



Congresso Internacional de Pintura e
Revestimentos Anticorrosivos



Análise de Falhas em Pintura Anticorrosiva – Importância do Uso de Metodologia de Investigação Adequada

Fernando Fragata



Cristina Amorim e Marcos Sá (Eletrobras-Cepel)

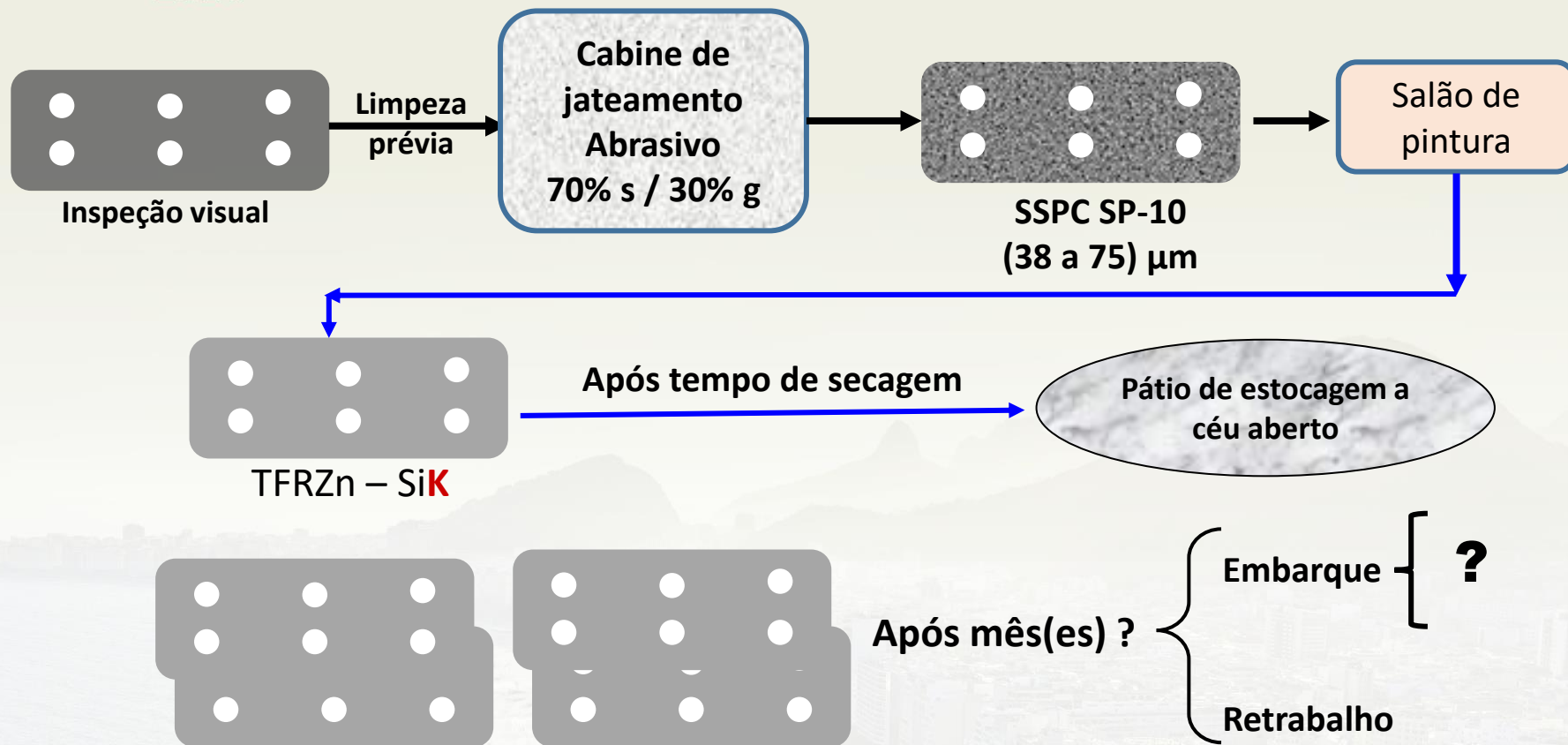


Importância da Análise de Falhas Prematuras em Pintura Anticorrosiva

- Q Normalmente, as falhas prematuras geram prejuízos técnicos e econômicos vultosos às empresas (“retrabalhos”, atrasos no cronograma de entrega, perda de produtividade, multas, etc)
- Q A análise técnica de falhas prematuras é uma atividade importante para a identificação da causa ou das possíveis causas de sua ocorrência, bem como fundamental para evitar que o fato se repita novamente.
- Q A análise deve ser feita por profissionais com conhecimento técnico do tema, usando metodologias e equipamentos adequados de modo que as conclusões sejam respaldadas em dados e fatos reais.
- Q Casos críticos: quando os relatórios de análise serão usados em processos judiciais. Nestes casos, o “achismo” não irá prosperar.....

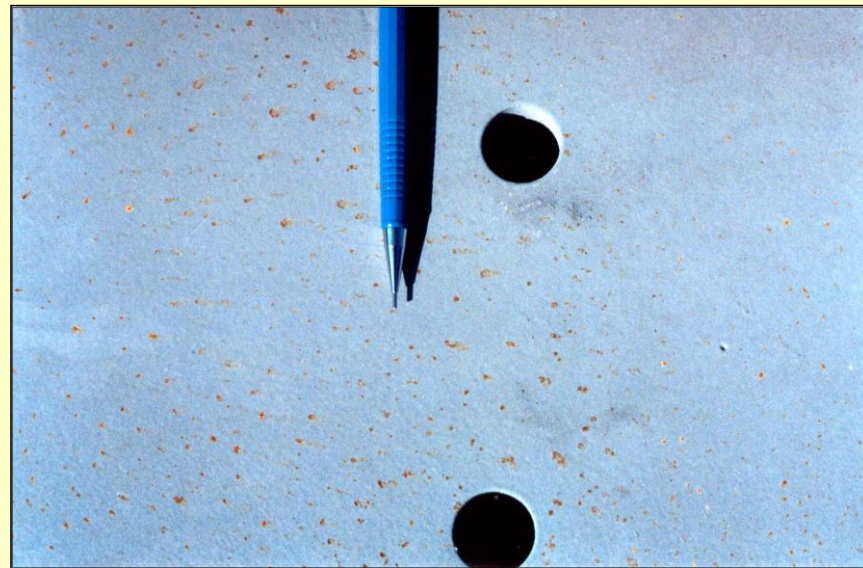
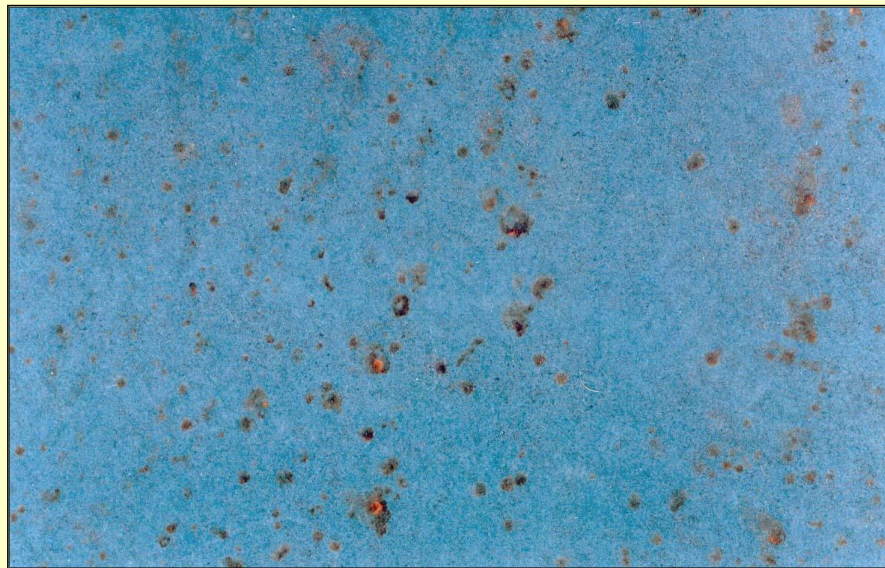
Caso a Ser Apresentado:

- ✓ Refere-se à análise de falhas prematuras de tinta rica em zinco, aplicada em peças metálicas novas para uma grande e conhecida ponte de um país da América do Norte.
- ✓ As peças eram fabricadas no Brasil por uma conceituada empresa do setor siderúrgico, sendo a pintura aplicada por uma empresa com tradição no mercado nacional, neste segmento.
- ✓ Após os serviços de caldeiraria, as peças eram levadas para os setores de preparação de superfície e pintura onde recebiam somente a aplicação de tinta de fundo rica em zinco à base de silicato inorgânico alcalino, uma vez que a de acabamento seria aplicado no local da obra da ponte, após a instalação das referidas peças.
- ✓ Após a cura da tinta de zinco no salão de pintura, com as condições climáticas em conformidade com as condições previamente estabelecidas, as peças eram levadas para o pátio de estocagem, a céu aberto. Após algum tempo (1 a 3 meses), alguns problemas sérios ocorriam na pintura.

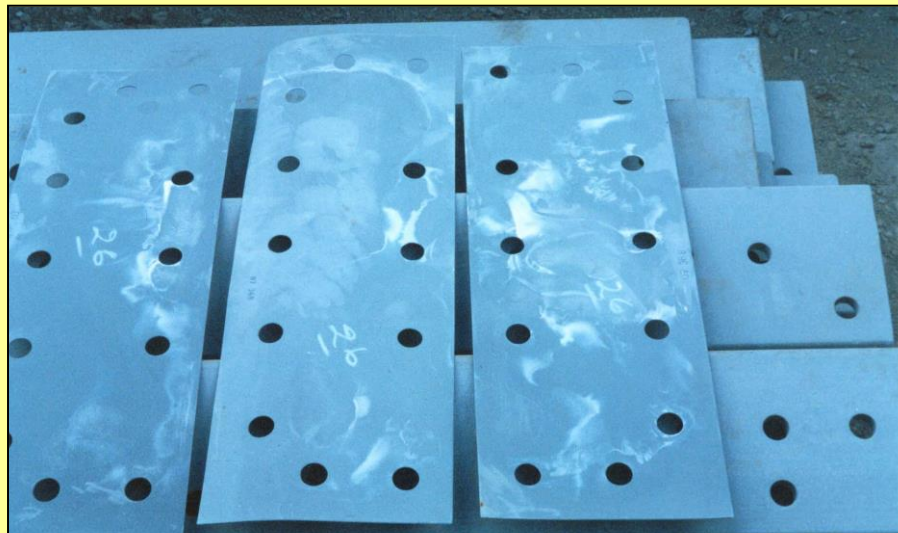


Falhas Prematuras

Exposição no Pátio a “Céu Aberto”



Falhas Prematuras



Foi ainda observado um outro tipo de falha decorrente da preparação do substrato de aço.

Consultor

US\$?

❖ **Inspeção técnica no local de execução da pintura, com a presença de representantes das empresas envolvidas (siderúrgica, fabricante da tinta e aplicadora da tinta) com os seguintes objetivos básicos:**

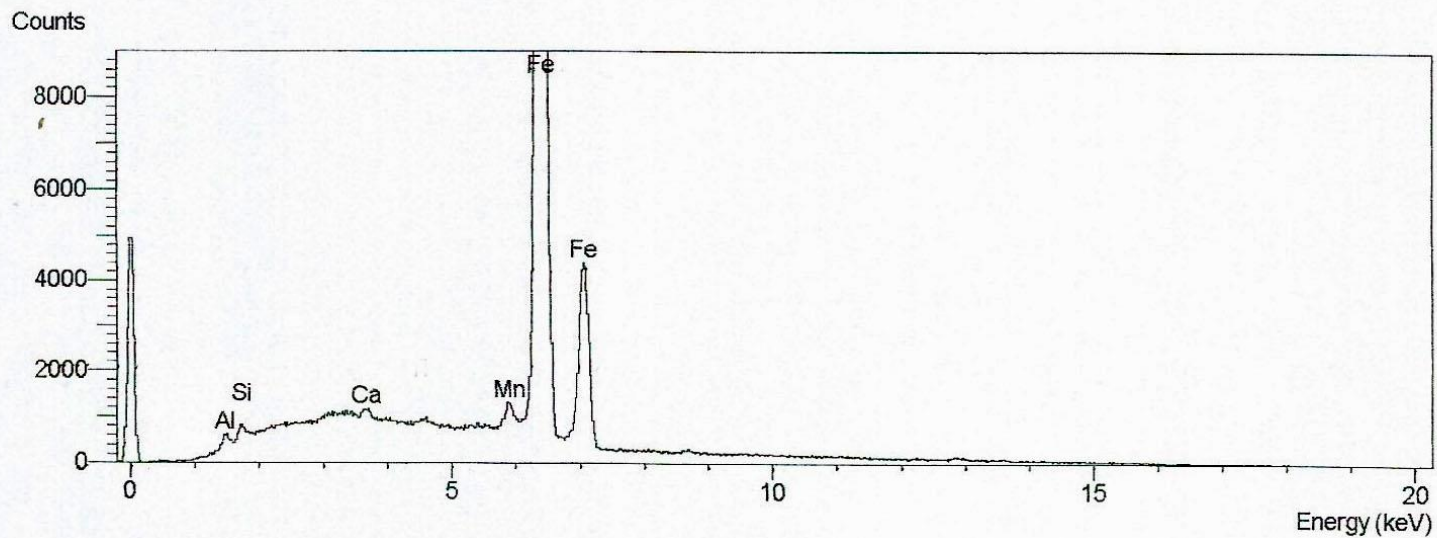
- ✓ Tomar conhecimento de processo de pintura e coletar documentos pertinentes (especificação técnica, requisitos técnicos, etc), bem como as condições dos locais de preparação de superfície, de aplicação da tinta e de estocagem das peças;
- ✓ Verificar os tipos de falha na pintura;
- ✓ Discussão conjunta da especificação de pintura, com os profissionais das empresas envolvidas;
- ✓ Coletar os materiais necessários (tinta, abrasivos, peças pintadas já expostas no pátio com e sem problema e peças pintadas recentes) para análise em laboratório;
- ✓ Confeccionar, no próprio local e na linha de produção das peças, os corpos de prova necessários para a realização dos ensaios em laboratório, em função do tipo de falha; Etc. (CEPEL também)

Presentes todos os representantes das empresas envolvidas nas atividades de pintura.

Áreas de preparação de superfície e pintura: Operando de acordo com recomendações passadas por consultor contratado pela siderúrgica (condições climáticas, ventilação forçada, etc).

Análise da ferrugem de algumas chapas de aço-carbono, antes do processo de jateamento abrasivo:

- Em campo (teste qualitativo para Cl^- , com uso de solução de AgNO_3): **Negativo.**
- Em laboratório (análise por EDS): **ver espectro a seguir (não se detectou presença de cloro e enxofre).**



Análise do abrasivo, em uso: duas amostras (I e II) foram retiradas de locais diferentes, a saber: I (do galpão de jateamento) e II (de dentro do tanque de abrasivo)

Extrato aquoso: 100 g de abrasivo + 200 ml de água (grau analítico tipo 02, ASTM D1193) em ebulição por 30 minutos.

Amostra do abrasivo	pH do extrato aquoso (1)	Condutividade extrato aquoso ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	[Cl ⁻], colorimetria (ppm)	[SO ₄ ⁼] Turbidimetria (ppm)
I	7,6	75	18	14
II	7,5	64	5	10

(1) A água utilizada no ensaio possuía pH = 6,5 e condutividade de $1 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$.

Uma parte dos ensaios foi realizada em campo e outra parte foi realizada em laboratório usando chapas jateadas no mesmo galpão da empresa, dentro da jornada normal de trabalho. As chapas jateadas foram transportadas com os devidos cuidados para que não fossem contaminadas.

Grau de limpeza visual da superfície: apresentava-se em conformidade com o requisito mínimo especificado (SSPC-SP 10).

Perfil de rugosidade (ASTM D4417, método C): os valores encontrados apresentavam-se em conformidade com a faixa estabelecida na especificação de pintura (38 a 75) μm .

Observações por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura (mev) - Aspectos superficial e transversal (ver fotos a seguir)

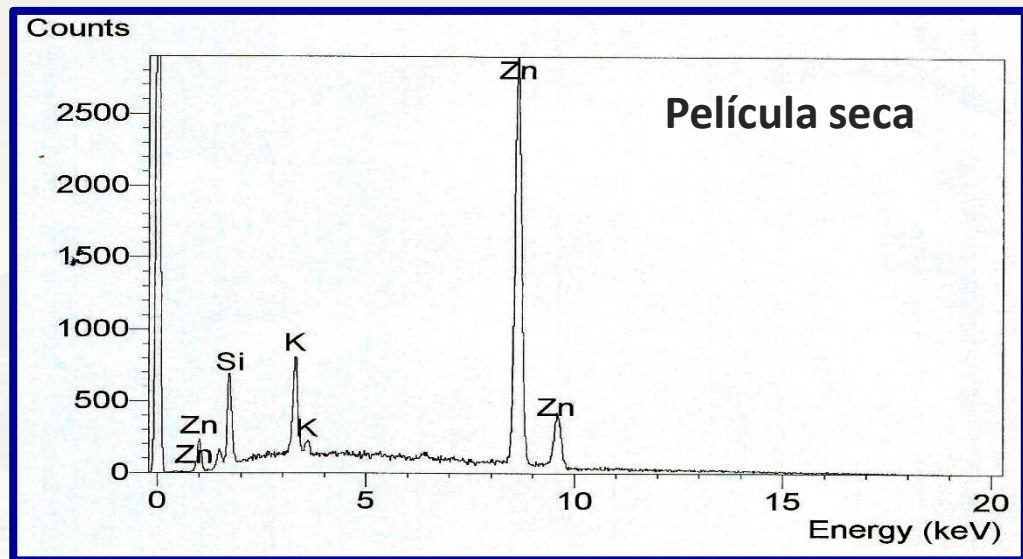
Grau de Limpeza da Superfície com Relação à Concentração de Cloreto, Sulfato, pH e Condutividade do Extrato Aquoso - Resultados

Ensaio	Resultado	Método
Concentração de cloreto [Cl ⁻], (µg/cm ⁻²)	2	Colorimetria
Concentração de sulfato [SO ₄ ⁼], (µg.cm ⁻²)	< 2	Turbidimetria
Condutividade extrato aquoso (µS.cm ⁻¹)	11	Condutivímetro de “bancada”
pH	6	Equipamento eletrônico específico

Ensaio Realizados na Tinta Líquida

- **Tinta de dois componentes:** Comp. A = **Pó de zinco metálico** e Comp. B (líquido incolor, de base aquosa) = **Resina de silicato inorgânico alcalino de potássio**. Ver EDS da película de tinta.

Observação: SiK Zn,
do tipo “self cured”



Ensaaios Realizados na Tinta Líquida

- Tempo de secagem ao manuseio (ASTM D1640): **50 minutos**
- Teor de pigmento (obtido a partir da relação de mistura): **71,4 %**
- Teor de zinco metálico (método de evolução de H_2 , ABNT NBR 6639-95)
 - No pó de zinco: **94,4 %** ←
 - Na película seca (considerando a relação de mistura, o teor de Zn^0 no pigmento e o teor de sólidos por massa): **85,0 %** ←
- Medição de pH
 - Componente B (parte líquida) : **12** !!!!!
 - Mistura A+B : **11,5** !!!!!

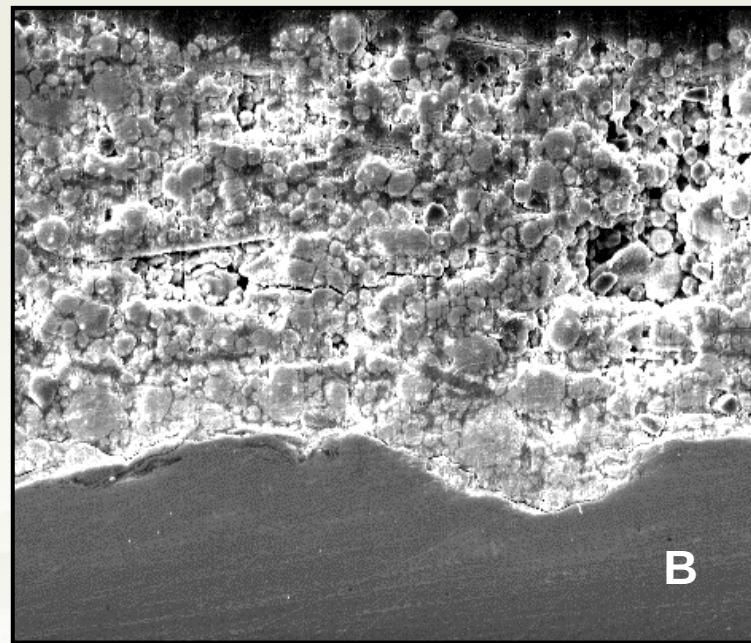
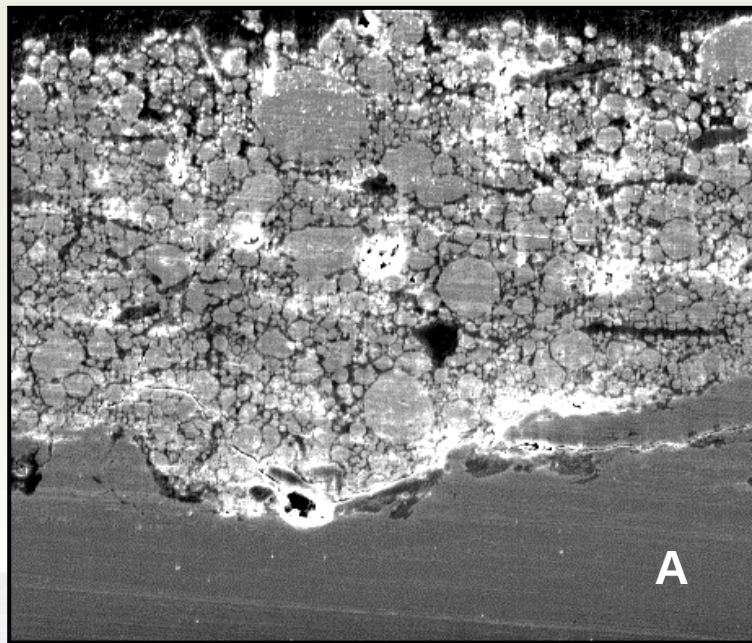
Espessura da película: De uma forma geral os valores obtidos estavam dentro da faixa recomendada na especificação de pintura (100 a 150) μm .

(*) O fabricante informa que a espessura normal é de 75 μm , porém ressalta que o produto pode ser aplicado na faixa de 50 μm a 300 μm

Teor de Zn^0 na película seca (tinta aplicada em lâminas de vidro, no salão de pintura da empresa): 84,3 % 

Aspecto visual das superfícies das peças pintadas:

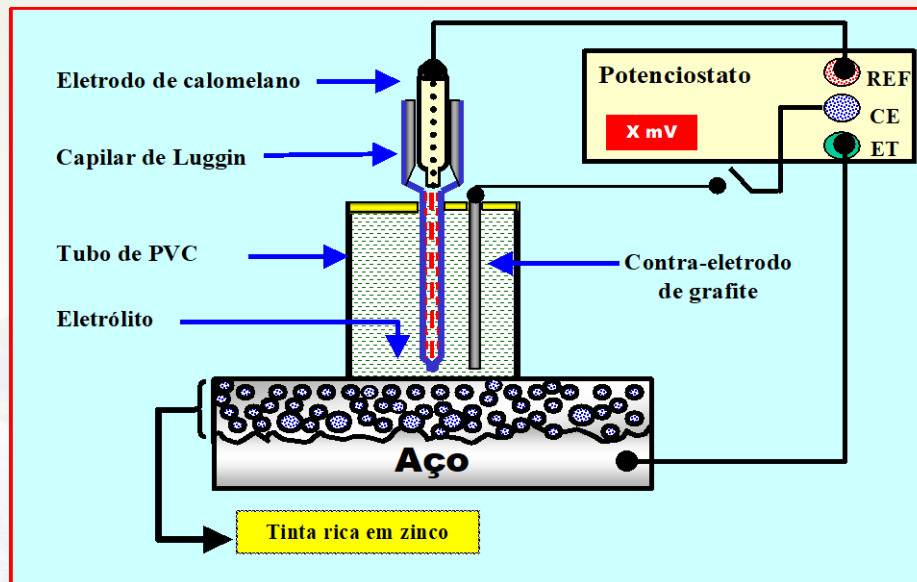
- Ausência de “dry spray”. Observou-se em várias peças a presença de “overspray” (poeira da tinta que cai ou se deposita na superfície, por razões diversas). Não afetou a película (ver foto de microscopia). Picos e vales, todos bem cobertos.
- Ausência de *mudcracking* (com auxílio de lupa também não foi observado);



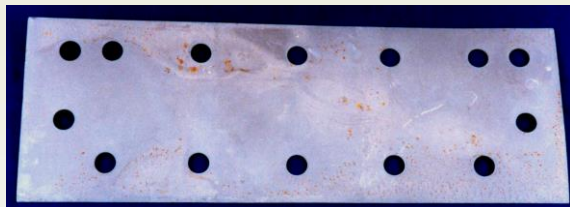
Aspecto da seção transversal da pintura aplicada nas estruturas no salão de pintura (A) e nos corpos-de-prova confeccionados pelo CEPEL (B) (microscopia eletrônica de varredura, 270X)

Medição de Potencial de Corrosão

A medição do potencial de corrosão, nas estruturas metálicas e nos corpos-de-prova pintados, foi feita utilizando-se, basicamente, o esquema ilustrado na Figura a seguir. O eletrólito utilizado foi uma solução de cloreto de sódio (NaCl 3,5%, pH = 7,0). O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS).



Resultados dos Ensaio Eletroquímicos



Potencial no local sem pontos de corrosão: **-330 mV (!!!!!!)**

Potencial no local com pontos de ferrugem: **-710 mV**



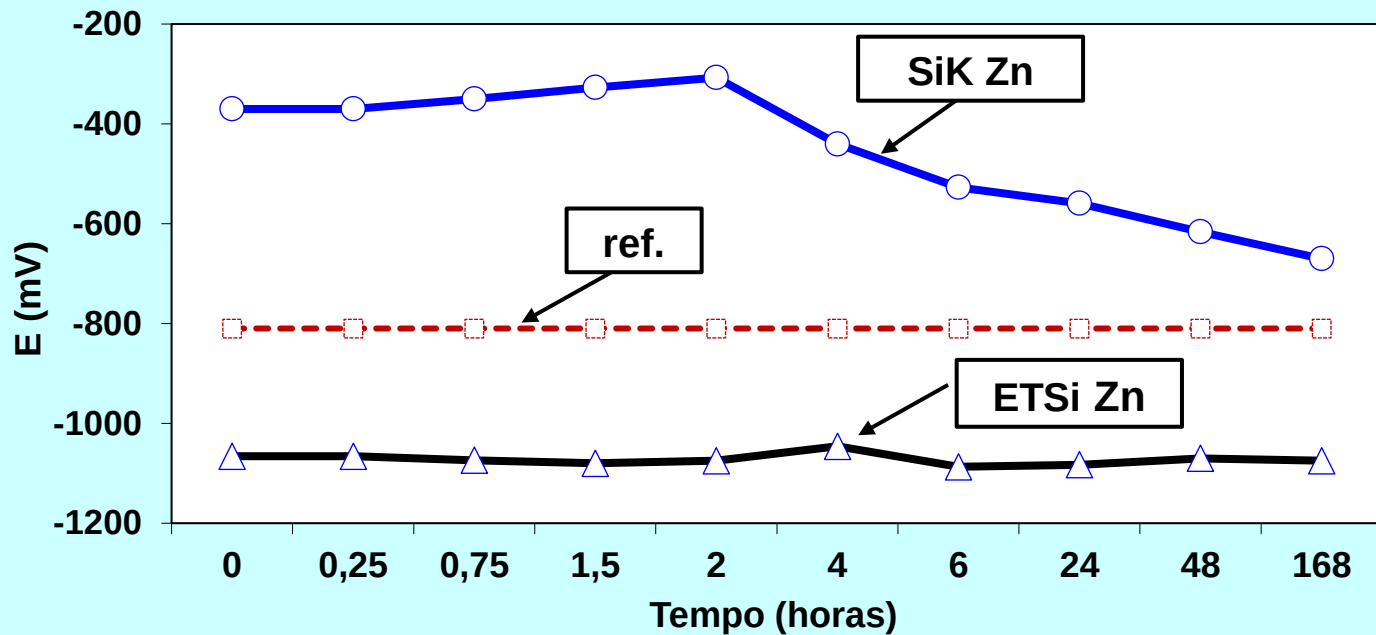
Potencial da tinta SiK Zn: **-314 mV (!!!!!!)**

Potencial da tinta ETSi Zn: **-1032 mV**

Obs: As tintas SiK Zn e ETSiK Zn são produzidas pela mesma empresa



Potencial x tempo - Placa I (contato com sol. NaCl 3,5%)



Corpos de prova preparados no salão de pintura (na empresa)	Potencial (mV)
CP's com 1 demão de tinta SiK Zn (70 a 80) μm	Entre -400 mV e -330 mV
CP's com 2 demãos de tinta SiK Zn (100 a 150) μm	Entre -380 mV e -330 mV

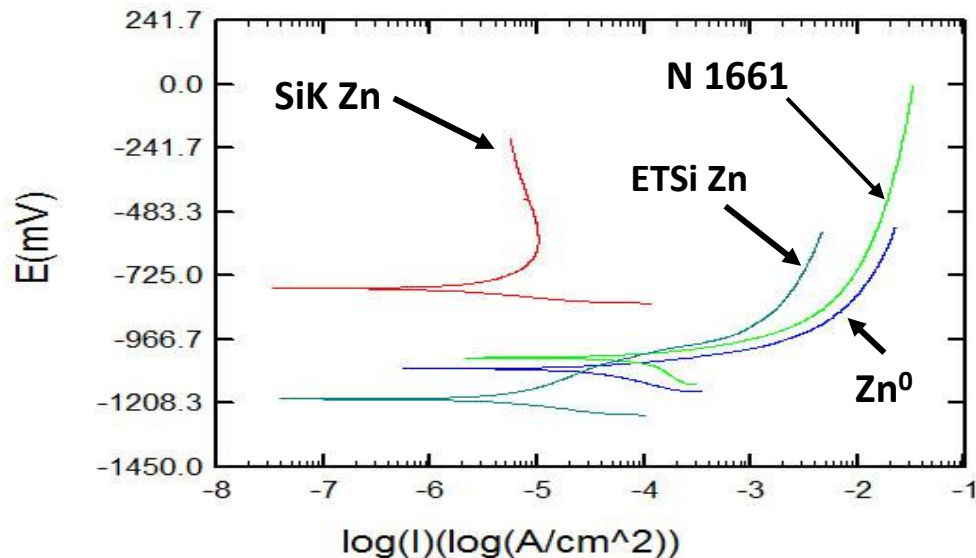
Corpos de prova preparados no CEPEL	Potencial (mV)
CP's com 1 demão de tinta SiK Zn (70 a 80) μm	Entre -344 mV e -280 mV
CP's com 2 demãos de tinta SiK Zn (100 a 150) μm	Entre -320 mV e -233 mV

(*) Tinta com requisito mínimo de 75 % de Zn^0 na película seca.

Utilizou-se técnica
potenciodinâmica,
velocidade de
varredura de 0,8 mV/s.

Tempo de repouso=10'

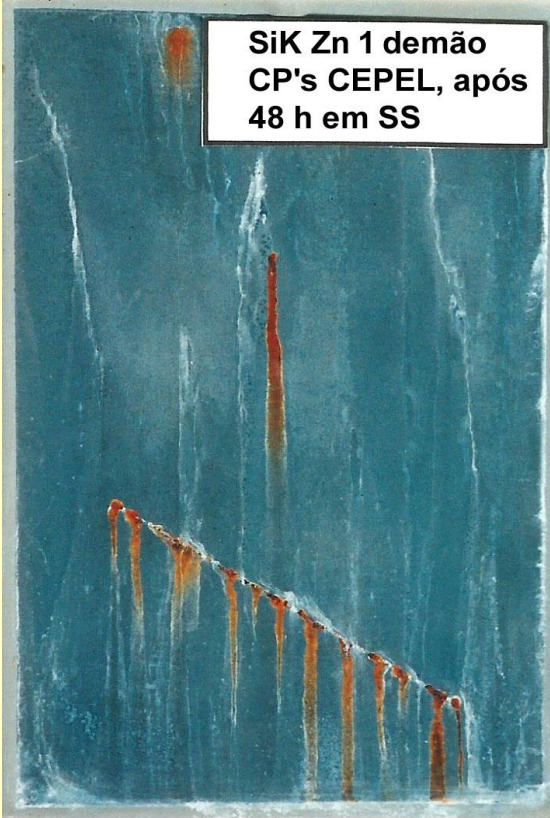
Eletrólito: solução de
NaCl 3,5%.



Ensaio de Exposição Continua em Câmara de Névoa Salina

**Aspecto
após 48 h.**

**SiK Zn 1 demão
CP's CEPEL, após
48 h em SS**



**SiK Zn 1 demão
CP's (empresa),
após 48 h em SS**



A partir das tintas SiK Zn e etil silicato de zinco N 1661, foram três composições de tinta rica em zinco, a saber:

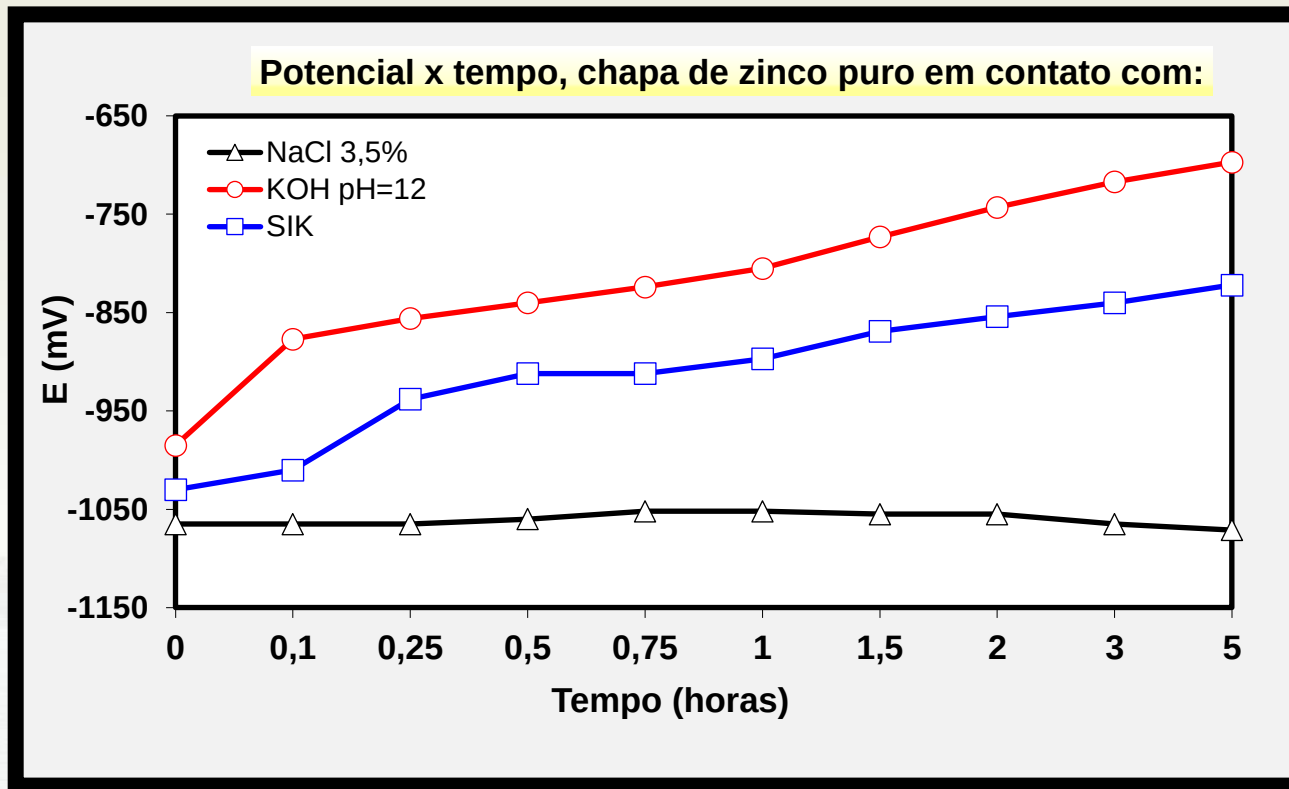
Composição	Resina (parte líquida)	Pó de zinco metálico
T 1	SiK	N 1661
T2	N 1661 SE	SiK Zn
T3	Tinta SiK Zn com 89 % de Zn ⁰ na película seca	

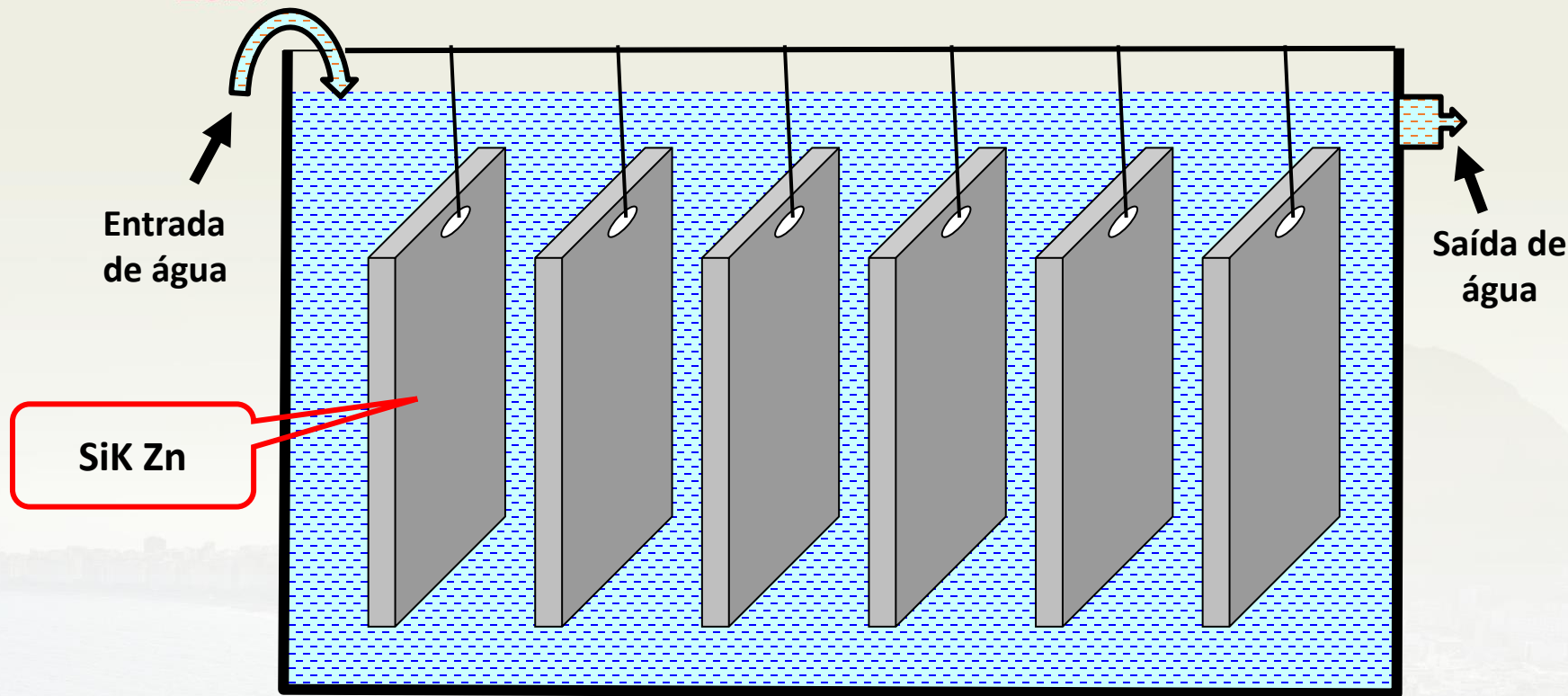
Foram preparados corpos de prova pintados com as três composições. Jato abrasivo (SSPC-SP 10) + 1 demão de tinta com EPS entre 70 µm e 80 µm . Após 8 dias de cura foram feitas medições do potencial de corrosão.

Resultados

Composição	Resina (parte líquida)	Pó de zinco metálico	Potencial (mV _{ECS})
T 1	SiK	N 1661	-740
T2	N 1661 SE	SiK Zn	-1020
T3	Tinta SiK Zn com 89 % de Zn ⁰ na película seca		-240
N 1661	75 % de Zn ⁰ na película seca		-1030
SiK Zn	84 % a 85 % de Zn ⁰ na película seca		-344 a -282

Comportamento de Chapa de Zinco Puro em Contato com Diferentes Meios



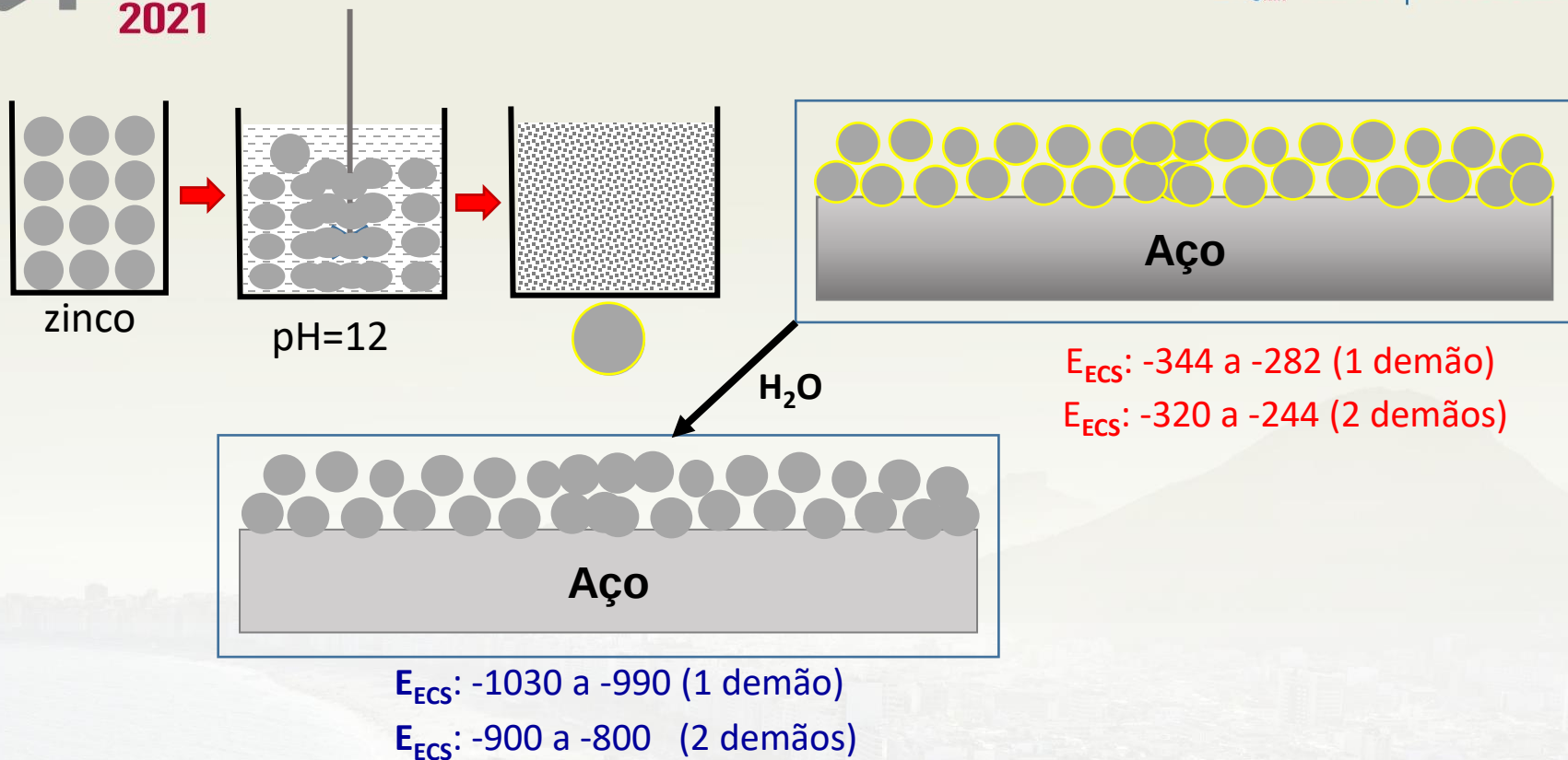


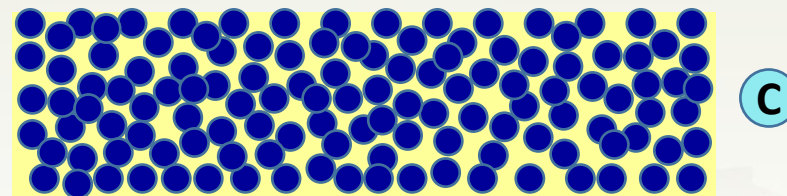
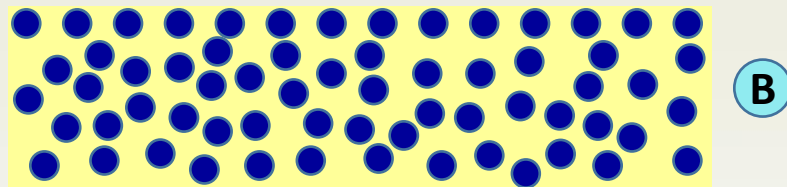
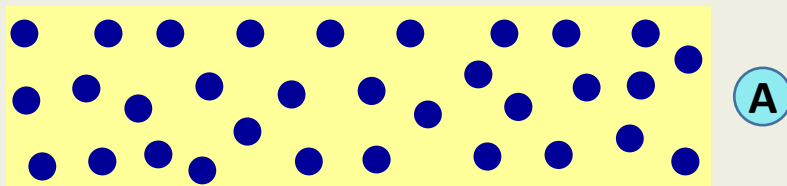
Imersão em Água Potável Corrente

Valores de Potencial, Antes e Após a lavagem e secagem

Corpos de prova preparados no CEPEL	Potencial (mV _{ECS})	
	Inicial	Após 24 horas
CP's com 1 demão (70 a 80) µm.	-344 a -282	-1030 a -1000

Após 24 h de secagem, foi feito um teste de atrito manual com o dedo e observou-se em todos os corpos de prova que o zinco se desagregava facilmente, tal como foi observado na inspeção técnica e nos demais ensaios de laboratório.





○ Resina

● Pigmento

Variação de algumas propriedades da película com aumento da relação PVC / CPVC

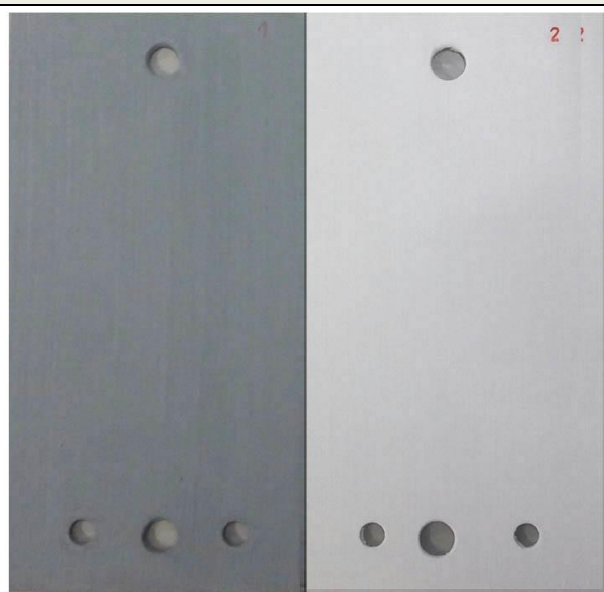
Brilho: diminui

Permeabilidade: aumenta

Coesão: diminui

Duas Tintas à Base de Silicato de Etila, uma com Zn^0 e extensores e outra com TiO_2 e extensores, com altas relações PVC/CPVC (próximas)

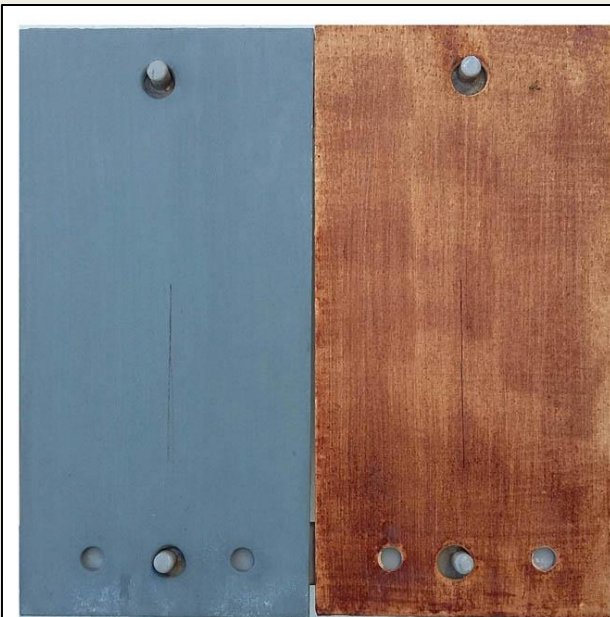
**Agradecimento: Grande Tiãozinho
(Tintas Vinci)**



Condição inicial



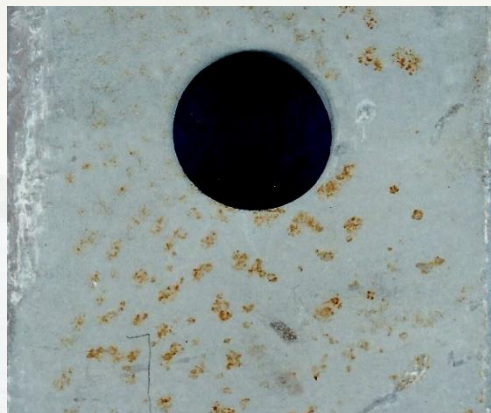
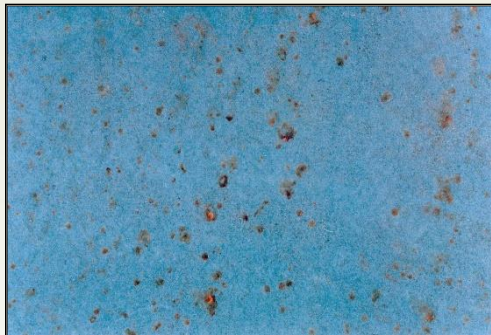
Após 24 h em atmosfera marinha + NaCl 3,5 %



Após 30 dias em atmosfera marinha + NaCl 3,5 %

Exposição em Atmosfera Marinha + Pulverização de NaCl 3,5 %

Considerações Finais Sobre os Pontos de Corrosão

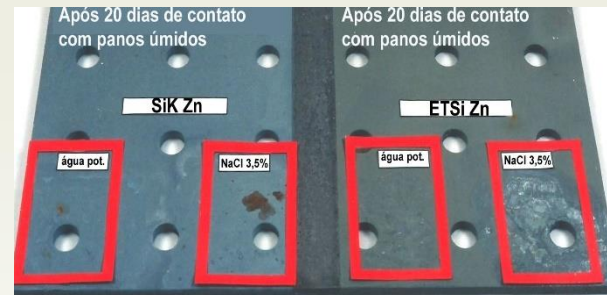


Causa Principal

Responsabilidade

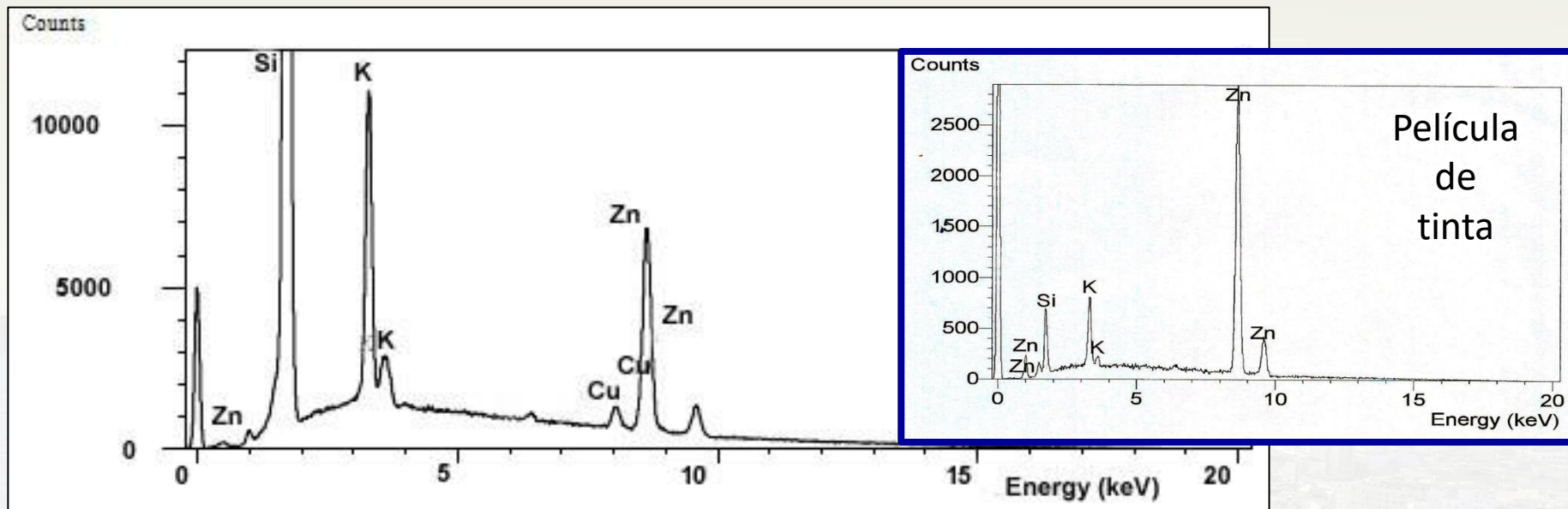
Mecanismo Provável

**Corpos de prova preparados no CEPEL
e na linha de produção da empresa:**



Produtos Brancos e Desagregação do Pó de Zn^0

Elementos químicos presentes no pó branco peças de campo): remoção por meio de raspagem e análise por dispersão de energia (EDS). “Alguém disse ser oxido de zinco, e que era normal”.

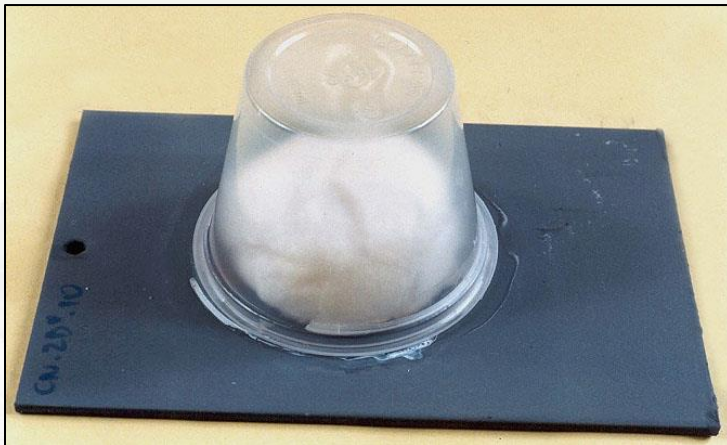


Produtos Brancos e Desagregação do $Pó\ de\ Zn^0$

Ensaio realizado no revestimento dos corpos de prova preparados
(EPS = (70 a 80) μm e (100 a 150) μm . Tempo de cura = 8 dias

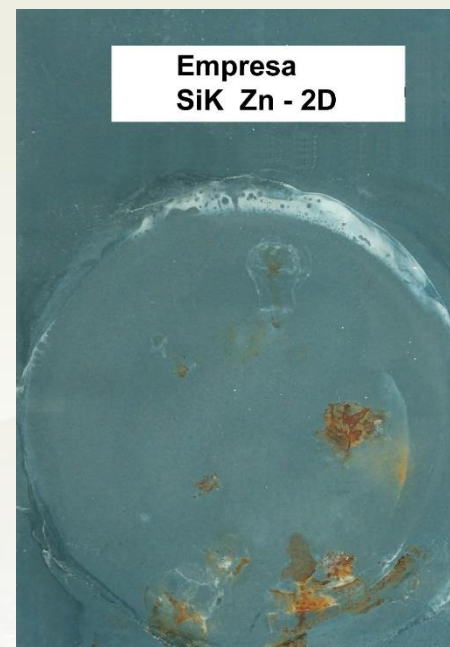
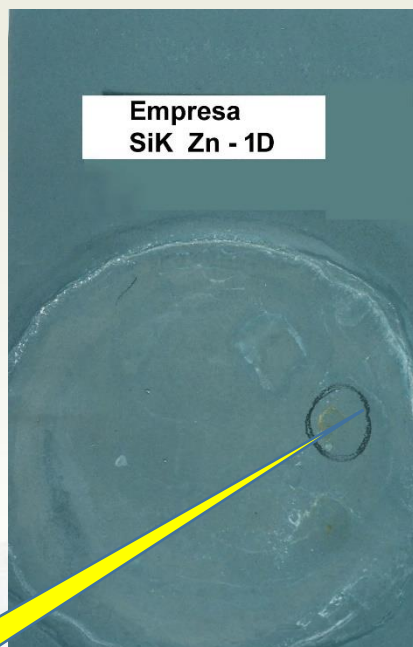
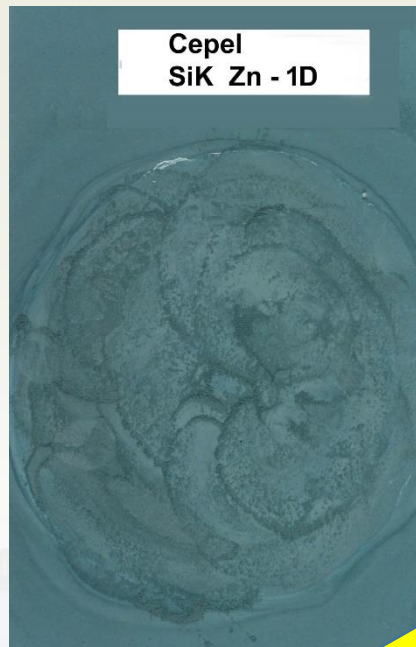
➤ pH da superfície: entre 11 e 12 (papel indicador universal)

Comportamento do revestimento, em contato com água destilada, numa
condição de "estagnação". **Tempo de ensaio: 7 dias**



Resultados

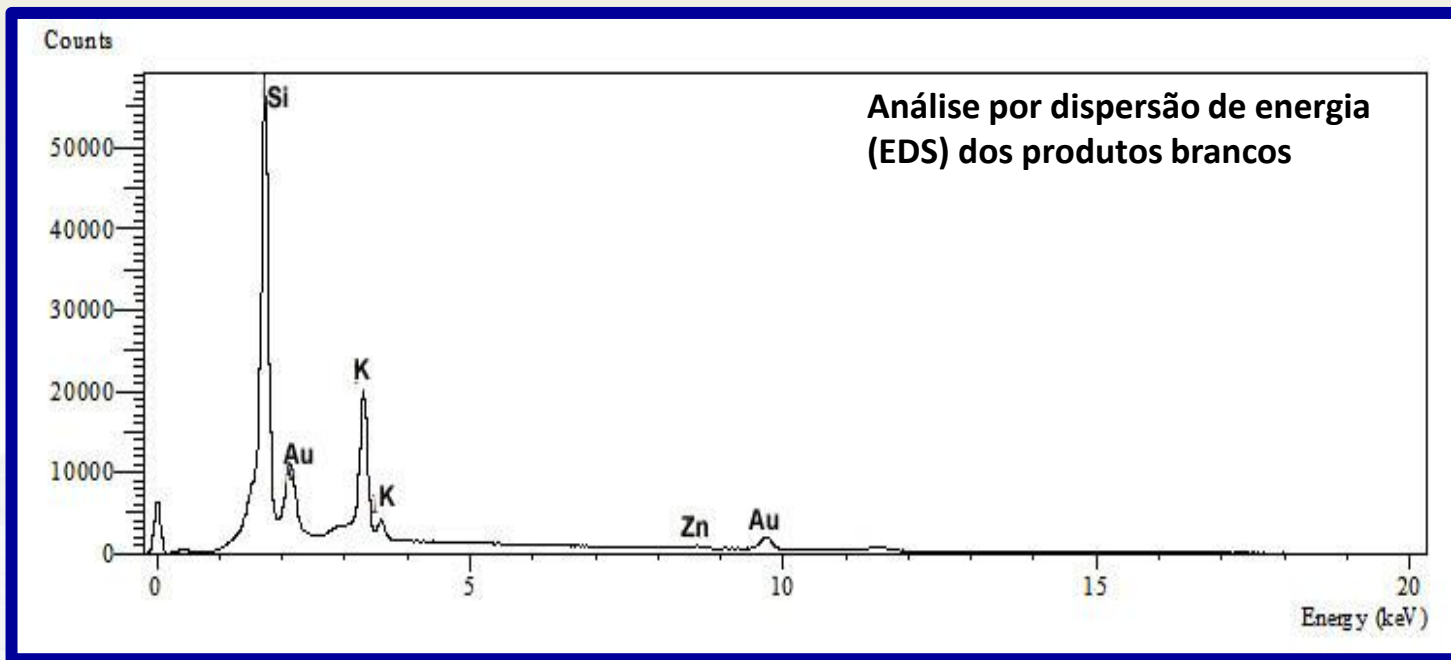
(Após 7 dias de ensaio)*



Pontos
ferrugem

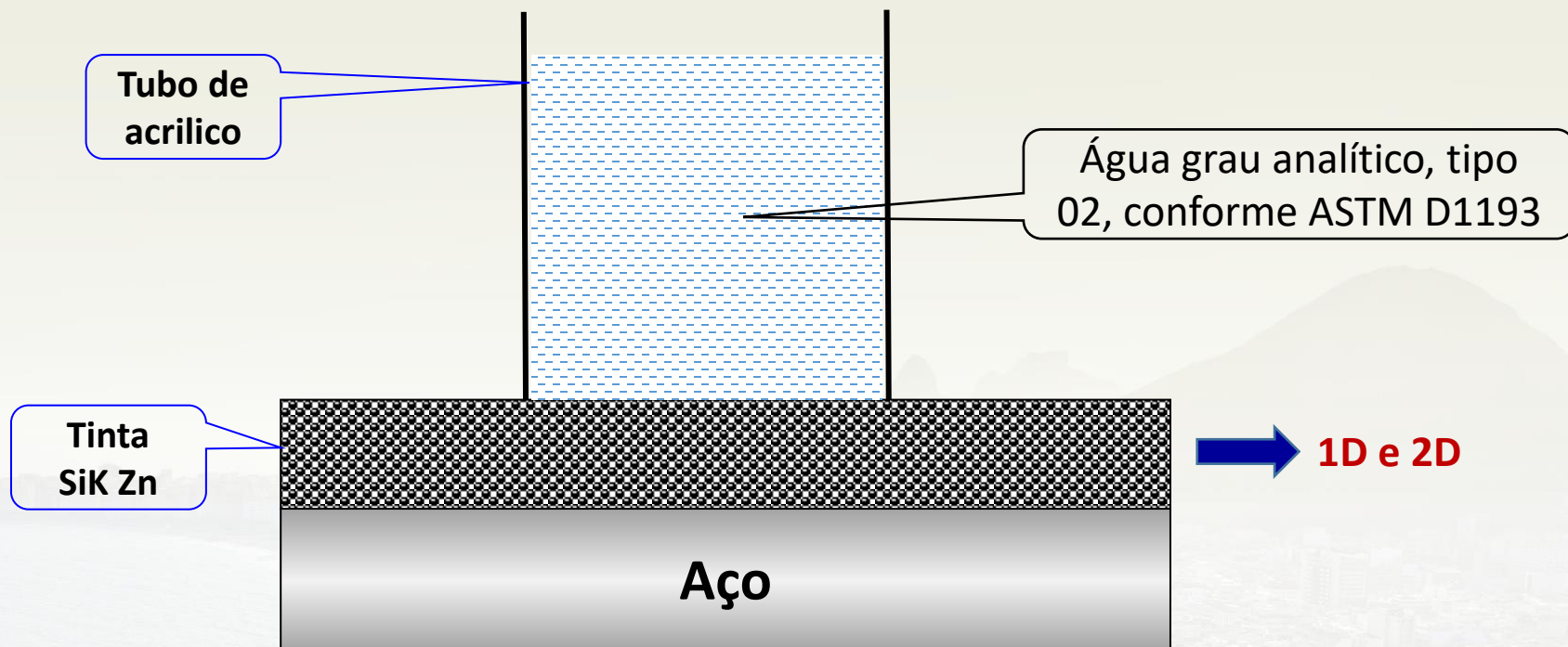
(*) Após 48 h já se notava o aparecimento de produtos brancos, nas bordas do algodão.

O pó branco observado seria óxido de zinco, como afirmaram ??



Determinação de K^+ e Zn^{++}

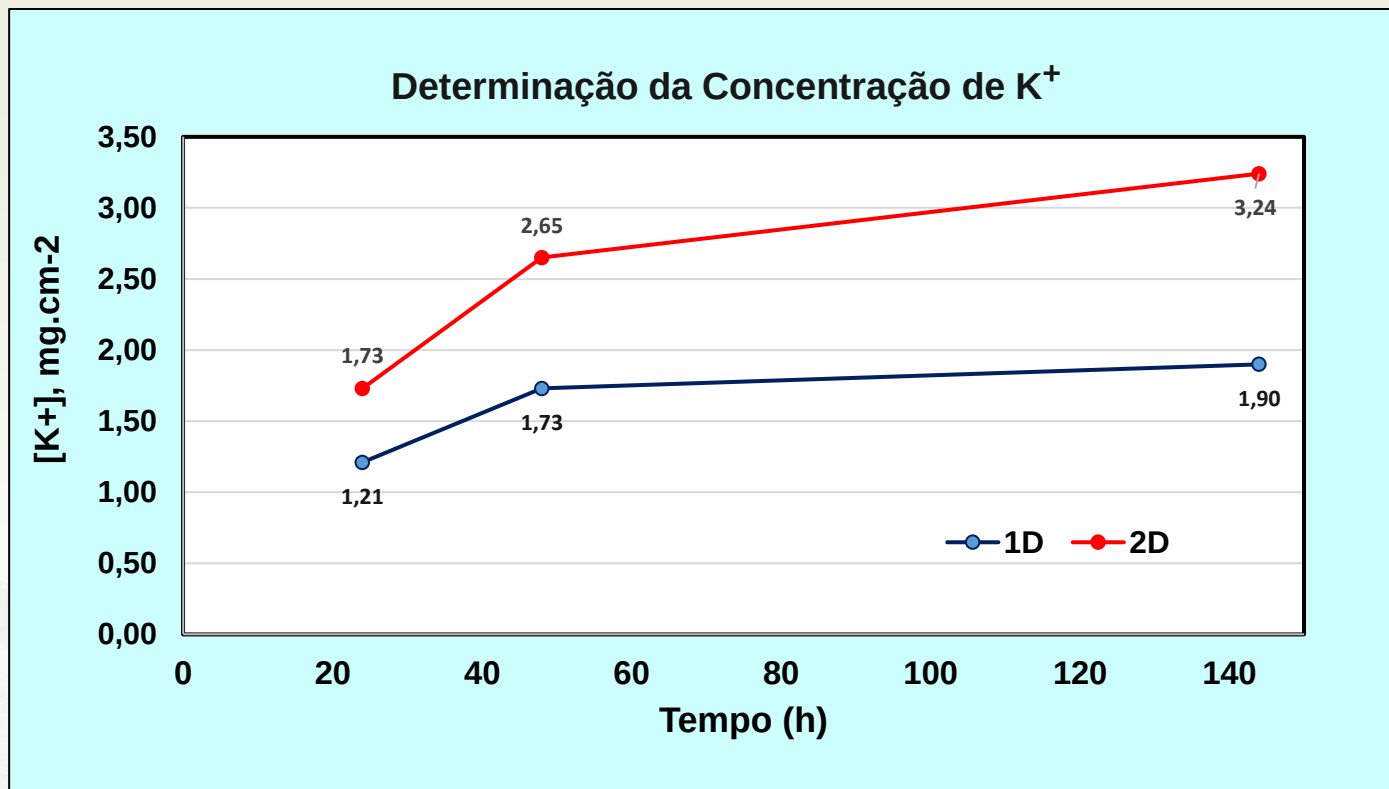
(Absorção atômica)



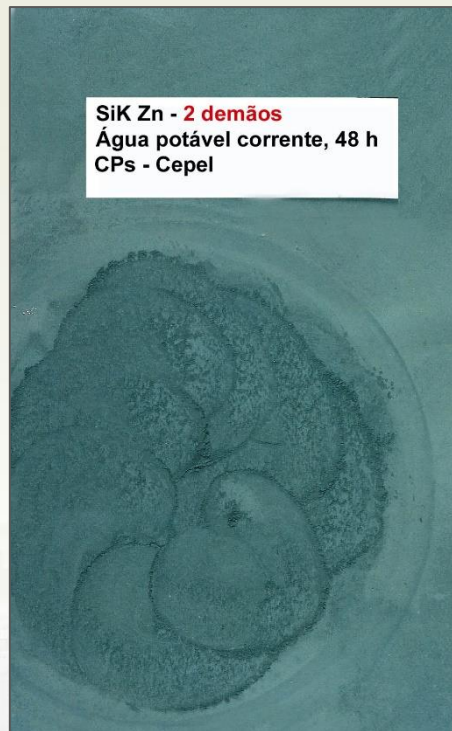
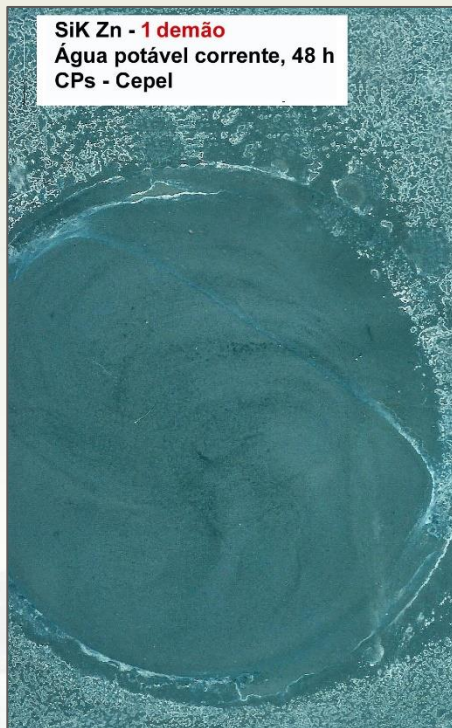
Determinação de K^+ e Zn^{++}

(Absorção atômica)

Corpo de prova	[K^+], $mg.cm^{-2}$, após:			[Zn^{++}], $mg.cm^{-2}$, após:		
	24 h	48 h	144 h	24 h	48 h	144 h
SiK.1D	1,21	1,73	1,80	0,001	0,003	0,005
SiK.2D	1,73	2,65	3,24	0,001	0,004	0,006

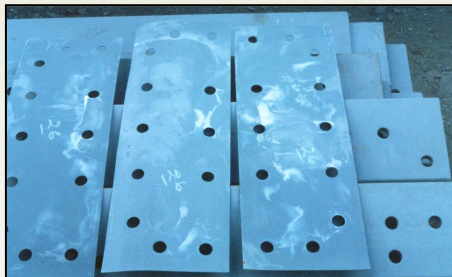


Imersão em Água Potável Corrente, Durante 48 Horas



Avaliação após 24 horas e por meio de atrito manual com dedo

Considerações Finais Sobre o Pó Branco a Desagregação da Película e do Pó de Zinco “Solto”

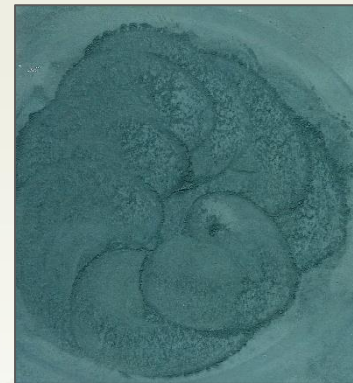


Causa principal

Consequências

Responsabilidade

**Corpos de prova preparados no
CEPEL e na linha de produção da
empresa:**



Muito obrigado pela atenção

Fernando Fragata

E-mail: fragata200@gmail.com

Cristina Amorim

E-mail: cristinac@cepel.br

