cobre:
 - Inexistência de pares galvânicos índice zero
 - Existência de pares galvânicos leves índice 3

- Existência de pares galvânicos significativos - índice 5
- Quanto à possibilidade de corrosão eletrolítica:
 - Locais sem correntes de interferência índice zero
 - Locais com correntes de interferência moderadas – índice 3
 - Locais com fortes correntes de interferência - índice 8.

A classificação de risco de corrosão considerando todos estes parâmetros pode ser vista na tabela 02.

Tabela 02 - Classificação do risco de corrosão pelo solo

Total de Pontos	Risco de Corrosão	Observação
0 a 3	Risco baixo	A corrosão pelo solo não será o maior risco
3a6	Risco médio	Há necessidade de preocupar com a corrosão pelo solo
6a9	Risco alto	A corrosão pelo solo será um grande risco
9 a12	Risco altíssimo	A corrosão pelo solo será um altíssimo risco
Acima de 12	Risco extremamente alto	A corrosão poderá ser severa e catastrófica

Conclusão

Os indicadores de risco de corrosão pelo solo, existentes, particularmente os índices de Steinrath e Trabanelli focam nos parâmetros que afetam diretamente a corrosividade dos solos. Como se sabe há fatores não inerentes aos solos propriamente ditos que também impactam de forma significativa o risco de corrosão das estruturas enterradas.

A metodologia proposta neste trabalho considera todos os parâmetros utilizados pelos citados índices e ainda agrega os fatores que agravam a corrosividade das estruturas nos solos e desta forma propõe uma abordagem sistêmica para avaliação da corrosividade e do risco de corrosão das estruturas enterradas.

Referências

Serra, Eduardo T, Corrosão e Proteção Anticorrosiva dos Metais no Solo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2014.

Nunes, Laerce P. – Fundamentos de Resistência à Corrosão – Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2007.

Gentil, Vicente – Corrosão, 6ªed. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora, 2011.

Dutra, Aldo C.; Nunes, Laerce P. – Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão - Editora Interciência, Rio de Janeiro, 5ª Edição.

IEC. – Sistemas de Proteção Catódica –- Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2ª Edição.

Panossian, Zehbour. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. 1ª Ed. São Paulo: Institutos de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 2 v.

Nunes, Laerce P. – Materiais – Aplicações de Engenharia – Seleção e Integridade – Editora Interciência, Rio de Janeiro.

Ferreira, Carlos A. M. – Influência de Sais Insolúveis de Carbonatos Precipitados no Controle da Corrosão de Estruturas Enterradas de Aço Carbono sob Proteção Catódica. Tese de Doutorado – COPPE/ UFRJ -2010.

Sobre o Autor

Laerce de Paula Nunes

- Engenheiro Metalurgista pela UFF em 1967
- Especialização em Engenharia de Equipamentos em 1968

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- Na PETROBRÁS no período 01/02/1968 a 30/06 /1995
- A partir de julho de 1995 até o momento atua como Consultor na Área de Corrosão.
- Foi Presidente da Associação Brasileira de Corrosão -ABRACO nos biênios 1999/2000, 2009/2010 e 2017/2018.
- Consultor da ABRACO nas áreas de Corrosão, Revestimentos, Pintura Anticorrosiva e Proteção Catódica.
- Professor dos cursos da ABRACO, inclusive de Formação de Inspetor de Pintura Anticorrosiva e Proteção Catódica. Atua também como professor nos cursos da UnIBP (Universidade do Setor de Petróleo e Gás).
- Desde março de 2005 atua como Consultor e Gerente de Projetos da IEC - Instalações e Engenharia de Corrosão Ltda, empresa especializada em Proteção Catódica.

PUBLICAÇÕES

Possui um grande número de Trabalhos Técnicos publicados nos Anais dos Congressos.

Publicou cinco livros pela Editora Interciência (www.editorainterciencia.com.br)

Os títulos dos livros são:

- Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva;
- Proteção Catódica Técnica de Combate à Corrosão;
- Fundamentos de Resistência à Corrosão;
- Introdução à Metalurgia e aos Materiais Metálicos;
- Materiais Aplicações de engenharia, Seleção e integridade.

RENDIMENTO DE PINTURAS EM OBRAS

Celso Gnecco

Instrutor da ABRACO

Resumo

Este artigo discute, dentro do assunto pinturas anticorrosivas, os três tipos de Rendimentos das tintas em obras: o teórico, o prático e o real. Mostra como a fórmula do Rendimento teórico reduzida simplifica o cálculo e como o Rendimento prático auxilia no cálculo da quantidade de tinta a ser usada por metro quadrado. Demonstra como este tipo de rendimento pode ser calculado com base nas perdas estimadas para cada método de aplicação das tintas. Mostra uma tabela com estas perdas e comenta as Frações aproveitáveis em função dos tipos de superfícies a serem pintadas em locais abrigados ou externos. Apresenta também o cálculo da quantidade de tinta a ser comprada em função da área a ser pintada, do método de aplicação, do número de demãos e da espessura seca de cada demão. O artigo discute também o consumo de tinta para preencher o volume morto, que é a distância entre picos e vales em função do perfil de rugosidade de uma superfície de aço jateado e explica a importância deste conceito, considerando que a camada que efetivamente confere proteção anticorrosiva é a espessura acima do plano dos picos mais altos do perfil.

Abstract

This article discusses, within the subject anticorrosive paintings, the three types of Paint Coverage (also called Spreading rate) in works: the theoretical, the practical and the real. Shows how the reduced Theoretical Coverage formula simplifies the calculation, how Practical Coverage assists in calculating the amount of paint to be used per square meter. Demonstrates how this type of Coverage can be calculated based on the estimated losses for each paint application method. Shows a table with these losses, and comments on the usable Fractions depending on the surface types and whether the painting is in indoor or outdoor location. It also presents the calculation of the amount of paint to be purchased per coat depending on the area to be painted, the method of application, the number of coats and the dry film thickness of each coat. The article also discusses the consumption of paint to fill the dead volume, which is the distance between peaks and valleys due to the roughness profile of a sandblasted steel surface and explains the importance of this concept, considering that the layer that effectively confers corrosion protection is the thickness above the plane of the highest peaks of the profile.

Introdução

Um dos assuntos em pintura que sempre provoca polêmicas e discussões é o rendimento das tintas no campo, em oficinas ou em obras.

Existem três tipos de rendimentos a serem considerados para efeito de cálculo de custo de pintura e para previsão de quantidade de tinta a ser comprada. Estes rendimentos são: Rendimento teórico, Rendimento prático e Rendimento real.

Rendimento teórico

Rendimento teórico é calculado com base nos sólidos por volume e na espessura recomendada para a camada seca da tinta, não inclui perdas na aplicação e por isso é considerado ideal. Este é o rendimento que consta das fichas técnicas (technical data sheets) das tintas anticorrosivas (protective coatings).

Perdas

No processo de pintura, as perdas de tinta são causadas por: geometria das peças, métodos de aplicação, perfil de rugosidade da superfície, porosidade e irregularidades das superfícies, perdas de material durante a preparação das tintas (derrames, respingos, diluição em excesso, o resíduo que fica nas embalagens, nas mangueiras, nas espátulas e nos agitadores). Além das acima citadas, existem outras perdas de tinta, muitas vezes não consideradas: condições climáticas, ventos, dificuldade de aplicação devido à altura em relação ao solo, na espessura a maior deixada por falta de treinamento ou de técnica do pintor.

Nas frestas, parafusos, porcas e cordões de solda, como são consideradas áreas críticas, onde a corrosão se inicia, é de boa prática que se recomende um reforço de pintura (stripe coat), que é aplicado antes de cada demão normal, e entre cada demão. Estes são mais motivos de aumento do consumo e geralmente não são computados.

Como a maioria das tintas líquidas comuns apresentam características de "fuga de borda", os cantos vivos, quinas e arestas de estruturas, costumam ficar com espessuras menores e por isso é recomendado um reforço de pintura (stripe coat) também nestas áreas, é mais um motivo de aumento do consumo, na maioria dos casos não previsto. Como estes consumos geralmente não são levados em conta nos cálculos, o rendimento teórico é ideal porque considera a tinta como se ela fosse totalmente transferida da embalagem para a superfície sem nenhuma perda, o que na realidade, não acontece.

O valor do Rendimento teórico pode ser deduzido usando os seguintes conceitos:



Exemplo: qual será o **Rendimento teórico** de **1 Litro** de uma tinta com Sólidos por volume de 60 % aplicada na espessura seca (EPS) de 25 μ m.

Considerando que: 1 Litro = 0,001 m³ (um milésimo do metro cúbico), portanto, **60%** de Sólidos por Volume significa que quando os 40% de solvente e compostos voláteis evaporarem, restarão **0,6 L** de tinta seca, isto é: **0,0006 m**³.

Considerando também que: 1 µm = 0,000001 m (um milionésimo do metro).

$$1 \,\mu m = \frac{1}{1.000.000} \,m$$

Portanto, 25 μ m = 0,000025 m

Rendimento teórico = Volume/Espessura :. Volume = m³ e Espessura = m

Rendimento teórico =
$$\frac{m^3}{m}$$
 = m²

Rendimento teórico =
$$\frac{0,0006 \text{ m}^3}{0,00025 \text{ m}}$$
 = 24 m²

Isto quer dizer que com **1 Litro** desta tinta (líquida), conseguiremos cobrir **24 m**², desde que mantida a espessura seca recomendada de **25 \mum**.

Portanto, o Rendimento teórico do volume (1 L) desta tinta é 24 m²/L.

Pode-se chegar ao mesmo resultado, usando a fórmula simplificada:

$$Rt = \frac{SV \times 10}{EPS} = 24 \text{ m}^2/\text{L}$$

10 é uma constante e serve para acertar as casas decimais no resultado da equação para obter o rendimento em (m^2/L)

Simplesmente usando os valores de **Sólidos por volume (SV)** em % e **EPS** em micrometros (μ m) e multiplicando por **10** chegaremos ao mesmo valor de rendimento teórico deduzido acima, porém de uma maneira mais simples:

Rendimento teórico =
$$\frac{60 \times 10}{25}$$
 = 24 m²/L

Rendimento prático

Rendimento prático é o rendimento mais próximo do real, pois é calculado com base nas perdas estimadas para cada método de aplicação das tintas:

Onde:

Rp = Rendimento prático (m²/L)

Rt = Rendimento teórico e

Fa = Fração aproveitável

$$Fa = \frac{100 - Perdas}{100}$$

Onde:

Fa = Fração aproveitável

Perdas = estimadas para cada método de aplicação

Fração aproveitável em função do método de aplicação:

No Livro **"Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva"** dos Srs. Laerce de Paula Nunes e Alfredo C. O. Lobo (1), há uma Tabela que apresenta a Fração aproveitável levando em consideração as diferenças no tipo de superfície e se os locais são internos ou externos.

A seguir está a Tabela do livro:

Processo de aplicação	Superfície	Local	Fração aproveitável (Nota 1)
	Chaparia (tanques, vasos, etc.) <i>(Nota 2)</i>	Interiores ou regiões abrigadas	0,90 a 0,95
Disco Loss trias ha		Exteriores	0,90 a 0,95
Pincel ou trincha	Estruturas metálicas, tubulações, etc. (<i>Nota 3</i>)	Interiores ou regiões abrigadas	0,90 a 0,95
		Exteriores	0,85 a 0,90
Rolo	Chaparia (tanques, vasos, etc.)	Interiores ou regiões abrigadas	0,85 a 0,90
		Exteriores	0,80 a 0,85
Pistola convencional (ar comprimido)	Chaparia (tanques, vasos, etc.)	Interiores ou regiões abrigadas	0,75 a 0,80
		Exteriores	0,65 a 0,75
	Estruturas metálicas, tubulações, etc.	Interiores ou regiões abrigadas	0,30 a 0,65
		Exteriores	0,20 a 0,60
Pistola ("airless")	Chaparia (tanques, vasos, etc.)	Interiores ou regiões abrigadas	0,85 a 0,90
		Exteriores	0,75 a 0,80
	Estruturas metálicas, tubulações, etc.	Interiores ou regiões abrigadas	0,30 a 0,50
		Exteriores	0,20 a 0,45

(Nota 1)- Os valores da Fração aproveitável da Tabela são médios e poderão, em condições especiais, assumir valores superiores ou inferiores aos apresentados.

(Nota 2) - O pincel ou a trincha são normalmente utilizados para aplicação da primeira demão em cordões de solda, cantos, frestas, etc.

(Nota 3) - Em estruturas metálicas e tubulações de grande porte, o pincel ou a trincha são utilizados para aplicação da primeira demão em cordões de solda, cantos, frestas, etc. Em tubulações de pequeno diâmetro e estruturas de pequeno porte, o pincel ou a trincha são os instrumentos de aplicação mais recomendáveis.

Fração aproveitável em função do método de aplicação:

Baseado na Tabela acima e levando em consideração a aplicação sobre Superfícies de Chaparias (tanques, vasos, etc.) em locais exteriores, podemos resumir:

Processo de aplicação	Fração aproveitável	Perdas médias (%)
Pincel ou trincha	0,90 a 0,95	5 a 10
Rolo	0,80 a 0,85	15 a 20
Pistola convencional (ar comprimido)	0,65 a 0,75	25 a 35
Pistola ("airless")	0,75 a 0,80	20 a 25

Tabela: Fração aproveitável de Tintas aplicadas em Superfícies (locais exteriores)

Conferindo a **Fração aproveitável** para aplicação a Pistola convencional (ar comprimido) com perdas médias de 25 % a 35 %:

$$Fa = \frac{100 - Perdas}{100}$$
Exemplo aplicação:
Pistola convencional
$$Fa = \frac{100 - 35}{100} = 0,65$$

$$Fa = \frac{100 - 25}{100} = 0,75$$

Os cálculos acima mostram de onde surgiram os valores da Tabela para aplicação a Pistola convencional: 0.65 % a 0.75 %, com perdas médias de 25 % a 35 %.

Rendimentos mais altos são obtidos quando se utilizam técnicas corretas de aplicação, enguanto os mais baixos, e mesmo os inferiores aos da Tabela acima, são obtidos quando utilizadas técnicas erradas, pintura pouco cuidadosa resultando em espessuras excessivamente irregulares. Condições adversas de pintura a pistola, tais como controle deficiente de pressão, bicos e agulhas em mau estado, ventos fortes, superfícies irregulares ou estreitas para o leque empregado, podem reduzir o rendimento.

Exemplo de cálculo do Rendimento prático:

Se o Rendimento teórico calculado é 24 m²/L e a tinta foi aplicada por Pistola convencional (Fa da tabela entre 0,65 e 0,75) em superfícies externas de chaparia (vamos adotar um valor médio 0,70). Qual será o Rendimento prático a ser encontrado?

 $Rt = 24 m^2/L x Fa = 0.70 :. 24 x 0.70:. RP = 16.8$ m^2/L

Utilizando o fator de segurança de 25% sobre os $16.8 \text{ m}^2/\text{L} = 4.2 \text{ m}^2/\text{L}$

Portanto, 16,8 + 4,2 :. Rendimento prático = 21 m²/L (com um fator de segurança de 25%).

Cálculo da quantidade de tinta a ser comprada por demão

Para a compra de tintas o cálculo é feito levando em conta a Área a ser pintada, os Sólidos por volume SV da tinta, a espessura da película seca EPS especificada, o método de aplicação e o número de demãos.

Na apostila do Prof. José M.A.Villa Lobos, item 8.3.5, pág.77 (2), há o seguinte texto:

"A quantidade de tinta a ser considerada como necessária em uma determinada obra é calculada pela divisão do valor estabelecido para a Área a ser pintada, pelo Rendimento prático da tinta (Qt = A/Rp). Sobre este valor é comum acrescentar-se um fator de segurança, entre 5 e 50% para cobertura de eventuais danos de embalagens no



Máximo aproveitamento em chaparias

Rp = Rt x Fa



Perdas em perfis estreitos (legue aberto)



Perdas em perfis estreitos (leque aberto)



Perdas em perfis estreitos (legue aberto)

canteiro, com perda total da tinta, preparações de tintas malfeitas que não poderão ser aplicadas, chuvas e outras ocorrências naturais que possam danificar pinturas recentes, etc".

Fórmula para o cálculo da quantidade de tinta a ser comprada:

$$Qt = \frac{A}{Rp}$$
 $Qt = \frac{A}{Rp} = \frac{m^2}{m^2/L} = L$

Onde:

Qt = Quantidade de tinta em Litros

A = Área a ser pintada em
$$m^2$$

Rp = Rendimento prático em m²/L

Exemplo:

Área a ser pintada: 2.000 m²

Sólidos por volume da tinta (**SV**): **47%** (obtido na ficha técnica da tinta)

Espessura da película seca por demão EPS: 25 μm (obtido na ficha técnica da tinta)

Método de aplicação: Pistola convencional (com perda estimada de 25% → Fa = 0,75)

Número de demãos: **2** (indicado na especificação, no memorial ou na ficha técnica)

Cálculo:

Iniciamos calculando o Rendimento Teórico Rt:

$$Rt = \frac{SV \times 10}{EPS} \quad Rt = \frac{47 \times 10}{25} = 18,8 \text{ m}^2/L$$

Prosseguimos calculando o Rendimento prático **Rp**:

Rp = Rt x Fa $Rp = 18,8 x 0,75 = 14,1 m^2/L$

Para calcular a quantidade de tinta a ser comprada usamos a equação:

$$Qt = \frac{A}{Rp}$$
 $Qt = \frac{2000}{14,1} = 141,8 L \rightarrow$

141,8 L x 2 demãos = 283,6 L →

Resultado: para pintar os 2.000 m² com pistola convencional em 2 demãos usando uma tinta com Sólidos por volume de 47% e espessura da película seca de 25 μ m, são necessários 283,6 Litros ou 78,8 Galões da tinta. \rightarrow melhor arredondar para 350 Litros por precaução usando fator de segurança de aproximadamente 25%.

Consumo de tinta em função do perfil de rugosidade

A norma **ABNT NBR 7348** versão 2007, diz no item 6.2.2.1: o perfil de rugosidade deve estar compreendido entre **1/4** e **1/3** da espessura total do esquema de pintura.

Notas:

1) Em casos de longo intervalo de tempo entre a 1ª e a 2ª demãos, em ambiente corrosivo, pode-se adotar um perfil de rugosidade de aproximadamente **2/3** da espessura da 1ª demão.

2) Para os esquemas de pintura de alta espessura (> 300 μ m), o perfil de rugosidade deve ser estabelecido entre as partes envolvidas.

Na versão de 2007 da norma, a preocupação era com a espessura acima do plano dos picos mais altos da rugosidade para melhor proteção anticorrosiva do sistema de pintura.

Observação: Este procedimento foi eliminado na revisão de 2017, provavelmente porque as tintas modernas, devido aos avanços tecnológicos, são mais aderentes, mais coesas, mais impermeáveis com maiores espessuras por demão e permitem menores perfis de rugosidade para maiores espessuras da camada de tinta. (3)

Usando o procedimento da versão de 2007: A espessura da primeira demão é $60 \ \mu m$ e a da segunda também é $60 \ \mu m$. A espessura total é 120 μm .

Por isso o perfil deverá ser entre 1/4 de 120 = 30 μ m e 1/3 de $120 = 40 \mu$ m e 2/3 da espessura da primeira demão, de 60μ m = 40μ m



Espessura total do esquema de pintura (120 μ m) \longrightarrow Perfil de rugosidade de 1/4 a 1/3 (30 e 40 μ m) e espessura da 1^a demão (60 μ m) \longrightarrow 2/3 deverá ser de 40 μ m

Este conceito foi discutido em (3)



No Livro "Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva", dos Srs. Laerce de Paula Nunes e Alfredo C. O. Lobo (1) há a seguinte Tabela:

Rugosidade média (µm)	Coeficiente de Rugosidade - Cr
20	1,3
30	2,0
45	3,0
55	3,7
70	4,7
75	5,0
80	5,4
150	9.0

No Livro **"Pintura Industrial Aplicada"** (4) do Prof. Ney Vieira Nunes, há uma Tabela com o Coeficiente de Volume Morto (**CVM**) em função da Rugosidade média em μ m.

Rugosidade média (µm)	Coeficiente de Volume Morto - CVM
15	1
30	2
45	3
60	4
75	5
90	6

105	7
120	8
etc.	etc.

Os Srs. Laerce e Alfredo (1) chamam de Coeficiente de Rugosidade (**Cr**) e o Prof. Ney Vieira Nunes (4) chama de Coeficiente de Volume Morto (**CVM**). Os valores são muito próximos e o conceito é o mesmo. Independente da terminologia, o importante é preencher os vales do perfil de rugosidade para que a espessura especificada da tinta, fique acima do plano dos picos mais altos da rugosidade para que a efetiva proteção anticorrosiva da superfície metálica seja garantida.



Rugosidade excessiva Picos muito próximos da superfície (corrosão)



Rugosidade insuficiente Boa cobertura, Perfil baixo Aderência comprometida



Rugosidade IDEAL Boa Proteção e Boa Aderência

Cálculo do volume de tinta na primeira demão, para cobrir o volume morto

Vamos chamar o volume de tinta para esta finalidade de **Vt**:

$$Vt = \frac{CVM}{SV}$$

Onde:

Vt = Volume de tinta em Litros apenas para cobrir o volume morto

CVM = Coeficiente de Volume Morto

SV = Sólidos por volume da tinta

Exemplo: Aplicação de uma tinta com Sólidos por volume de 55% sobre uma área de 100 m^2 , jateada com um perfil de rugosidade média de 75 μ m.

75 μ m \rightarrow das tabelas dos Profs. Laerce e Ney Vieira Nunes: CVM = 5

$$Vt = \frac{CVM}{SV} = \frac{5}{-55} = 0,09 L/m^2$$

Para 100 m² = 0,09 x 100 - 9 Litros ou 2,5 Galões

Só para ter uma ideia, imagine que uma área de 10 m x 10 m irá utilizar **9** L de tinta só para cobrir o volume morto e proteger a superfície metálica jateada com rugosidade média de **75 \mum**. É uma quantidade de tinta considerável.

Outro exemplo:

Quantidade de tinta a ser comprada para uma Área de 1000 m².

Sabendo que esta tinta tem **Sólidos por volume** = 60%,

Será aplicada com **pistola airless** em **duas demãos** de **100 micrômetros** cada,

Sobre superfície jateada com 55 μ m de perfil de rugosidade (CVM ou Cr = 3,7).

Não considerando o perfil de rugosidade:

 $Qt = A/Rp :. Rp = Rt x Fa \rightarrow Rt = SV x 10/EPS$

Fa = considerando perda média de 25 % (airless) :. Fa = 100 – perda/100 :. Fa = 0,75

SV= 60%; EPS = 100; A =1000 \rightarrow Rt = 60 x 10/100 :. Rt = 6 m²/L

Rp = Rt x Fa :. Rp = 6 x 0,75 :. Rp = 4,5 m²/L

Serão 2 demãos, portanto o Rp será 4,5 x 2 :. Rp = 9,0 m²/L

Qt = A/Rp :. Qt = 1000/9,0 = 111,1 L ou 30,86 Galões \rightarrow Quantidade de tinta sem levar em conta o perfil de rugosidade.

Se considerarmos somente a quantidade calculada sem levar em conta a rugosidade (111,1 Litros) e colocarmos 25% como fator de segurança, iremos adquirir 138,88 Litros. Arredondando, 140 Litros.

Considerando o perfil de rugosidade:

Com o perfil de rugosidade de 55 $\mu m,$ a quantidade de tinta só para cobrir o Volume morto ou

o Coeficiente de rugosidade a ser adicionada na compra será:

Vt = CVM/SV :. (CVM = 3,7) e (SV = 60) :. Vt = 3,7/60 = 0,06 Litros

Para a Área de 1000 m²: 0,06 x 1000 = 60 Litros. Somando os 111,1 Litros de tinta mais 60 Litros = 171,1 Litros. Arredondando: 170 Litros

Portanto, quantidade de tinta a ser comprada:

- Não considerando o perfil de rugosidade e com fator de segurança 25%: 140 Litros
- Considerando o perfil de rugosidade de 55 μm: 170 Litros

Nos cálculos para a compra de tintas, **é melhor sobrar do que faltar:** a sobra poderá ser usada em reparos ou retoques de danos ou falhas de pintura ou até ser utilizada em outro local. Já na falta, antes do término da obra, os trabalhos paralisados poderão trazer prejuízos maiores pois a nova compra poderá demorar para chegar, considerando também a possibilidade da cor vir em tom diferente (em se tratando de acabamento).

Não deve ser esquecida a compra do diluente para as tintas adquiridas pois geralmente na falta do diluente recomendado pelo fabricante, o uso de um diluente não compatível pode causar problemas de falhas na preparação ou na aplicação da tinta e prejudicar o desempenho da pintura. Este é mais um detalhe que pode comprometer a economia da pintura no campo ou em obras. Nas fichas técnicas é indicada a porcentagem de diluente a ser adicionado e esta é uma boa referência de quanto diluente deve ser adquirido junto com a compra de cada lote de tinta. No exemplo acima, para 170 Litros, se a ficha técnica indicasse 20% de diluição a quantidade de diluente a ser comprado seria de 34 Litros.

Rendimento real

Rendimento real é aquele computado no final da pintura, quando mede-se a área pintada e

verifica-se o consumo total de tinta em Litros ou Galões efetivamente gastos.

O rendimento real será tanto maior quanto melhor a obra for planejada e supervisionada com profissionais treinados e contando com boas técnicas de aplicação usando equipamentos de boa qualidade.

Conclusão

Os valores de Rendimento teórico, prático e real, dependem do método de aplicação, dos sólidos por volume das tintas, da espessura por demão e do número de demãos, admitindo-se que se tratam de superfícies grandes e estruturas industriais. Quanto a superfície de aço jateada, deve se levar em conta o consumo de tinta para preencher os vales, ou seja, o volume morto de um perfil de rugosidade e a importância deste conceito é a consideração de que a camada que efetivamente protege contra a corrosão é a espessura acima do plano dos picos mais altos do perfil.

Para as Áreas de Indústrias, como as estruturas são complexas, pois diversos elementos construtivos são utilizados, como: cantoneiras, tubulações de diversas dimensões, perfis em I, perfis em U, e também, o ambiente é muito agressivo e por isso exige reforços nas áreas críticas como cordões de solda, parafusos, porcas, frestas, arestas vivas, quinas, cantos vivos internos e externos, é aconselhável que seja comprada uma quantidade de tinta acima do calculado (25% é considerado razoável), para evitar falta de tinta no final da obra, pois uma parada nos trabalhos aguardando nova compra de tinta para complementar a necessidade, seria um grande inconveniente. A falta pode ser gerada também por imprevistos como acidentes com destruição de embalagens, derramamentos ou preparações erradas com perda de material gerando atrasos e até multas. Não deve ser esquecida a aquisição dos diluentes recomendados na ficha ou boletim técnico, juntamente com as tintas adquiridas. Os dados das Tabelas e cálculos apresentados podem dar uma ideia para trabalhos de campo, mas o indicado é que cada empresa cuide deste assunto fazendo estudos levando em conta as suas condições especificas e otimizando o consumo das tintas com qualidade, segurança e economia.

Referências bibliográficas:

(1) NUNES, LAERCE DE P. & ALFREDO C.O.LOBO -PINTURA INDUSTRIAL NA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA, Livros Técnicos, Rio de Janeiro, páginas 230 e 231, 5ª edição.

(2) apostila do Prof. José Milton Araújo Villa Lobos, item $8.3.5,\,\mathrm{pág.77}$

ABNT NBR 7348 – Pintura industrial – Preparação de superfície de aço com jateamento abrasivo ou hidrojateamento (versões de 2007 e de 2017)

(3) Perfil de Rugosidade de Superfícies de Aço-carbono x Espessura de Tintas e de Esquemas de Pintura - Celso Gnecco e Fernando Fragata - Artigo apresentado no INTERCORR 2014, no II SBPA da ABRACO em 2014 e na Revista Corrosão & Proteção da ABRACO Ano 11 N° 51 Mar/ Abr 2014.

(4) NUNES NEY VIEIRA - PINTURA INDUSTRIAL APLICADA, Maity Comunicação e Editora Ltda, Rio de Janeiro, pág.82

Synthesis of titania nanocontainers with encapsulated dodecylamine as corrosion inhibitor to develop self-healing coatings

Brunela Pereira da Silvaª, Idalina Vieira Aokib

^a Master, PhD student, Chemical Engineering – USP - University of São Paulo ^b PhD, Associate Professor – Polytechnic School – USP – University of São Paulo Self-healing coatings are interesting technology to reduce corrosion process and also to repair damaged areas autonomously. In order to obtain this type of coatings, nanocontainers are being developed to be used as corrosion inhibitor carriers. The aim of this work is the synthesis of titania nanocontainers loaded with a dodecylamine inhibitor to be further applied in self-healing coatings. Scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA/DTG) were used as characterization techniques. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied as an electrochemical technique to evaluate indirectly inhibitor-release kinetics. By SEM images, titania containers were in a nanometer scale with a non-regular shape. The inhibitor encapsulation was confirmed by FTIR because of the amino group peak near the wavelength of 1600 cm⁻¹. TGA/DTG also confirmed the encapsulation and showed that the weight percentage of the encapsulated inhibitor was 4.05 %. For the inhibitor-release kinetics, EIS results showed that the dodecylamine is more easily released in an acidic than in a neutral or an alkaline medium. It is possible to conclude that containers were successfully synthetized to be applied as reservoirs to encapsulate inhibitors and afterwards being loaded in epoxy coatings to develop self-healing materials.

Keywords: titania, nanocontainers, dodecylamine, self-healing, inhibitor release kinetics

Introduction

The self-healing ability of coatings is a new and interesting technology applied in the corrosion field of research in order to avoid its evolution. These materials are a type of smart coatings which have been developed for a wide range of applications and with different functions, as antimicrobial or self-cleaning coatings [1]. Basically, self-healing coatings have the capability to re-generate, partially or totally, damaged areas without a human intervention [2], [3]. Usually, microcapsules or nanocontainers loaded with a film former or a corrosion inhibitor are incorporated into commercial coatings to develop self-healing properties because the direct incorporation of inhibitor in coating matrix can produce undesirable reactions [3]-[5] which explains the huge number of scientific papers related to many kinds of reservoirs.

Titania nanocontainers have been studied because of their properties that are environmentally friendly and that present high corrosion resistance [6]. Titania nanocontainers also present a high surface area, a controllable pore width structure and an unique chemical property, optical property and electrical property [7], [8]. Titania dioxides are incorporated in coatings as a white pigment because of their chemical stability, non-toxicity and low absorption of light [6], [9], being an excellent material to be used as carriers.

The aim of this work is the synthesis of titania nanocontainers loaded with the dodecylamine inhibitor and the study of inhibitor release aspects, to be further applied in self-healing coatings.

Methodology

The materials used were: ABNT 1020 carbon steel as a metallic substrate, dodecylamine (DDA) as a corrosion inhibitor from Sigma-Aldrich, titanium (IV) butoxide (TBOT), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), ethyl alcohol, deionized water, sodium chloride (NaCl), hydrochloric acid (HCl) and sodium hydroxide (NaOH), in order to acquire an acidic and a basic medium. All reagents were in an analytical grade.

The titania nanocontainers were synthesized by a hydrothermal method, with TBOT as a precursor material and CTAB as a surfactant [8], [10]. First, CTAB was solubilized in ethanol and the system was stirred for 30 min. After TBOT was added to the system, a vigorous stirring was applied for around one hour. Then, ethanol and deionized water were added and the reaction was carried out at 100 °C for 2 h. Finally, a light-yellow powder was obtained and it was washed with ethanol and deionized water and afterwards dried at room temperature. After that, the titania powder was calcined at 350 °C for 8 h. The equipment used for the mechanical stirring was a Fisatom 713D model.

The nanocontainers loading methodology was carried out in the same way described by Fálcon et al; 2016, 2015 [11], [12]. First, a dodecylamine ethanolic solution with a concentration of 10 mg/mL was prepared. Afterwards 50 mg of titania nanocontainers were added in 6 mL of the dodecylamine solution and transferred to a vacuum jar. The pump was turned on and started an air evacuation inside the titania pores, deaerating the structure. After the fizzing stopped, the system was sealed for 30 min to reach the dodecylamine equilibrium between the inner pores and the solution. After that, the particles were washed and centrifuged.

As characterization tests, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA/DTG) were performed. To evaluate the release kinetics, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used. The equipment used for SEM images was TESCAN, model VEGA3. FTIR analyses were done in a SHIMADZU equipment, model IR Prestige-21 with IRSolution auxiliary software; with the scanning range being from 4000 cm⁻¹ to 400 cm⁻¹. Samples were analyzed in a TGA/DTG Q500 equipment, with temperature variying from 30 °C to 800 °C at 10 °C per min in a nitrogen atmosphere.

For EIS experiments, GAMRY Reference 600 potenciostat was used with the auxiliary software Gamry Instruments Framework. A typical three-electrode cell was used where a bare AISI 120 steel was used as a working electrode, the Ag|AgCl|KCl sat. electrode was used as a reference and a platinum foil as a counter electrode. The electrolyte solution used was 0.1 mol/L sodium chloride at three different pH (2; 6 and 9). In each pH, two systems were evaluated, the first one containing 1 % mass fraction of titania containers with dodecylamine and the second one containing 1 % mass fraction of nanocontainers without dodecylamine, for 26 h of immersion.

Results and discussion

Regarding the SEM technique, Figure 1 presents the secondary electron image of titania nanocontainers with the encapsulated dodecylamine inhibitor.



Figure 1 – Secondary electrons images obtained by SEM of titania nanocontainers with encapsulated corrosion inhibitor

Based on the image of Figure 1, it is possible to conclude that titania containers are in a nanometer scale with a non-regular geometric morphology. Wang et al., 2015, 2016 [8], [10] obtained titania nanocontainers with the same a non-regular morphology as the presented in this work.

Figure 2 shows FTIR spectra from 4000 cm⁻¹ to 400 cm⁻¹ of titania with the encapsulated dode-cylamine and also, of the pure dodecylamine compound.





In the FTIR spectra obtained, it is possible to observe the stretching vibrations and the bond vibrations of C-H groups in the peak range from 3000 cm¹ to 1849 cm¹ and in the peak 1465 cm⁻¹, respectively; the peak around 1600 cm⁻¹ is associated to the amino group in the primary aliphatic amines [13]. The band in the range from 750 cm⁻¹ to 450 cm⁻¹ is relative to stretching and bending vibrations of Ti-O [8]-[10] present with high intensity only in titania containers. Based on that fact that titania containers were previously calcined for eliminating all the possible organic species, it is possible to conclude that the dodecylamine inhibitor was successfully encapsulated in titania containers, once both titania nanocontainers and pure dodecylamine presented the band around 1600 cm⁻¹.

The results of the thermogravimetric analysis (TGA/DTG) of titania nanocontainers with and without the inhibitor are shown in Figure 3. The black lines are related to the inflection points in the temperature range.

Table 1 and Table 2 correlate the slope with the attribution, temperature range and weight loss associated to each sample.

Table 1 - Thermogravimetric analysis measurements of titania nanocontainers without DDA

Slope	Attribution	Temperature range (°C)	Weight loss (%)
1	Adsorbed water	30 to 150	2.93
2	Structural water	150 to 500	1.58
3	Titania de-hydroxylation	500 to 800	0.46
		Total weight loss %	4.97

Table 2 - Thermogravimetric analysis measurements of titania nanocontainers with DDA

Slope	Attribution	Temperature range (°C)	Weight loss (%)
1	Adsorbed water	30 to 100	0.86
2	Structural water	10 to 200	0.96
3	Dodecylamine	200 to 500	4.05
4	Titania de-hydroxylation	500 to 800	0.07
		Total weight loss %	5.94

Figure 3a presents three slopes, whereas Figure 3b presents four slopes, one more associated with the withdrawing of the dodecylamine



Figure 3 - Thermogravimetric analysis (TGA/DTG) of titania nanocontainers a) without DDA and b) with DDA

inhibitor. Slopes 1 and 2 on both samples are attributed to the losses of water, adsorbed and structural, respectively. The sample without DDA lost water in a total amount of 4.51% and the sample with DDA in an amount of 1.82%may be explained by the fact that nanocontainers without inhibitor have the capability to load more water inside the pores than those filled with dodecylamine in the sample with inhibitor [12]. The slope 3 in the sample with DDA is associated with the dodecylamine withdrawn and the thermal decomposition which is 4.05%. Slope 3 in Figure 3a and slope 4 in Figure 3b, at the same temperature around 700 °C are related with titania de-hydroxylation [14]. Considering the amount of dodecylamine degraded in slope 3 in the sample with DDA, the percentage of inhibitor encapsulated is 4.05 %.

Figure 4 reports the Nyquist diagrams for AISI 1020 carbon steel in 0.1 mol/L NaCl solution at three different pH, containing 1 % mass fraction of nanocontainers loaded and unloaded with the inhibitor.

Analyzing the acidic medium, Figure 4a and Figure 4b, it is possible to confirm that the system with nanocontainers with the encapsulated inhibitor presented higher capacitive arc diameter values than the system without



the encapsulated inhibitor, associated with a more protective capability against corrosion development, and confirming the inhibitor release in this medium. Also, comparing the systems with and without DDA, in basic and neutral medium, it is possible to observe a decrease in the capacitive arc diameter after 2 h of immersion in the loaded systems (Figure 4c and 4d) probably because of the low inhibitor release in these mediums, creating preferential attacked zones and reducing the protection. In an opposite way, in the acidic medium, the capacitive arc diameter increased for a longer time of immersion in the loaded system, showing that the inhibitor is more easily released in this medium. For the unloaded systems, a slight increase was found in the three pHs because of weak physical barrier properties provided by the presence of containers on the surface of the carbon steel.

Figure 5 summarizes all the statements above. Figure 5a correlates impedance modulus in a low frequency of 31.63 mHz up to 26 h of immersion and Figure 5b exhibits a ratio between the system with DDA and the system without DDA for the same immersion time.

It is clear that, in acidic medium, there was a significant increase in |Z| over time in the

loaded system comparing with the unloaded (just a slight increase). But, regarding the basic and neutral mediums, there was a decrease after the second hour. As expected, this tendency is confirmed by Figure 5b, being clear the tendency lines for different pHs.

Conclusions

Titania nanocontainers are an innovative material to be applied as reservoirs for corrosion inhibitors. Based on SEM images, the titania containers are in a nanometer scale with a non-regular shape. FTIR analysis reported the presence of dodecylamine compound in the analysis of the loaded titania particles because of the peak near 1600 cm⁻¹. TGA/DTG confirmed the inhibitor presence with loading encapsulation of 4.05 %. Regarding release kinetics, EIS results proved that dodecylamine was released in the three tested different pH, but, the high capacitive arc diameter value over immersion time for the sample loaded with inhibitor in the low pH showed that the inhibitor release is easier in acidic medium. As conclusion, the titania containers with encapsulated dodecylamine were successfully synthesized and have the capability to be applied as corrosion inhibitors reservoirs in self-healing coatings.



Figure 5 – a) Impedance modulus at 31.63 mHz up to 26 h of immersion for carbon steel in 0.1 mol/L in presence of loaded and unloaded titania containers in the three pH and b) ratio of impedance modulus between the system with DDA and without DDA, up to 26 h of immersion

Acknowledgments

The authors are grateful to CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- Brazil (140187/2017-0) for financial support.

Bibliographical References

[1] A. A. Nazeer and M. Madkour, "Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 253, pp. 11–22, Mar. 2018.

[2] M. F. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 17–37, 2014.

[3] J. M. Falcón, F. F. Batista, and I. V. Aoki, "Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles," *Electrochim. Acta*, vol. 124, pp. 109–118, 2014.

[4] H. Wei *et al.*, "Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 2, pp. 469–480, 2015.

[5] K. A. Zahidah, S. Kakooei, M. Kermanioryani, H. Mohebbi, M. C. Ismail, and P. B. Raja, "Benzimidazole-loaded halloysite nanotube as a smart coating application," *Int. J. Eng. Technol. Innov.*, vol. 7, no. 4, pp. 243–254, 2017.

[6] C. Arunchandran, S. Ramya, R. P. George, and U. Kamachi Mudali, "Corrosion inhibitor storage and release property of TiO2 nanotube powder synthesized by rapid breakdown anodization method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 635–639, 2013.

[7] A. Anandhi, S. Palraj, G. Subramanian, and M. Selvaraj, "Corrosion resistance and improved adhesion properties of propargyl alcohol impregnated mesoporous titanium dioxide built-in epoxy zinc rich primer," Prog. Org. Coatings, vol. 97, pp. 10–18, 2016.

[8] N. Wang, W. Fu, M. Sun, J. Zhang, and Q. Fang, "Effect of different structured TiO2particle on anticorrosion properties of waterborne epoxy coatings," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 5, pp. 365–372, 2016.

[9] X. Liu, C. Gu, Z. Ma, X. Ma, and B. Hou, "pH-Responsive containers based on modified hollow TiO2 for active and passive protection of carbon steel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 3, pp. 145–154, 2018.

[10] N. Wang, W. Fu, J. Zhang, X. Li, and Q. Fang, "Corrosion performance of waterborne epoxy coatings containing polyethylenimine treated mesoporous-TiO2 nanoparticles on mild steel," *Prog. Org. Coatings*, vol. 89, pp. 114–122, 2015.

[11] J. M. Falcón, L. M. Otubo, and I. V. Aoki, "Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 303, no. Part B, pp. 319–329, 2016.

[12] J. M. Falcón, T. Sawczen, and I. V. Aoki, "Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings," *Front. Mater.*, vol. 2, no. November, pp. 1–13, 2015.

[13] R. . Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.

[14] A. C. Balaskas, I. A. Kartsonakis, L. A. Tziveleka, and G. C. Kordas, "Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO 2 nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 3, pp. 418–426, 2012.

Self-healing properties and anticorrosive performance of a shape-memory epoxy coating

Fernando C. Melges^a, Brunela Pereira da Silva^b, Idalina V. Aoki^c

^a Chemical Engineer – Universidade de São Paulo (USP)

^b Master, Chemical Engineer - Universidade de São Paulo (USP)

° PhD, Chemist – Associate Professor at Universidade de São Paulo (USP)

Corrosion is a undesirable process, as it leads to the degradation of metallic materials and it is, therefore, the cause of many accidents, such as structural failures of machinery and equipment and the contamination of the environment. The use of coatings is one of the most common methods of corrosion protection, however this method fails to provide the necessary protection when the coating is damaged. In this context, the use of self-healing coatings is a great alternative to deal with this adversity. The aim of this study was to prepare and study a shape-memory epoxy coating (SMEP) with self-healing properties upon heating. The extension of healing was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The self-healing properties were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning vibrating electrode technique (SVET). The anticorrosion performance was evaluated by exposure to a salt spray test. The prepared SMEP presented reversible plasticity, being able to reduce the extent of the damaged coating. The EIS and SVET tests showed partial regeneration of the barrier properties in the initial moments of the test, followed by a depletion of the provided barrier. The results from the salt spray test evidenced a better performance of the healed SMEP, compared to the non-healed SMEP.

Keywords: corrosion, self-healing coating, shape-memory effect

Introduction

The degradation of metallic materials due to corrosion may lead to critical failures of structures, machines and equipment and may also change and contaminate the environment in which it is inserted, being many times the precursor of catastrophic occurrences for the environment and the human safety (1,2). Coatings are widely used as a barrier for the metal substrate, offering protection under a variety of corrosive environments for a long period of time (3). However, coatings fail to provide the necessary protection when a damage occurs, because of the exposure of the metal to aggressive agents. This inherent deficiency in the coatings protection against corrosion is the fundamental drive of the development of self-healing coatings.

Self-healing coatings have the ability to partially or completely recover from damage and, therefore, return to its initial performance. These coatings act typically repairing the physical barrier between the environment and the metallic substrate or inhibiting corrosion at the local where damage has occurred (4,5).

Self-healing coatings based on shape-memory epoxy have been largely studied over the last

decade due to the overall great anticorrosive properties of epoxy coatings and the prospect of recovering its original performance upon healing. These coatings are able to repair the damaged area and return to their original condition (the undamaged coating) upon heating to a temperature above its transition temperature, thus recovering some of the protection provided by the organic layer.

In this study, a shape-memory epoxy coating (SMEP) was prepared and applied on a carbon steel substrate. The self-healing properties and the anticorrosive performance of the coating were evaluated, using techniques such as scanning vibrating electrode technique (SVET), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray chamber test. In this paper, we aim to further study this emerging class of self-healing materials and its use as anticorrosive coatings.

Methodology

For the preparation of the SMEP, only industrially available reagents were used. The epoxy resin Araldite GY 250 (Bisphenol A Diglycidyl Ether – BADGE), from Huntsman, was purchased from a commercial representative. The resin Epodil 749 (Neopentyl Glycol Diglycidil Ether - NGDE) and Aerosil R202 were supplied by Evonik and the curing agent Jeffamine D230 (Polyoxypropylenediamine – D230) was supplied by Huntsman, all as samples for research.

The SMEP was prepared based on the method proposed by Xie and Rosseau (6) and the adjustment of the glass transition temperature (Tg) was made through the addition of NGDE, via an increase in the chain flexibility of the organic layer. A SMEP with Tg of approximately 40 °C was prepared by mixing BADGE, NGDE and D230 at room temperature with the respective mass proportion of 43 %, 28 % and 29 %, which roughly corresponds to equimolar amounts of the components. Rheology-control additive Aerosil R202 was also used in order to provide better coverage of the coating for the metallic substrate.

Firstly, BADGE and NGDE were hand stirred at room temperature until a clear and homogenous solution was obtained. Then, 0,5 % in weight of Aerosil R202 was added and the solution was homogenized once again . Finally, D230 was added and the solution was stirred again at room temperature . After homogenization of the solution, about 15 minutes were given for the induction time of the epoxy coating before the application on the metallic substrate.

Additionally, another epoxy coating, designated EP, was made, consisting only of BADGE and D230 with the mass proportion of 75 % and 25 %, which corresponds approximately to a molar ratio of 2:1. This coating was also prepared by hand stirring the components at room temperature and waiting about 15 minutes for the induction time before the application. The rheology-control additive was not needed in this coating. Though EP also possesses shape memory properties, at a higher Tg than the SMEP, its self-healing properties were not studied in this work and it was used only to examine the influence of the addition of NGDE in the barrier properties of the coating.

The prepared coatings were applied on AISI 1020 carbon steel. Prior to the application,

the steel plates were blasted with steel grit abrasive to Sa $2^{1/2}$ standard grade of cleanliness, in accordance with the ABNT NBR 7348 standard (7) and the roughness of the steel substrates was set to 40 µm ± 4 µm. The SMEP and EP were applied using a 1-inch paint brush and the thickness of the dry coatings were 127 ± 25 µm. The roughness was determined with a portable Mitutoyo instrument and the assumed value was the average of 9 measurements. The dry-film thickness value assumed was the average of 15 measurements and was assessed with the use of a Medtec instrument.

The transition temperature of the SMEP was determined by differential scanning calorimetry (DSC). The DSC measurements were made in a nitrogen-gas atmosphere in a DSC Q10 equipment, from TA Instruments. The samples were heated from 0 °C to 120 °C, at a heating rate of 10 °C per minute, then cooled to 0 °C, at a cooling rate of -10 °C per minute, and heated again to 120 °C. The Tg was obtained from the inflection point in the curve of the second heating.

To evaluate the extension and the capabilities of healing of the SMEP, a small sample of the coated substrate was damaged and a image of the damage location was captured by scanning electron microscopy (SEM). Then, the sample was heated at a laboratory oven at 60 °C for 20 minutes and a image of the damage location was once again captured by SEM. Three different types of damage were caused: a scribe, made with a sharp tool; a shallow cut, made by pressing a razor blade against the coating; and a hole, made with a 0.3 mm diameter drill. The images were captured at a Tescan, model Vega 3 LMU, operating at a 10 kV accelerating voltage. Previous to SEM imaging, the samples were sputtered with gold.

The EIS measurements were performed in a three-electrode electrochemical cell consisting of a coated metallic substrate, 5.3 cm² of exposed area, as the working electrode, an Ag|AgCl electrode with saturated KCl solution as the reference electrode and a platinum

foil, with approximately 7 cm² of area, as the counter electrode. The electrolyte used was a 0.1 mol/L NaCl solution and the samples were immersed up to 5 days. The measurements in triplicate were made in a Reference 600 potentiostat, from Gamry Instruments, at the open circuit potential, with a sinusoidal potential perturbation of 10 mV rms, in a frequency range from 100 kHz to 10 mHz. To evaluate the self-healing property of the SMEP, the coating was damaged with a 0.2 mm diameter drill and it was ensured that the metal was exposed; then it was heated at a laboratory oven at 60 °C for 20 minutes before the measurements .

SVET was performed in an equipment from Applicable Electronics, controlled by ASET-Sciencewares software. For the experiment, the coated samples were cut in 1.5 cm x 1.5 cm plates and damages were made with a sharp tool before immersing in a 0.01 mol/L NaCl solution. The potentially self-healable samples were then heated at a laboratory oven at 60 °C for 20 minutes before measurements. An insulated Pt-Ir probe, from Microprobes, was used as the vibrating electrode and was placed 100 μ m above the studied surface during scanning. The construction of the SVET maps from the collected data was made on Quickgrid software.

The salt spray tests were conducted in a BASS salt spray chamber according to the ASTM B117 and ASTM D1654 standards (8,9). Incisions were made in all coated samples and the self-healable samples were heated to 60 °C for 20 minutes before exposure to the test. All measurements were performed in triplicate.

Results and discussion

Determination of Tg

The first steps of the evaluation were to determine the transition temperature of the prepared SMEP, whether it presented healing properties or not and the extension of healing it could provide. The result of the DSC analysis is displayed on Figure 1.



Figure 1 - Result of the DSC analysis for the SMEP

The prepared coating has a Tg of approximately 44 °C. Such value is in agreement with those found in other published papers such as Xie and Rosseau (6), which proposed the original method for the preparation of the shape-memory epoxy, and others that used the method to prepare epoxy coatings with shape-memory capabilities (10–12). After the determination of the Tg of the coating, it was possible to set the temperature needed for the following experiments.

Assessment of the extension of healing

SEM images used to investigate the healing capacities of the SMEP are presented in the following images. Figure 2 shows the overall image and the zoomed image of the scribe made by a sharp tool, Figure 3 shows the overall and the zoomed image of the shallow cut and Figure 4 shows the damage made by the drill. The marker pen spot seen in the overall image in Figure 2 was used as a position reference. All images were taken immediately after the damage and also after heating at 60 °C for 20 minutes.

It is observed in Figure 2, and also in Figure 3 and Figure 4, that the prepared coating exhibits reversible plasticity, a form of shape memory where plastic deformation at room temperature is recoverable upon heating the polymer above the Tg (13). The overall image in Figure 2 reveals that a large portion of the gap originated from the severe damage was closed after healing occurred, though some areas of the cut seem to have been less healed. This may have



Figure 2 - SEM images of the scribed coating made with a sharp tool, before and after heating at 60 °C for 20 minutes

happened due to a greater removal of material in those areas, which prevents reversible plasticity from closing the gap, since it cannot repair damage of the coating when there is a loss of material or broken bonds (11,14).

It is shown in Figure 2 that the gap initially was about 95 μ m wide and after healing it was approximately 55 μ m, revealing the extension of healing was about 40 μ m, which is the same extension of healing of coatings by reversible plasticity commonly found in the literature (10,11,15). It is also shown that, although the gap was not completely closed after heating, fragments of the edges of the damaged coating were filling part of the gap, which might be significant since those fragments could provide an

additional barrier between the environment and the metallic substrate.

It can be seen from Figure 3 that a less severe damage in the coating was almost completely repaired after heating, probably due to less material removal from this type of damage. After repaired, only a small gap remains, significantly diminishing exposure of metal to the environment.

Figure 4 shows that the gap created by the drill is larger, yet it is possible to observe a greater extent of healing compared to the coating damaged with a sharp tool, which suggests there was more relative loss of material in the latter. However, it can also be seen in Figure 4, regions of damage which did not close, probably due to



Figure 3 – SEM images of the damaged coating with a shallow cut, before and after heating at 60 °C for 20 minutes



Figure 4 – SEM images of the damaged coating with a hole made by a drill, before and after heating at 60 °C for 20 minutes

permanent material removal in those areas as well. Moreover, the cracks that were formed when the defect was made were also not healed and seemed to elongate as the coating partially covered the gap throughout healing. The SEM images suggest that the material removal during damage is an important factor in the self-healing capabilities of the prepared coating.

After 20 minutes of heating, no further healing of the coating was observed and, therefore, 20 minutes was set as the heating time for the following experiments. Other papers indicate that this amount of time is more than enough to promote healing through reversible plasticity and only a few minutes are actually necessary for it to occur (12).

Evaluation of self-healing properties and anticorrosive performance

EIS results

Figure 5 and Figure 6 show the results from the EIS measurements. Figure 5 shows the EIS results for the SMEP without damage and EP without damage.

An analysis of the data displayed in Figure 5 reveals that the absolute values of impedance, |Z|, at 0.01 Hz (low frequency) of the SMEP, although noticeably low, is in the same order of



Figure 5 – Bode plots (absolute Z versus frequency; phase shift versus frequency) of the metallic substrate coated with SMEP without damage and EP without damage immersed in 0.1 mol/L NaCl solution



Figure 6 – Bode plots (absolute Zversus frequency; phase shift versus frequency) of the metallic substrate coated with SMEP without damage, with damage and healed after 9 h, 1 day, 3 days and 5 days of immersion in 0.1 mol/L NaCl solution

magnitude of those presented by the EP. This result suggests the addition of NGDE does not significantly alter the barrier properties of the coating and that it could be used to adjust the transition temperature of the coating without hindering the protection provided by it. However, performance tests, such as salt spray tests, are needed to confirm this assumption.

The EIS results of the SMEP without damage, with damage and healed are displayed in Figure 6. Bode plots were used to present the data, because of the differences in order of magnitude of the different conditions.

The SMEP without damage exhibited capacitive behavior throughout a large portion of the studied frequency range, with the corresponding phase angle value close to -90 ° until it increases at around 10 Hz. The impedance modulus at low frequency was approximately 1.10¹⁰ Ohm.cm², signaling that the intact SMEP has adequate barrier properties.

Comparing the |Z| values of the different conditions, it can be noticed the healed SMEP presented impedance values around ten times higher than the damaged SMEP in the very beginning of immersion. As time progresses, the difference in the |Z| diminishes until it is no longer significant, after about 3 days of immersion. The decrease of the barrier provided after healing can also be observed in the Bode (Phase shift versus frequency) diagram, with the narrowing of the time constant in the medium-frequency range. Such behavior is expected and has been reported in the literature (11,16). Exposure of the metallic material is significantly reduced after heating the coating, granting a higher initial barrier. However, for longer immersion times, the solution penetrated the barrier provided by the reversible plasticity mechanism and reached the substrate.

SVET measurements

The self-healing properties of the SMEP were further investigated by SVET and the results are presented in Figure 7. In this experiment, the EP coating with a scratch was used as a negative reference to the healed SMEP coating. Due to the optic properties of the prepared clear coatings, it is hard to observe some details in the photos of the specimens taken during the experiment. However, important data can be noticed, such as the difference between the growth of corrosion products in the scratched area during the test.

The samples coated with EP presented the highest ionic current densities. As time progresses the current density varies slightly, which is attributed to the formation of corrosion products in the anodic regions, that can act as a weak barrier between the metal and the sodium chloride solution, thus reducing corrosion activity. Figure 7 shows that corrosion products were formed along most part of the scratched area in the samples coated with EP, apart from some areas, which remained cathodic through the entirety of the test.

The samples coated with the SMEP that was damaged and healed by heating presented much lower ionic current densities, due to the reduced area of exposed metal. After 6 h of immersion, the current densities were very low and only a small amount of corrosion products was observed in the upper region of the scratch. As time has gone on, the ionic current densities got higher, presumably as a result of the penetration of the electrolyte through the area of the damage closed by reversible plasticity mechanism, and as the experiment reached 24 h the current densities were the highest for the samples coated with SMEP. After 24 h of immersion there was significantly less corrosion products in the SMEP samples compared to the EP samples.

The lower ionic current densities presented by the SMEP group in the SVET analysis and the higher |Z| shown in the Bode plots are strong evidences that the healed SMEP provides better protection against corrosion. However, in both experiments it is shown the protection initially provided withers away as time progresses (the current densities got higher and the impedance modulus got lower). This indicates that the shape-memory mechanism on its own does not provide



Figure 7 – Ionic current density maps of the metallic substrate coated with EP, damaged, and SMEP, damaged and healed, after 3 h, 6 h, 12 h and 24 h of immersion in 0.01 mol/L NaCl solution

enough healing of the barrier properties for an adequate self-healing anticorrosive system, signaling it is necessary to combine shape-memory with other healing mechanisms for it to be more effective. This conjecture is supported by many other authors (10,15,16), which achieved greater healing by combining shape-memory effect with other self-healing mechanisms.

Salt spray test results

The coated samples were subjected to salt spray test for evaluation of its anticorrosive performance. The results of the salt spray test with the samples coated with the EP and SMEP are featured in Figure 8. Only one representative sample of each group is shown, but all samples of the triplicate measurements for each group presented similar results.
For all samples, it is possible to observe a lighter area around the scribed region spreading further from the incision as exposure time in the salt spray chamber elapsed, occupying the entirety of the area of the plate after 30 days. This lighter area was attributed to the detachment of the paint around the scribed region and implies the loss of adhesion between the coating and the metallic substrate. This occurred for both coatings, EP and SMEP. Comparing the EP samples with the SMEP samples, healed and non-healed, it can be noted that the spread of the detached region is slower, suggesting the EP coating had better adhesion to the metallic substrate, which needs to be confirmed and measured by a strength adhesion test.

Figure 8 also reveals that the SMEP samples presented lots of black spots, especially on the non-healed SMEP. Those were attributed to the degradation of the coating and the percolation



Figure 8 – Images of the samples coated with EP, SMEP and SMEP healed before salt spray test and after 7 days, 14 days and 30 days of exposure.

of the salt solution in the coating, which is supported by the formation of corrosion products far from the scribe, in those spots, after 30 days of exposure, in the healed SMEP. The EP samples also presented some black spots, but much less than SMEP, indicating that the addition of NGDE hindered adhesion properties of the coating and also its overall durability to the environment in the salt spray chamber. This result contrasts to that presented in the EIS experiments, that suggested NGDE addition did not affect the barrier properties of the coating significantly.

An analysis on the formation of corrosion products shows the non-healed SMEP exhibited the larger formation of rust in the incision than healed SMEP or EP. Those samples have also shown, exclusively, some black regions alongside the incision, associated to a corrosive attack under the painting. The EP group presented the second larger amount of corrosion product and presented an overall better aspect when compared to the non-healed SMEP.

Nonetheless, the healed SMEP was the group that presented the least amount of corrosion products in the scribed area. These results are great evidence that the healing provided by the reversible plasticity significantly affects the anticorrosive performance of the coating, especially considering the worse performance of the non-healed SMEP compared to the EP.

Finally, the salt spray test, which is a very aggressive test, showed that the healing by reversible plasticity had a greater effect in the anticorrosive performance in the salt spray test than predicted by the electrochemical analyses, EIS and SVET, which indicated a degradation of the barrier provided by the healing of the coating after some days of exposure. However, after 30 days of exposure in the salt spray chamber, the healed SMEP exhibited less formation of rust than the non-healed SMEP and the EP samples. Of course, the healing was not complete, since corrosion products in the incision can be observed.

Conclusions

A shape-memory epoxy coating (SMEP) was prepared with only industrially available reagents by mixing BADGE, NGDE and D230 with the mass proportion of 43 %, 28 % and 29 % respectively, which corresponds approximately to an equimolar ratio of the components. The prepared SMEP presented a Tg of approximately 44 °C and exhibited self-healing properties.

The coating was able to partially regenerate damage by reversible plasticity and the extension of damage healed was similar to those found in other papers in the literature. Different types of damage were studied, and the results imply that the way the damage is caused seems to be an important factor in the self-healing capabilities of the prepared coating, likely other coatings with reversible plasticity as a healing mechanism.

EIS results revealed the healed SMEP initially provided a significant increase in the |Z| value of the coating, increasing it to approximately ten times higher than the non-healed SMEP. However, the |Z| value decreased for longer times of immersion, as the solution penetrated the healed region of damage, and the difference between the absolute value of impedance at low frequency in the healed SMEP and non-healed SMEP was no longer significant after 3 days of immersion.

SVET measurements corroborated with the EIS data. The healed SMEP presented lower ionic current densities than the reference, the damaged EP, suggesting the shape-memory effect can provide better protection against corrosion. As time progressed, the ionic current densities of the SMEP increased and after 24 h of immersion they were higher than at the beginning of the experiment.

EIS results showed, additionally, that there was a slight difference between the |Z| values of the samples coated with undamaged SMEP and undamaged EP, a coating prepared by mixing BADGE and D230 at a mass ratio of 3:1, roughly a molar ratio of 2:1, yet both values were in the same order of magnitude, which indicated the addition of NGDE to the coating composition did not significantly alter the barrier provided by the coating.

However, salt spray tests showed the addition of NGDE hindered the protection provided by the coating as it reduced the overall durability in exposure to the salt spray chamber environment and the images indicate it may also have reduced the adhesion between the coating and the metallic substrate during the test.

Nonetheless, salt spray test also revealed the samples coated with the healed SMEP had the least formation of corrosion products in the incision during the test and further demonstrated the healing capabilities of the prepared coating. Moreover, healing by reversible plasticity had greater effect in the anticorrosive performance in the salt spray test than predicted by the electrochemical analyses and the shape memory effect had a significant effect on the overall anticorrosive performance of the coating, even after 30 days of exposure.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. The authors are also grateful to CNPq scholarship – Brazil (140187/2017-0) for the financial support.

References

(1) REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control:** An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4 ed. Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, 2008. 490 p.

(2) ROBERGE, P. **Corrosion Engineering:** Principles and Practices. 1 ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2008. 754 p.

(3) ROBERGE, P. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1 ed. New York: McGraw-Hill Professional, 1999. 1128 p.

(4) GHOSH, S. K. **Self-Healing Materials:** Fundamentals, Design Strategies and Applications. 1 ed. Hoboken, N. J.: Wiley VCH, 2009. 291 p.

(5) ZHANG, F. *et al.* Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corros. Sci.**, v.144, p. 74–88, 2018.

(6) XIE, T.; ROSSEAU, I. A. Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers. **Polymer**, v. 50, n. 8, p. 1852–1856, 2009.

(7) ABNT. **NBR 7348**: Pintura industrial - Preparação de superfície de aço com jateamento abrasivo ou hidrojateamento. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.

(8) ASTM. **ASTM-B117-16**: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2017.

(9) ASTM. **ASTM D1654-08**: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2016.

(10) LUO, X.; MATHER, P. T. Shape memory assisted self-healing coating. **ACS Macro Lett.**, v. 2, n. 2, p. 152–156, 2013.

(11) WANG, L. *et al.* Shape memory composite (SMC) self-healing coatings for corrosion protection. **Prog. Org. Coatings**, v. 97, p. 261–268, 2016.

(12) NEJAD, H B.; GARRISON, K. L.; MATHER, P. T. Comparative analysis of shape memory-based self-healing coatings. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., v. 54, n. 14, p. 1415–1426, 2016.

(13) RODRIGUEZ, E. D.; LUO, X.; MATHER, P. T. Linear/network poly(-caprolactone) blends exhibiting shape memory assisted self-healing (SMASH). **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, n. 2, p. 152–161, 2011.

(14) XIE, T. Recent advances in polymer shape memory. **Polymer**, v. 52, n. 22, p. 4985–5000, 2011.

(15) QIAN, H. *et al.* Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties. J. Mater. Chem. A, v. 5, n. 5, p. 2355–2364, 2017.

(16) HUANG, Y. *et al.* Triple-Action Self-Healing Protective Coatings Based on Shape Memory Polymers Containing Dual-Function Microspheres. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 10, n. 27, p. 23369-23379, 2018.

Lithium salts loaded in epoxy paint and applied on galvanized steel to improve corrosion resistance

Jivago Santana de Sá Reisª, Brunela Pereira da Silva^b, Idalina Vieira Aoki^c

^a Mechanical Engineer – University of São Paulo (USP) ^b MSc, Chemical Engineer - University of São Paulo (USP)

° PhD, Chemist – University of São Paulo (USP)

Abstract

Carbon steel can be protected by applying a zinc coating on its surface to produce galvanized steel. In some environments, such as with high temperatures and high humidity, with chloride ions (Cl⁻) or with high concentration of sulfur dioxide (SO₂), the corrosion performance of galvanized steel may not be satisfactory. Therefore, in addition to the zinc coating, organic paints can be applied to prolong galvanized steel. Lithium salts have been studied as corrosion inhibitors loaded in primers of coated systems applied to aluminum alloys. This work aims at evaluating an anti-corrosive system using lithium salts to further improve the service life of a coating on galvanized steel. In this system, an organic coating loaded with lithium carbonate was applied to galvanized steel. This paint loaded with a lithium salt acts as an active protection for the zinc layer. In the primer layer, the organic coating was loaded with 5% (w/v) lithium carbonate. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning vibrating electrode technique (SVET) and x-ray diffraction (XRD) measurements were performed to evaluate and to characterize the lithium ion leaching mechanisms from the coating. The results showed that this percentage of charged lithium salt was sufficient to inhibit corrosion at the defect site, providing an effective corrosion inhibition.

Keywords: corrosion resistance, coating, galvanized steel, lithium salt

Introduction

Engineering projects that use metallic materials, such as carbon steel for example, must take into account not only the aesthetic or mechanical properties of these materials but also the corrosion resistance properties. The latter can be a determining factor in the choice and application of these metals due to environmental degradation, economic aspects and even mechanical failures. In this context, the use of anticorrosive protection techniques for metals has stood out, providing options that are increasingly resistant to this type of deterioration. [1].

Studies have been developed to improve the performance of materials against corrosion in which organic (paints) and inorganic (metallic coatings) coatings are used. These coatings can protect the steel surface against the deleterious action of water and oxygen [2].

In order to obtain protection against corrosion in carbon steels, in addition to the already know cathodic protection of zinc in galvanized steel, it is usual to apply an additional organic coating which is called duplex systems [3]–[5].

In an attempt to minimize corrosion of aluminum alloys in aggressive environments, coatings loaded with lithium salts have been developed with the objective to increase the resistance of these alloys against corrosion [6]-[17]. For this, samples were painted with a primer layer containing lithium salts. Coated samples were subjected to accelerated corrosion tests. After the test, a protective film of lithium aluminum carbonate hydroxide hydrate $(Li_2 [Al_2 (OH)_4]_2$. CO₃. nH₂O), with thicknesses ranging from 0.2 µm to 1.5 µm was formed. The thickness of this protective film varies due to differences in local concentration of lithium species that are leached from the coating to the defect site, increasing the corrosion resistance and decreasing the corrosion rate. This system provides two protection modes: first, considering barrier protection when the system keeps intact and, second, the inhibitor-based passivation (active protection) when the coating is damaged [13] [14].

In view of these results obtained for aluminum alloys, the idea in this paper is the use of lithium salts in paints applied on the zinc coating by hot-dip galvanizing, in the so-called duplex systems. An issue related to this type of system is the poor adherence of paints on galvanized steel due to contamination of the zinc coating during its production with salts such as chlorides, resulting in low adhesion of the coating to the substrate [5].

In the present study, lithium carbonate was loaded into epoxy-isocyanate paint and applied to a hot-dip galvanized steel. Protection systems applied to galvanized steel may present new opportunities for a protective effect against corrosion, decreasing its corrosion rate and contributing to an improvement in its protection. This is an interesting option to allow the use of galvanized steel in chemical industrial plants, electric energy transmission towers or steel metallic structures, where it is exposed to aggressive environments.

The objective of this paper is to apply an organic epoxy-isocyanate coating doped with lithium carbonate as a corrosion inhibiting pigment on hot-dip galvanized steel and to evaluate the protective effect with electrochemical and analytical techniques, in order to protect galvanized structures from corrosion.

Methodology

Galvanized steel sheets (hot dip galvanizing in a batch process at BBosh company) were used, which were coated with an organic epoxy-isocyanate paint containing lithium carbonate dispersed in it as a corrosion inhibitor. The criterion for choosing the paint took into account the paints that are most used in the market for application of galvanized steel.

The preparation of the substrate surface for application of paint involved first the surface treatment with the abrasive side (green side), of a double-faced sponge (Scotch Brite, from 3M). The specimens were washed with deionized water at 60 °C, subsequently, with the aid of the sponge, circular movements were performed over the entire surface of the

substrate. Then, the plates were dried with hot air flux and then degreased in GTA 487 from International/Akzo Nobel. Lithium carbonate was incorporated in the first layer (primer) of the epoxy system. The preparation of the system was carried out in accordance with the manufacturer's recommendation, 17 parts of component A were mixed with one part of component B.

The methodology used in this work, to incorporate lithium carbonate into the paint, was adapted from the procedure adopted by Visser et al. [13, 14] in their studies with coatings containing lithium salts for aluminum alloys. The amount of 5 % (w/v) of lithium carbonate was incorporated in the primer.

The part A of the Interplate epoxy-isocyanate paint was added to a 100 ml beaker with 150 rpm mechanical stirring. Then, lithium carbonate, at the amount of 5 % (w/v), was incorporated to component A. The mixture was then stirred for 20 min. After this period, the component B (curing agent) was added, and the whole mixture was stirred for another five minutes. Soon after, the paint was left for 10 min to achieve the induction time, as recommended by the manufacturer.

Characterization of lithium carbonate for incorporation into the paint

The particle size of the lithium carbonate inhibitor must be less than 25 μ m [7][14]. To obtain the desired particle size, a Bertel sieve shaker was used, with a 20 μ m mesh opening sieve and vibration time of 10 min. To verify the morphology and the size distribution of the lithium carbonate particles, before and after being incorporated into the paint, they were characterized by scanning electron microscopy (SEM).

The lithium carbonate particles were dispersed in an aqueous solution of ethanol, dried and placed on a conductive carbon tape fixed to a stub for analysis in the SEM.

The equipment used to obtain the SEM images was Tescan Vega3, coupled to an Oxford X-ray dispersive energy spectrometer (EDS), with a tungsten cathode electron gun, operating at 10 kV.

Application of paint on the galvanized steel substrate

The application of the paint was carried out using a 1 inch paint brush and left for 7 days for the total curing of the coating. The thickness of the dry film obtained was approximately $50\,\mu$ m.

The samples received only one layer (primer only) to check the behavior and efficiency of the inhibitor (lithium salt) when leached.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The release of lithium ions was measured indirectly by EIS of the coated samples with an intentional defect. The samples (working electrodes) were immersed for 3 h, 6 h, 9 h, 12 h and 24 h in a NaCl solution (0.1 mol/L) without incorporation of lithium carbonate and with defect, with lithium carbonate and with defect and also uncoated galvanized steel. The reference electrode used was Ag|AgCl|KCl (sat.) and the counter electrode used was a Pt foil, whose exposure area was 5 cm². The open circuit potential (OCP) was monitored for 3 h and still in a stationary state. EIS measurements were performed with potential disturbance amplitude of 10 mV rms and 10 measurements per logarithmic decade of frequency.

The defects were performed with a manual microdrill of 200 μm diameter.

Scanning vibrating electrode technique (SVET)

The equipment used for SVET measurements was the Applicable Electronics, controlled by the ASET software. The Pt/Ir platinized microprobe was at 100 μ m above the sample surface and the electrolyte used was a 0.01 mol/L NaCl solution. SVET measurements were obtained after 2 h, 13 h, 15 h and 24 h of immersion for specimens with and without lithium carbonate. These systems were composed of one layer of paint with 50 μ m of thickness.

The samples for SVET tests have 15 mm x 15 mm and beeswax was used in the corners to certify that only the analyzed surface was

exposed to the chloride solution. A typical defect of 3 mm in length was made for both systems in order to evaluate the corrosion evolution.

X-ray Diffraction (XRD)

The species formed in the corrosion products in the defect site area were analyzed by XRD, after the EIS electrochemical tests. The equipment used was the Rigaku MiniFlex model with incident radiation from the CuK target and equipped with a graphite monochromator and nickel filter. The data processing software used was PDXL2. In response, diffractograms containing characteristic diffraction peaks were obtained for the formed products. The 2 ° scan was from 20° to 80°, with a variation of 0.02 ° and speed of 2 °/min. Analyzes were performed directly on the corrosion products extracted from the defect site of the different coated samples with lithium carbonate after the EIS electrochemical tests.

Results and discussion

Aspect of the coating defect site after EIS test

As shown in Figure 1, after the EIS tests, it can be verified by SEM and optical microscopy (MO) that, in the region of the defect, a layer of protective corrosion products was formed on the zinc surface due to the leaching mechanism from epoxy-isocyanate coating containing dispersed lithium carbonate salt particles.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

The release of lithium ions was indirectly measured with EIS measurements for coated samples doped with lithium carbonate.

The bode diagrams of impedance modulus and phase angle versus frequency for bare galvanized steel, coated with lithium and coated without lithium for immersion times of 3 h, 6 h and 9 h can be seen in Figure 2 and, for 12 h and 24 h, in Figure 3.

Bode diagrams in Figure 2 show that, for coated samples doped with 5 %~(w/v) of lithium



Figure 1 – Coated galvanized steel with addition of 5 % (w/v) of lithium carbonate with an intentional defect, visually presenting the formation of corrosion products within the defect, after electrochemical tests of EIS; a) Image obtained by MO and b) Image obtained by SEM.

carbonate after 3 h and 6 h, the sample presents values of |z| at low frequencies with an order of magnitude higher than the sample without lithium carbonate. This difference is associated with the release of lithium ions in the region of the defect that forms a film on the metallic surface in the defect site, protecting the surface and increasing the corrosion resistance of the galvanized steel coated with the doped paint. The bode diagrams showing the phase angle versus frequency suggest that, at beginning (3 h), the doped coated sample presented high value of phase angle in a high frequency range, associated with the good barrier property of the coating in the coating/ electrolyte solution interface. As immersion time increases, the phase angle of this sample decreased in the high frequency range, indicating a reduction in coatings properties, probably because of the chloride solution permeation in the painting.

Regarding doped and undoped lithium coated samples, (Figure 2) 9 h) and (Figure 3) 12 h) and 24 h) showed that there was a decrease in the values of impedance modulus |z| at low

frequencies for both systems, but the system coated with lithium carbonate showed a high impedance modulus compared to the system without lithium even for longer immersion times which confirmed that the film still remains on the metal surface, resisting the attack of the electrolyte even after 24 h, but with less efficiency. Also, comparing the coated samples with the bare galvanized steel, it is possible to say that both coated samples improved its protection capacity, seen by the high impedance modulus of them over 24 h of immersion.

For a better visualization of the influence of the immersion time for the lithium carbonate system, Figure 4 shows the impedance modulus at 30 mHz of the coated samples with and without lithium carbonate, summarizing the statements above.

Figure 4 shows that the sample loaded with lithium carbonate presented higher impedance modulus, over 24 h, than the unloaded sample. The difference of the |z| gets lower over time, indicating a degradation in barrier properties of the loaded sample, but it is better than the unloaded sample, admitting that this difference



Figure 2 - Bode diagrams for pure galvanized steel and coated samples without and with 5 % (w/v) of lithium carbonate, with an intentional defect, after 3 h, 6 h and 9 h of immersion in 0.1 mol/L NaCl.



Figure 3 - Bode diagrams for pure galvanized steel and coated samples without and with 5 % (w/v) of lithium carbonate, with an intentional defect, after 12 h and 24 h of immersion in 0.1 mol/L NaCl.



Figure 4 - Low frequency impedance modulus (at 30 mHz) for a coated sample unloaded and loaded with 5 % (w/v) lithium carbonate with increased immersion times in 0.1 mol/L NaCl.

proved the effective leaching process with the formation of a protective layer of lithium and zinc compounds in the defect site.

Scanning vibrating electrode technique (SVET)

SVET measurements were made to verify the protection of insoluble corrosion products over defected area, by the leaching mechanism. Figure 5 shows the ionic current density maps

obtained for the immersion times of 2 h, 13 h, 15 h and 24 h in a 0.01 mol/L NaCl solution, for samples without and with lithium carbonate.

The map (Figure 5) presents the system with and without lithium carbonate in which the anodic and cathodic ionic activities were evidenced by the current densities obtained. It is possible to conclude that after 24 h, the sample without lithium carbonate had higher anodic



Figure 5 - Ion current density maps obtained by the SVET technique for samples without and with lithium carbonate, after 2 h, 13 h, 15 h and 24 h of immersion in 0.01 mol/L NaCl.

and cathodic ionic current density than the system with lithium. Also, the optical microscopy image confirms that a significant amount of corrosion products was obtained in the sample without the carbonate.

Analyzing the maps of the systems containing lithium carbonate, the anodic and cathodic activities occur discretely, with small values of ionic density currents. Still, this sample presents a smaller amount of corrosion products, confirmed by the optical image obtained after 24 h of immersion. This behavior indicates that the leaching mechanism occurred, forming a protective film of lithium ions on the defect.

Analysis of insoluble compounds formed on the defect site by x-ray diffraction

In order to prove the leaching of lithium ions from the carbonate salt to the damage area and verification of products formed in the system containing lithium carbonate, analysis by x-ray diffraction (XRD) of products formed in intentional defect was performed.

Figure 6 shows the x-ray diffractogram of the insoluble compounds formed in the defect region collected after EIS test.

In the x-ray diffraction, the main peaks were associated with types of chemical compounds formed by Zn and Li, such as Li_2O_2 , Fe_2O_3 ,

 Li_2ZnO_2 , Li_2CO_3 , NaCl, LiOH (H₂O) which confirmed the leaching of lithium ions on the defected zone, promoting protective corrosion products. Fe₂O₃ comes from the paint pigment and other compounds were formed after Zn oxidation and Li leaching to the defect site.

Liu et al. (2016) and Marcon et al. (2018) studied the addition of lithium salts into the coatings applied on aluminum alloys and stated that the protection against active corrosion of these lithium loaded coatings, at the defect site, can be attributed to the formation of a protective layer inside the defect, due to the presence of some insoluble compounds of lithium.

The initial leaching of lithium ions from the doped organic coating and generation of alkaline conditions in the damaged area for galvanized steel, as shown in Figure 7, can explain the formation of this layer of corrosion products.

The chloride ions migrate to anodic regions, due to the permeability of the electrolyte and the electrostatic force, where the corrosion products of zinc are precipitated [19] [20] [21]. The presence of Fe in the corrosion products formed on the galvanized steel surface can be justified by the composition of component A of the paint: an isocyanate epoxy resin, which contains iron oxides as a pigment.



Figure 6 - Diffractogram of the insoluble corrosion products formed in the coated galvanized steel doped with lithium carbonate after EIS test.



Figure 7 - Schematic illustration of the formation of the protective layer over the damaged area of the coating applied on the galvanized steel.

The results demonstrated that the lithium salts can be considered a new and promising class of corrosion inhibitors for incorporation in organic coatings applied on galvanized steel.

Conclusions

The active protective properties of lithium leaching coatings on galvanized steel were investigated using scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning vibrating electrode technique (SVET) and x-ray diffraction (XRD) techniques. The leaching coatings with lithium carbonate provided an effective inhibition of corrosion on galvanized steel. SEM images revealed a layer of protective corrosion products formed in the intentional defect on the coated samples. SVET results proved that the system with lithium carbonate had lower ionic density current than the system without lithium carbonate, indicating a protective effect of this salt. Organic coatings loaded with leachable lithium salts demonstrated efficiency on corrosion inhibition of coated galvanized steel even after 24 h of exposure in 0.1 mol/L NaCl. Lithium ions were able to leach from the coating matrix containing a concentration of 5 % (w/v) of lithium carbonate, and a protective layer was formed on the defect site. The detection of zinc, oxygen and lithium in the defect of the protective layer can be observed in the XRD analyses. The corrosion inhibiting properties of this layer of insoluble corrosion products containing lithium and zinc ions can provide protection for the surface of hot dip galvanized steel, similarly to what happens with the same doped coatings on aluminum alloys.

Acknowledgments

The authors are grateful to CNPq scholarship – Brazil (140187/2017-0) for the financial support.

References

[1] M. Dornbusch, *Corrosion Analysis*. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018.

[2] B. Rossi, S. Marquart, and G. Rossi, "Comparative life cycle cost assessment of painted and hot-dip galvanized bridges," *J. Environ. Manage.*, vol. 197, pp. 41–49, 2017.

[3] S. Yang, K. W. Lee, C. Lu, M. Mirville, and A. Parham, "Adhesion evaluation of duplex paint system for sustainable infrastructure," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 29, no. 9, 2017.

[4] P. R. Seré, C. Deyá, C. I. Elsner, and A. R. Di Sarli, "Behavior of two eco-compatible duplex systems used in the construction industry against corrosion," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 50, pp. 1–6, 2014.

[5] G. Dallin, M. Gagné, F. E. Goodwin, and S. Pole, "Duplex Zinc Coatings for Corrosion Protection of Steel Structures," *Transp. Res. Board*, no. January, 2018.

[6] C. M. Rangel and M. A. Travassos, "Li-based conversion coatings on aluminium: An electrochemical study of coating formation and growth," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 5823–5828, 2006.

[7] P. Visser, Y. Liu, H. Terryn, and J. M. C. Mol, "Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic coatings for the protection of aluminum alloys," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 557–566, 2016.

[8] M. Meeusen, P. Visser, L. Fernández Macía, A. Hubin, H. Terryn, and J. M. C. Mol, "The use of odd random phase electrochemical impedance spectroscopy to study lithiumbased corrosion inhibition by active protective coatings," *Electrochim. Acta*, vol. 278, pp. 363–373, 2018.

[9] K. Marcoen *et al.*, "Compositional study of a corrosion protective layer formed by leachable lithium salts in a coating defect on AA2024-T3 aluminium alloys," *Prog. Org. Coatings*, vol. 119, no. September 2017, pp. 65–75, 2018.

[10] P. Visser, "Novel totally chrome free corrosion inhibiting coating technology for protection of aluminium alloys," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 89, no. 6, pp. 291–294, 2011.

[11] P. Visser, Y. Gonzalez-Garcia, J. M. C. Mol, and H. Terryn, "Mechanism of passive layer formation on AA2024-T3 from alkaline lithium carbonate solutions in the presence of sodium chloride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 2, pp. C60–C70, 2018.

[12] P. Visser, M. Meeusen, Y. Gonzalez-Garcia, H. Terryn, and J. M. C. Mol, "Electrochemical evaluation of corrosion inhibiting layers formed in a defect from lithium-leaching organic coatings," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, pp. C396–C406, 2017.

[13] Y. Liu *et al.*, "Protective film formation on AA2024-T3 Aluminum Alloy by leaching of lithium carbonate from an organic coating," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 3, pp. C45–C53, 2016.

[14] P. Visser, A. Lutz, J. M. C. Mol, and H. Terryn, "Study of the formation of a protective layer in a defect from lithium-leaching organic coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 99, pp. 80–90, 2016.

[15] A. Kosari *et al.*, "Cross-sectional characterization of the conversion layer formed on AA2024-T3 by a

lithium-leaching coating," Appl. Surf. Sci., vol. 512, no. October 2019, p. 145665, 2020.

[16] P. Visser, H. Terryn, and J. M. C. Mol, "Active corrosion protection of various aluminium alloys by lithium-leaching coatings," *Surf. Interface Anal.*, vol. 51, no. 12, pp. 1276–1287, 2019.

[17] Y. Liu *et al.*, "An investigation of the corrosion inhibitive layers generated from lithium oxalate-containing organic coating on AA2024-T3 aluminium alloy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 48, no. 8, pp. 798–803, 2016.

[18] P. Visser *et al.*, "The corrosion protection of AA 2024-T3 aluminium alloy by leaching of lithiumcontaining salts from organic coatings," *Faraday Discuss.*, vol. 180, 2015.

[19] I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, and G. C. Kordas, "Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel," *Corros. Sci.*, vol. 57, pp. 30–41, 2012.

[20] I. A. Kartsonakis, S. G. Stanciu, A. A. Matei, R. Hristu, A. Karantonis, and C. A. Charitidis, "A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel," *Corros. Sci.*, vol. 112, pp. 289–307, 2016.

[21] Z. Yu, J. Hu, and H. Meng, "A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel," Front. Mater., vol. 7, no. April, pp. 1–19, 2020.

Development of Novel Epoxy Closed-Cell Foam for Thermal Insulation & Corrosion Protection

Osmay Oharriz^a, Diego Hita^b

^a Master, Chemical Engineer – Belzona, Inc. ^b Master, Chemical Engineer – HITA Comercio e Serviços, LTDA

Abstract

Most industrial assets operating at elevated temperatures require thermal insulation for energy conservation. Additionally, equipment in areas accessible to plant operators might be insulated for personnel protection. Typical insulating systems should consist of three components for a comprehensive and effective insulation strategy: high quality corrosion resistance coatings, non-absorbent insulation materials, and effective and durable weather barrier or jacketing. Another alternative is the use of insulating organic coatings which can provide both insulation and corrosion resistance. This paper introduces a novel, two-component, solvent-free modified epoxy phenol Novolac resin-based polymeric closed-cell foam for corrosion protection combined with thermal and subzero cool-to-touch insulating properties. Design considerations of such a material, fitness-for-service testing and results are presented. Potential application areas and benefits including worksite personnel and corrosion under insulation protection are also discussed.

Keywords: closed-cell, foam, epoxy coating, insulation, corrosion protection

Introduction

Most industrial assets operating at elevated temperatures require thermal insulation for energy conservation, thermal protection, or process stabilization. As soon as the insulation is installed and in service, the risk of the underlying substrate of suffering from corrosion under insulation (CUI) increases. It should be noted that CUI represents a severe threat to the on-stream reliability of many of today's refining, chemical, power generating, pulp and paper industries, including onshore and offshore installations. The mechanism of CUI is initiated by the ingress of water into the thermal insulation which traps the solution at the annular space between the metal substrate and the insulation. As a result, the substrate starts corroding under the insulation. Elevated temperatures exacerbate this corrosion mechanism.

NACE SP0198 [1] defines carbon steel, austenitic and duplex stainless steels as the primary metal alloys potentially suffering from CUI. In practice, CUI commonly appears in the temperature range between 10 °C and 177 °C or where there is cyclic operation of the equipment. For carbon steels, CUI manifests in the form of uniform and localized corrosion. For austenitic and duplex stainless steels, CUI is normally localized, leading to stress corrosion cracking if appropriate environmental conditions and stress levels are met.

In addition, thermal insulation can prevent operators and personnel in general from experiencing skin burns after accidentally touching substrates at moderately elevated temperatures. As technology expanded, the processes and associated equipment and pipework became more complex and convoluted, creating more workers exposure situations during their work shifts. Subsequently, worker organizations and governmental agencies demanded the increased use of insulation for personnel protection, mostly for metallic equipment at 60 °C or above. No mandates or statutes govern the upper limit temperature for personnel protection.

To correct CUI potential problems and to provide effective thermal insulation, asset owners are urged to implement comprehensive corrosion and insulation protection strategies. As a general rule, any of such strategies should at least comprise three components: coating, insulation, and jacketing. The high-quality corrosion resistance coating is applied to the substrate and, if it is properly applied, it should perform as a water barrier isolating the substrate from the trapped water. The insulating material, on the other hand, should be non-absorbent and equipped with an effective and durable weather barrier or jacketing. However, today's high energy prices and at times, maintenance budget reductions, render these solutions costly and laborious. This is the reason why asset owners and process engineers are constantly looking for ways to reduce cost in laboring or implementation by using other non-conventional cost-efficient alternatives. One of these alternatives, which seems to be of growing interest, is the use of thermal insulating coatings which can also provide corrosion resistance.

This paper will cover the development of a novel epoxy closed-cell foam insulating and corrosion protection barrier by a coating manufacturer. Design considerations of such a material, fitness-for-service testing and results will be presented hereinafter.

Polymer Foaming - Background

Polymer foaming, simply defined, is the technology which allows generation and stabilization of bubbles within a polymeric matrix [2]. When a system is excited into an unstable foaming state, a stabilization mechanism must be established in time to transform the foaming into a stable foamed product. In theory, it sounds very simple to accomplish; in reality, it is not. Produced foams can be categorized depending on material type, physical or chemical mechanism, and close or open cell among others [2].

Epoxy foams are becoming a more attractive alternative to the more prevalent polyurethane foams used as thermal insulators. Some of the reasons include the mechanical strength of epoxy matrices and the elimination of toxic or sensitizing isocyanates, typically used in the polyurethane formulations [3]. In addition, some authors cited the rigidity and dielectric properties (volume resistivity, dielectric constant, and dissipation factor) of epoxies over polyurethanes. Whether epoxies or polyurethanes, polymeric foaming requires the presence of a blowing agent, herein defined as a substance that produces a cellular structure in a polymer mass by releasing a gaseous phase due to thermal decomposition or a chemical reaction [4].

The blowing agent plays a significant role in both the manufacture and performance of the polymeric foam. In the case of foaming of high molecular weight polymers, such as polystyrene (PS), polyolefins, polyamides and polyester for instance, the blowing agent modifies the rheology of the polymer during foam formation and shaping. In cases where polymerization, foaming and shaping all happens in one step, e.g., during the formation of typical polyurethane (PU), epoxy or phenolic foams, the blowing agent not only affects the liquid viscosity and thermal history but also the compatibility, reactivity, and phase mixing of the components [5].

Some of the most used physical blowing agents include halogenated hydrocarbons, hydrocarbons, and inert gases among others, which can be bubbled through thermoplastic materials or expanded by heat treatment. One of the most common blowing agents is water which can be reacted with isocyanates to form an unstable intermediate of carbamic acid which readily decomposes to generate carbon dioxide⁴. Alternately, alkylhydrosiloxanes can be used to produce epoxy-based foams. These reactions are well-documented.

As previously discussed, years ago, epoxy resins were not as readily foamed as urethanes; hence, saw limited used in encapsulant applications. This is changing now because of potential advantages of epoxy foams over urethane foams. The primary advantage is the elimination of toxic or sensitizing isocyanates used in polyurethanes which has been presently enforced by health and safety legislations. Polyurethanes are readily foamed by the simple addition of water. Epoxies, on the other hand, do not foam in the same way.

Designing a new epoxy foam, BZ5871-EF

This section covers the development of a novel epoxy closed-cell foam insulating and corrosion protection barrier by a coating manufacturer. This barrier, hereinafter referred to as BZ5871-EF (epoxy foam), uses a solvent-free phenol formaldehyde Novolac epoxy as base (A), and a polyamine as solidifier, (B). (A) and (B) react in stoichiometric amounts to yield a thermosetting polymer (C), as in a well-documented mechanism of nucleophilic addition to an epoxy. Specifics of the epoxy resin and amine curatives used are proprietary; therefore, not detailed and included in this paper.

During this polymerization process, a modified polysiloxane is used as the blowing agent. Its chemistry and reaction mechanism constitute proprietary details; hence, not discussed herein. Both the chemistry and quantity of the blowing agent are used to adjust the foaming action and final density of BZ5871-EF. The polymeric system is further modified with functional extenders to achieve specific qualities depending on target design considerations. Upon polymerization, BZ5871-EF resulted in a cured rigid closed-cell, low density / light weight epoxy foam with final expansion up to three times its applied thickness. Figure 1 shows the growth of the foam during curing. Design considerations for BZ5871-EF were based on technical target requirements and a practicality approach for ease of application and quick return to operation, as summarized in Table 1 above. BZ5871-EF was subjected to the following tests and evaluation protocols in order to ensure that it met the design criteria previously discussed. Where possible, internationally recognized standards were used.

- Thermal Conductivity BS EN 12667 [6] /ASME C177 [7]
- Corrosion Under Insulation Modified ISO 19277 [8] section 7.4
- Salt Spray ASTM B117[9]
- Continuous Water Immersion
 ISO 2812-2[10] & NACE TM0174-B [11]
- Cool-to-Touch
 ASTM C1055[12]
- Thermal Cycling ISO 19277 section 7.3
- Pull Off Adhesion ASTM D4541 [13]
- Degree of Blistering Evaluation ISO 4628-2[14]
- Degree of Rusting Evaluation ISO 4628-3
- Degree of Cracking Evaluation ISO 4628-4



Figure 1 - BZ5871-EF as applied inside a beaker and allowed to cure until achieving growth of up to three times its original thickness

Table 1 - Design Considerations of BZ5871-EF

Technical	Excellent corrosion protection	A system which would show no signs of failure or damage after exposure to simulated corrosion under insulation scenarios, salt spray, and water immersion
	Cool-to-touch properties	A system which could offer safe touch by reducing the surface temperature of the industrial equipment to less than 60 °C, allowing direct hand contact
	Excellent thermal insulation	A system with reduced heat transfer across its volume
	No primer or topcoat required	A system with adequate adhesion to mechanically prepared and clean substrates without any conditioning, and robust enough to provide corrosion protection by itself
	Solvent free	Solvent-free epoxy systems show greater mechanical properties when compared to solvented formulations. Experimental work has shown that solvent remaining within the epoxy can hinder the cross-linking process resulting in lower exotherm, initial curing rate, reaction order, and glass transition temperatures [15].
	Durability (Ageing)	A foaming system which would show no cracking or sign of deterioration when subjected to thermal cycling
Practicality	Tolerance to minimal surface preparation	A foam which could be applied onto substrates cleaned to the requirements of both SSPC SP 10 [16] and SSPC SP 11 [17] and profiled to at least 25.4 μ m and successfully offer corrosion protection
	Ease of application	A system that could be conveniently applied by brush, cartridge spray, or heated plural component airless spray
	Short overcoat times	A system which could be overcoated with additional coats, if needed, as soon as possible
	Fewer layers (coats) required	A foaming system which would need less layers (coats) than most typical foams to achieve insulative properties through a controlled catalytic process
	Quick return to service	A foaming system with shorter drying times to provide a definite appeal for asset owners

DESIGN CONSIDERATIONS

Testing Protocol

1. Thermal Conductivity – Test carried out to measure the thermal conductivity of BZ5871-EF at various temperatures in accordance with EN 12667/ASME C177

Two samples of BZ5871-EF were cast and allowed to grow at ambient temperature to dimensions of 301 mm x 301 mm x 26.1 mm. The samples were sandwiched between a central heating slab (hot plate) and two peripheral flat cooling slabs (cold plates) in a guarded box. Heat was generated and the temperatures of the sample surface adjacent to both the hot and cold slabs were measured and averaged. Thermal conductivity of BZ5871-EF was calculated based on one-dimension heat transfer equations at sample mean temperatures of -40 °C, -20 °C, 0 °C, 20 °C, 60 °C, 120 °C and 150 °C.

2. Corrosion Under Insulation Protection – Test carried out to assess the performance of BZ5871-EF on simulated scenarios of multiphase CUI based on the possible development of rusting, cracks, and/or delamination after exposure, in accordance with a modified version of ISO 19277

A tubular section constructed of mild carbon steel and of known dimensions was prepared using two different surface cleanliness methods: Abrasive Blasting (SSPC SP 10) and Power Tool Cleaning (SSPC SP 11). The average profile of both substrates was measured and found to at least average 75 μ m and 50 μ m for the SSPC SP 10 and SSPC SP 11 prepared substrates, respectively. The section was radially encapsulated with BZ5871-EF by brush, producing a multilayer finish (consisting of 1-, 2-, and 3-layer systems) onto each surface preparation (Figure 2) and allowed to cure in accordance with manufacturer's best practices. The pipe section was mounted into a designed CUI rig (Figure 3) and subjected to thermal cycling as shown in Table 2. The wet periods consisted of a constant deluge of tap water at a flow rate of 5 L/min from nozzles distributed over the axial extent of the coated piping. Two different regimes, CUI-1 and CUI-2 were scheduled for a total duration of 1.000 hours. The test was monitored via an infrared imaging camera as shown in Figure 4.

TESTING REGIME	CYCLE DETAILS
CUI-1	Thermal cycle between 120 °C and 60 °C with alternating hourly dry/wet periods for 1.000 hours
CUI-2	Thermal cycle between 120 °C and 10 °C with alternating hourly dry/wet periods for 1.000 hours

Upon completion of the test, BZ5871-EF was visually inspected for delamination or cracking. Following visual inspection, BZ5871-EF was completely removed from the pipe section to reveal the underlying substrate, which was further assessed for rusting. **3. Salt Spray** – Test aimed at evaluating the performance of BZ5871-EF on a corrosive environment for possible development of cracks and blistering as well as creep corrosion, in accordance with ASTM B117

Mild steel panels of dimension 150 mm x 100 mm were prepared to the requirements of SSPC SP 10 with an average substrate profile of 75 μ m. The panels were encapsulated with the BZ5871-EF by 1-layer brush application (Figure 5). BZ5871-EF was allowed to cure in accordance with the manufacturer's best practices.

The dry film thickness was measured to be 3 mm. One specimen was cured at 20 °C whilst the other was post cured at 120 °C. A vertical 50 mm scribe line was made in the center line of one side of each panel to expose the underlying substrate and encourage corrosion. The scribed specimens were positioned in a salt spray chamber operating at 35 °C. The panels were laid at 15° to 30° from the vertical and parallel to the principal direction of horizontal flow of fog inside the chamber. The coated panels were exposed to this corrosive environment for 4.500 hours. At the end of the test, the panels were gently rinsed to remove any salt deposits from the surface and allowed to dry prior to examination.



Figure 2 -Specimen for simulated corrosion under insulation testing



Figure 3 - CUI simulated test rig



Figure 4 - Undergoing test and monitored via infrared imaging



Figure 5 - Ambient cured (left) and post-cured (right) scribed panels prior to testing



Figure 6 - Scribed panels displayed in water bath



Figure 7 - BZ5871-EF multilayer coated surface being heated – ice cubes used to demonstrate temperature reduction on coated surface versus uncoated



Figure 8 - Infrared image of the panel showing temperature reduction via thermal coloring [less heat (blue/ green) - more heat (brighter colors)

4. Continuous Water Immersion – Test carried out to determine the resistance of BZ5871-EF to the effects of water permeation by combining two testing methods, ISO 2812-2 and NACE TM0174 Method B

Three mild steel panels of dimension 150 mm x 100 mm were prepared according to the requirements of SSPC SP 10 with an average substrate profile of at least 75 µm. The panels were encapsulated with the BZ5871-EF by 1-layer brush application. BZ5871-EF was allowed to cure at 20°C in accordance with the manufacturer's best practices. The dry film thickness was measured to be 3 mm. A vertical 50 mm scribe line was made in the center line of one side of each panel. The cut was made to ensure that the underlying substrate was exposed. Scribed coated specimens were continuously immersed in deionized water in a bath at an angle of 0° to 20° from the vertical using a temperature controlled stirred water bath (Figure 6). The exposure temperature was controlled at 40 °C. The samples were to be exposed for over 2.000 hours, a predetermined period, e.g. 6 months, or until failure, at which point, the insulating barrier would be inspected to assess any damage. Upon completion of the exposure, the coated panels were inspected to assess the integrity of BZ5871-EF in a similar way as conducted for the salt spray test.

5. Cool-To-Touch Properties – Test aimed at determining the ability of BZ5871-EF to insulate a heated surface by reducing its actual skin temperature to acceptable touch temperatures for contact exposure times longer than 5 seconds, in accordance with ASTM C1055

Carbon steel panels of known dimensions were prepared according to the requirements of SSPC SP 10 with an average profile of 75 μ m. The panels were partially encapsulated with the epoxy foam, BZ5871-EF, using one, two, or three coat applications at different wet film thicknesses of BZ5871-EF of 20 μ m and 1.000 μ m, as shown in Figure 7. The acceptable touch temperature and contact time for the test were set up at 60 °C and 5 seconds, respectively, in agreement with the associated standard and typical regulations set forth for occupational safety [18] in industrial environments. A heater was used, and a contact thermometer was employed for measuring the temperature of both the panel's metallic surface and the coated surface (Figure 8). The partially coated panels were placed on the hot plate of the heater, set up at 60 °C, 90 °C, 120 °C, and 150 °C. The panels were allowed to reach thermal equilibrium before any measurement was taken. The substrate temperatures and thicknesses of BZ5871-EF required for achieving thermal reductions below 60 °C were plotted.

6. Thermal Cycling – Test conducted to assess the performance of BZ5871-EF on simulated scenarios of thermal cycling for possible development of cracks and/or blisters and delamination upon exposure, to the requirements of ISO 19277

Three mild steel panels of dimensions 150 mm x 100 mm were prepared to the requirements of SSPC SP 10 with an average substrate profile of 75 μ m. The panels were encapsulated with the BZ5871-EF by 1-layer brush application. The applied BZ5871-EF was cured at 20 °C in accordance with the manufacturer's best practices. The dry film thickness was measured to be 3 mm. The panels were placed in the oven and heated until reaching 120 °C. Immediately after, the panels were quenched into ice water covering at least ³/₄ of the test panels and then left immersed until the temperature of BZ5871-EF reduced to -30 °C. This test was repeated for 50 cycles per panel. Specimens were inspected for cracking and delamination.

7. Pull-Off Adhesion on Substrates Prepared by Different Cleanliness Methods – Test aimed at assessing the pull-off adhesion of BZ5871-EF when applied onto substrates prepared according to the requirements of SSPC SP 10 and SSPC SP 11, in accordance with ASTM D4541

Mild steel panels of 10 mm thickness were prepared to the requirements of SSPC SP 10 and SSPC 11 with an average substrate profile of 75 μ m and 25 μ m, respectively. The panels were coated with BZ5871-EF by 1-layer brush application. One sample of BZ5871-EF per surface preparation method was allowed to ambient cure whilst the other was post cured, both in accordance with the manufacturer's best practices. BZ5871-EF applied on each panel was further pulled off and results compared.

Results and discussion

1. Thermal Conductivity

Results of this test are shown in Table 3.

Sample Mean Temperature (°C)	Thermal Conductivity λ	
	(W/(m.K)	
-40	0.0645	
-20	0.0675	
0	0.0698	
20	0.0723	
60	0.0770	
120	0.0844	
150	0.0874	

Thermal conductivity is used to measure the ability of a material to conduct heat when in thermal contact with another surface. The range for BZ5871-EF was measured to be within 0.06 W/(m·K) and 0.09 W/(m·K). Such a range of thermal conductivity is comparable to that of vermiculite and silicon dioxide foams, for instance, materials used for refractory and insulation purposes in several industries and fireproofing of structural steel and cementitious products.

2. Corrosion Under Insulation

After 1.000 hours of simulated CUI-1 regime testing, coated multi-layer sections on grit blasted and power-tool cleaned substrates exhibited no failure. No cracking or delamination of BZ5871-EF were detected. When the insulation was removed by mechanical means, no corrosion was found on the bond line between the substrate and BZ5871-EF. After 1.000 hours of simulated CUI-2 regime testing, coated multi-layer sections on grit blasted and power-tool cleaned substrates exhibited no cracking or delamination of BZ5871-EF. The insulation



Figure 9 - No corrosion for 2- or 3-layer system was observed upon removal of BZ5871-EF. Minor rust was detected for 1-layer system.



Figure 10 -Ambient cured sample after testing

Figure 11 - Post cured sample after testing and foam removal

was mechanically removed. No corrosion was found on the substrate protected with a 2- or 3-layer BZ5871-EF (Figure 9). Rust was spotted on the substrate onto which BZ5871-EF was applied in 1 layer. This result indicates that BZ5871-EF as a 1-layer system should not be recommended for wet service at 120 °C.

3. Salt Spray

After subjecting both samples (ambient cured and post-cured) to 4,500 hours of spray testing, no delamination or cracking were observed (Figure 10). Rust developed in the vicinity of the scribed lines, as it can be seen once the foam was removed (Figure 11).

4. Continuous Immersion

The samples were subjected to 4,500 hours of water immersion. After such timing, none of



Figure 12 - Panels after exposure to thermal cycling

the panels showed delamination or cracking. No corrosion creep was observed in any of the specimens once the insulation was removed.

5. Cool-To-Touch Properties

The thickness of a three-coat system of BZ5871-EF was enough to reduce the surface temperature from 150 °C to below 60 °C. Due to the reduction in surface temperature, hand contact can be maintained for longer times than 5 seconds without any burn injuries.

6. Thermal Cycling

No cracking or delamination were observed in any of the panels, as shown in Figure 12.

7. Pull-Off Adhesion Testing

The results can be seen in Table 4. In all cases, BZ5871-EF resulted in cohesive failure which

Table 4 - Pull-Off	Adhesion
--------------------	----------

SSPC SP 10 Clea	nliness Method	SSPC SP 11 Cleanliness Method		
Ambient cured	4.5 MPa	Ambient cured	4.3 MPa	
Post cured	3.7 MPa	Post cured	4.7 MPa	

implies that the foam was still tightly adhered to the profile when pulled. The surface cleanliness method did not affect the results in any way which confirms the fact that BZ5871-EF is tolerant to minimal surface preparation.

Conclusions

Several conclusions can be drawn from the development of BZ5871-EF:

- BZ5871-EF uses a solvent-free phenol formaldehyde Novolac epoxy as base and a polyamine as solidifier which react following a typical mechanism of nucleophilic addition to yield a thermosetting polymer. The functionality and chain length of the epoxy resin, solidifier, and modified polysiloxane blowing agent are proprietary, but they are used to determine the crosslink density of the foam, and hence influence its nature, rigidity, closed-cell structure, strength, and thermal insulation properties.
- 2. BZ5871-EF offers both excellent proven corrosion protection in CUI and water immersion scenarios and thermal insulation, which renders it as an ideal solution for equipment operating at elevated temperatures.
- 3. BZ5871-EF offers safe touch for operators working in hot environments by reducing the surface temperature of industrial assets below 60 °C for longer than 5 seconds of direct hand contact.
- 4. BZ5871-EF offers an array of additional practical features including ease of application, short over coat times, durability, tolerance to minimal surface preparation, and quick return to service among others.

Bibliographical references

1. NACE SP0198 (latest edition), "Control of Corrosion Under Thermal Insulation and Fireproofing Materials – A System's Approach" (Houston, TX: NACE International)

2. Lee S.T., Ramesh, N.S., "Polymeric Foams: Mechanisms and Materials," Polymeric Foam Series, (Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2004) p. 12-26 3. Domeier Linda, Hinter Marion, "Epoxy Foam Encapsulations: Processing and Dielectric Characterization," (Livermore, CA: Sandia National Laboratories Report SAND, 1999), p.3-36

4. Eaves D., "Handbook of Polymer Foams," (Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2004) p. 9-34

5. S.N Singh S.N. Singh, "Blowing Agents for Polyurethane Foams," Rapra Review Report, Volume 12, No. 10, No. 142, (2002)

6. BS EN 12667 (latest edition), "Thermal performance of building materials and products. Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods. Products of high and medium thermal resistance" (London, UK: British Standards Institution)

7. ASTM C177 (latest edition), "Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus", (West Conshohocken, PA: ASTM International)

8. ISO 19277 (latest edition), "Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Qualification testing and acceptance criteria for protective coating systems under insulation" (Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization)

9. ASTM B117 (latest edition), "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus", (West Conshohocken, PA: ASTM International)

10. ISO 2812-2 (latest edition), "Paints and varnishes – Determination of resistance to liquids – Part 2: Water immersion method" (Geneva, Switzerland International Organization for Standardization)

11. NACE TM0174-HD-SG (latest edition), "Laboratory Methods for the Evaluation of Protective Coatings and Lining Materials in Immersion Service" (Houston, TX: NACE International)

12. ASTM C1055 (latest edition), "Standard Guide for Heated System Surface Conditions that Produce Contact Burn Injuries", (West Conshohocken, PA: ASTM International

13. ASTM D4541 (latest edition), "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers" (West Conshohocken, PA: ASTM International)

14. ISO 4628 (latest edition), "Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniforms changes in appearance – Part 2: Assessment of degree of blistering, Part 3:Assessment of degree of rusting, Part 4: Assessment of degree of cracking" (Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization)

15. Pascault, Jean-Pierre et al., Thermosetting Polymers, $10^{\rm th}$ ed. (New York, NY: Dekker, 2002)

16. SSPC-SP 10/NACE No.2 (latest edition), "Near-White Blast Cleaning" (Pittsburgh, PA: The Society of Protective Coatings)

17. SSPC-SP 11 (latest edition), "Bare Metal Power Tool Cleaning" (Pittsburgh, PA: The Society of Protective Coatings)

18. Occupational Safety and Health Administration, www. osha.gov

Mensagem da





Corrosão na indústria: saiba quais são as alternativas para prevenir o problema com a Hita

A corrosão na indústria é um fenômeno comum. Muitos componentes das plantas são feitos de metal, que, com o passar do tempo, sofrem reações químicas com o ambiente e oxidam, além de apresentar vários tipos de corrosão.

ABRACO

ESPAÇO DA EMPRESA ASSOCIADA

Outro ponto é que a corrosão na indústria pode deteriorar um equipamento por completo, caso não seja controlada de forma precoce. O ideal, no entanto, seria evitá-la, investindo na proteção dos equipamentos.

Por isso, vamos falar mais sobre esse problema que atinge indústrias de inúmeros segmentos, os tipos de corrosão existentes e como tratá-los com a tecnologia de polímeros da Belzona. Acompanhe!

A corrosão é um processo natural na indústria

O desgaste observado em grande parte das estruturas metálicas nas indústrias é provocado pela corrosão – um fenômeno natural regido pelas leis bem estabelecidas da termodinâmica, que completa o ciclo natural iniciado com a extração do metal do minério.

A degradação química e corrosão eletroquímica de materiais estruturais e funcionais, além de ser uma consequência inevitável da termodinâmica, é um custo enorme para as economias industriais modernas.



É difícil conceituar o alcance de tais perdas, porém, uma forma eficaz é considerar uma perda anual de 3% do PIB como equivalente a toda a infraestrutura do país se desintegrando devido aos processos de corrosão.

Contudo, a corrosão na indústria pode ser mitigada com sucesso utilizando tecnologia de revestimento polimérico. Com as técnicas e os produtos certos, as estruturas podem ser tratadas e protegidas contra a ação do meio e de agentes químicos, prolongando a sua vida útil.

Compósitos de reparo e revestimentos epóxi: quais as vantagens do uso de Belzona para corrosão na indústria?

Os compósitos de reparo Belzona e os revestimentos epóxi fornecem uma solução econômica e eficaz para reparar e impedir a corrosão em indústrias de diversos segmentos



– hidrelétricas, de óleo e gás, petroquímicas, de mineração, entre outras.

Confira algumas vantagens de utilizar Belzona:

- Durabilidade: os compostos e revestimentos Belzona oferecem reparo e proteção duráveis, com base em mais de seis décadas de experiência;
- Suporte local: Belzona tem distribuidores em mais de 1250 países. No Brasil, a Hita atua em todos os estados e assegura, além da entrega dos materiais, todo o suporte necessário, gerenciamento de projetos, serviços de aplicação e supervisão;
- Confiabilidade: os materiais Belzona são frequentemente submetidos a rigorosos testes independentes e internos, realizados em laboratórios com certificação ISO 9001;
- Padrão de qualidade: Belzona oferece programas de treinamento para as equipes de todos os seus distribuidores, com cursos teóricos e práticos;
- Versatilidade: os produtos podem ser utilizados desde a vedação de pequenos furos até a recuperação estrutural e revestimento de grandes equipamentos;
- Segurança: os produtos podem ser aplicados a frio, preservando a integridade das vidas;
- Praticidade: a maioria das aplicações utiliza ferramentas mecânicas ou manuais;
- Agilidade: Belzona oferece produtos com aplicação simples, de cura rápida e sem necessidade de montar estruturas de andaimes, ou ferramentas complexas.

Conheça os produtos Belzona de proteção contra os diversos tipos de corrosão na indústria

Belzona desenvolveu uma série de produtos que podem ser utilizados tanto para combater como para prevenir a corrosão na indústria. Saiba mais sobre cada um deles!

Belzona 1321(Ceramic S-Metal)

Belzona 1321 é um produto baseado em partículas de aço e cerâmica resistentes à corrosão unidas por um polímero líquido reativo quimicamente. Por isso, oferece proteção para superfícies metálicas sujeitas à erosão-corrosão.

Belzona 1331

Esse produto é um revestimento epóxi em duas partes que pode ser aplicado com pincel ou por pulverização. Belzona 1331 é indicado para proteção contra erosão e corrosão na indústria de equipamentos que operam continuamente, imersos em temperaturas de até 50°C.

Sua janela de reaplicação de 24 horas permite que aplicações em grandes áreas sejam concluídas rapidamente, diminuindo o tempo de paradas operacionais. Belzona 1331 também não escorre e já forma uma camada protetora com apenas uma demão.

O produto é indicado para dutos, para proteção de soldas circunferenciais de suas junções internas. Ele também pode ser utilizado para reparo de escoadouros e distribuidores gastos e danificados, além de oferecer proteção duradoura contra a corrosão de unidades de purificação.

Belzona 1341

Belzona 1341 é um produto de natureza hidrofóbica, que permite que a água simplesmente deslize sobre a superfície, o que minimiza o desgaste por abrasão.

Quando aplicado em equipamentos de fluxo de fluidos, Belzona 1341 pode reduzir o consumo de energia, aumentar a eficiência, diminuir o custo de manutenção e melhorar a performance hidrodinâmica.

Belzona 1341 é apropriado para o contato com água potável.

Belzona 1392

Esse produto é um revestimento de dois componentes para alta temperatura, projetado para resistir à água e vapor pressurizado em temperaturas de até 120°C.

Ele pode ser aplicado em bombas de extração e tanques de retorno de condensado, evaporadores, cascos de trocadores de calor, separadores de petróleo/gás e petróleo/água, autoclaves, unidades de purificação, caloríferos e unidades de destilação.

Belzona 3412

Belzona 3412 é um revestimento polímero híbrido de dois componentes, para encapsulamento de juntas flangeadas ou outros equipamentos com qualquer formato, tamanho ou configuração. Desenvolvido para excluir a umidade e evitar corrosão em fresta, galvânica e atmosférica, Belzona 3412 é um revestimento resistente, flexível e isento de isocianatos, que não requer calor ou ferramentas especializadas para sua aplicação.

O Belzona 3412 pode ser facilmente aplicado com pincel ou por pulverização a equipamentos novos ou deteriorados para fornecer proteção excepcional a longo prazo contra a corrosão. Quando utilizado em conjunto com Belzona 8411, agente desmoldante/inibidor de corrosão, o revestimento pode ser facilmente cortado, destacado e selado novamente para permitir a inspeção de fixações.

Conte com a Hita e evite a corrosão na sua indústria

A Hita Comércio e Serviços é uma empresa considerada modelo pela Belzona. Esse título é concedido por suas vendas do produto no Brasil e sua atuação junto a uma equipe capacitada e treinada que atende a quase todo o território nacional.

Com mais de 25 anos no mercado, a Hita conhece as necessidades das indústrias e, por isso, oferece atendimentos personalizados que vão desde a avaliação, a indicação ou realização do serviço até a prevenção de novos problemas causados pela corrosão.

Agora que você já sabe como evitar a corrosão na indústria, entre em contato conosco e saiba mais sobre os nossos serviços.



Quando a corrosão pede uma solução, a inovação se faz com inov Ar

aço inox Aperam.

O aço inox Aperam é fabricado de forma sustentável e apresenta altos requisitos de resistência à corrosão devido a sua grande facilidade de reagir ao ambiente. Essa resistência reduz prejuízos, aumenta a durabilidade e permite a sua utilização nas mais diversas áreas e produtos. Porque a Aperam sabe que é preciso inovar, sempre.





Sentiu nossa falta no INTERCORR 2021? A Sandvik teve o prazer de lançar novas tecnologias no mercado, como o desenvolvimento do Sanicro 35[®]. Nos colocamos na linha de frente para atender novos desafios quando as condições de processo se tornam ainda mais críticas. Ambientes corrosivos e extremos requerem a seleção de materiais inovadores, que garantam menos tempo de manutenção, maior produtividade e segurança da operação. Sendo assim, a Sandvik te convida à conversar com nossos especialista por meio do e-mail engenharia.smt@sandvik.com.



Till a little of

ТІЛТАЗ ШЕЦ

TECNOLOGIA E PERFORMANCE EM TINTAS ANTICORROSIVAS



materialstoday

ORROSION CIENCE



EDITORS-IN-CHIEF

RIO DE JANEIRO, Brazil

J.M.C. Mol Materials Science and Engineering Department (MSE), Delft University of Technology, 2600 AA, Delft, Netherlands O.R. Mattos Federal University of Rio de Janeiro Alberto Luiz Coimbra Institute of Graduate Studies and Research in Engineering, Caixa Postal 68505 PO Box, 21941-972,

ELSEVIER

SCIENCE

An Official Journal of the Institute of Corrosion

Occurrence of corrosion and its practical control is an area of study covering a wide range of scientific knowledge. Corrosion Science provides a medium for the communication of ideas, developments and research in all aspects of this field and includes both metallic and non-metallic corrosion. The scope of this international journal is very extensive. Published papers range from the highly theoretical to the essentially practical and cover such areas as high temperature oxidation, passivity, anodic oxidation, biochemical corrosion, stress corrosion cracking, and mechanisms and methods of corrosion control. This journal publishes original papers and critical reviews in the fields of pure and applied corrosion, the degradation of materials, and both surface science and engineering. It forms an important link between metallurgists, materials scientists and all investigators of corrosion and degradation phenomena.

PROTECÃO TOTAL REDUÇÃO NO TEMPO E CUSTO DE APLICAÇÃO Sem riscos de instalação



DCI-11 ACIMA DAS EXPECTATIVAS

O inibidor de corrosão e estabilizante de alta performance para etanol.

Eficaz controle da estabilidade do pHe para atender aos padrões de especificação de etanol

Excelente proteção contra corrosão, proporcionando benefícios fundamentais, como:

- Redução do desgaste de bombas de combustível
- Proteção de aço e ligas modernas em sistemas de injeção de combustível
- Proteção de longo prazo para tanques de armazenamento e ativos de manuseio

Não deixe de conhecer também o DCI-11 PLUS para aplicações em etanol, gasolina e misturas oxigenadas.

innospec >>

Saiba mais em https://bit.ly/DCI_11

Líder mundial em aditivos de combustível acabados.



Desempenho de primeira classe. Aço inoxidável.

Resistente à corrosão, aos ácidos ou ao calor: Nossas tiras de aço inoxidável de precisão oferecem o mais alto nível de desempenho para aplicações exigentes.



A raiz de uma das maiores produtoras de aço do mundo está no sonho de uma familia empreendedora. Em 1901, a familia Gerdau plantou uma fábrica de pregos em Porto Alegre (RS). Enquanto a empresa crescia, ela foi se entrelaçando com a vida das pessoas. Com a sua vida.

Passando pela casa onde você mora, pelo carro que você dirige, pelas pontes por onde você passa, pelo lugar onde você trabalha. Tornando visivel tudo aquilo que realmente importa para você. Não é só obre aço que estamos falando: é sobre acolher, mover, aproximar, realizar.

Aos 120 anos, a Gerdau é uma árvore que não para de dar frutos. Além de maior empresa brasileira produtora de aço, é também a maior recicladora da América Latina: 73% da sua produção vem dai. Mas ela quer aproveitar essa data não apenas para celebrar o seu legado, e sim para reafirmar o seu compromisso com o futuro.

A Gerdau está regando hoje mesmo o amanhã de questões urgentes como educação, habitação, sustentabilidade e empreendedorismo. Porque tão importante quanto o que colhemos são as sementes que deixamos para o futuro.



fcc.com.br

LEMASA

LEMASA

21.

REVESTIMENTOS INTELIGENTES PARA AMBIENTES EXTREMOS





Tudo o que você precisa em equipamentos e acessórios para hidrojateamento até 40.000 PSI

Fabricação 100% nacional

 Fabricação de mangueiras e dispositivos especiais sob encomenda

Pronto Atendimento Pós Vendas: Peças e Assistência Técnica

> +55 (19) 3936-8555 www.lemasa.com.br 🖂 lemasa@lemasa.com.br ▶ f Ø /lemasabrasil

Desde 1961

D TINÔCO ANTICORROSÃO

RECORDES EM PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DE FLANGES E VÁLVULAS

- 7 anos de proteção anticorrosiva comprovada
- Aumento da vida útil dos ativos e redução dos custos com manutenção
- Revestimento à base de água e secagem rápida (ao toque)
- Alta elasticidade e boa aderência ao metal e concreto







TAG - ARCEL



(2012 - 2021) C5 Corrosividade Muito Alta ISO 12944-9:2018

RLAM (Refinaria Landulpho Alves-Mataripe

6 ANOS

(2014 - 2020) CX Corrosividade Extrema ISO 12944-9:2018

BRASKEM PE 2 - Camaçari

5 ANOS

(2015 - 2020) CX Corrosividade Extrema ISO 12944-9:2018

+55 21 98117-4557 | +55 21 3553-1953 • mtinoco@tinocoanticorrosao.com.br • www.tinocoanticorrosao.com.br

Soluções confiáveis de revestimentos

Como fornecedora líder mundial de soluções confiáveis de revestimentos, a Hempel é uma empresa global com fortes valores atendendo clientes nas indústrias naval, de infraestrutura e Oil & Gas. As fábricas, centros de Pesquisa e Desenvolvimento e pontos de estoque da Hempel estão estabelecidos globalmente.

Em todo o mundo, os revestimentos Hempel protegem superfícies, estruturas e equipamentos. Sabemos que a manutenção é um dos maiores desafios e que pode causar problemas com um alto custo. É por isso que a Hempel desenvolveu produtos fáceis de aplicar, que oferecem segurança às pessoas, são tolerantes a diferentes tipos de preparo de superfície e tem alta produtividade.



Jotacote UNIVERSAL S120

Primer universal sem solvente, de demão única, com proteção incomparável contra corrosão através da revolucionária tecnologia Covallox.^M



H



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO

MISSÃO

Difundir e desenvolver o conhecimento da corrosão e da proteção anticorrosiva, congregando empresas, entidades e especialistas e contribuindo para que a sociedade possa garantir a integridade de ativos, proteger as pessoas e o meio ambiente dos efeitos da corrosão.

ATIVIDADES

CURSOS: Ministra cursos em sua própria sede, que conta com modernas instalações. Também são realizados cursos em parceria com importantes instituições nacionais de áreas afins e cursos In Company, sempre com instrutores altamente qualificados.

EVENTOS: Organiza periodicamente diversos eventos como: congressos, seminários, palestras, workshops e fóruns, com o objetivo de promover o intercâmbio de conhecimento e informação, além de compartilhar os principais avanços tecnológicos do setor.

QUALIFICAÇÃO E CERTIFICAÇÃO: Mantém um programa de qualificação e certificação de profissionais da área de corrosão e técnicas anticorrosivas, por meio do seu Conselho de Certificação e do Bureau de Certificação.

BIBLIOTECA: Possui uma Biblioteca especializada nos temas corrosão, proteção anticorrosiva e assuntos correlatos. O acervo é composto por livros, periódicos, normas técnicas, trabalhos técnicos, anais de eventos e fotografias da ação corrosiva.

CB-43: Coordena o CB-43 – Comitê Brasileiro de Corrosão, que abrange a corrosão de metais e suas ligas no que concerne à terminologia, requisitos, avaliação, classificação, métodos de ensaio e generalidade. O trabalho é desenvolvido desde 2000, após aprovação da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

COMUNICAÇÃO: Utiliza canais de comunicação para informar ao mercado e à comunidade técnico-empresarial todas as novidades da área, conquistas da Associação, dos filiados e de parceiros, por meio de boletins eletrônicos, site, redes sociais e revista.

ASSOCIE-SE À ABRACO E APROVEITE SEUS BENEFÍCIOS:

Descontos em cursos e eventos técnicos Descontos significativos nas aquisições de publicações na área de corrosão e proteção anticorrosiva Descontos em anúncios na Revista Corrosão & Proteção Recebimento de exemplares da Revista Corrosão & Proteção Pesquisas bibliográficas gratuitas na Biblioteca da ABRACO Inserção do perfil da empresa no site institucional da ABRACO E MUITO MAIS! PARTICIPE DO DESENVOLVIMENTO DA ÁREA!

COMUNICADO OFICIAL

Certificados digitais

A Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO informa a seus associados, empresas parceiras, alunos e demais membros da comunidade corrosionista que a partir de setembro de 2021 todos os certificados de cursos, eventos e de certificação serão emitidos exclusivamente em formato digital e enviado através de e-mail. sta mudança visa atender à comunidade de forma mais ágil e eficiente, evitando prazos demorados para envio através dos Correios e contribuindo também de forma sustentável para o meio ambiente.

Salientamos que os nossos certificados serão assinados pela presidência, por meio de assinatura digital devidamente registrada.

As empresas que desejarem fazer a validação e/ ou autenticação dos certificados emitidos pela ABRACO neste novo formato, poderão entrar em contato conosco através dos nossos canais de comunicação oficiais disponíveis para consulta no site: www.abraco.org.br

Seguimos empenhados em nossa missão de difundir e desenvolver o conhecimento da corrosão e da proteção anticorrosiva, congregando Empresas, Entidades e Especialistas e contribuindo para que a sociedade possa garantir a integridade de ativos, proteger as pessoas e o meio ambiente dos efeitos da corrosão.

Estamos à disposição para mais informações.



Drd & C

Anuncie na Revista Corrosão & Proteção

110

Um veículo que leva seu anúncio ao alcance de quem realmente tem interesse na área.

> INFORMAÇÕES: marketing@abraco.org.br
ABRACO e ICZ fazem parceria para treinar e certificar inspetores de galvanização por imersão a quente

A busca por inspetores de galvanização por imersão a quente, seguida da constatação de um mercado carente de profissionais especializados, fez com que galvanizadores associados do Instituto de Metais Não Ferrosos (ICZ), em São Paulo, dividissem com a entidade a preocupação em solucionar a questão, visto que a inspeção de peças galvanizadas a fogo estava sendo realizada por inspetores de pintura.

O ICZ entendeu a importância de formar profissionais com diferenciais que atendessem a essa demanda do setor e lançou o *Curso de Inspetor* de Galvanização a Fogo, desenvolvido e ministrado pelo instituto, a partir de uma parceria com a ABRACO, que desenvolveu a Qualificação e Certificação de Inspetor de Galvanização por Imersão a Quente, com exames aplicados pela Associação e reconhecidos pelo Sistema Nacional de Qualificação e Certificação em Corrosão e Proteção (SNQC-CP).

"[...] foi instituída uma comissão com a participação da ABRACO, do ICZ, de galvanizadores e empresas contratantes com o intuito de levantar informações, como o perfil do



profissional demandado pelo mercado, o conteúdo programático do treinamento e os requisitos para a certificação" (Ednilton Alves, gerente de certificação da ABRACO).

O curso e a certificação oferecem ao mercado profissionais habilitados para executar todas as atividades intrínsecas à galvanização a fogo, conforme consta do documento complementar (DC 007) elaborado pela ABRACO e ICZ. Entre as funções do inspetor de galvanização por imersão a fogo estão: interpretar os requisitos das normas técnicas de revestimento por galvanização em imersão a quente: verificar o projeto da peca a revestir e a preparação da superfície quanto à adequação ao revestimento; efetuar o controle de qualidade e selecionar os ensaios a serem realizados no revestimento da peça galvanizada; identificar falhas e defeitos no revestimento, provenientes do processo de fabricação das peças; verificar as condições de armazenamento e transporte das peças galvanizadas de forma que atendam aos requisitos de qualidade e segurança previamente acordados entre as partes; identificar a necessidade de possíveis retoques e garantir que sejam feitos em conformidade com os requisitos das normas especificadas, entre outras.

"O ICZ, em conjunto com a ABRACO, criou um documento definindo critérios e diretrizes para o processo da certificação. Com base neste documento, o ICZ desenvolveu o conteúdo programático do curso Inspetor de Galvanização a Fogo, e a ABRACO elaborou a Qualificação de Inspetor de Galvanização por Imersão a Quente. Depois contratamos instrutores altamente qualificados e experientes no assunto" (Ricardo Suplicy Goes, gerente executivo do ICZ).

Primeiros profissionais certificados

Realizada em novembro de 2020, com carga horária de 32 horas/aula, a primeira turma do curso *Inspetor de Galvanização a Fogo* recebeu 14 pessoas, sendo 64% profissionais da indústria de galvanização a fogo, 29% inspetores de pintura e 7% estudantes.

Os alunos receberam 28 horas de conteúdo teórico, ministrado em São Paulo, na sede do ICZ, que intermediou o agendamento das 4 horas de aula prática realizadas na BBosch Galvanização do Brasil, associada da ABRACO e do ICZ, instalada na mesma cidade.

"O ICZ acredita que o curso e a qualificação serão uma ferramenta de qualidade para o mercado de galvanização a fogo, elevando este setor para um patamar cada vez mais alto", declara Ricardo.

Para estruturar e realizar o curso, o ICZ contou também com o apoio de outros associados, desde o produtor de zinco, passando por empresas da cadeia produtiva de galvanização a fogo e os galvanizadores.

De acordo com o gerente executivo do ICZ neste ano o treinamento teórico acontecerá de forma virtual, transmitido pela plataforma Zoom. Já a aula prática continuará sendo presencial, assim como os exames de certificação.

DEPOIMENTOS DE PROFISSIONAIS DA PRIMEIRA TURMA

"Vejo que as empresas necessitam de profissionais com esse nível de conhecimento. É uma valorização e conquista para ambas as partes. Eu vejo em um futuro próximo um grande número de profissionais certificados no mercado. Teremos um futuro brilhante neste segmento." (Eurides de Sousa Jesus)

"É um mercado que vem aumentando a cada ano. Por eu trabalhar na área, tenho propriedade em falar que estamos em ascensão. Quanto mais qualificados forem os profissionais, melhor será o mercado de galvanização a fogo. Bom para ambas as partes." (Danielli Marinho Fagundes Lima)

"Obtive grande conhecimento teórico e prático no processo de galvanização. Na parte teórica, a NBR6323 foi bastante detalhada e explorada, bem como todas as normas ligadas a ela. O curso no ICZ e a certificação conquistada na ABRACO me deram mais confiança, ampliaram meus conhecimentos. Acredito que a certificação é a garantia de que tudo que aprendi será aplicado de forma profissional." (Douglas Gasparetto) As próximas turmas acontecerão em setembro e novembro e já estão com a programação publicada no site do ICZ.

Na ABRACO, Ednilton comemora os resultados: "O lançamento desta certificação atendeu todas as expectativas e já está proporcionando novas oportunidades para os primeiros profissionais que foram certificados nesta área."

Como e quem pode participar dos exames de certificação

Para participar do **processo de qualificação/ certificação de inspetor de galvanização por imersão a quente**, o candidato deve comprovar o atendimento aos requisitos mínimos de treinamento, escolaridade e experiência profissional relacionada às atividades de **aplicação, inspeção e execução de serviços técnicos em revestimentos anticorrosivos industriais**.

Se o candidato tiver apenas o Ensino Médio, precisa comprovar, ao menos, 12 meses de experiência nessas atividades. Por outro lado, essa comprovação é dispensada para aqueles que tenham formação técnica em Química, Mecânica, Metalúrgica, Elétrica ou Civil/Edificações, ou, ainda, graduação em Engenharia ou Química.

Em página específica no site da ABRACO, o candidato encontra os formulários que deverão ser preenchidos, bem como toda a lista de documentos a serem enviados para o e-mail snqc@ abraco.org.br.

Dada a aprovação dos documentos, o Setor de Qualificação da ABRACO emite o boleto referente aos exames, que serão agendados a partir da comprovação do pagamento.

Para prestar os exames de qualificação imediatamente após o término do curso no ICZ, basta que as etapas de documentação e pagamento estejam concluídas.

O investimento no curso realizado pelo ICZ é de R\$ 2.200,00, e os exames de qualificação/certificação têm o custo de R\$ 1.567,50 para associados ABRACO e R\$ 1.650,00 para não associados. O pagamento pode ser feito à vista, por boleto bancário ou parcelado pelo sistema PagSeguro.

Como obter mais informações

No site da ABRACO os profissionais poderão conhecer todo o passo a passo de como se inscrever no processo de qualificação/ certificação de inspetor de galvanização por imersão a quente, além de se informar sobre as exigências do Sistema Nacional de Qualificação e Certificação em Corrosão e Proteção, consultando os documentos II 026 (Guia do Candidato – Inspetor de Galvanização por Imersão a Quente) e II 024 (Qualificação de Inspetor de Galvanização por Imersão a Quente – Instruções aos candidatos).

O Setor de Certificação da ABRACO está à disposição para prestar todo o atendimento necessário aos profissionais interessados, que poderão fazer contato pelo e-mail qualificacao@abraco.org.br.

"Buscar esse curso no ICZ e a certificação na ABRACO foi de grande valor, pois o mercado oferece muitas oportunidades. Meu conselho: façam o curso, busquem a certificação e encarem o desafio de trabalhar com inspeção de galvanização a fogo." (Wilson Silvestre Rezende de Oliveira)

"Durante o processo de treinamento e qualificação, conheci coisas que não havia aprendido durante todo o meu tempo de experiência. A teoria específica de como fazer o processo na galvânica me proporcionou um domínio que eu não tinha." (Renato Pinto Barnekow)

"É muito gratificante ver as mulheres se destacando e conseguindo chegar a lugares aos quais, até pouco tempo atrás, não era possível. Existe uma grande demanda por profissionais qualificados na galvanização, e o curso e a certificação, juntos, são uma peça chave para treinar os novos inspetores e torná-los completos e também competentes. O curso alinha termos técnicos, teóricos, pratica diária e uma planta de galvanização." (Dyulia Caroline Reinert da Silva)

Seminário do Cepel reitera valor da proteção anticorrosiva para o setor elétrico brasileiro

Ao realizar eventos como este, o Cepel caminha rumo à meta de se consolidar como um hub difusor de tecnologias de proteção anticorrosiva no Brasil

Em mais uma edição, o Seminário de Corrosão para o Setor Elétrico, organizado pelo Cepel no âmbito do Projeto Institucional Aprimora, foi mostra viva de que a adoção de medidas de proteção anticorrosiva é uma forma eficaz de aumentar a vida útil de equipamentos e estruturas, e diminuir custos com a manutenção destes ativos. O evento virtual, realizado entre 10 e 12 de agosto, reuniu mais de 130 participantes em uma rica troca de experiências sobre as variadas causas da corrosão e as mais modernas técnicas e tecnologias atualmente existentes, muitas delas baseadas na indústria 4.0, para prevenção ou mitigação do problema, cujo custo global anual, de acordo com a Nace International, é superior a 3% do PIB de um país industrializado.

Como o setor elétrico é remunerado pela disponibilidade de ativos, as boas práticas de proteção anticorrosiva vêm ganhando cada vez mais a atenção das empresas do setor, em especial de geradoras e transmissoras, à medida que aumentam o intervalo entre as manutenções, evitam paradas não programadas (de custo mais elevado) e prolongam a vida útil de equipamentos e estruturas. Foram 21 palestras técnicas ministradas por especialistas de diferentes instituições em torno de temas relacionados a processos corrosivos, galvanização, proteção catódica, revestimentos, pintura anticorrosiva, além de quatro palestras técnico-comerciais, com apresentações de produtos e soluções propostas para mitigar os danos relativos à corrosão, realizadas pelos patrocinadores do evento. Esta aproximação entre usuários e fornecedores de insumos e tecnologias facilita em muito, por exemplo, as tomadas de decisão por parte dos responsáveis pela especificação técnica dos processos de manutenção no momento da contratação de serviços de inspeção ou novas obras.

Com equipe multidisciplinar e larga experiência no tema de proteção anticorrosiva, integridade estrutural e gestão de ativos, dentre outros campos de atuação correlatos, o Cepel, além de organizar o evento, apresentou vários trabalhos técnicos, muitos deles realizados com parceiros e/ou frutos de sua Carteira de Projetos Institucionais.

De acordo com a equipe de Corrosão do Centro, o evento foi uma ótima oportunidade para prospectar novos projetos colaborativos e fomentar negócios. "A realização do SCSE 2021 no formato online foi um desafio inovador para a equipe organizadora e que agradou muito a todos os participantes. A escolha dos temas foi pensada com foco nas necessidades e expectativas que são sempre apresentadas pelas empresas do Setor Elétrico quando o Cepel é chamado para atender a um serviço tecnológico, a uma perícia técnica ou a desenvolver um projeto institucional que venha solucionar problemas comuns ao setor e agregue valor às ações de preservação de seus ativos, ressaltou a pesquisadora do Cepel Cristina Amorim, organizadora do SCSE 2021".

Fernanda Rodrigues dos Santos, do Departamento de Desempenho e Qualidade da Operação da Transmissão da Eletrobras, afirma que o seminário foi uma ótima forma de difundir a cultura de boas práticas de proteção anticorrosiva para as empresas do setor elétrico. "O evento abordou tecnicamente muitas das necessidades das empresas relacionadas ao tema da Corrosão, apresentando trabalhos técnicos e disseminando as boas práticas utilizadas pelas empresas do setor. O compartilhamento dos trabalhos e de experiências dos profissionais que participaram do evento foi de grande relevância para a disseminação do conhecimento, possibilitando o conhecimento de novas tecnologias disponíveis no mercado, e contribuindo para tomada de decisão por parte dos responsáveis pelos processos de manutenção, permitindo uma otimização destes custos em suas empresas".

Para Geraldo Rosa Ribeiro Filho, da área de Planejamento e Controle de Trabalho de Angra 2, esta edição do evento proporcionou mais uma vez um ambiente perfeito de interação e troca de conhecimento entre profissionais que são referência no tema. "Tem sido um evento que aproxima o pessoal de campo e suas vivências, o pessoal de pesquisa e os desenvolvedores de produtos. Não tenho visto fórum melhor e tão qualificado para se debater a corrosão e as suas consequências para o setor elétrico do que o SCSE. Foram ótimos três dias de aprendizado e compartilhamento de experiências que enriqueceram profissionalmente quem participou", assinalou.

A opinião é corroborada por Vinícius de Oliveira Rodrigues, do Departamento de Desempenho de Sistemas e de Reator de Angra 2, que acrescentou: "Durante o SCSE 2021 foi possível observar mais uma vez a aplicação da ótima metodologia de organização de Seminários e Workshops que o Cepel possui, principalmente quando o assunto é corrosão. Essa sistemática beneficia, periodicamente, todas as Empresas Eletrobras e grupos externos, com a divulgação de excelentes trabalhos de pesquisa e experiências operacionais. Parabéns aos organizadores."

Curso Fundamentos de Inspeção de Pintura - FIPA

Além de seminários e palestras técnicas periódicas, o Cepel também realiza, anualmente, o curso "Fundamentos de Inspeção de Pintura Anticorrosiva". O treinamento é embasado nas Normas Eletrobras de Pintura Anticorrosiva, lançadas em 2016 sob coordenação do Centro, e que se encontram em sua segunda edição.

O próximo curso FIPA será realizado entre os dias 26 e 29 de outubro de 2021 com duração de 3 dias e meio e carga horária total de 15 horas. Mais informações podem ser obtidas em ma2@cepel.br



ABRACO

A IDEAL SOLUÇÕES ANTICORROSIVAS EIRELI ME www.aideal.com.br/site/

ADVANCE TINTAS E VERNIZES LTDA. www.advancetintas.com.br

AKZO NOBEL LTDA - DIVISÃO COATINGS www.akzonobel.com/international

APERAM www.brasil.aperam.com

BBOSCH GALVANIZAÇÃO DO BRASIL LTDA. www.bbosch.com.br

CEPEL - CENTRO PESQ. ENERGIA ELÉTRICA www.cepel.com.br

COVESTRO INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE POLÍMEROS LTDA www.covestro.com

DE NORA DO BRASIL LTDA. www.denora.com

DEEPWATER DO BRASIL ENGENHARIA LTDA. www.stoprust.com

FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S/A www.furnas.com.br

G P NÍQUEL DURO LTDA. www.grupogp.net

HITA COMÉRCIO E SERVIÇOS LTDA. www.hita.com.br

ICM METAIS http://site.icm.ind.br/

IEC INSTALAÇÕES E ENG^a DE CORROSÃO LTDA. www.iecengenharia.com.br

INSTITUTO SENAI DE INOVAÇÃO EM ELETROQUÍMICA – ISI – EQC www.senaipr.org.br/tecnologiaeinovacao/nossarede/ eletroquimica/

EMPRESAS ASSOCIADAS

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA – INT www.int.gov.br

JOTUN BRASIL IMP. EXP. E IND. DE TINTAS LTDA. www.jotun.com

PETROBRAS S/A - PETRÓLEO BRASILEIRO / CENPES www.petrobras.com.br

PETROBRAS TRANSPORTES S/A - TRANSPETRO www.transpetro.com.br

PRESSERV DO BRASIL LTDA. www.cortecpresserv.com.br

PROMAR TRATAMENTO ANTICORROSIVO LTDA. www.promarpintura.com.br

RENNER HERRMANN S/A www.renner.com.br

SACOR SIDEROTÉCNICA S/A www.sacor.com.br

SMARTCOAT ENGENHARIA EM REVESTIMENTOS LTDA. www.smartcoat.com.br

TBG - TRANSP. BRAS. GASODUTO BOLÍVIA – BRASIL www.tbg.com.br

TECHNIQUES SURFACES DO BRASIL LTDA. www.tsbrasil.srv.br

TECNOFINK LTDA. tecnofink.com

TINÔCO ANTICORROSÃO LTDA. www.tinocoanticorrosao.com.br

W&S SAURA LTDA. wsequipamentos.com.br

ZERUST PREVENÇÃO DE CORROSÃO LTDA. www.zerust.com.br

ZINCOLIGAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. www.zincoligas.com.br



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO

Av. Venezuela, 27 · Sl. 412/418 · Centro · Rio de Janeiro · CEP 20081-311 (21) 2516-1962 · www.abraco.org.br Facebook: facebook.com/abraco.oficial LinkedIn: linkedin.com/in/abraco Instagram: @abraco_br Youtube: Associação Brasileira de Corrosão SETORES Associados: secretaria@abraco.org.br Biblioteca: biblioteca@abraco.org.br CB-43: cb43@abraco.org.br Comunicação: marketing@abraco.org.br Eventos: eventos@abraco.org.br Financeiro: financeiro@abraco.org.br Gerência Geral: gerenciageral@abraco.org.br Presidência: presidencia@abraco.org Qualificação e Certificação: qualificacao@abraco.org.br Treinamentos: cursos@abraco.org.br