



CONSTRUÇÃO NAVAL: ASPECTOS DA SOLDAGEM NA PRESENÇA DE SHOP PRIMER

Alexandre Alves Marinho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Isabel Cristina Pereira Margarit-
Mattos

Rio de Janeiro
Setembro de 2019

CONSTRUÇÃO NAVAL: ASPECTOS DA SOLDAGEM NA PRESENÇA DE SHOP
PRIMER

Alexandre Alves Marinho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof^ª. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.

Prof. Juan Carlos Garcia de Blás, D.Sc.

Prof^ª. Eliane D'Elia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2019

Marinho, Alexandre Alves

Construção naval: aspectos da soldagem na presença de shop primer / Alexandre Alves Marinho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXI, 136 p.: il.; 29,7 cm

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 130-136.

1. Soldagem. 2. Shop primer. 3. Construção naval. 4. Zinco. 5. Nanotubos de carbono. 6. Alumínio. I. Margarit-Mattos, Isabel Cristina Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo amor, apoio, educação e valores que me transmitiram.

Ao meu irmão, pela nossa gigante amizade.

A minha namorada, pelo carinho, compreensão e incentivo numa época complicada para nós. Obrigado por me fazer uma pessoa melhor e por sempre me contagiar com sua paz e sua bondade.

Aos meus primos, vocês são como irmãos e irmãs pra mim.

Ao meu avô, por sempre me incentivar a aprimorar o conhecimento.

Aos amigos Patrick e Régis, que me acolheram no Rio quando não tive onde ficar, sou muito grato a vocês.

Aos amigos de longa data, Lucas e Matheus, que me receberam no Rio e na UFRJ, me ajudando sempre que precisei, principalmente na minha ambientação durante as primeiras semanas.

Aos amigos de Campos e de Macaé, pessoas de valor inestimável com as quais infelizmente passei a conviver menos.

Aos amigos Arthur, Emanuel, Paulo, Luiz, Werley, Erick, Livia e Bryan pela descontração, ajuda, conversas, dicas e colaboração sempre que precisei.

Ao Douglas, pela amizade, esforço, dedicação e contribuições ao longo do desenvolvimento da dissertação, que não estaria completa sem a sua ajuda.

A minha orientadora, Isabel, pela oportunidade que me deu, pela confiança e pela orientação no desenvolvimento da dissertação.

Ao Kioshy, pela disponibilidade e orientação ao longo do trabalho.

Ao esporte, por me ajudar a manter a saúde física e principalmente a emocional, e por me permitir conhecer excelentes pessoas na UFRJ. Ao pessoal do futebol de segunda e em especial ao pessoal do time da Metalmat, que me deu a honra de poder jogar ao lado deles.

A todas as pessoas do LNDC, pela convivência e pela contribuição no dia a dia. Em especial à Didi, que sempre teve paciência para me explicar as coisas e sempre tinha uma dica ou macete na manga para facilitar o trabalho quando percebia minhas dificuldades.

Ao Francisco, sempre de bom humor e muito atencioso e paciente na hora de nos ajudar a resolver os problemas.

Aos professores do Departamento da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, pela dedicação no compartilhamento do conhecimento.

Ao LNDC, pela infraestrutura oferecida e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Elber, Marco Sá e demais companheiros do Cepel, que nos ajudaram na obtenção de resultados importantes.

À Akzonobel e à Tintas Vinci, pela formulação dos revestimentos testados.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da elaboração desta dissertação!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CONSTRUÇÃO NAVAL: ASPECTOS DA SOLDAGEM NA PRESENÇA DE SHOP PRIMER

Alexandre Alves Marinho

Setembro/2019

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os “*weldable shop primers*” (WSPs) são revestimentos anticorrosivos de proteção temporária compatíveis com operações a quente de corte e soldagem. Os WSPs ricos em zinco (Zn) conferem excelente proteção anticorrosiva, mas têm algumas restrições. Uma delas é gerar porosidade nas soldas devido à vaporização de Zn. O objetivo da dissertação é investigar o efeito de algumas pequenas mudanças de formulação, considerando aspectos de corrosão e soldagem. Como referência, foi selecionado um WSP comercial certificado quanto ao desempenho em soldas. Nele foram feitas três mudanças de formulação, a saber: (i) adição de 1% de pasta contendo nanotubos de carbono (CNT); ii) diminuição do teor de Zn + adição de alumínio (Al); iii) diminuição do teor de Zn + adição de quartzo + adição de CNT. Os ensaios foram realizados em corpos de prova (CP) revestidos e soldados com processo GMAW (*gas metal arc welding*), em junta de ângulo tipo filete duplo, projetado com base na norma ISO 17652-2. A porosidade das soldas foi avaliada por tratamento de imagens radiográficas e inspeção visual. O desempenho anticorrosivo foi avaliado com exposição em névoa salina, ensaio de aderência (*pull-off*) e medidas de potencial de circuito aberto durante ensaio de imersão. A redução do teor de Zn e a presença de Al ou CNT no WSP de referência apontaram tendências para melhorar a qualidade das soldas. No entanto, engenharia de campo inteligente deve ser considerada para superar o possível comprometimento de propriedades anticorrosivas em estaleiros.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SHIPBUILDING: WELDING ASPECTS IN THE PRESENCE OF SHOP PRIMER

Alexandre Alves Marinho

September/2019

Advisor: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Weldable shop primers (WSPs) are temporary corrosion protective coatings compatible with hot cutting and welding operations. Zinc rich WSPs provide excellent corrosion protection, but have some restrictions. One is to generate weld porosity due to Zn vaporization. The objective of the dissertation is to investigate the effect of some small formulation changes, considering both corrosion and welding aspects. As a reference, a commercial WSP certified for welding performance was selected. Three formulation changes were made in this reference, namely: (i) addition of 1% carbon nanotube paste (CNT); ii) decrease of Zn content + addition of aluminum (Al); iii) decreased Zn content + quartz addition + CNT addition. The tests were performed on coated and GMAW (*gas metal arc welding*) welded specimens, with double fillet angle joint, according to ISO 17652-2. Weld porosity was evaluated by radiographic imaging and visual inspection. Anticorrosive performance was assessed with salt spray exposure, pull-off adhesion testing, and open circuit potential measurements during immersion testing. The reduction in Zn content and the presence of Al or CNT in the reference WSP indicated trends to improve weld quality. However, intelligent field engineering must be considered to overcome the possible compromise of anticorrosion properties in shipyards.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	POSICIONAMENTO DO PROBLEMA	1
1.2	OBJETIVOS	2
1.3	ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	AÇO – FABRICAÇÃO E CONSTRUÇÃO.....	4
2.1.1	Introdução	4
2.1.2	Uso do Aço na Construção de Estruturas e Equipamentos	5
2.1.3	Proteção Anticorrosiva Durante a Fabricação.....	6
2.2	SHOP PRIMERS	8
2.2.1	Nomenclatura e Aspectos Gerais.....	8
2.2.2	Composição e Evolução	10
2.2.3	WSPs e SMS (Segurança, Meio Ambiente e Saúde)	12
2.3	SOLDAGEM	13
2.3.1	Soldagem a Arco Elétrico	14
2.3.2	Soldagem a Arco Elétrico na Construção Naval.....	14
2.3.3	Outros Processos de Soldagem	17
2.3.4	Geometrias Básicas de Juntas de Soldagem	19
2.3.5	Preparação de Juntas e Qualidade de Solda	20
2.3.6	Aspectos Térmicos da Soldagem a Arco Elétrico.....	21
2.3.7	Segurança e Saúde	23
2.4	INTERAÇÃO WSP - SOLDAGEM.....	24
2.4.1	Soldabilidade	24
2.4.2	Desempenho do WSP Após a Soldagem.....	28
2.4.3	Análise da Soldagem a Arco Quanto ao Uso de WSPs.....	29
2.5	ENSAIOS NORMALIZADOS PARA WSP	32
2.5.1	International Organization for Standardization (ISO) 17652-2:2003	32

2.5.2	American Welding Society (AWS) D3.9:2010	33
2.5.3	American Welding Society (AWS) B4.0:2016	34
2.6	PROPOSTAS DE FORMULAÇÃO.....	35
2.6.1	Revestimento com Alumínio como Pigmento Complementar	35
2.6.2	Revestimentos com Nanotubos de Carbono Como Aditivo	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	WELDABLE SHOP PRIMERS	48
3.1.1	Análise de Teor de Sólidos e Teor de Zinco.....	49
3.2	MAPEAMENTO DAS ATIVIDADES	52
3.3	CORPO DE PROVA (CP) SOLDADO – PROJETO.....	54
3.3.1	Limites da Metodologia	54
3.3.2	Aço.....	55
3.3.3	Análise das Normas e Definição da Geometria Básica da Junta	55
3.3.4	Dimensionamento do Corpo de Prova	56
3.4	CORPO DE PROVA SOLDADO - PARÂMETROS DE SOLDAGEM	57
3.4.1	Definição de Parâmetros de Soldagem – Fase I.1 (aço não revestido)	59
3.4.2	Definição de Parâmetros de Soldagem - Fase I.2 (aço revestido)	61
3.5	CORPO DE PROVA SOLDADO - PREPARAÇÃO	67
3.5.1	Preparação de Superfície	67
3.5.2	Pintura	67
3.5.3	Soldagem e Corte	68
3.5.4	Finalização da Pintura.....	69
3.6	CP SOLDADO - AVALIAÇÃO DO CORDÃO DE SOLDA	70
3.6.1	Inspeção Visual.....	70
3.6.2	Fotografias e Processamento de Imagem - RA do Cordão	71
3.6.3	Radiografias e Tratamento de Imagem - Análise de Porosidade	71
3.7	CP SOLDADO – AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO	74
3.7.1	Limites da Metodologia	74
3.7.2	Ensaio de Corrosão - Exposição à Névoa Salina	74

3.7.3	Ensaio de Aderência - Corte em Grade	77
3.7.4	Ensaio Eletroquímico - OCP.....	77
3.8	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	79
3.8.1	Preparação de CPs - Ensaios Eletroquímicos (OCP) e de Aderência	79
3.8.2	Ensaio de Aderência - Resistência ao Arrancamento (<i>Pull Off</i>).....	80
3.8.3	Ensaio Eletroquímico - OCP.....	83
3.9	ANÁLISE TÉRMICA DA SOLDAGEM	85
3.9.1	Aquisição Térmica com Termopares	86
3.9.2	Simulação Térmica	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
4.1	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO	90
4.1.1	Teor de Zinco nos Revestimentos	90
4.1.2	Névoa Salina	90
4.1.3	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	98
4.1.4	Ensaio de Aderência – Corte em Grade.....	105
4.1.5	Ensaio de Aderência - Resistência ao Arrancamento (<i>Pull Off</i>).....	105
4.1.6	Desempenho Anticorrosivo: Resumo	109
4.2	AVALIAÇÃO DOS CORDÕES DE SOLDA	110
4.2.1	Radiografias.....	110
4.2.2	Inspeção Visual e Razão de Aspecto.....	114
4.2.3	Análise Térmica da Soldagem.....	120
4.2.4	Espessura de Revestimento na Junta Soldada	123
4.2.5	Avaliação dos Cordões de Solda: Resumo	124
4.3	DISCUSSÃO GERAL	124
5	CONCLUSÕES	126
6	TRABALHOS FUTUROS	128
7	REFERÊNCIAS.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação gráfica do universo relativo entre <i>primers</i> , <i>shop primers</i> e <i>weldable shop primers</i>	8
Figura 2: SMAW – (a) esquema geral; (b) detalhe da área de soldagem. Adaptado (KOU, 2003, p. 12).....	16
Figura 3: GMAW – (a) esquema geral; (b) detalhe da área de soldagem. Adaptado (KOU, 2003, p. 20).....	16
Figura 4: Tipos básicos de junta para soldagem. Adaptado (HIWT, 2012, p. 34).	19
Figura 5: Combinações comuns de juntas e chanfros. Fonte: (BRACARENSE <i>et al.</i> , 2009, p. 31).....	19
Figura 6: Posições de soldagem. Adaptado (HIWT, 2012, p. 36).....	20
Figura 7: Ciclo térmico em ponto próximo à junta soldada. T_p = temperatura máxima; t_c = tempo de permanência acima de uma temperatura crítica T_c ; ϕ = velocidade de resfriamento entre T_1 e T_2 ; Δt = tempo de resfriamento entre T_1 e T_2 . Fonte (BRACARENSE <i>et al.</i> , 2009, p. 89-90).....	22
Figura 8: Zona termicamente afetada (ZTA) e outros limites. Adaptado (WEMAN, 2012, p. 191).....	23
Figura 9: (a) EPI básico de soldagem; (b) Capacete especial de respiração. Adaptado (WEMAN, 2012, p. 180).....	24
Figura 10: Formas de porosidade. (a) distribuída; (b) agrupada; (c) alinhada; (d) vermicular. Fonte (BRACARENSE <i>et al.</i> , 2009, p. 103).....	25
Figura 11: (a) vista superior do cordão de solda; (b) macrografia de seção transversal; (c) seção longitudinal (superfície de fratura). Adaptado (YUAN <i>et al.</i> , 2016).	26
Figura 12: (a) corte transversal de solda tipo filete em junta sobreposta, porosidade interna, fonte (POROSITY, 2017); (b) vista superior de cordão de solda, porosidade em pites, fonte (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 555); (c) corte transversal de solda de topo, porosidade interna, fonte (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 598); (d) radiografia de vista superior de cordão de solda com pequenos poros visíveis, fonte (WEMAN, 2012, p. 95).	26
Figura 13: Ação do calor (setas) da soldagem em WSP aplicado na face oposta à solda. Adaptado (VOLPONE; MUELLER, 2006).	29
Figura 14: Esquema representando soldagem tipo filete em junta de ângulo. Com a direção oposta bloqueada (lado direito da junta), os gases gerados durante a soldagem do lado esquerdo só podem escapar através da própria poça de fusão (caminho das setas). Formas de bloqueio: chapas com folga próxima de zero (pouquíssimas rotas de fuga), ou solda tipo filete duplo, onde o cordão do primeiro filete (feito no lado direito) garante bloqueio completo da rota de escape.	31
Figura 15: Junta e posicionamento para soldagem – teste de classificação (ISO 17652-2:2003).....	32
Figura 16: Junta e posicionamento para soldagem – teste de soldabilidade (ISO 17652-2:2003).....	33

Figura 17: Representação simplificada da direção da força recomendada para fratura de solda tipo filete em junta “T” (AWS B4.0:2016).	35
Figura 18: (a) estrutura atômica da grafita com empilhamento Bernal (ABAB); (b) célula unitária primitiva (sombreado) e vetores ($\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$) do retículo cristalino da camada de grafeno. Fonte: (PROCTOR <i>et al.</i> , 2017, p. 2).	37
Figura 19: (a) buckminsterfulereno (C_{60}), formado por um retículo de grafeno curvado esfericamente a partir da substituição de alguns hexágonos por pentágonos; (b) MWCNT, formado por cilindros concêntricos contínuos de grafeno; (c) SWCNT, formado por um único cilindro contínuo de grafeno e fechado na extremidade por meia molécula de buckminsterfulereno. Fonte: (PROCTOR <i>et al.</i> , 2017, p. 6-8).	38
Figura 20: Formação dos três principais tipos de SWCNT a partir dos vetores unitários do retículo de grafeno ($n.\mathbf{a}_1+m.\mathbf{a}_2$): <i>armchair</i> (n,n), <i>zigzag</i> (n,0), quiral (n,m) . Fonte: (LEKAWA-RAUS <i>et al.</i> , 2014).	39
Figura 21: Chapas com corte em X após 30 ciclos higrotérmicos. (a) Zn 20%; (b) Zn 40%; (c) Zn 60%. Adaptado (PARK; SHON, 2015).	43
Figura 22: Resultados dos ensaios de aderência. (a) aderência inicial; (b) aderência final. Adaptado (PARK; SHON, 2015).	44
Figura 23: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas aos corpos de prova soldados. Quadros em cinza destacam atividades principais.	53
Figura 24: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas com a caracterização dos revestimentos e com a análise térmica. Quadros em cinza destacam atividades principais.	54
Figura 25: Posicionamento e dimensionamento das chapas para soldagem. A face B, na qual é soldado o primeiro filete (oculto pela chapa vertical) é denominada face traseira. O filete 1 bloqueia a rota de fuga dos gases gerados durante a soldagem do segundo filete, localizado na face A (ou face frontal). Todas as dimensões em mm.	56
Figura 26: (a) arranjo de soldagem, com destaque para posicionamento da tocha no suporte; (b) fotografia mais ampla, destacando o sistema do braço mecânico na parte superior da imagem.	57
Figura 27: Posicionamento e movimentação da tocha durante a soldagem. (a) vista lateral: ângulo da tocha com a vertical = aprox. 40°; (b) vista frontal: ângulo da tocha com a horizontal = aprox. 75°.	58
Figura 28: Cordão de solda TA-T30-G (largura de cordão: aprox. 5,9 mm).	61
Figura 29: (a) chapas de aço ASTM A516 Gr 60 (esp. 6,0 mm) curando após a pintura; (b) Elcometer 456.	62
Figura 30: Pré-fixação com pontos de solda, auxiliada por grampo.	63
Figura 31: Primeiras soldas de teste no CP #1. Não foi possível manter a qualidade das soldas com os parâmetros preliminares Beta	64
Figura 32: Diferenças na preparação dos CPs #3 e #4. (a) face traseira do CP #3 recebeu apenas os pontos de solda da pré-fixação; (b) face traseira do CP #4 foi pré-fixada com pontos de solda e em seguida recebeu um filete completo de solda.	65
Figura 33: Soldas frontais, ajuste Alfa . (a) CP #3; (b) CP #4.	65
Figura 34: Solda frontal, ajuste Alfa , CP #5.	65

Figura 35: Radiografias de validação do ajuste Alfa . Setas indicam poros e agrupamentos de poros. (a) CP #3 ; (b) CP #4 ; (c) CP #5, linha escura longitudinal ao cordão não é defeito, é uma sombra de anteparo utilizado na aquisição da radiografia.	66
Figura 36: Chapas pintadas na posição vertical.....	67
Figura 37: Mosaico perfurado para auxiliar o controle de espessura de revestimento das chapas.	68
Figura 38: (a) corte do CP soldado pela metade em máquina de serra-fita; (b) resultado do corte; (c) esboço representativo: linhas tracejadas transversais representam o plano de corte. “L” e “R” são as letras utilizadas para identificar as “metades” no decorrer do trabalho.	69
Figura 39: Exemplo de retoque de pintura, feito com CPs já cortados. (a) antes do retoque de pintura; (b) após retoque de pintura.	70
Figura 40: Processamento de imagens para determinar RA. (a) fotografia frontal, para determinar altura do cordão; (b) resultado do processamento da fotografia frontal; (c) fotografia de topo, para determinar largura; (d) resultado do processamento da fotografia de topo; (e) resultados combinados, para cálculo de RA.	71
Figura 41: Processamento de imagem para análise de porosidade. (a) radiografia original, com leve realce; (b) resultado final é a imagem segmentada, onde os poros foram isolados como objetos pretos em fundo branco.	72
Figura 42: Macro desenvolvida no programa Image J para processamento das imagens.	73
Figura 43: Macro de análise da imagem segmentada.....	74
Figura 44: Esboço representando as novas dimensões dos CPs, após etapa de corte com serra fita. As linhas tracejadas representam os cortes superficiais feitos nas chapas para expor o substrato. A nomenclatura das chapas e faces permanece a mesma. Todas as dimensões estão em mm.	75
Figura 45: (a) câmara Q-FOG CCT 600, fabricante Q-Lab; (b) CPs posicionados no interior da câmara.	75
Figura 46: Posicionamento dos CPs na câmara. Faces frontais viradas para o centro da câmara. (a) Posições iniciais; (b) remoção dos CPs “R350” e troca de posições dos CPs “L700”, após 350 horas de ensaio.	76
Figura 47: Distribuição de grades de corte nas faces frontais do CP. Distâncias em mm.	77
Figura 48: Posições de fixação dos tubos de PVC para formar as células de medida. Distâncias em mm.	78
Figura 49: Arranjo dos eletrodos. (a) visão geral do arranjo: 1 - eletrodo de referência, 2 - ponto de solda para conexão direta com a chapa, que funcionou como eletrodo de trabalho; (b) detalhe da célula de PVC: 1 – eletrodo de referência.	78
Figura 50: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas com a caracterização dos revestimentos. Quadros em cinza destacam atividades principais...	79
Figura 51: Seção transversal do pistão pneumático de arrancamento. A placa de ação fica enroscada no <i>dolly</i> , forçando seu arrancamento quando a câmara vedada é presurizada.	

Adaptado do manual do equipamento PATTI 110 (M.E. TAYLOR ENGINEERING, 1997).....	81
Figura 52: Equipamento PATTI 110.	81
Figura 53: Pontos de aplicação dos <i>dollies</i> para o ensaio de <i>pull off</i>	82
Figura 54: Código de letras para representar os tipos de falha, seguindo padrão da norma ISO 4624.....	82
Figura 55: Exemplo de segmentação de imagem para determinação de área de falha A/B.	83
Figura 56: Célula eletroquímica acrílica com vedação por anéis de borracha.	84
Figura 57: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas com a análise térmica. Quadros em cinza destacam atividades principais.	85
Figura 58: Posicionamento longitudinal dos termopares.	87
Figura 59: Instalação dos termopares. (a) corte transversal; (b) vista frontal, mostrando termopares soldados pela parte inferior da chapa horizontal.	87
Figura 60: Simulação térmica da soldagem. Distribuição de temperaturas. (a) vista frontal, t = 39,07 s; (b) corte transversal, t = 34,42 s.	88
Figura 61: Temperaturas simuladas (simulação ajustada) e temperaturas registradas pelos termopares.	89
Figura 62: Espessura seca de revestimento nas áreas de interesse para análise (faces frontais das chapas horizontais (HOR) e verticais (VER) de cada CP soldado).	91
Figura 63: CPs após corte na serra fita, logo antes do início da exposição à névoa salina.	92
Figura 64: CPs “R350”, face frontal, chapa vertical , após 350 horas de exposição à névoa salina.	94
Figura 65: CPs “R350”, face frontal, chapa horizontal , após 350 horas de exposição à névoa salina.	94
Figura 66: Detalhes dos cortes transversais nos CPs “R350”, após 350 horas de exposição à névoa salina. Abreviação “ver” indica chapa vertical e abreviação “hor” indica chapa horizontal.	95
Figura 67: CPs “L700”, face frontal, chapa vertical , após 700 horas de exposição à névoa salina.	96
Figura 68: CPs “L700”, face frontal, chapa horizontal , após 700 horas de exposição à névoa salina.	96
Figura 69: Detalhes dos cortes transversais nos CPs “L700”, após 700 horas de exposição à névoa salina. Abreviação “ver” indica chapa vertical e abreviação “hor” indica chapa horizontal.	97
Figura 70: Espessura seca nos CPs usados nos ensaios eletroquímicos.....	98
Figura 71: OCP na primeira hora de imersão em solução NaCl 3,5%. CPs de caracterização de revestimento. Medidas em triplicata.	99
Figura 72: OCP na primeira hora de imersão em solução NaCl 3,5%. CPs de caracterização de revestimento. Médias das triplicatas.	100

Figura 73: OCP na primeira hora de imersão em solução NaCl 3,5%. CPs de caracterização de revestimento. Médias das triplicatas (exceto curva do aço, que representa medida única).	100
Figura 74: OCP, 408 ⁺ horas de imersão em solução NaCl 3,5%, CPs de caracterização de revestimento. Medidas em triplicata (A - procedimento A, com registro contínuo apenas na primeira hora de imersão; B – procedimento B, com registro contínuo nas primeiras 143 horas de imersão).	101
Figura 75: OCP, 408 ⁺ horas de imersão em solução NaCl 3,5%, CPs de caracterização de revestimento. Médias das triplicatas (exceto curva do aço, que representa medida única). Pontos vermelhos marcam as interseções entre a curva do aço e as demais curvas. Os tempos aproximados nos pontos de interseção foram: $[t_{zQC} \approx 8h] < [t_{zA} \approx 16h] < [t_{zC} \approx 62h] < [t_z \approx 116h]$	102
Figura 76: OCP, t = 01 hora, CPs ensaiados na névoa salina, comparação entre revestimentos.	104
Figura 77: OCP, t = 01 hora, CPs ensaiados na névoa salina, comparação entre chapa vertical e horizontal.	104
Figura 78: OCP, t = 01 hora, CPs ensaiados na névoa salina, comparação entre medidas nas células próximas do cordão de solda e medidas nas células afastadas do cordão. .	105
Figura 79: Espessura seca nos CPs usados nos ensaios de <i>pull off</i>	106
Figura 80: POTS. CPs com revestimentos intactos (aderência inicial).	106
Figura 81: <i>Dollies</i> (fotos da linha inferior) e área de arrancamento (fotos da linha superior).	107
Figura 82: Distribuição percentual dos tipos de falha nos revestimentos.	107
Figura 83: Distribuição percentual dos tipos de falha nos revestimentos. Com barras de erro.	108
Figura 84: Área total de poros no cordão de solda, por revestimento. Obtido por análise de imagem.	110
Figura 85: Histograma da distribuição de tamanho de poros. Basedo nas medidas das áreas individuais de cada poro detectado na análise de imagem.	110
Figura 86: Porosidade nas soldas, revelada por processamento e segmentação das radiografias.	111
Figura 87: Distribuição de tamanhos de poro por revestimento. As fatias representam o número de poros pertencentes à faixa de área correspondente (em valores absolutos).	112
Figura 88: Área acumulada de poros vs Posição no cordão.	113
Figura 89: Fotografia de solda, a 45°, pareada com curva de RA (média móvel 50 pontos) ao longo do cordão de solda.	116
Figura 90: Destaque da posição 250 mm do cordão de zQC. 1 - convexidade excessiva, associada à mordedura no contato com a chapa vertical; 2 - trecho com ampla descontinuidade na RA do cordão; 3 - esboços representativos dos defeitos, adaptado (BRACARENSE <i>et al.</i> , 2009, p.102),	117

Figura 91: Tamanho do cordão de solda. Curvas de média móvel a 50 pontos. Gráfico complementar indica média e desvio padrão das curvas.	117
Figura 92: Pareamento de informações. 1 - fotografia do cordão de solda, a 45°; 2 - radiografia segmentada; 3 – reta horixontal representando $RA = 1,0$; 4 - curvas de RA (média móvel 50 pontos); 5 – área acumulada de poros ao longo do cordão de solda.	119
Figura 93: Registro original de temperatura com termopares, soldagem GMAW, parâmetros Alfa	120
Figura 94: Curvas de temperatura nos termopares. Início da perturbação das curvas deslocado para $t = 0$	120
Figura 95: Taxa de variação de temperatura. Início da perturbação das curvas deslocado para $t = 0$	121
Figura 96: Ciclos térmicos de pontos distribuidos ao longo do CP, segundo simulação térmica da soldagem. Os números da legenda representam a distância do ponto de registro para a borda esquerda do CP, em mm.	122
Figura 97: Posicionamento longitudinal dos pontos cujos ciclos térmicos estão exibidos na Figura 96. Todas as dimensões em mm.	122
Figura 98: Espessura de revestimento na área da junta soldada. 1 - corte transversal do CP, destacando a região das chapas onde as medidas foram tomadas, ou seja, nas proximidades da junta soldada.	123
Figura 99: Espessura média de revestimento das chapas nas proximidades da junta soldada.	123
Figura 100: Potenciais de aplicação dos revestimentos com base nas tendências reveladas nos resultados.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais técnicas de soldagem por fusão. Adaptado (BRACARENSE <i>et al.</i> , 2009, p. 22).....	18
Tabela 2: Normas para avaliação de soldas em aço revestido com WSP – características relevantes.	34
Tabela 3: Propriedades do Zn e Al, CNTP. Fonte: (HAYNES <i>et al.</i> , 2016, p. 4.116;p. 12.216).....	36
Tabela 4: Propriedades físicas, mecânicas e elétricas dos alótropos de carbono. Outros materiais foram incluídos para contextualizar as medidas (como o cobre) e para possibilitar comparações relevantes no contexto da dissertação (como o alumínio).	40
Tabela 5: Características do revestimento Z – Etil silicato de zinco de dois componentes.	49
Tabela 6: Revestimentos testados. Modificações a partir do revestimento de referência (Z).	49
Tabela 7: Composição do aço ASTM A516 Gr 60. Adaptado da norma ASTM International (ASTM, 2017).	55
Tabela 8: Composição química do metal de adição. Adaptado (AWS, 2005; HERMANN FLIESS & CO GMBH, 2019).	58
Tabela 9: Ajuste de parâmetros Alfa – Parâmetros definitivos para soldagem GMAW.	58
Tabela 10: Composição do aço ASTM A36 (ASTM, 2019).....	60
Tabela 11: Ajuste de parâmetros Beta - Parâmetros preliminares para soldagem GMAW.	60
Tabela 12: Composição química do aço ASTM A516 Gr 60. Adaptado (ASTM, 2017).	61
Tabela 13: Descrição dos CPs fabricados para a segunda fase de definição de parâmetros de soldagem.	62
Tabela 14: Parâmetros radiográficos - CPs para validação de ajuste de soldagem Alfa .66	
Tabela 15: Parâmetros radiográficos - CPs soldados.	71
Tabela 16: Nomenclatura dos CPs e divisão quanto ao tempo de exposição na câmara de névoa salina.	76
Tabela 17: Identificação e direcionamento dos CPs para os ensaios eletroquímicos e de aderência.	80
Tabela 18: Tipos de falha possíveis no caso de revestimento com camada única.	82
Tabela 19: Comparativo de ajuste da simulação.	89
Tabela 20: Teor de zinco no componente A dos revestimentos. Baseado em extração dos pigmentos e análise DSC. Dados em porcentagem de massa.....	90
Tabela 21: Abreviações referentes ao posicionamento das células para medidas eletroquímicas.....	104
Tabela 22: Tendências detectadas nos resultados de desempenho anticorrosivo.....	109

Tabela 23: Tendências detectadas nos resultados da avaliação dos cordões de solda.	124
Tabela 24: Principais tendências detectadas nos resultados.....	125

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>ASTM International</i>
AWS	<i>American Welding Society</i>
CCVP	Concentração Crítica de Volume de Pigmento
CNT	<i>Carbon Nanotube</i> (nanotubo de carbono)
CP	Corpo de Prova
CVP	Concentração de Volume de Pigmento
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varredura)
DVS	<i>Deutscher Verband für Schweißen und verwandte verfahren</i> (sociedade alemã para soldagem e métodos relacionados)
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (espectroscopia de impedância eletroquímica)
FCAW	<i>Fluxed Core Arc Welding</i> (soldagem a arco com arame tubular)
GMAW	<i>Gas Metal Arc Welding</i> (soldagem a arco com proteção gasosa)
HIWT	<i>Hobart Institute of Welding Technology</i>
ICP	<i>Intrinsic Conducting Polymers</i> (polímeros de condutividade intrínseca)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> (tela de cristal líquido)
MAG	<i>Metal Active Gas</i> (gás de proteção ativo)
MIG	<i>Metal Inert Gas</i> (gás de proteção inerte)
MWCNT	<i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i> (nanotubo de carbono de paredes múltiplas)
NBR	Norma Brasileira
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (potencial de circuito aberto)
POTS	<i>Pull-Off Tensile Strength</i> (tensão de resistência ao arrancamento)
PVC	Policloreto de Vinila
RA	Razão de Aspecto
RSW	<i>Resistance Spot Welding</i> (solda ponto)
SAW	<i>Submerged Arc Welding</i> (soldagem a arco submerso)
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (microscópio eletrônico de varredura)
SMAW	<i>Shielded Metal Arc Welding</i> (soldagem a arco com eletrodo revestido)
SMS	Segurança, Meio Ambiente e Saúde

SWCNT	<i>Single-Walled Carbon Nanotube</i> (nanotubo de carbono de parede simples)
VOC	<i>Volatile Organic Compound</i> (composto orgânico volátil)
WSP	<i>Weldable Shop Primer</i>
ZRP	<i>Zinc Rich Primer</i> (tinta primária rica em zinco)
ZTA	Zona Termicamente Afetada

LISTA DE ABREVIATURAS

Af	Linha longitudinal mais afastada do cordão de solda (100 mm)
HOR	Chapa horizontal
Prox	Linha longitudinal mais próxima do cordão de solda (12 mm)
VER	Chapa vertical
Z	Fórmula WSP de referência
zA	Fórmula WSP com queda no teor de zinco e adição de alumínio
ZC	Fórmula WSP de referência com adição de CNTs
zQC	Fórmula WSP com queda no teor de zinco e adição de CNTs e quartzo

1 INTRODUÇÃO

Uma das técnicas mais antigas e mais importantes no controle da corrosão é a utilização de revestimentos protetores, sejam eles as tintas mais simples, usadas desde os primórdios do combate à corrosão, ou revestimentos de alto desempenho, que surgiram e se desenvolveram mais recentemente, ao longo do século passado.

Em diversos setores industriais que utilizam o aço como matéria prima durante as diferentes fases de construção e montagem, é fundamental que ele esteja devidamente protegido dos efeitos indesejáveis causados pelos fenômenos corrosivos. Ou seja, é necessário atentar aos prejuízos que a corrosão inflige já durante o processo produtivo, antes mesmo do início da vida operacional das estruturas e equipamentos (OKITA *et al.*, 2015).

O “*shop primer*” soldável, ou “*weldable shop primer*” (WSP), se utilizado de maneira adequada, possui o potencial de tornar mais rápidos, eficientes e econômicos os processos de fabricação e construção envolvendo o aço, sem comprometer a qualidade do revestimento final (MUNGER, 1984, p. 151).

Entretanto, para atingir esse resultado, é necessário um planejamento adequado, bem conjugado, que garanta que as características do WSP aplicado nas fases iniciais sejam mutuamente compatíveis com as etapas de construção subsequentes (em especial com os processos de soldagem envolvidos) e com o restante do esquema de pintura aplicado (VOLPONE; MUELLER, 2006).

1.1 POSICIONAMENTO DO PROBLEMA

Os WSPs mais reputados no mercado possuem o zinco como componente principal, pois ele desempenha dupla função: diminui a resistividade do revestimento, o que possibilita a soldagem, e fornece proteção catódica ao substrato de aço. Porém, devido a seu baixo ponto de vaporização (907 °C), o zinco passa ao estado gasoso durante a soldagem (temperatura acima de 1410 °C), dentro da poça de fusão, podendo causar sérios defeitos no cordão de solda, sendo a porosidade o mais grave. Combinações inadequadas entre processo, parâmetros, posição e junta de soldagem podem potencializar os problemas relacionados ao zinco. (VOLPONE; MUELLER, 2006).

Esta dissertação aborda o problema investigando a influência de três pequenas alterações em formulação reconhecida de WSP. Esta formulação, que servirá de

referência na avaliação dos resultados, possui certificado de desempenho da German Welding Society (DVS).

Com propósito de mitigar os problemas causados pelo zinco (principalmente a porosidade), duas das alterações envolveram a diminuição do seu teor, substituindo-o por alumínio (Al) ou por quartzo mais nanotubos de carbono (CNT). Uma terceira formulação contou apenas com a adição de CNTs, sem outras modificações, visando avaliar isoladamente os efeitos deste material. A literatura apresenta resultados sobre o uso de Al e CNTs em tintas primárias ricas em zinco, porém não foram encontrados trabalhos que tratem especificamente do uso em WSPs.

As formulações foram testadas considerando tanto aspectos relacionados à proteção contra corrosão quanto aspectos relacionados à qualidade das soldas, neste segundo caso com atenção especial aos níveis de porosidade.

1.2 OBJETIVOS

Caracterizar os resultados da interação entre os processos de soldagem e os WSPs testados, adquirindo informação útil para elaboração de projetos de construção e montagem, visando diminuição de custos e maior qualidade nas estruturas produzidas.

Avaliar, nas duas frentes de análise (proteção contra corrosão e qualidade da solda), como a presença de Al e CNTs afeta os resultados, ou seja, se ocorrem efeitos benéficos, maléficos ou neutros em relação à formulação de referência. A expectativa é que a diminuição do teor de zinco contribua com a diminuição da porosidade na solda, mas também é necessário verificar como esta diminuição de zinco afeta os demais aspectos envolvidos, como o desempenho anticorrosivo do revestimento e a estabilidade do arco elétrico durante a soldagem. Ou seja, é preciso averiguar se não há efeitos colaterais.

Tentar compreender os mecanismos por trás das tendências (efeitos) observadas e, de acordo com as conclusões, propor novos rumos para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

O Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, reúne uma revisão básica e abrangente dos conhecimentos relacionados ao uso de *shop primers* nos processos de fabricação e

construção envolvendo os aços, com especial atenção aos *weldable shop primers* (WSPs) e sua interação com os processos de soldagem.

No Capítulo 3 apresenta-se a metodologia experimental utilizada no desenvolvimento do trabalho.

No Capítulo 4 apresenta-se resultados e discussão, abordando primeiro os ensaios relacionados com o desempenho anticorrosivo do revestimento e por fim os resultados das análises de qualidade do cordão de solda.

No Capítulo 5 estão as principais conclusões da dissertação.

O Capítulo 6 conecta-se diretamente com as conclusões, apresentando cuidados e sugestões para continuidade da linha de pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo encontra-se uma revisão sobre o uso de *shop primers* nos processos de fabricação e construção envolvendo os aços.

Na seção 2.1, o assunto é introduzido situando os WSPs na cadeia produtiva.

A seção 2.2 discute aspectos de classificação e nomenclatura dos WSPs, incluindo ainda um breve histórico referente a sua utilização e desenvolvimento na indústria. Os *shop primers* soldáveis (*weldable shop primers* – WSPs), como foco da dissertação, recebem atenção especial ao longo da seção. Também em relação ao uso de WSPs, são tratados aspectos sobre meio ambiente e saúde.

Na seção 2.3, são apresentados conceitos básicos acerca dos processos de soldagem de um modo geral, com atenção dedicada à soldagem a arco elétrico. A revisão inclui pontos relevantes sobre preparação de juntas, geometria de soldagem, aspectos térmicos, segurança e saúde.

A partir deste ponto é possível relacionar e detalhar as influências que o uso de WSPs tem sobre a operação de soldagem e vice-versa, assunto tratado na seção 2.4. Alguns processos e geometrias de soldagem possuem interação mais crítica com o uso de WSPs, o que também é discutido nessa seção.

Na seção 2.5, são apresentados alguns ensaios normalizados relativos à análise de WSPs. Segue uma análise crítica em relação às vantagens e desvantagens dessas normas, o que vem a justificar as escolhas de ensaios para a realização deste estudo.

Por fim, na seção 2.6, são discutidos detalhes sobre as propostas de formulação testadas ao longo do trabalho, contando com uma revisão do histórico de uso de alumínio e de nanotubos de carbono em revestimentos ricos em zinco.

2.1 AÇO – FABRICAÇÃO E CONSTRUÇÃO

2.1.1 Introdução

O aço pode ser definido como uma liga de ferro e pequenas quantidades de carbono, e que pode conter outros elementos de liga. São tradicionalmente limitados no conteúdo de carbono, desde quantidades irrisórias até cerca de 2% de conteúdo em massa (KRAUSS, 2015, p. 4).

Os aços constituem a classe de material metálico mais utilizada no mundo. A possibilidade de serem produzidos de forma relativamente barata, em larga escala e com

elevada precisão, faz deles um material extremamente útil. Também são extremamente versáteis, pois através dos processamentos e tratamentos adequados, é possível configurar suas propriedades mecânicas para atender diversos tipos de especificações de resistência e ductilidade (ASM International, 1990, p. 328).

Existem ainda outras vantagens. De maneira geral, os aços podem ser usados em montagens bastante complexas devido à diversidade de processos de fabricação com que são compatíveis. Técnicas de conformação mecânica, corte, usinagem, acabamento e união estão ao dispor do usuário. Elas podem ser combinadas e utilizadas ao longo das etapas de fabricação e construção, tornando possível a criação de peças, equipamentos e estruturas extremamente complexas, de pequenas e grandes dimensões (DIETER, 1988, p. 679).

Como exemplos, podem ser citadas algumas das várias atividades que utilizam os aços: indústrias química, petroquímica e automotiva, usinas nucleares, produção de peças estruturais para construção civil (como em pontes e edifícios) e naval (navios e estruturas marítimas, como plataformas *offshore*), produção de condutos tubulares (tubulação industrial, oleodutos, gasodutos) e vasos de pressão, produção de embalagens e de maquinário industrial em geral (CALLISTER; RETHWISCH, 2014, p. 411-412; MUNGER, 1984, p. i).

Nos setores de ponta da indústria moderna, a evolução tecnológica vem provocando aumentos irrefreáveis de complexidade e custo, fazendo crescer consideravelmente a relevância das técnicas de proteção do aço contra corrosão, mais especificamente a do segmento de revestimentos de alto desempenho. O desenvolvimento contínuo destes produtos é um dos fatores que permite que as atividades destas indústrias sejam economicamente sustentáveis a longo prazo (MUNGER, 1984, p. i).

2.1.2 Uso do Aço na Construção de Estruturas e Equipamentos

A indústria siderúrgica, responsável pela fabricação inicial do aço, não costuma estar integrada às indústrias que o utilizam como matéria prima (MUNGER, 1984, p. 188). O setor siderúrgico processa o minério bruto para produzir o aço e o conforma em peças com dimensões e perfis padronizados (tubos, placas, chapas, lâminas, fios, blocos, barras, etc.), que a seguir são utilizadas pelas indústrias consumidoras para fabricação/construção de novas estruturas, equipamentos e peças.

É importante notar que, numa sequência de estágios de construção, que abrange uma ou mais indústrias, cada estágio tem como insumo tudo que foi fabricado no estágio

de construção anterior, ou seja, cada estágio de construção também pode ser caracterizado como um estágio de fabricação. É por essa razão que o termo “fabricação” pode substituir o termo “construção” para fazer referência a um determinado processo, a depender da perspectiva de análise.

As zonas de fabricação e consumo de aço costumam ser geograficamente bastante afastadas, sendo inclusive indispensável a importação e exportação de aço entre nações (WSA, 2016). Devido ao caráter global destas transações, o transporte pode ser muito demorado. Acrescenta-se ainda o tempo de estocagem no cliente até o aço ser utilizado e a duração da construção em si. Para agravar mais a questão, o processo de produção pode ser fragmentado em indústrias intermediárias, com tempos extras de transporte e estocagem. Portanto, o aço pode ficar exposto às intempéries por muito tempo antes da aplicação de um esquema definitivo de pintura protetora (COGSWELL; AULT, 2010).

Considerando todas essas etapas e ainda possíveis imprevistos, podem transcorrer meses entre o fim de um estágio de fabricação/construção e a conclusão de um projeto. Por exemplo, é o que ocorre na construção naval (estaleiros) e na construção de pontes, cujas obras são divididas em vários estágios (OKITA *et al.*, 2015). As consequências disso são tratadas a seguir.

2.1.3 Proteção Anticorrosiva Durante a Fabricação

É necessário proteger o aço contra a corrosão durante os períodos descritos no item anterior: fim da fabricação, transporte, estocagem, construção. São duas as razões principais: impedir a deterioração mecânica e dimensional da peça devido à corrosão; garantir que não haja ferrugem superficial que prejudique operações futuras do ciclo produtivo, como por exemplo a soldagem e a aplicação dos revestimentos definitivos (VOLPONE; MUELLER, 2006).

Como solução, é comum aplicar um revestimento protetor temporário logo após a fabricação do aço (indústria siderúrgica), ou no início de estágios intermediários de fabricação (outras indústrias). Mas isso nem sempre é feito e, em alguns casos, o revestimento pode ser de baixa qualidade e estar danificado. Então, o responsável pelo estágio seguinte deve sempre verificar se o material recebido foi pré-revestido e, em caso positivo, se o revestimento está em boas condições. Se não houver revestimento, deve ser preparado e revestido o quanto antes. Se estiver danificado, deve ser parcialmente reparado ou totalmente reaplicado. (MUNGER, 1984, p. 149;188).

O tipo de revestimento utilizado para proteção temporária, nas situações descritas acima, pode ser genericamente chamado de “*shop primer*” (HINDMARSH, 2007). É um tipo de tinta primária (*primer*) aplicada para proteger temporariamente as peças durante a fabricação/construção (MUNGER, 1984, p. 188; VOLPONE; MUELLER, 2006).

Durante o tratamento, fabricação e construção envolvendo o aço, as técnicas de corte a quente e soldagem se fazem quase sempre necessárias (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 24; DIETER, 1988, p. 679). Isto representa um problema em relação ao uso de *shop primers*, pois as exigências para execução destas técnicas envolvem padrões de limpeza do aço que conflitam com a presença da maioria dos revestimentos. A situação é mais crítica no caso da soldagem, em que a presença de ferrugem, umidade, graxas, gorduras, sujidades e outros materiais estranhos (como revestimentos inadequados) compromete bastante a qualidade da solda. As consequências de uma limpeza inadequada são graves. A solda pode ter defeitos severos, que comprometem suas propriedades mecânicas (AMERICAN WELDING SOCIETY, 2015, p. 170; VOLPONE; MUELLER, 2006). Em muitos casos, devido aos riscos envolvidos, na ausência de informação detalhada sobre o produto que foi aplicado nas peças recebidas, o procedimento padrão é removê-lo e aplicar um produto conhecido e compatível antes de soldar (MUNGER, 1984, p. 188).

Não bastassem esses problemas, ocorre ainda o inverso. A soldagem e o corte a quente podem ter efeitos deletérios sobre os revestimentos. Quando uma operação a quente é feita diretamente sobre o revestimento, uma parte dele é vaporizada, e o restante, próximo à região da solda, passa por ciclos térmicos que podem deteriorá-lo, o que compromete as propriedades anticorrosivas e de aderência (VOLPONE; MUELLER, 2006).

Há então um dilema: é necessário proteger o aço para evitar os problemas trazidos pela corrosão, mas o revestimento protetor e as técnicas de fabricação se interferem. Entretanto, aplicar o revestimento ainda é a melhor opção, pois, antes de soldar, é mais fácil e barato readequar uma superfície revestida (removendo o revestimento) que readequar uma superfície que sofreu corrosão severa (VOLPONE; MUELLER, 2006). Há ainda que se levar em conta o risco de perda total de funcionalidade, principalmente em ambientes muito agressivos, onde a corrosão pode ser tão severa que seja impossível recuperar a peça através das técnicas de preparação de superfície convencionais (ŠOLIĆ *et al.*, 2017).

Porém, é fácil concluir que, procedendo desta forma, o custo de qualquer obra fica muito maior, já que o revestimento tem que ser removido e reaplicado, respectivamente antes e depois de cada fase de corte ou soldagem. São custos extras em mão de obra, energia e material, fora o tempo perdido e o impacto ambiental adicional provocado por algumas técnicas de preparação de superfície empregadas (VOLPONE; MUELLER, 2006).

Estes problemas incentivaram o desenvolvimento de *shop primers* cada vez mais compatíveis com operações de corte a quente e soldagem, visando eliminar ou minimizar as desvantagens citadas, economizando tempo e capital (VOLPONE; MUELLER, 2006).

2.2 SHOP PRIMERS

2.2.1 Nomenclatura e Aspectos Gerais

Com o desenvolvimento de *shop primers* no sentido de compatibilidade com as operações a quente (corte e soldagem), novos termos passaram a ser usados para fazer referência a essa nova classe de produtos. Por exemplo, BERENDSEN (1989), GOOCH (2011, p. 615), e EYRES e BRUCE (2012, p. 341), usam o termo “*prefabrication primer*”. Já (MUNGER, 1984, p. 149) usa o termo “*preconstruction primer*”. Os termos “*weldable shop primer*” (WSP), “*weldable primer*” (WP) e “*weld-through primer*” são menos comuns na literatura, mas aparecem bastante como jargões industriais e comerciais. Por ser o que deixa mais clara a característica da classe, o termo “*weldable shop primer*” será preferencialmente usado ao longo desta dissertação.

Alguns autores, como (VOLPONE; MUELLER, 2006), usam até mesmo os termos “*shop primer*” e “*primer*”, dentro de um contexto adequado, para se referir aos WSPs. Essa ocorrência é comum e compreensível, já que o WSP é uma classe específica contida no universo dos *shop primers*, que por sua vez fazem parte do universo dos *primers*. Ver Figura 1.

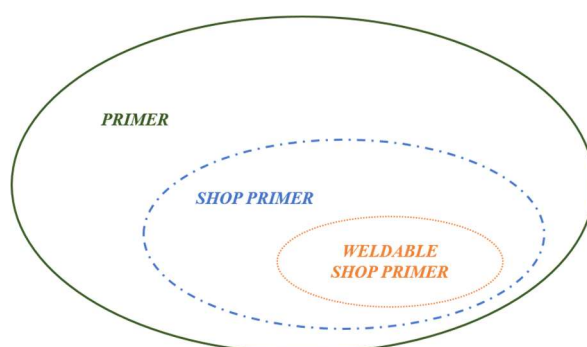


Figura 1: Representação gráfica do universo relativo entre *primers*, *shop primers* e *weldable shop primers*.

2.2.1.1 *Primer*

Segundo GENTIL (2011, p. 259), uma tinta primária (*primer* ou tinta de fundo) é aquela aplicada diretamente ao substrato, ficando em contato direto com ele, sendo portanto a responsável pela aderência de todo o esquema de pintura. O *primer* deve ser bem aderente ao substrato, internamente coeso e ainda fornecer uma base adequada e compatível para aderência das camadas superiores (MUNGER, 1984, p. 67).

Para cumprir estas funções, o primer deve ter resistência suficiente para proteger o aço dos efeitos da corrosão durante o tempo transcorrido entre sua aplicação e a aplicação da próxima camada (MUNGER, 1984, p. 67).

2.2.1.2 *Shop Primer*

O *shop primer* é um tipo de *primer*. No entanto, por ser aplicado com objetivo de proteger o aço durante processos de fabricação, são exigidas algumas características diferentes.

O nível de proteção anticorrosiva deve ser compatível com o ambiente de fabricação e com o tempo de exposição. Também são exigidas secagem rápida e boa resistência abrasiva, para que a produtividade não seja afetada, pois as peças são constantemente manuseadas por equipamentos pesados (MUNGER, 1984, p. 149).

2.2.1.3 *Weldable Shop Primer*

Seguindo o mesmo raciocínio, além das características básicas de um *shop primer*, o WSP ideal deve cumprir os seguintes quesitos (BERENDSEN, 1989, p. 168; MUNGER, 1984, p. 149):

- a) Não interferir com operações de soldagem (soldabilidade)

A produtividade de construção deve ser mantida, ou seja, não deve exigir diminuição na velocidade de soldagem e nem comprometer a integridade mecânica da solda.

- b) Não interferir com operações de corte a quente

Não deve diminuir nem a velocidade e nem a precisão de corte.

- c) Permitir a pintura da próxima camada com requisitos mínimos

Como o WSP é totalmente consumido na área do cordão de solda, essa área precisa passar por uma preparação secundária de superfície, ficando assim pronta para aplicação da próxima camada do esquema de pintura final. Essa preparação secundária não pode ser um processo muito oneroso, pois se assim for não há vantagem no uso de WSP.

- d) Resistir ao calor das operações a quente

O dano ao revestimento deve ocorrer na menor área possível ao redor da junta soldada, onde é inevitável. Se o calor que se difunde pela peça soldada comprometer o WSP em uma área muito grande, os custos da preparação secundária aumentam muito. De forma similar ao caso anterior, isso pode inviabilizar economicamente o uso de WSP.

- e) Não exalar fumos/gases tóxicos em excesso

Como o WSP está sujeito à ação de calor intenso durante o corte e/ou soldagem, deve haver cuidado com os fumos e gases que os compostos empregados possam liberar.

2.2.2 Composição e Evolução

Sendo um tipo de tinta, os *shop primers* podem ser classificados segundo diferenças em alguns constituintes fundamentais: pigmento, veículo fixo (resinas) e solvente.

Quanto ao pigmento, existe uma importante classe, a de *shop primers* pigmentados com zinco. Sua origem está nos *primers* a base de pó de zinco, cujo desenvolvimento começou na década de 30, em duas vertentes: uma na Europa, onde o zinco começou a ser incorporado em revestimentos orgânicos (aqueles cujo veículo fixo forma um filme de composição orgânica), e outra na Austrália, onde era incorporado em revestimentos inorgânicos (filmes inorgânicos). Devido ao bom desempenho, passaram a ser usados também como *shop primers*, mas logo notou-se que a alta espessura da película seca representava um problema sério, pois atrasava e comprometia o corte e soldagem de peças. Passaram então a ser adequadamente adaptados para uso como *shop primers*, com formulações que facilitassem a aplicação em espessuras mais finas, da ordem de 18 a 25 micra (COGSWELL; AULT, 2010; MUNGER, 1984, p. 149).

Dentre os orgânicos, surgiram fórmulas baseadas em resinas como poliestireno, PVB (polivinilbutiral), borracha clorada e epóxi, sendo as duas últimas ainda

predominantes em formulações atuais (MUNGER, 1984, p. 133; SEKI *et al.*, 2007). Apesar de mais baratos e versáteis em termos de compatibilidade e aplicação, os revestimentos de zinco orgânicos são inferiores como WSP, pois são menos compatíveis com as operações a quente (corte e soldagem) que os inorgânicos. Isto deu espaço para que os tipos inorgânicos se desenvolvessem, atendendo aplicações cada vez mais exigentes (MUNGER, 1984, p. 151; VOLPONE; MUELLER, 2006).

As primeiras formulações de tintas de zinco inorgânicas usavam silicato de sódio (um silicato alcalino) como veículo e água como solvente. Foram desenvolvidas pelo pioneiro australiano John Nighttingall, nos anos 30, com as primeiras aplicações comerciais de destaque já nos anos 40 (FRANCIS, 2013, p. 14-17). Apesar do excelente desempenho, os processos de aplicação e cura eram muito trabalhosos e foi necessária muita pesquisa e desenvolvimento para torná-los mais comercialmente amigáveis, o que avançou muito nos EUA a partir da década de 50 (MUNGER, 1984, p. 137-139).

Atualmente, formulações comuns de *primers* inorgânicos ainda se baseiam em silicatos alcalinos (lítio, potássio, sódio), diluíveis em água (GENTIL, 2011, p. 272), mas as de maior sucesso comercial, inclusive usadas como WSP, são baseadas em silicato de etila (tetraetil ortosilicato pré-hidrolisado) e solventes orgânicos (DAVIES *et al.*, 2011; HINDMARSH, 2007). Apesar do silicato de etila (ou etil silicato) ser em parte orgânico, após as reações de cura, o filme formado é de natureza inorgânica, com formação de silicatos de zinco e ferro na matriz da película, assim como ocorre na cura de silicatos alcalinos (MUNGER, 1984, p. 142).

Mesmo havendo diferentes formulações, os mecanismos básicos de proteção anticorrosiva são os mesmos: em primeiro lugar, proteção galvânica pela presença de zinco, em segundo, mecanismo clássico de barreira, após a cura total do revestimento (KAKAEI *et al.*, 2013).

A boa aceitação decorre de vários fatores. Por serem inorgânicos, são resistentes à luz solar, radiação ultravioleta, chuva, bactérias, fungos e temperaturas elevadas (dependendo da formulação). Eventuais regiões de falha são protegidas galvanicamente pela ação do zinco. E mesmo que o zinco seja consumido pontualmente e ocorra formação de ferrugem, ela não avança por debaixo do revestimento (como costuma ocorrer em outros casos), pois ainda haverá zinco oferecendo proteção no entorno. Também suportam a ação da maioria dos solventes orgânicos e são resistentes à fricção (FRANCIS, 2013, p. 12). O nível de resistência geral dos *shop primers* inorgânicos pigmentados com

zinco, principalmente no que diz respeito à corrosão (proteção catódica), à fricção e ao calor, faz deles uma excelente escolha para uso como WSP.

Apesar dos benefícios descritos e da predominância no mercado, o uso de zinco pode apresentar falhas e desvantagens em diversas frentes (inclusive em relação à soldagem), o que abre espaço para o uso de outros pigmentos. Há diversas frentes de pesquisa que buscam soluções alternativas (BLACK, 2016; JALILI *et al.*, 2014; JIAN-HUA *et al.*, 2012; LAPASIN *et al.*, 1977; YUAN *et al.*, 2016).

Duas possíveis soluções são o foco das formulações alternativas propostas nesta dissertação. A primeira é o uso combinado de zinco e alumínio na pigmentação. A segunda é a utilização de nanotubos de carbono como aditivo. As propostas estão detalhadas no final da revisão bibliográfica, na seção 2.6 (p. 35).

2.2.3 WSPs e SMS (Segurança, Meio Ambiente e Saúde)

Ao longo dos anos, a exigência de desempenho sobre os WSPs vem crescendo. Com maior demanda, além das preocupações com aprimoramento técnico, cresceram também as preocupações com questões de meio ambiente e saúde, principalmente relacionadas ao uso de solventes orgânicos. A liberação de conteúdo VOC (“*volatile organic compound*”) é danosa ao meio ambiente e aos trabalhadores, sendo, portanto, regulada pela legislação de diversos países. Isso incentiva o desenvolvimento de WSPs de composição mais amigável, com menor conteúdo VOC, como por exemplo os de solvente aquoso, a base de silicatos alcalinos (DAVIES *et al.*, 2011; JIAN-HUA *et al.*, 2012). Porém, desenvolver produtos amigáveis sem produzir efeito colateral sobre o desempenho técnico não é tarefa simples (GOODARZI *et al.*, 2014; MELTON, 2017).

Os bem-sucedidos *shop primers* de silicato de etila requerem elevadas quantidades de solvente orgânico (*volatile organic content* - VOC > 650 g/litro) na formulação. O objetivo é ajustar a viscosidade para permitir a aplicação em filme bem fino, que é uma exigência para compatibilidade com a soldagem (DAVIES *et al.*, 2011). O ajuste é necessário para compensar a elevada CVP (concentração de volume de pigmento), decorrente do grande volume de pó de zinco usado para garantir o contato elétrico que proporciona a proteção galvânica (HINDMARSH, 2007). Em outros tipos de WSP, os compostos orgânicos podem se tornar um problema durante soldagem. Se eles fizerem parte das resinas formadoras da película final, vão evaporar com o calor da solda (MELTON, 2017).

Devido à baixa temperatura de vaporização do zinco (907 °C), outro problema dos WSPs tradicionais é a vaporização de zinco durante a soldagem, cujas temperaturas atingem, no mínimo, cerca de 1410 °C. Os vapores de zinco também são prejudiciais à saúde. Além do prejuízo direto, o zinco pode gerar instabilidades no arco que aumentam o volume de gás gerado pelos consumíveis usados na soldagem, aumentando indiretamente o risco de contaminação. Há projetos em busca de soluções para o mercado, como o europeu *WeldaPrime*, que procuram desenvolver formulações mais seguras, livres de zinco, porém mantendo o nível de desempenho dos produtos convencionais (MELTON, 2017). Na seção 2.4 serão discutidos os problemas técnicos trazidos pela presença do zinco em relação à soldabilidade.

2.3 SOLDAGEM

A soldagem pode ser definida como um “processo de união de materiais baseado no estabelecimento de forças de ligação química de natureza similar às atuantes no interior dos próprios materiais, na região de ligação entre os materiais que estão sendo unidos.” É um tipo de método de união que envolve a participação de forças microscópicas - interatômicas e intermoleculares. É o principal processo usado na união permanente de peças metálicas, proporcionando versatilidade, rapidez, segurança e economia (BRACARENSE *et al.*, 2009, p.18).

É um processo muito importante, pois é conduzido em estágios avançados da manufatura, quando o valor agregado das peças é alto. Além disso, por questões de projeto, as zonas que elas devem unir normalmente são pontos de alta concentração de tensão. Considerando estes dois aspectos, conclui-se que o risco de falha é alto e as consequências são graves. Portanto, é imprescindível que sejam operações planejadas e conduzidas de forma adequada, para impedir quaisquer falhas que comprometam o projeto (ASM, 1993, p. 15).

Estes cuidados são muito importantes, pois como a soldagem envolve quase sempre atuação térmica e mecânica nas juntas, as soldas ficam sujeitas a defeitos e descontinuidades, como o aparecimento de tensões residuais, alterações microestruturais, poros ou trincas. Por fim, vale mencionar que o fato de ser uma união permanente e contínua não traz apenas vantagens: não é possível soldar peças quando o projeto prevê desmontagem, e em caso de falha, a continuidade permite que a falha se estenda por toda

a estrutura ao invés de ficar restrita somente à peça falhada, como ocorre no caso de junção via rebite ou parafuso, por exemplo (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 24).

Existem dois grandes grupos em que se pode classificar os processos de soldagem: soldagem por pressão (deformação) e soldagem por fusão. Processos como forjamento, ultrassom, fricção, difusão ou explosão pertencem ao primeiro grupo. Os processos de soldagem por fusão, mais especificamente os processos a arco elétrico, são os de maior importância industrial na atualidade (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 21).

A soldagem por fusão utiliza a fusão do metal de base para realizar a solda (com ou sem metal de adição). Além do arco elétrico, métodos como soldagem a gás (chama) e radiação de alta energia também pertencem a esse grupo (KOU, 2003, p. 3).

2.3.1 Soldagem a Arco Elétrico

O arco elétrico é a fonte de calor mais utilizada na soldagem por fusão, pois apresenta ótimas características, como concentração adequada de energia para fusão, facilidade de controle, baixo custo de equipamento e níveis aceitáveis de risco à saúde (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 50).

Ainda segundo BRACARENSE *et al.* (2009, p. 51), o arco elétrico pode ser definido como “uma descarga elétrica, sustentada através de um gás ionizado, a alta temperatura, conhecido como plasma, podendo produzir energia térmica suficiente para ser usado em soldagem, pela fusão localizada das peças a serem unidas”. O arco normalmente se estabelece entre um eletrodo aproximadamente plano - peça(s) sendo soldada(s) - e outro com formato cilíndrico, chamado também de arame ou vareta.

O arco é eletricamente caracterizado pela diferença de potencial (ddp) entre suas extremidades e pela corrente elétrica que o atravessa. A peça de trabalho pode assumir papel de anodo (polo positivo) ou catodo (polo negativo) no circuito, a depender da técnica usada e do resultado que se deseja obter na solda. É muito importante garantir um arco estável, pois assim ele pode ser controlado mais facilmente pelo soldador, evitando formas e dimensões irregulares no cordão de solda, ou outros defeitos inaceitáveis, como a formação de porosidade excessiva (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 56).

2.3.2 Soldagem a Arco Elétrico na Construção Naval

Os processos de soldagem a arco elétrico mais comuns na construção naval são GMAW (*Gas Metal Arc Welding*), FCAW (*Flux Cored Arc Welding*) e SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*). Dentre eles, o processo com melhor equilíbrio entre limpeza e

velocidade de soldagem máxima é o GMAW, sendo, portanto, selecionado para as análises conduzidas neste trabalho. Os detalhes envolvendo esta escolha serão apresentados a seguir.

2.3.2.1 Soldagem com Eletrodo Revestido (SMAW)

Este é um dos processos de soldagem mais simples e versáteis. Neste processo, o calor para soldagem é gerado por um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de metal revestido e a peça de trabalho. O núcleo do eletrodo (ou alma) é uma vareta metálica, com duas funções principais: conduzir a corrente elétrica e fornecer o metal de adição, que preenche a poça de fusão junto ao metal base (HOBART INSTITUTE OF WELDING TECHNOLOGY, 2012, p. 1).

O revestimento que envolve a alma, ao se decompor com a ação do calor, promove a proteção do arco e da poça de fusão contra contaminantes atmosféricos, respectivamente através da geração de gases que circundam o arco e da formação de uma camada de escória na superfície da poça. A escória é formada pelo material fundido do revestimento (fluxo), menos denso, que entra na poça e migra até sua superfície, antes da solidificação. O revestimento também contém compostos que ajudam na estabilização do arco, ou seja, mantém a corrente fluindo de forma estável (KOU, 2003, p. 11).

O arranjo é simples e versátil: o porta-eletrodo, manuseado pelo soldador, é conectado a um dos terminais da fonte de energia e a peça de trabalho é conectada ao outro (Figura 2). É um processo relativamente portátil e barato, sendo, portanto, frequentemente aplicado em atividades de manutenção e construção no campo. Porém não permite alta produtividade, pois o revestimento não resiste ao uso das correntes elevadas necessárias para atingir altas velocidades de soldagem. Além disso, a escória deve ser removida a cada passe e os eletrodos precisam ser constantemente trocados, já que são consumidos e o comprimento padrão é de apenas 35 cm, o que torna o processo lento e intermitente (KOU, 2003, p. 11).

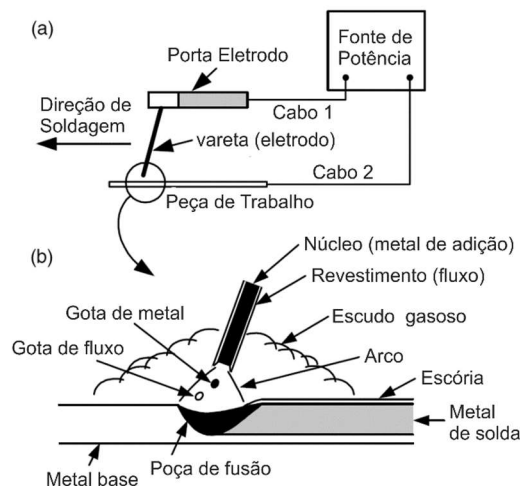


Figura 2: SMAW – (a) esquema geral; (b) detalhe da área de soldagem. Adaptado (KOU, 2003, p. 12).

2.3.2.2 Soldagem a Arco com Proteção Gasosa (GMAW)

Neste processo, o arco elétrico é estabelecido entre a peça de trabalho e um eletrodo metálico contínuo, consumível e nu, isto é, não revestido. Como descrito no próprio nome, a proteção da poça de fusão fica a cargo de um gás ou mistura de gases, inertes ou ativos. Outras duas siglas bem conhecidas para nomear a técnica segundo suas variações são MIG (*Metal Inert Gas*), quando os gases de proteção são inertes (Ar e He), e MAG (*Metal Active Gas*), quando envolve uso de gases ativos (normalmente CO_2). A Figura 3 apresenta um esquema do equipamento básico utilizado no processo GMAW (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 233).

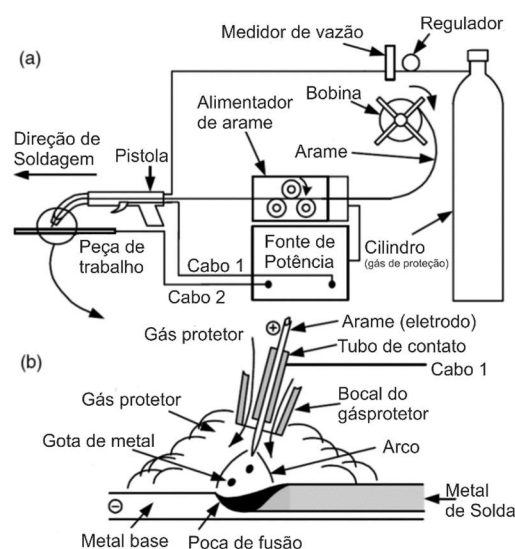


Figura 3: GMAW – (a) esquema geral; (b) detalhe da área de soldagem. Adaptado (KOU, 2003, p. 20).

Misturas ativas (MAG), ricas em CO_2 , ou com CO_2 puro, costumam ser usadas apenas em metais ferrosos, como os aços carbono e aços de baixa liga. O uso de CO_2 nesses tipos de metais não compromete a qualidade da solda, diminui custos e possibilita

maior velocidade e penetração. Misturas de gases inertes (MIG) são mais usadas na soldagem de metais não ferrosos ou de alta liga, apesar de também serem aplicáveis nos aços carbono e de baixa liga (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 233; KOU, 2003, p. 20).

É um processo relativamente limpo, pois não há formação de escória protetora sobre a poça de fusão (como no SMAW). A ausência de escória também torna o processo mais veloz, já que ela não precisa ser removida a cada passe. Em adição, a alimentação automática contínua do eletrodo torna a produtividade desta técnica bem maior que a da soldagem SMAW. Porém, como observado na Figura 3, o equipamento necessário é mais complexo, pois envolve a automação da alimentação do arame e um sistema pressurizado de armazenamento e controle da mistura de gases.

O processo GMAW é bem flexível quanto à capacidade de produzir boas soldas em uma grande variedade de materiais e espessuras. Variáveis como diâmetro do eletrodo, gás de proteção e modo de transferência de metal são interdependentes, devendo ser ajustadas de acordo com cada trabalho (material e espessura), para atingir os resultados desejados (NADZAM, 2014, p. 5).

O modo de transferência de metal do eletrodo para a poça é de particular importância, pois afeta muitas características do processo, tais como: estabilidade do arco, quantidade de gases absorvidos pelo metal fundido, posições de soldagem permitidas e nível de respingos gerados. Os três modos principais são: globular, por curto-circuito e por aerossol (ou “*spray*”). Cada um possui características próprias que se ajustam a diferentes aplicações.

A interdependência de variáveis torna o processo muito sensível aos parâmetros elétricos, o que exige equipamentos precisos, conseqüentemente mais complexos, mais caros e com manutenção rigorosamente em dia. Apesar da maior complexidade, a soldagem GMAW (junto à soldagem FCAW – com arames tubulares) apresenta amplo crescimento na sua utilização industrial, pois quando as condições permitem (local, material, espessura, posição), a tendência é substituir a soldagem SMAW por GMAW, automatizando o processo para aumentar a produtividade (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 235).

2.3.3 Outros Processos de Soldagem

Existem inúmeros processos de soldagem por fusão. A Tabela 1, a seguir, apresenta uma relação concisa das características dos principais processos, incluindo os já apresentados.

Tabela 1: Principais técnicas de soldagem por fusão. Adaptado (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 22).

Processo	Fonte de Calor	Tipo de Corrente e Polaridade	Agente Protetor	Outras Características	Aplicações
Soldagem por Eletro-Escória	Aquecimento por resistência da escória líquida	▪ Contínua ou alternada	▪ Escória	▪ Automática/mecanizada ▪ Junta na vertical ▪ Arame alimentado mecanicamente na poça ▪ Não existe arco elétrico	▪ Aços carbono, baixa e alta liga, espessura ≥ 50 mm ▪ Soldagem de peças de grande espessura, eixos etc
Soldagem a Arco Submerso (SAW)	Arco elétrico	▪ Contínua ou alternada ▪ Eletrodo +	▪ Escória	▪ Automática/mecanizada ou semiautomática ▪ O arco arde sob uma camada de fluxo granular	▪ Aços carbono, baixa/alta liga ▪ Espessura ≥ 10 mm. ▪ Posição plana ou horizontal de peças estruturais, tanques, vasos de pressão etc
Soldagem com Eletro. Revestido (SMAW)	Arco elétrico	▪ Contínua ou alternada ▪ Eletrodo + ou -	▪ Escória e gases gerados	▪ Manual ▪ Vareta metálica recoberta por camada de fluxo	▪ Quase todos os metais, exceto cobre puro, metais preciosos, reativos e de baixo ponto de fusão ▪ Usado na soldagem em geral
Soldagem com Arame Tubular (FCAW)	Arco elétrico	▪ Contínua ▪ Eletrodo +	▪ Escória e gases gerados ou fornecidos por fonte externa. Em geral o CO ₂	▪ Automática ou semiautomática ▪ Fluxo contido dentro de arame tubular de pequeno diâmetro	▪ Aços carbono, baixa e alta liga com espessura ≥ 1 mm. Soldagem de chapas, tubos etc
Soldagem MIG/MAG (GMAW)	Arco elétrico	▪ Contínua ▪ Eletrodo +	▪ Argônio ▪ Hélio ▪ Argônio + O₂ ▪ Argônio + CO₂ ▪ CO₂	▪ Automática/mecanizada ▪ O arame é sólido	▪ Aços carbono, baixa e alta liga, não ferrosos, com espessura ≥ 1 mm. Soldagem de tubos, chapas etc ▪ Qualquer posição
Soldagem a Plasma (PAW)	Arco elétrico	▪ Contínua ▪ Eletrodo -	▪ Argônio ▪ Hélio ▪ Argônio + Hidrogênio	▪ Manual ou automática ▪ Arame adicionado separadamente ▪ Eletrodo não consumível de tungstênio ▪ Arco constrito por bocal	▪ Todos os metais importantes em engenharia, exceto Zn, Be e suas ligas, com espessura de até 1,5 mm ▪ Passes de raiz
Soldagem TIG (GTAW)	Arco elétrico	▪ Contínua ou alternada ▪ Eletrodo -	▪ Argônio ▪ Hélio ▪ Argônio + Hélio	▪ Manual ou automática ▪ Eletrodo não consumível de tungstênio ▪ O arame é adicionado separadamente	▪ Todos os metais, exceto Zn, Be e suas ligas ▪ Espessura entre 1 e 6 mm ▪ Soldagem de não ferrosos e aços inox ▪ Passe de raiz de soldas em tubulações
Soldagem por Feixe de Elétrons	Feixe de elétrons	▪ Contínua ▪ Alta tensão ▪ Peça +	▪ Vacúo (=10 ⁻⁴ mmHg)	▪ Automática ▪ Em geral, sem metal de adição ▪ Feixe de elétrons permite uma elevada concentração de energia	▪ Todos os metais, exceto nos casos de evolução de gases ou vaporização excessiva, em geral, a partir de 25 mm de espessura ▪ Indústria nuclear e aeroespacial
Soldagem a Laser	Feixe de luz	-	▪ Argônio ▪ Hélio	▪ Automática ▪ Em geral, sem metal de adição ▪ Laser permite uma elevada concentração de energia	▪ Todos os metais, exceto nos casos de evolução de gases ou vaporização excessiva ▪ Indústria automobilística, nuclear e aeroespacial
Soldagem a Gás	Chama oxi-acetilênica	-	▪ Gás (CO, H₂, CO₂, H₂O)	▪ Manual ▪ Arame adicionado separadamente	▪ Soldagem manual de aço carbono, Cu, Al, Zn, Pb e bronze. ▪ Soldagem de chapas finas e tubos de pequeno diâmetro

2.3.4 Geometrias Básicas de Juntas de Soldagem

Uma junta é definida como a junção de partes que serão ou já estão unidas. Há cinco tipos básicos de arranjos geométricos usados como juntas de soldagem. Eles são apresentados na Figura 4.

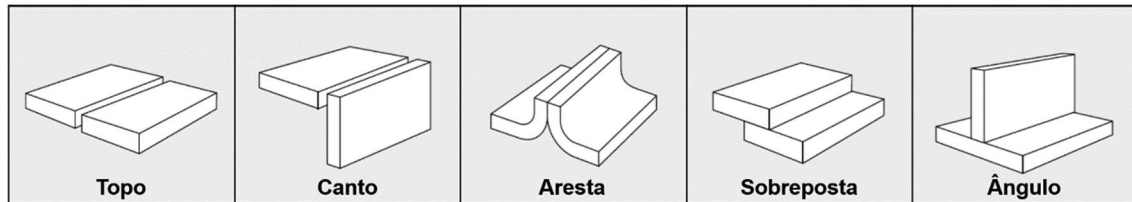


Figura 4: Tipos básicos de junta para soldagem. Adaptado (HIWT, 2012, p. 34).

As aberturas (ou sulcos) feitas nas peças na região da junta são chamadas de chanfros. É o tipo de chanfro que determina o espaço que a solda preenche. A geometria do chanfro também afeta a liberdade de acesso à junta, ou seja, pode limitar os processos e/ou ângulos de ataque que podem ser usados na soldagem. Algumas combinações comuns de juntas e chanfros são apresentadas na Figura 5.

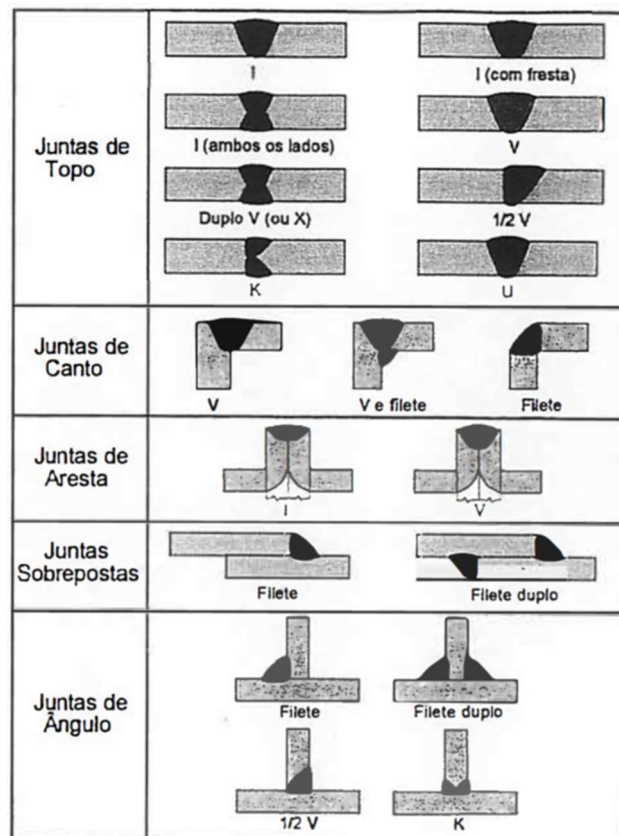


Figura 5: Combinações comuns de juntas e chanfros. Fonte: (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 31).

As variações na orientação espacial destes arranjos são chamadas de posições de soldagem. A posição influencia a soldagem, podendo até impedir o uso de alguns processos. Os padrões de posicionamento mais comuns são apresentados na Figura 6.

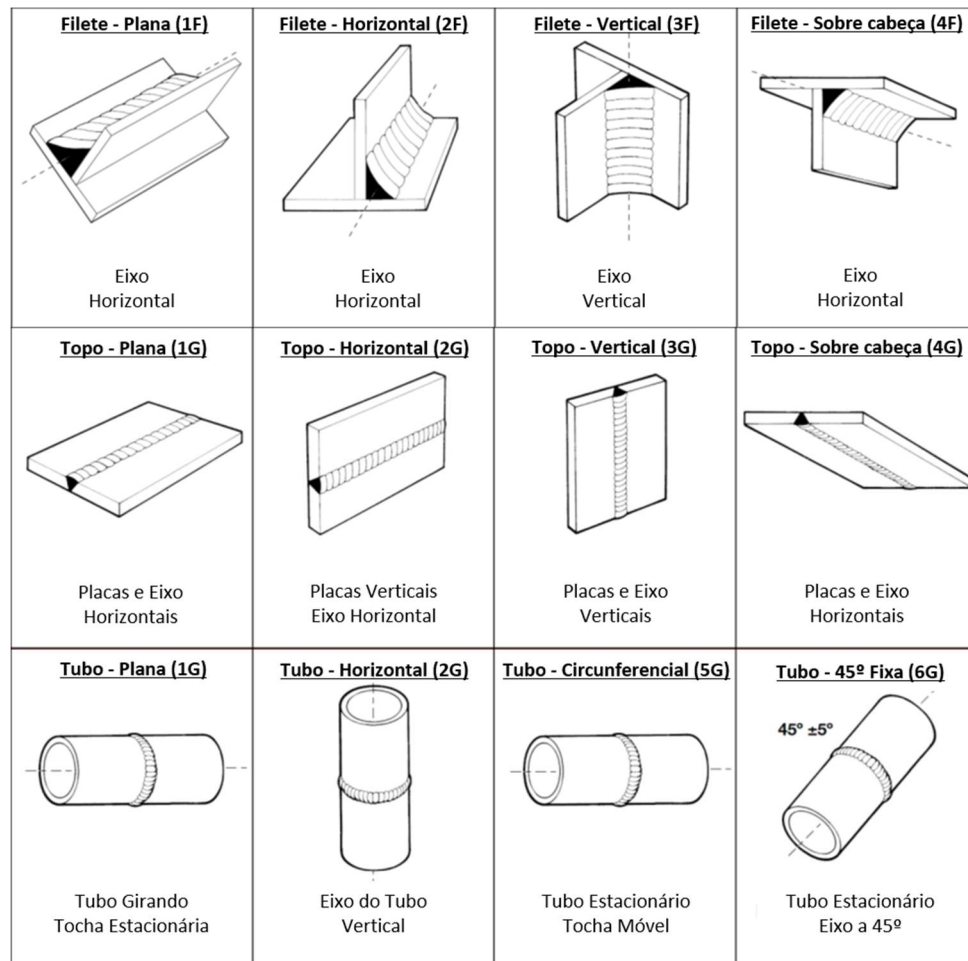


Figura 6: Posições de soldagem. Adaptado (HIWT, 2012, p. 36).

Todos estes aspectos geométricos são importantes no âmbito da soldagem com WSPs, pois eles influenciam o movimento dos gases gerados durante a soldagem na poça de fusão, facilitando ou dificultando sua fuga para a atmosfera.

2.3.5 Preparação de Juntas e Qualidade de Solda

Obter soldas de boa qualidade exige preparação adequada da junta, o que inclui uma superfície limpa, bem acabada e com dimensionamento correto. De maneira geral, a junta e as áreas adjacentes devem estar livres de ferrugem, incrustações, óxidos, sujeira, umidade, óleo, graxa e outros materiais baseados em hidrocarbonetos. A presença de materiais estranhos pode contaminar a solda e provocar defeitos graves. As superfícies da junta não devem conter defeitos que excedam os limites normativos. Caso existam, tais

defeitos devem ser reparados ou, quando não for possível, a peça deve ser substituída. Há normas de soldagem que estabelecem limites toleráveis no que diz respeito à preparação das juntas de soldagem, como por exemplo a AWS D1.1/D1.1M:2015, da *American Welding Society* (AWS, 2015, p. 170; WEMAN, 2012, p. 94).

Revestimentos e resquícios de revestimento são considerados materiais estranhos e devem ser completamente removidos da junta antes da soldagem. A exceção, inclusive prevista na norma AWS D1.1M, é quando o revestimento é devidamente desenvolvido e aplicado de forma que haja compatibilidade com a soldagem, sem comprometer as exigências de qualidade estabelecidas na norma. Isto quer dizer que se for comprovado que o uso de determinado revestimento não faz com que a solda seja reprovada quanto às exigências de qualidade da norma, então o uso do produto é permitido pela norma (AWS, 2015, p. 170).

Em suma, a leitura que se faz disso é: a norma não proíbe o uso de produtos como os WSPs, mas exige que os procedimentos de soldagem que os incluem sejam devidamente qualificados. Essa cautela é necessária, já que os WSPs não são compatíveis com toda combinação possível entre os diversos aspectos da soldagem (juntas, processos, espessuras, posições, eletrodos, chanfros, velocidade, etc.). O uso deles apresenta resultados satisfatórios em alguns casos e em outros não, portanto é preciso qualificar individualmente cada combinação entre WSP e procedimento de soldagem.

2.3.6 Aspectos Térmicos da Soldagem a Arco Elétrico

Na soldagem por fusão a junta precisa ser aquecida até uma temperatura adequada para que a poça de fusão seja formada. Mais especificamente, na soldagem a arco elétrico, a fonte de calor é o próprio arco, sendo inclusive uma fonte de grande intensidade (energia/área). O fluxo de calor pode ser dividido em duas etapas básicas: fornecimento de calor à junta e dissipação do calor pela peça de trabalho. O calor gerado pelo arco pode ser estimado com base nos seus parâmetros elétricos:

$$Q = V * I * t \quad (1)$$

onde Q é a energia térmica gerada (joules), V é a ddp (volts), I é a corrente elétrica (amperes) e t o tempo de duração do arco (segundos). Altas temperaturas são mantidas no arco para que o plasma permaneça ionizado, conduzindo corrente. Entretanto, a distribuição de temperatura no arco varia de caso a caso, dependendo sempre das

condições de soldagem. Por exemplo, altas correntes geram mais energia, aumentando a temperatura no arco (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 56).

Um parâmetro muito importante é o aporte térmico (H), definido como a quantidade de energia fornecida à junta por unidade de comprimento da mesma. Com base na eq. (1), e tomando η como a eficiência térmica do processo a arco, resulta:

$$H = \frac{\eta * Q}{\Delta x} = \frac{\eta * V * I}{\vartheta} \quad (2)$$

onde Δx é a distância percorrida durante o tempo de fornecimento da quantidade de calor Q , e ϑ é a velocidade de soldagem (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 88).

A segunda fase (dissipação de calor pela peça) é influenciada pela interação entre características do processo, como o aporte térmico, e características da junta, como difusividade térmica do metal base e espessura da peça de trabalho. O calor dissipado faz com que cada ponto da peça próximo à junta sofra variações de temperatura devido à passagem (aproximação e afastamento) da fonte de calor. Ao fixar um ponto e considerar a variação de sua temperatura ao longo do tempo, fica estabelecido o ciclo térmico de aquecimento e resfriamento que aquele ponto sofreu. O gráfico da Figura 7 representa este fenômeno (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 88-89).

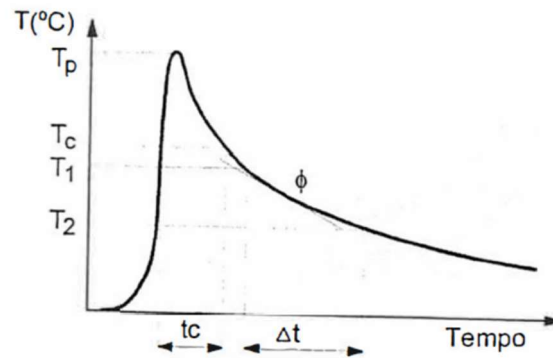


Figura 7: Ciclo térmico em ponto próximo à junta soldada. T_p = temperatura máxima; t_c = tempo de permanência acima de uma temperatura crítica T_c ; ϕ = velocidade de resfriamento entre T_1 e T_2 ; Δt = tempo de resfriamento entre T_1 e T_2 . Fonte (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 89-90).

Quanto maior o aporte térmico ou mais próximo da junta o ponto estiver, maiores são as temperaturas atingidas ao longo do ciclo térmico, bem como as alterações sofridas pelo metal de base. A região próxima à junta que não funde, mas tem sua microestrutura e/ou propriedades alteradas pelo ciclo térmico, é chamada de zona termicamente afetada (ZTA). Ela está representada na Figura 8 (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 89-92).

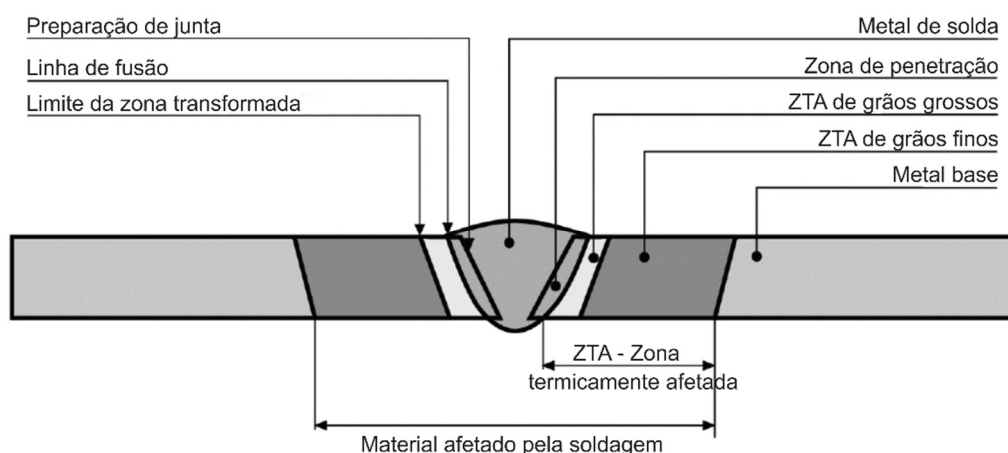


Figura 8: Zona termicamente afetada (ZTA) e outros limites. Adaptado (WEMAN, 2012, p. 191).

No caso de soldagem em superfícies revestidas com WSPs, o conceito de ZTA pode ser estendido ao revestimento, já que este também é submetido a um ciclo térmico devido à passagem da fonte. Um dos interesses desta dissertação é detectar a extensão desta zona no revestimento e até que ponto ela compromete ou não as funções dele.

No que diz respeito à poça de fusão, um parâmetro muito importante do ciclo térmico é a velocidade de resfriamento, pois determina as microestruturas formadas e controla a movimentação de gases na poça. Em procedimentos de soldagem que envolvem maior geração de gases, como no uso de WSPs, a importância desse parâmetro é ainda mais prevalente, pois o aprisionamento de gases pode gerar porosidade excessiva, inutilizando a solda.

2.3.7 Segurança e Saúde

A soldagem é uma atividade sujeita a alguns riscos, normalmente associados à alta temperatura característica do processo. No caso da soldagem a arco elétrico, os principais são: incêndios e explosões, choque elétrico, exposição à radiação do arco e exposição a fumos e gases prejudiciais à saúde (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 43).

Quanto aos dois primeiros problemas (envolvendo combustão e eletricidade), a ação preventiva é muito importante, isto é, os equipamentos de soldagem devem estar apropriadamente instalados, aterrados e em boas condições de trabalho. A adequação do ambiente de trabalho também faz parte das medidas preventivas essenciais. O ambiente deve ser mantido seco e livre de materiais inflamáveis, voláteis ou explosivos, minimizando assim os riscos de choque, incêndio e explosão (HIWT, 2012, p. 70-71).

Simultaneamente, medidas protetivas são de igual importância. O uso de EPI (equipamento de proteção individual) adequado protege o corpo humano das exposições

inerentes ao processo (radiação ultravioleta e infravermelha, calor, fagulhas, fumos) e também de possíveis acidentes (respingos de material fundido, choques, incêndios) (HIWT, 2012, p. 70-71). O equipamento básico inclui capacete protetor (com filtros de radiação), óculos protetores e vestimentas de couro (proteção de pescoço, jaqueta, avental, luvas e botas). Quanto à emissão de fumos, se o ambiente não for bem ventilado e/ou o procedimento envolver emissão excessiva, é necessário usar equipamento respiratório apropriado. A Figura 9 ilustra os equipamentos descritos (WEMAN, 2012, p. 180).

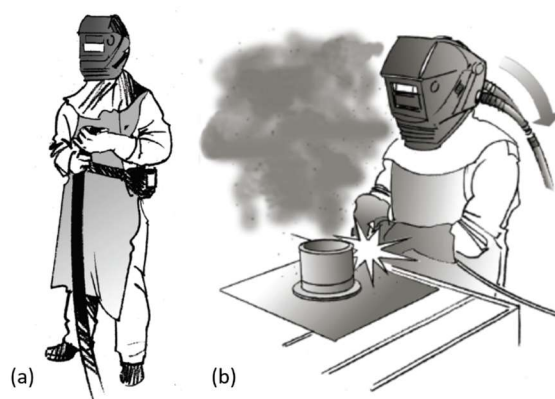


Figura 9: (a) EPI básico de soldagem; (b) Capacete especial de respiração. Adaptado (WEMAN, 2012, p. 180).

2.4 INTERAÇÃO WSP - SOLDAGEM

2.4.1 Soldabilidade

A soldabilidade de um material é sua capacidade de ser soldado sob as condições de um determinado procedimento de soldagem e formar uma estrutura que tenha desempenho satisfatório no serviço para o qual foi projetada. Portanto, a soldabilidade de um material é mutável, depende tanto do material quanto do procedimento utilizado (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 145).

Como já comentado, WSPs não são produtos de compatibilidade universal. Portanto, determinar o nível de soldabilidade de um WSP é determinar o quanto ele afeta a soldabilidade do material no qual foi aplicado (HINDMARSH, 2007).

Normalmente é preciso fazer adaptações no procedimento de soldagem para soldar adequadamente um metal revestido com WSP. Então, a soldabilidade do WSP está diretamente ligada ao impacto das adaptações exigidas, principalmente com respeito à produtividade/custo. Por exemplo, é comum elas envolverem diminuição da velocidade de soldagem, o que pode acarretar uma queda de produtividade inadmissível. A questão

poderia ser mais bem resolvida com o uso de um WSP diferente, ou de outro processo de soldagem. Segundo (VOLPONE; MUELLER, 2006), há vários fatores que controlam o problema e que podem ser trabalhados para resolvê-lo. Eles podem ser incluídos nos seguintes grupos fundamentais:

- Tipo de WSP
- Espessura da película seca
- Controle de qualidade na aplicação do primer
- Processo de soldagem

A seguir são descritos os principais problemas de soldabilidade causados pelo uso de WSPs. Ao longo desta seção, são abordados aspectos relevantes quanto à ocorrência e tratamento dos problemas apresentados.

2.4.1.1 Porosidade

O calor do arco elétrico decompõe e vaporiza o WSP na área soldada. Os gases gerados podem ser aprisionados no metal de solda durante o processo de resfriamento e solidificação, deixando espaços descontínuos, “vazios” (poros), no interior ou na superfície da solda. A porosidade varia quanto ao formato e agrupamento dessas cavidades, como esquematizado na Figura 10. É comum usar o termo “pite” para fazer referência aos poros que afloram na superfície da solda (AHSAN *et al.*, 2016; BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 103; YUAN *et al.*, 2016).

No exemplo da Figura 11, comparando a vista superior com o corte longitudinal, é possível notar que alguns dos poros afloram, formando pites. A Figura 12 apresenta mais alguns exemplos de ocorrência de porosidade.

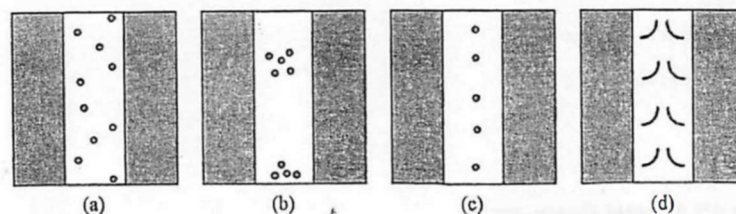


Figura 10: Formas de porosidade. (a) distribuída; (b) agrupada; (c) alinhada; (d) vermicular. Fonte (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 103).

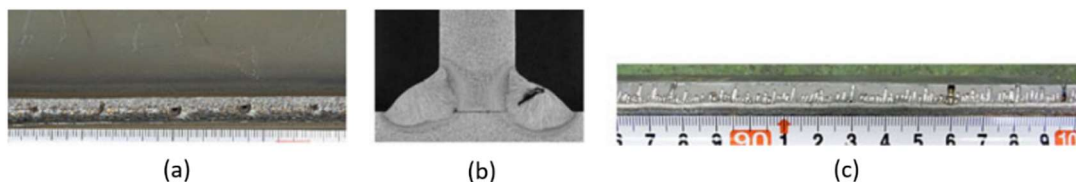


Figura 11: (a) vista superior do cordão de solda; (b) macrografia de seção transversal; (c) seção longitudinal (superfície de fratura). Adaptado (YUAN *et al.*, 2016).

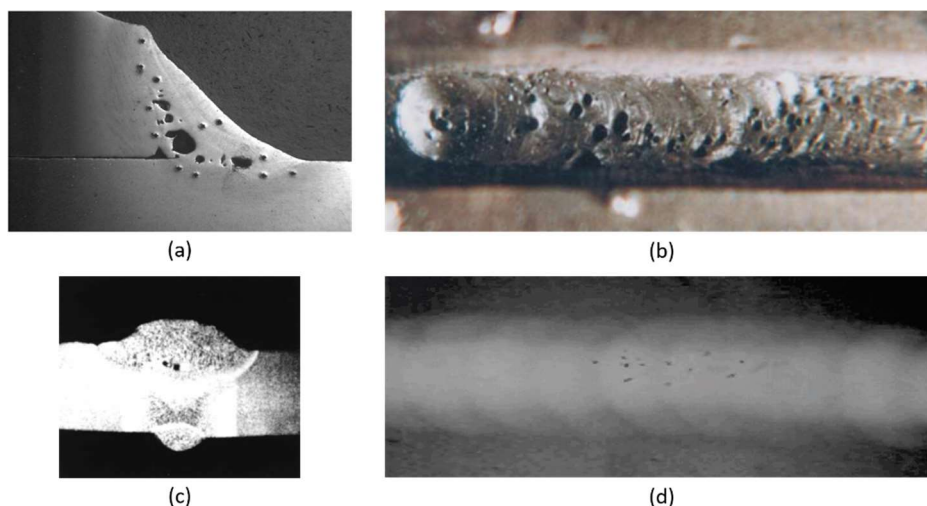


Figura 12: (a) corte transversal de solda tipo filete em junta sobreposta, porosidade interna, fonte (POROSITY, 2017); (b) vista superior de cordão de solda, porosidade em pites, fonte (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 555); (c) corte transversal de solda de topo, porosidade interna, fonte (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 598); (d) radiografia de vista superior de cordão de solda com pequenos poros visíveis, fonte (WEMAN, 2012, p. 95).

A existência de porosidade excessiva no cordão de solda compromete a resistência mecânica da junta, inclusive a resistência à fadiga (AHSAN *et al.*, 2016). Por exemplo, um problema característico é a redução da seção transversal efetiva da junta (BRACARENSE *et al.*, 2009, p. 103).

O comportamento estático das juntas soldadas frente à porosidade é mais previsível que o dinâmico. Por exemplo, testes com diversos tipos de metal base revelaram que volumes porosos equivalentes a menos de 3% do volume total possuem efeito insignificante sobre o limite de escoamento (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 556).

O mesmo não pode ser dito em relação ao comportamento dinâmico. Neste caso, o projetista tem que investigar mais detalhadamente os efeitos da porosidade em juntas sujeitas ao tipo de carregamento específico do projeto em que trabalha. Só assim poderá especificar limites de segurança adequados. A resistência à fadiga se encaixa neste último tipo de comportamento. Apesar das influências serem diferentes em diferentes tipos de solda (como filete e de topo por exemplo), de maneira geral, a porosidade exposta (pites) é considerada mais prejudicial que a porosidade interna (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 556).

No caso dos WSPs ricos em zinco, o problema da porosidade é mais crítico. As temperaturas de fusão (420 °C) e vaporização (907 °C) do zinco são baixas quando comparadas à temperatura de fusão dos aços, que começam a fundir a partir dos 1410 °C. A consequência é a formação de vapor de zinco de alta pressão, que pode ficar aprisionado na poça após a solidificação, se não houver tempo suficiente para que escape. O aporte de calor desempenha papel importantíssimo na formação e no deslocamento de bolhas de vapor através da poça. Diversos estudos mostram que para combater a formação de porosidade, o uso de aporte térmico mais elevado pode ser uma solução, pois dessa forma a velocidade de resfriamento é menor, mantendo a poça de fusão por mais tempo no estado líquido, permitindo que as bolhas escapem antes da solidificação (AHSAN *et al.*, 2016).

Os problemas referentes à presença de zinco são similares aos que afligem a soldagem de aços galvanizados (revestidos com zinco puro). No caso dos galvanizados o problema é mais grave, pois a quantidade de zinco presente é muito maior que nos WSPs. Apesar de ser usado há muito tempo, o aço galvanizado ainda causa problemas de soldabilidade, e não só na soldagem a arco elétrico. Por exemplo, a soldagem a laser de aço galvanizado ainda enfrenta desafios em aplicações específicas, que nem sempre são superados, o que impede uma aplicação mais abrangente do processo. Um bom exemplo é a indústria automotiva, onde o aço galvanizado é largamente utilizado devido à excelente resistência à corrosão que oferece. Nesta indústria, a junta sobreposta é frequente, o que agrava o quadro, pois, como será discutido adiante, é uma das juntas mais problemáticas em relação ao aprisionamento de zinco vaporizado na poça de fusão. (YANG; TAO, 2017).

Uma das características ligadas à escolha do alumínio como pigmento alternativo em WSPs é seu alto ponto de vaporização (2519 °C), que acaba por evitar os problemas descritos acima. Os detalhes serão discutidos mais adiante, na seção que trata das propostas de alteração na fórmula do WSP de referência.

Além do zinco, embora em menor quantidade, os compostos orgânicos dos WSPs de película orgânica também produzem gases durante a soldagem, pois são facilmente degradados pelo calor. Além dos problemas de resistência mecânica diretamente causados pela porosidade, a depender de sua natureza, os gases aprisionados em poros internos também podem causar defeitos por fragilização localizada do metal circundante (HINDMARSH, 2007).

2.4.1.2 Instabilidade de Arco e Respingos

Os gases gerados pela combustão de material orgânico ou evaporação de zinco tendem a entrar na coluna do arco elétrico, causando a queda de sua resistência intrínseca, que por sua vez provoca a formação de pulsos e borrifos de metal fundido, desestabilizando o arco. A eficiência da soldagem é prejudicada, com diminuição de velocidade variável, a depender do processo utilizado (VOLPONE; MUELLER, 2006).

Um arco instável é mais difícil de ser controlado pelo soldador, e isso envolve outros riscos além da queda de produtividade. Mesmo soldando de forma cuidadosa, mais lentamente, pode haver perda de qualidade, como por exemplo a formação de cordões irregulares e/ou aumento da incidência de porosidade (BRACARENSE *et al.*, 2009).

A soldagem a laser na presença de zinco sofre com consequências similares, sendo frequente a ocorrência de respingos ao longo de todo o cordão (YANG; TAO, 2017).

2.4.1.3 Queda de Eficiência e Desgaste de Eletrodo (RSW)

Cabe citar ainda outro problema causado pela presença de zinco no revestimento, desta vez de caráter um pouco diferente, característico da soldagem RSW (“*resistance spot welding*” – soldagem por pontos por resistência).

O zinco tem baixa resistência elétrica, o que diminui a taxa de geração de calor na interface das superfícies sendo soldadas. Acrescenta-se a isso sua alta condutividade térmica, que acelera a dissipação de calor. Esses dois fatores exigem uma compensação para que a solda seja realizada, sendo necessárias correntes, forças e tempos de soldagem maiores, aumentando os custos e diminuindo a produtividade (LIN *et al.*, 2018). Além disso, o zinco da face externa da chapa, em contato com o eletrodo, se combina com o cobre do mesmo, formando ligações locais entre a peça e o eletrodo. A falha dessas ligações causa erosão progressiva do eletrodo, aumentando a área da seção de sua extremidade e diminuindo a densidade de corrente. Isso acaba exigindo o uso de correntes maiores ou interrupções para troca/reparo do eletrodo, ambas ações que oneram o processo de soldagem. Esses problemas têm estimulado o desenvolvimento de revestimentos de eletrodo que possam combatê-los (ZOU *et al.*, 2009).

2.4.2 Desempenho do WSP Após a Soldagem

A resistência do WSP ao calor é o principal fator de controle do seu desempenho após a soldagem. O WSP que reveste a junta é completamente degradado e removido pelo

calor do arco, porém só até uma certa distância a partir do centro da junta. Após esse limite, as temperaturas atingidas não são suficientes para remover completamente o WSP, ocorrendo assim uma faixa de transição até a distância em que ele não sofreu alteração alguma (VOLPONE; MUELLER, 2006).

Por exemplo, numa solda de topo, dependendo do processo de soldagem, a temperatura pode atingir cerca de 500 °C numa distância de alguns centímetros do centro da junta. As consequências da degradação podem ser trincas, queima ou descolamento parcial (localizado) no revestimento, dando condição para o desenvolvimento de corrosão nas áreas expostas e sob as áreas descoladas. O problema se estende, pois se as camadas superiores do revestimento final são aplicadas num WSP nesse estado, ocorrem sérios problema de empolamento e aderência, ou seja, o sistema final também perde sua capacidade de proteção anticorrosiva (VOLPONE; MUELLER, 2006).

O problema atinge também a face oposta à solda, principalmente quando as placas são muito finas. Isso é de se esperar, já que o calor se dispersa em todas as direções a partir do arco. A Figura 13 ilustra o problema de forma simplificada no caso de uma solda duplo filete.

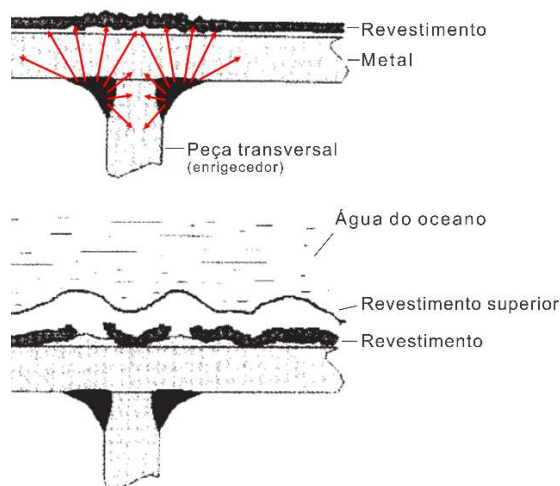


Figura 13: Ação do calor (setas) da soldagem em WSP aplicado na face oposta à solda. Adaptado (VOLPONE; MUELLER, 2006).

2.4.3 Análise da Soldagem a Arco Quanto ao Uso de WSPs

No caso do uso de WSPs, alguns tipos de soldagem são mais susceptíveis à ocorrência de problemas que outros. Tratando deste assunto, segue análise comparativa entre os processos de soldagem predominantes na construção naval e entre os tipos de junta mais críticos em relação à ocorrência de porosidade.

2.4.3.1 Processos de Soldagem

A soldagem SMAW é relativamente menos afetada pelo problema de porosidade (em relação à GMAW), fundamentalmente devido à baixa velocidade do processo. Essa característica faz com que haja mais tempo para que os gases formados escapem pela superfície da poça. A viscosidade da escória fundida é um fator a ser considerado, pois quanto menor for, mais fácil o escape dos gases (VOLPONE; MUELLER, 2006). Ainda com relação à escória, vale lembrar sua importância quanto à geração de resíduos, que implicam em procedimentos de limpeza que minimizem efeitos negativos sobre o desempenho da pintura definitiva. Dentre os processos a arco, este é o que gera maior quantidade de resíduos.

Na soldagem GMAW, apesar de mais limpa, os problemas podem ser graves. Em primeiro lugar, devido à velocidade mais elevada do processo, e em segundo lugar, devido às características da poça de fusão, que é relativamente menor e mais fria, ambos fatores que dificultam a movimentação de gases no seu interior, favorecendo a formação de poros (VOLPONE; MUELLER, 2006). Como a soldagem GMAW é relativamente limpa (em relação à SMAW e FCAW), é possível avaliar de forma mais isolada o efeito da velocidade. Isto ocorre porque fica mais fácil comparar soldas de alta velocidade quando o processo empregado é mais limpo (gera menos resíduos e respingos). Esta característica foi determinante na escolha do processo GMAW como processo de soldagem empregado na confecção dos corpos de prova.

Na soldagem com arames tubulares, ou FCAW (*Fluxed Core Arc Welding*), as velocidades podem ser ainda maiores que na soldagem GMAW, deixando a solda mais susceptível à formação de porosidade. Porém, assim como no caso da soldagem SMAW, o tipo de fluxo afeta o comportamento da poça, o que impede que o fator velocidade seja analisado de forma tão bem isolada quanto no processo GMAW. Por exemplo, arames de fluxo rutílico estão entre os mais prejudiciais, pois, em geral, sua escória fundida é mais viscosa. O desenvolvimento de arames tubulares que diminuem a incidência de porosidade é uma das soluções que evoluiu bastante nos últimos tempos (VOLPONE; MUELLER, 2006).

2.4.3.2 Tipos de Junta

Dentre os tipos mais comuns, juntas de geometria mais aberta, como a de topo por exemplo, costumam sofrer menos com problemas de porosidade, pois os gases gerados podem escapar da poça mais facilmente. Além disso, em muitos casos, os

chanfros são feitos logo antes da soldagem, o que diminui substancialmente o volume de WSP na área da junta (VOLPONE; MUELLER, 2006).

As juntas de ângulo (tipo “T”) e as sobrepostas são bem mais críticas, pois a interface entre as peças configura uma zona confinada com dupla camada de WSP (recobrando ambas as peças). Isso significa que há relativamente bastante WSP presente, e que o único caminho disponível para fuga durante a soldagem é através da poça de fusão (ver Figura 14). O quadro pode ser amenizado caso o procedimento preveja uma pequena folga entre as peças, o que permitiria o escape de parte dos gases pelo lado oposto. Porém, esta estratégia só é eficaz se a solda for do tipo filete simples. Se for filete duplo, o cordão da primeira solda bloqueia a folga entre as placas, eliminando a rota de fuga alternativa dos gases gerados durante a soldagem do segundo lado (YUAN *et al.*, 2016).

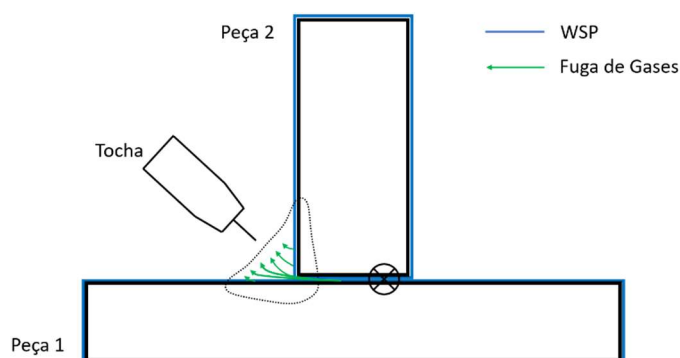


Figura 14: Esquema representando soldagem tipo filete em junta de ângulo. Com a direção oposta bloqueada (lado direito da junta), os gases gerados durante a soldagem do lado esquerdo só podem escapar através da própria poça de fusão (caminho das setas). Formas de bloqueio: chapas com folga próxima de zero (pouquíssimas rotas de fuga), ou solda tipo filete duplo, onde o cordão do primeiro filete (feito no lado direito) garante bloqueio completo da rota de escape.

O problema costuma ser mais grave na combinação entre junta sobreposta e solda em filete duplo. As juntas sobrepostas possuem maior área de contato que as juntas em “T”, conseqüentemente o volume de WSP confinado acaba sendo maior, gerando mais gases durante a soldagem (AHSAN *et al.*, 2016).

As soldas do tipo 2F (Figura 6 – filete horizontal em “T”) são muito comuns na construção naval e na construção de pontes. Na construção naval, por exemplo, representam cerca de 70% do comprimento total dos trabalhos de soldagem realizados (YOKOTA *et al.*, 2012). Considerando a abrangência do uso deste tipo de junta soldada e os problemas de soldabilidade decorrentes da aplicação de WSPs, fica evidente a importância de estudar o tema.

2.5 ENSAIOS NORMALIZADOS PARA WSP

Segue breve descrição de duas normas que orientam a realização de ensaios envolvidos na avaliação de qualidade de solda de juntas revestidas com WSP. O programa de ensaios de soldagem deste trabalho foi inspirado por conceitos presentes na literatura e partilhados por estas normas.

2.5.1 International Organization for Standardization (ISO) 17652-2:2003

Título: “*Welding - Test for shop primers in relation to welding and allied processes - Part 2: Welding properties of shop primers*”. A norma é de 2003, porém a última revalidação é recente, de 2019 (ISO, 2003).

Esta norma inclui dois procedimentos, um é o “teste de classificação”, mais voltado para comparação entre WSPs diferentes, isto é, classificação de seu desempenho na soldagem de uma junta sobreposta padrão, com procedimento de soldagem padrão. A Figura 15 descreve a junta.

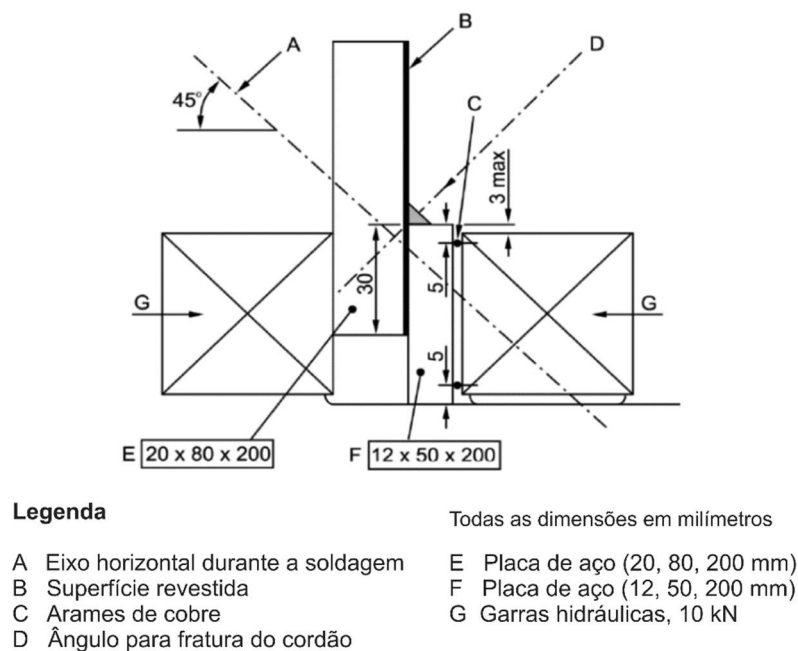


Figura 15: Junta e posicionamento para soldagem – teste de classificação (ISO 17652-2:2003).

O outro é o “teste de soldabilidade”, cujo objetivo é verificar a soldabilidade de combinações específicas entre WSPs, processos de soldagem e tipos de arame/eletrodo. Como mostra a Figura 16, o padrão é uma solda filete em junta tipo “T”, na posição horizontal. Este tipo de junta é mais representativo no que se refere às aplicações práticas da soldagem de aços revestidos na indústria, principalmente no caso da indústria naval.

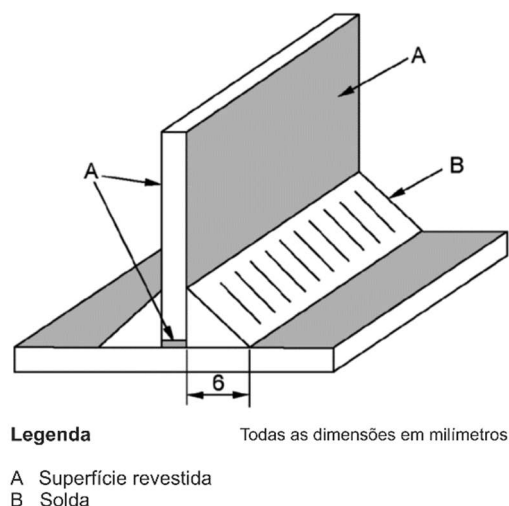


Figura 16: Junta e posicionamento para soldagem – teste de soldabilidade (ISO 17652-2:2003).

Ambos são conduzidos com folga nula na interface entre as peças, justamente para dificultar o escape de zinco por vias alternativas. O vapor de zinco é forçado através da poça de fusão, intensificando a ocorrência de porosidade, o que proporciona maior reprodutibilidade e maior capacidade de diferenciação nos resultados.

2.5.2 American Welding Society (AWS) D3.9:2010

Título: “*Specification for Classification of Weld-Through Paint Primers*” (AWS, 2010). Norma desenvolvida pelo Comitê da AWS para Soldagem em Construção Marítima. Visa disponibilizar um sistema que permite aos fabricantes classificar a soldabilidade de seus WSPs. Assim como no teste de soldabilidade da norma ISO citada, a solda é do tipo filete, em junta do tipo “T”, na posição horizontal.

As dimensões propostas são similares, mas a norma anterior sugere dimensões mínimas enquanto esta estabelece dimensões fixas. A norma AWS também restringe o procedimento de soldagem a ser aplicado. O procedimento deve ser escolhido dentre uma lista de 6 padrões pré-definidos (variando processo e parâmetros de soldagem), incluindo os processos SMAW, GMAW, FCAW e SAW. Para deixar o ensaio bem caracterizado, ainda exige medição criteriosa da espessura do WSP aplicado, já que este é um fator determinante na influência que o produto tem sobre a soldagem. Com esse registro, é possível determinar a espessura máxima que ainda permite obter soldas de boa qualidade.

Cabe destacar que ambas as normas recomendam a realização de um teste de fratura de solda, que permite avaliação direta da sua superfície de fratura. A norma AWS indica ainda que ele deve ser conduzido segundo outra norma própria, a AWS B4.0, que será discutida adiante.

Além do teste de fratura, nenhuma das normas citadas especifica critérios ou métodos de avaliação dos corpos de prova gerados. A avaliação fica a cargo dos objetivos específicos de cada estudo. A Tabela 2 condensa os pontos discutidos acima.

Tabela 2: Normas para avaliação de soldas em aço revestido com WSP – características relevantes.

Norma	Tipo de Solda	Incidência de Porosidade	Limites	Soldagem	Fratura
ISO 17652-2 <i>(teste de classificação)</i>	- Junta Sobreposta - Filete	Pior situação, quanto maior a área de sobreposição, maior a incidência de porosidade	Dimensões fixas	Prevê comparação de WSPs diferentes, mantendo o mesmo procedimento de soldagem	- Teste de fratura de solda filete em junta sobreposta, por aplicação de força em três pontos. - Tensão na raiz.
	- Junta "T" - Filete	Incidência alta, porém normalmente menor que na junta sobreposta, fixados os parâmetros de soldagem	Faixa de dimensões	Mais apropriada para avaliar combinações procedimento-WSP que visam aplicação prática	- Teste de fratura de solda filete. - Tensão na raiz.
AW D3.9	- Junta "T" - Filete	Incidência alta, porém normalmente menor que na junta sobreposta, fixados os parâmetros de soldagem	Dimensões fixas	Similar ao caso acima, porém restringe o procedimento de soldagem à escolha dentre 6 padrões pré-definidos pela norma	- Teste de fratura de solda filete. - Mais detalhado (base: AWS B4.0). - Tensão na raiz.

2.5.3 American Welding Society (AWS) B4.0:2016

Título: “*Standard Methods for Mechanical Testing of Welds*” (AWS, 2016).

A norma contém instruções e esquemas que determinam como executar um ensaio destrutivo, com fratura do cordão de solda, baseado no desenvolvimento de tensões na raiz da solda, a partir da aplicação de forças externas, como pode ser observado na Figura 17. Não estabelece critérios de avaliação dos resultados, isso fica a cargo do avaliador e depende muito dos objetivos do ensaio e do procedimento de soldagem aplicado.

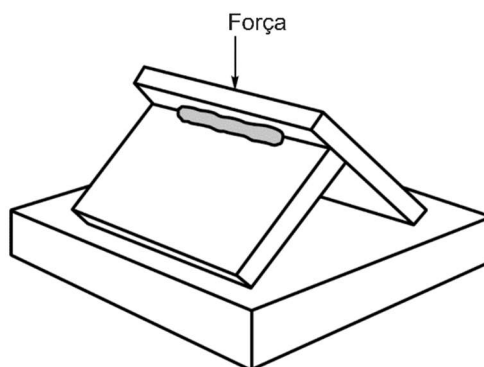


Figura 17: Representação simplificada da direção da força recomendada para fratura de solda tipo filete em junta “T” (AWS B4.0:2016).

2.6 PROPOSTAS DE FORMULAÇÃO

2.6.1 Revestimento com Alumínio como Pigmento Complementar

2.6.1.1 Uso de Alumínio em Revestimentos Anticorrosivos

Além do zinco, outro pigmento metálico comumente usado na formulação de revestimentos em geral é o alumínio, normalmente em flocos (BIEGANSKA *et al.*, 1988; KOLESKE, 2012, p. 250). Teoricamente, ele também é capaz de fornecer proteção galvânica ao ferro, mas isso depende do comportamento da camada de óxido de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que se forma facilmente na superfície dos flocos. Esta camada constitui uma excelente barreira contra corrosão, mas ao mesmo tempo impede o sacrifício galvânico do alumínio (impede contato elétrico devido à alta resistividade), que poderia proteger o aço de forma mais eficiente no caso de falha do revestimento. A depender das condições e tempo de exposição, pode ocorrer dissolução do óxido formado, fazendo com que o alumínio passe a atuar como pigmento ativo (RAMEZANZADEH *et al.*, 2014).

Quando o alumínio atua de forma inativa, a combinação da resistência corrosiva (camada de óxido) com o formato (achatado e alongado) e a orientação (paralela ao substrato) dos flocos faz com que o mecanismo anticorrosivo predominante seja o de barreira, pois as trajetórias sinuosas ao redor dos flocos aumentam o tempo de difusão das espécies (água, gases, íons) através da película seca (BIEGANSKA *et al.*, 1988; HARE; KURNAS, 2000). Se aplicado como pigmento único, apesar das boas propriedades de barreira, a inconsistência na atuação da proteção galvânica faz do alumínio um agente anticorrosivo menos eficaz que o zinco quando se trata da formulação de *shop primers*, e menos ainda no caso dos WSPs, que são aplicados em camadas muito

finas e dependem mais da proteção catódica que do efeito barreira para proteger o substrato.

Seguindo o tom das características discutidas, no contexto dos *shop primers*, a literatura recente indica uma busca pelo desenvolvimento de revestimentos com uso conjugado de alumínio e zinco, seja como pigmentos distintos (RAMEZANZADEH *et al.*, 2014) ou como ligas Zn-Al (MARQUES; SIMÕES, 2014).

2.6.1.2 Proposta de Formulação – WSP Contendo Alumínio

No contexto dos WSPs, apesar das desvantagens citadas com relação ao quesito proteção anticorrosiva, o alumínio apresenta características vantajosas com relação à soldagem. Os trabalhos citados acima não abordam o uso específico de alumínio em WSPs, apenas em *shop primers* convencionais, ou seja, não foram encontrados trabalhos que abordassem a relação entre a soldagem e a substituição parcial de zinco por alumínio.

A temperatura de vaporização do alumínio é muito maior que a do zinco. Ou seja, diferentemente do zinco, o alumínio não evapora dentro da poça de fusão. Como já discutido, a evolução de zinco gasoso na poça pode causar sérios defeitos (sendo a porosidade o mais preocupante), comprometendo a integridade mecânica do cordão de solda. Além disso, a condutividade do alumínio é ligeiramente superior, não criando, portanto, obstáculo quanto à manutenção da estabilidade do arco elétrico durante a soldagem. Portanto, estas características fazem do alumínio um bom substituto do zinco com relação à soldagem. A Tabela 3 apresenta as propriedades de interesse na comparação entre alumínio e zinco.

Além do exposto acima, o alumínio é um elemento com muita afinidade pelo oxigênio, podendo contribuir benéficamente com a desoxidação da poça de fusão (BRIEN; GUSMAN, 2011, p. 26).

Tabela 3: Propriedades do Zn e Al, CNTP. Fonte: (HAYNES *et al.*, 2016, p. 4.116;p. 12.216).

Propriedades	Zinco	Alumínio
Condutividade Elétrica (MS/m)	18,32	41,32
Temperatura de Fusão (°C)	420	660
Temperatura de Vaporização (°C)	907	2519

Quanto à proteção anticorrosiva, ao substituir parte do teor de zinco por alumínio, espera-se que o mecanismo de proteção por barreira oferecido pelo alumínio

possa compensar, ao menos parcialmente, o decréscimo no efeito de proteção catódica ocasionado pela remoção parcial de zinco. E se as condições forem favoráveis, o alumínio ainda pode atuar como pigmento ativo, minimizando o impacto negativo sobre o efeito de proteção catódica.

Portanto, há razões para acreditar que o saldo do custo-benefício do uso de alumínio em conjunto com zinco possa ser positivo, o que motivou o teste de uma formulação deste tipo, com substituição de 10% de zinco em massa por 10% de alumínio (os detalhes são fornecidos no capítulo de materiais e métodos).

2.6.2 Revestimentos com Nanotubos de Carbono Como Aditivo

2.6.2.1 Grafita, Grafeno e Fibra de Carbono

A grafita é uma fase termodinamicamente estável do carbono em condição ambiente. Sua estrutura é constituída por uma série de camadas atômicas individuais empilhadas. O retículo cristalino de cada camada é formado por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono, unidos por fortes ligações covalentes. Porém, as ligações entre uma camada e outra são fracas (ligações de van der Waals). O grafeno é definido como uma camada atômica individual da estrutura da grafita (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 1). A Figura 18 exhibe as estruturas descritas.

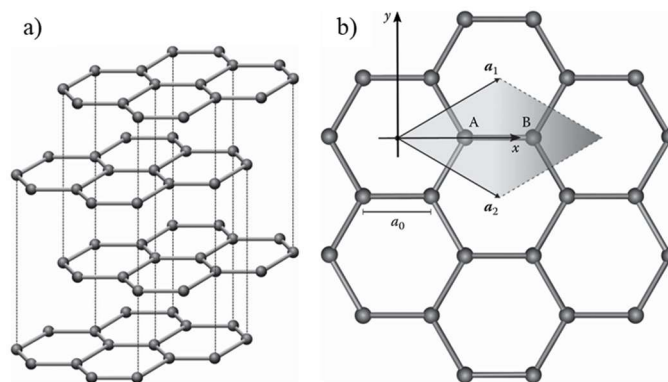


Figura 18: (a) estrutura atômica da grafita com empilhamento Bernal (ABAB); (b) célula unitária primitiva (sombreado) e vetores (a_1 e a_2) do retículo cristalino da camada de grafeno. Fonte: (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 2)

A grafita vem sendo utilizada pela humanidade há muito tempo, mas apenas no século 19 a atenção se voltou para formas não convencionais de se trabalhar com ela. O desenvolvimento da fibra de carbono data de 1879. Sua estrutura atômica consiste na conformação de flocos de grafita em uma estrutura cilíndrica ordenada, fazendo com que a fibra possua alta resistência na direção do eixo longitudinal. É um material de dimensões

macroscópicas e os flocos individuais são pequenos em relação ao diâmetro da fibra. Portanto, os flocos adquirem pouca curvatura durante a conformação, não havendo alterações significativas nas suas propriedades individuais. Uma consequência direta dessa relação de tamanhos é que não há continuidade cilíndrica das camadas individuais de grafeno dos flocos, ou seja, não há uma camada de grafeno que se estenda ao redor de todo o eixo da fibra e se feche sobre si mesma. É esta característica que difere a fibra de carbono dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 5).

2.6.2.2 Nanotubos de Carbono

Em 1985, foi descoberto o buckminsterfulereno (C_{60}), um alótropo de carbono formado por uma camada atômica esférica única, com 60 átomos de carbono. Sua descoberta fez surgir também a ideia de que seria possível desenvolver uma fibra de carbono composta por uma única camada cilíndrica de grafeno, a estrutura que mais tarde veio a ser chamada de nanotubo de carbono (ou CNT, do inglês *carbon nanotube*). Os CNTs se dividem em duas classes: o nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotube*) e o nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotube*). A Figura 19 reúne esquemas representativos dos alótropos mencionados (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 6).

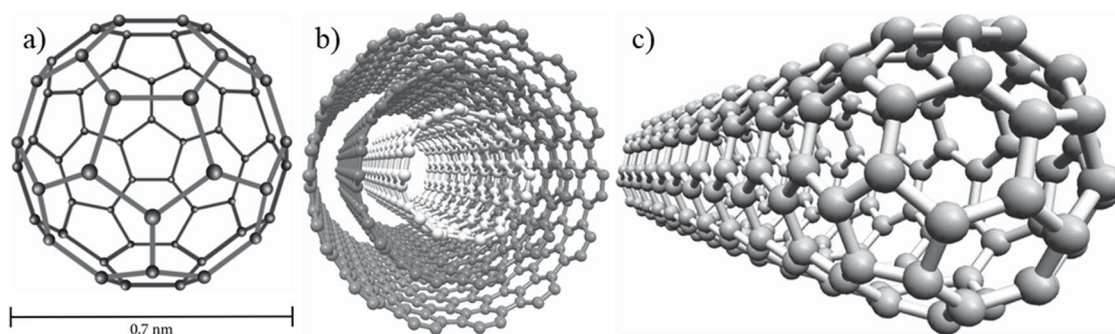


Figura 19: (a) buckminsterfulereno (C_{60}), formado por um retículo de grafeno curvado esféricamente a partir da substituição de alguns hexágonos por pentágonos; (b) MWCNT, formado por cilindros concêntricos contínuos de grafeno; (c) SWCNT, formado por um único cilindro contínuo de grafeno e fechado na extremidade por meia molécula de buckminsterfulereno. Fonte: (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 6-8).

A síntese dos MWCNTs é amplamente creditada a Iijima (1991), mas, de fato, ocorreu pela primeira vez, por acaso, em 1952 (RADUSHKEVICH; LUKYANOVICH, 1952). Na época, não teve sua significância percebida, em parte devido à dificuldade de acesso ao trabalho (publicado em russo) e em parte devido à inexistência do conceito de nanotecnologia na década de 50. Apenas em 1991 os MWCNTs foram redescobertos, e num contexto mais favorável, o campo de pesquisa avançou, com dois grupos

independentes (BETHUNE et al., 1993; IJIMA; ICHIHASHI, 1993) atingindo a síntese dos SWCNTs já em 1993 (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 7).

O fato da camada de grafeno se curvar até formar um cilindro completo tem importantes consequências no que diz respeito às propriedades dos materiais baseados em CNTs. Por exemplo, o módulo de Young é muito maior se comparado com valores obtidos com as fibras de carbono (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 9). E no caso específico dos SWCNTs, o tipo de estrutura de parede única tem relação crucial com as propriedades resultantes, particularmente com relação à condução de elétrons. Como pode ser visto na Figura 20, a variação estrutural decorre das diferentes orientações que a camada de grafeno pode adotar ao se fechar sobre si mesma (LEKAWA-RAUS *et al.*, 2014).

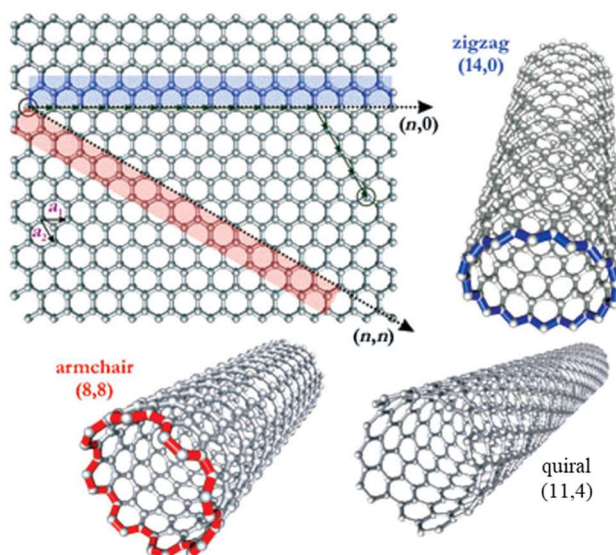


Figura 20: Formação dos três principais tipos de SWCNT a partir dos vetores unitários do retículo de grafeno ($n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$): *armchair* (n,n), *zigzag* ($n,0$), *quiral* (n,m). Fonte: (LEKAWA-RAUS *et al.*, 2014).

Quanto ao grafeno, foi verdadeiramente isolado de forma adequada apenas em 2004, quando foi desenvolvida a primeira técnica confiável capaz de gerar amostras com excelente qualidade cristalina num substrato que permitisse análises subsequentes (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Após esta descoberta, o campo de estudo vem evoluindo com a exploração das notáveis propriedades elétricas e de resistência do grafeno (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 12).

2.6.2.3 Aplicações Tecnológicas dos CNTs

Devido à escala nanométrica dos CNTs e do grafeno, determinar suas propriedades não é tarefa simples. Há diferentes abordagens para efetuar os cálculos e

elas normalmente geram resultados diferentes a depender das amostras utilizadas (tipo, pureza e dimensões dos nanotubos).

Além disso, um dos desafios no desenvolvimento destes materiais é fazer com que as propriedades das estruturas nanoscópicas individuais sejam retidas nas estruturas macroscópicas (LEKAWA-RAUS *et al.*, 2014).

Dito isto, a Tabela 4 compila algumas propriedades que ajudam a ilustrar o potencial de aplicação dos CNTs. Devido às questões citadas acima, deve-se ter em mente que a maioria das medidas (referentes aos alótropos de carbono) apresentadas na tabela não são definitivas. Em alguns casos inclusive, são apontadas duas medidas de fontes diferentes, ou faixas de medidas decorrentes da compilação de medidas de um conjunto de fontes.

Tabela 4: Propriedades físicas, mecânicas e elétricas dos alótropos de carbono. Outros materiais foram incluídos para contextualizar as medidas (como o cobre) e para possibilitar comparações relevantes no contexto da dissertação (como o alumínio).

Material	Massa Específica (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Resistência à Tração (Gpa)	Densidade de Corrente (A/cm ²)	Mobilidade de Elétrons (cm ² /V*s)	Resistividade Elétrica (nΩ*m)
Grafeno (camada única)	-	1.060 ^[d] ; 1.500 ^[e]	130 ^[h]	-	40.000- 100.000 ^[e]	10 ^[l]
SWCNT (único)	1,3 ^[a]	1.000 ^[e] ; 1.250 ^[f]	10-100 ^[a]	> 1,0 x 10 ⁹ ^[e]	10.000- 50.000 ^[e]	10 ^[a]
SWCNT (fibra)	-	-	-	-	-	7143 ^[a]
MWCNT (único)	2,1 ^[a]	1.260 ^[f] ; 1.000-2.000 ^[g]	30-180 ^[g]	1,32 x 10 ⁷ ^[j]	-	50 ^[a]
MWCNT (fibra)	0,4-1,0 ^[a]	20-150 ^[a]	0,5-1,5 ^[a]	-	-	2.000- 58.823,5 ^[a]
Grafita (pl. basal)	2,26 ^[b]	-	-	-	-	2.500- 5.000 ^[b]
Grafita (pl. perpendicular)		-	-	-	-	3 x 10 ⁶ ^[b]
Cobre	8,96 ^[c]	-	-	1,0 x 10 ⁵ ^{[k]*}	-	15,4 ^[c]
Alumínio	2,7 ^[c]	-	-	-	-	24,2 ^[c]
Zinco	7,13 ^[c]	-	-	-	-	54,6 ^[c]
Aço Carbono (AISI-SAE 1020)	7,86 ^[c]	205 ^[c]	0,45 ^[c]	-	-	180 ^[c]
Quartzo (amorfo)	2,2-2,6 ^[c]	-	-	-	-	7,5 x 10 ²⁶ ^[m]

a. (LEKAWA-RAUS *et al.*, 2014); b. (PIERSON, 1993, p. 51); c. (HAYNES *et al.*, 2016, p. 4.84, 12.42, 12.216, 12.234, 15.39); d. (STANKOVICH *et al.*, 2006); e. (TANAKA; IJIMA, 2014, p. 152, 156); f. (POPOV, 2004); g. (JEON *et al.*, 2013); h. (LEE *et al.*, 2008); j. (ANDO *et al.*, 1999); k. (CURRENT Density, 2019); l. (GRAPHENE, 2019); m. (HALPERN, 1998); *obs: cobre 180 nm para circuitos impressos.

Dentre as diversas propriedades atraentes dos CNTs destacam-se: formato tubular, baixa densidade, características de transporte de elétrons que superam as dos

supercondutores, resistência mecânica maior que a de qualquer metal e condutividade térmica que excede a do diamante. As propriedades superiores, a ampla disponibilidade de fontes de carbono e o potencial de produção em larga escala (a baixo custo) desenharam um futuro com ampla utilização de CNTs em aplicações industriais e comerciais (LEKAWA-RAUS *et al.*, 2014).

O desafio atual é atrelar as potenciais aplicações a técnicas de produção escaláveis que permitam controlar as propriedades finais dos materiais baseados em CNTs, visando viabilizar aplicações tecnológicas reais em larga escala. Alguns exemplos de aplicações em desenvolvimento são: monitoramento de defeitos em compósitos poliméricos reforçados com fibras, aprimoramento de tecnologias de exibição de imagem (como o LCD – *liquid crystal display*), desenvolvimento de sensores (biosensores, detecção de gases, sensores de vazão, deformação, massa e pH), células solares, baterias, capacitores, aplicações biomédicas, dispositivos vestíveis (*wearables*), fiação elétrica e dispositivos eletrônicos (LEKAWA-RAUS *et al.*, 2014; PENG *et al.*, 2017, p. 71-347; PROCTOR *et al.*, 2017, p. 223).

É importante mencionar que apesar do grande interesse da comunidade acadêmica pelos SWCNTs, pelo menos por enquanto, a depender do tipo de aplicação, são os MWCNTs que despertam maior interesse comercial, devido ao seu menor custo de produção (PROCTOR *et al.*, 2017, p. 8).

2.6.2.4 Uso de CNTs em Revestimentos Anticorrosivos

No âmbito da tecnologia de revestimentos para proteção de aço carbono, já há trabalhos investigando o uso de MWCNTs como aditivos. O trabalho de PRAVEEN *et al.* (2007), segundo os próprios autores, foi pioneiro na investigação de revestimentos compósitos de MWCNT-zinco. Apesar de tratar de uma classe de revestimento diferente (aplicados por eletrodeposição), os resultados apontaram características que viriam a se repetir em trabalhos futuros, que por sua vez estudaram o uso de MWCNTs em *primers* ricos em zinco de resina epóxi (ou ZRP – *zinc rich primers*).

PRAVEEN *et al.* (2007) compararam o desempenho anticorrosivo da combinação MWCNT-zinco com a eletrodeposição de zinco puro. Foram realizados ensaios eletroquímicos e de perda de massa (imersão 3,5% NaCl), complementados com exposição à névoa salina (solução 5,0% NaCl). Os resultados apontaram para um melhor desempenho da combinação MWCNT-zinco, com menor perda de massa na imersão e levando mais tempo para apresentar os primeiros sinais de corrosão branca na névoa

salina (42 horas, contra 20 horas do revestimento de zinco puro). Imagens SEM (*scanning electron microscope*) revelaram que os MWCNTs se dispersaram bem durante a deposição, aparentemente preenchendo os espaços entre as partículas de zinco (o que é facilitado pela sua escala nanométrica, enquanto as partículas de zinco são micrométricas). Portanto, o efeito barreira seria superior, o que também acaba por explicar os maiores níveis de impedância apresentados pelo revestimento com MWCNTs. Adicionalmente, os autores concluíram que além de deixar menos espaços vazios entre as partículas de zinco, também é provável que os MWCNTs tenham ocupado espaços adjacentes às imperfeições de superfície, tanto do substrato quanto das próprias partículas de zinco. É esta característica de preenchimento de espaços que também foi observada em outros artigos, de maior afinidade com esta dissertação, e que serão abordados adiante.

O trabalho de KHUN *et al.* (2014) aborda o uso de MWCNTs em um revestimento epóxi para liga de alumínio. Não trata da proteção de aço carbono, mas é citado por trabalhos que tratam, pois fez uma análise detalhada das propriedades adesivas e coesivas dos revestimentos (com e sem MWCNTs), sendo uma boa referência relacionada a este quesito. Na presença dos MWCNTs, os resultados revelaram aumento da resistência adesiva, da resistência abrasiva e do módulo de elasticidade.

Entrando na esfera dos revestimentos epóxi, JEON *et al.* (2013) testaram formulações de resina epóxi combinadas com diferentes teores de MWCNT (0%, 0,25% e 0,5% em massa). Os revestimentos foram aplicados com espessura de $150 \pm 10 \mu\text{m}$ e as amostras foram submetidas a uma série de 30 ciclos higrotérmicos (eletrólito NaCl 0,5%), com medidas sendo realizadas a cada 5 ciclos (POTS – *pull-off tensile strength* e EIS – *electrochemical impedance spectroscopy*). Os revestimentos com MWCNTs apresentaram aderência final (POTS) superior ao revestimento que não os continha, com diferença mais evidente ao aumentar o número de ciclos e o teor de MWCNTs. Este resultado foi compatível com as propriedades de alta resistência características dos MWCNTs. A partir dos espectros de impedância (cálculo de capacitância) foi inferido o nível de absorção de água das amostras, revelando que os revestimentos com mais MWCNTs absorveram menos água (e com menor coeficiente de difusão). Este resultado pode ser interpretado como consequência da melhora do efeito de proteção por barreira, e provavelmente tem relação com as ideias de preenchimento de espaço discutidas por PRAVEEN *et al.* (2007). Ao comparar a superfície das amostras, apenas o revestimento sem MWCNTs apresentou empolamento, o que faz sentido ao considerar que foi o que mais absorveu água. A impedância de baixa frequência registrou uma queda considerável

no revestimento sem MWCNTs, o que também pode ser explicado pela maior absorção de água/ocorrência de empolamento.

Dando sequência ao trabalho anterior (mesmo grupo de pesquisa), PARK e SHON (2015) testaram ZRP's epóxi com diferentes teores de zinco (20%, 40%, 60% em volume) e MWCNTs (0%, 0,1%, 0,25%). A metodologia foi similar, sendo acrescentadas medidas de condutividade dos revestimentos e um grupo de amostras com corte em X, que passaram pelos mesmos ciclos higrotérmicos. A condutividade, para cada teor de zinco, foi maior na presença de MWCNTs, indicando influência direta sobre a interconectividade elétrica dos pigmentos do revestimento. Este resultado sugere que os MWCNTs podem facilitar a atuação da proteção catódica. E ainda mais, no caso específico da aplicação em WSPs, uma condutividade adequada do revestimento é indispensável para evitar instabilidades no arco elétrico durante a soldagem. Nas amostras com cortes em X, em cada faixa de teor de zinco, ficou evidente o melhor desempenho dos revestimentos com maiores teores de MWCNTs (ver Figura 21).

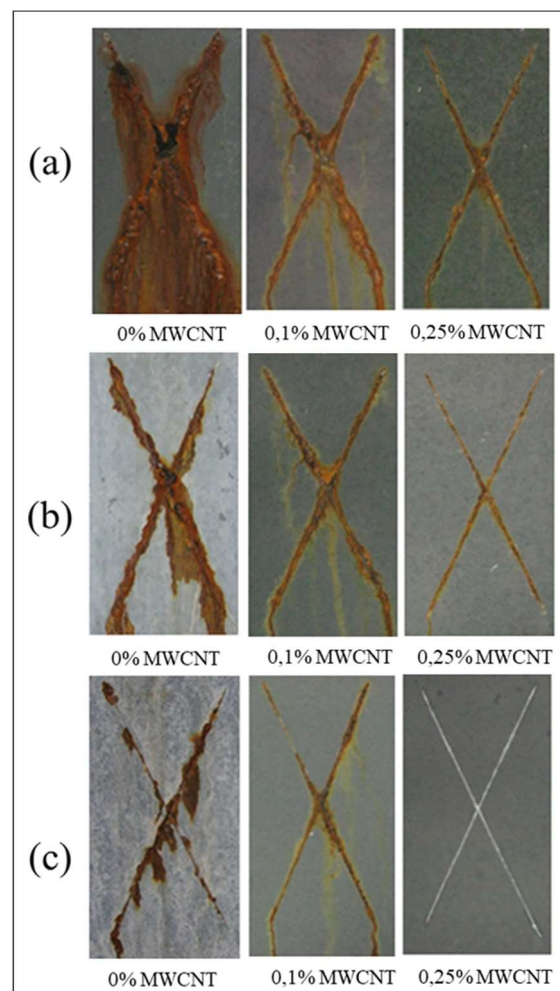


Figura 21: Chapas com corte em X após 30 ciclos higrotérmicos. (a) Zn 20%; (b) Zn 40%; (c) Zn 60%. Adaptado (PARK; SHON, 2015).

De forma semelhante ao trabalho de 2013, PARK e SHON (2015) ainda submeteram outras amostras aos ciclos higrotérmicos (eletrólito NaCl 0,5%), para realizar os ensaios eletroquímicos (EIS) e de aderência (POTS). Assim como da vez anterior, os revestimentos com MWCNTs demonstraram melhor aderência, sendo o efeito mais aparente nas medidas de aderência final (ver Figura 22). A análise da impedância em baixa frequência revelou mais uma vez módulos de impedância menores na presença de MWCNTs, sugerindo que uma quantidade relativamente menor de produtos de corrosão se formou sobre o substrato, concordando com os resultados dos ensaios com cortes em X.

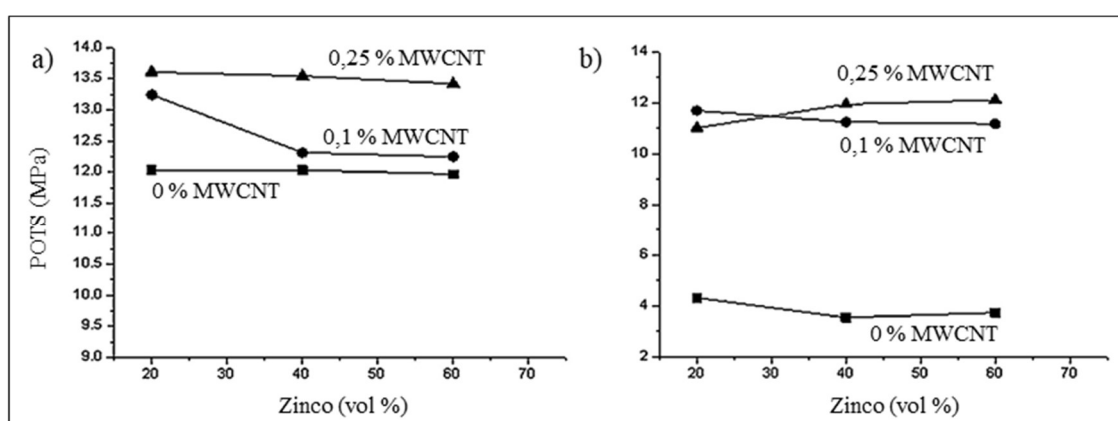


Figura 22: Resultados dos ensaios de aderência. (a) aderência inicial; (b) aderência final. Adaptado (PARK; SHON, 2015).

GERGELY *et al.* (2015), na primeira parte de um extenso trabalho com ZRPs epóxi envolvendo uso de MWCNTs e ICPs (*intrinsic conducting polymers*), investigaram os efeitos que o tamanho e a quantidade de MWCNTs incorporados têm sobre a eficiência de dispersão e ocupação de espaços no revestimento. Na segunda parte do trabalho, GERGELY *et al.* (2014) avaliaram a resposta anticorrosiva das fórmulas desenvolvidas. Apesar da metodologia diferenciada, com uso associado de ICPs e aplicação de *primer* ($35 \pm 5 \mu\text{m}$) e acabamento ($80 \pm 5 \mu\text{m}$), há alguns resultados dignos de nota. Os autores concluíram que o dimensionamento dos MWCNTs influencia os resultados finais, havendo preferência por diâmetros menores e quantidades maiores na busca por melhor desempenho. Além disso, na segunda parte do trabalho são comparadas duas fórmulas de controle, sem ICPs, uma contendo apenas zinco (“z”) e a outra contendo zinco e MWCNTs (“zc”). Os MWCNTs não tiveram efeito positivo, a fórmula “zc” apresentou desempenho inferior, com extensa corrosão da amostra com corte em X exposta à névoa salina (5% NaCl). O registro de potencial de circuito aberto (OCP – *open circuit potential*) revelou potenciais muito elevados (-0,6 Vecs a -0,4 Vecs), principalmente após as 1000

horas (42 dias), indicando queda de eficiência na proteção catódica de “**zc**” a partir deste ponto. Entretanto, é bom mencionar que o tempo de exposição foi bastante prolongado (170 dias em névoa salina 5% NaCl). As fórmulas com uso combinado de MWCNT-ICP-zinco apresentaram melhor resistência anticorrosiva que as fórmulas de controle.

Há ainda dois trabalhos interessantes que avaliam ZRPs epóxi com foco apenas na adição de MWCNTs. CUBIDES e CASTANEDA (2016) compararam fórmulas com diferentes teores de zinco (60%, 70%, 80%, 90% em massa), adicionando teor fixo de MWCNTs em cada uma (< 1% em massa). Uma fórmula sem MWCNTs foi utilizada como controle (Zn70%, com 70% de zinco em massa). É importante citar que o eletrólito utilizado incluiu componentes extras (0,1M NaCl + 0,08M KOH + 0,02M NaOH + 0,001M Ca(OH)₂), para simular o ambiente corrosivo de aços estruturais na presença de concreto.

Foi conduzida uma interpretação conjunta de dados eletroquímicos, microscopia eletrônica de varredura e análise XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*). Um trecho chave do trabalho foi a comparação das fórmulas com e sem MWCNTs (respectivamente MWCNT-Zn70% vs Zn70%), que levou os autores a concluir que ocorreu atuação mista dos mecanismos de barreira e proteção catódica no revestimento MWCNT-Zn70%. As micrografias do revestimento Zn70% mostraram produtos de corrosão do ferro, enquanto nas do MWCNT-Zn70% foram observados produtos de corrosão do zinco. A explicação fornecida é de que, com maior teor de zinco, o mecanismo de barreira fica prejudicado em ambos os revestimentos (menos resina, mais porosidade), mas a presença de MWCNTs compensa o problema de duas formas, reforçando o mecanismo de barreira através do preenchimento de espaços, e ativando de forma mais eficaz o sacrifício galvânico do zinco devido à melhor interconectividade elétrica entre o substrato e as partículas de zinco.

Por fim, num trabalho mais recente, WANG *et al.* (2018) destacam que nenhum dos trabalhos anteriores explorou como os fenômenos erosivos podem afetar a resistência anticorrosiva de ZRPs (de resina epóxi) que utilizam CNTs como aditivo. Para analisar a questão, prepararam amostras intactas (espessura de 127-200 µm) e amostras com erosão simulada (75 µm) para submeter a ensaios corrosivos de imersão. Os revestimentos testados foram os seguintes: ZRP-CNT (0,5-1,0% CNT; 77% zinco em massa) e ZRP (0% CNT; e >80% zinco em massa). Concluíram que no caso da ocorrência de erosão, a presença de CNTs não compensou o menor teor de zinco de ZRP-CNT no sentido de estabelecer uma proteção catódica eficaz.

Este último resultado pode ser um sinal de alerta com relação ao uso de CNTs em um *shop primer*, cuja característica intrínseca é estar sujeito à abrasão e a defeitos. Porém, não seria prudente generalizar conclusões de forma precipitada. Em primeiro lugar, porque WANG *et al.* (2018) não utilizaram o mesmo teor de zinco nos revestimentos comparados (e ainda mais, pela descrição são de fornecedores diferentes e podem ter outros constituintes que influenciaram o resultado). E em segundo lugar, porque as condições de imersão foram bem agressivas (eletrólito saturado com CO₂, pH ácido (3,5-5,3), temperatura de 60 °C e 2000 ppm Cl⁻). O trabalho também não especificou o tipo de CNT utilizado (SWCNT ou MWCNT).

2.6.2.5 Proposta de Formulação - WSP Contendo MWCNTs

Como se pode notar, foram encontrados poucos trabalhos na literatura que tratam especificamente deste assunto (ZRP com adição de MWCNTs), e os poucos encontrados não partilham das mesmas condições experimentais. Envolvem diferenças nos eletrólitos, na metodologia de exposição, nos teores de zinco e também nas espessuras de revestimento. Vale destacar a questão das espessuras. Excluindo o trabalho que trata do revestimento por eletrodeposição, os demais utilizaram espessuras de no mínimo 75 µm, que já é o triplo do limite superior da faixa de espessura normalmente adotada nos WSPs (20-25 µm). Em suma, não foram encontrados trabalhos que tratassem do uso de CNTs em ZRPs de baixa espessura, muito menos em WSPs a base de etil silicato ou outros tipos de WSP.

Dadas as características gerais descritas nas referências citadas, o uso de CNTs como aditivos em WSPs já tem potencial suficiente para merecer uma investigação mais dedicada e detalhada.

Como já discutido, é necessário diminuir o teor de zinco nos WSPs para melhorar a produtividade e qualidade das soldas produzidas. O potencial aumento de aderência/coesão e a capacidade de preencher pequenos espaços são fatores chave para aperfeiçoar o mecanismo de proteção por barreira e assim compensar a perda parcial de proteção catódica acarretada pela diminuição do teor de zinco.

Além disso, a característica de boa condutividade dos CNTs é de suma importância, pois tem potencial para atacar tanto os problemas relacionados à corrosão quanto os problemas relacionados à soldagem. Segundo alguns dos resultados citados, se adicionados em teor adequado, os CNTs podem contribuir com o aumento da disponibilidade de zinco, sustentando a proteção catódica por mais tempo. E o mais

relevante é que os CNTs, como bons condutores, poderiam compensar a queda do teor de zinco, mantendo a resistência elétrica do revestimento baixa o suficiente para sustentar um arco elétrico estável durante a soldagem.

Quanto ao tipo de CNT, as características elétricas especiais dos SWCNTs são úteis apenas em aplicações de controle mais fino, como na indústria eletrônica. Portanto, como os trabalhos envolvendo MWCNTs apresentaram resultados positivos e seu custo é menor, eles foram a escolha óbvia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão incluídas informações sobre os revestimentos, corpos de prova (CPs), materiais, equipamentos, *softwares*, procedimentos, e métodos de coleta dos dados.

O trabalho experimental foi dividido nas seguintes partes: formulação dos revestimentos, definição dos parâmetros de soldagem, soldagem e avaliação de porosidade, análise do desempenho anticorrosivo e análise térmica.

3.1 WELDABLE SHOP PRIMERS

Foram testados quatro revestimentos do tipo WSP. O primeiro, como referência de desempenho, é um produto comercial certificado (DVS-*guideline* 0501). A DVS (do alemão *Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren*) é a Sociedade Alemã para Soldagem e métodos relacionados. Esse WSP será doravante denominado como **Z** (Referência). Segue breve descrição e conjunto de características do produto (Tabela 5), ambos segundo informações dos boletins (técnico e de segurança) do fabricante.

Revestimento Z: “Shop primer de pré-construção de etil silicato de zinco de dois componentes (A e B), que propicia boa proteção anticorrosiva, mesmo após aquecimento até 800 °C (1472 °F), e resistência ao dano causado por soldas, corte a gás e desempenho. Adequado para processos de soldagem rápida e permite o controle dos requisitos de preparação secundária de superfície”.

Os demais revestimentos foram formulados com base no revestimento Z, segundo as alterações apresentadas na Tabela 6. Os códigos/siglas apresentados nesta tabela foram utilizados para identificar os revestimentos no decorrer da dissertação. Em ZC, foram adicionados MWCNTs, mantendo-se o mesmo teor de zinco de Z. Em zQC, foram adicionados MWCNTs e removida uma parcela de zinco, substituída por quartzo (componente inerte). A adição do quartzo é necessária para manter o teor de pigmentos no revestimento. Em zA, foi removida uma parcela de zinco, substituído por alumínio.

Tabela 5: Características do revestimento Z – Etil silicato de zinco de dois componentes.

CARACTERÍSTICAS GERAIS				
Componente A (faixa de % massa)	Componente B (faixa de % massa)	VOC ^a	Sólidos por Volume	Proteção Anticorrosiva
▪ Zinco [25-50] ▪ Dióxido de Silício (coloidal) [25-50] ▪ Xileno (O, P, M) [10-25] ▪ Álcool de Isopropil [1-10] ▪ Etil Benzeno [1-10] ▪ Propileno glicol [1-10] ▪ Monometil éter [1-10] ▪ Óxido de Zinco [1-10]				
	Álcool de Isopropil [50-75]	628 g/litro (método EPA 24 hrs)	25 ± 2% (ISO 3233:1998)	Mín. 6-9 meses @ 25 micra DFT
ARMAZENAMENTO E APLICAÇÃO				
Tempo de Prateleira	Tempo de Mistura	Espessura Seca	Espessura Úmida	Método de Aplicação
▪ Componente A: 12 meses mín. @ 25°C ▪ Componente B: 6 meses mín. @ 25°C	10°C / 24 hrs 15°C / 24 hrs 25°C / 24 hrs 40°C / 7 hrs	10-25 µm (recomendado)	40-100 µm	▪ <i>Airless Spray</i> ▪ <i>Air Spray</i> ▪ Trincha* ▪ Rolo* (*retoques e pequenas áreas)
CARACTERÍSTICAS DE CURA				
Úmidade Relativa do Ar	Temperatura (°C)	Cura Total (min)	Cura ao Toque	MÍN. Próxima Camada de Revestimento
mín. 50%	10	8	3 min	7 dias
	15	8		
	25	5		
	40	3		

a. VOC: *volatile organic content* (conteúdo volátil orgânico).

Tabela 6: Revestimentos testados. Modificações a partir do revestimento de referência (Z).

Revestimento	Modificações na Formulação do Componente A (% massa)			
	Zn	Al	Quartzo	MWCNT ^[a]
Z (Referência)	-	-	-	-
ZC (+ MWCNT)	-	-	-	+1%
zQC (Baixo zinco + <u>Q</u> uartzo + MWCNT)	-10%	-	+10%	+1%
zA (Baixo zinco + <u>A</u> lumínio)	-10%	+10%	-	-

a. dispersão com 6% de MWCNTs (em massa) – produto BYK LP-X 22167.

3.1.1 Análise de Teor de Sólidos e Teor de Zinco

Procedimentos realizados para caracterização do teor de sólidos e para verificação do teor de zinco de cada revestimento.

3.1.1.1 Cálculo de **SM** - Sólidos por Massa da Mistura (componentes A+B)

Após misturar os componentes A e B do revestimento, na proporção de aplicação recomendada pelo fabricante, uma pequena amostra úmida da mistura (m_{a+b}) é aplicada numa fina folha de papel alumínio, de massa conhecida (m_{Al}). O papel alumínio com a mistura é então pesado (M_1). Pela diferença entre M_1 e m_{Al} , obtém-se a massa da amostra úmida da mistura (m_{a+b}). Em seguida, o conjunto é colocado por 3 horas em uma estufa, a 105°C, para promover evaporação completa dos solventes.

Após sair da estufa, o conjunto é novamente pesado (M_2). Calcula-se então, pela diferença entre M_2 e m_{Al} , a massa seca da amostra (m_{seca}). Por fim, calcula-se **SM** (sólidos por massa da mistura), segundo eq. (3).

$$SM = \frac{m_{seca}}{m_{a+b}} \quad (3)$$

m_{a+b} : massa da amostra úmida da mistura;

m_{Al} : massa do papel alumínio;

$M_1 = m_{Al} + m_{a+b}$;

$m_{a+b} = M_1 - m_{Al}$;

m_{seca} : massa da amostra seca da mistura;

$M_2 = m_{Al} + m_{seca}$;

$m_{seca} = M_2 - m_{Al}$;

SM: teor de sólidos por massa da mistura;

O procedimento acima foi feito em triplicata para cada um dos 4 revestimentos. Para todas as pesagens foi utilizada balança digital analítica, com precisão de 4 dígitos (medidas em gramas).

3.1.1.2 Cálculo de **P** - Teor de Pigmentos no Componente A

O cálculo é feito a partir da extração dos pigmentos do componente A. Uma pequena amostra úmida do componente A (m_a) é recolhida em tubo de ensaio de massa conhecida (m_{tubo}). O conjunto tubo + amostra úmida é pesado (M_1). Pela diferença entre M_1 e m_{tubo} , obtém-se a massa da amostra úmida do componente A (m_a).

Então, a separação é realizada com o seguinte procedimento: adiciona-se solvente (3 partes de tolueno para 1 parte de butanol) até completar o tubo de ensaio pela metade e em seguida o conteúdo é homogeneizado em um agitador de tubo de ensaio. Leva-se o tubo a uma centrifuga por 25 minutos. O tubo é retirado da centrifuga e o conteúdo líquido é descartado. Este ciclo de adição de solvente, agitação e centrifugação é repetido por mais 5 vezes. Ao fim do total de 6 ciclos, os tubos são deixados em repouso

até o dia seguinte, quando são levados à estufa por 3 horas, a 105 °C, garantindo assim a completa evaporação dos voláteis remanescentes.

Após sair da estufa, o conjunto é novamente pesado (M_2). Pela diferença entre M_2 e m_{tubo} , obtém-se a massa de amostra seca do componente A, ou massa de pigmentos do componente A ($m_{secaPIG}$). Por fim, calcula-se o teor de pigmentos no componente A (P), segundo eq. (4).

$$P = \frac{m_{secaPIG}}{m_a} \quad (4)$$

m_a : massa da amostra úmida do componente A;

m_{tubo} : massa do tubo de ensaio;

$M_1 = m_{tubo} + m_a$;

$m_a = M_1 - m_{tubo}$;

$m_{secaPIG}$: massa de pigmentos do componente A;

$M_2 = m_{tubo} + m_{secaPIG}$;

$m_{secaPIG} = M_2 - m_{tubo}$;

P : teor de pigmentos no componente A;

O procedimento acima foi feito em quadruplicata para cada um dos 4 revestimentos. Para todas as pesagens foi utilizada balança digital analítica, com precisão de 4 dígitos (medidas em gramas). Para extração de pigmentos, foram utilizados agitador Vortex Classic, da Velp Scientifica, e uma centrífuga laboratorial com espaço para 4 tubos de ensaio.

3.1.1.3 Cálculo de Teor de Zinco na Película Seca e no Componente A

Para estimar o teor de zinco nos pigmentos (Zn^0) foi feita análise DSC (*differential scanning calorimetry*) nos pigmentos extraídos de cada formulação. Conhecendo SM , P , Zn^0 e as proporções de mistura em massa dos componentes A e B (respectivamente pm_a e pm_b), é possível calcular o teor de zinco presente na película seca (Zn_{ps}) e o teor de zinco no componente A (Zn_A), respectivamente segundo as equações (5) e (6).

$$Zn_{ps} = \frac{Zn^0 * pm_a * P}{SM * (pm_a + pm_b)} \quad (5)$$

$$Zn_A = Zn^0 * P \quad (6)$$

Zn^0 : teor de zinco nos pigmentos (massa de zinco / massa de pigmentos);

pm_a : proporção de mistura em massa do componente A;

pm_b : proporção de mistura em massa do componente B;

Zn_{ps} : teor de zinco na película seca (massa de zinco na película seca / massa da película seca);

Zn_A : teor de zinco no componente A (massa de zinco no componente A / massa do componente A);

3.2 MAPEAMENTO DAS ATIVIDADES

Antes de dar início à descrição das demais atividades, é importante mapear a sequência de trabalho. Os fluxogramas apresentados a seguir contribuem com o entendimento da lógica de trabalho, pois facilitam a contextualização das diversas etapas envolvidas. Devem ser utilizados como um guia ao longo da leitura, sendo revisitados sempre que se julgar necessário.

O fluxograma da Figura 23 reúne as atividades relacionadas aos corpos de prova soldados, descritas nas próximas sessões (3.3 - 3.7). Já os fluxogramas da Figura 24 representam outras duas sequências de atividades, relacionadas com a caracterização dos revestimentos (seção 3.8) e com a análise térmica (seção 3.9). A sequência de caracterização dos revestimentos é independente das outras duas. A sequência de análise térmica depende dos resultados da etapa de definição de parâmetros de soldagem, pois a aquisição de dados deve ser realizada com os mesmos parâmetros aplicados na soldagem dos corpos de prova submetidos aos demais ensaios. Os fluxogramas da Figura 24 serão resgatados em momento oportuno, na introdução das sessões pertinentes.

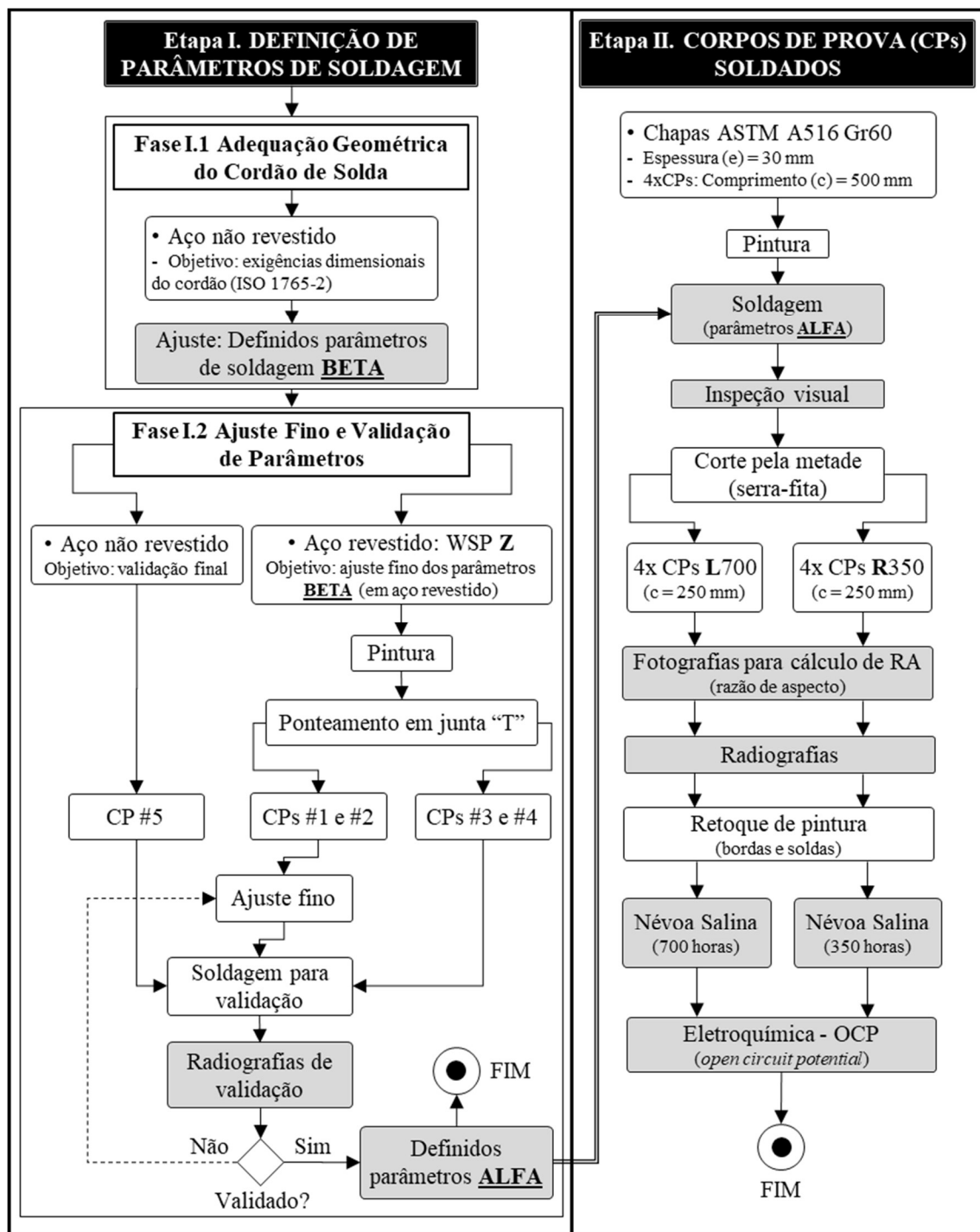


Figura 23: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas aos corpos de prova soldados. Quadros em cinza destacam atividades principais.

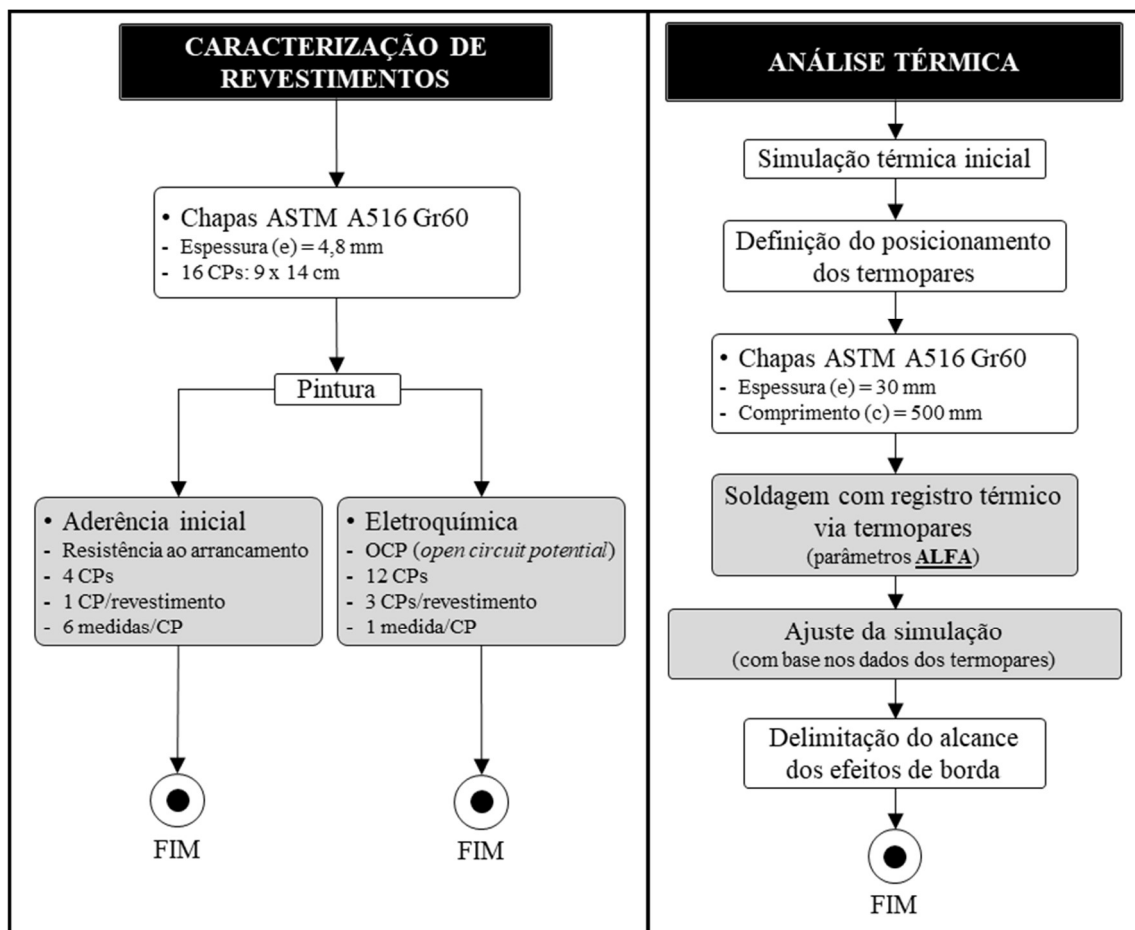


Figura 24: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas com a caracterização dos revestimentos e com a análise térmica. Quadros em cinza destacam atividades principais.

3.3 CORPO DE PROVA (CP) SOLDADO – PROJETO

3.3.1 Limites da Metodologia

Em primeiro lugar, é necessário contextualizar bem a natureza da metodologia utilizada com relação às aplicações reais de engenharia.

O procedimento de soldagem adotado neste trabalho força o desempenho da amostra além dos limites normais de projeto, para tornar as diferenças detectáveis (neste caso, forçando a formação de porosidade). Ou seja, o procedimento não reflete condições usuais de aplicação em campo. Consequentemente, os resultados não tem relação direta com falhas de função em aplicações reais de engenharia. O objetivo por trás do uso desta estratégia é apenas **facilitar a comparação dos resultados** obtidos a partir do uso dos diferentes WSPs testados. Isto é, não se busca aprovar ou condenar o uso dos materiais testados a partir dos resultados obtidos desta forma.

Em suma, a natureza dos ensaios permite apenas detectar tendências e correlações, que servem como pontos de partida para o desenvolvimento de ideias. É

necessário ter isso em mente durante a interpretação dos resultados, evitando assim conclusões precipitadas. Por exemplo, será mostrado que a solda com revestimento zA apresentou a melhor qualidade dentre os revestimentos testados, mas, apesar disso, o nível de porosidade detectado ainda foi muito elevado e seria reprovado numa inspeção real. É um exemplo claro de que os resultados desse tipo de ensaio agressivo revelam apenas tendências comportamentais e devem ser interpretados com cautela.

3.3.2 Aço

O aço utilizado foi ASTM A516 Gr 60, com 30,0 mm de espessura, cuja composição química (Tabela 7) é característica da construção naval (EYRES; BRUCE, 2012, p. 49).

Tabela 7: Composição do aço ASTM A516 Gr 60. Adaptado da norma ASTM International (ASTM, 2017).

ASTM A516 Gr 60 (esp.: 12,5-50 mm)	Elemento	C máx.	Mn	P máx.	S máx.	Si
	(%)	0,23	0,79-1,30	0,025	0,025	0,13-0,45

3.3.3 Análise das Normas e Definição da Geometria Básica da Junta

Como a solda não é o único aspecto avaliado neste trabalho, foi conveniente procurar adaptações que também permitissem, na medida do possível, a realização de ensaios relacionados ao desempenho anticorrosivo do revestimento dos CPs soldados.

O “teste de soldabilidade” proposto na norma ISO 17652-2 (item 5 da norma) define limites menos rígidos para as dimensões do CP, permitindo adequá-las para atender objetivos diversos, que no caso deste trabalho foram: a realização de ensaios de corrosão e ensaios eletroquímicos nos mesmos CPs, após a soldagem. Também são livres os procedimentos de soldagem permitidos, desde que sejam bem definidos e bem descritos nos relatórios. Além disso, o item 5 especifica o uso de junta em “T” (Figura 16), que do ponto de vista da aplicação prática, é mais representativa que a junta sobreposta (proposta no “teste de classificação”, item 4 da mesma norma), pois a solda de filete horizontal em junta “T” é a mais frequente na construção naval (como comentado na seção 2.4.3.2).

Porém, a norma ISO 17652-2 deixa a desejar quanto às instruções sobre a realização do ensaio de fratura da solda. Esse problema pode ser resolvido usando as normas da AWS (D3.9 e B4.0) como complemento, caso seja necessário realizar esse tipo

de ensaio mecânico. Com estas considerações, a norma ISO 17652-2 foi tomada como base para orientar o projeto e a confecção dos corpos de prova.

3.3.4 Dimensionamento do Corpo de Prova

A chapa horizontal (ou chapa base) da junta em “T” mede 495 x 270 mm, enquanto a vertical mede 495 x 160 mm. Ambas possuem 30 mm de espessura, formando CPs com elevada área de contato entre as chapas. Seguindo a norma ISO 17652-2, a junta não possui chanfros e a posição de soldagem é a 2F (filete horizontal), com filete duplo (ver novamente a Figura 6, p. 20). A Figura 25 apresenta detalhes dimensionais e a nomenclatura adotada na dissertação.

Como a formação de porosidade é favorecida no segundo filete, é ele que será efetivamente analisado quanto à incidência de porosidade.

Um detalhe a ser notado na Figura 25 é que quanto maior a espessura da chapa vertical, maior a área de contato entre as chapas. Portanto, maior será a quantidade de WSP confinado entre as chapas, o que por sua vez aumenta o potencial de formação de poros nas soldas. Este arranjo, do ponto de vista prático, é trabalhoso, mas traz benefícios, pois aumenta a capacidade de diferenciação entre os resultados obtidos quando da soldagem sobre diferentes revestimentos.

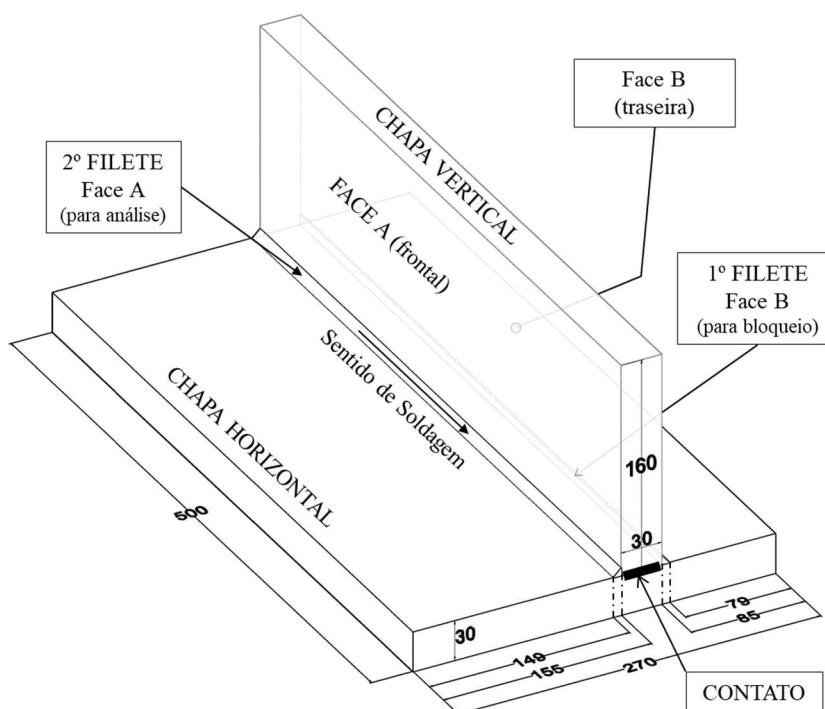


Figura 25: Posicionamento e dimensionamento das chapas para soldagem. A face B, na qual é soldado o primeiro filete (oculto pela chapa vertical) é denominada face traseira. O filete 1 bloqueia a rota de fuga dos gases gerados durante a soldagem do segundo filete, localizado na face A (ou face frontal). Todas as dimensões em mm.

3.4 CORPO DE PROVA SOLDADO - PARÂMETROS DE SOLDAGEM

O processo GMAW foi o escolhido para conduzir a preparação dos CPs, pois sendo veloz, permite analisar melhor a influência dos diferentes revestimentos na formação de poros por vaporização de zinco. Foi utilizado equipamento para soldagem GMAW com alimentação automática de consumível (Miller PipePro 450 RFC). Para sustentar e mover a tocha foi utilizado um braço mecânico de velocidade linear ajustável (ver Figura 26 adiante). A combinação destes equipamentos possibilitou conduzir as operações de forma semiautomática, garantindo assim bom controle sobre os parâmetros de soldagem. Pequenas peças de aço (3-4 cm) foram posicionadas nas laterais do conjunto para realizar a abertura e o fechamento do arco elétrico.

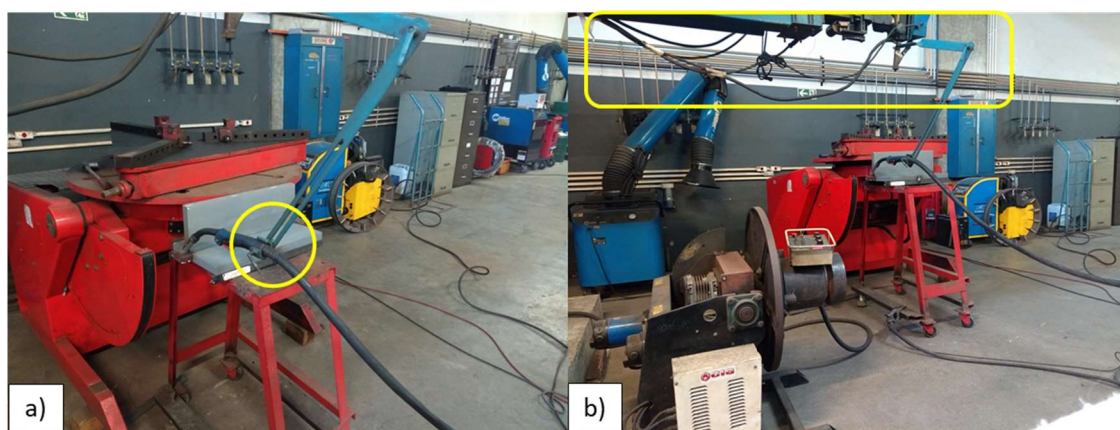


Figura 26: (a) arranjo de soldagem, com destaque para posicionamento da tocha no suporte; (b) fotografia mais ampla, destacando o sistema do braço mecânico na parte superior da imagem.

A Figura 27 apresenta detalhes do posicionamento da tocha em relação à peça. O *stick out* adotado foi de aproximadamente 1 cm. Foi utilizado gás de proteção da linha StarGold #C20 (fabricante: White Martins), contendo 80% Argônio + 20% CO₂, com vazão de 10 litros/min. O metal de adição utilizado atende as especificações da norma AWS A5.18/A5.18M, classificação ER70S-6, com 1,0 mm de diâmetro (fabricante: Hermann Fliess, produto: ED-SG-3). Os limites de composição exigidos pela norma e a composição informada pelo fabricante são apresentados na Tabela 8.

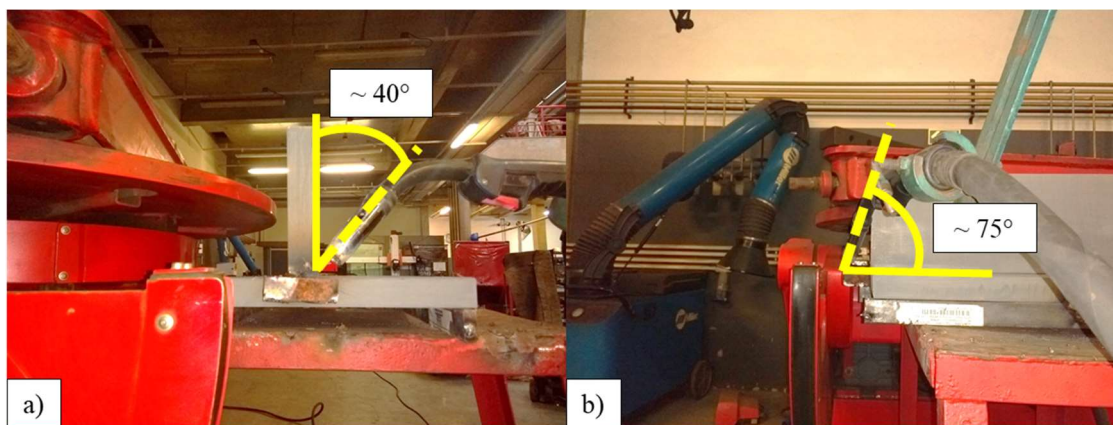


Figura 27: Posicionamento e movimentação da tocha durante a soldagem. (a) vista lateral: ângulo da tocha com a vertical = aprox. 40°; (b) vista frontal: ângulo da tocha com a horizontal = aprox. 75°.

Tabela 8: Composição química do metal de adição. Adaptado (AWS, 2005; HERMANN FLIESS & CO GMBH, 2019).

Especificação	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Cu
Limites AWS A5.18/A5.18M (%) ^[a]	0,06- 0,15	1,40- 1.85	0,025	0,035	0,80- 1,15	0,15	0,15	0,15	0,03	0,5
Folha de Dados Análise Típica (%)	0,09	1,67	ni	ni	0,95	ni	ni	ni	ni	ni

a. Valores únicos representam limites máximos; ni: não informado.

O ajuste dos parâmetros de soldagem restantes, denominado ajuste **Alfa**, está descrito na Tabela 9. O equipamento operou em modo de tensão constante. Neste modo, a tensão é pré-definida na configuração, mantendo-se estável durante a soldagem, enquanto a corrente sofre oscilações. É por essa razão que, na Tabela 9, corrente e aporte térmico (que depende da corrente) são considerados parâmetros dependentes, que não podem ser diretamente configurados.

Tabela 9: Ajuste de parâmetros **Alfa** – Parâmetros definitivos para soldagem GMAW.

AJUSTE <u>ALFA</u> - Parâmetros Configurados	
Velocidade de Soldagem	430 mm/min
Velocidade do Arame	460 pol/min
Tensão	29 V
Configuração de Processo	MIG
Configuração de Arame	STL / alloy E70 / size 0,045
AJUSTE <u>ALFA</u> - Parâmetros Dependentes	
Corrente Média ^[a]	189 ampere
Aporte Térmico Médio ^[a]	0,76 kJ/mm

a. Parâmetros baseados na corrente média registrada pelo equipamento durante a soldagem.

Para determinar o conjunto definitivo de parâmetros descrito no ajuste **Alfa** foi necessário realizar uma série de testes de soldagem, conduzidos numa etapa preliminar do trabalho (etapa I – Definição de Parâmetros de Soldagem), que por sua vez foi subdividida em duas fases (I.1 e I.2), a primeira com testes de soldagem em aço não revestido e a segunda com testes de soldagem em aço revestido com revestimento Z. O fluxograma da Figura 23 (p. 53) deve ser acompanhado para que seja possível compreender as fases I.1 e I.2, descritas a seguir.

O objetivo da primeira fase (I.1) foi ajustar os parâmetros para produzir um cordão de solda adequado às exigências dimensionais da norma ISO 17652-2. O objetivo foi alcançado e o ajuste preliminar obtido ao fim da primeira fase foi denominado “ajuste **Beta**”.

A segunda fase (I.2) incluiu dois objetivos. O primeiro foi verificar se o cordão obtido com o ajuste **Beta** poderia ser reproduzido no aço revestido com WSP. Como o WSP afeta o comportamento do arco elétrico, não há garantia de que um determinado conjunto de parâmetros reproduza cordões de geometria e qualidade idênticas tanto na presença quanto na ausência de WSP na junta soldada.

Com os testes em aço revestido com WSP, detectou-se que o ajuste **Beta** não reproduziu cordões de geometria e qualidade satisfatórios, exigindo assim um ajuste mais fino dos parâmetros, o que finalmente levou ao desenvolvimento do ajuste **Alfa**.

O segundo objetivo foi conferir se o ajuste **Alfa** era capaz de gerar porosidade no cordão de solda, garantindo assim que os efeitos das alterações na formulação do WSP fossem diferenciáveis. Como este segundo objetivo também foi cumprido, não foram necessárias fases subsequentes de reajuste.

As duas fases (I.1 e I.2) da etapa de definição de parâmetros de soldagem são detalhadas a seguir.

3.4.1 **Definição de Parâmetros de Soldagem – Fase I.1 (aço não revestido)**

O estoque de chapas de aço ASTM A516 Gr 60 (espessura 30,0 mm) era limitado, portanto foram utilizados outros materiais nas fases de ajuste da soldagem. Para realizar os primeiros testes (Fase I.1), a alternativa foi utilizar cantoneiras (90°, 38 x 4,8 mm) de aço ASTM A36. Segue composição na Tabela 10.

Tabela 10: Composição do aço ASTM A36 (ASTM, 2019).

ASTM A36	Elemento	C máx.	Mn	P máx.	S máx.	Si máx.
	(%)	0,26	ne	0,04	0,05	0,4

ne: não especificado.

A norma ISO 17652-2 exige que o cordão de solda tenha 6,0 mm de largura, mas não especifica a tolerância admitida. Então, foi necessário considerar também a norma AWS D3.9, que impõe a mesma largura de cordão (6,0 mm), e admite variação de até 1,6 mm para menos. Portanto, a faixa de 4,4-6,0 mm foi adotada durante o ajuste dos parâmetros.

Um objetivo complementar foi atingir uma combinação de parâmetros na qual a velocidade fosse a maior possível, já que esse fator contribui de forma preponderante para a formação de poros.

Após uma série de testes, o ajuste apresentado na Tabela 11, denominado ajuste **Beta**, foi considerado satisfatório para prosseguir com o trabalho. Com este ajuste, foi produzido o cordão de solda TA-T30-G (código da amostra), exibido na Figura 28, dentro do limite geométrico exigido pelas normas. A qualidade da solda foi validada por inspeção visual.

Tabela 11: Ajuste de parâmetros **Beta** - Parâmetros preliminares para soldagem GMAW.

AJUSTE <u>BETA</u> - Parâmetros Configurados	
Velocidade de Soldagem	709 mm/min
Velocidade do Arame	502 pol/min
Tensão	35,1 V
Configuração de Processo	MIG
Configuração de Arame	STL / alloy E70 / size 0,045
AJUSTE <u>BETA</u> - Parâmetros Dependentes	
Corrente Média ^[a]	205 ampere
Aporte Térmico Médio ^[a]	0,61 kJ/mm

a. Parâmetros baseados na corrente média registrada pelo equipamento durante a soldagem.

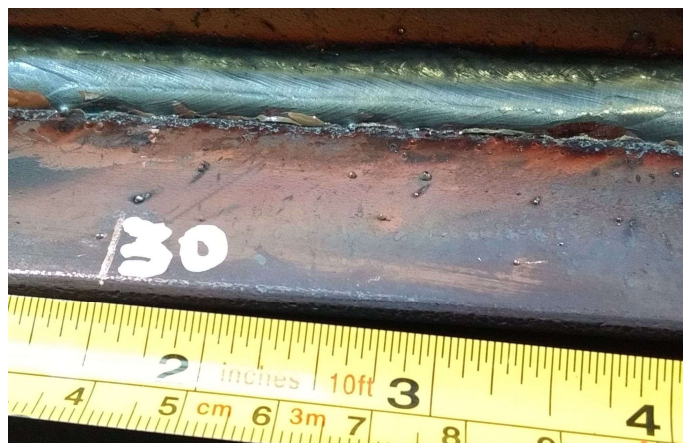


Figura 28: Cordão de solda TA-T30-G (largura de cordão: aprox. 5,9 mm).

3.4.2 Definição de Parâmetros de Soldagem - Fase I.2 (aço revestido)

3.4.2.1 Corpos de Prova de Ajuste e Validação

Nesta fase, o aço utilizado para fabricar os CPs revestidos foi ASTM A516 Gr 60, com 6,0 mm de espessura, cuja composição química está relatada na Tabela 12, logo a seguir. Apesar das dimensões diferentes, estes CPs de 6,0 mm de espessura seguem a geometria básica dos CPs de 30,0 mm. Portanto, a nomenclatura adotada para fazer referência às chapas, filetes de solda e faces é a mesma.

Tabela 12: Composição química do aço ASTM A516 Gr 60. Adaptado (ASTM, 2017).

ASTM A516 Gr 60 (esp. < 12,5 mm)	Elemento	C máx.	Mn	P máx.	S máx.	Si
	(%)	0,21	0,55-0,98	0,025	0,025	0,13-0,45

Como já foi explicado, foi preciso fazer um ajuste fino nos parâmetros **Beta**, resultando nos parâmetros **Alfa** (Tabela 9, p. 58). Devido às alterações nos parâmetros, um CP extra foi fabricado para validar a qualidade da solda em aço não revestido. Assim como é necessário comprovar que o ajuste definitivo (**Alfa**) produz **porosidade** na solda em aço **revestido**, também é preciso demonstrar que o mesmo ajuste produz uma solda de qualidade aprovada, **livre de porosidade**, no aço **não revestido**.

A Tabela 13 condensa as características relevantes dos CPs utilizados na fase atual, incluindo o CP extra descrito acima (CP #5). Ele foi fabricado com o mesmo tipo de cantoneira utilizado na fase anterior.

Tabela 13: Descrição dos CPs fabricados para a segunda fase de definição de parâmetros de soldagem.

CP	Objetivo	Material	Descrição	Dimensões ^[a]		Espessura ^[a,b]	
				Horizontal (cm)	Vertical (cm)	Horizontal (μm)	Vertical (μm)
# 1	ajuste fino	ASTM A516 Gr 60 (esp. 6,0 mm)	chapas revestidas soldadas em junta "T"	5 x 40	5 x 40	23,5 [$\pm$ 6]	25,4 [$\pm$ 8]
# 2	ajuste fino	ASTM A516 Gr 60 (esp. 6,0 mm)	chapas revestidas soldadas em junta "T"	5 x 40	5 x 40	26,2 [$\pm$ 7]	26,6 [$\pm$ 11]
# 3	validação (radiografia)	ASTM A516 Gr 60 (esp. 6,0 mm)	chapas revestidas soldadas em junta "T"	10 x 40	5 x 40	27,7 [$\pm$ 9]	24,3 [$\pm$ 7]
# 4	validação (radiografia)	ASTM A516 Gr 60 (esp. 6,0 mm)	chapas revestidas soldadas em junta "T"	10 x 40	5 x 40	26,4 [$\pm$ 8]	23,5 [$\pm$ 7]
# 5	validação (radiografia)	ASTM A36	não revestido cantoneira 90°	38 x 4,8 mm	-	-	-

a. Dimensões das chapas utilizadas para formar a junta de ângulo em "T", ler largura x comprimento; b. Espessuras das chapas, média de 12 medidas ao longo do comprimento da chapa, valor entre colchetes representa o desvio padrão.

3.4.2.2 Pintura das Chapas – Corpos de Prova Revestidos (#1-4)

As chapas foram desengraxadas com xileno e em seguida jateadas com granalha de aço tipo G-40, até o padrão Sa 3, segundo norma ISO 8501-1 (ISO, 2007). Após o jateamento, as chapas foram novamente desengraxadas com xileno, para remover quaisquer resíduos remanescentes.

Foi aplicado o revestimento Z (formulação de referência), com trincha, em 3 demãos, com a técnica de demão cruzada. As chapas ficaram em repouso numa capela para curar (Figura 29a). Em cada chapa foram pintadas todas as bordas, porém apenas uma das faces.

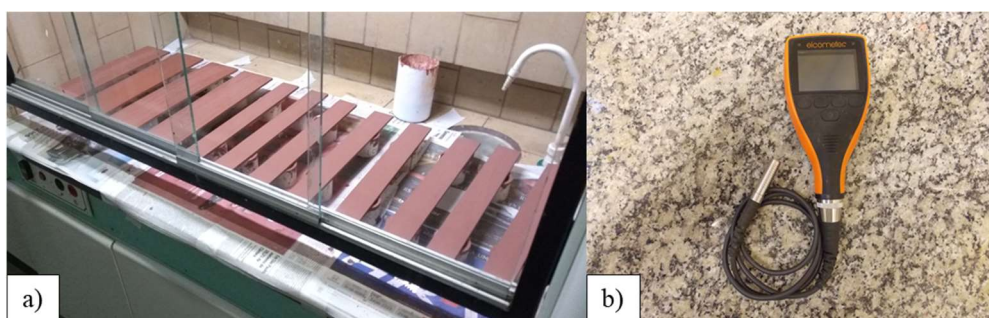


Figura 29: (a) chapas de aço ASTM A516 Gr 60 (esp. 6,0 mm) curando após a pintura; (b) Elcometer 456.

No dia seguinte foram realizadas medidas de espessura seca para verificar se foi atingida a faixa alvo de 20-25 μm . Segundo o fabricante, filmes com mais de 25 μm proporcionam melhor proteção anticorrosiva, mas comprometem a compatibilidade com as operações de corte e soldagem. As medidas foram feitas por ultrassom com o instrumento Elcometer 456 (Figura 29b), em 12 pontos distribuídos uniformemente ao longo do comprimento das faces pintadas.

A média inicial foi de 47,0 μm (± 19), muito acima da faixa alvo. Para corrigir e homogeneizar as espessuras, as chapas foram lixadas com lixa d'água #400 e #1200. Encerrada a correção, foram obtidos os resultados de espessura relatados na Tabela 13, cuja média foi de 25,4 μm (± 8). As chapas ficaram armazenadas no laboratório por cerca de 20 dias antes de serem soldadas, seguindo recomendação da norma ISO 17652-2 (respeitar intervalo mínimo de 10 dias).

3.4.2.3 Soldagem para Ajuste Fino de Parâmetros - Corpos de Prova #1-2

Antes da soldagem dos filetes, as chapas precisam ser pré-fixadas. Caso contrário, podem sair de posição durante o processo, pois tendem a empenar devido ao rápido aquecimento e resfriamento (quanto mais fina a chapa, maior a tendência de empenar). Além disso, ao fixá-las, fica garantido o contato completo entre a borda da chapa vertical e a superfície da chapa horizontal. Como já discutido, considerando os objetivos desta dissertação, não deve haver frestas nesta interface.

Com o auxílio de um grampo, as chapas foram pré-fixadas com 3 pontos de solda (nas extremidades e no centro da face traseira). O arranjo está exemplificado na Figura 30. Os CPs #3 e #4 também foram tratados desta forma antes da soldagem dos filetes.

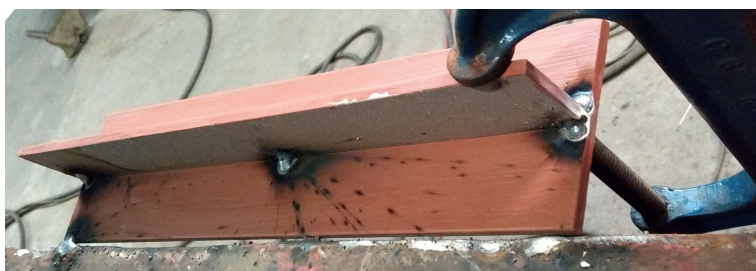


Figura 30: Pré-fixação com pontos de solda, auxiliada por grampo.

O primeiro teste, no CP #1, confirmou a expectativa de que não seria possível manter exatamente os mesmos parâmetros da soldagem sem revestimento na soldagem com revestimento. As velocidades de soldagem e de alimentação do consumível foram reduzidas progressivamente até ser obtido um cordão de boa qualidade. O CP #2 também

foi utilizado neste processo de regulagem. A Figura 31 mostra alguns cordões defeituosos produzidos durante os primeiros testes no CP #1. O ajuste fino das velocidades resultou nos ajuste **Alfa** para soldagem GMAW. O processo de validação está descrito na próxima seção.



Figura 31: Primeiras soldas de teste no CP #1. Não foi possível manter a qualidade das soldas com os parâmetros preliminares **Beta**.

3.4.2.4 Soldagem para Validação de Parâmetros – Corpos de Prova #3-5

O ajuste **Alfa** foi utilizado para soldar os CPs #3 e #4. A traseira do CP #4, após ser pré-fixado com os pontos de solda, foi soldada de uma extremidade à outra, simulando as condições de soldagem planejadas para os CPs definitivos (chapas de 30,0 mm de espessura), que possuem dois filetes, um de cada lado do “T” (rever Figura 25, p. 56). Para efeito de comparação com a situação em que só existe um filete, o CP #3 não recebeu esse tratamento. Estas diferenças entre os CPs #3 e #4 podem ser melhor compreendidas na Figura 32.

As soldas das faces frontais dos CPs #3 e #4 foram feitas respeitando-se um intervalo de cerca de 30 minutos após as soldas das faces traseiras. A Figura 33 mostra o resultado.

O CP #5 foi escovado com um disco de cerdas de aço acoplado a uma esmerilhadeira, removendo quaisquer resíduos da região a ser soldada. Em seguida, foi soldado com o ajuste **Alfa** (ver resultado na Figura 34).



Figura 32: Diferenças na preparação dos CPs #3 e #4. (a) face traseira do CP #3 recebeu apenas os pontos de solda da pré-fixação; (b) face traseira do CP #4 foi pré-fixada com pontos de solda e em seguida recebeu um filete completo de solda.



Figura 33: Soldas frontais, ajuste **Alfa**. (a) CP #3; (b) CP #4.



Figura 34: Solda frontal, ajuste **Alfa**, CP #5.

3.4.2.5 Radiografias para Validação dos Parâmetros

O método radiográfico permite, através da digitalização e processamento das imagens, quantificar e comparar o nível de porosidade entre os CPs testados. Na literatura, a aplicação deste método é frequente em trabalhos que discutem a incidência de

porosidade na soldagem (AHSAN *et al.*, 2016; BOARETTO; CENTENO, 2017; DONG *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2016).

A fonte utilizada para fazer as radiografias foi um tubo de raios-X Yxlon YTU 160-D05, com 1000 W de potência máxima. O detector foi do tipo *Flat Panel*, modelo DXR250V, da GE (General Electric), com tamanho de pixel de 200 µm. Os parâmetros de configuração estão relatados a seguir, na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros radiográficos - CPs para validação de ajuste de soldagem **Alfa**.

PARÂMETRO	CPs #3 e #4	CP #5
Distância Fonte-Detector (cm)	60	60
Ângulo (entre a linha fonte-solda e a vertical)	30°	30°
Número de Frames	10	10
Corrente (mA)	3	3
Tensão (kV)	150	130
Tempo de Aquisição (seg)	5	3

Observar na Figura 35 (imagens a e b) a porosidade presente nas imagens radiográficas das soldas dos CPs revestidos. É evidente o maior nível de porosidade no CP #4, cuja face traseira recebeu um filete completo de solda, impedindo a fuga de gases por essa face. Ainda na Figura 35 (imagem c), notar que o cordão de solda do CP #5 (aço não revestido) não apresentou defeitos. Estes resultados validaram a aplicação do ajuste **Alfa** na sequência do trabalho.

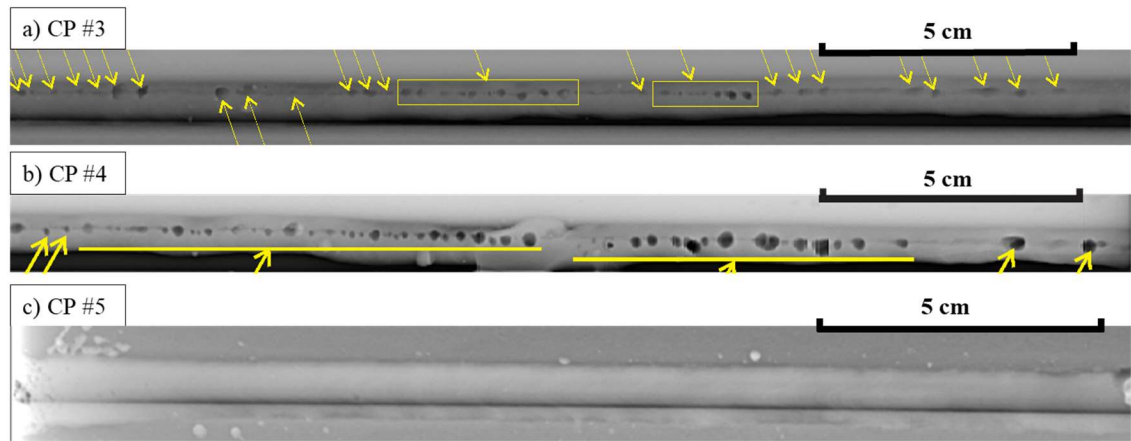


Figura 35: Radiografias de validação do ajuste **Alfa**. Setas indicam poros e agrupamentos de poros. (a) CP #3 ; (b) CP #4 ; (c) CP #5, linha escura longitudinal ao cordão não é defeito, é uma sombra de anteparo utilizado na aquisição da radiografia.

3.5 CORPO DE PROVA SOLDADO - PREPARAÇÃO

3.5.1 Preparação de Superfície

De acordo com o projeto apresentado na seção 0 (p. 51), foram produzidos 4 CPs, um para cada formulação de WSP a ser avaliada. As chapas de 30,0 mm de espessura passaram pelo mesmo processo de preparação de superfície que as chapas de 6,0 mm utilizadas na etapa de definição de parâmetros de soldagem, ou seja, foram desengraxadas, jateadas e desengraxadas novamente.

3.5.2 Pintura

Os revestimentos foram aplicados com as chapas em posição vertical, de forma que todas as faces foram pintadas no mesmo dia, exceto a face que ficou apoiada na bancada. Como ainda não era essencial, para manter o fluxo de trabalho, a pintura desta borda foi realizada apenas após a soldagem das chapas, juntamente com o retoque de pintura nos cordões de solda.

Os revestimentos foram aplicados com trinchça, em 2 demãos, com a técnica de demão cruzada. As chapas ficaram em repouso, na posição vertical, em ambiente de laboratório, para curar (Figura 36).



Figura 36: Chapas pintadas na posição vertical.

Após uma semana, foram realizadas medidas de espessura seca para verificar se foi atingida a faixa alvo de 20-25 μm . Assim como na preparação das chapas de 6,0 mm, as medidas foram feitas com o instrumento Elcometer 456. Desta vez, porém, devido ao tamanho das placas, um mosaico de papel perfurado foi utilizado para auxiliar o posicionamento do sensor e mapeamento das medidas (ver Figura 37).

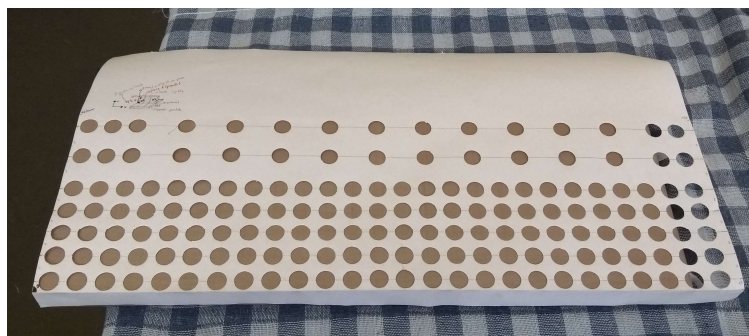


Figura 37: Mosaico perfurado para auxiliar o controle de espessura de revestimento das chapas.

Este mapeamento facilitou bastante a etapa de correção das espessuras, que novamente teve que ser realizada para que fosse atingida a faixa dos 20-25 μm . A correção foi feita com lixa d'água #400 e #1200, acoplada a um taco lixador de borracha.

Contando a partir da data de pintura, as chapas ficaram armazenadas no laboratório por cerca de 30 dias antes de serem soldadas, respeitando o intervalo mínimo de 10 dias estipulado na norma ISO 17652-2.

3.5.3 Soldagem e Corte

Como as chapas de 30 mm (espessura) são mais rígidas que as de 6 mm, a tendência de empenamento é baixa. Consequentemente, foi suficiente pré-fixar as chapas ponteando apenas nas extremidades. Seguindo o projeto, o primeiro filete foi soldado na face traseira do CP. Respeitando-se um intervalo de no mínimo 30 minutos, foi soldado o segundo filete.

Para facilitar o manuseio das peças e para duplicar a quantidade de corpos de prova disponíveis para os ensaios de corrosão, cada um dos CPs foi cortado pela metade com uma máquina de serra-fita (ver resultado do corte e nomenclatura dos CPs formados na Figura 38). O corte foi feito em baixa velocidade, para evitar usar fluido refrigerante, o que poderia contaminar os revestimentos. A divisão também visou facilitar o manuseio do CP, já que na forma inteira ele pesava quase 50 kg.

Foi importante realizar a soldagem antes da redução de tamanho, pois dessa forma obteve-se um cordão de solda contínuo, com praticamente 0,5 m de comprimento útil para análise de porosidade. Se a mesma distância fosse soldada em partes menores, o comprimento útil total seria menor, já que os efeitos de borda seriam mais significativos. Também vale frisar que fazer as radiografias (para análise de porosidade) depois do corte dos CPs não influenciou as imagens resultantes.

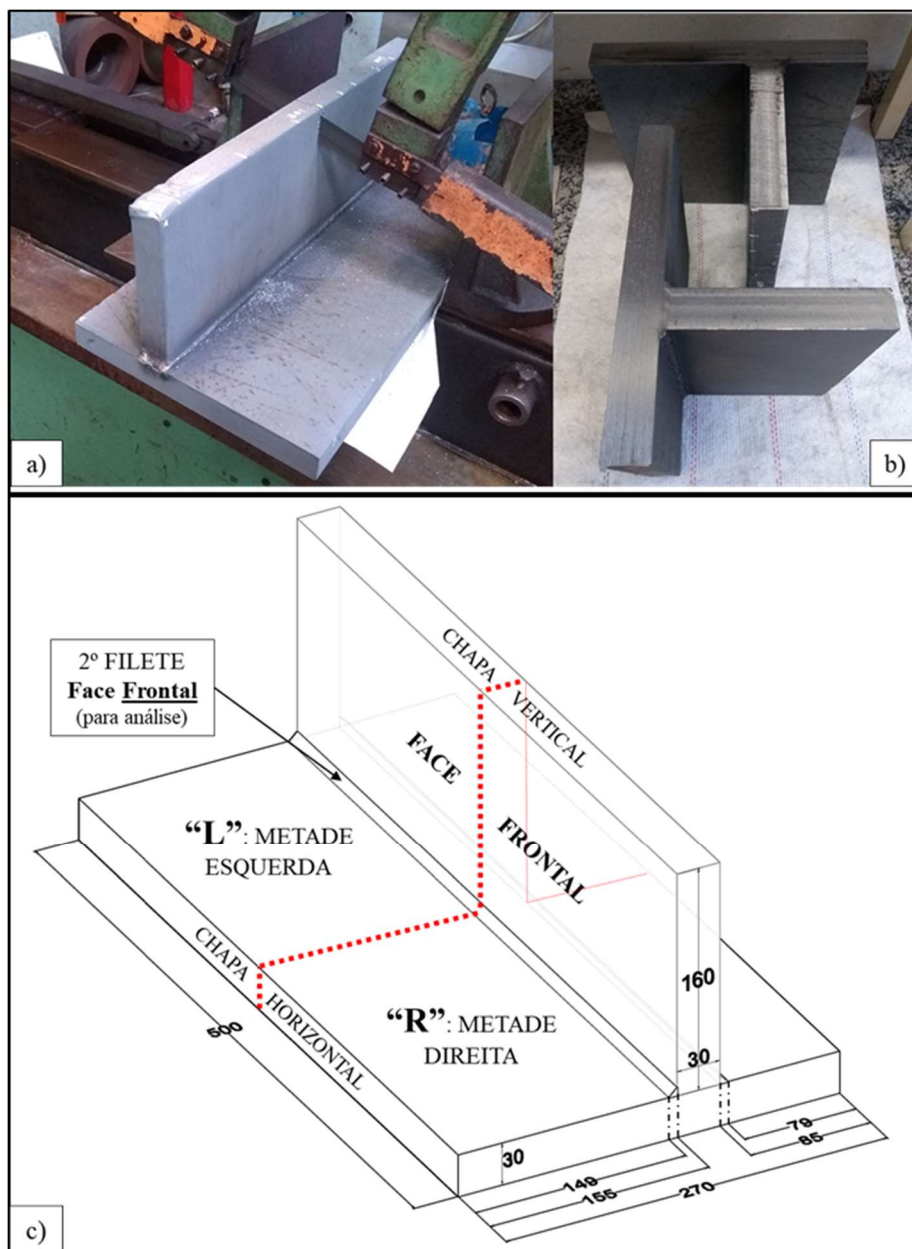


Figura 38: (a) corte do CP soldado pela metade em máquina de serra-fita; (b) resultado do corte; (c) esboço representativo: linhas tracejadas transversais representam o plano de corte. “L” e “R” são as letras utilizadas para identificar as “metades” no decorrer do trabalho.

3.5.4 Finalização da Pintura

Nesta etapa foram pintadas as áreas ainda desprotegidas dos CPs, a saber: a borda que não foi pintada durante a etapa de pintura principal, as bordas expostas após o corte com serra-fita (ver planos de corte na Figura 38b), e os cordões de solda.

As bordas foram tratadas com lixa para ferro, para limpar algumas áreas em que já havia produtos de corrosão. Para preparar a superfície dos cordões de solda, foi utilizada uma micro retífica, removendo detritos e corrigindo imperfeições. As pontas de desbaste utilizadas eram bem pequenas, sendo possível atuar numa estreita faixa em torno

dos cordões, não avançando mais do que 2 mm sobre a superfície das chapas. Para finalizar a limpeza dos cordões, foi utilizada uma escova fina e longa, com cerdas de aço. Para remover o pó e quaisquer detritos soltos remanescentes, foi utilizada uma trincha limpa e seca, juntamente com ar comprimido.

As bordas foram pintadas com trincha, em 2 demãos, com técnica de demão cruzada. O procedimento foi o mesmo nos cordões de solda, porém com utilização de uma trincha bem fina, de largura ligeiramente menor que a faixa de aço exposta a ser pintada. As chapas ficaram armazenadas em ambiente de laboratório por cerca de 20 dias antes do início do ensaio de exposição à névoa salina. A Figura 39 apresenta um exemplo de CP antes e depois do processo de limpeza e retoque de pintura.

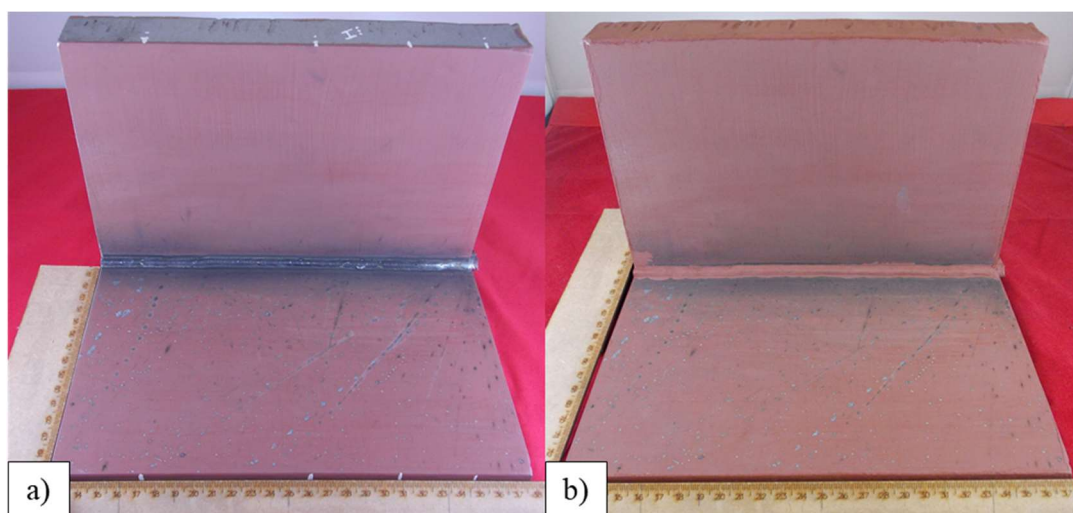


Figura 39: Exemplo de retoque de pintura, feito com CPs já cortados. (a) antes do retoque de pintura; (b) após retoque de pintura.

3.6 CP SOLDADO - AVALIAÇÃO DO CORDÃO DE SOLDA

3.6.1 Inspeção Visual

As soldas foram examinadas visualmente, por comparação com padrões pré-estabelecidos e com as especificações do projeto, notando os defeitos e desvios em relação a essas referências (HIWT, 2009, p.9).

Durante a inspeção visual, no contexto deste trabalho, os defeitos detectáveis que mereceram mais atenção foram a porosidade superficial (também chamada de porosidade em pite), a propagação de respingos para fora da poça de fusão, e distorções abruptas no tamanho ou na razão de aspecto (RA) do cordão.

3.6.2 Fotografias e Processamento de Imagem - RA do Cordão

Através do processamento de imagens fotográficas, obtendo equivalentes segmentadas em preto e branco, foi possível determinar altura e largura dos cordões de solda. O objetivo foi calcular a razão de aspecto (RA) do cordão ao longo do seu comprimento, ver Equação (7). O programa Image J foi utilizado no processamento das imagens. A Figura 40 exemplifica os resultados do tratamento.

$$RA = \frac{\text{Altura do Cordão}}{\text{Largura do Cordão}} \quad (7)$$

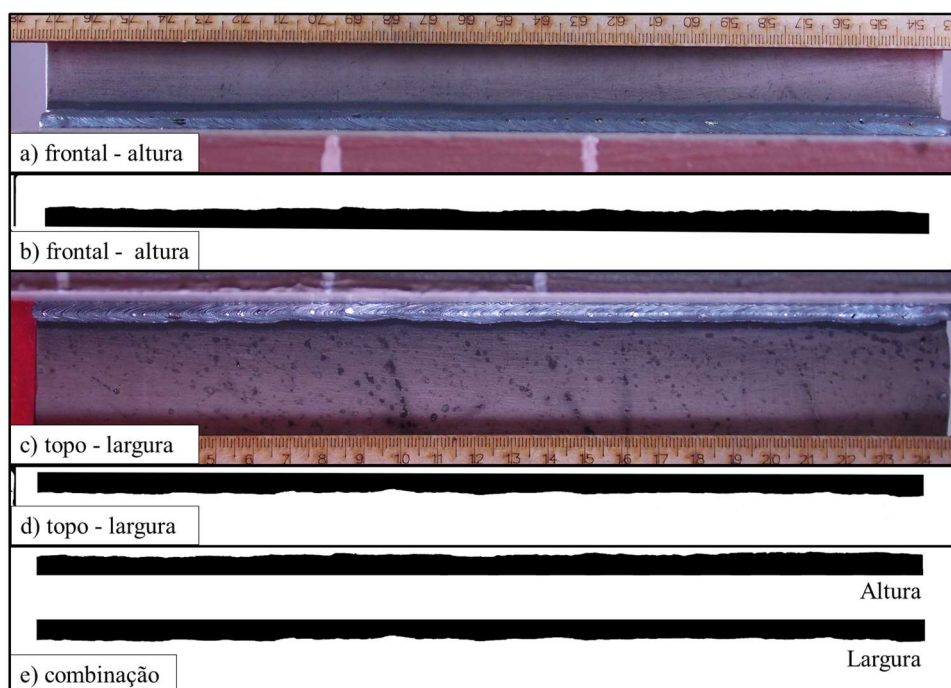


Figura 40: Processamento de imagens para determinar RA. (a) fotografia frontal, para determinar altura do cordão; (b) resultado do processamento da fotografia frontal; (c) fotografia de topo, para determinar largura; (d) resultado do processamento da fotografia de topo; (e) resultados combinados, para cálculo de RA.

3.6.3 Radiografias e Tratamento de Imagem - Análise de Porosidade

A fonte utilizada foi um tubo de raios-X Eresco MF65R, da GE. O detector foi do tipo *Flat Panel*, modelo DXR250V, da GE, com tamanho de pixel de 200 μm . Os parâmetros de configuração estão relatados a seguir, na Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros radiográficos - CPs soldados.

Parâmetros Radiográficos	
Distância Fonte-Detector (cm)	80
Ângulo(entre a linha fonte-solda e a vertical)	20°
Número de Frames	10
Corrente (mA)	3
Tensão (kV)	270
Tempo de Aquisição (seg)	5

Com uso de processamento de imagens, as radiografias foram segmentadas em imagens binárias (preta e branca). Em seguida foi feita análise dos objetos nas imagens binárias, quantificando assim o nível de porosidade em cada cordão de solda. A Figura 41 exemplifica o resultado final em um dos cordões radiografados. Foi utilizado o programa Image J para trabalhar com as imagens. As macros (sequência de comandos) de processamento e análise elaboradas no programa são apresentadas na Figura 42 e na Figura 43, respectivamente.

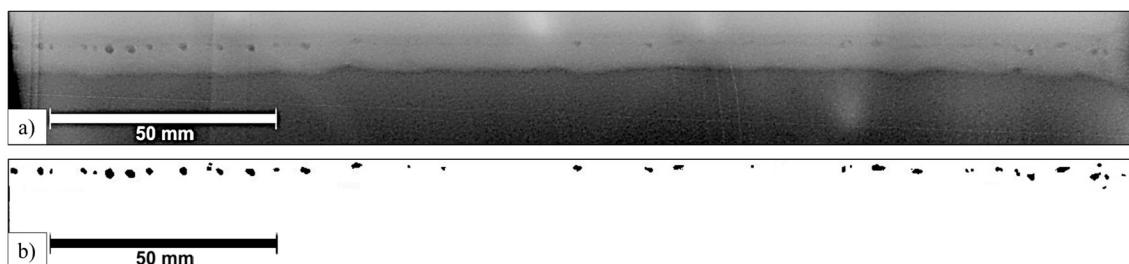


Figura 41: Processamento de imagem para análise de porosidade. (a) radiografia original, com leve realce; (b) resultado final é a imagem segmentada, onde os poros foram isolados como objetos pretos em fundo branco.

Apesar do desenvolvimento de uma macro (sequência padrão pré-programada de comandos) de processamento de imagem, o procedimento não foi totalmente automatizado. Foi necessário acompanhar os resultados de cada etapa do processamento, fazendo um ajuste fino nos parâmetros dos comandos, sempre que preciso. E mesmo com acompanhamento minucioso, ainda foi necessária intervenção humana antes da quantificação final (para detecção de falsos positivos, por exemplo).

A detecção de defeitos em radiografias é um campo amplo, exigindo a atuação de inspetores capacitados e bem familiarizados com a técnica em análise. Como a carga de trabalho costuma ser enorme, há grande interesse no desenvolvimento de soluções computacionais para auxiliar os inspetores, tornando o processo mais ágil, menos subjetivo e consequentemente menos sujeito a falhas. Já houve muito avanço nesse sentido, envolvendo inclusive técnicas mais complexas (por exemplo, redes neurais e aprendizado de máquina), mas as soluções ainda não conseguem substituir completamente o inspetor, apenas auxiliá-lo (BOARETTO; CENTENO, 2017).

```

'|||===== FASE F1 =====|||
'>>> Suavização de ruído e aumento de contraste:
run("Median...", "radius=1");
run("Unsharp Mask...", "radius=10 mask=0.90");
run("Enhance Contrast...", "saturated=10 normalize equalize");
run("Median...", "radius=1");
saveAs("Jpeg", "C:/Users/Ale/Desktop/F1.jpg");
'|||===== FASE F2 =====|||
'>>> Destaque de defeitos (poros):
run("Multiply...", "value=1.2");
run("Gamma...", "value=1.40");
run("Multiply...", "value=1.4");
run("8-bit");
run("Kuwahara Filter", "sampling=3");
run("Subtract...", "value=15");
run("Multiply...", "value=1.2");
run("Subtract...", "value=50");
run("Multiply...", "value=1.4");
saveAs("Jpeg", "C:/Users/Ale/Desktop/F2.jpg");
'|||===== FASE F3 =====|||
'>>> Segmentação:
'|||xxx--- Método Phansalkar  $r = 5, 10, 15$  ---xxx|||
saveAs("Jpeg", "C:/Users/Ale/Desktop/TEST-P.jpg");
saveAs("Jpeg", "C:/Users/Ale/Desktop/TEST-S.jpg");
open("C:/Users/Ale/Desktop/TEST-P.jpg");
run("Auto Local Threshold", "method=Phansalkar radius=5 parameter_1=0 parameter_2=0 white");
open("C:/Users/Ale/Desktop/TEST-P.jpg");
selectWindow("TEST-P-1.jpg");
run("Auto Local Threshold", "method=Phansalkar radius=10 parameter_1=0 parameter_2=0 white");
open("C:/Users/Ale/Desktop/TEST-P.jpg");
selectWindow("TEST-P-2.jpg");
run("Auto Local Threshold", "method=Phansalkar radius=15 parameter_1=0 parameter_2=0 white");
'|||xxx--- Método Sauvola  $r = 5, 10, 15$  ---xxx|||
open("C:/Users/Ale/Desktop/TEST-S.jpg");
run("Auto Local Threshold", "method=Sauvola radius=5 parameter_1=0 parameter_2=0 white");

```

Figura 42: Macro desenvolvida no programa Image J para processamento das imagens.

```
'>>> Configurações:
setOption("BlackBackground", false);
run("Make Binary");
run("Set Measurements...", "area centroid shape feret's area _fraction redirect=None decimal=5");

'>>> Análise de Objetos:
run("Analyze Particles...", " show=Nothing display exclude clear");
Table.sort("X");

'>>> Salvando:
saveAs("Results", "C:/Users/xanda/Desktop/Results.xls");
saveAs("Results", "C:/Users/xanda/Desktop/Results.csv");
```

Figura 43: Macro de análise da imagem segmentada.

3.7 CP SOLDADO – AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO

Além de eliminar completamente o WSP na área soldada, o calor da solda se difunde para os arredores, em todas as direções, podendo afetar a integridade do WSP nas áreas adjacentes. Portanto, avaliar o desempenho dos revestimentos nestas condições permite perceber melhor as consequências práticas das alterações propostas na fórmula de referência.

3.7.1 Limites da Metodologia

Assim como no caso da metodologia de avaliação da solda, é necessário expressar os limites da metodologia utilizada para avaliação da corrosão.

Por exemplo, o ensaio de exposição à névoa salina é também de natureza agressiva, não refletindo condições reais de exposição à corrosão. O objetivo é acelerar o processo corrosivo para facilitar a comparação entre os revestimentos avaliados.

Portanto, assim como no caso do procedimento de soldagem, a natureza do ensaio permite apenas detectar tendências e correlações, isto é, diferenciar o desempenho dos revestimentos. Sendo assim, vale destacar novamente que se deve ter cautela na interpretação dos resultados, pois eles não permitem aprovar ou condenar o uso dos materiais testados.

3.7.2 Ensaio de Corrosão - Exposição à Névoa Salina

3.7.2.1 Descrição do Ensaio

Após o corte das amostras soldadas pela metade, ficaram disponíveis 8 CPs (2/revestimento) para a sequência dos ensaios. Para expor o substrato, as faces frontais dos 8 CPs foram cortadas superficialmente em ambas as chapas (Horizontal e Vertical),

de forma transversal ao cordão de solda, a uma distância de aproximadamente 8 cm da borda lateral. Um esboço mostrando a posição dos cortes é apresentado na Figura 44. Este esboço representa uma metade resultante do corte do CP original.

A câmara de névoa utilizada foi uma Q-FOG CCT 600, do fabricante Q-Lab (ver Figura 45). Foram adaptadas algumas barras de aço extras (revestidas) na estrutura subjacente para suportar adequadamente o peso dos CPs. Foi utilizada solução com 5% NaCl. O ensaio foi conduzido de acordo com a norma ASTM B117 (ciclo A da configuração do equipamento)(ASTM, 2016).

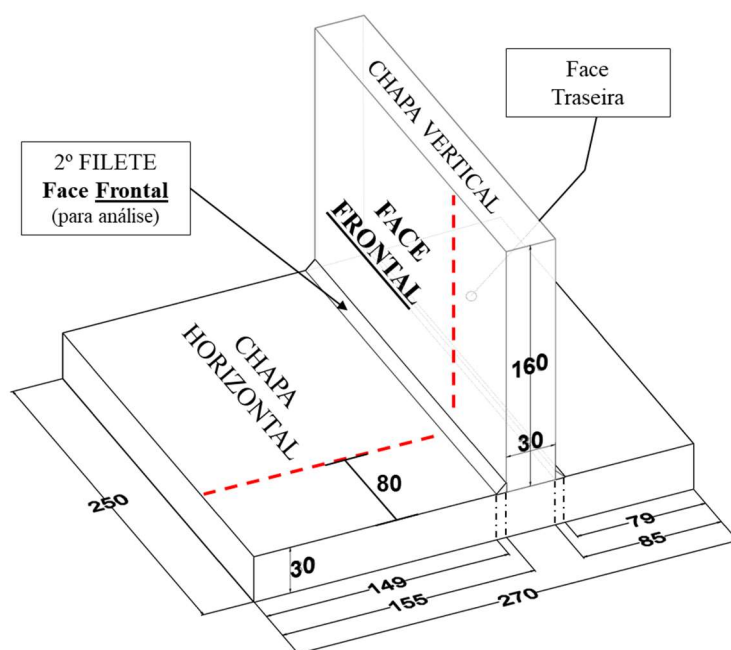


Figura 44: Esboço representando as novas dimensões dos CPs, após etapa de corte com serra fita. As linhas tracejadas representam os cortes superficiais feitos nas chapas para expor o substrato. A nomenclatura das chapas e faces permanece a mesma. Todas as dimensões estão em mm.

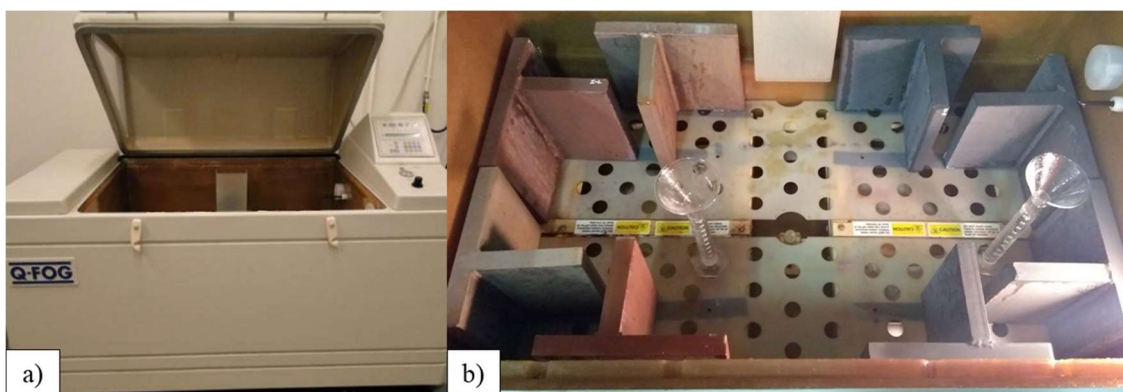


Figura 45: (a) câmara Q-FOG CCT 600, fabricante Q-Lab; (b) CPs posicionados no interior da câmara.

Os CPs foram identificados e conduzidos ao ensaio de exposição em câmara de névoa salina segundo descrito na Tabela 16.

Tabela 16: Nomenclatura dos CPs e divisão quanto ao tempo de exposição na câmara de névoa salina.

Névoa Salina (700 horas de exposição)	Névoa Salina (350 horas de exposição)
Z-L700	Z-R350
ZC-L700	ZC-R350
zQC-L700	zQC-R350
zA-L700	zA-R350
"L" : metade esquerda do CP original (onde foi iniciada a solda) "R" : metade direita do CP original (onde foi finalizada a solda)	

O posicionamento inicial dos CPs na câmara é exibido na Figura 46a. Após 350 horas de ensaio, os CPs “R350” foram removidos da câmara. Para efeito de rodízio de posições na câmara, os CPs “L700” foram então deslocados para as antigas posições dos CPs “R350” (ver Figura 46b), permanecendo na câmara até completarem um total de 700 horas de exposição. Ao serem removidos da câmara, os CPs foram lavados em água corrente limpa para remover o excesso de sais da superfície e depois colocados para secar por pelo menos 4 dias antes da realização de qualquer outro ensaio.

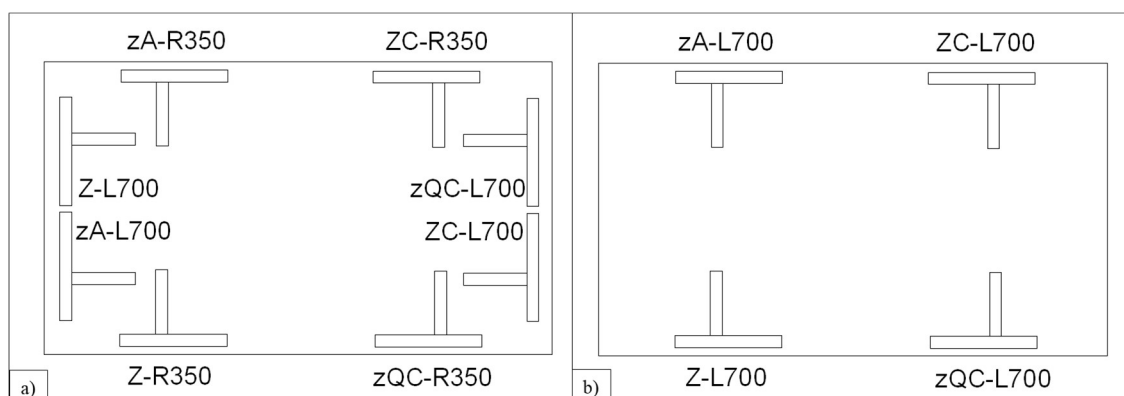


Figura 46: Posicionamento dos CPs na câmara. Faces frontais viradas para o centro da câmara. (a) Posições iniciais; (b) remoção dos CPs “R350” e troca de posições dos CPs “L700”, após 350 horas de ensaio.

3.7.2.2 Avaliação de Desempenho

Após a exposição à névoa, foi feita avaliação visual comparativa, com registro fotográfico. Também foram realizados dois tipos de ensaios de aderência: por corte em grade, norma NBR 11003 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2009), e por resistência ao arrancamento (*pull off*), norma ISO 4624 (ISO, 2016). Por fim, foram realizados ensaios eletroquímicos, com medidas de potencial de circuito aberto (OCP - *open circuit potential*).

3.7.3 Ensaio de Aderência - Corte em Grade

O ensaio foi conduzido com base no método B (corte em grade) da norma ABNT NBR 11003. A Figura 47 apresenta a distribuição das grades de corte nas faces frontais do CP. Levando em conta a natureza subjetiva do método de classificação, os baixos graus de destacamento que os revestimentos apresentaram, e ainda o fato de que a cor da pigmentação varia entre eles, não foi possível fazer uma comparação objetiva dos resultados. Este ensaio foi executado apenas nos CPs “R350”, pois considerando o exposto acima, não houve motivação para repeti-lo com os CPs “L700”.

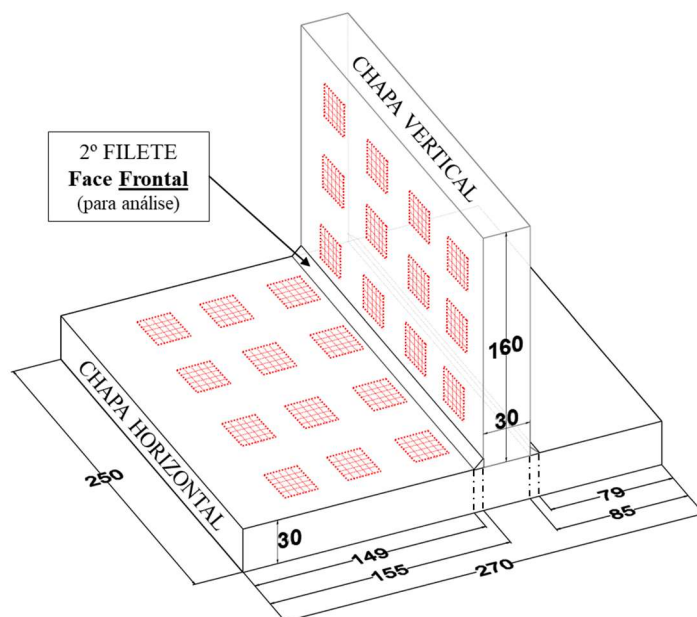


Figura 47: Distribuição de grades de corte nas faces frontais do CP. Distâncias em mm.

3.7.4 Ensaio Eletroquímico - OCP

Após a realização dos ensaios de aderência, procedeu-se com a preparação dos CPs para os ensaios eletroquímicos. Pequenos tubos de PVC (policloreto de vinila) foram preparados e fixados nas superfícies das chapas para formar as células de medida. O diâmetro interno foi de 16,4 mm.

Antes da fixação, os tubos foram lixados na sua extremidade de contato com as chapas, para intensificar a aderência do adesivo. Também foram desengraxados com acetona. Para limpar a superfície das chapas, foi utilizada trincha limpa e seca. O adesivo aplicado foi o mesmo usado nos ensaios de aderência. Após a fixação, os tubos ficaram cobertos com fita crepe até serem utilizados, evitando acúmulo de poeira no interior.

As posições de fixação são exibidas no esquema da Figura 48. Foram fixados 8 tubos por CP, sendo 4 por chapa. Em cada chapa, 2 tubos foram fixados junto ao cordão

de solda e os outros 2 fixados mais próximos da borda, afastados do cordão. A intenção foi averiguar se havia diferença entre as medidas nestas regiões, já que as temperaturas atingidas durante a soldagem são maiores nas áreas adjacentes ao cordão.

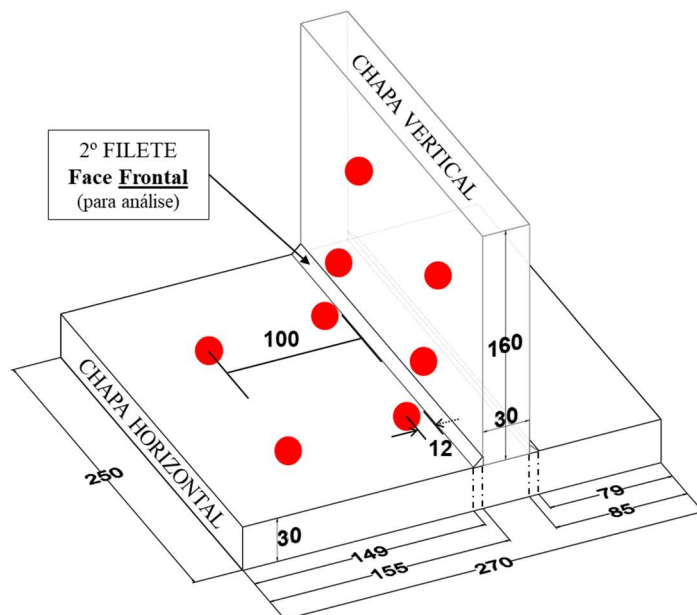


Figura 48: Posições de fixação dos tubos de PVC para formar as células de medida. Distâncias em mm.

As medidas de acompanhamento de OCP foram feitas com um potenciostato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT100, do fabricante Metrohm. O OCP foi monitorado durante a primeira hora de exposição ao eletrólito. O eletrólito utilizado foi 3,5% NaCl. As medidas foram realizadas segundo arranjo apresentado na Figura 49. O eletrodo de referência foi de calomelano saturado (ECS). O CP, como eletrodo de trabalho, foi conectado a partir de uma solda ponto em área exposta do substrato, em uma das bordas (também mostrado na Figura 49).

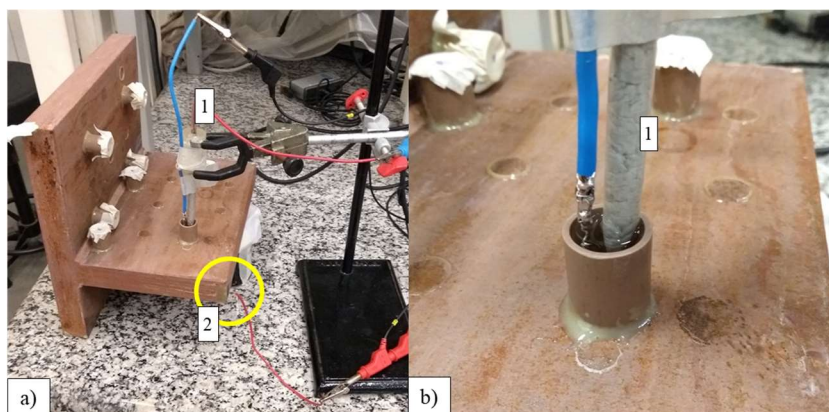


Figura 49: Arranjo dos eletrodos. (a) visão geral do arranjo: 1 - eletrodo de referência, 2 - ponto de solda para conexão direta com a chapa, que funcionou como eletrodo de trabalho; (b) detalhe da célula de PVC: 1 – eletrodo de referência.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Segue novamente o fluxograma de atividades referente a esta etapa do trabalho (Figura 50).

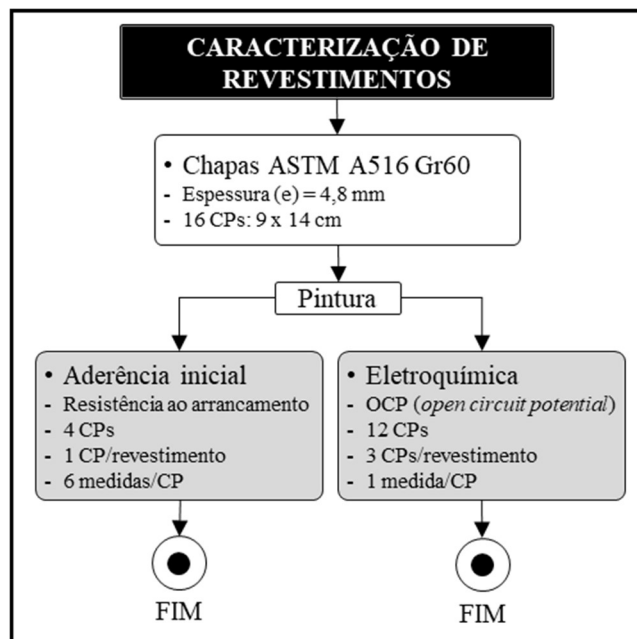


Figura 50: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas com a caracterização dos revestimentos. Quadros em cinza destacam atividades principais.

3.8.1 Preparação de CPs - Ensaios Eletroquímicos (OCP) e de Aderência

Para fabricar estes CPs, foram utilizadas pequenas chapas de aço ASTM A516 Gr 60, com 4,8 mm de espessura, 9,0 cm de largura e 14,0 cm de comprimento. A composição é a mesma das chapas soldadas com 6,0 mm de espessura (Tabela 12, p. 61). Seguindo o mesmo padrão de preparação de superfície aplicado anteriormente (seção 3.4.2.2, p. 62), as chapas foram desengraxadas, jateadas e desengraxadas novamente antes da pintura.

O perfil de rugosidade atingido foi de $62 \pm 3 \mu\text{m}$, medido com base no procedimento do método B da norma ASTM D4417 (ASTM, 2014). As medidas foram feitas com instrumento Elcometer E123A-M.

Foram preparados 16 CPs, 4 por revestimento. A aplicação foi feita com trincha, em 2 demãos, com a técnica de demão cruzada. Apenas uma das faces de cada chapa foi pintada. Na semana seguinte foram realizadas medidas de espessura seca para verificar se foi atingida a faixa alvo de 20-25 μm . As medidas foram feitas com o instrumento Elcometer 456, em 24 pontos distribuídos uniformemente ao longo da superfície das chapas.

Localmente, as chapas registraram espessuras muito além da faixa de tolerância, sendo, portanto, ajustadas com lixa d'água #1200. Encerrada a correção, foi registrada média geral de 20,8 μm (± 8). A Tabela 17 indica para qual ensaio cada CP foi direcionado. A tomada de decisão foi baseada em avaliação visual e na distribuição de espessuras. Por exemplo, para os ensaios eletroquímicos, não era necessário que toda a superfície estivesse em perfeito estado, pois a célula eletroquímica seria instalada numa área limitada do CP. Após a pintura, as chapas ficaram armazenadas no laboratório por pelo menos 10 dias antes de qualquer ensaio.

Tabela 17: Identificação e direcionamento dos CPs para os ensaios eletroquímicos e de aderência.

Revestimento	Identificação do CP	Ensaio ^[a]
Z	Z-1	Eletroquímica
	Z-2	Eletroquímica
	<u>Z-3</u>	<u>Aderência</u>
	Z-4	Eletroquímica
ZC	ZC-1	Eletroquímica
	<u>ZC-2</u>	<u>Aderência</u>
	ZC-3	Eletroquímica
	ZC-4	Eletroquímica
zQC	zQC-1	Eletroquímica
	zQC-2	Eletroquímica
	<u>zQC-3</u>	<u>Aderência</u>
	zQC-4	Eletroquímica
zA	zA-1	Eletroquímica
	<u>zA-2</u>	<u>Aderência</u>
	zA-3	Eletroquímica
	zA-4	Eletroquímica

a: Aderência - ensaio de resistência ao arrancamento (*pull-off tensile strength*) ; Eletroquímica - célula eletroquímica com monitoramento de OCP.

3.8.2 Ensaio de Aderência - Resistência ao Arrancamento (*Pull Off*)

O ensaio foi baseado na norma ISO 4624. Consiste na colagem de um dispositivo de alumínio de cabeça chata (chamado de *dolly*) sobre a superfície do revestimento. Com um pistão pneumático, aplica-se força trativa crescente até que o *dolly* seja arrancado da superfície (ver esquema da Figura 51). O equipamento utilizado registra a pressão máxima atingida (no arrancamento), que depois é convertida para a tensão de arrancamento (POTS – *pull off tensile strength*).

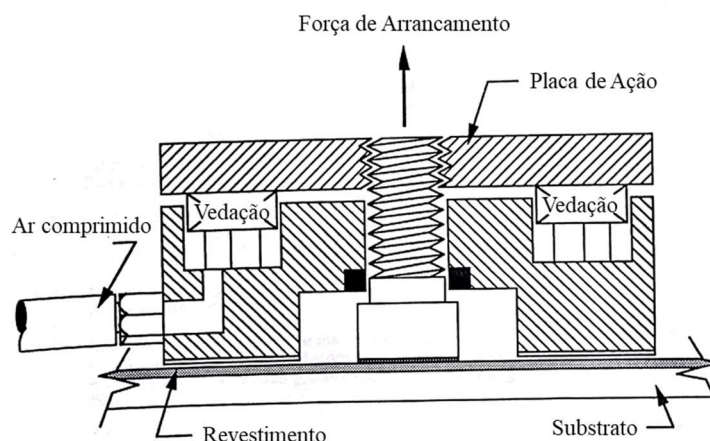


Figura 51: Seção transversal do pistão pneumático de arrancamento. A placa de ação fica enroscada no *dolly*, forçando seu arrancamento quando a câmara vedada é presurizada. Adaptado do manual do equipamento PATTI 110 (M.E. TAYLOR ENGINEERING, 1997).

A cabeça dos *dollies* utilizados tem diâmetro médio de 0,481 polegadas. Valores individuais foram medidos para correta conversão dos registros de pressão para POTS. Antes da colagem, os *dollies* foram jateados com microesferas de vidro e em seguida imersos em acetona para limpeza em uma lavadora ultrassônica Thornton T14, durante 20 minutos.

O adesivo utilizado foi o Scotch-Weld DP 460 off-white (Resina Epóxi), da 3M. Antes de colar, a norma recomenda lixar suavemente a superfície onde o *dolly* será colado, mas como neste trabalho a espessura de WSP aplicado é muito fina (20-25 μm), este procedimento não foi adotado. Foi feita apenas uma limpeza com uma trincha limpa e seca, para remover quaisquer detritos soltos do ponto de aplicação. Entre a colagem e o arrancamento, foi respeitado um intervalo mínimo de 72 horas para cura do adesivo.

O equipamento utilizado para o arrancamento foi um PATTI 110 (fabricante M.E. Taylor Engineering), com funcionamento a ar comprimido (ver na Figura 52). O pistão pneumático utilizado foi do tamanho F-8.



Figura 52: Equipamento PATTI 110.

Os pontos onde os *dollies* foram colados em cada CP estão indicados na Figura 53. Foram realizadas 6 medidas por CP. Devido ao tamanho reduzido da chapa, as medidas foram divididas em duas rodadas de fixação e arrancamento (3 medidas/rodada), pois deve haver espaço suficiente entre os *dollies* para o encaixe do pistão pneumático.



Figura 53: Pontos de aplicação dos *dollies* para o ensaio de *pull off*.

A inspeção visual da área de arrancamento revela informações sobre o tipo de falha ocorrida. A falha no arrancamento do *dolly* pode ser coesiva, quando ocorre em superfícies internas às camadas do revestimento, adesiva, quando ocorre numa das interfaces (por exemplo, na interface substrato/revestimento), ou mista, quando ambos os modos de falha ocorrem no arrancamento do mesmo *dolly*. A Figura 54 apresenta um esquema representativo do caso tratado neste trabalho, com revestimento de camada única. Os tipos de falha possíveis são descritos na Tabela 18.

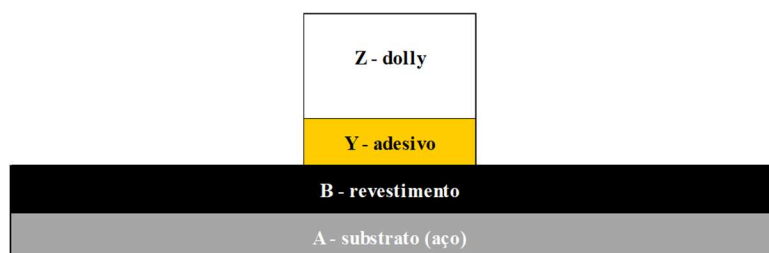


Figura 54: Código de letras para representar os tipos de falha, seguindo padrão da norma ISO 4624.

Tabela 18: Tipos de falha possíveis no caso de revestimento com camada única.

Código de Falha	Tipo de Falha
A/B	Adesiva (interface substrato/revestimento)
B	Coesiva (revestimento)
B/Y	Adesiva (interface revestimento/adesivo)
Y	Coesiva (adesivo)
Y/Z	Adesiva (interface adesivo/ <i>dolly</i>)

Para quantificar os tipos de falha encontrados foram utilizadas fotografias da superfície das chapas e da superfície dos *dollies*. Com auxílio de processamento e segmentação de imagens (programa Image J), foi adotada a seguinte estratégia: 1 – identificar na fotografia da chapa a porcentagem de área correspondente à falha do tipo A/B (áreas com substrato exposto); 2 – identificar na fotografia do *dolly* a porcentagem de área correspondente às falhas dos tipos B/Y e Y/Z (áreas semitransparentes e áreas com *dolly* exposto, respectivamente); 3 – assumindo a inexistência de falha do tipo Y, é possível calcular a porcentagem de falha do tipo B, já que é a única remanescente e a área total é conhecida (Equação (8)).

$$B_{\%} = 100 - A/B_{\%} - B/Y_{\%} - Y_{\%} - Y/Z_{\%} \quad (8)$$

A Figura 55 exemplifica a estratégia de cálculo de porcentagem de área através do processamento e segmentação de imagens. As bordas da área de falha foram cobertas com a coroa circular para remover os efeitos de borda da interpretação final.

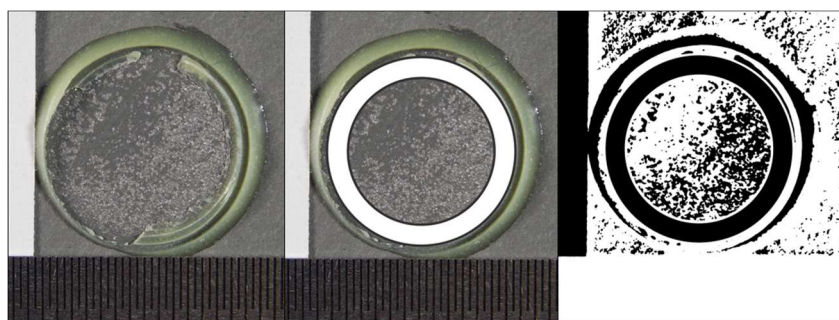


Figura 55: Exemplo de segmentação de imagem para determinação de área de falha A/B.

3.8.3 Ensaio Eletroquímico - OCP

O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5%. O eletrodo de referência foi de calomelano saturado (ECS). A chapa, como eletrodo de trabalho, foi conectada a partir da exposição do substrato em uma das bordas.

O equipamento utilizado para monitoramento contínuo foi o mesmo que no caso dos CPs soldados, um potenciostato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT100, do fabricante Metrohm. Em todos os CPs, o OCP foi monitorado continuamente durante a primeira hora de exposição ao eletrólito. Para as etapas de monitoramento discreto foi utilizado um multímetro de precisão.

A célula eletroquímica é formada ao prensar o CP entre duas placas de acrílico. Anéis de borracha fazem o contato e a vedação entre o acrílico e o CP. A placa acrílica superior é vazada, com um compartimento que permite acumular o eletrólito sobre o CP (ver Figura 56). O diâmetro interno do compartimento é 53,03 mm.

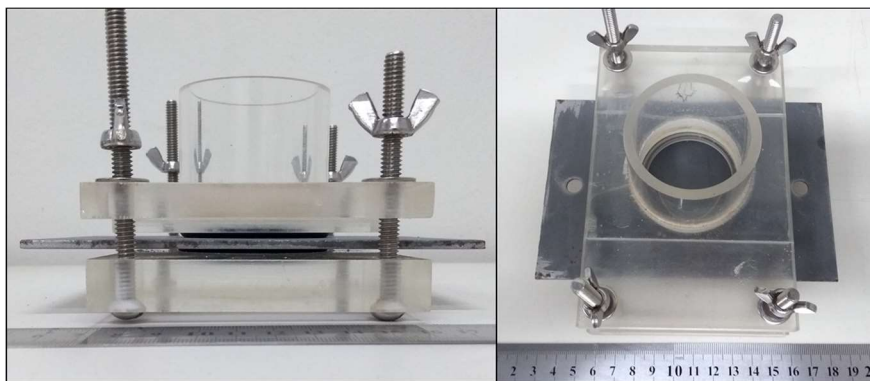


Figura 56: Célula eletroquímica acrílica com vedação por anéis de borracha.

Antes da fixação, as células foram lavadas com água. Para limpar a superfície das chapas, foi utilizada trincha limpa e seca. Após a montagem, as células ficaram protegidas com filme plástico preso na abertura do compartimento até serem utilizadas, evitando acúmulo de poeira no interior.

Dois procedimentos diferentes foram empregados para monitorar o OCP (procedimentos A e B). As diferenças são relatadas em detalhe nas duas próximas seções.

3.8.3.1 Procedimento A

As características relatadas a seguir são referentes aos procedimentos aplicados a 2 CPs/revestimento: Z-1 e Z-2, ZC-1 e ZC-3, zQC-2 e zQC-4, zA-1 e zA-3 (segundo códigos da Tabela 17, p. 80).

Após o acompanhamento contínuo do OCP durante a primeira hora de imersão, a célula foi desconectada do potenciostato e o OCP continuou sendo monitorado diariamente (3-4 medidas/dia), com auxílio de um multímetro de precisão, exceto nos fins de semana e feriados. O tempo total de imersão foi de aproximadamente 420 horas.

3.8.3.2 Procedimento B

As características relatadas a seguir são referentes aos procedimentos aplicados a 1 CP/revestimento: Z-4, ZC-4, zQC-1, zA-4 (segundo códigos da Tabela 17, p. 80). Além destes, um CP extra foi preparado para esta fase, idêntico aos anteriores, porém sem revestimento.

Quanto ao OCP, a principal diferença em relação ao procedimento A é que desta vez o OCP foi monitorado continuamente durante as primeiras 143 horas (a célula permaneceu conectada ao potenciostato após a primeira hora). Esta informação mais precisa permitiu confirmar o comportamento das curvas de OCP obtidas com o procedimento A. Havia incerteza, já que os intervalos entre uma medida e outra (feitas

manualmente com multímetro) foram grandes, principalmente nas primeiras 72 horas, quando o OCP ainda variava muito.

Após o período inicial (143 horas), a variação do OCP foi baixa, sendo desnecessário manter o monitoramento contínuo. A célula foi então desconectada do potenciostato. O OCP passou a ser monitorado com 1-2 medidas diárias, usando novamente o multímetro de precisão, exceto nos fins de semana e feriados. O tempo total de imersão foi de aproximadamente 509 horas.

3.9 ANÁLISE TÉRMICA DA SOLDAGEM

Segue novamente o fluxograma de atividades referente a esta etapa do trabalho (Figura 57).

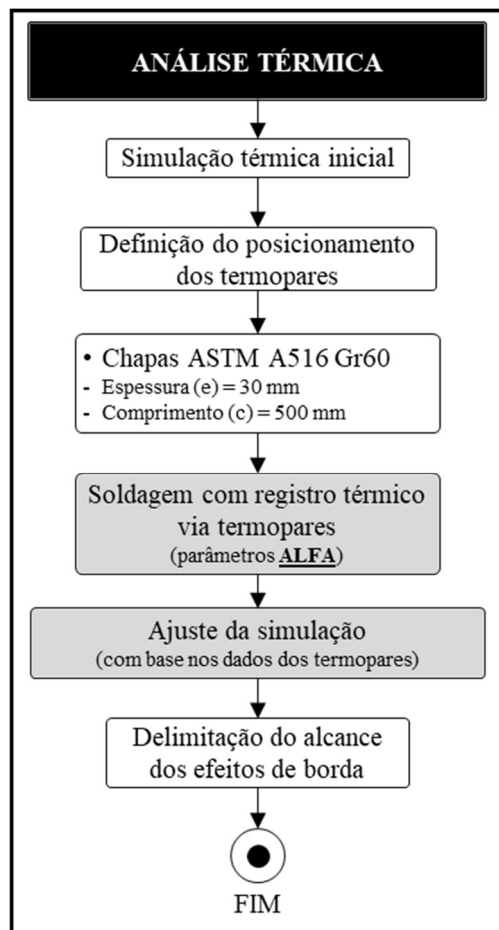


Figura 57: Fluxograma guia para acompanhamento das atividades relacionadas com a análise térmica. Quadros em cinza destacam atividades principais.

Já é consolidado o conhecimento de que com potência e velocidade constantes, e considerando um sistema de coordenadas móvel, cuja origem está centrada na poça de

fusão, o fluxo de calor assume regime permanente durante a soldagem, exceto nas regiões sujeitas a efeitos de borda (JENNEY; O'BRIEN, 2001, p. 98).

O objetivo da análise térmica foi verificar até que ponto os efeitos de borda poderiam modificar os ciclos térmicos ao longo do comprimento do cordão. Isto porque estes ciclos, por sua vez, estão diretamente relacionados à formação de poros decorrente da vaporização de zinco.

Para atingir o objetivo descrito, o primeiro passo foi obter dados de temperatura em tempo real durante a soldagem, através da instalação de termopares na peça a ser soldada. Como o número de termopares era limitado (no máximo oito), o segundo passo foi utilizar os dados adquiridos com eles para ajustar um modelo de simulação térmica da soldagem, refinando assim a resolução de dados e viabilizando uma definição mais precisa dos limites dos efeitos de borda.

3.9.1 Aquisição Térmica com Termopares

Foram preparadas duas chapas de aço ASTM A516 Gr 60, de 30,0 mm de espessura, conforme projeto do CP soldado original, para instalação dos termopares e aquisição dos dados de temperatura em tempo real, durante a soldagem das chapas.

Foram utilizados termopares tipo K (Cromel/Alumel), fabricante Miller, com blindagem e construção apropriadas para uso com processo de soldagem a arco elétrico. Eles foram fixados na chapa utilizando uma máquina de solda ponto. Os termopares foram instalados em oito posições ao longo do comprimento do CP. As posições foram definidas com base nos resultados preliminares da simulação térmica inicial (rever sequência de atividades na Figura 57). Os termopares foram soldados no fundo de furos de 5 mm de diâmetro, feitos na parte inferior da chapa horizontal, alinhados à direção do cordão de solda a ser produzido na parte superior.

A Figura 58 mostra as posições longitudinais dos termopares, tendo como referência a borda esquerda do CP. A Figura 59 mostra a posição da furação para fixação dos termopares (corte transversal) e uma fotografia da instalação, esclarecendo como os termopares foram fixados na chapa.

Os parâmetros de soldagem foram os mesmos utilizados na soldagem dos CPs revestidos, ou seja, os parâmetros do ajuste **Alfa** (Tabela 9, p. 58). O termopar número #5 (Figura 58) não registrou bem a temperatura durante a soldagem, provavelmente por falha na fixação. Seus resultados foram desconsiderados durante a análise dos dados.

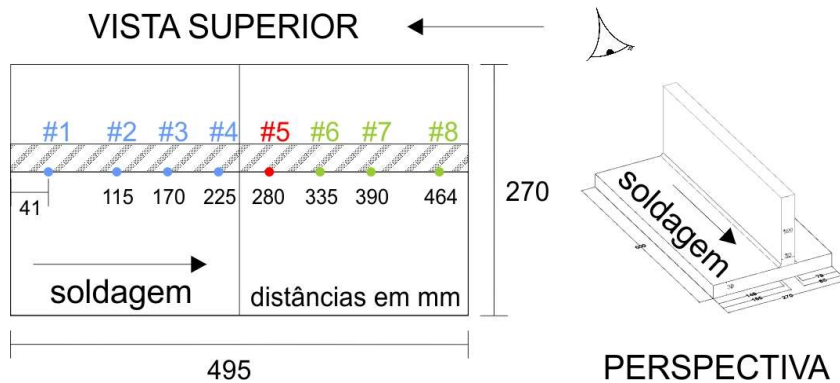


Figura 58: Posicionamento longitudinal dos termopares.

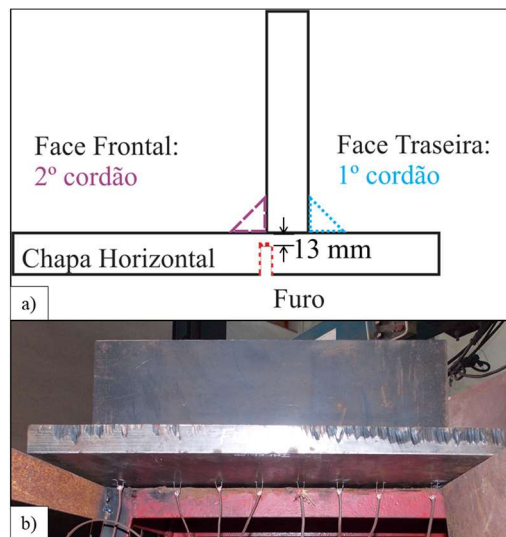


Figura 59: Instalação dos termopares. (a) corte transversal; (b) vista frontal, mostrando termopares soldados pela parte inferior da chapa horizontal.

3.9.2 Simulação Térmica

Como os limites dos efeitos de borda são influenciados tanto pelos parâmetros de soldagem quanto pelo perfil geométrico da peça soldada (espessura e largura das chapas, tipo de junta), não foi possível utilizar simulações já disponíveis na literatura como referência, foi necessário construir um modelo próprio, com geometria e parâmetros de soldagem adequados.

O software utilizado para construir o modelo e realizar a simulação foi o Ansys R19.0 Academic. O modelo foi elaborado com as dimensões do CP real. O cordão de solda é representado por um prisma cuja seção reta é um triângulo retângulo isósceles, de altura igual a 6,0 mm. Para simular o deslocamento da poça de fusão, o prisma foi subdividindo em 42 blocos, cada um atuando sequencialmente (e momentaneamente) como uma fonte de calor (ver Figura 60). Os parâmetros da fonte foram definidos segundo o ajuste de parâmetros de soldagem **Alfa**.

A licença de *software* disponível limita a complexidade do modelo, sendo 42 o número máximo de blocos que foi possível atingir. Também há uma limitação relacionada à condutividade térmica. Esta propriedade varia com a temperatura do material, porém a licença disponível permite apenas a realização de análises com condutividade térmica constante. Sobre estas limitações, é importante deixar claro que o que se buscou com a simulação não foi uma solução definitiva, mas sim uma aproximação que permitisse refinar a detecção dos limites dos efeitos de borda. Vale lembrar que usando apenas os termopares, a análise estaria limitada a no máximo oito pontos de aquisição de dados.

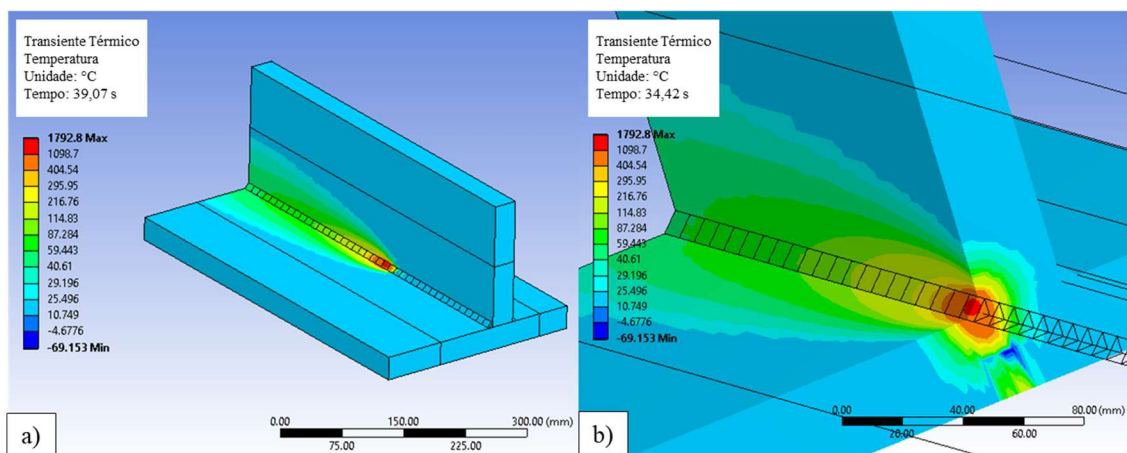


Figura 60: Simulação térmica da soldagem. Distribuição de temperaturas. (a) vista frontal, $t = 39,07$ s; (b) corte transversal, $t = 34,42$ s.

Já com a simulação é possível obter o ciclo térmico resultante em qualquer ponto (x,y,z) do modelo criado. Com esta capacidade, curvas simuladas correspondentes aos mesmos pontos de instalação dos termopares foram confrontadas com os dados dos termopares. As coordenadas dos pontos foram estabelecidas segundo as posições e profundidades dos furos de instalação dos termopares, medidas com paquímetro.

Prosseguiu-se então com o ajuste da simulação, através de ciclos iterativos de alteração dos parâmetros de entrada e comparação das novas curvas simuladas com os registros originais dos termopares. Para acompanhar o progresso do processo iterativo de ajuste, além da comparação gráfica, foram utilizadas algumas referências quantitativas. A temperatura máxima e a última temperatura de cada curva foram as principais. O ajuste foi dado como encerrado quando as diferenças entre as referências foram consideradas suficientemente baixas. A Tabela 19 apresenta um comparativo entre a simulação inicial e a simulação ajustada, incluindo as alterações de parâmetros e a evolução das variáveis de referência citadas. A Figura 61 ilustra o resultado da simulação ajustada.

Tabela 19: Comparativo de ajuste da simulação.

Parâmetros de Entrada	Simulação Inicial	Simulação Ajustada	Variação
Aço - Massa Específica (kg/m³)	7800	7800	0%
Aço - Condutividade Térmica Isotrópica (W/m*°C)	52	41,6	-20%
Aço - Calor Específico (J/kg*°C)	470	470	0%
Potência Máxima Liberada no Elemento de Solda (W/m³) (<i>internal heat generation</i>)	2,48E+10	1,61E+10	-35%
Temperatura Ambiente (°C)	23,8	23,8	0%
Coefficiente de Convecção Natural no Ambiente (W/m²*°C)	10	10	0%
Ajuste das Referências	Simulação Inicial	Simulação Ajustada	-
Temperatura Máxima	46%	2%	-
Última Temperatura	21%	-3%	-

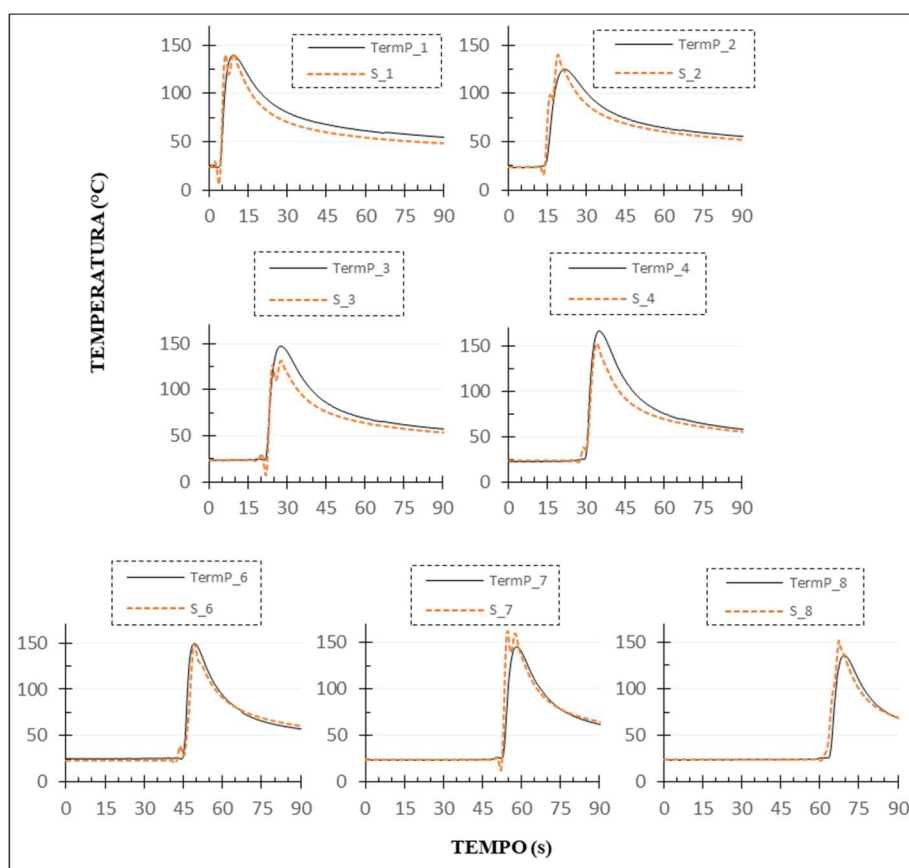


Figura 61: Temperaturas simuladas (simulação ajustada) e temperaturas registradas pelos termopares.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO

4.1.1 Teor de Zinco nos Revestimentos

Com base na extração de pigmentos e nas análises DSC, a Tabela 20 apresenta estimativas preliminares do teor de zinco no componente A dos revestimentos (**Zn_A**). Como planejado, os revestimentos com menor teor de zinco são zA e zQC, e os com maior teor são Z e ZC.

Tabela 20: Teor de zinco no componente A dos revestimentos. Baseado em extração dos pigmentos e análise DSC. Dados em porcentagem de massa.

Revestimento	Zn_A	Desvio Padrão
	(teor de zinco no componente A)	
Z	33,56%	0,33%
ZC	36,90%	0,63%
zQC	29,00%	0,28%
zA	29,60%	0,42%

4.1.2 Névoa Salina

4.1.2.1 Controle de Espessura e Condições Iniciais

A Figura 62 expõe as medidas de espessura seca de revestimento obtidas ao final do procedimento de correção de espessura executado após a pintura das chapas. Para o cálculo das médias, foram consideradas apenas as medidas das faces frontais das chapas horizontais e verticais do CP soldado. É bom recordar que as faces frontais foram o foco das análises ao longo do trabalho (névoa salina, aderência e comportamento eletroquímico). Logo, era importante que a espessura do revestimento fosse bem controlada nessas áreas. Como se pode constatar nas medidas finais, o resultado do tratamento foi satisfatório, não havendo áreas com espessura excessiva.

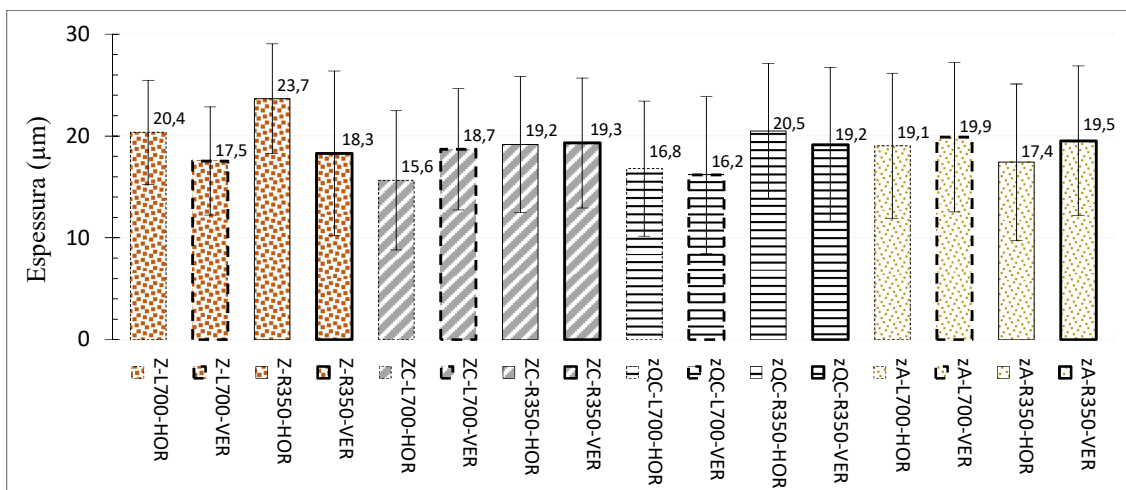


Figura 62: Espessura seca de revestimento nas áreas de interesse para análise (faces frontais das chapas horizontais (HOR) e verticais (VER) de cada CP soldado).

Para referência acerca das condições iniciais, a Figura 63 compila imagens dos CPs após serem soldados e cortados, mas antes da submissão ao ensaio de exposição à névoa salina.

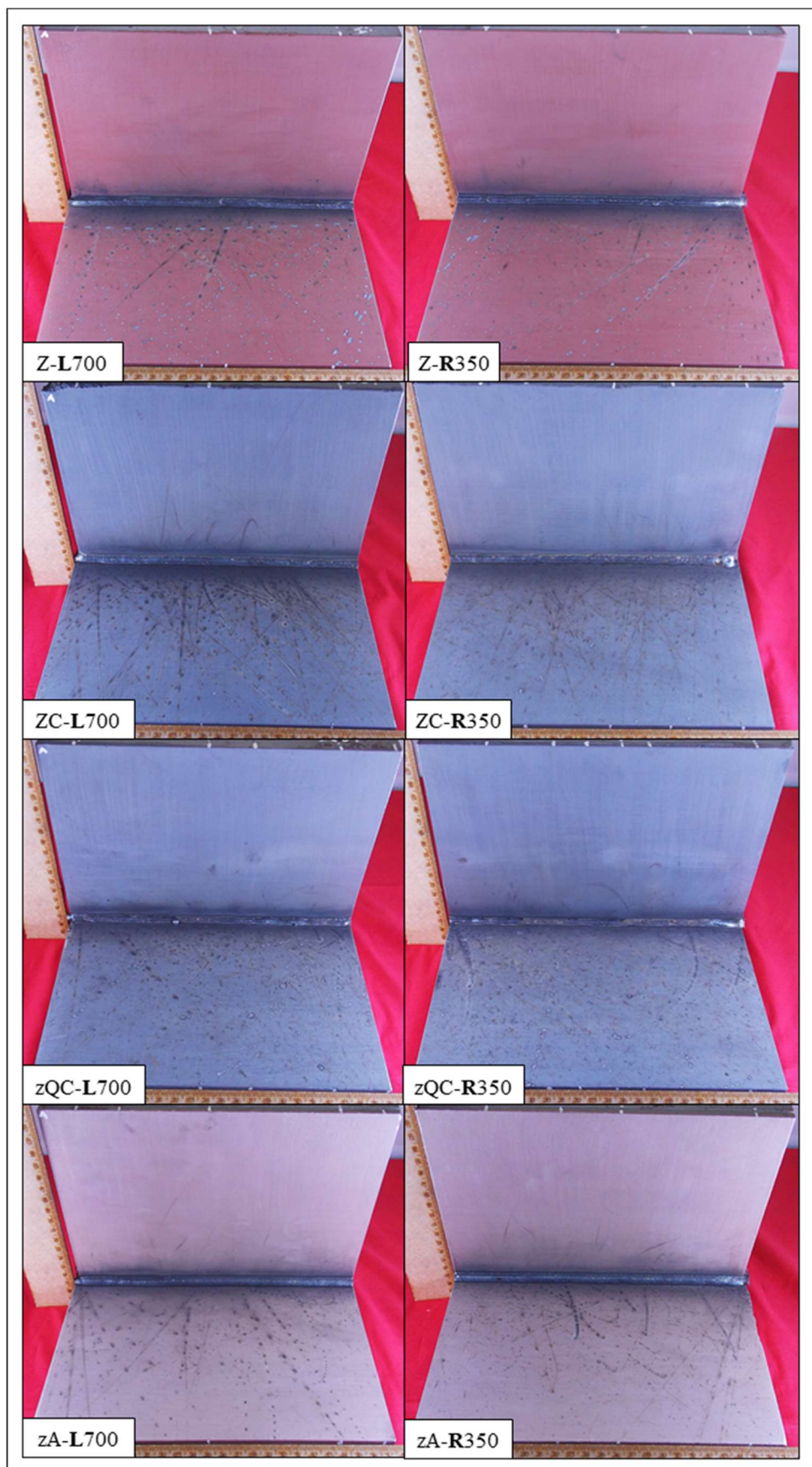


Figura 63: CPs após corte na serra fita, logo antes do início da exposição à névoa salina.

4.1.2.2 Resultados

A Figura 64 e a Figura 65 mostram os CPs “R350”, destacando respectivamente as chapas verticais e as chapas horizontais, após 350 horas de exposição à névoa salina.

As principais diferenças ocorrem entre os CPs com conteúdo regular de zinco (Z e ZC) e os CPs com menor teor de zinco (zA e zQC). Em Z e ZC há regiões esbranquiçadas, características da presença de produtos de corrosão do zinco, indicando proteção catódica ainda atuante. A corrosão vermelha (produto de corrosão do ferro – Fe_2O_3) é visível em poucos pontos. Em contrapartida, em zA e zQC a situação se inverte: são poucas áreas esbranquiçadas, enquanto a corrosão vermelha predomina. Conclui-se que, sob as condições agressivas impostas pelo ensaio de névoa salina, os mecanismos de barreira não compensaram a diminuição do efeito de proteção catódica nos revestimentos com menor teor de zinco. Também não houve compensação suficiente do contato elétrico (pelo alumínio ou pelos MWCNTs) a ponto de manter o zinco restante galvanicamente conectado ao substrato para protegê-lo. A Figura 66 mostra em detalhe os cortes superficiais transversais dos CPs “R350”. É possível notar que o padrão descrito acima se repete na avaliação dos cortes, com predominância de corrosão vermelha nos cortes dos CPs zQC e zA.

Outro quesito que merece destaque é a diferença de condição inicial entre as chapas verticais e horizontais. A Figura 63 mostra que, durante a soldagem, as chapas horizontais dos CPs foram mais afetadas pelos respingos, fagulhas e outros materiais provenientes da solda. As consequências são percebidas nos resultados da névoa salina, nos quais nota-se que as chapas horizontais foram em geral mais afetadas pelo processo corrosivo.

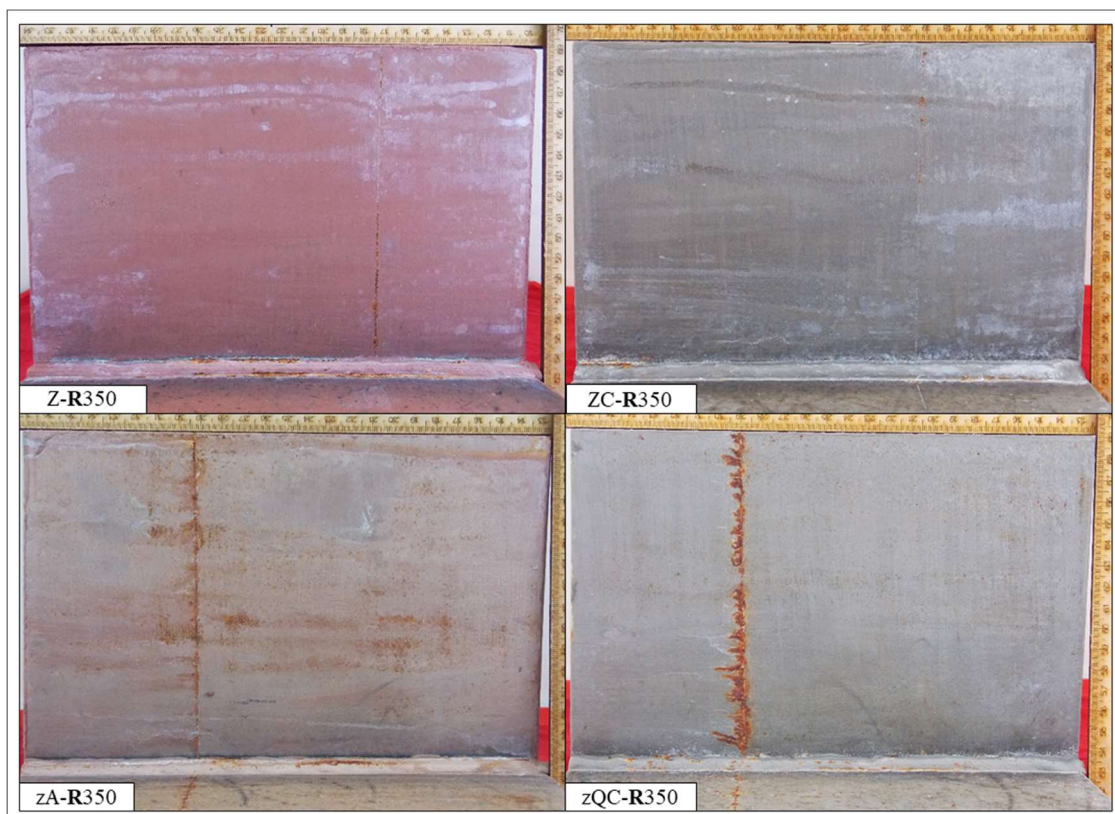


Figura 64: CPs “R350”, face frontal, **chapa vertical**, após 350 horas de exposição à névoa salina.

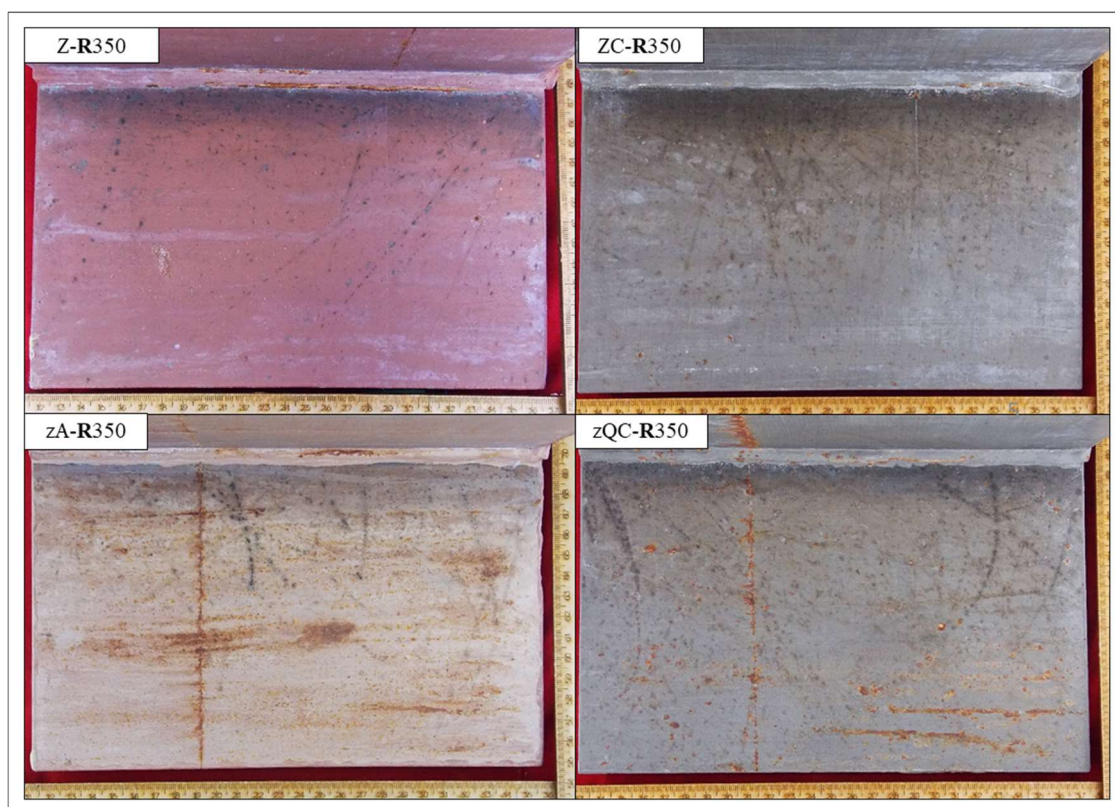


Figura 65: CPs “R350”, face frontal, **chapa horizontal**, após 350 horas de exposição à névoa salina.

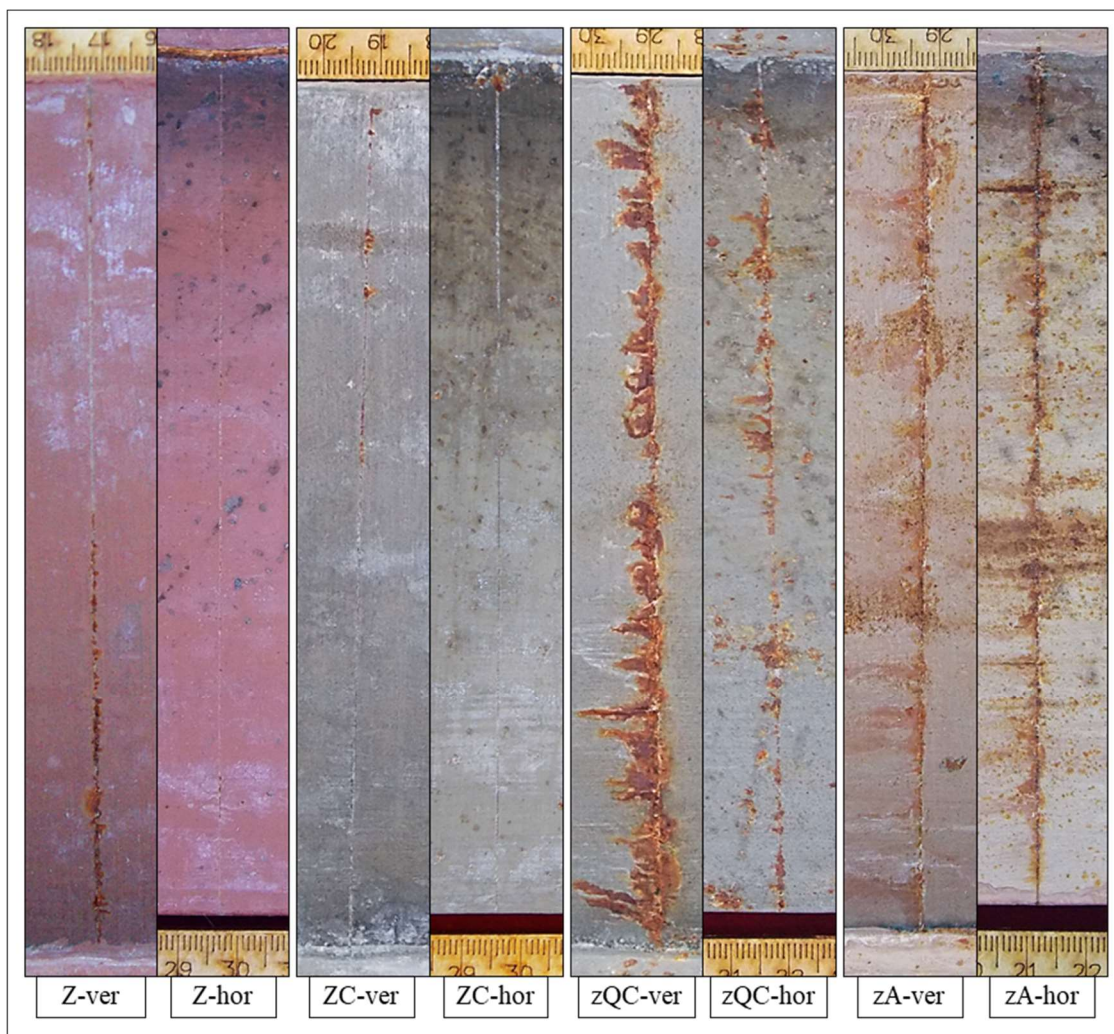


Figura 66: Detalhes dos cortes transversais nos CPs “R350”, após 350 horas de exposição à névoa salina. Abreviação “ver” indica chapa vertical e abreviação “hor” indica chapa horizontal.

A Figura 67 e a Figura 68 mostram os CPs “L700”, destacando respectivamente as chapas verticais e as chapas horizontais, após 700 horas de exposição à névoa salina. A Figura 69 mostra em detalhe os cortes transversais dos CPs “L700”.

Nos CPs “L700”, o padrão de resultados é similar ao observado nos CPs “R350”, porém com intensificação do processo corrosivo devido ao maior tempo de exposição. Nos CPs zA-L700 e zQC-L700 nota-se evolução da corrosão vermelha, enquanto nos CPs com Z-L700 e ZC-L700 nota-se evolução das áreas esbranquiçadas e aparecimento de corrosão vermelha esparsa. A exceção foi a chapa vertical do CP Z-L700, que apresentou aspecto similar ao da chapa vertical do CP Z-R350.

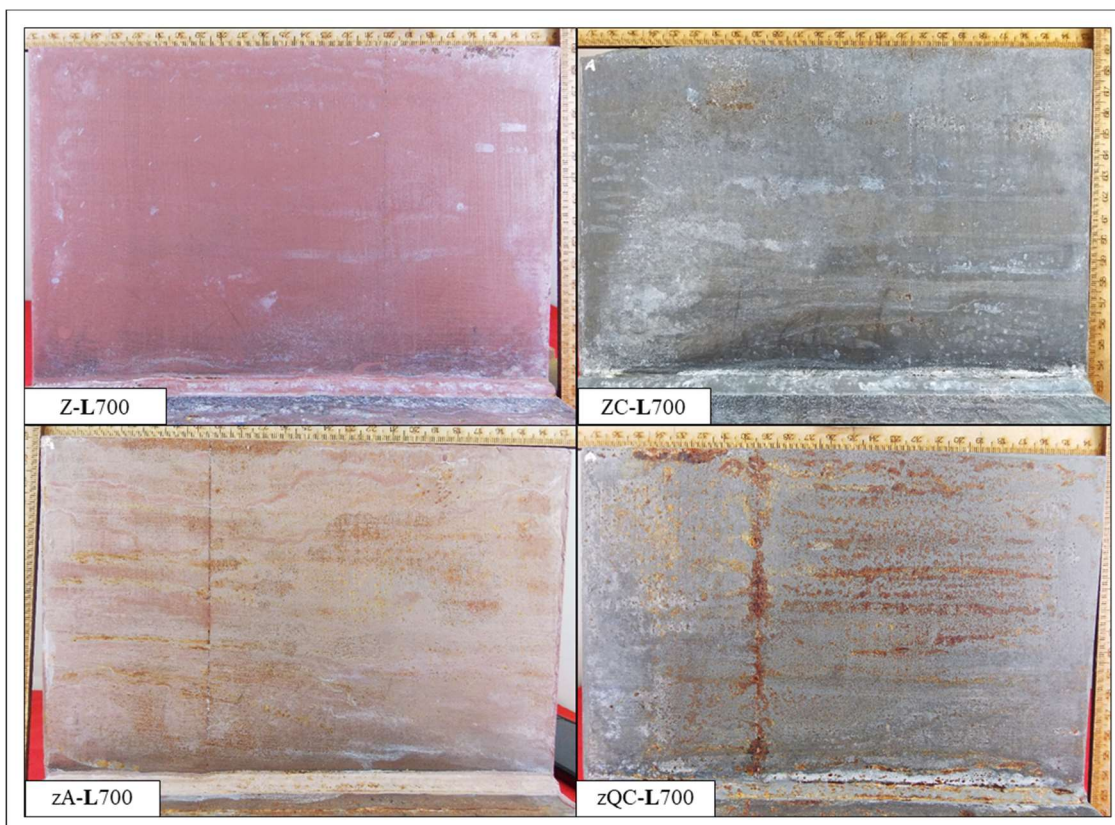


Figura 67: CPs “L700”, face frontal, **chapa vertical**, após 700 horas de exposição à névoa salina.

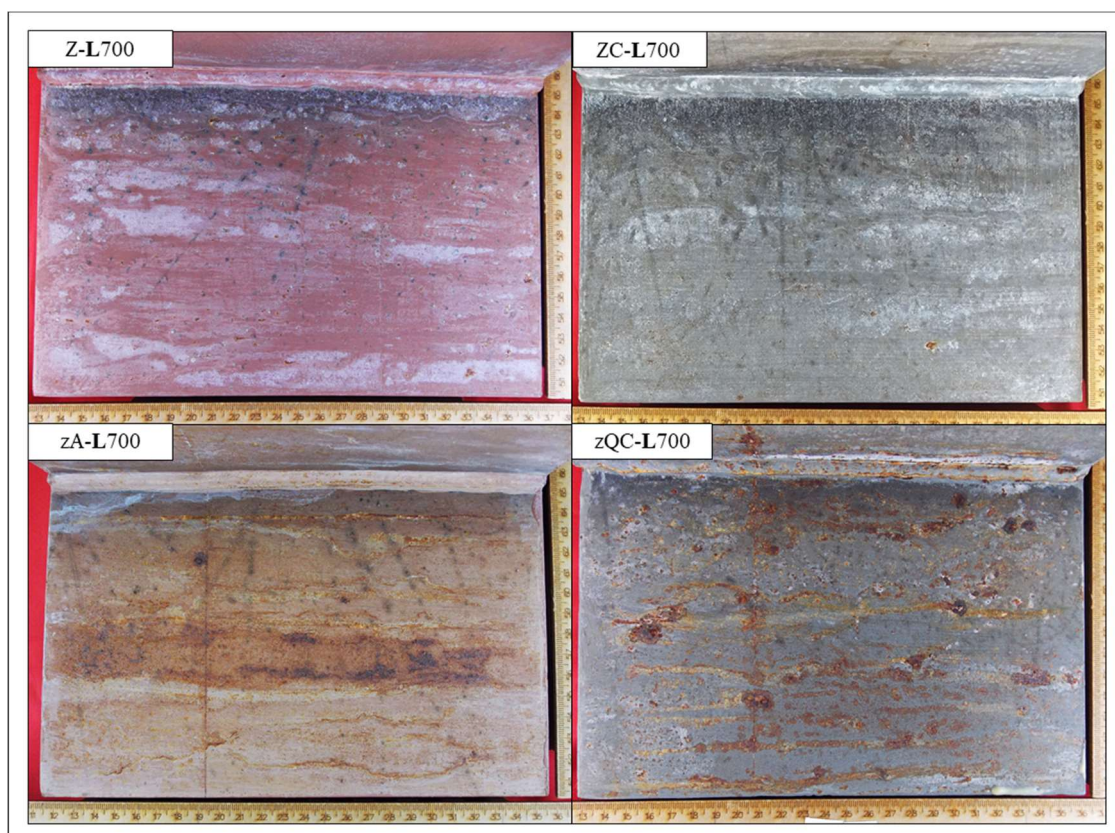


Figura 68: CPs “L700”, face frontal, **chapa horizontal**, após 700 horas de exposição à névoa salina.

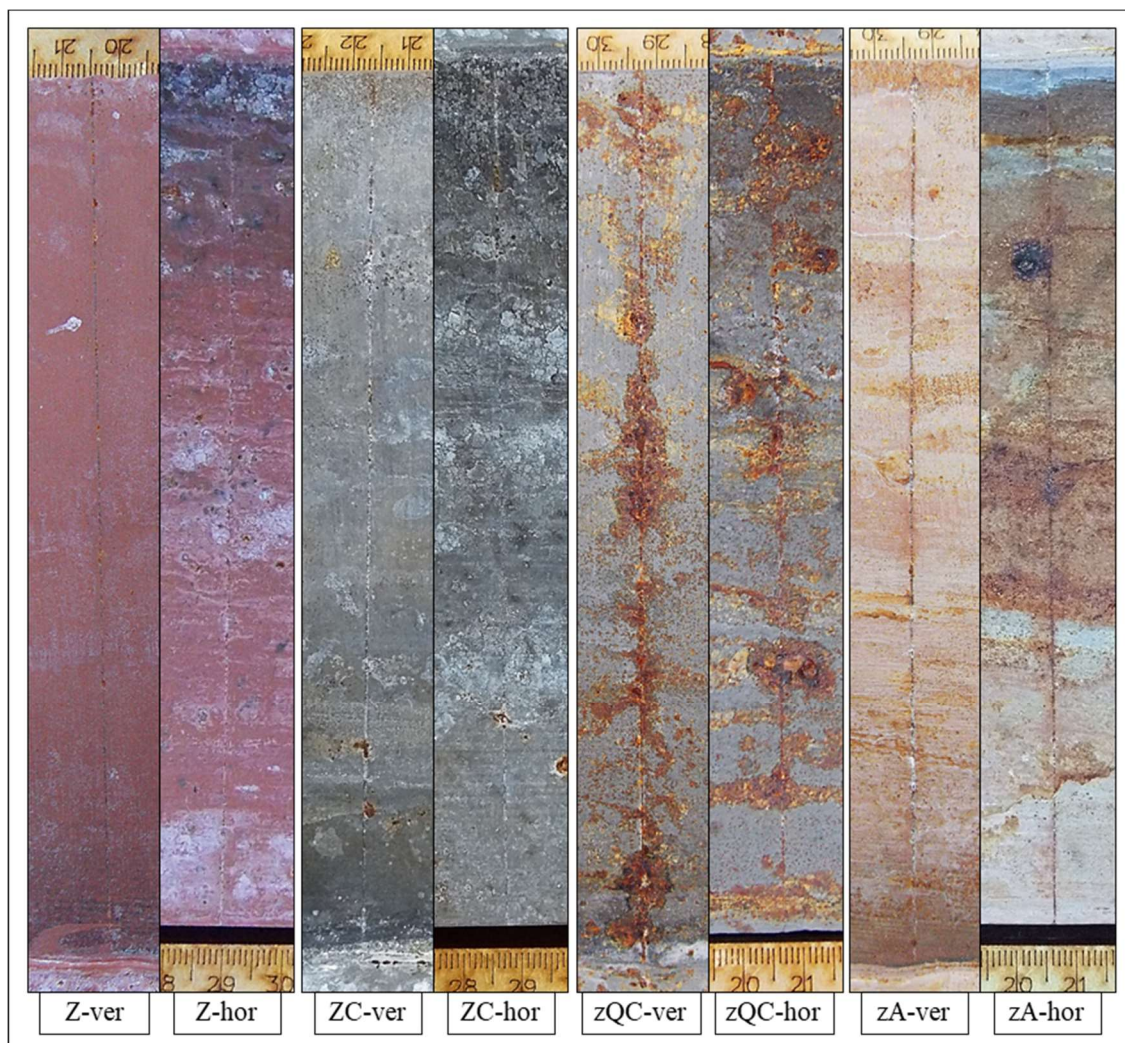


Figura 69: Detalhes dos cortes transversais nos CPs “L700”, após 700 horas de exposição à névoa salina. Abreviação “ver” indica chapa vertical e abreviação “hor” indica chapa horizontal.

Nos CPs “L700”, ao comparar os revestimentos zA e zQC, se revelam algumas diferenças. A corrosão vermelha parece ter aspecto mais intenso nas áreas em que ocorre em zQC-L. As diferenças mais evidentes são encontradas nos cortes transversais. Em zQC-L, os cortes apresentam estágio corrosivo mais avançado que em zA, com corrosão vermelha mais intensa e maior avanço lateral a partir do corte.

Ao combinar as observações, é possível estabelecer uma classificação geral comparativa do desempenho dos revestimentos. Do melhor para o pior desempenho, a ordem foi: $(Z \approx ZC) \gg zA > zQC$. Ou seja, Z e ZC equivalentes, ambos muito melhores que zA, e zA um pouco melhor que zQC.

Os resultados eletroquímicos apresentaram correlação com os resultados do ensaio em névoa salina. Estas correlações são discutidas adiante.

4.1.3 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Como explicado na seção de materiais e métodos, as medidas de OCP foram feitas em dois tipos de CP. O primeiro tipo foi o dos CPs preparados para caracterização dos revestimentos (seção 3.8.1, p. 79), ou seja, as medidas foram feitas logo após o período de cura dos revestimentos, com a pintura intacta. O segundo tipo foi o dos CPs preparados para soldagem GMAW e exposição à névoa salina (seção 3.5, p. 67), ou seja, as medidas foram feitas após estes procedimentos, com a pintura já deteriorada pelos efeitos da soldagem e da corrosão. Os dois grupos de resultados são discutidos a seguir.

4.1.3.1 OCP - CPs de Caracterização dos Revestimentos

A Figura 70 exibe as espessuras secas de revestimento dos CPs utilizados nos ensaios eletroquímicos discutidos nesta seção.

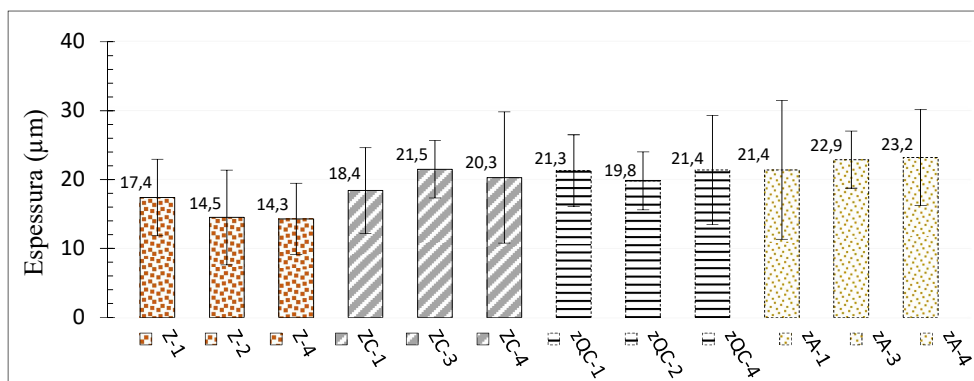


Figura 70: Espessura seca nos CPs usados nos ensaios eletroquímicos.

A análise começa pelos resultados de curto prazo. A Figura 71 reúne medidas de OCP em triplicata, durante a primeira hora de imersão dos revestimentos em solução NaCl 3,5%. Como o registro foi praticamente contínuo (o equipamento registra aproximadamente 4 medidas/segundo), foram utilizadas linhas contínuas na representação. A Figura 72 apresenta as médias das curvas da Figura 71 (para representar as barras de erro, foi selecionada uma quantidade finita de pontos em cada curva). A Figura 73 apresenta os mesmos dados que a Figura 72, porém com escala mais abrangente, chegando a -0,6 mV, para possibilitar a adição da curva do CP de aço não revestido (cujos potenciais são bem maiores).

A Figura 73 mostra que todos os CPs revestidos mantiveram potencial abaixo do CP de aço não revestido, indicando que todos os revestimentos oferecem proteção catódica ao final da primeira hora de imersão. Na Figura 72, observando os potenciais em $t = 01$ hora, nota-se clara separação entre os revestimentos com teor regular de zinco (Z

e ZC) e os revestimentos com menor teor de zinco (zA e zQC). O zinco tem a característica de ser um forte polarizante, sendo responsável pela polarização catódica que protege o substrato. A tendência é que a polarização seja tão mais intensa quanto maior o teor de zinco, então é de se esperar que os revestimentos com mais zinco, Z e ZC, apresentem potenciais menores, como mostrado na Figura 72.

Ainda analisando a Figura 72, é preciso notar o efeito da presença dos MWCNTs. Os dados indicam que, ao menos no curto prazo, eles intensificam o efeito de polarização catódica. Na comparação direta entre Z e ZC (ambas com mesmo teor de zinco), o revestimento ZC, que possui MWCNTs, apresenta menor potencial. Na outra comparação direta, entre zA e zQC (também com mesmo teor de zinco), o revestimento de menor potencial é o zQC, novamente o revestimento formulado com MWCNTs.

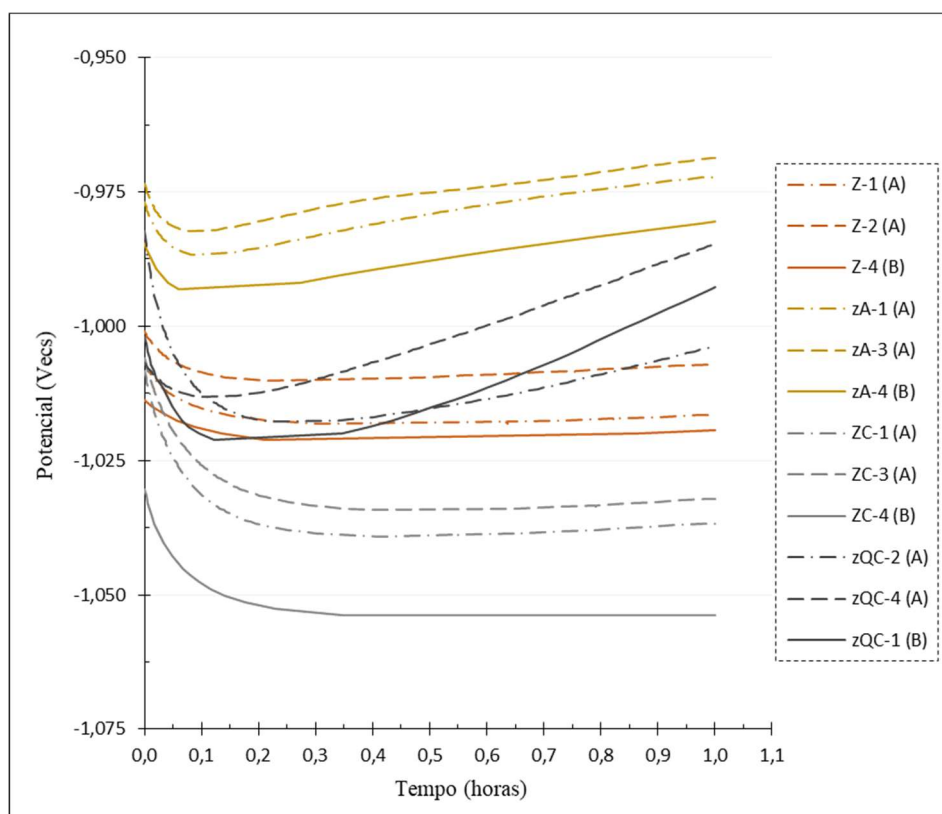


Figura 71: OCP na primeira hora de imersão em solução NaCl 3,5%. CPs de caracterização de revestimento. Medidas em triplicata.

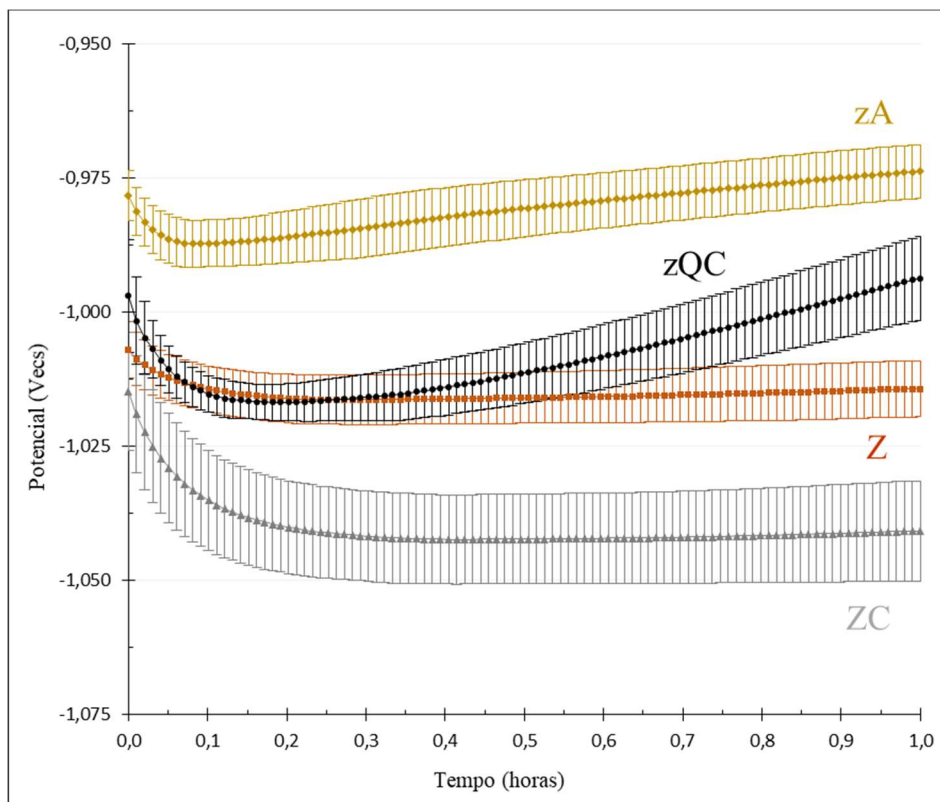


Figura 72: OCP na primeira hora de imersão em solução NaCl 3,5%. CPs de caracterização de revestimento. Médias das triplicatas.

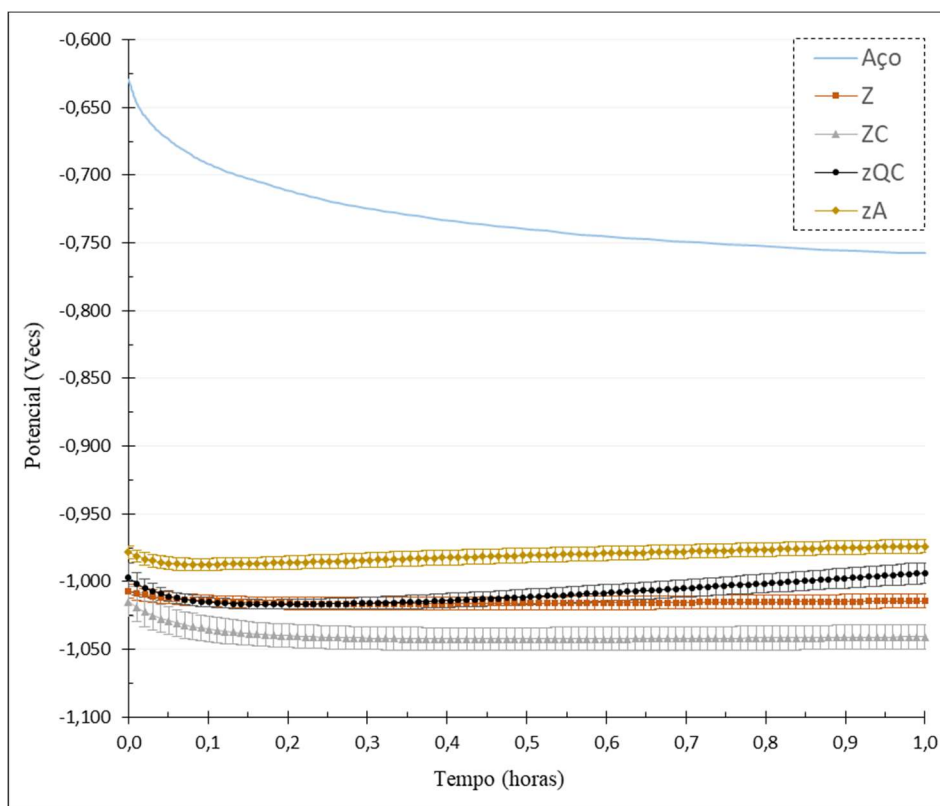


Figura 73: OCP na primeira hora de imersão em solução NaCl 3,5%. CPs de caracterização de revestimento. Médias das triplicatas (exceto curva do aço, que representa medida única).

Adiante são apresentados os resultados do monitoramento de médio prazo. A Figura 74 reúne medidas de OCP em triplicata, durante um mínimo de 408 horas de imersão dos revestimentos em solução NaCl 3,5%. Os registros foram feitos de duas formas diferentes. Os dados da Figura 74 acompanhados pelo código “A” representam o procedimento A (seção 3.8.3.1, p. 84), cujos registros de OCP foram contínuos apenas durante a primeira hora de imersão. Já os dados acompanhados pelo código “B” representam o procedimento B (seção 3.8.3.2, p. 84), cujos registros de OCP foram contínuos durante as primeiras 143 horas de imersão, justamente para coletar dados mais detalhados neste período mais crítico.

A Figura 75 apresenta as médias dos dados da Figura 74 e também os dados referentes ao OCP do CP de aço não revestido. Nos trechos indisponíveis dos registros descontínuos foram utilizadas interpolações lineares para o cálculo da média. Os dados do aço não revestidos são de registro único, feito com o procedimento B.

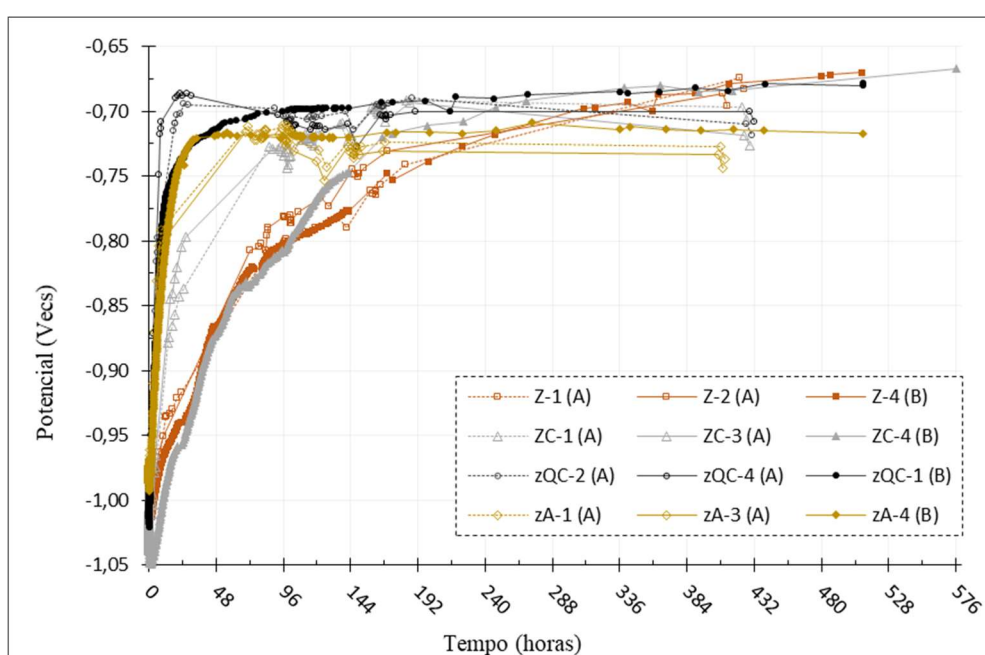


Figura 74: OCP, 408+ horas de imersão em solução NaCl 3,5%, CPs de caracterização de revestimento. Medidas em triplicata (A - procedimento A, com registro contínuo apenas na primeira hora de imersão; B – procedimento B, com registro contínuo nas primeiras 143 horas de imersão).

Na Figura 75, ao analisar o comportamento do potencial em médio prazo, importantes alterações são reveladas em relação ao curto prazo. Os potenciais dos revestimentos se mantêm abaixo do potencial do aço durante um período limitado, e diferente para cada revestimento.

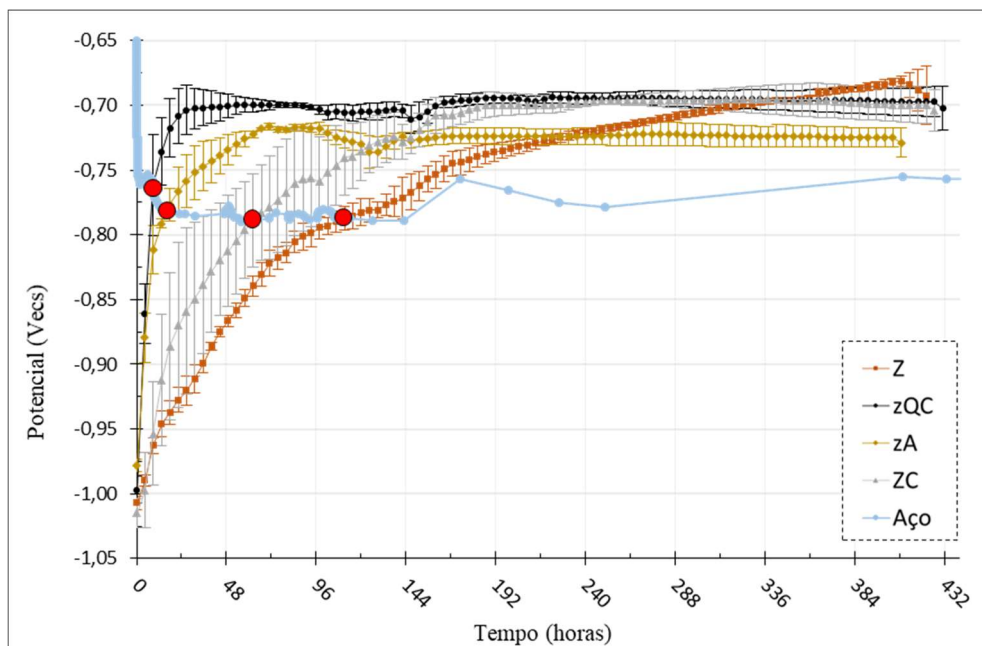


Figura 75: OCP, 408⁺ horas de imersão em solução NaCl 3,5%, CPs de caracterização de revestimento. Médias das triplicatas (exceto curva do aço, que representa medida única). Pontos vermelhos marcam as interseções entre a curva do aço e as demais curvas. Os tempos aproximados nos pontos de interseção foram: $[t_{zQC} \approx 8h] < [t_{zA} \approx 16h] < [t_{zC} \approx 62h] < [t_z \approx 116h]$.

Novamente, é possível iniciar a interpretação dividindo os revestimentos nas duplas com mais e menos zinco. Na dupla com menos zinco (zQC e zA), o potencial sobe mais rapidamente, ficando acima do potencial do aço já nas primeiras 16 horas. Entende-se que como o teor de zinco é menor ele logo fica indisponível, provocando este comportamento. Dentre estes dois, observa-se ainda que o potencial de zQC cruza a curva do aço antes do potencial de zA, ou seja, o comportamento se inverte em relação ao observado na primeira hora. Com base também em resultados anteriores (ver parágrafo seguinte), o que se interpretou foi que durante o período inicial, os MWCNTs atuaram como facilitadores do contato elétrico entre o zinco e o aço, intensificando ligeiramente a polarização catódica. Entretanto, com o passar do tempo, à medida que o zinco foi sendo consumido, os MWCNTs deixaram de exercer esse papel facilitador e passaram a atuar como polarizadores anódicos.

Este comportamento de polarização anódica a médio e longo prazo também foi observado em outros trabalhos que tratam do uso de MWCNTs em revestimentos ricos em zinco (GERGELY *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018). Em um destes trabalhos (o de 2018), o comportamento de curto prazo do OCP se assemelha com os resultados aqui apresentados, com o potencial da fórmula que contem MWCNTs ligeiramente menores. Os autores concluem que isto ocorreu devido à maior conectividade elétrica nos momentos iniciais, enquanto o zinco ainda não havia sofrido oxidação excessiva. No

outro, de 2014, o primeiro registro apresentado já indica um OCP maior na fórmula com MWCNTs, mas talvez os autores tenham omitido os registros iniciais para simplificar a apresentação dos dados, pois o ensaio foi de longo prazo (250 dias) e as medidas foram apresentadas em intervalos de aproximadamente 20 dias. CUBIDES e CASTANEDA (2016) também observaram potências menores (na fórmula com MWCNT) no curto prazo, mas a médio e longo prazo os potenciais ficaram praticamente iguais aos da fórmula sem MWCNT. Como comentado na revisão bibliográfica, há poucos trabalhos investigando especificamente este tema, e como as condições experimentais variam muito de um para o outro, as tendências de comportamento ainda estão sendo esclarecidas.

Passando para a análise da dupla que possui mais zinco (ZC e Z), observa-se um padrão similar. O potencial de ambos aumenta com o tempo, no entanto demorando muito mais para cruzar a curva do aço (pouco mais de 60 horas para ZC e pouco mais de 108 horas para Z). Novamente, o revestimento com MWCNTs foi o que cruzou a curva do aço primeiro. Em resumo, a sequência temporal de subida do OCP e cruzamento com a curva do aço foi: $[t_{zQC} \approx 8h] < [t_{zA} \approx 16h] < [t_{zC} \approx 62h] < [t_z \approx 116h]$.

Até certo ponto, o comportamento do potencial se refletiu nos ensaios de névoa salina. Vale lembrar que os CPs com revestimentos de menor teor de zinco exibiram o pior desempenho, sendo ainda zQC perceptivelmente pior que zA. Porém, entre ZC e Z, não houve diferença clara de desempenho na névoa salina, apesar da diferença no tempo de interseção com a curva de potencial do aço.

4.1.3.2 OCP - CPs Soldados e Expostos à Névoa Salina

Para avaliar estes CPs, o OCP foi acompanhado continuamente durante a primeira hora de imersão em solução NaCl 3,5%. Vale ainda relembrar que para realizar as medidas, foram fixados pequenos tubos de PVC na superfície dos CPs disponíveis, permitindo formar as células eletroquímicas para realizar as medidas. Os tubos foram distribuídos de forma que metade ficou nas chapas horizontais e metade ficou nas chapas verticais. Em cada chapa a distribuição foi tal que metade dos tubos ficou próxima do cordão de solda (12 mm) e metade ficou afastada do cordão (100 mm). Para relembrar em detalhe, basta rever a Figura 48, p. 78. Nos gráficos mostrados a seguir foram utilizadas abreviações para fazer referência ao posicionamento dos tubos, segundo indicado na Tabela 21.

Tabela 21: Abreviações referentes ao posicionamento das células para medidas eletroquímicas

Abreviação	Significado
VER	chapa vertical
HOR	chapa horizontal
Prox	próximo do cordão (12 mm)
Af	afastado do cordão (100 mm)

Não foram detectadas diferenças significativas no comportamento dos potenciais. Todos se encontravam elevados (acima do potencial do aço) e no mesmo patamar. Para demonstrar este resultado, é suficiente mostrar os potenciais finais, registrados em $t = 01$ hora, já que são os mais relevantes, como explicado na seção anterior.

A Figura 76 apresenta as médias por revestimento. A Figura 77 apresenta as médias por revestimento segundo o tipo de chapa (vertical/horizontal). A Figura 78 apresenta as médias por revestimento segundo o afastamento do cordão de solda (próximo/afastado). É possível notar que nenhuma dessas figuras revela diferenças significativas no que diz respeito aos quesitos avaliados (revestimento, chapa e afastamento).

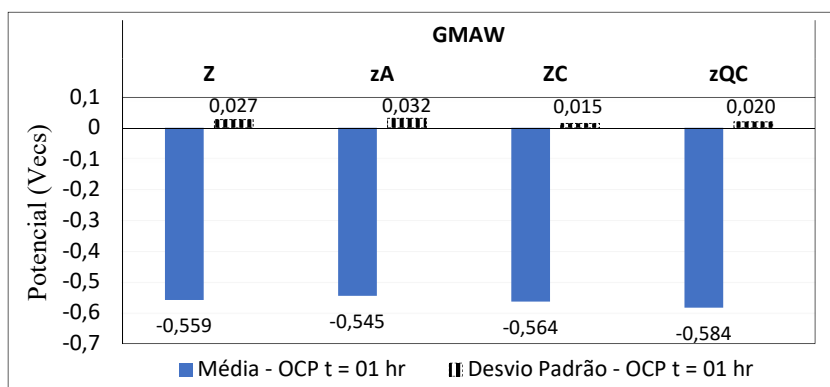


Figura 76: OCP, $t = 01$ hora, CPs ensaiados na névoa salina, comparação entre revestimentos.

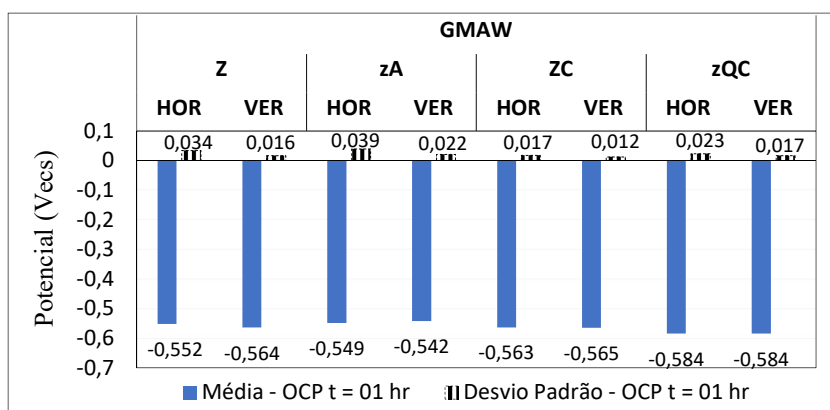


Figura 77: OCP, $t = 01$ hora, CPs ensaiados na névoa salina, comparação entre chapa vertical e horizontal.

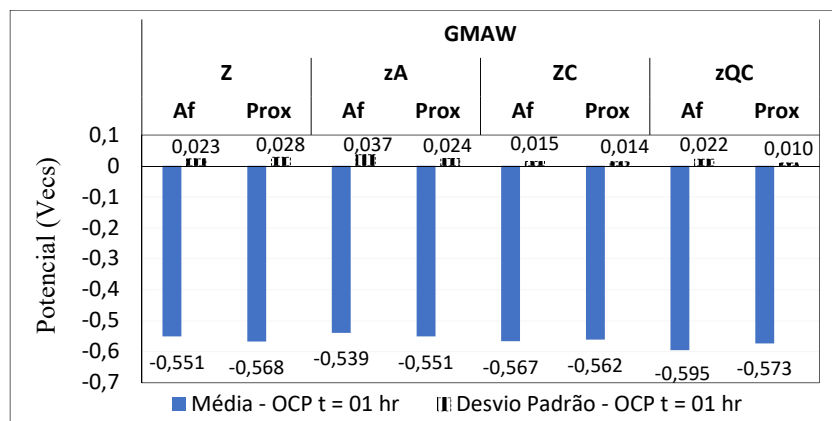


Figura 78: OCP, t = 01 hora, CPs ensaiados na névoa salina, comparação entre medidas nas células próximas do cordão de solda e medidas nas células afastadas do cordão.

4.1.4 Ensaio de Aderência – Corte em Grade

Este ensaio foi realizado apenas nos CPs expostos à névoa salina, mais especificamente apenas nos CPs “R350” (350 horas de exposição). Por razões expostas a seguir, não se julgou interessante repetir o ensaio nos CPs “L700” (700 horas de exposição).

Nos quatro revestimentos, a classificação quanto à área destacada (norma ABNT NBR 11003) flutuou entre os graus 0, 1 e 2, ou seja, entre 0 a 15% de área destacada. Este baixo patamar de variação, a diferença de cor na pigmentação dos revestimentos (que afeta o julgamento do avaliador), e o próprio caráter subjetivo da classificação não permitiram tecer conclusões elaboradas a partir dos resultados obtidos. Pode-se dizer apenas que todos os revestimentos apresentaram baixo grau de destacamento.

Por outro lado, os resultados dos ensaios de *pull off*, descritos na seção seguinte, enriqueceram a discussão acerca das características de aderência dos revestimentos.

4.1.5 Ensaio de Aderência - Resistência ao Arrancamento (*Pull Off*)

O ensaio de *pull off* foi realizado apenas nos CPs de caracterização, com revestimento intacto, caracterizando, portanto, a aderência inicial dos revestimentos.

4.1.5.1 POTS (*Pull Off Tensile Strength*)

A Figura 79 exibe as espessuras secas de revestimento nos CPs utilizados nos ensaios de *pull off*. As espessuras ficaram dentro da faixa desejada, sem excessos.

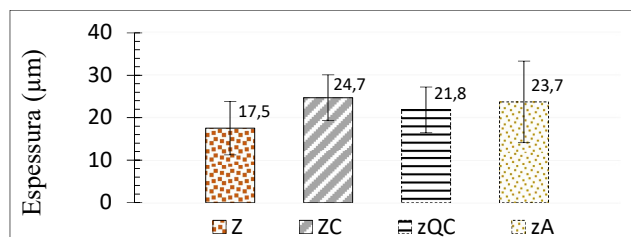


Figura 79: Espessura seca nos CPs usados nos ensaios de *pull off*.

A Figura 80 faz a comparação das médias de POTS registradas com cada revestimento. Foram feitas 6 medidas por revestimento, mas no caso dos revestimentos Z e zA uma delas teve que ser descartada por falha no procedimento de acoplagem entre o *dolly* e o pistão pneumático.

A diferença entre os revestimentos que contém MWCNTs e os que não contém ficou evidente. Enquanto ZC e zQC atingiram POTS de cerca de 14 MPa, Z e zA apresentaram POTS menores que 10 MPa. Os resultados se mostraram consistentes, com boa repetibilidade (notar que os extremos das barras de erro dos dois grupos não se sobrepõem). Portanto, é possível suspeitar que a presença dos MWCNTs esteja relacionada com o aumento da POTS. A análise dos tipos de falha complementa a discussão.

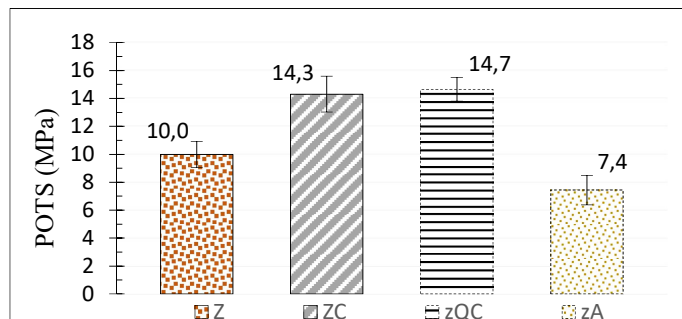


Figura 80: POTS. CPs com revestimentos intactos (aderência inicial).

4.1.5.2 Análise dos Tipos de Falha

A observação qualitativa dos resultados no dia do arrancamento, a olho nu, revelou diferenças claras entre os modos de falha dos revestimentos com e sem MWCNTs. É notória a diferença na distribuição das áreas de falha adesiva (tanto no *dolly* quanto na chapa, são as áreas mais claras, onde não há revestimento visível). Nos revestimentos ZC e zQC as áreas de falha adesiva estão distribuídas de forma mais heterogênea, é possível distinguir facilmente grandes áreas claras e escuras. Já em Z e zA a distribuição é mais homogênea, havendo poucas áreas predominantemente claras ou escuras. Como referência, a Figura 81 apresenta algumas fotos onde as diferenças ficaram

mais evidentes. As fotos foram pareadas de modo que a foto de cada *dolly* ficou posicionada diretamente abaixo da foto da área da qual foi arrancado

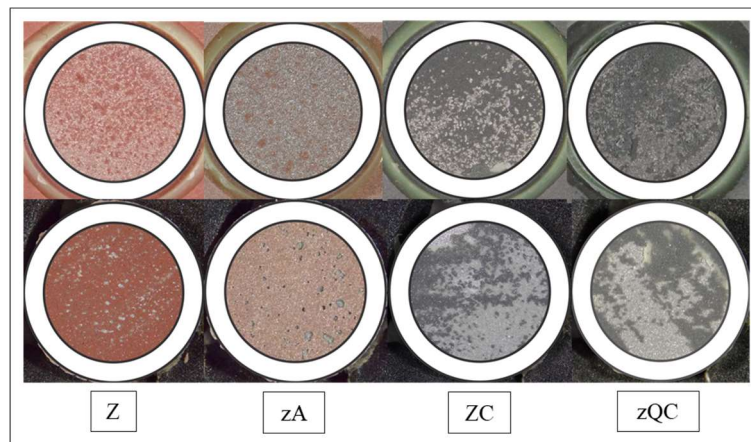


Figura 81: *Dollies* (fotos da linha inferior) e área de arrancamento (fotos da linha superior).

Com objetivo de estimar a distribuição percentual dos tipos de falha formados no arrancamento, técnicas de processamento e segmentação de imagens foram aplicadas nas fotografias das áreas de onde os *dollies* foram arrancados das chapas, bem como nas fotografias das superfícies dos próprios *dollies*.

A Figura 82 apresenta os resultados obtidos com esta abordagem. A Figura 83 apresenta os mesmos dados, mas no formato de diagrama de barras, possibilitando a exibição das barras de erro. Antes da análise das figuras, vale recordar o código de letras: **A**-substrato; **B**-revestimento; **Y**-adesivo; **Z**-*dolly*.

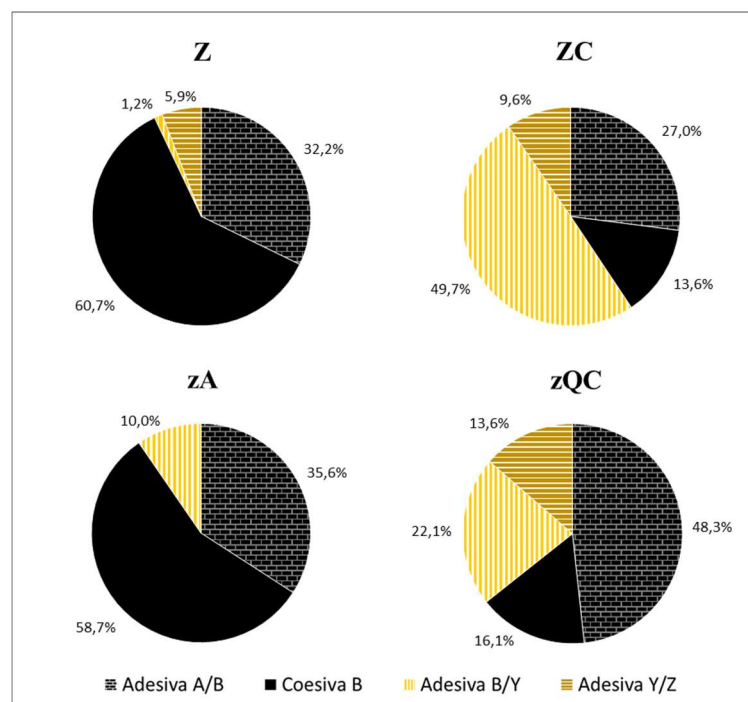


Figura 82: Distribuição percentual dos tipos de falha nos revestimentos.

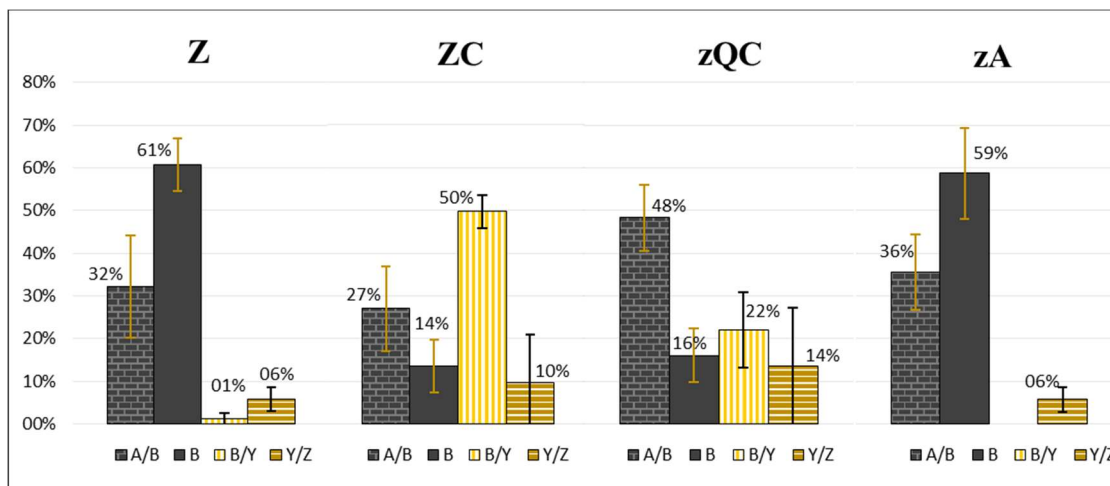


Figura 83: Distribuição percentual dos tipos de falha nos revestimentos. Com barras de erro.

Os resultados quantitativos revelaram mais diferenças. O destaque na análise da Figura 82 é a diferença da proporção de falha coesiva do revestimento (falha tipo B) entre as formulações que contém MWCNTs (Z e zQC, com cerca de 15%) e as que não os contém (Z e zA, com cerca de 60 %).

A interpretação conjunta do tipo de falha (Figura 82) e da POTS (Figura 80) permite concluir que a introdução de MWCNTs nas formulações ZC e zQC aumenta a força coesiva do revestimento e revela as zonas de interação adesiva (agora menos resistentes que o filme) pelas quais a falha pode se propagar. Sendo assim, se o filme dos revestimentos ZC e zQC é mais coeso, então ele tende a se manter unido em blocos maiores após o arrancamento (agarrados na chapa ou no parafuso), o que por sua vez resulta na distribuição mais heterogênea dos tipos de falha (condizente com a observação visual).

Há uma outra diferença perceptível nos resultados. Em ZC, a queda de falha coesiva B é compensada majoritariamente pelo aumento de falha adesiva B/Y (1,2%[Z] para 49,7%[ZC]), enquanto em zQC a compensação se divide entre os tipos B/Y (1,2%[Z] para 22,1%[zQC]) e A/B(32,2%[Z] para 48,3%[zQC]). O reflexo inicial seria concluir que o menor teor de zinco prejudicou a interação adesiva A/B (substrato/revestimento), mas se assim fosse uma diferença similar deveria existir entre os revestimentos Z (falha A/B = 32,2%) e zA (falha A/B = 35,6%), o que não é o caso. Outras causas poderiam ser a presença do quartzo em zQC ou então algum fenômeno relacionado ao adesivo em si, na interface com o *dolly*. Para formular uma conclusão mais satisfatória são necessárias análises extras, como por exemplo testar uma formulação na qual se substituiu parcialmente o zinco por quartzo, mas sem adicionar MWCNTs.

4.1.6 Desempenho Anticorrosivo: Resumo

A exposição à névoa salina mostrou que os mecanismos de barreira dos revestimentos zA e zQC não contrabalançaram completamente a perda de eficiência na proteção catódica (causada pela diminuição do teor de zinco). Também não houve compensação suficiente do contato elétrico a ponto de manter o zinco restante galvanicamente conectado ao substrato para protegê-lo. Apenas o revestimento ZC, onde foi mantido o teor de zinco elevado, manteve desempenho similar à referência (revestimento Z) na névoa salina.

A médio prazo, o comportamento do OCP nos ensaios de imersão condiz com os resultados da névoa salina, com maior tempo de permanência abaixo do limite de proteção catódica nos revestimentos Z e ZC ($t_{zQC} \approx 8 \text{ h}$) < $t_{zA} \approx 16 \text{ h}$ < $t_{zC} \approx 62 \text{ h}$ < $t_Z \approx 116 \text{ h}$). A subida prematura do potencial em zQC e ZC (se comparados a seus pares com mesmo teor de zinco, respectivamente zA e Z) está provavelmente relacionada com o poder de polarização anódica dos MWCNTs. Em geral, a literatura revela resultados similares, com subidas de potencial prematuras ou no máximo simultâneas, quando são comparados revestimentos com e sem MWCNTs.

O ensaio de aderência pelo método de *pull off* apresentou maior POTS nos revestimentos com MWCNTs (ZC e zQC), o que segue a tendência dos resultados encontrados na literatura. A análise do modo de falha foi essencial para complementar a interpretação, pois revelou predominância de falha coesiva em Z e zA e adesiva em ZC e zQC, sugerindo, portanto, que a adição de MWCNTs aumentou a resistência coesiva dos revestimentos. A Tabela 22 resume as tendências de comportamento descritas anteriormente.

Tabela 22: Tendências detectadas nos resultados de desempenho anticorrosivo.

Revestimento	Névoa Salina	OCP	Coesão
Z (referência)	—	($t_Z \approx 116 \text{ h}$)	—
ZC	≈	↓ ($t_{zC} \approx 62 \text{ h}$)	▲
zA	↓	↓ ($t_{zA} \approx 16 \text{ h}$)	≈
zQC	↓	↓ ($t_{zQC} \approx 8 \text{ h}$)	▲

Legenda: (≈) tendência neutra, desempenho similar ao revestimento de referência; (▲) tendência positiva de desempenho; (↓) tendência negativa de desempenho.

4.2 AVALIAÇÃO DOS CORDÕES DE SOLDA

4.2.1 Radiografias

Através do processamento e segmentação das imagens radiográficas, foi possível quantificar a porosidade formada nos CPs após a soldagem. Na Figura 84 foi contabilizada a área total dos poros (objetos pretos nas imagens da Figura 86). Já a Figura 85 apresenta um histograma da distribuição de poros. A Figura 86 apresenta o resultado final do tratamento das imagens.

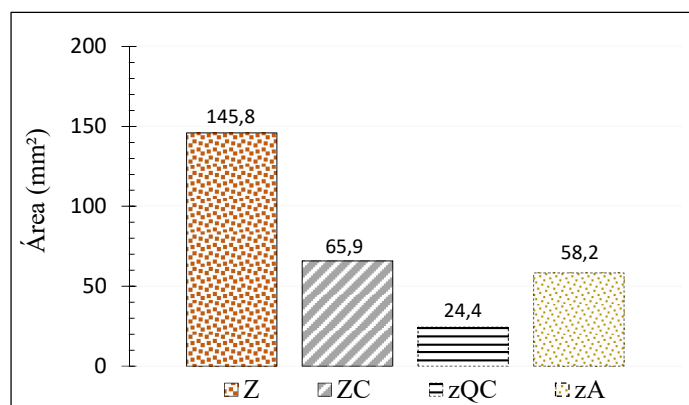


Figura 84: Área total de poros no cordão de solda, por revestimento. Obtido por análise de imagem.

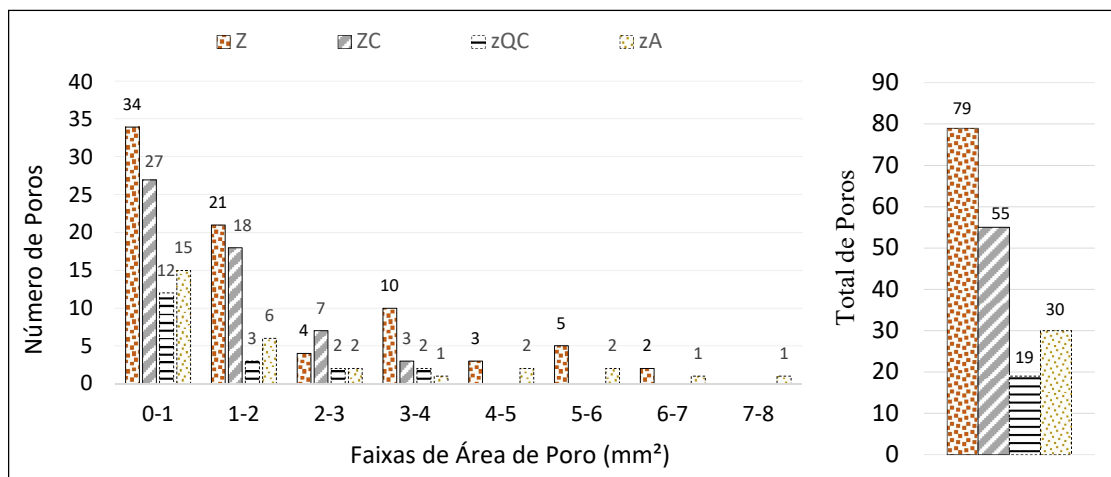


Figura 85: Histograma da distribuição de tamanho de poros. Baseado nas medidas das áreas individuais de cada poro detectado na análise de imagem.

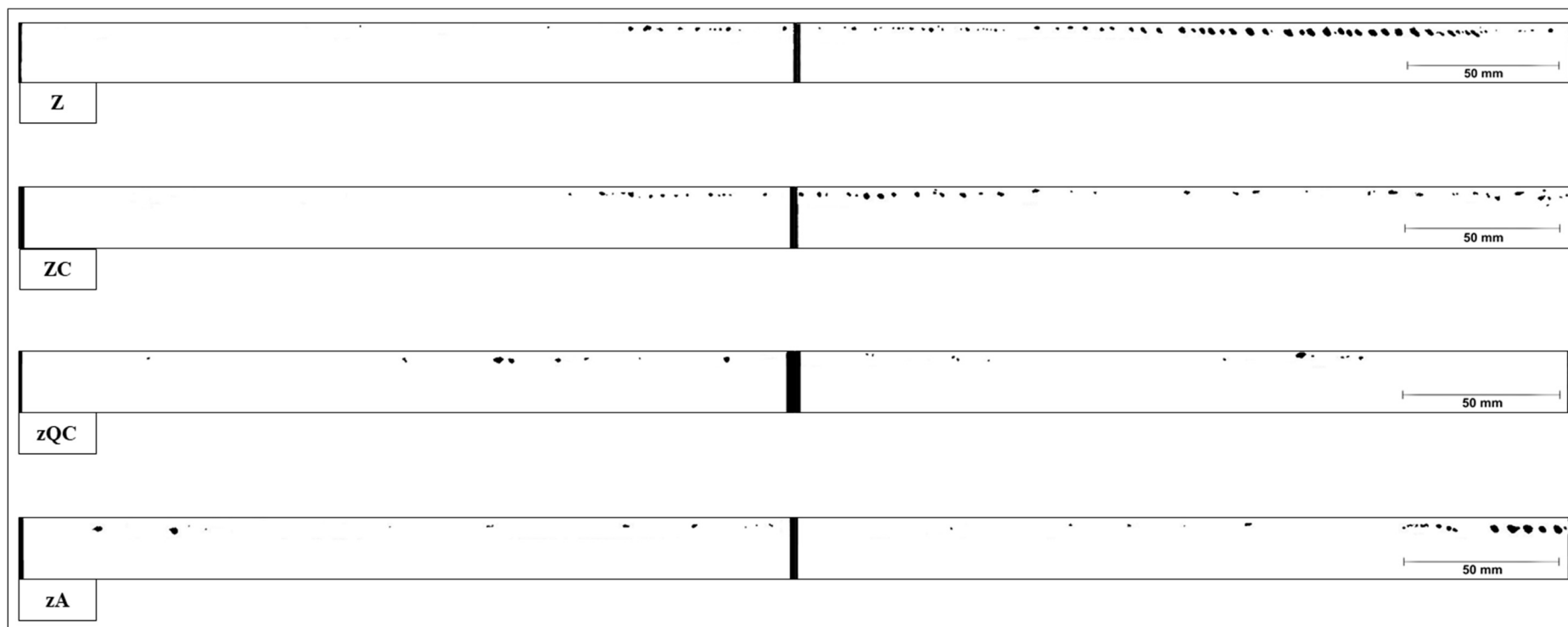


Figura 86: Porosidade nas soldas, revelada por processamento e segmentação das radiografias.

Como esperado, é possível notar que o nível de porosidade gerada na soldagem com os revestimentos com menor teor de zinco (zQC e zA) foi menor que com o revestimento de referência (Z). O revestimento ZC também gerou menos porosidade que o Z, ficando em patamar similar a zQC e zA. Já que em ZC o teor de zinco não foi alterado em relação à referência, este resultado aponta para um efeito positivo da presença dos MWCNTs.

Analisando o histograma, percebe-se que o revestimento Z apresentou maior número de poros em todos os intervalos de área, exceto no último. Comparando ZC com zA, apesar do nível de porosidade maior para ZC, a análise do histograma revela que os poros formados com ZC foram menores que os formados com zA. A Figura 87 separa os dados do histograma por revestimento e permite perceber essa diferença mais facilmente. ZC não apresentou poros com mais de 4 mm², mas zA apresentou.

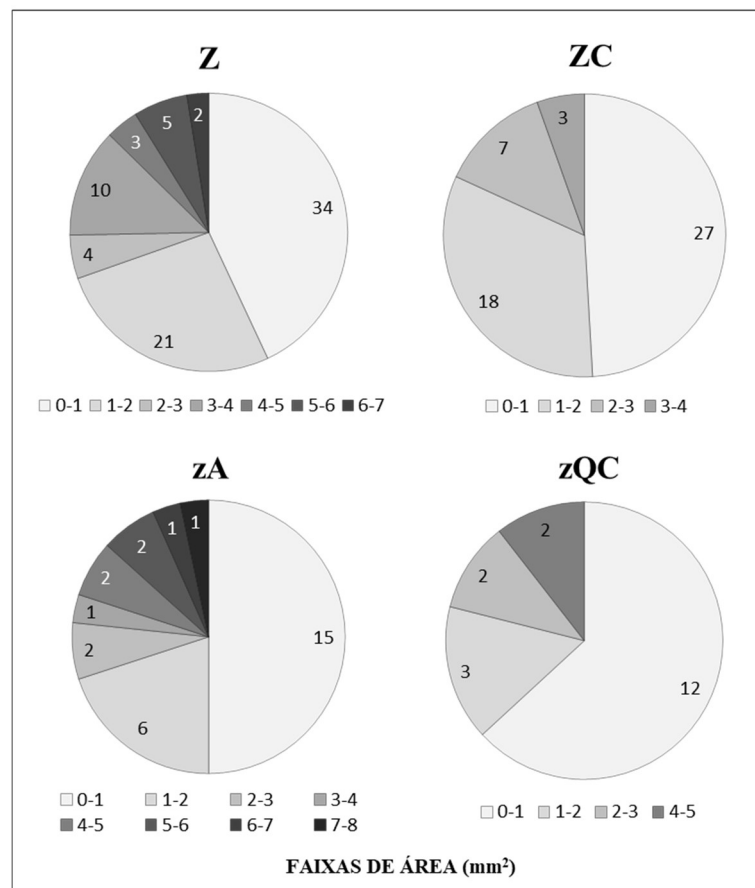


Figura 87: Distribuição de tamanhos de poro por revestimento. As fatias representam o número de poros pertencentes à faixa de área corespondente (em valores absolutos).

O revestimento zQC registrou a menor porosidade, o menor número de poros e, assim como ZC, predominância de poros menores. A comparação direta entre zQC e zA,

que possuem o mesmo teor de zinco, reforça a suposição de que a presença dos MWCNTs tenha efeito sobre o nível de porosidade e sobre o tamanho dos poros.

Uma possível explicação é de que como os MWCNTs não fundem durante a soldagem, poderiam se comportar como facilitadores da nucleação das bolhas de zinco. Isto porque a energia necessária para nucleação numa superfície sólida é menor que a energia necessária para nucleação no seio do fluido. Portanto, na presença dos MWCNTs, as bolhas de zinco se formariam e seriam liberadas mais facilmente, mais rapidamente, reduzindo assim a quantidade de poros formados. Adicionalmente, com muitos pontos de nucleação disponíveis, haveria também uma tendência à formação de várias bolhas pequenas ao invés de poucas bolhas grandes. Esta tendência facilita o escape dos gases, pois bolhas menores se movimentam mais facilmente através da poça até a superfície. Este detalhe condiz com o fato de que os poros encontrados no cordão de ZC não são tão grandes quanto os encontrados no cordão do revestimento Z.

A Figura 88 apresenta a evolução da área acumulada de poros ao longo do comprimento do cordão. A área acumulada até uma determinada posição representa a soma das áreas de todos os poros localizados entre a extremidade inicial do cordão (borda esquerda do CP) e a posição em questão. Consequentemente, o último ponto da curva representa a porosidade total produzida no cordão.

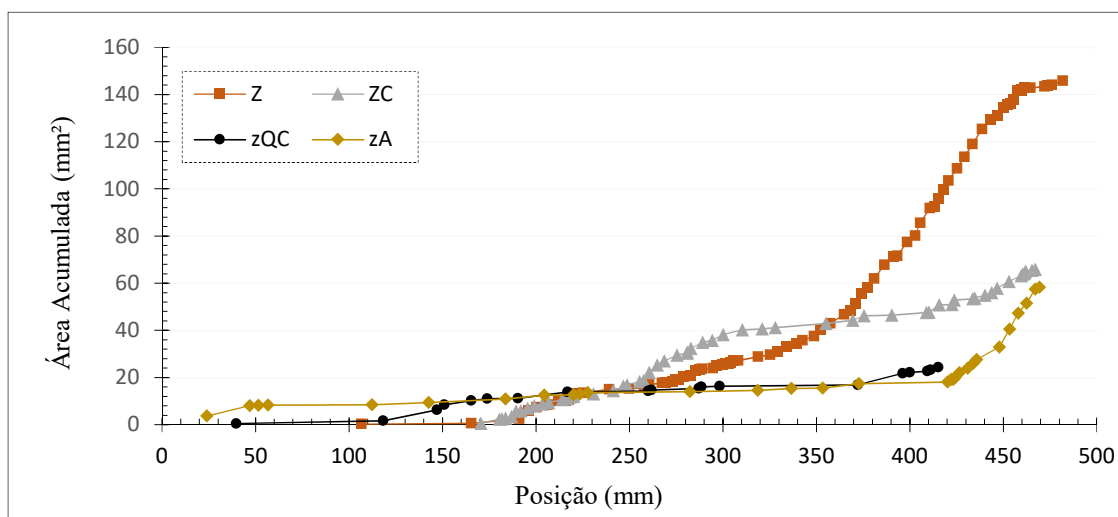


Figura 88: Área acumulada de poros vs Posição no cordão.

Ao observar as imagens da Figura 86, é possível notar que os poros não se distribuíram de forma homogênea ao longo dos cordões, o que é corroborado de forma quantitativa pelo comportamento da área acumulada mostrado na Figura 88. Por exemplo, nos revestimentos com maior teor de zinco (Z e ZC), a porosidade se acentua a partir da faixa dos 150-200 mm.

Nas demais análises, relatadas adiante, não foram percebidos padrões que se relacionem com esse resultado, portanto supõe-se que seja consequência de um fenômeno intrínseco à poça de fusão.

Uma possível explicação seria o aprisionamento de parte dos gases de zinco em zonas de turbulência, na área frontal da poça de fusão. Ao atingir um ponto crítico, o volume acumulado para de crescer e todo o vapor de zinco que se forma a partir deste ponto se desloca para a traseira da poça, onde pode ser aprisionado durante a solidificação e formar poros. Dessa forma, quando o ponto crítico de acumulação é atingido, passa a haver maior incidência de porosidade, como observado em alguns trechos das radiografias.

Outra hipótese levantada é a de que, à medida que a soldagem avança, pode ocorrer concentração de impurezas dissolvidas (neste caso, o zinco) na poça de fusão (fase líquida), de maneira análoga ao que ocorre nos procedimentos de purificação de metais por fusão zonal.

O fenômeno ocorre devido à diferença de solubilidade das impurezas nas fases líquida e sólida. Na área da interface entre as fases, com uma solubilidade maior na fase líquida, as impurezas tendem a se deslocar preferencialmente para esta fase (NISHINAGA, 2015, p. 31). Considerando que isto ocorra durante a soldagem, com o avanço da solda, o teor zinco dissolvido na poça aumenta até que se atinge o limite de solubilidade. A partir deste ponto começam a se formar as bolhas de zinco e a porosidade aumenta.

Entretanto, apesar de ser um fenômeno termodinamicamente possível, a cinética de difusão das impurezas é muito lenta quando comparada à velocidade de uma operação de soldagem. Por exemplo, enquanto os procedimentos de purificação de metais baseados em fusão zonal são realizados em velocidades na ordem de cm/hora (e quase sempre em múltiplos passes, para atingir o efeito desejado), as operações de soldagem apresentam velocidades na ordem de cm/min (RUDOLPH, 2015, p. 1034-1036). Considerando o exposto, é possível que ocorra concentração de zinco na poça, mas não em quantidades significativas, sendo, portanto, improvável que exista relação entre este fenômeno e a distribuição de porosidade ao longo do cordão de solda.

4.2.2 Inspeção Visual e Razão de Aspecto

Para facilitar a observação, na Figura 89, foram alinhadas as fotografias dos cordões de solda com as respectivas curvas de RA (razão de aspecto). As fotografias

foram feitas em ângulo de 45° com a chapa horizontal. Para obter melhor resolução, foram feitas 3 fotografias, posteriormente unidas em uma imagem contínua. O pareamento com os gráficos foi feito com base em regiões de ampla variação da RA, que podem ser facilmente alinhadas com o trecho correspondente na fotografia. Vale observar que a régua de escala que aparece nas fotografias tem caráter ilustrativo, não devendo ser tomada como referência de posição na interpretação. A reta horizontal tracejada representa $RA = 1,0$, servindo como referência para a análise.

No cordão referente ao revestimento zQC, foi possível notar diversos pontos de descontinuidade dimensional, onde a geometria do perfil do cordão se altera de forma muito brusca, inclusive com variação de RA. A relação com a curva de RA é bem evidente, valendo destacar alguns trechos, nas proximidades das seguintes posições: 10, 90, 145, 240, 300, 350 e 390 mm.

Nos demais cordões também há algumas descontinuidades, porém usando a Figura 89 para compará-los diretamente, percebe-se que as descontinuidades no cordão referente ao revestimento zQC são maiores e mais numerosas. A Figura 90 destaca uma delas, próxima da posição 240 mm. Além da variação de RA, ocorrem trechos com convexidade excessiva e mordeduras no contato com a chapa vertical (ver exemplos na Figura 90).

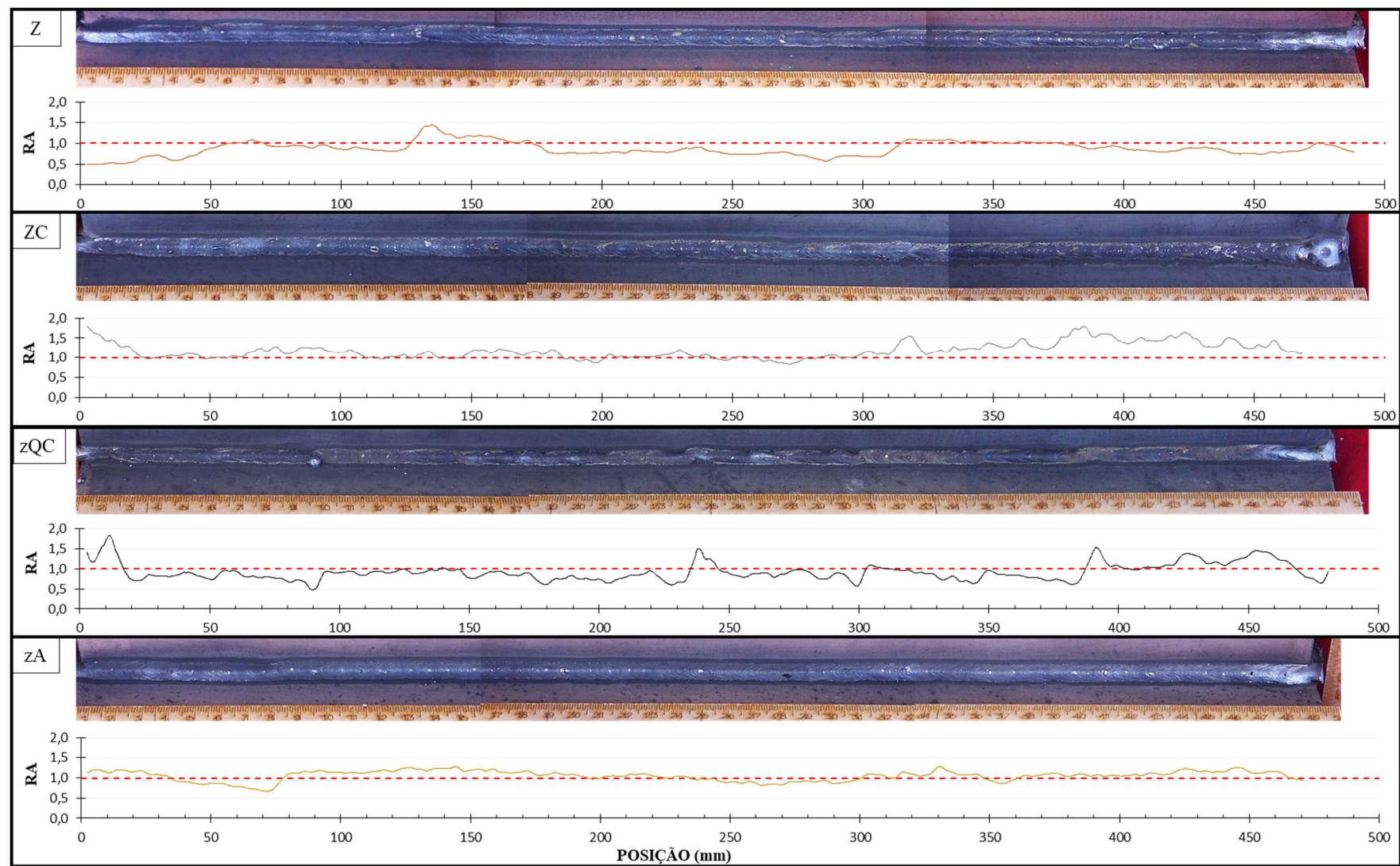


Figura 89: Fotografia de solda, a 45°, pareada com curva de RA (média móvel 50 pontos) ao longo do cordão de solda.

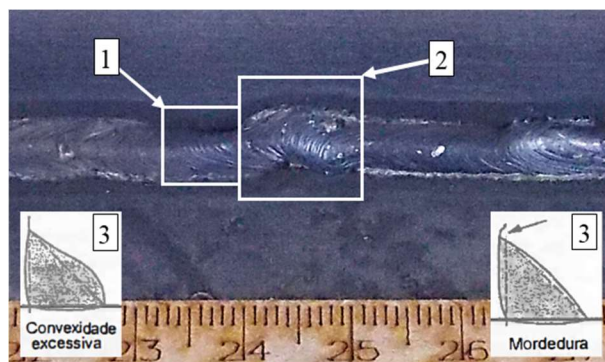


Figura 90: Destaque da posição 250 mm do cordão de zQC. 1 - convexidade excessiva, associada à mordedura no contato com a chapa vertical; 2 - trecho com ampla descontinuidade na RA do cordão; 3 - esboços representativos dos defeitos, adaptado (BRACARENSE *et al.*, 2009, p.102),

Adicionalmente, a inspeção visual mostra que o cordão do revestimento zQC ficou mais fino que os demais. Para confirmar essa impressão foi utilizado o seguinte método quantitativo: com os dados de largura e altura de cordão, os mesmos utilizados para cálculo de RA, foi calculado o “tamanho” do cordão. O tamanho foi definido como a hipotenusa do triângulo retângulo cujos catetos são a largura e a altura do cordão. A Figura 91 apresenta estes dados. As retas horizontais tracejadas, em 6,2 e 8,5 mm, representam os limites de tamanho de cordão correspondentes à faixa alvo de largura de cordão (4,4-6,0 mm) estabelecida nas normas seguidas. Além de ser o de menor tamanho médio, o cordão de zQC possui o maior desvio padrão e ultrapassa o limite inferior de tamanho em vários trechos ao longo do seu comprimento. Somados, estes trechos representam pelo menos 30% do cordão.

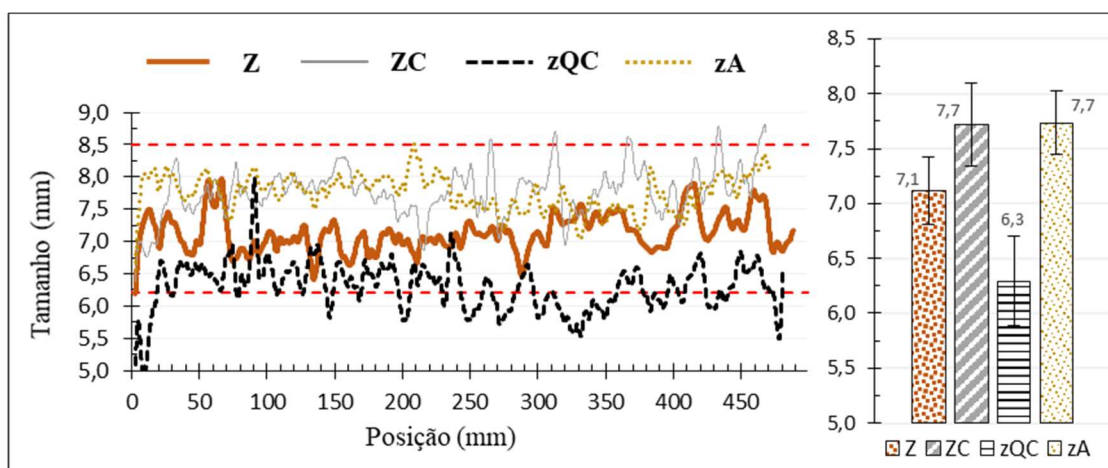


Figura 91: Tamanho do cordão de solda. Curvas de média móvel a 50 pontos. Gráfico complementar indica média e desvio padrão das curvas.

É provável que os problemas relatados com o cordão zQC estejam relacionados com a remoção de zinco, pois sem a substituição por um condutor adequado, ocorre instabilidade no arco elétrico. O relato do operador do equipamento de solda reforça esta

ideia, pois descreveu que teve dificuldade em controlar o arco quando realizou a soldagem da parte traseira do CP (feita manualmente), se comparado aos demais revestimentos.

Vale ainda comentar, que considerando o estado geral do cordão de zQC, é possível que parte da porosidade esteja relacionada à própria instabilidade de arco, e não somente à presença de zinco. Portanto, em outras condições, seria possível que fosse gerada ainda menos porosidade na presença deste revestimento.

No revestimento zA, onde o zinco foi removido, porém substituído por alumínio, não ocorreram os mesmos problemas de irregularidade relatados com o uso do revestimento zQC. Pelo contrário, foi o cordão mais regular, tanto em relação ao tamanho quanto em relação à razão de aspecto. Além disso, o operador relatou que o revestimento zA foi o que apresentou menos dificuldades (menos instabilidade de arco) durante a soldagem manual da face traseira do CP. O alumínio, ao contrário do quartzo, é um substituinte que pode manter a condutividade da poça elevada e que, adicionalmente, tem efeito desoxidante na poça, contribuindo ainda mais para manter a qualidade final da solda.

Para ampliar a discussão, a Figura 92 reúne informações de diversas figuras (Figura 86, Figura 88, Figura 89), alinhadas na mesma escala. Ao analisá-la, não foi identificado um padrão coerente nos cordões que pudesse relacionar as variações de RA com a distribuição heterogênea da porosidade. O cordão zQC por exemplo, mesmo sendo o mais irregular, apresentou menos porosidade que o cordão de zA, o mais regular.

Com a Figura 92, comparando radiografias e fotografias, é possível notar que a porosidade dos cordões é predominantemente interna. Apenas alguns poros afloraram na superfície dos cordões. Há um visível no cordão do revestimento Z, aproximadamente na posição 450 mm, e mais dois visíveis no cordão de zA, aproximadamente nas posições 450 e 465 mm.

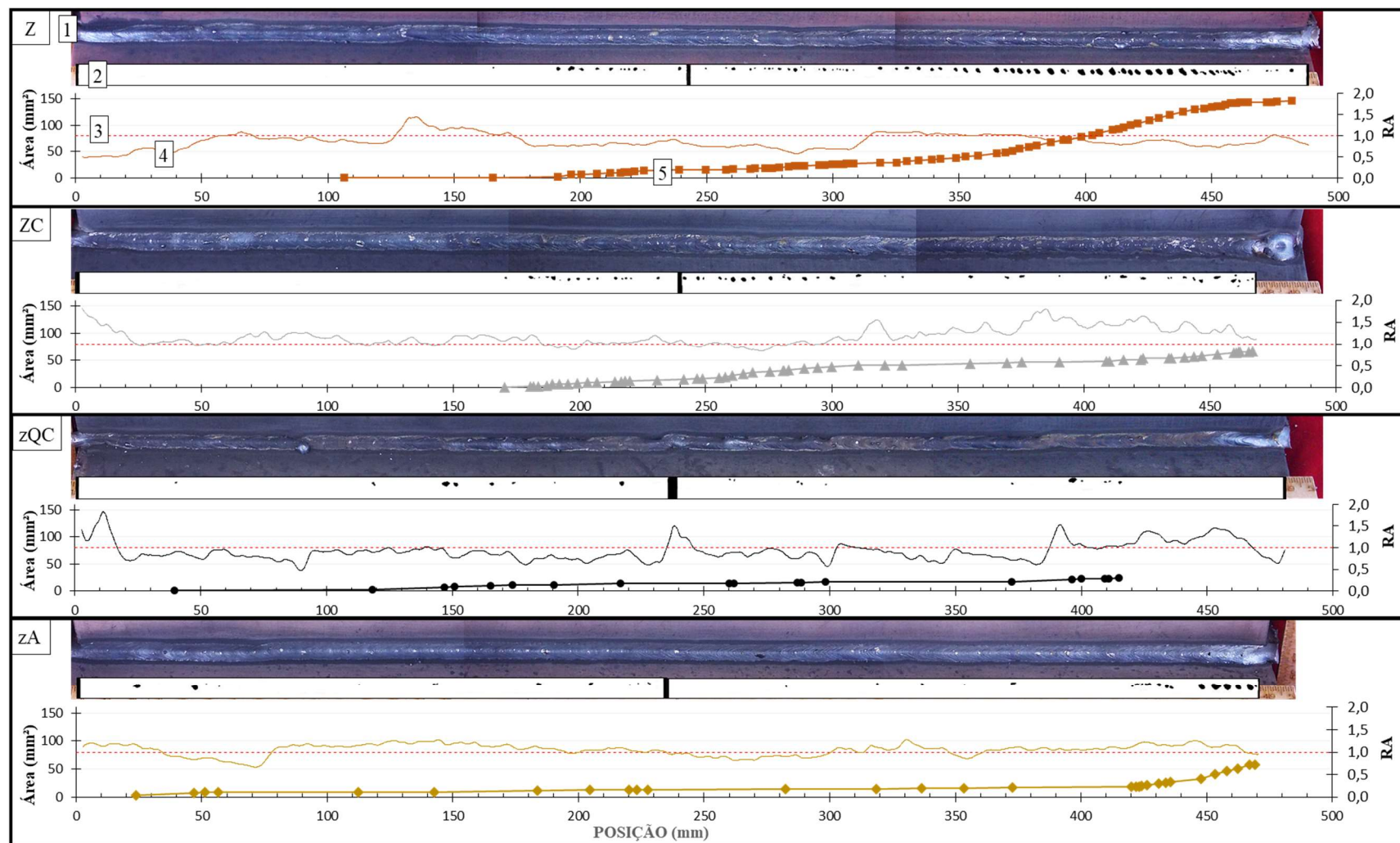


Figura 92: Pareamento de informações. 1 - fotografia do cordão de solda, a 45°; 2 - radiografia segmentada; 3 – reta horixontal representando RA = 1,0; 4 - curvas de RA (média móvel 50 pontos); 5 – área acumulada de poros ao longo do cordão de solda.

4.2.3 Análise Térmica da Soldagem

Vale lembrar que o objetivo da aquisição de dados térmicos foi detectar a extensão dos efeitos de borda sobre o fluxo de calor durante a soldagem, para saber até que ponto estes efeitos poderiam influenciar a distribuição de porosidade.

A Figura 93 apresenta o registro original de temperatura obtido com a instalação dos termopares na parte inferior do CP, como descrito no capítulo de materiais e métodos. A Figura 94 exibe os mesmos dados, mas para facilitar a comparação direta, o início da perturbação de cada curva foi deslocado para o mesmo tempo.

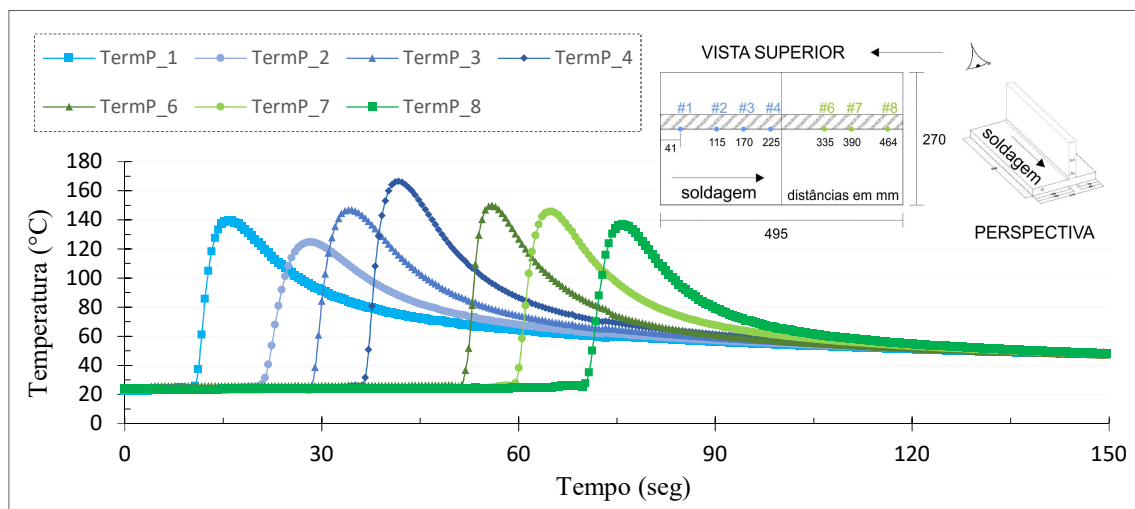


Figura 93: Registro original de temperatura com termopares, soldagem GMAW, parâmetros Alfa.

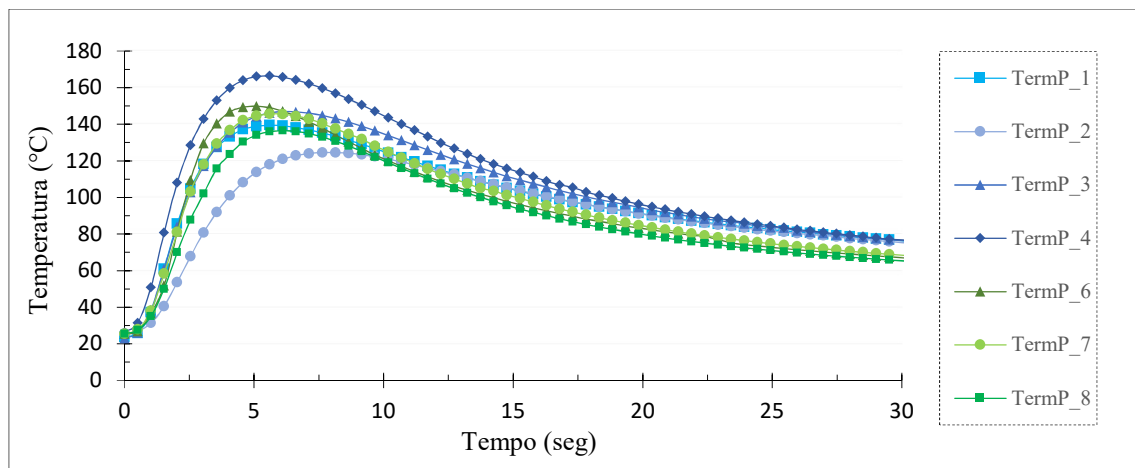


Figura 94: Curvas de temperatura nos termopares. Início da perturbação das curvas deslocado para $t = 0$.

Para complementar a análise, ainda foram investigadas as taxas de variação de temperatura correspondentes ao mesmo intervalo de 30 segundos exibido na Figura 94. Os resultados estão apresentados na Figura 95.

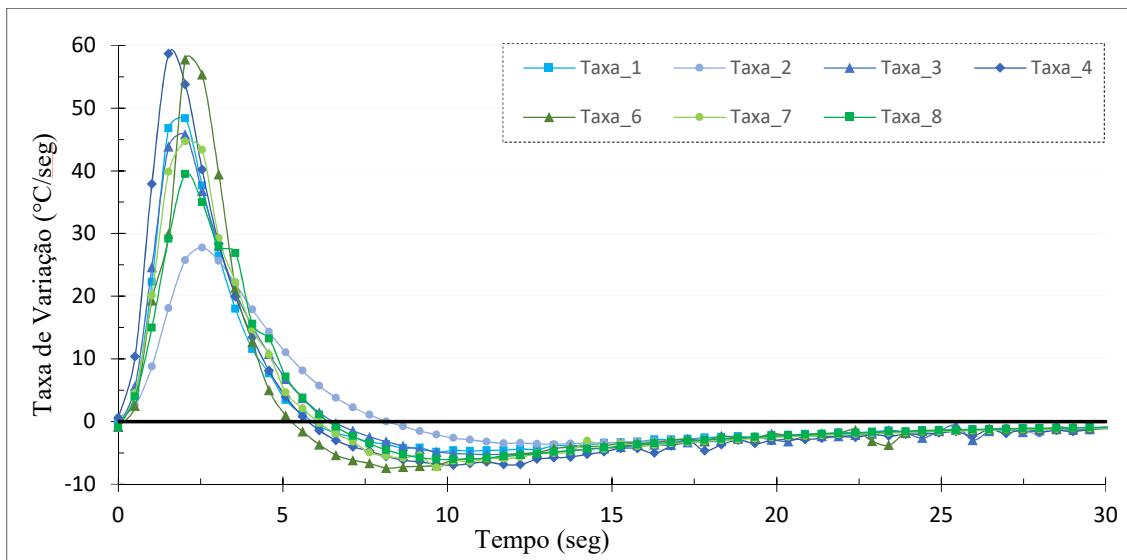


Figura 95: Taxa de variação de temperatura. Início da perturbação das curvas deslocado para $t = 0$.

As curvas apresentadas nas figuras anteriores não são idênticas, mas tampouco indicam que algum dos termopares esteja na região afetada pelos efeitos de borda.

As diferenças entre as curvas podem ser explicadas pelas incertezas relacionadas ao procedimento experimental. Por exemplo, a variação na profundidade dos furos feitos na chapa para instalação dos termopares. Numa área tão próxima do cordão de solda, o gradiente de temperatura com a distância é muito elevado, o que faz com que uma diferença de fração de milímetro possa justificar as variações de temperatura observadas. Além disso, existe a incerteza relacionada ao modo de instalação dos termopares (solda ponto), vide exemplo do termopar #5, cujo registro falhou (registrou adequadamente a temperatura ambiente, mas durante a soldagem, o registro máximo foi de apenas 72°C).

Para definir os limites dos efeitos de borda com maior precisão, foram avaliados também os resultados da simulação, que permitem obter um ciclo térmico aproximado em qualquer ponto do CP. Além disso, não estão sujeitos aos problemas experimentais descritos. A Figura 96 apresenta os ciclos térmicos de pontos distribuídos longitudinalmente ao longo da superfície do CP (chapa horizontal), com afastamento de 5 mm do cordão de solda, segundo indicado na Figura 97.

É importante destacar novamente que com potência e velocidade constantes, e considerando um sistema de coordenadas móvel, cuja origem está centrada na poça de fusão, o fluxo de calor assume regime permanente durante a soldagem, exceto nas regiões sujeitas aos efeitos de borda. Como consequência, os ciclos térmicos dos pontos da Figura 97 devem ser similares, a não ser nos pontos próximos das bordas. É justamente analisando a variação dos ciclos térmicos que são delimitadas as regiões de borda.

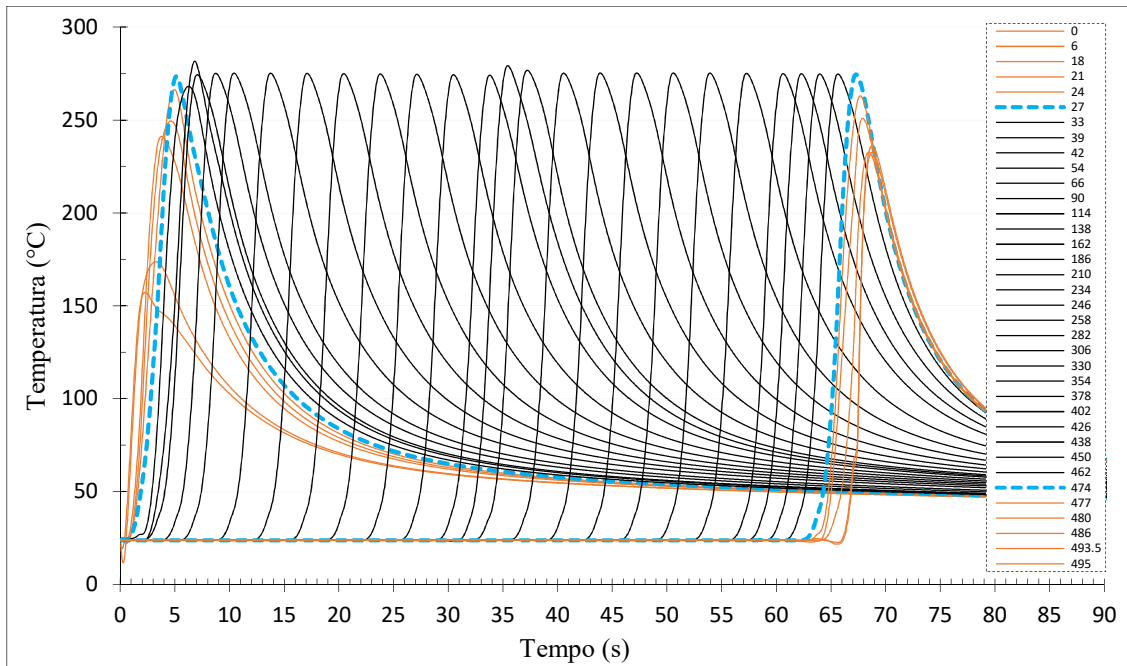


Figura 96: Ciclos térmicos de pontos distribuídos ao longo do CP, segundo simulação térmica da soldagem. Os números da legenda representam a distância do ponto de registro para a borda esquerda do CP, em mm.

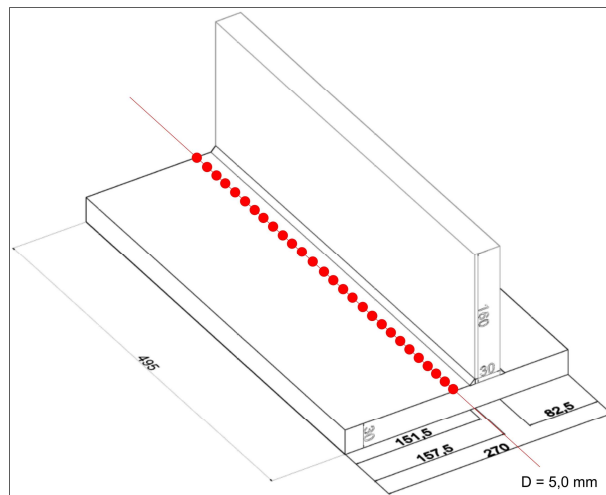


Figura 97: Posicionamento longitudinal dos pontos cujos ciclos térmicos estão exibidos na Figura 96. Todas as dimensões em mm.

Na Figura 96, as curvas tracejadas azuis correspondem aos limites das regiões de borda. As curvas laranjas correspondem aos pontos pertencentes às regiões de borda, ou seja, sujeitos aos efeitos de borda (borda esquerda: 0-24 mm; borda direita: 477-495 mm). Notar que, segundo esta análise, fica confirmado que nenhum dos termopares estava sujeito aos efeitos de borda.

Como foi mostrado, no que diz respeito ao comportamento térmico, as regiões de borda são bem restritas, não havendo razão para acreditar que os efeitos de borda tenham alguma relação com a distribuição heterogênea de porosidade ao longo dos cordões de solda.

4.2.4 Espessura de Revestimento na Junta Soldada

A Figura 98 exibe a distribuição de espessura de revestimento ao longo da região das chapas onde é formada a junta de solda. As curvas de espessura representam uma média móvel referente às últimas 5 medidas da série. A média geral referente à área próxima da junta é apresentada na Figura 99.

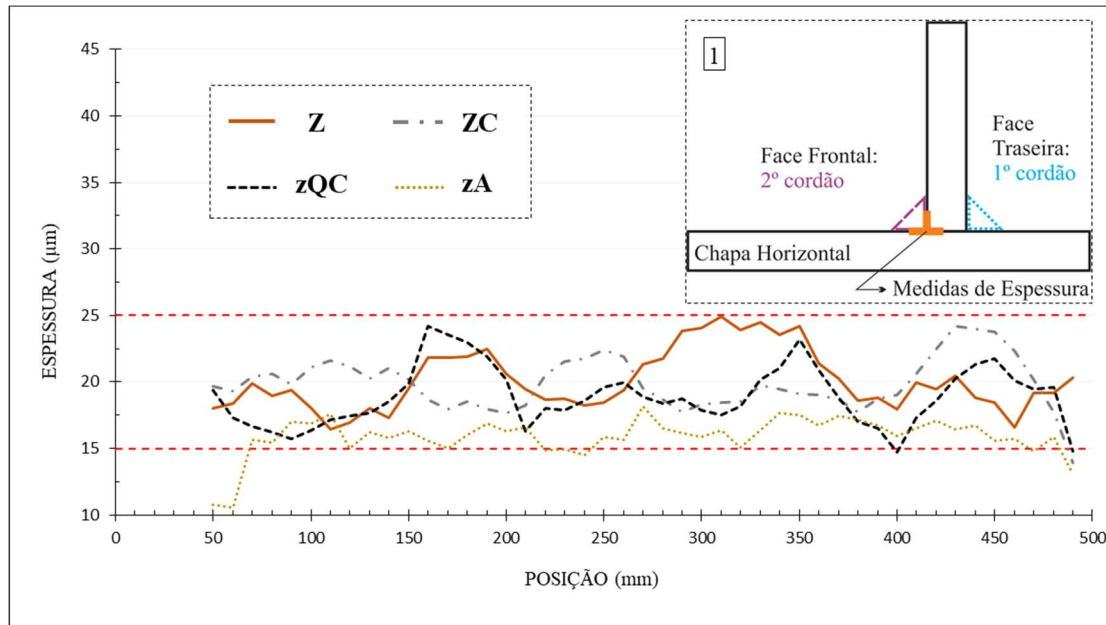


Figura 98: Espessura de revestimento na área da junta soldada. 1 - corte transversal do CP, destacando a região das chapas onde as medidas foram tomadas, ou seja, nas proximidades da junta soldada.

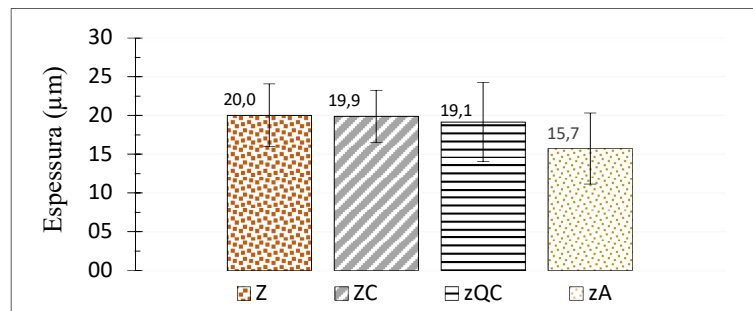


Figura 99: Espessura média de revestimento das chapas nas proximidades da junta soldada.

Segundo os resultados acima, a espessura atingida na região soldada oscilou na faixa entre 15 e 25 µm, sem ocorrência de regiões com espessura elevada a ponto de afetar o comportamento dos resultados de porosidade. Como precaução, esta análise foi feita antes da soldagem das chapas, em conjunto com a etapa de correção de espessura conduzida após a aplicação dos revestimentos.

4.2.5 Avaliação dos Cordões de Solda: Resumo

A Tabela 23 resume as tendências de comportamento reveladas durante a avaliação dos cordões de solda.

Tabela 23: Tendências detectadas nos resultados da avaliação dos cordões de solda.

Revestimento	Porosidade	Estabilidade de Arco / RA / Outros Defeitos
Z (referência)	-	-
ZC	▲	≈
zA	▲	▲
zQC	▲	↓

Legenda: (≈) tendência neutra, desempenho similar ao revestimento de referência;(▲) tendência positiva de desempenho;(↓) tendência negativa de desempenho.

As radiografias mostraram que, para os três revestimentos alternativos (zA, ZC e zQC), a porosidade foi menor que a da solda de referência (revestimento Z).

A solda com zA apresentou o melhor desempenho geral, com porosidade menor que a solda com Z, e também com estabilidade de arco relatada ligeiramente superior, o que provavelmente se refletiu na RA mais regular ao longo do cordão. A solda com ZC também apresentou porosidade menor que a solda com Z, porém não houve melhora na regularidade da RA do cordão. Como Z e ZC estão ambos no patamar com maior teor de zinco, conclui-se que os MWCNTs adicionados em ZC tiveram efeito positivo sobre a porosidade. A hipótese de que o mecanismo por trás deste efeito seja a facilitação da nucleação e dispersão das bolhas de zinco ainda precisa ser testada com ensaios específicos. Já no caso de zQC, apesar de exibir o menor nível de porosidade entre as 4 soldas, apresentou descontinuidades que as demais não apresentaram (RA irregular, mordedura e convexidade excessiva).

A simulação térmica mostrou que os efeitos térmicos de borda são bem restritos em relação ao comprimento do CP. Considerando ainda que foram usados pequenos prolongamentos para abertura e fechamento do arco, não há razões para acreditar que os efeitos de borda possam ter influenciado a qualidade do cordão de solda.

4.3 DISCUSSÃO GERAL

Lembrando que a natureza da metodologia utilizada permite detectar tendências e correlações, a Tabela 24 resume as principais tendências reveladas no decorrer do trabalho e facilita o acompanhamento da discussão relatada nos parágrafos seguintes.

Tabela 24: Principais tendências detectadas nos resultados.

Revestimento	Porosidade	Estabilidade de Arco / RA / Outros Defeitos	Névoa Salina	OCP	Coesão
Z (referência)	—	—	—	($t_Z \approx 116$ h)	—
ZC	▲	≈	≈	↓ ($t_{ZC} \approx 62$ h)	▲
zA	▲	▲	↓	↓ ($t_{zA} \approx 16$ h)	≈
zQC	▲	↓	↓	↓ ($t_{zQC} \approx 8$ h)	▲

Legenda: (≈) tendência neutra, desempenho similar ao revestimento de referência; (▲) tendência positiva de desempenho; (↓) tendência negativa de desempenho.

Considerando o exposto, não se pode condenar as tendências positivas detectadas na qualidade de solda de zA com base apenas na tendência negativa identificada no desempenho anticorrosivo em névoa salina, pois podem haver aplicações de campo em que o nível de desempenho de zA será suficiente para cumprir as funções de projeto, tanto do ponto de vista da soldagem quanto do ponto de vista da corrosão. Para condenar o revestimento zA seria necessário realizar ensaios de campo de longa duração. E mesmo assim a condenação estaria limitada às condições do ambiente escolhido para realização dos ensaios.

Por outro lado, uma conclusão válida é que como ZC obteve resultados gerais melhores que zA, o leque de aplicações compatíveis com ZC tende a ser maior que o de zA. E ambos tendem a ser bem maiores que o leque de zQC, que demonstrou a menor tendência positiva geral. É bom ressaltar que como cada revestimento tem suas características específicas, haverá situações em que apenas um deles será útil, mesmo no caso de zQC, que a princípio aparenta muitas limitações. A Figura 100 representa graficamente este raciocínio. As áreas sobrepostas dos círculos representam aplicações atendidas por mais de um revestimento e as áreas isoladas representam aplicações atendidas exclusivamente por um dos revestimentos. É importante frisar que esta representação é mutável, devendo ser atualizada sempre que novas tendências e características forem descobertas.

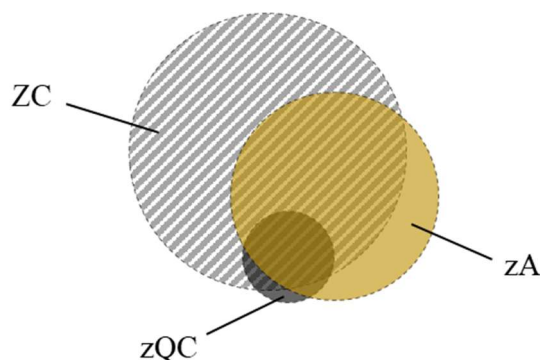


Figura 100: Potenciais de aplicação dos revestimentos com base nas tendências reveladas nos resultados.

5 CONCLUSÕES

Com objetivo de diminuir a porosidade nas soldas e comprometer o mínimo possível a proteção anticorrosiva, foram propostas três fórmulas alternativas de WSPs ricos em zinco. Todas foram formuladas a partir da mesma fórmula comercial, de desempenho certificado. O desempenho das fórmulas alternativas e da fórmula original (de referência) foi avaliado com metodologia multidisciplinar, abordando tanto a qualidade das soldas quanto o desempenho anticorrosivo dos revestimentos.

A natureza da metodologia utilizada é agressiva, forçando a ocorrência de defeitos para facilitar a comparação de desempenho. Ou seja, os resultados não têm necessariamente relação direta com falhas de função em aplicações reais de engenharia. Esse tipo de abordagem permite detectar tendências e correlações, servindo como ponto de partida para o desenvolvimento de ideias.

A exposição à névoa salina mostrou que os mecanismos de barreira dos revestimentos zA e zQC não contrabalançaram completamente a perda de eficiência na proteção catódica (causada pela diminuição do teor de zinco). Também não houve compensação suficiente do contato elétrico a ponto de manter o zinco restante galvanicamente conectado ao substrato para protegê-lo. Na névoa salina, apenas o revestimento ZC, no qual não houve remoção de zinco, manteve desempenho similar à referência (revestimento Z). A médio prazo, o comportamento do OCP nos ensaios de imersão condiz com os resultados da névoa salina, com maior tempo de permanência abaixo do limite de proteção catódica nos revestimentos Z e ZC.

O ensaio de aderência pelo método de *pull off* apontou que a adição de MWCNTs aumentou a resistência coesiva dos revestimentos.

Para os três revestimentos alternativos (zA, ZC e zQC), a porosidade foi menor que a da solda de referência (revestimento Z). A solda com zA apresentou o melhor desempenho geral, com porosidade menor e com RA mais regular que a solda com Z. A solda com ZC também apresentou porosidade menor que a solda com Z, porém não houve melhora na regularidade da RA do cordão. Como Z e ZC estão ambos no patamar de maior teor de zinco, conclui-se que os MWCNTs adicionados em ZC tiveram efeito positivo sobre a porosidade. Já no caso de zQC, apesar de exibir o menor nível de porosidade, apresentou descontinuidades que as demais não apresentaram (RA muito irregular, mordedura e convexidade excessiva).

A simulação térmica mostrou que os efeitos térmicos de borda são bem restritos em relação ao comprimento do CP. Portanto, não há razão para acreditar que os efeitos de borda possam ter influenciado a qualidade do cordão de solda.

Considerando os resultados gerais (qualidade do cordão e resistência contra corrosão), o revestimento ZC obteve o melhor desempenho, sendo o de maior potencial de aplicação dentre as três fórmulas alternativas testadas. Entretanto, os outros dois não devem ser descartados, pois apresentaram algumas vantagens específicas importantes, o que cria duas possibilidades: utilidade em aplicações específicas ou análise e modificação da fórmula, para mitigar as desvantagens.

6 TRABALHOS FUTUROS

Mesmo com os demais “problemas”, zQC foi o revestimento que apresentou menor porosidade na solda. O cruzamento dos resultados sugere que isso tenha ocorrido devido à combinação dos efeitos de diminuição de Zn e adição de MWCNTs. Esta é uma informação que não pode ser desperdiçada. Por exemplo, velocidade de soldagem mais lenta poderia evitar a ocorrência dos demais defeitos de zQC e diminuir ainda mais a porosidade. Como zA e ZC se comportariam nessa velocidade menor? Talvez fosse zQC a manifestar o melhor desempenho nessa situação hipotética. Fica aqui sugestão para que no futuro sejam cogitados ensaios envolvendo variações nos parâmetros de soldagem.

Além disso, é plausível considerar que os poros de zQC tenham sido provocados pela própria instabilidade de arco, sendo possível que não houvesse poros caso a velocidade fosse um pouco menor. A norma ISO 17652-2 sugere um procedimento complementar que pode resolver essa questão, que é a fratura longitudinal do cordão de solda, ao longo da raiz. Com isso seria possível investigar diretamente as superfícies internas dos poros e verificar a ocorrência de zinco. Infelizmente não houve tempo hábil para conduzir esta análise, ficando assim como sugestão para continuidade do trabalho.

Outra sugestão é trabalhar com o ajuste fino da composição das formulações. Por exemplo, uma proposta promissora é testar uma formulação que combine alumínio e MWCNTs. É provável que o quartzo, por ser um isolante (diminui a interconectividade elétrica na película do revestimento), tenha contribuído para o desempenho inferior de zQC, tanto com relação à corrosão (diminui disponibilidade galvânica do zinco) quanto com relação à soldagem (dificulta a manutenção de um arco elétrico estável). Portanto, essa nova proposta de formulação combina as vantagens do uso de alumínio e MWCNTs e ao mesmo tempo elimina possíveis problemas relacionados ao quartzo.

Ainda nesse contexto, uma característica que merece mais atenção nos próximos trabalhos é a CVP (concentração de volume de pigmento). Para maximizar os pontos de contato entre as partículas de zinco, os revestimentos ricos em zinco são projetados para operar acima da CCVP (concentração crítica de volume de pigmento). Trabalhar acima desse limite deixa a película de revestimento mais porosa e permeável e praticamente extingue o mecanismo de proteção por barreira. Como a massa específica do alumínio ($2,7 \text{ g/cm}^3$) é menor que a do zinco ($7,1 \text{ g/cm}^3$), a substituição com base na massa faz com que o volume de sólidos aumente, mas com partículas planares, que contribuem com o

efeito barreira, o que traz benefícios. Entretanto, deve haver uma regulação ótima de trabalho, pois se o alumínio for utilizado em volumes cada vez maiores, haverá um ponto a partir do qual a ação coesiva da resina começará a ser comprometida. É importante ter esses fatores em mente caso se deseje testar maiores teores de alumínio em novas formulações.

Também há trabalhos na literatura que sugerem a utilização de nano partículas de alumínio ao invés do pigmento clássico (flocos de escala micrométrica), como o de JALILI et al. (2014). Seria interessante investigar essa possibilidade mais a fundo, cogitando uma combinação com os MWCNTs, ou uma adição mista de partículas nanométricas e micrométricas de alumínio.

Considerando a quantidade de possibilidades, para trabalhos futuros, o ideal seria planejar uma fase preliminar para caracterização de propostas de formulação. O objetivo seria utilizar técnicas mais simples e rápidas para coletar informações, permitindo filtrar as formulações com maior potencial de desempenho. Só então seriam realizadas as atividades mais complexas e demoradas, como a soldagem e os ensaios de corrosão de médio (névoa salina) e longo prazo (ensaios de campo). Por exemplo, uma opção seria medir a impedância dos revestimentos e selecionar para as próximas etapas os de menor impedância, pois estes teriam maior probabilidade de sucesso em relação à compatibilidade com a soldagem. Outra proposta seria fazer caracterização microscópica minuciosa dos filmes secos dos revestimentos, para refletir sobre a interação dos aditivos com o zinco, assim como, monitorar a impedância eletroquímica durante ensaio de corrosão. Com essas técnicas complementares seria possível inferir sobre os mecanismos de proteção complementares: barreira e proteção catódica. Na verdade, essas duas últimas propostas já estão em andamento no trabalho de conclusão de curso de Douglas Fortunato.

Por fim, é preciso comentar questões não abordadas na dissertação. Para que as formulações propostas se traduzam em aplicações viáveis ainda seria necessário avaliar pelo menos mais dois quesitos. O primeiro é a compatibilidade dos WSPs com as camadas de acabamento do sistema de pintura definitivo, que é aplicado no final da construção e protege o substrato durante sua vida operacional (lembrar que o WSP é apenas um revestimento temporário). O segundo é a compatibilidade dos MWCNTs com as exigências mecânicas que o cordão de solda deve atender. É preciso verificar se existem ou não efeitos deletérios nesse sentido.

7 REFERÊNCIAS

AHSAN, M. R. U.; KIM, Y. R.; KIM, C. H.; KIM, J. W.; ASHIRI, R.; PARK, Y. D. Porosity formation mechanisms in cold metal transfer (CMT) gas metal arc welding (GMAW) of zinc coated steels. **Science and Technology of Welding and Joining**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 209–215, 2016.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **AWS A5.18/A5.18M:2005: Specification for carbon steel electrodes and rods for gas shielded arc welding**. Miami, FL, EUA: American Welding Society, 2005.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **AWS D3.9:2010: Specification for classification of weld-through paint primers**. Miami, FL, EUA: American Welding Society, 2010.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **AWS D1.1/D1.1M:2015: Structural welding code - Steel**. Miami, FL, EUA: American Welding Society, 2015.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **AWS B4.0:2016: Standard methods for mechanical testing of welds**. Miami, FL, EUA: American Welding Society, 2016.

ANDO, Y.; ZHAO, X.; SHIMOYAMA, H.; SAKAI, G.; KANETO, K. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. **International Journal of Inorganic Materials**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 77–82, 1999.

ASM. **ASM handbook vol. I: properties and selection: irons, steels, and high performance alloys**. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1990.

ASM. **ASM handbook vol. VI: welding, brazing and soldering**. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11003-2009: Tintas: determinação de aderência**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM A516/A516M-17: Standard specification for pressure vessel plates , carbon steel , for moderate- and lower-temperature service**. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM International, 2011.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D4417-14: Standard test methods for field measurement of surface profile of blast cleaned steel**. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM International, 2014.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM B117-16: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus**. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM International, 2016.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM A36/A36M-19: Standard specification for carbon structural steel**. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM International, 2019.

BERENDSEN, A. M. **Marine painting manual**. 1. ed. London: Springer Science, 1989.

BETHUNE, D. S.; KLANG, C. H.; DEVRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, [s. l.], v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.

BIEGANSKA, B.; ZUBIELEWICZ, M.; SMIESZEK, E. Influence of barrier pigments on the performance of protective organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 219–229, 1988.

BLACK, D. **United states patent application publication: waterborne shop primer**, US 2016/0160057A1, 2016.

BOARETTO, N.; CENTENO, T. M. Automated detection of welding defects in pipelines from radiographic images DWDI. **NDT&E International**, [s. l.], v. 86, p. 7–13, 2017.

BRACARENSE, A. Q.; MODENESI, P. J.; VILLANI, P. M. **Soldagem: fundamentos e tecnologia**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2009.

BRIEN, A. O.; GUSMAN, C. **Welding handbook: materials and applications, part 1**. 9. ed. Miami, FL: American Welding Society, 2011. v. 4

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2014.

COGSWELL, S.; AULT, J. P. Retention of pre-construction primer. **NSRP Surface Preparation and Coatings Panel**, Bethesda, 2010.

CUBIDES, Y.; CASTANEDA, H. Corrosion protection mechanisms of carbon nanotube and zinc-rich epoxy primers on carbon steel in simulated concrete pore solutions in the presence of chloride ions. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 109, p. 145–161, 2016.

CURRENT Density. [s.l.] : Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2019. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Current_density&oldid=910750167>. Acesso em: 31 ago. 2019.

DAVIES, G. H.; DAVIES, G. D.; GREENWOOD, P. H. J.; JACKSON, P. A. **United states patent: primer coating of steel**, US8048215B2, 2011.

DIETER, G. **Mechanical metallurgy SI metric edition**. 3. ed. London: McGraw-Hill, 1988.

DONG, X.; TAYLOR, C. J.; COOTES, T. F. Automatic inspection of aerospace welds using X-Ray images. In: PROCEEDINGS: 24TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PATTERN RECOGNITION 2018, Beijing. **Anais...** Beijing

EYRES, D. J.; BRUCE, G. J. **Ship construction**. 7. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012.

FRANCIS, R. A. (ED.). **Inorganic zinc coatings: history, chemistry, properties, applications and alternatives**. 2. ed. Whitehorse: Australian Corrosion Association, 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GERGELY, A.; PÁSZTI, Z.; MIHÁLY, J.; DROTÁR, E.; TÖRÖK, T. Galvanic function of zinc-rich coatings facilitated by percolating structure of the carbon nanotubes: part II: protection properties and mechanism of the hybrid coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 77, n. 2, p. 412–424, 2014.

GERGELY, A.; PÁSZTI, Z.; MIHÁLY, J.; DROTÁR, E.; TÖRÖK, T. Galvanic function of zinc-rich coatings facilitated by percolating structure of the carbon nanotubes: part I: characterization of the nano-size particles. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 78, p. 437–445, 2015.

GOOCH, J. (ED.). **Encyclopedic dictionary of polymers**. 2. ed. New York: Springer, 2011.

GOODARZI, I. M.; FARZAM, M.; SHISHESAZ, M. R.; ZAAREI, D. Eco-friendly, acrylic resin-modified potassium silicate as water-based vehicle for anticorrosive zinc-rich primers. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, n. 12, p. 1–9, 2014.

GRAPHENE. [s.l.] : Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2019. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Graphene&oldid=913130915>>. Acesso em: 31 ago. 2019.

HALPERN, A. **Schaum's outlines beginning physics II**. New York: McGraw-Hill Companies, 1998. Não tenho essa referencia.

HARE, C. H.; KURNAS, J. S. Reduced PVC and the design of metal primers. **Journal of Coatings Technology**, [s. l.], v. 72, n. 910, p. 21–27, 2000.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **Handbook of chemistry and physics**. 97. ed. Boca Raton, FL, EUA: CRC Press, 2016.

HERMANN FLIESS & CO GMBH. **ED-SG 3 data sheet: GMAW wires for mild and low alloyed steels**. 2019. Disponível em: <<https://www.fliess.com/en/products/mig-gmaw-wires/for-unalloyed-and-weather-resisting-steels/ed-sg-3>>. Acesso em: 23 jul. 2019.

HINDMARSH, M. W. The development of water based shop primers. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SHIPBUILDING TECHNOLOGY 2007, Osaka. **Anais...** Osaka

HIWT. **Nondestructive testing methods training workbook**. 1. ed. Troy: Hobart Institute of Welding Technology, 2009.

HIWT. **Shielded metal arc welding**. 1. ed. Troy: Hobart Institute of Welding Technology, 2012.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [s. l.], v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, [s. l.], v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 17652-2:2003: Welding: test for shop primers in relation to welding and allied processes: part 2: welding properties of shop primers**. Genebra, Suiça: International Organization for Standardization, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8501-1:2007: Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Visual assessment of surface cleanliness - Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall r**. Genebra, Suiça: International Organization for Standardization, 2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 4624:2014: Paints and varnishes: pull-off test for adhesion. **International Satandar ISO**, Genebra, Suiça, n. ultima 2016, p. 20, 2014.

JALILI, M.; ROSTAMI, M.; RAMEZANZADEH, B. An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminum nanoparticle. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 328, p. 95–108, 2015.

JENNEY, C. L.; O'BRIEN, A. (EDS.). **Welding handbook: welding science and technology**. 9. ed. Miami: AWS-American Welding Society, 2001. v. 1

JEON, H.; PARK, J.; SHON, M. Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 849–853, 2013.

JIAN-HUA, L.; ZHONG-WEI, Z.; SONG-MEI, L.; MEI, Y. Corrosion resistance of waterborne epoxy coating pigmented by nano-sized aluminium powder on steel. **Journal of Central South University**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 46–54, 2012.

KAKAEI, M. N.; DANAEE, I.; ZAAREI, D. Investigation of corrosion protection afforded by inorganic anticorrosive coatings comprising micaceous iron oxide and zinc dust. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 194–198, 2013.

KHUN, N. W.; TROCONIS, B. C. R.; FRANKEL, G. S. Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 72–80, 2014.

- KOLESKE, J. V. (ED.). **Paint and coating testing manual**. 15. ed. Bridgeport.
- KOU, S. **Welding metallurgy**. 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.
- KRAUSS, G. **Steels: processing, structure, and performance**. 2. ed. Materials Park: ASM International, 2015.
- LAPASIN, R.; PAPO, A.; TORRIANO, G. New shop primers for steel based on inhibitive pigments of low toxicity. **British Corrosion Journal**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 92–102, 1977.
- LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, [s. l.], v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- LEKAWA-RAUS, A.; PATMORE, J.; KURZEPA, L.; BULMER, J.; KOZIOL, K. Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 24, n. 24, p. 3661–3682, 2014.
- LIN, H. C.; HSU, C. A.; LEE, C. S.; KUO, T. Y.; JENG, S. L. Effects of zinc layer thickness on resistance spot welding of galvanized mild steel. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 251, p. 205–213, 2018.
- M.E. TAYLOR ENGINEERING. **PATTI 110 operator's manual**. Crabbs Branch Way Derwood, MD, EUA: M.E. Taylor Engineering, 1997.
- MARQUES, A. G.; SIMÕES, A. M. EIS and SVET assessment of corrosion resistance of thin Zn-55% Al-rich primers: Effect of immersion and of controlled deformation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 148, p. 153–163, 2014.
- MELTON, G. **WeldaPrime: report on health and safety assessment of welding characteristics of the primer**. [s.l.] : WeldaPrime Project Consortium, 2017.
- MUNGER, C. G. **Corrosion protection by protective coatings**. 1. ed. Houston: NACE (National Association of Corrosion Engineers), 1984.
- NADZAM, J. (ED.). **Gas metal arc welding guidelines**. 1. ed. Cleveland: The Lincoln Electric Company, 2014.
- NISHINAGA, T. **Handbook of crystal growth: fundamentals**. 2. ed. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2015. v. 1
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films supplementary. **Science**, [s. l.], v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OKITA, D.; KADO, T.; YAMAMOTO, M.; SHINOZAKI, K.; KADOI, K. Weld defect prevention for fillet welded joints on steel plates coated with shop primer using hot-wire laser welding. **Yosetsu Gakkai Ronbunshu/Quarterly Journal of the Japan Welding Society**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 98s–101s, 2015.

PARK, S. M.; SHON, M. Y. Effects of multi-walled carbon nano tubes on corrosion protection of zinc rich epoxy resin coating. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 21, p. 1258–1264, 2015.

PENG, H.; LI, Q.; CHEN, T. **Industrial applications of carbon nanotubes**. 1. ed. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2017. autores são editores.

PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes properties, processing, and applications**. 1. ed. New Jersey, EUA: Noyes Publications, 1993.

POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 43, n. 3, p. 61–102, 2004.

POROSITY defects in weld bead. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/Porosity-defects-in-weld-bead_fig27_261985343>. Acesso em: 14 nov. 2017.

PRAVEEN, B. M.; VENKATESHA, T. V.; ARTHOBA NAIK, Y.; PRASHANTHA, K. Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 201, n. 12, p. 5836–5842, 2007.

PROCTOR, J. E.; ARMADA, D. A. M.; VIJAYARAGHAVAN, A. **An introduction to graphene and carbon nanotubes**. 1. ed. Boca Raton, FL, EUA: CRC Press, 2017.

RADUSHKEVICH, L. V; LUKYANOVICH, V. M. The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbonmonoxide on an iron catalyst. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, [s. l.], v. 26, p. 88–95, 1952.

RAMEZANZADEH, B.; ARMAN, S. Y.; MEHDIPOUR, M. Anticorrosion properties of an epoxy zinc-rich composite coating reinforced with zinc, aluminum, and iron oxide pigments. **Journal of Coatings Technology Research**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 727–737, 2014.

RUDOLPH, P. **Handbook of crystal growth: bulk crystal growth**. 2. ed. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2015. v. 2

SEKI, Y.; KONDOU, K.; HARADA, O. The third Generation Shop Primer and Japanese Shipbuilding Construction Process. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SHIPBUILDING TECHNOLOGY 2007, Osaka. **Anais...** Osaka

ŠOLIĆ, T.; D. MARIĆ; JAGODIĆ, Ž.; SAMARDŽIĆ, I. Testing of the shopprimers's influence on the quality of welded joint. **Metalurgija**, [s. l.], v. 56, n. 3–4, p. 357–360, 2017.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. B. T.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. **Nature**, [s. l.], v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.

TANAKA, K.; IIJIMA, S. **Carbon nanotubes and graphene**. 2. ed. Waltham, MA, EUA: Elsevier, 2014.

VOLPONE, M.; MUELLER, S. Problems linked to welding and cutting of primer treated metal sheets. **Welding International**, [s. l.], v. 20, n. 12, p. 942–947, 2006.

WANG, D.; SIKORA, E.; SHAW, B. A comparison of the corrosion response of zinc-rich coatings with and without presence of carbon nanotubes under erosion and corrosion conditions. **Corrosion**, [s. l.], v. 74, n. 11, p. 1203–1213, 2018.

WEMAN, K. **Welding processes handbook**. 2. ed. Stockholm: Woodhead, 2012.

WSA. **Steel statistical yearbook 2016**. Brussels: World Steel Association, 2016.

YANG, S.; TAO, W. Remote laser welding of zinc coated steels in a zero-gap lap joint configuration. **Journal of Laser Applications**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 22415, 2017.

YOKOTA, Y.; SHIMIZU, H.; NAGAOKA, S.; ITO, K.; ARITA, H. Development and application of the 3-electrode MAG high-speed horizontal fillet welding process. **Welding in the World**, [s. l.], v. 56, n. 1–2, p. 1–5, 2012.

YUAN, Y.; YAMAZAKI, K.; SUZUKI, R. Relationship between penetration and porosity in horizontal fillet welding by a new process “hybrid tandem MAG welding process”. **Welding in the World**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 515–524, 2016.

ZOU, J.; ZHAO, Q.; CHEN, Z. Surface modified long-life electrode for resistance spot welding of Zn-coated steel. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 209, n. 8, p. 4141–4146, 2009.