



LISBOA
24 NOV 2022

LIVRO DE RESUMOS

COM O APOIO:



8^{AS} JORNADAS CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS

24 NOV 2022



Introdução	3
Patrocinadores.....	4
Programa	5
Índice dos resumos.....	7
Conferências Plenárias – Notas Biográficas	9
Conferências Plenárias	11
Comunicações Orais.....	20
Comunicações Posters	66
Índice de autores.....	89
Comissão Organizadora	92
Conselho Técnico Científico	92



Introdução

A ação climática e o desenvolvimento sustentável são inseparáveis exigindo uma clara consciencialização e um assumir de compromissos. Pela importância que os estudos de corrosão e de durabilidade dos materiais têm nos diferentes setores industriais para uma economia sustentável, não poderíamos deixar de organizar mais uma edição das Jornadas de Corrosão e Proteção de Materiais. Pretende-se que as 8^{as} Jornadas sejam o fórum de divulgação e discussão dos resultados mais recentes de Investigação científica, Desenvolvimento e Inovação (I&D+i) através das sessões temáticas, mas também o espaço de promoção e difusão de casos reais de corrosão e proteção de materiais.

Pretende-se igualmente estimular a apresentação de comunicações técnicas orientadas para uma vertente empresarial, possibilitando às empresas patrocinadoras apresentar os trabalhos de I&D+i com referências comerciais aos seus produtos e mercados.

Como vem sendo habitual e estas 8^{as} Jornadas não são exceção, haverá a atribuição do “prémio de Jovem Investigador” em Corrosão e Proteção de Materiais de modo a estimular a apresentação de trabalhos de investigação e inovação tecnológica por jovens cientistas (idade inferior ou igual a 35 anos).

Haverá também lugar para o 4º Concurso de Fotografia Técnica, pelo que estão todos convidados a participar neste concurso!

Obrigada pela Vossa presença.

Pela Comissão Organizadora

Teresa Cunha Diamantino



Patrocinadores

Patrocinador Oficial



Patrocinadores Especiais



Patrocinadores





Programa

- 8h30** Recepção de participantes
- 9h15** Sessão de abertura
- 9h45** **CONFERÊNCIA PLENÁRIA**
Thermal energy storage: Corrosion at high temperatures (Ceyhun Oskay, Dechema, Alemanha)
- 10h30** Sistema duplex: Galvanização e pintura como a solução durável contra a corrosão (A. Castro, J. Campos, S. Rainho, T. Coelho, S. Oliveira) [CO1] Patrocinador oficial
- 10h50** Pausa para café
- ANFITEATRO**
MECANISMOS DE CORROSÃO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO
- 11h20** Banhos de anodização contendo aditivos sustentáveis utilizados para proteção contra a corrosão na liga AA2024-T3 (C.S. Proença, B. Serrano, A.M. Cabral, J. Correia, M.E. Araújo) [CO2]
- 11h45** Um roteiro para a produção de metal duro com maior resistência à corrosão (A.M. Ferro Rocha, A.M.R. Senos, A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira) [CO3]
- 12h10** Naphthenic corrosion using electrochemical and analytical techniques (A.M.P. Simões, R.M.P. Silva, H.B. Suffredini, L.F. Santos, I.N. Bastos) [CO4]
- 12h35** Técnicas avançadas no estudo da corrosão (T. Silva, J. Cascalheira) [CO5] Patrocinador especial
- 13h00** Almoço e exposição de fotografia
- 14h00** Sessão de posters
- ANFITEATRO**
REVESTIMENTOS AUTOREPARADORES/ATIVOS E REVESTIMENTOS POR PINTURA
- 14h45** Changing the landscape of thermal insulating coatings (N. Wilds, J. Azevedo) [CO10]
- 15h10** Intumescent coatings, ultra-long term durability, and sustainable fire protection solutions (C. Burrell) [CO11]
- 15h35** Continued corrosion protection of aluminium alloy 2024 through layered double hydroxide UV degradation (D.E.L. Vieira, A.N. Salak, J.M. Vieira, C.M.A. Brett) [CO12]
- 16h00** Smart coating for detection of early-stage corrosion of steel (A. Sushkova, M. Wilhelm, R. Montes, C. Neves, M.C. Quevedo, A. Bastos, M.G.S. Ferreira, J. Tedim) [CO13]
- 16h25** Pausa para café
- 16h45** **CONFERÊNCIA PLENÁRIA**
A importância da corrosão na transição energética (Carlos Nogueira, LNEG, Portugal)
- 17h30** Entrega de prémios e encerramento
- SALA POLIVALENTE**
CORROSÃO EM TECNOLOGIAS DE ENERGIA VERDE E DE BAIXO CARBONO
- A direct comparative study of the corrosion behaviour of Si-free and Si-rich slurry aluminide coatings in molten carbonate melts (P. Audigié, S. Rodríguez, A. Agüero, F. Pedrosa, T. Paiva, T.C. Diamantino) [CO6]
- Desenvolvimento de uma tinta espectralmente seletiva sensível à espessura (TSSS) para sistemas de conversão fototérmica (I.N. Alves, E. Soares, M.J. Carvalho, T.C. Diamantino) [CO7]
- Corrosão a altas temperaturas dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 430 em condições dinâmicas com sais solares (F. Pedrosa, T. Paiva, I. Figueira, T.C. Diamantino) [CO8]
- Corrosividade de sais de lítio para armazenamento de energia em centrais de concentração solar (M. Gil, F. Pedrosa, T. Paiva, I. Figueira, M.J. Lourenço, T.C. Diamantino) [CO9]
- SALA POLIVALENTE**
CORROSÃO ATMOSFÉRICA, BIOMATERIAIS E BIOCORROSÃO
- European microbiologically influenced corrosion network (EURO-MIC): New paths for science sustainability and standards (E.R. Silva, T.L. Skovhus, A. Koerdts) [CO14]
- Corrosion behaviour in artificial saliva of medical grade SS316L sputter-coated with DLC films: The effect of adhesion layers (A. Fróis, P.M. Faia, L.F. Santos, A.C. Santos, C.S. Louro) [CO15]
- The importance of developing accelerated tests on the reliability of solar absorber and solar reflector coatings (T.C. Diamantino, R. Gonçalves, S. Páscoa, I.N. Alves, M.J. Carvalho, A. Fernández-García, J. Wette, F. Sutter) [CO16]



SESSÃO DE POSTERS

Looking into historical cracks analysing repaired silver objects by electron microscopy (*I. Tissot, M.A. Barreiros, M. Lemos, M. Tissot*) [CP1]

Corrosão e proteção anticorrosiva por pintura de material circulante em alumínio (*T. Rosa, M.J. Marques, R. Gonçalves, F. Carvalho, C.F. Leal, C. Ferreira, T.C. Diamantino*) [CP2]

A preliminary comparison of the corrosion behaviour of additively and conventionally manufactured 18Ni300 maraging steel for moulds (*D.F.S. Ferreira, A.M.F. Rocha, C.S. Proença, A.C. Bastos, F.J. Oliveira, J.M. Oliveira*) [CP3]

Electrochemical assessment of corrosion-fatigue degradation stages (*A.M.P. Simões, F.A. Canut, L. Reis, I.N. Bastos, E.N. Mamiya*) [CP4]

Redução eletroquímica de íões de terras raras e o seu efeito na corrosão de metais (*M. Oliveira, A.C. Bastos, S. Kallip, M. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira*) [CP5]

Avaliação da resistência à exposição atmosférica de madeiras termo-modificadas (*D. Godinho, S. Araújo, T. Paiva, C. Ferreira, T. Quilhó, J. Gominho, T.C. Diamantino*) [CP6]

Mapeamento e transferência de conhecimento para a indústria: Estudo de caso da Comissão Técnica 43 – Corrosão Metálica (*C. Fernandes, J. Leal*) [CP7]

A importância da normalização na indústria das tintas e produtos de pintura (*C. Domingues*) [CP8]



Índice dos resumos

COMUNICAÇÕES PLENÁRIAS

CPI1

Thermal energy storage: Corrosion at high temperatures (Ceyhun Oskay, Dechema, Alemanha)

CPI2

A importância da corrosão na transição energética (Carlos Nogueira, LNEG, Portugal)

COMUNICAÇÕES ORAIS

C01 – Patrocinador Oficial

Sistema duplex: Galvanização e pintura como a solução durável contra a corrosão (A. Castro, J. Campos, S. Rainho, T. Coelho, S. Oliveira)

C02

Banhos de anodização contendo aditivos sustentáveis utilizados para proteção contra a corrosão na liga AA2024-T3 (C. S. Proença, B. Serrano, A. M. Cabral, J. Correia, M. E. Araújo)

C03

Um roteiro para a produção de metal duro com maior resistência à corrosão (A. M. F. Rocha, A. M. R. Senos, A. C. Bastos, M. G. S. Ferreira)

C04

Naphthenic corrosion using electrochemical and analytical techniques (A. M. P. Simões, R. M. P. Silva, H. B. Suffredini, L. F. Santos, I. N. Bastos)

C05 – Patrocinador Especial

Técnicas avançadas no estudo da corrosão (T. Silva, J. Cascalheira)

C06

A direct comparative study of the corrosion behaviour of Si-free and Si-rich slurry aluminide coatings in molten carbonate melts (P. Audigié, S. Rodríguez, A. Agüero, F. Pedrosa, T. Paiva, T. C. Diamantino)

C07

Desenvolvimento de uma tinta espectralmente seletiva sensível à espessura (TSSS) para sistemas de conversão fototérmica (I. N. Alves, E. Soares, M. J. Carvalho, T. C. Diamantino)

C08

Corrosão a altas temperaturas dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 430 em condições dinâmicas com sais solares (F. Pedrosa, T. Paiva, I. Figueira, T. C. Diamantino)

C09

Corrosividade de sais de lítio para armazenamento de energia em centrais de concentração solar (M. Gil, F. Pedrosa, T. Paiva, I. Figueira, M. J. Lourenço, T. C. Diamantino)

C010

Changing the landscape of thermal insulating coatings (N. Wilds, J. Azevedo)

PÁG

11

17

21

24

27

30

32

34

37

40

43

46



CO11	Intumescent coatings, ultra-long term durability, and sustainable fire protection solutions <i>C. Burrell</i>	48
CO12	Continued corrosion protection of aluminium alloy 2024 through layered double hydroxide UV degradation <i>(D. E. L. Vieira, A. N. Salak, J. M. Vieira, C. M. A. Brett)</i>	51
CO13	Smart coating for detection of early-stage corrosion of steel <i>(A. Sushkova, M. Wilhelm, R. Montes, C. Neves, M. C. Quevedo, A. Bastos, M. G. S. Ferreira, J. Tedim)</i>	54
CO14	European microbiologically influenced corrosion network (EURO-MIC): New paths for science sustainability and standards <i>(E. R. Silva, T. L. Skovhus, A. Koerdt)</i>	57
CO15	Corrosion behaviour in artificial saliva of medical grade SS316L sputter-coated with DLC films: The effect of adhesion layers <i>(A. Fróis, P. M. Faia, L. F. Santos, A. C. Santos, C. S. Louro)</i>	60
CO16	The importance of developing accelerated tests on the reliability of solar absorber and solar reflector coatings <i>(T. C. Diamantino, R. Gonçalves, S. Páscoa, I. N. Alves, M. J. Carvalho, A. Fernández-García, J. Wette, F. Sutter)</i>	63
COMUNICAÇÕES POSTERS		67
CP1	Looking into historical cracks analysing repaired silver objects by electron microscopy <i>(I. Tissot, M. A. Barreiros, M. Lemos, M. Tissot)</i>	
CP2	Corrosão e proteção anticorrosiva por pintura de material circulante em alumínio <i>(T. Rosa, M. J. Marques, R. Gonçalves, F. Carvalho, C. F. Leal, C. Ferreira, T. C. Diamantino)</i>	70
CP3	A preliminary comparison of the corrosion behaviour of additively and conventionally manufactured 18Ni300 maraging steel for moulds <i>(D. F. S. Ferreira, A. M. F. Rocha, C. S. Proença, A. C. Bastos, F. J. Oliveira, J. M. Oliveira)</i>	73
CP4	Electrochemical assessment of corrosion-fatigue degradation stages <i>(A. M. P. Simões, F. A. Canut, L. Reis, I. N. Bastos, E. N. Mamiya)</i>	76
CP5	Redução eletroquímica de iões de terras raras e o seu efeito na corrosão de metais <i>(M. Oliveira, A. C. Bastos, S. Kallip, M. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira)</i>	79
CP6	Avaliação da resistência à exposição atmosférica de madeiras termo-modificadas <i>(D. Godinho, S. Araújo, T. Paiva, C. Ferreira, T. Quilhó, J. Gominho, T. C. Diamantino)</i>	81
CP7	Mapeamento e transferência de conhecimento para a indústria: Estudo de caso da Comissão Técnica 43 – Corrosão Metálica <i>(C. Fernandes, J. Leal)</i>	84
CP8	A importância da normalização na indústria das tintas e produtos de pintura <i>(C. Domingues)</i>	87



Conferências Plenárias

Notas Biográficas



Ceyhun Oskay is a native of Istanbul, Turkey, where he received his B.Sc. degree in Materials and Metallurgical Engineering at the Technical University of Istanbul in 2009. Thereafter he graduated from the RWTH Aachen University in Aachen, Germany with the M.Sc. degree in Metallurgical Engineering in 2012.

Pursuing an academic career, he joined the High Temperature Materials research group of DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI) in Frankfurt, Germany in 2013. He conducted research on the degradation of mechanical properties of aluminized Ni-based superalloys under the supervision of the group leader, Assoc. Prof. Dr. Mathias Galetz. During his Ph.D. studies, he also had the chance to conduct a research stay in National Institute for Materials Science (NIMS) for three months in Tsukuba, Japan, where he had worked on Pt- and Pt/Ir-modified NiAl coatings under the supervision of Dr. Hideyuki Murakami. He thereafter received his Ph.D. degree (magna cum laude) from the RWTH Aachen University in 2019 with his thesis entitled as “Investigation of the microstructural and mechanical property changes of NiAl coated Ni-based superalloys during high temperature exposure” under the supervision of Prof. Dr. Michael Schütze.

Afterwards he has worked on EU-funded and state-funded research projects in the research fields of concentrated solar power, corrosion in salt melts and diffusion coatings for thermal energy storage applications as a post-Doc for another two years at DFI. In 2021 he moved to Karlsruhe Institute of Technology (KIT) as a postgraduate research fellow and conducted research on the topic of corrosion of alloys in liquid metals for liquid metal cooled IV-Generation nuclear power plants for almost a year. He returned in 03/2022 to DFI as a postgraduate research fellow and became the leader of the research team “High Temperature Corrosion” at DFI.

Currently, he is working on several state- and EU-funded research projects in the fields of mechanical properties of additively manufactured alloys, fireside corrosion of alloys during combustion of P-containing secondary fuels and oxidation, carburization, and mechanical behavior of alloys under supercritical CO₂ for the heat exchangers of new generation CSP plants with particle receivers. During his academic career, has frequently participated as a speaker in many international conferences such as ICMCTF, Gordon Research Seminar, Eurocorr, EFC Workshop, Turbine Forum and ISHOC.



Carlos Nogueira é investigador no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). É licenciado em Engenharia Química e doutorado em Engenharia de Materiais pelo IST- Universidade de Lisboa.

É atualmente coordenador da Unidade de Materiais para a Energia do LNEG. Investigador há cerca de 30 anos, o seu domínio científico tem sido principalmente a Caracterização de Materiais, a Metalurgia Química & Extrativa e a Reciclagem de Materiais. Destacam-se como principais interesses científicos o desenvolvimento e a otimização de processos, desde a escala laboratorial até testes-piloto, principalmente em operações hidrometalúrgicas e atualmente focados em metais estratégicos/críticos utilizados nas tecnologias da energia.

Mais recentemente desenvolveu novos interesses científicos em algumas tecnologias de armazenamento de energia, nomeadamente no armazenamento térmico e nas baterias. Na área do armazenamento térmico, destacam-se os tópicos de caracterização e avaliação da estabilidade térmica de sais fundidos, enquanto nas baterias tem desenvolvido atividade na caracterização de materiais de eletrodo, nomeadamente nas baterias de iões de Li, e nas operações físico-químicas do seu tratamento em fim-de-vida.

Participou em projetos de investigação nacionais e internacionais, nas áreas acima referidas, é autor de mais de 60 artigos e comunicações científicas, e tem participado em conferências e outros eventos similares. Colaborou também com algumas universidades, lecionando aulas e disciplinas em períodos intermitentes, inclusive na qualidade de Professor Convidado.



Conferências Plenárias

CPl1

CORROSION BEHAVIOUR OF Fe- AND Ni-BASED ALLOYS IN SOLAR SALT AND CORROSION MITIGATION STRATEGIES VIA PROTECTIVE COATINGS

Ceyhun Oskay^{1*} ; T. M. Meissner¹ ; B. Grégoire² ; B. O. Burek¹ ; C. Schlereth¹ ; A. Bonk³ ; M. Bik⁴ ; A. Solimani¹ ; M.C. Galetz¹ 

¹ DEHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt (Main), Germany, ceyhun.oskay@dechema.de

² Birmingham Centre for Energy Storage (BCES), University of Birmingham, Birmingham, United Kingdom

³ German Aerospace Center (DLR), Stuttgart, Germany

⁴ AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/3jh1-ab40>

ABSTRACT

This study investigated the corrosion behaviour of commercial and model Fe- and Ni-based alloys in solar salt at 600°C. The thermal decomposition of nitrate salts led to an increasing concentration of oxidizing agents in the salt melt and thus to a higher corrosion rate. For Fe-based alloys, the oxide scales contained a Na- and Fe-rich outer layer, followed by an inner Cr-rich layer and nitridation as well as Cr-depletion was observed at the scale/metal interface. Furthermore, higher extent of chloride impurities in solar salt, led to a significantly higher corrosion rate for ferritic-martensitic alloys. For Ni-based alloys, the formation of a duplex scale consisting of a NiO outer and Ni-Cr spinel layer showed protective character during isothermal exposure; however even for Ni-based alloys, Cr was detected in the salt melt, which showed evidence for its dissolution in the melt as toxic hexavalent Cr. Diffusion aluminide and electroless Ni-P coatings deposited on cost-efficient ferritic-martensitic alloys led to formation of protective oxide scales and hindered the Cr-dissolution into the salt melt.

Keywords: Concentrated solar power, Molten nitrate corrosion, Cr-dissolution, Protective coatings

1. INTRODUCTION

The utilization of thermal energy storage (TES) systems in solar power plants has increased the competitiveness of the concentrated solar power (CSP) technology among other renewable energy generation methods. Molten nitrate salts, particularly the mixture of 60 wt.% NaNO₃ and 40 wt.% KNO₃ (also known as “solar salt”), are used as a state-of-the-art heat transfer fluid (HTF) in solar power tower systems. While offering beneficial thermal and physical properties such as high heat capacity, low viscosity, and low melting point [1], their application as HTF leads to significantly high corrosion rates for components. This limits the material selection to austenitic alloys as structural materials in CSP plants [2], whereas the insufficient corrosion resistance hinders the use of cost-effective ferritic-martensitic (FM) steels [3]. In this study, the prevailing corrosion mechanisms for commercial and model Fe- and Ni-based alloys immersed in molten nitrate salts are investigated. Furthermore, based on the findings for the alloys, corrosion mitigation strategies via protective coatings are developed, and their applicability for the CSP technology are evaluated.

2. DESCRIPTION

Coupon samples (20x10x2 mm³) of FM steels P91 and X20CrMoV12-1 (hereafter named as X20), austenitic steel Alloy 800H, commercial Ni-based alloys Haynes-230 (hereafter named as Alloy 230), Alloy 617B, Alloy 602 CA and two model Ni-based alloys with varying Fe, Cr and Al-contents (NiCr25Al3Fe9 and NiCr30Al2.8Fe0.6), were machined using wire-cutting. The samples were glass-bead blasted and degreased in ultrasonic ethanol bath. Two different coatings were applied on FM steels. Diffusion aluminide coatings were deposited on P91 by pack cementation at 1000°C, while electroless deposition was used to manufacture Ni-P coatings on X20 steel. Solar salt mixture was prepared by mixing technical grade NaNO₃ and KNO₃ (60-40 wt.%, Salt A). In order to investigate the influence of chloride impurities on the corrosion behaviour of alloys in solar salt, two different salt mixtures were also prepared by increasing the chloride impurity extent to 500 ppm (Salt B) and 1000 ppm (Salt C). Isothermal static immersion tests in the aforementioned three different solar salt mixtures with varying chloride content were conducted inside alumina crucibles, placed in a quartz-tube furnace under flowing (4L/h) synthetic air at 600°C up to a maximum duration of 1000 h. Salt C samples with the highest impurity content were analyzed after 1000 h immersion of different alloys by an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) to quantify the Cr-leaching from the alloys into the salt melt. After the fully immersed salt exposure, coated and uncoated alloy samples were rinsed in warm distilled water to remove the salt remnants followed by the determination of the specific net mass change using a precision weighing balance. Thereafter, cross-sections were prepared using conventional metallographic methods. X-ray diffraction (XRD), Raman-spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and electron-probe microanalysis (EPMA) were utilized to characterize the corrosion products as well as the compositional and microstructural changes in the sub-surface of alloys as well as coatings.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the specific net mass change kinetics of X20, Alloy 800H and Alloy 230 during isothermal immersion in molten solar salt with varying chloride content at 600°C. The onset of breakaway corrosion for X20 alloy is significantly shortened during exposure in impure salts, which can be explained by the formation of volatile chlorides in the alloy's sub-surface zone and their oxidation at the surface with the chlorination-oxidation process also known as "active oxidation". On the other hand, the scaling behavior of austenitic alloys is less sensitive to the impurity content of the solar salt. A linear mass loss is observed for Haynes-230, which is attributed to scale dissolution by fluxing mechanisms outweighing the mass gain by oxidation.

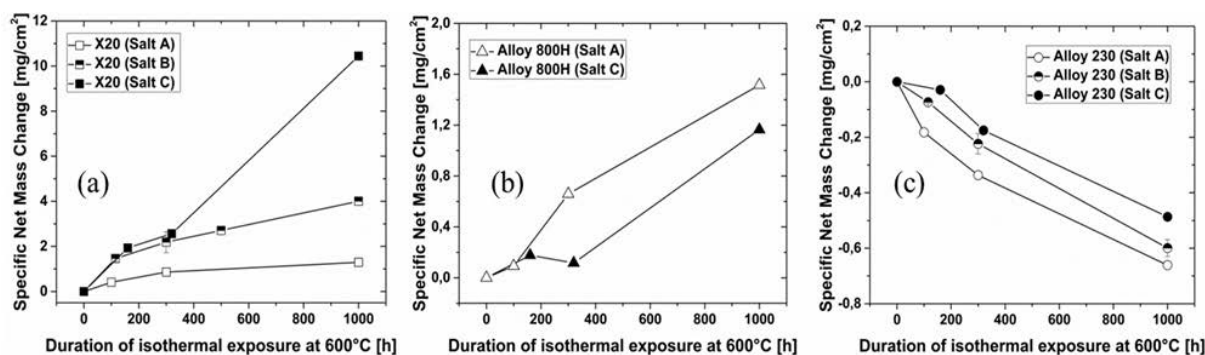


Figure 1 – Specific net mass change kinetics of (a) X20, (b) Alloy 800H and (c) Alloy 230 in solar salt with varying impurity content.

Figure 2 shows the Cr-concentration in different Salt C samples after the exposure of alloys and the calculated specific Cr-loss from the alloys. Cr is dissolved from all tested alloys due to the formation of

mono- and di-chromates by either basic fluxing mechanisms and/or the reaction of Cr with nitrate anions. Considering the large salt reservoir of modern CSP plants exceeding several thousand tons, the formation of toxic chromates in the salt can lead to the necessity of laborious salt regeneration, unless the chromate formation is mitigated.

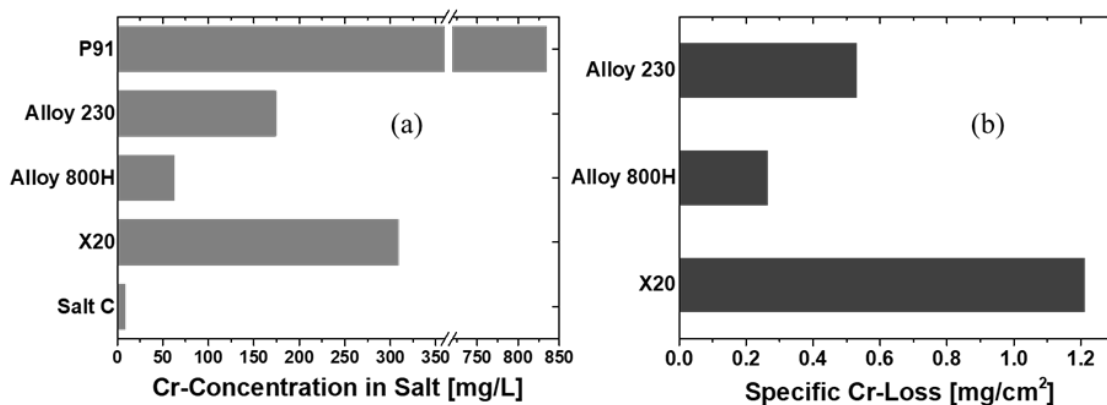


Figure 2 – Cr-concentration in Salt C samples after the immersion of alloys at 600°C for 1000 h shown together with the Cr-concentration in the blank Salt C; (b) specific Cr-loss calculated for different alloys.

Figure 3 illustrates the cross-sectional BSE images and EPMA elemental distribution maps of X20, Alloy 800H and Alloy 230 after 1000 h of immersion in Salt C at 600°C. An almost 75 μm thick and non-protective scale consisting of alternating bands of NaFeO_2 and Fe_2O_3 was formed on X20 (phases confirmed by XRD, not shown here). Underneath the oxide scale, a 25 μm thick nitridation zone was observed, in which Cr was bound within nitride precipitates. Unlike X20, Alloy 800H was able to form a much denser and thinner oxide scale consisting of a NaFeO_2 and hematite outer layer and a Cr-rich spinel inner layer. Underneath the scale, Fe and Cr depletion was observed. The state-of-the-art Alloy 230 forms an almost 10 μm thick scale consisting of an outer NiO and an inner Ni-Cr spinel layer followed by an altered sub-scale zone showing internal oxidation and nitridation as well as Cr-depletion, which is the consequence of the Cr-leaching into the salt melt (see Figure 2.a).

Figure 4 depicts the cross-sectional BSE-micrographs and EPMA elemental distribution maps of the model Ni-based alloys with varying Fe-, Cr- and Al-content. NiCr25Al3Fe9 formed a very thin and protective Al-rich oxide scale, which effectively reduced the Cr-depletion in the sub-surface of the alloy. On the other hand, despite its higher Cr-content NiCr30Al2.8Fe0.6 showed higher Cr-depletion underneath the oxide scale, which contained a Na-rich outer layer followed by a Ni-rich oxide layer and an internal oxidation and nitridation zone. The significant differences between the corrosion behaviours of both model alloys despite their relatively similar chemical composition by means of Cr and Al, can be explained by the differences in the Al-activity at the surface. The Al-activity in NiCr25Al3Fe9 was roughly three times higher than that of NiCr30Al2.8Fe0.6. This can be attributed to the higher Fe-content of the first model alloy compared to the latter one, which results in an increase in the Al-activity thereby leading to the formation of a protective Al-rich oxide scale and effectively hindering the Cr-dissolution to the salt melt.

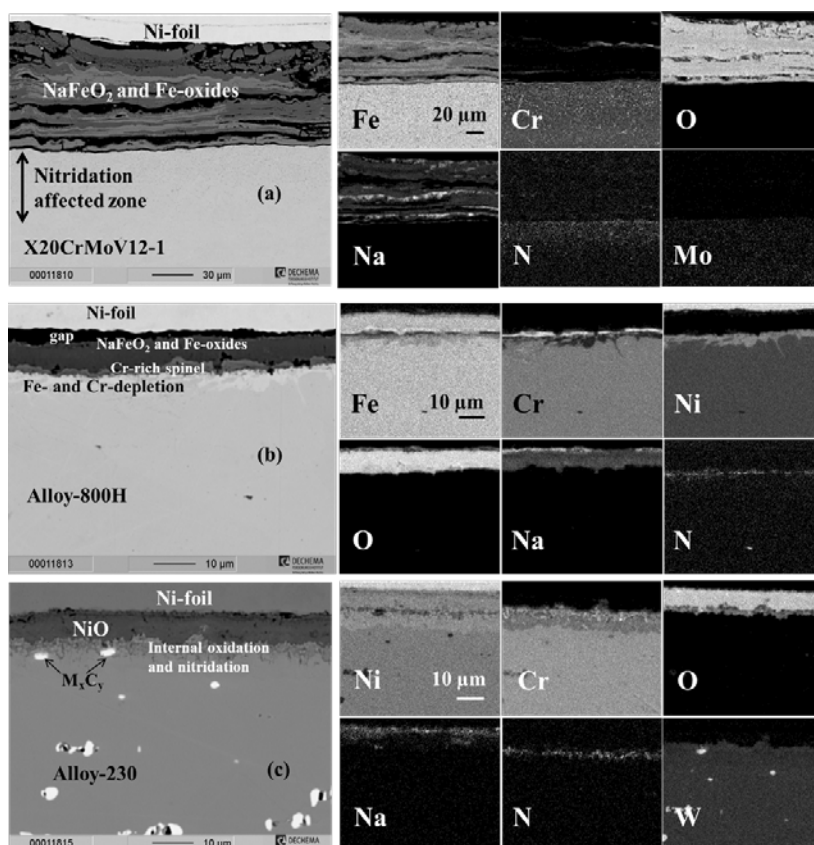


Figure 3 – Cross-sectional BSE images and EPMA elemental distribution maps of (a) X20, (b) Alloy 800H and (c) Alloy 230 after 1000 h immersion in Salt C at 600°C. Please note the varying magnification in respective images.

Based on the obtained results showing a high corrosion resistance for Ni-based alloys in molten solar salt compared to Fe-based alloys and an even further increase in their corrosion resistance with a sufficiently high Al-activity, two coating mitigation strategies were developed for cost-efficient FM steels to enable their applicability in CSP plants as structural materials and to hinder Cr-dissolution into the salt melt: (1) increasing the Ni-content by the electroless deposition of Ni-P coatings; (2) increasing the Al-content by pack cementation.

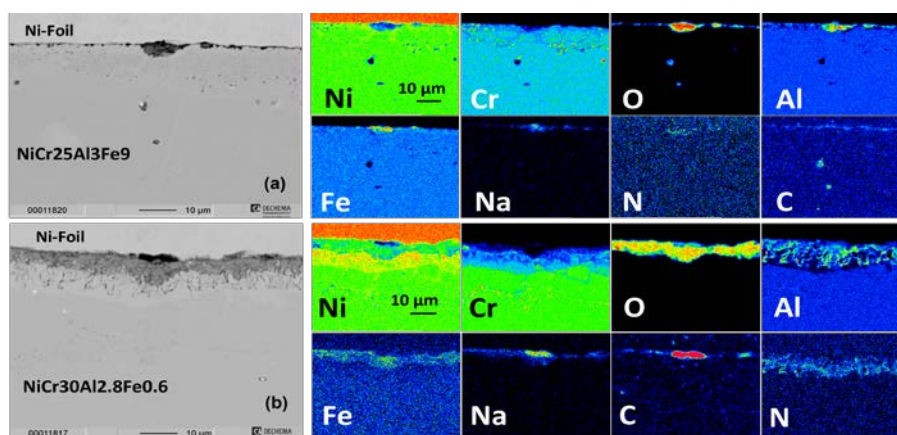


Figure 4 – Cross-sectional BSE images and elemental distribution maps of model Ni-based alloys, (a) NiCr25Al3Fe9 and (b) NiCr30Al2.8Fe0.6 after 1000 h immersion in Salt C at 600°C.

The aluminide coating consisted of an Al-rich outer layer formed by FeAl_2 and Fe_2Al_5 phases followed by a thicker B2-FeAl layer and a ferritic Al-Diffusion zone (see Figure 5.a). After the immersion in Salt A for 1000 h at 600°C, the coating microstructure barely changed (see Figure 5.b). The only oxide phase was the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (characterized by Raman-spectroscopy) and EPMA line scans showed a slight Na enrichment at the surface of the oxide (not shown). Considering the severe Cr-leaching from uncoated P91 into the salt melt (see Figure 2.a), the corrosion resistance of FM steels can be significantly improved and the leaching of Cr from the alloy can be hindered by aluminide coatings. Ni-P coatings on X20 steel formed a thin oxide scale consisting of NiO and Ni-Fe spinel (see Figure 5.c) Underneath the oxide scale, Ni_3P phase was formed during exposure and acted as a diffusion barrier against Cr outward diffusion. This can be observed by the rare presence of Cr in the coating. Compared to the state-of-the-art Alloy 230 (see Figure 3.c), Ni-P coatings on FM steels formed similar oxide scales and effectively hinder the Cr-dissolution from the alloy to the melt.

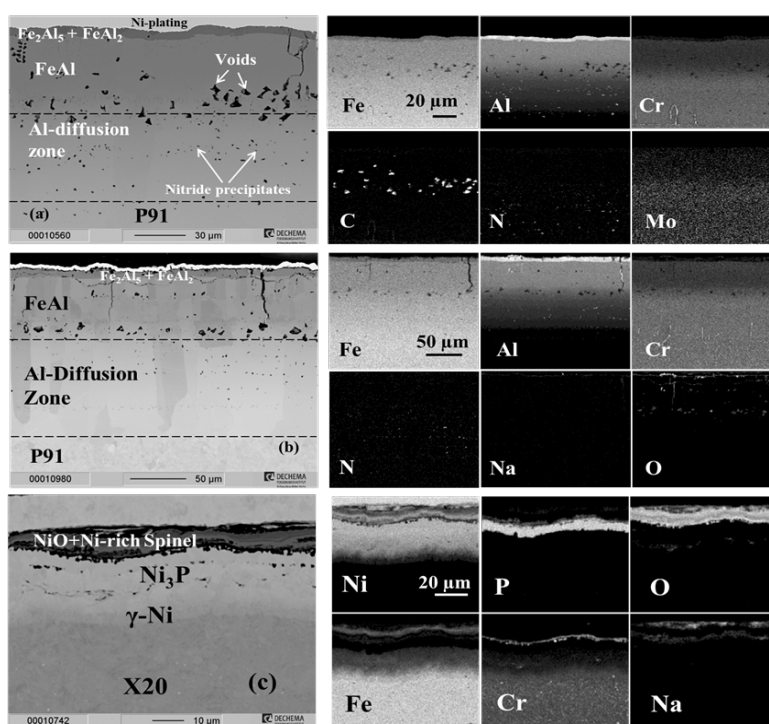


Figure 5 – Cross-sectional BSE images and elemental distribution maps of (a) as-deposited aluminide coating on P91, (b) aluminized P91 and (c) Ni-P coated X20 after 1000 h of immersion in Salt A at 600°C.

4. CONCLUSIONS

The prevailing corrosion mechanisms in molten nitrate salts are the thermal decomposition reactions of nitrate anions resulting in an increase in the concentration oxidizing species in the salt melt and the dissolution of Cr from the alloy into the salt melt. An increase in the chloride content of the solar salt results in significantly higher corrosion rates for FM steels, whereas the austenitic alloys are less sensitive to the impurity levels investigated in this study. While a Ni-rich oxide scale showed protective character for Ni-based alloys, thicker oxide scales formed on Fe-based alloys. The corrosion resistance of Ni-based alloys was increased significantly through the increase of Al-activity in the alloy. The corrosion resistance of FM steels can be significantly improved by either the application of aluminide or Ni-P coatings, which both form protective oxide scales and effectively hinder the dissolution of Cr from the alloy.



ACKNOWLEDGEMENTS

Authors thank European Commission's Horizon 2020 research and innovation project "RAISELIFE" for funding this work under the grant No. 686008. Haynes International Ltd. and VDM Metals Group are gratefully acknowledged for providing nickel alloy materials.

REFERENCES

- [1] A. Bonk, S. Sau, N. Uranga, M. Hernaiz, T. Bauer, Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants. *Prog. Energy Combust. Sci.* 67 (2018) 69-87, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.02.002>
- [2] M. Walczak, F. Pineda, A.G. Fernández, C. Mata-Torres, R.A. Escobar, Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 86 (2018) 22-44, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.010>
- [3] A. Soleimani-Dorcheh, M.C. Galetz, Sol. Slurry aluminizing: A solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 146 (2016) 8-15, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.024>



CPL2

A IMPORTÂNCIA DA CORROÇÃO NA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA

Carlos A. Nogueira^{1*} 

¹ LNEG, Estrada do Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, carlos.nogueira@lneg.pt

**a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/b277-zh31>

RESUMO

A corrosão de materiais tem reconhecidamente custos muito relevantes na indústria e na sociedade, e deve por isso ser encarada como um tópico prioritário no projeto, na construção e na operação de qualquer equipamento, sistema, instalação ou estrutura. Nas tecnologias da energia, e particularmente nas energias renováveis, tanto na geração como no armazenamento, tal é particularmente relevante, não só por serem mais recentes, como também por operarem por vezes em condições extremas. Assim, o desenvolvimento das tecnologias da energia deve considerar, para além do nível de desempenho, rendimento e custos, uma avaliação criteriosa da degradação por corrosão, da durabilidade e das medidas de proteção anticorrosiva dos materiais constituintes. De outra forma, a viabilidade técnica e económica poderá estar em causa, com as graves consequências daí resultantes. Nesta comunicação descrevem-se algumas tecnologias da energia e abordam-se alguns fenómenos de degradação das mesmas, de forma resumida. Pretende-se assim alertar para a importância deste assunto no âmbito da transição energética.

Palavras-chave: Corrosão, Tecnologias da energia, Conversão e armazenamento de energia

1. INTRODUÇÃO

Os fenómenos de corrosão e sua mitigação através da prevenção ou de medidas protetivas constituem fatores decisivos para reduzir os custos dos processos e tecnologias e permitir a sua durabilidade e sustentabilidade. Globalmente, os custos devidos à corrosão estimam-se acima de 3% do produto interno bruto, valores demonstrados em vários estudos publicados. Na indústria da energia, como em qualquer indústria, este fenómeno é de extrema importância, principalmente nas energias renováveis, onde se aplicam tecnologias mais recentes, algumas ainda nos primeiros anos de implementação. Tanto nas tecnologias de conversão de energia como a solar (fotovoltaica e solar térmica), a eólica, como nas tecnologias de armazenamento (hidrogénio, baterias, entre outras), é fundamental avaliar com precisão e monitorar o comportamento dos materiais, selecionar os mais adequados e proceder às medidas de proteção necessárias. Pode assim evitar-se ou minimizar os custos derivados da degradação dos materiais e da falência dos componentes e instalações.

2. DESCRIÇÃO

Duas das mais importantes tecnologias de conversão de energia elétrica são a eólica e a solar fotovoltaica (PV). Nas turbinas eólicas, a forte ação mecânica pode originar fenómenos de corrosão por fadiga, para além dos problemas usuais de corrosão atmosférica. Na eólica offshore, em grande



crescimento, a salinidade dos ambientes marinhos é o principal problema. Embora o *knowhow* das plataformas petrolíferas e de gás *offshore* seja uma preciosa ajuda, as plataformas eólicas têm especificidades e constituem novos desafios. Para a proteção dos materiais, utilizam-se normalmente revestimentos e proteção catódica. As zonas de interface ar/água são normalmente as mais críticas, mas fenómenos de degradação nos monopilares (plataformas fixas) ou nos cabos (plataformas flutuantes) podem ocorrer, devido à entrada de água em fendas ou em zonas de ligação. No caso da PV [1], merece particular realce a corrosão com origem atmosférica (humidade, poluição, sais dispersos no ar) dos componentes metálicos dos painéis e dos componentes eletrónicos. Também se podem observar fenómenos de degradação em componentes poliméricos como alguns invólucros e as películas de EVA, bem como nas células solares de silício (delaminação). Nas tecnologias solares térmicas os fenómenos de corrosão são também importantes, tanto nas baixas como nas altas temperaturas [2]. Nas instalações de concentração solar térmica para produção de eletricidade, a utilização de fluidos de transferência de calor e armazenamento de energia contendo sais fundidos (vulgarmente mistura de nitratos, mas também cloretos ou carbonatos) constitui um meio quimicamente agressivo para os materiais de construção, sendo necessário selecionar ligas de aço muito resistentes à corrosão, por isso mais dispendiosas [3]. Acrescem ainda fenómenos de corrosão de outros componentes como os associados às superfícies refletoras (de vidro e alumínio).

Ao nível do armazenamento de energia, duas tecnologias merecem destaque: as baterias e o hidrogénio. As baterias de iões-Li, o principal sistema eletroquímico em utilização tanto nos veículos elétricos como no armazenamento estacionário, podem sofrer diversos fenómenos de degradação química nos seus componentes internos, como a degradação do eletrólito (contendo flúor) e interação deste com os póis dos elétrodos, a destruição da interface sólido/eletrólito, a redução/deposição de Li metálico com formação de dendrites e a formação de gases devido a sobrecarga ou outros fenómenos. Quanto à degradação mecânica, destaca-se a perda de aderência dos elétrodos às folhas de suporte e a formação de fendas com perda de condutividade. Evitar estes fenómenos é difícil, mas podem ser mitigados por uma utilização correta da bateria (durante a carga e a descarga), por introdução de sistemas de monitorização avançados e ainda pela aplicação de materiais auto-reparáveis e atuadores embutidos [4]. As tecnologias do hidrogénio como a electrólise, a fotocatalise e as células de combustível, também requerem uma seleção criteriosa de materiais, adaptáveis aos meios (ácidos, alcalinos), mas também, e principalmente, para evitar ou minimizar o fenómeno de fragilização por hidrogénio (degradação devido ao aparecimento de fissuras por incorporação de hidrogénio nas estruturas dos aços) [5]. Os mesmos requisitos se aplicam ao armazenamento em depósitos e às condutas de transporte do hidrogénio, que operam a elevadas pressões, obrigando à utilização de aços de elevado desempenho, de forma a não comprometer a segurança das instalações.

3. CONCLUSÕES

O conhecimento dos fenómenos da corrosão nas tecnologias da energia é um tema que ainda requiere um esforço de investigação profundo. Muitas das instalações de conversão e armazenamento de energia, de origem renovável, envolvem esforços mecânicos, contacto com substâncias químicas e exposição ambiental que originam corrosão e outras formas de degradação, por vezes severa. É necessário conhecer profundamente esses fenómenos, fazer a seleção adequada de materiais e aplicar as medidas de mitigação apropriadas de forma a assegurar a viabilidade técnica e económica dos processos e assim contribuir decisivamente para uma transição energética efetiva e sustentável. O LNEG tem prosseguido esforços no domínio da corrosão em tecnologias da energia, dando assim o seu contributo em I&D para este desígnio.



REFERÊNCIAS

- [1] U. Nürnberger, E.C. Köse, Causes and mechanisms of corrosion for supporting structures of rooftop photovoltaic systems, *Otto-Graf-Journal* 18 (2019) 221-238.
- [2] T.C. Diamantino, R. Gonçalves, S. Páscoa, I.N. Alves, M.J. Carvalho, Accelerated aging tests to selective solar absorber coatings for low temperature applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 232 (2021) 111320, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111320>
- [3] A. Gomes, M. Navas, N. Uranga, T. Paiva, I. Figueira, T.C. Diamantino, High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten Solar Salt, *Sol. Energy* 177 (2019) 408-419, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.019>
- [4] R. Narayan, C. Laberty-Robert, J. Pelta, J.-M. Tarascon, R. Dominko, Self-healing: an emerging technology for next-generation smart batteries, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 2102652, <https://doi.org/10.1002/aenm.202102652>
- [5] R.P. Gangloff, B.P. Somerday, Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, Vol 2, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, (2012).



Comunicações Orais



CO1 – Patrocinador oficial

PRECEITOS PARA O SISTEMA DUPLEX: GALVANIZAÇÃO E PINTURA COMO A SOLUÇÃO DURÁVEL CONTRA A CORROÇÃO

A. Castro^{1*} ; J. Campos¹; S. Rainho¹; T. Coelho¹; S. Oliveira¹

¹ EUROGALVA, Zona Industrial de Monte Grande, Rua Padre António Vieira, nº 106, 4505-316 Fiães VFR, alichandra.castro@eurogalva.pt

**a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/w8zk-tr30>

RESUMO

A galvanização por imersão a quente e a pintura são excelentes tratamentos de proteção anticorrosiva para estruturas metálicas ferrosas. A sua complementaridade poderá resultar num efeito sinérgico ideal para exposição em atmosferas de elevada categoria de corrosividade, como C5 e CX. Com estes sistemas duplex, a proteção anticorrosiva bem como a sua durabilidade aumentam, os custos de manutenção diminuem e versatilidade no aspeto visual final é maior.

Palavras-chave: Sistemas duplex, Galvanização por imersão a quente, Pintura, Efeito sinérgico e complementaridade

1. INTRODUÇÃO

A série de normas EN 1090 é a referência para o fornecimento de estruturas metálicas, em aço e alumínio e cobre todas as fases do processo, desde a escolha dos materiais, passando pela sua conceção, fabrico e até à sua instalação. A marcação CE para o aço estrutural segundo a norma EN 1090-1 tornou-se obrigatória em julho de 2014. Uma vez que os componentes estruturais em aço são críticos para a segurança, a marcação CE só é permitida se os componentes estruturais tiverem sido fabricados num processo certificado [1], [2].

A norma EN 1090-2 estabelece que os produtos em aço estrutural devem ter uma proteção anticorrosiva, proporcionada por um sistema de pintura ou por revestimento metálico (por metalização ou galvanização por imersão a quente), conformes às normas aplicáveis [1], [2].

Em termos de pintura líquida, a norma ISO 12944-5:2018 exemplifica trinta e seis esquemas de pintura aprovados para aço e vinte para aço galvanizado, sempre nas categorias de corrosividade ambiental C2 a C5. Existem quatro esquemas de pintura para aço metalizado nas categorias de corrosividade C4 e C5 e seis esquemas de pintura recomendados para serviço de imersão Im1 a Im3, potencialmente agressivos, mas têm por base substratos de aço, quando o aço galvanizado poderia revelar-se mais adequado [3].

Na pintura a pó, por outro lado, as normas e diretivas existente não indicam quaisquer esquemas de pintura apropriados para serviço de imersão [4].

Para a categoria de corrosividade CX, nenhum sistema é definido nas normas e diretivas, dada a elevada corrosividade do meio e a possível variabilidade da sua natureza [3], [4].

Quando existem elevados requisitos de proteção anticorrosiva, com vista à instalação das estruturas ambientes de corrosividade mais agressivos, o recurso a sistemas duplex é a solução ideal. Estes sistemas combinam o revestimento de zinco obtido por galvanização com um revestimento orgânico



aplicado através de pintura. Os dois tipos de revestimento complementar-se-ão, pelo que, conseqüentemente, o sistema duplex apresenta importantes vantagens em relação à proteção de aço apenas por galvanização ou apenas por pintura:

- Maior período de proteção, derivado do efeito sinérgico: a durabilidade estimada para o sistema duplex pode ser até 2,5 vezes a soma das durabilidades de cada revestimento;
- Maior resistência química;
- Redução dos custos com manutenção;
- Maior segurança, nos casos de impossibilidade de inspeção/manutenção ou falta de acessibilidade;
- Maior proteção anticorrosiva;
- Maior versatilidade nos acabamentos.

As áreas mais complexas para os revestimentos pintados são as cavidades, frestas e depressões, bem como os cantos e arestas. Em componentes de aço bem projetados, o revestimento de zinco protege integralmente estas zonas, pelo que eventuais defeitos ou limitações existentes a nível de pintura podem ser compensados pela resistência do zinco [5].

É reconhecido pela indústria que, para se obter um revestimento duplex conforme e com grande durabilidade, será essencial conseguir uma ótima preparação de superfície sobre o revestimento de zinco, com vista a favorecer a aderência da tinta.

Dependendo do tipo de revestimento a aplicar – pintura líquida ou pintura a pó – e da idade ou condição do revestimento de zinco, podem ser usados processos diferentes para a preparação da superfície.

2. DESCRIÇÃO

A Eurogalva, especialista em tratamentos de superfície, tem um vasto conhecimento na aplicação de pintura sobre revestimentos de zinco e, como tal, tem seguido uma abordagem diferenciadora realizando nas obras duplex maioritariamente um processo de despolimento manual e minucioso do galvanizado. Através deste procedimento, com recurso a ferramentas específicas, é possível obter um exímio controlo do perfil de rugosidade, preservando sempre a espessura do revestimento de zinco.

Os excessos de zinco residuais e outras imperfeições resultantes e inerentes da galvanização devem ser removidos para garantir um aspeto visual adequado após a pintura.

Por forma a garantir a total revestibilidade das superfícies através da galvanização e assegurar a máxima proteção anticorrosiva através dos sistemas duplex, bem como o resultado visual da pintura, existem aspetos de construção que devem ser tidos em conta [5]:

- Usar aço não-reativo ou com reatividade moderada;
- Usar aço em bom estado e sem defeitos superficiais;
- Preparar corretamente as soldaduras;
- Prever pontos de suspensão;
- Prever aberturas para drenagem do pré-tratamento químico;
- Prever desobstrução de furações de menor diâmetro;
- Evitar interstícios e sobreposições.



Fig. 1 – Sistemas Duplex: a complementaridade da galvanização e da pintura ao serviço da proteção dos materiais e contra a corrosão.

3. CONCLUSÕES

Para o sistema duplex, não obstante, a pouca informação presente nas normas e diretivas que o regem e que se destinam a estabelecer os seus princípios normativos, existe já bastante informação publicada desde a década de 80 [6]. Contudo, as Empresas Aplicadores das Tintas ficam normalmente dependentes das recomendações dos Fornecedores das mesmas que, naturalmente (por via dos seus Laboratórios ou recorrendo a Laboratórios Independentes especializados) já conhecem o comportamento dos seus esquemas de pintura mais adequados para o sistema duplex. Contudo, todos concordam que neste caso específico, a preparação das superfícies é sempre um fator crucial para o sucesso da proteção anticorrosiva, quer na interface aço/zinco, quer na interface galvanização/pintura.




REFERÊNCIAS

- [1] EN 1090-1:2012. Execution of steel structures and aluminium structures - Part 1: Requirements for conformity assessment of structural components.
- [2] EN 1090-2:2011. Execution of steel structures and aluminium structures - Part 2: Technical requirements for steel structures.
- [3] ISO 12944-5:2018. Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 5: Protective paint systems.
- [4] QUALISTEELCOAT: Technical Specification - Version 4.2.
- [5] ISO 1461:2009. Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles — Specifications and test methods.
- [6] M. Elisabete M. A. Padinha “Contribuição para o Estudo do Sistema Duplex”, Volume II, LNETI, DCEAI nº 115, ET 18, Lisboa, 1983



CO2

BANHOS DE ANODIZAÇÃO CONTENDO ADITIVOS SUSTENTÁVEIS UTILIZADOS PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROÇÃO NA LIGA AA2024-T3

C. S. Proença^{1,2*} ; B. Serrano³ ; A. M. Cabral¹ ; J. Correia² ; M. E. Araújo² 

¹ Instituto de Soldadura e Qualidade, Tagus Park Oeiras, 2740-120 Porto Salvo, csproenca@isq.pt; csproenca@fc.ul.pt

² Centro de Química Estrutural - Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa

³ Força Aérea Portuguesa, Alfragide, 2614-506 Amadora

* a quem deve ser dirigida a correspondência

<https://doi.org/10.34637/s2rd-6r15>

RESUMO

A liga de alumínio 2024-T3 é uma das ligas mais utilizadas na indústria aeronáutica devido às suas boas propriedades mecânicas. No entanto, devido à presença de partículas intermetálicas de cobre na sua matriz, esta liga é muito suscetível à corrosão. O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a capacidade de inibição da corrosão, de camadas de conversão eletroquímica obtidas com banhos de anodização e posteriormente seladas. Os banhos continham aditivos orgânicos de origem natural. Foram estudados os aditivos orgânicos sorbitol (SSA) e xilitol (XSA), e feita uma comparação com os filmes obtidos no banho de anodização em que foi utilizado o ácido tartárico (TSA). A resistência à corrosão das amostras tratadas foi monitorizada por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Recorreu-se à técnica de voltametria cíclica para obter informação sobre o mecanismo de inibição de cada um dos aditivos envolvidos neste estudo. Para determinar as possíveis interações químicas entre os aditivos com capacidade inibidora utilizados e o substrato, recorreu-se à técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A morfologia das amostras tratadas com estes compostos foi avaliada por microscopia eletrónica de varrimento acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.

Palavras-chave: Aeronáutica, Alumínio, Inibidores de corrosão, Revestimentos

1. INTRODUÇÃO

Presentemente existe um interesse acrescido na tentativa de procurar alternativas sustentáveis para vários processos industriais, não sendo a conversão de superfícies exceção. Para a realização do presente trabalho foram selecionados e testados dois alditóis, o xilitol (XSA) e o sorbitol (SSA). O sorbitol e o xilitol são dois poliálcoois [1], ricos em grupos OH. A presença destes grupos funcionais nos inibidores orgânicos é importante, na medida em que é através deles que são estabelecidas as interações com o substrato. Outra condição que levou à escolha destes produtos foi o facto dos mesmos poderem ser obtidos a partir da biomassa florestal através de uma metodologia inovadora, que permite reduzir custos, maximizar a produtividade e minimizar os resíduos gerados e o consumo de energia, sendo por isso uma alternativa sustentável [2]. Atualmente, de forma a minimizar os custos e a preservar o ambiente [3,4], a utilização de inibidores de corrosão ambientalmente sustentáveis e não tóxicos em ligas de alumínio é de grande importância. Pelo que foi exposto, o xilitol e o sorbitol enquadram-se neste perfil o que faz com que se tornem potenciais candidatos a uma possível utilização industrial.

2. DESCRIÇÃO

O estudo foi realizado em amostras da liga de alumínio 2024-T3 que foram anodizadas à temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ em banhos de ácido sulfúrico (0,46 M) contendo os aditivos orgânicos sorbitol, xilitol ou ácido tartárico. Estas amostras foram posteriormente seladas em água destilada a uma temperatura $>96 \text{ }^\circ\text{C}$. A resistência à corrosão das camadas de conversão obtidas foi monitorizada por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, realizados com as amostras imersas ao longo de vários dias numa solução naturalmente arejada de NaCl 0,5 M à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas aplicando uma perturbação sinusoidal de 8,5 mV ao potencial de circuito aberto, numa gama de frequências que variam entre 10^{-1} a 10^5 Hz, registando-se 12 pontos por década. Os resultados obtidos evidenciaram que a camada barreira obtida com os banhos contendo os novos aditivos orgânicos, apresenta melhores propriedades de resistência à corrosão.

Ensaio de voltametria cíclica (-0,8 a 0,8 V vs. SCE) efetuados nos três meios eletrolíticos, revelaram uma diminuição significativa do processo anódico mais relevante em condições de varrimento continuado de potencial, para os inibidores SSA e XSA, não sendo expressiva para o TSA, indiciando um maior poder inibidor por parte do SSA e do XSA.

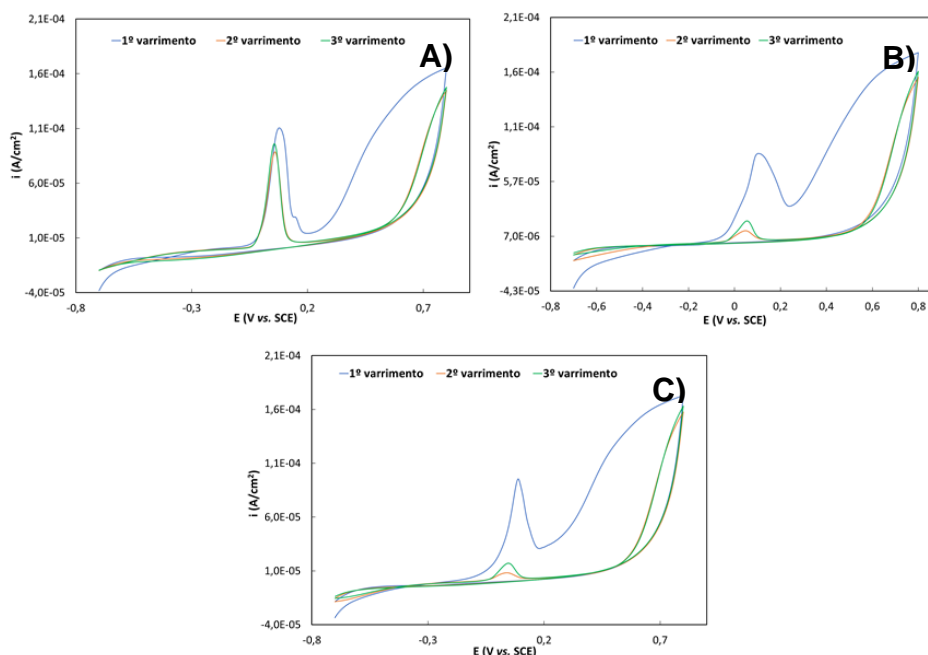


Fig. 1 - Voltamogramas cíclicos do elétrodo AA2024-T3 registados a 50 mV/s em soluções de H_2SO_4 0,46 M naturalmente arejadas contendo 5 g/L de A) TSA, B) SSA, C) XSA.

Na tentativa de identificar uma possível interação entre os novos inibidores orgânicos e a liga de alumínio 2024-T3 recorreu-se à técnica de FTIR. Os espectros foram obtidos entre os 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 varrimentos por amostra. A análise realizada aos espectros sugere que a interação entre os inibidores e a superfície do metal ocorre possivelmente através de um grupo OH terminal, resultando na formação dos complexos como os que se encontram representados nas Figuras 2 e 3.

A análise morfológica obtida por SEM-EDS permitiu concluir que as camadas anodizadas e as camadas anodizadas e seladas apresentam uma morfologia diferente observando-se no caso das amostras seladas o aparecimento de cristais em forma de pétala.

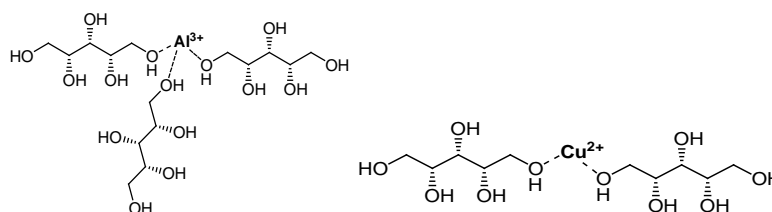


Fig. 2 - Proposta de uma possível interação entre o xilitol e os iões metálicos de alumínio e de cobre.

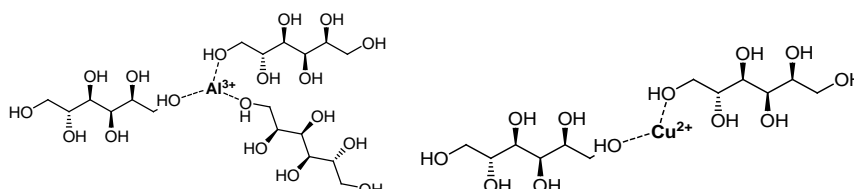


Fig.3 - Proposta de uma possível interação entre o sorbitol e os iões metálicos de alumínio e de cobre.

3. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos foi possível concluir que os filmes de conversão produzidos nos banhos de anodização na presença destes novos aditivos naturais, xilitol e sorbitol, surgem como uma alternativa promissora para a prevenção da corrosão uma vez que apresentam boa capacidade de inibição da corrosão. Uma das vantagens da utilização destes produtos está relacionada com o facto de estes serem considerados produtos com valor acrescentado, uma vez que, sendo extraídos da biomassa, contribuem para um aumento da economia circular. O facto de as condições da conversão de superfícies em ligas de alumínio serem as mesmas dos processos de conversão eletroquímica realizados presentemente em contexto industrial, é de certa forma bastante vantajoso, uma vez que diminui o tempo necessário para uma implementação, qualificação e certificação, quer das instalações, quer dos colaboradores que desempenham funções na área dos processos especiais em aeronáutica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelos fundos atribuídos no âmbito dos projetos UIDB/00100/2020, UIDP/00100/2020 (Centro de Química Estrutural) e LA/P/0056/2020 (Instituto de Ciências Moleculares).

REFERÊNCIAS

- [1] K. Vollhardt, N. Schore, Organic Chemistry: structure and function, *W.H. Freeman and Company* (1999) ISBN:0-7167-2721-8.
- [2] L. Ribeiro, Valorização catalítica de biomassa lenhocelulósica por hidrogenação hidrolítica em produtos de valor acrescentado, *Boletim da Sociedade portuguesa de Química* 42 (2018) 150.
- [3] M.A. Arenas, A. Conde, J. Damborenea, Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8704-8708, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.089>
- [4] M. Curioni, Role of tartaric acid on the anodizing and corrosion behaviour of AA 2024 T3 aluminium alloy, *J. Electrochem. Soc.* 156 (4) (2009) C147-C153, <https://doi.org/10.1149/1.3077602>



C03

UM ROTEIRO PARA A PRODUÇÃO DE METAL DURO COM MAIOR RESISTÊNCIA À CORROÇÃO

A. M. Ferro Rocha^{1*} ; A. M. R. Senos¹ ; A. C. Bastos¹ ; M. G. S. Ferreira¹ 

¹*Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal, alexandrerocha@ua.pt*

**a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/tx3p-pe93>

RESUMO

Com o objetivo de racionalizar o desenvolvimento de compósitos de metal duro com maior resistência à corrosão, realizou-se um estudo sistemático da influência de vários parâmetros que determinam o seu desempenho. Neste trabalho apresentam-se resultados da influência de parâmetros relacionados com a constituição do material (tipo de ligante e tamanho de grão de carboneto de tungstênio - WC) e de parâmetros do ambiente de serviço (pH e temperatura). O estudo socorreu-se principalmente de métodos electroquímicos e de análise da superfície.

Palavras-chave: Metal duro, WC-Co, Corrosão, Métodos electroquímicos

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos de metal duro (ou carbonetos cementados) são formados por uma fase cerâmica com elevada dureza, tipicamente WC, numa matriz ligante metálica, que tem com o objectivo aumentar a tenacidade do compósito.

O ligante mais utilizado é o cobalto (Co) pois apresenta excelente molhabilidade e praticamente nenhuma solubilidade nos grãos de WC, permitindo assim a obtenção de materiais densos e dúcteis, ideais para aplicações onde se pretende elevada resistência à abrasão [1]. Apesar da combinação feliz entre o Co e o WC, existe hoje em dia uma premência na substituição do primeiro, seja por razões de saúde pública – o pó de Co usado na produção do WC-Co tem sido associado a problemas de saúde devido à sua toxicidade – seja por questões éticas relacionadas com a sua produção – a extração do minério é feita em países onde as leis e condições de trabalho são escassas, baseando-se na exploração de trabalho infantil, e ainda porque esta matéria-prima é cada vez mais utilizada na produção de baterias, resultando assim num aumento contínuo do seu preço.

Um problema adicional é a baixa resistência à corrosão do WC-Co em meios aquosos, principalmente aqueles contendo ião cloreto ou baixo pH, de que são exemplos alguma indústria química, e as explorações petrolífera e mineira.

Por estes motivos, a substituição parcial ou total do Co por outros ligantes metálicos que possibilitem a obtenção de metal duro com propriedades físicas e mecânicas semelhantes às do sistema WC-Co tem sido alvo de vários estudos de investigação. No entanto, a maioria dos estudos foca-se nos mecanismos de sinterização e na influência dos ligantes e das partículas duras na microestrutura e nas propriedades mecânicas, sendo a resistência à corrosão omitida ou relegada para aspecto secundário de análise [2].

Este trabalho pretende analisar sistematicamente vários parâmetros importantes na constituição do metal duro e no ambiente de serviço a fim de se obter linhas orientadoras do comportamento que permitam estabelecer um roteiro para a produção mais racional de metal duro com maior resistência à corrosão.



2. DESCRIÇÃO

A título ilustrativo do trabalho que está a ser desenvolvido apresenta-se aqui resultados comparativos do comportamento electroquímico de um metal duro WC-Co considerado como referência (Ref) e de variações em relação a essa referência, resumidas na Tabela 1. A amostra Ref. corresponde a um compósito WC-Co de grau industrial com tamanho médio de grão WC de 1.2 μm e fracção volúmica de Co de 18%. As medições electroquímicas foram realizadas em solução aquosa de NaCl 0.5 M a 23 °C. A amostra Lig. pretende mostrar a influência do ligante, substituindo-se o ligante Co por uma liga NiCrMo (Ni-8Cr-6Mo) tendo-se mantido inalterados os restantes parâmetros. Mostram-se resultados do compósito WC-NiCrMo, mas o trabalho envolve uma variedade de ligas e de elementos de liga onde o NiCrMo é apenas um dos ligantes em estudo. Outros parâmetros importantes são o tipo de partícula dura, seu tamanho e proporção entre fase dura e ligante. Para ilustrar o efeito destes parâmetros apresenta-se o caso de um compósito semelhante a Ref., mas com tamanho de grão maior. Apresentam-se ainda resultados do compósito WC-Co à temperatura de 90 °C (amostra Temp.) e em ambiente ácido (amostra pH). A inclusão de parâmetros ambientais neste tipo de estudo é importante porque a resistência à corrosão deverá ser muito diferente e também para comprovar que os resultados obtidos num ambiente poderão não ser adequados para antecipar o comportamento num outro ambiente.

Tabela 1 – Amostras de metal duro e variáveis testadas.

Amostra	Ligante	$G_{\text{méd}}$ (μm)	T (°C)	Electrólito
Ref.	Co	1.2	23	0.5 M NaCl
Lig.	NiCrMo			
Gr.		2.5		
Temp.	Co	1.2	90	
pH			23	+ 0.05 M HCl

Na Fig. 1 apresentam-se os resultados dos ensaios electroquímicos (espectroscopia de impedância electroquímica - EIE - e curvas de polarização com varrimento anódico) efectuados com as amostras da Tabela 1. As experiências foram realizadas após 1 hora de imersão tendo-se garantido que o potencial em circuito aberto (PCA) se apresentava estável. O varrimento anódico foi realizado com uma velocidade de 1 mV/s e a EIE medida com uma perturbação de 10 mV rms em torno do PCA.

De uma forma resumida e comparando com a resposta da amostra Ref., verifica-se que a substituição do Co por NiCrMo traduz-se numa melhoria significativa na resistência à corrosão do compósito final. O módulo de impedância aumenta mais do que uma ordem de grandeza (de $\sim 3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para $\sim 50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) cai cerca de 15 vezes (de ~ 75 para $\sim 5 \mu\text{A cm}^{-2}$). De notar que nas figuras 1a) e 1b) considerou-se a área total de eléctrodo, enquanto na figura 1c) as i_{corr} estão normalizadas para a área metálica da amostra uma vez que apenas o ligante se corrói [3].

O aumento do tamanho médio de grão de WC, para o dobro, indicia um efeito benéfico na resistência à corrosão do WC-Co, já que se verifica um ligeiro aumento no módulo de impedância e uma diminuição do i_{corr} para cerca de metade. Deve, no entanto, ser referido que a influência do tamanho de grão na resistência à corrosão dos metais duros é ainda controversa, havendo opiniões contraditórias sobre o seu efeito.

Por fim, os resultados mostram que o WC-Co em ambiente ácido (como o que pode ser encontrado em alguma indústria química ou, em menor grau, na exploração mineira) e a temperatura mais elevada (como a que pode ser atingida em pontos de fricção em ambientes imersos) apresenta uma menor resistência à corrosão e os componentes com ele fabricados degradar-se-ão mais rapidamente nestes ambientes.

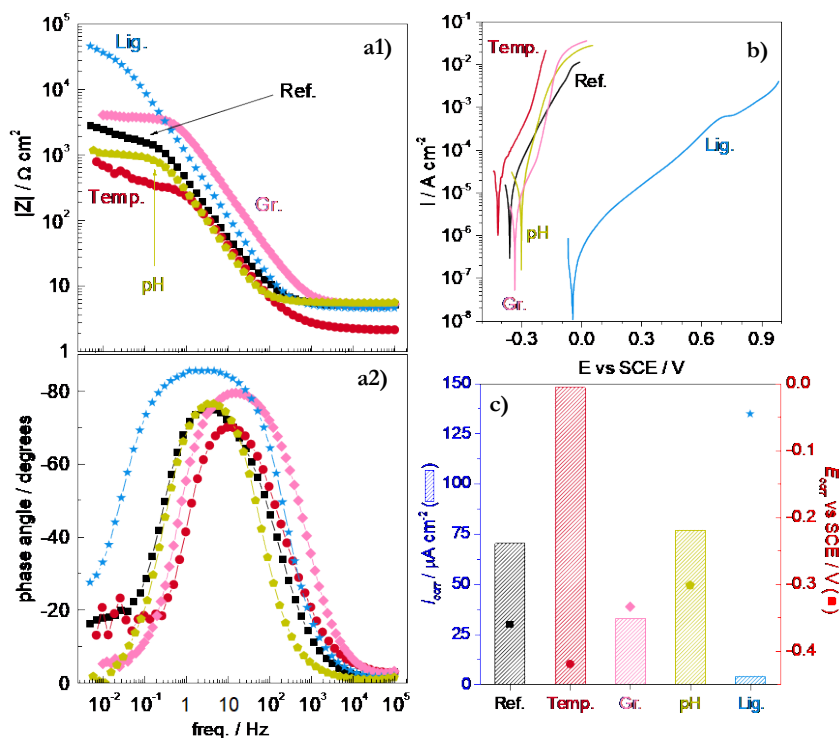


Fig. 1 – a) Espectros de impedância (Diagramas de Bode), b) curvas de polarização e c) parâmetros electroquímicos dos sistemas em estudo (i_{corr} normalizada para a fracção de área de ligante).






3. CONCLUSÕES

Este trabalho mostra a influência de parâmetros como o tipo de ligante, tamanho de grão, e ambiente (pH e temperatura) na resistência à corrosão do metal duro, concluindo-se pela necessidade do seu estudo sistemático a fim obter linhas orientadoras que permitam desenvolver novos compósitos de forma racional, evitando uma abordagem na base da tentativa e erro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. Prakash, Fundamentals and General Applications of HMs, in *Comprehensive Hard Materials* (2014) 1: 29–90, Oxford, Elsevier Ltd.
- [2] A. M. F. Rocha et al., Corrosion behaviour of WC hardmetals with nickel-based binders, *Corros. Sci.* 147 (2019) 1–24, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.015>
- [3] P. Pereira et al., Corrosion resistance of WC hardmetals with different Co and Ni-based binders, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 104 (2021) 105799, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105799>

**CO4****NAPHTHENIC CORROSION USING ELECTROCHEMICAL AND ANALYTICAL TECHNIQUES**

A. M. P. Simões^{1*} ; R. M. P. Silva² ; H. B. Suffredini³ ; L. F. Santos¹ ; I. N. Bastos⁴ 

¹ Centro de Química Estrutural and Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal, [*alda.simoes@tecnico.ulisboa.pt](mailto:alda.simoes@tecnico.ulisboa.pt)

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05.508-000, São Paulo SP, Brazil

³ Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Santo André, SP, Brazil

⁴ Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. Bonfim, 25, 28.625-570, Nova Friburgo, RJ, Brazil

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/4cw4-w798>

ABSTRACT

Naphthenic acid corrosion of steel was studied in a stagnant, biphasic oil/aqueous phase system, by means of electrochemical measurements and surface analysis. Corrosion was restricted to the region of the aqueous phase, as crater-shaped pits that eventually coalesced, generating a nearly uniform attack in the vicinity of the oil phase. In-situ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) reveals the processes occurring at the aqueous phase, which nevertheless increase with the fraction of oil phase and with degree of acidity of the oil.

Keywords: EIS, LEIS, SECM, Naphthenic acid, Corrosion

1. INTRODUCTION

Early corrosion failure of steel structures dealing with crude oil/seawater mixtures is commonly induced by naphthenic acids (HNap), which are naturally present in many crude oils and constitute an important class of corrosion-inducing contaminants [1]. In the present work this phenomenon was studied using EIS. Because of the high impedance of the oil phase and of the risk of contamination, EIS is commonly excluded from the reported studies. In our work we use a setup using a homemade cell, in which the sample is exposed vertically from the outside, compressed against an o-ring. The aqueous solution was poured first and then the oil was added dropwise, to prevent contamination of the bottom part of the steel plate, while leaving the metal exposed to both phases. The samples were inspected at the end of the tests, by electron microscopy and infra-red analysis (FTIR).

2. DESCRIPTION

The results give a good correlation of the charge transfer resistance and the fraction of oil in the system – Fig. 1. Further, addition of 1% and 5% of HNap caused a decrease of the size of the impedance arc, while the SEM inspection shows that the attack is mostly located at the aqueous phase. The conclusions are supported by the FTIR analysis and suggest that the impedance measured is due to the electrochemical activity at aqueous interface only, resulting from the oil phase ohmic resistance.

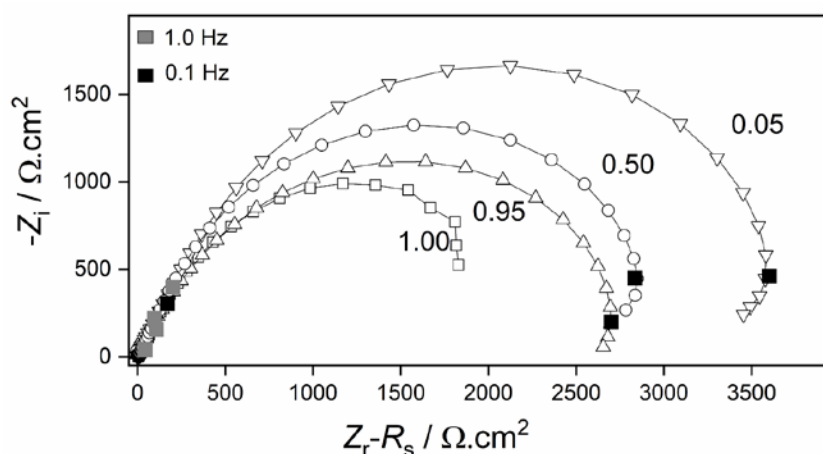


Fig. 1 – EIS of steel in the biphasic medium, for various area fractions exposed to the solution, X_{aq} . Ohmic resistance subtracted from the spectra.

3. CONCLUSIONS

The corrosion rate in a biphasic medium using crude oil and sodium sulphate solution is correlated with both the content of acid and the oil/water volume ratio. The attack starts in the aqueous phase, in close vicinity of the oil, in the form of pits that grow into a nearly uniform attack. A setup was developed for laboratory electrochemical testing, which allows measurements in the aqueous phase, with the indirect effect of the oil and without the effect of oxygen.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research had the financial support of the Brazilian agencies R.M.P.S. (Fapesp 2013/19903-0 and 2017/10526-0), H.B.S. (CNPq 305455/2014-1, Fapesp 2014/13601-2), I.N.B. (Capes, Finance Codes 001 and 88881-118836/2016-01), and the Portuguese Foundation for Science and Technology (UIDB/00100/2020 and UIDP/00100/2020).

REFERENCES

- [1] H.P. Dias, E.V. Barros, A.O. Gomes, R.R. Moura, F.E. Pinto, A.S. Gonçalves, G.M.F.V. Aquije, Z. Xu, W. Romão, Corrosion rate studies of AISI 1020 steel using linear, cyclic, and aromatic naphthenic acid standards, *J. Pet. Sci. Eng.* 184 (2020) 106474, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106474>



TÉCNICAS AVANÇADAS NO ESTUDO DA CORROÇÃO

Tiago Silva¹ ; João Cascalheira^{1*} 

¹ Rua de Serralves 599, 4150-708 Porto; mtb@mtbrandao.com, joao.cascalheira@mtbrandao.com

* a quem deve ser dirigida a correspondência

<https://doi.org/10.34637/kv05-2p16>

RESUMO

A M.T. Brandão, constituída em 1984, atua no setor tecnológico tendo como principais clientes as indústrias petrolíferas, alimentares e químicas, entre outras empresas industriais e tecnológicas, bem como instituições de ensino e investigação científica, institutos e organismos públicos. Com uma linha completa de produtos e soluções dedicadas à caracterização de materiais, a MT Brandão tem como missão responder às necessidades dos nossos clientes de forma a impulsionar os seus negócios, através da inovação e da melhoria contínua.

Esta apresentação pretende assim dar a conhecer os equipamentos que a MT Brandão comercializa que permitem não só o estudo do processo de corrosão como o estudo de revestimentos protetivos e sua caracterização, em particular através de técnicas de Tribocorrosão e Espectroscopia de Raman.

Palavras-chave: Tribocorrosão, Espectroscopia de Raman, Revestimentos

1. INTRODUÇÃO

A previsão antecipada das propriedades de um material no que respeita ao seu desgaste é de grande importância, particularmente em meio industrial. Esta previsão torna-se particularmente determinante em materiais ou componentes sujeitos a fricção prolongada e constante. Testes de tribocorrosão, nos quais um peso – na forma de pino ou esfera – é colocado em contato com o material simulando desgaste permitem ter análise detalhada da robustez do revestimento. Nesta apresentação serão abordados ensaios de tribocorrosão em duas amostras distintas, com especial enfoque na instrumentação utilizada e, em particular, na célula de tribocorrosão apresentada na Fig. 1.

A espectroscopia de Raman tem-se destacado na última década como técnica analítica não invasiva à escala micrométrica. A crescente miniaturização da instrumentação envolvida, resultando em equipamentos portáteis para análise identificativa *in-situ*, aliada à ausência de protocolos extensivos de preparação de amostra levou a que cada vez mais esta técnica seja utilizada, quer em materiais orgânicos quer em materiais inorgânicos, uma vez que podem ser identificados os produtos resultantes da corrosão do material. Nesta apresentação será exposto o caso do desgaste e corrosão de um fio de cobre, utilizando espectroscopia de Raman com Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).

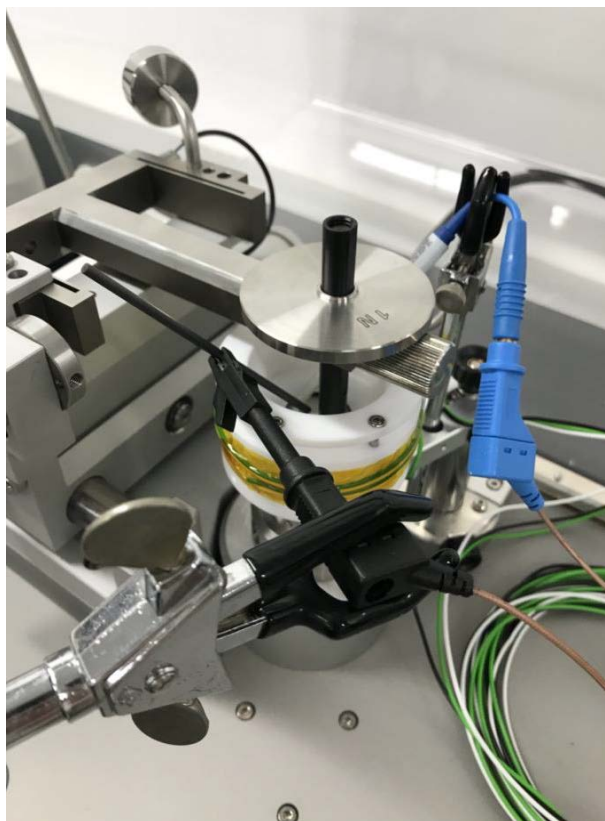


Fig. 1 – Setup de uma célula de tribocorrosão.



C06

A DIRECT COMPARATIVE STUDY OF THE CORROSION BEHAVIOUR OF Si-FREE AND Si-RICH SLURRY ALUMINIDE COATINGS IN MOLTEN CARBONATE MELTSP. Audigié ^{1*}, S. Rodríguez ¹; A. Agüero ¹; F. Pedrosa ², T. Paiva ², T. C. Diamantino ²¹ Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Área de Materiales Metálicos, Carretera de Ajalvir Km 4, Torrejón de Ardoz, 28850 (Madrid), Spain, audigiep@inta.es² Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Laboratório de Materiais e Revestimentos, Estrada do Paço do Lumiar 22, 1649-038 Lisboa, Portugal

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/xhq0-qz71>**ABSTRACT**

This study is focused on the evaluation of the hot corrosion behaviour of two low-cost slurry aluminide coatings with and without Si addition deposited on ferritic-martensitic steels, comparing them with uncoated steel, after 1000 h of exposure to Li, K, Na molten carbonates at 650°C, under static and dynamic conditions with a high linear velocity (1.3 m/s). Both coatings evidenced a high performance increase in comparison with uncoated substrates after exposure in both conditions. Both coatings behaved in a similar way according to the gravimetric results. However, after dynamic exposure, the Si-free aluminide maintained its morphology and composition after 1000 h with α -LiAlO₂ as the only corrosion product while the Si-rich coating showed a higher attack extent in the outer part and developed a large quantity of voids at the coating/substrate interface, leading to substrate corrosion.

Keywords: Concentrated solar power plants, Thermal energy storage, High-temperature corrosion, Coatings, Molten carbonates

1. INTRODUCTION

In recent years there has been a concern to improve the storage of thermal energy in the Concentrated Solar Power (CSP) plants and a great interest in employing molten salts. Currently, the most commonly used storage medium is composed by molten nitrates, particularly the eutectic mixture of 60% of NaNO₃ and 40% of KNO₃ (named as "Solar Salt") limited to 580°C because of its chemical decomposition. However to increase the efficiency of the plant, salts operating at higher temperatures are needed such as the carbonate mixtures based on Li, Na and K. The use of these new salt mixtures, together with the higher operating temperature, requires new studies to understand the behavior of the alloys with which it is in contact, as well as the study of coatings to avoid or mitigate corrosion phenomena that occur at high temperature. Aluminum coatings applied with slurry have already been studied in molten salts under static and dynamic conditions demonstrating a better performance than uncoated material [1, 2]. The discrepancies observed in the corrosion behaviour of aluminium slurry coatings after 1000 hours motivate this new study. The effect of silicon, considered beneficial by other researchers [3] after exposure to molten nitrates was also investigated in this work.

2. DESCRIPTION

This work focuses on the study of the high temperature corrosion resistance of two coatings based on aluminides with and without addition of silicon deposited on ferritic-martensitic steels with a 9 wt.% Cr content. More precisely, the two coatings produced at INTA were slurry aluminide coatings with and without addition of silicon (hereinafter SiAl and Al coatings respectively) and were deposited onto T91 by spraying a Cr⁶⁺-free and water-based proprietary slurry formulation. After applying the same heat treatment at high temperature under inert atmosphere for both coatings, Fe-Al intermetallics formed and a high aluminium subsurface content (49 wt.%) was measured for both coatings (Fig. 1). A thinner coating was produced in the case of the Si-rich aluminide coating.

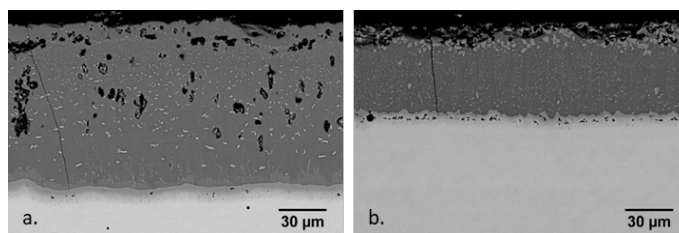


Fig. 1 – Microstructure of the as-tested coatings a. Slurry aluminide (Al) deposited onto T91 and b. Si-rich aluminide (SiAl) deposited onto T91.

The samples were then immersed in the ternary mixture of molten carbonates with 32% Li₂CO₃, 33% Na₂CO₃ and 35% K₂CO₃ at 650°C for 1000 hours under static and dynamic conditions. The static tests were conducted at INTA where samples were positioned in alumina crucibles with 30 g of salt mixture in a muffle furnace at constant temperature of 650°C. The dynamic tests were carried out at LNEG at the same temperature with 28 kg of salt and a linear velocity of 1.3 m/s. In both conditions, samples were removed to be characterized by gravimetry, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) after 250, 500 and 1000 h.

Gravimetric analysis (Fig. 2) showed that the uncoated T91 showed a very high weight gain reaching 30 mg/cm² after 1000 hours of exposure under dynamic conditions, while the coated showed very insignificant weight variations. After 1000 h, the uncoated T91 formed a dense and multilayered oxide of more than 150 µm thick, which explains the high weight gain of this material. According to the XRD analysis, oxides were rich in Li, Fe, Cr and O. Besides, the coated T91 showed no signs of attack during the test (Fig. 2). Under static conditions, a small layer of corrosion products was observed on the surface of the SiAl coating. According to XRD pattern, this scale may correspond to α -LiAlO₂ which appears as a protective oxide. The α -LiAlO₂ oxide was also detected by XRD on top of the Al coating. Under dynamic conditions, some changes in the morphology of both coatings were observed, exhibiting an increase in the FeAl phase to the detriment of Fe₂Al₅ due to substrate-coating interdiffusion. As in static conditions, α -LiAlO₂ was detected on the surface as the main corrosion product.

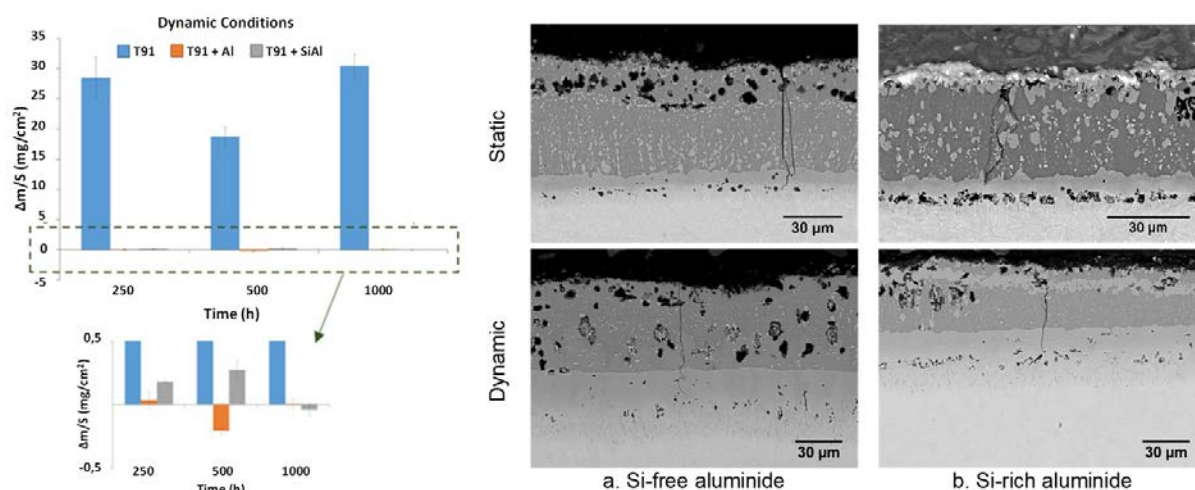


Fig. 2 – Gravimetric results after exposure under dynamic conditions and comparison of the microstructure after 1000 h of exposure in molten carbonates at 650°C under static and dynamic conditions of a. Si-free aluminide and b. Si-rich aluminide coatings.

3. CONCLUSIONS

Both Si-free and Si-rich slurry aluminide coatings evidenced a high performance increase in comparison with uncoated substrates after exposure in molten carbonates at 650°C under both static and dynamic conditions. The two coatings behaved in a similar way according to the gravimetric results. However, after dynamic exposure, the Si-free aluminide maintained its morphology and composition after 1000 h with α -LiAlO₂ as the only corrosion product while the Si-rich coating showed a higher attack extent in the outer part and developed a large quantity of voids at the coating/substrate interface, allowing substrate corrosion.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project has received funding from the European Union's research and innovation programme H2020 under grant agreement No 823802 for the SFERA III project (LNEG, Portugal and INTA, Spain under the COAT4SOL project). Part of the results was also obtained during the COCO project funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation under the grant agreement PID2020-115866RB-C21.

REFERENCES

- [1] P. Audigié, V. Encinas-Sánchez, S. Rodríguez, F. J. Pérez, A. Agüero, High temperature corrosion beneath carbonate melts of aluminide coatings for CSP application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 210 (2020) 110514, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110514>
- [2] A. Agüero, P. Audigié, S. Rodríguez, V. Encinas-Sánchez, M. T. de Miguel, F. J. Pérez, Protective coatings for high temperature molten salt heat storage systems in solar concentration power plants, *AIP Conf. Proc.* 2033 (2018) 090001, <https://doi.org/10.1063/1.5067095>.
- [3] S. H. Goods, R. W. Bradshaw, M. J. Clift, D. R. Boehme, The effect of silicon on the corrosion characteristics of 2¹/₄Cr-1Mo steel in molten nitrate salt, *SAND* (1997) 97-8269.



C07

DESENVOLVIMENTO DE UMA TINTA ESPECTRALMENTE SELECTIVA SENSÍVEL À ESPESSURA (TSSS) PARA SISTEMAS DE CONVERSÃO FOTOTÉRMICA

I. N. Alves ^{1*}, E. Soares ², M. J. Carvalho ¹, T. C. Diamantino ¹

¹ Laboratório Nacional de Energia e Geologia I.P., Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal, isabel.nascimento@lneg.pt

² Hempel (Portugal) Lda., Vale de Cantadores 2954-002 Palmela, Portugal
* a quem deve ser dirigida a correspondência

<https://doi.org/10.34637/1jzv-1670>

RESUMO

As tintas espectralmente seletivas surgem como alternativa aos revestimentos seletivos obtidos por métodos de deposição a vácuo para sistemas de energia solar térmica. Um dos benefícios da sua utilização é a possibilidade de recurso a técnicas de aplicação e manutenção mais simples, disponibilidade comercial a mais baixo custo e elevada durabilidade/proteção anticorrosiva. Existem apenas algumas tintas comerciais capazes de produzir revestimentos com elevado desempenho ótico e simultaneamente elevada estabilidade térmica. É urgente o desenvolvimento de soluções que evitem a diminuição da absorptância solar e o aumento da emissividade térmica destes revestimentos e que simultaneamente não comprometam o desempenho anticorrosivo. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma tinta seletiva cujas características se enquadram neste tipo de revestimento seletivo, a serem aplicadas em sistemas de energia solar térmica para baixas-médias temperaturas, visando a melhoria do desempenho destes sistemas no que respeita tanto às propriedades óticas dos revestimentos, como à durabilidade de materiais e tempo de vida da tinta, considerando matérias-primas comercialmente acessíveis e técnicas de aplicação mais simples.

Palavras-chave: Tinta seletiva, TSSS, Energia solar, Proteção anticorrosiva

1. INTRODUÇÃO

Desde os primeiros desenvolvimentos para obtenção de revestimentos seletivos solares a utilização de tintas foi uma alternativa a outros revestimentos seletivos mais complexos e dispendiosos, como os obtidos por métodos de eletrodeposição e deposição física ou química. Um tipo de tinta desenvolvida para este fim é a tinta espectralmente seletiva sensível à espessura (TSSS), na qual o revestimento por pintura forma uma camada absorvedora exterior e a superfície metálica na qual o revestimento é aplicado constitui uma superfície refletora na região do infravermelho. O conceito utilizado é o de multicamada absorvedor-refletor e distingue-se pelo efeito que a espessura do revestimento provoca no desempenho da superfície [1], [2]. Neste tipo de tintas, a relação entre uma elevada absorptância solar (α) e uma baixa emissividade térmica (ε) é alcançada pela produção de tintas com alto teor de partículas de pigmento na menor quantidade possível de ligante polimérico [3]. A baixa quantidade de ligante compromete a resistência mecânica, a resistência à corrosão e conseqüentemente a durabilidade da superfície uma vez que estas propriedades são conferidas em grande medida pela resina ligante [1]. A química da resina, as propriedades do pigmento e a sua compatibilidade com a matriz, a dimensão da partícula e concentração volumétrica de pigmento, a estabilidade da dispersão e a distribuição de pigmentos, o teor de solventes e sua evaporação no processo de secagem são parâmetros que influenciam a qualidade destas tintas e que afetam diretamente as propriedades óticas dos revestimentos e as propriedades reológicas da tinta. A incorporação de compostos oligoméricos de silsesquioxano poliédricos (POSS) em ligantes de resina polimérica resulta na modificação dos polímeros, com

melhorias em termos de morfologia, propriedades reológicas e viscoelásticas e com influência direta no desempenho anticorrosivo e seletivo espectral dos revestimentos subsequentes [3], [4].

2. DESCRIÇÃO

No presente estudo foi utilizada a liga de alumínio 1050 H24. As superfícies foram sujeitas a preparação prévia por desengorduramento/desoxidação com produtos comerciais Gardacid P4307 e Gardoclean 450B de marca Chemetall e submetidas a passivação à base de zircónio com Gardobondx 4707, da Chemetall, à temperatura ambiente.

Visando a aplicação pretendida, foi preparada a formulação de uma tinta TSSS com a utilização de uma resina polimérica de metilfenilpolisiloxano. Foram incorporados pigmentos de óxidos de metais de transição com estrutura em espinela de CuFeMnO_4 numa relação de aprox. 20% PVC com um aditivo de molhagem/dispersante para tintas de base solvente. Para otimização desta tinta foi incorporado como alternativa um agente dispersante modificador de superfície, para aumentar o grau de dispersão do pigmento fino na resina polimérica, aumentar a concentração volumétrica de pigmento, e garantir uma melhor morfologia e uniformidade da película de tinta, e consequentemente melhorar as propriedades óticas. Foi selecionado um composto oligomérico poliédrico de silsesquioxano (POSS) do tipo isooctil trisilanol e estudadas as formulações com proporções de teor de pigmento de 10%, 20% ou 30% de PVC. A figura 1 demonstra o aumento da absorptância solar (α) com o aumento do PVC nas formulações com POSS. Os resultados do desempenho ótico são apresentados na tabela 1. Foi assegurada a aplicação de películas de espessura húmida não superiores a 25 μm .

Tabela 1 – Propriedades óticas para superfícies absororas com revestimento por pintura.

Superfície absorora	α	ε	Massa de tinta (g/m ²)	Figura de mérito (FM) [5]
Formulação inicial	0,891 ± 0,010	0,209 ± 0,020	1,801 ± 0,1652	0,789
Formulação POSS 10%PVC	0,770 ± 0,010	0,209 ± 0,025	1,42 ± 0,0010	0,655
Formulação POSS 20%PVC	0,923 ± 0,006	0,189 ± 0,027	1,79 ± 0,0014	0,839
Formulação POSS 30%PVC	0,935 ± 0,004	0,257 ± 0,019	2,24 ± 0,0014	0,821

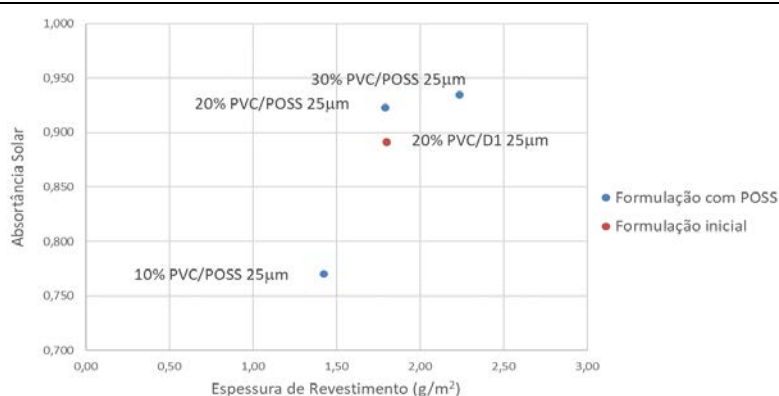


Fig. 1 – Absortância solar (α) dos revestimentos obtido para 25 μm de película húmida com agente dispersante POSS em 10%, 20% and 30% PVC

3. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para os vários ensaios realizados foi possível verificar que os revestimentos obtidos têm excelente seletividade, com elevada absorptância solar (α) e baixa

emissividade térmica (ϵ). A relação entre estas 2 propriedades óticas traduzida pela figura de mérito (FM) [5], permite considerar que a tinta TSSS com o novo agente dispersor (POSS) e com PVC entre 20-30%, apresenta as características necessárias à obtenção de revestimento seletivo mais eficaz. Verificou-se ser possível um aumento no teor de pigmento na tinta, aumentar o seu tempo de vida, melhorar as propriedades óticas dos revestimentos e melhorar as características morfológicas do revestimento aplicado. Na qualificação destas superfícies como absorvedoras, segundo a ISO 22975-3 [6], foi verificado o desempenho destes revestimentos quanto às suas propriedades anticorrosivas e confirmada a excelente aderência do revestimento ao substrato. Os revestimentos obtidos apresentaram elevada resistência térmica e resistência a atmosferas com elevada humidade contendo ou não SO_2 (Fig.2), o que conduziu a uma elevada proteção da superfície e consequentemente uma maior durabilidade das superfícies absorvedoras.

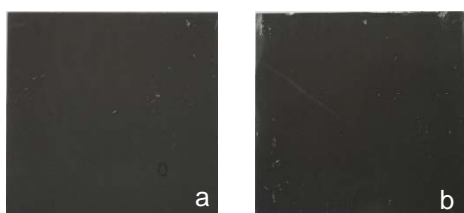


Fig. 2 – Aspeto das superfícies absorvedoras (com 20 e 30% de PVC) após 600h de ensaio de estabilidade térmica a 246°C (a) e após 540h de exposição a atmosferas húmidas contendo SO_2 (b).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho teve o apoio financeiro do projeto LIFESOLAR POCI-01-0145-FEDER-016709 FCT (PTDC/EMS-ENE/0578/2014) apoiado pelo COMPETE 2020 e LISBOA 2020 e apoiado pela FCT através dos Fundos Nacionais.

REFERÊNCIAS

- [1] L. Yuan, X. Weng, L. Deng, Influence of binder viscosity on the control of infrared emissivity in low emissivity coating, *Infrared Physics & Technology* 56 (2013) 25–29, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.09.004>
- [2] M. Steinbücher, P. Venturini, J. Hafner, M. Zupančič, P. Gregorčič and I. Golobič, The impact of a silane pigment treatment on the properties of thickness-sensitive spectrally selective paints, *Acta Chimica Slovenia Journal* 64 (2017) 938-944, <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2017.3637>
- [3] L. S. Perše, M. Mihelčič, B. Orel, Rheological and optical properties of solar absorbing paints with POSS-treated pigments, *Materials Chemistry and Physics* 149-150 (2015) 368-377, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.031>
- [4] I. Jerman *et al*, Paint coatings for Polymeric solar absorbers and their applications (Cap. 9.2), *Polymeric Materials for Solar Thermal Applications*, M. et al Editors, Wiley-VCH (2012) 167-184.
- [5] D.E. Roberts, A figure of merit for selective absorbers in flat plate solar water heaters, *Sol. Energy* 98 (Dec. 2013) 503–510, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.10.012>
- [6] ISO 22975-3:2014 - Solar energy - Collector components and materials - Part 3: Absorber surface durability.

**C08****HIGH-TEMPERATURES CORROSION OF AISI 316L AND AISI 430 STEELS IN DYNAMIC CONDITIONS WITH MOLTEN SOLAR SALT**F. Pedrosa ^{*1}, T. Paiva ¹, I. Figueira ¹, T. C. Diamantino ¹*Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Estrada do Paço do Lumiar 22, 1649-038, Lisboa, Portugal, fatima.pedrosa@lneg.pt*** Corresponding author*<https://doi.org/10.34637/hs87-jt55>**ABSTRACT**

Potassium nitrate and sodium nitrate in mixing proportion of KNO₃–NaNO₃ 40-60 wt% (also called solar salt) has been successfully used for over a decade as a heat storage medium for concentrated solar power plants. At temperatures of 550 °C, reached in state-of-the-art solar tower systems, corrosion of metallic components in contact with solar salt can become an issue and has caused leaks and plant shut-downs in recently built tower projects. While the corrosion rates of several materials have been determined for different temperatures in static molten salt immersion experiments, there is a lack of corrosion data for dynamic in-service conditions. Fluid dynamics and scale-up are two factors that can influence the corrosion phenomena. In this work, corrosion studies were carried out on austenitic stainless steel (SS) (AISI 316L) and ferritic steel (AISI 430) under dynamic conditions, with long-term immersion in solar salt, on a pilot scale. It was found that AISI 316L steel forming more adherent oxides, presented a significantly lower corrosion rate than the AISI 430 steel, due to the formation of a protective FeCr₂O₄ layer, making it less susceptible to corrosion. The measured corrosion rates are presented and compared to static corrosion tests.

Keywords: High-temperature corrosion, Solar salt, Dynamic corrosion tests, Thermal energy storage

1. INTRODUCTION

Renewable energy implementation represents a key point to reverse global warming and climate change. In last years, there has been an investment in Concentrated Solar Power (CSP) with Energy Storage (TES). Solar Salt is the most energy storage fluid optimized with a melting point of 223 °C and thermally stable up to about 550 °C.

One of the most relevant problems in the use of fluids as a thermal energy storage is their compatibility with construction materials (pipes, valves and tanks). This fact, combined with high temperatures (300-550 °C) make the materials more susceptible to corrosion. Static immersion experiments are suited to screen and compare different candidate materials for molten salt applications [1-2], but corrosion rates derived from these experiments might differ significantly from the rates experienced in a real operating environment of a solar plant [3]. For this reason, it is essential to carry out corrosion studies, in different types of metallic materials and in different conditions.

2. DESCRIPTION

Corrosion tests were performed, under dynamic conditions, with an austenitic SS (AISI 316L) and a ferritic (AISI 430) steel, immersed in 26 kg of solar salt mixture, in a vertical tubular furnace for 3000 h at 550 °C, with a linear stirring speed of 1.3 m/s.

Four replicas were removed for each test time. Three replicates were chemically descaled, using the C1.1 method of ISO 17245, to remove corrosion products and evaluate mass loss. In the fourth replica,

corrosion products by X-ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM)/EDS on the surface and cross-section were characterized.

Gravimetric analysis showed that the mass gain (Fig. 1a), originated by the formation of oxides, is higher in ferritic steel and this difference is greater, when steel is immersed for longer times. In the mass loss (Fig. 1.b) the curve of the two steel types has the same progression along the time, but with higher corrosion rates in the AISI 430 steel (2.7 mg/cm^2 in the AISI 316L and 5 mg/cm^2 in the AISI 430 at 3000 h).

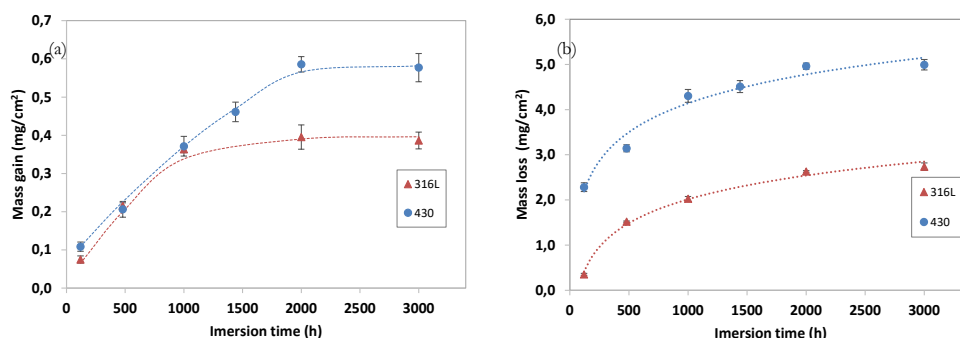


Fig. 1 – Evolution of mass gain (a) and mass loss (b) of AISI 316L and AISI 430 samples over the immersion time in Solar Salt, at 550 °C under dynamic conditions.

Morphological analysis (Fig. 2) shows that the oxide thickness increases with time and the oxide layer on the AISI 430 steel is thicker than on the AISI 316L steel, which is in agreement with the gravimetric analysis.

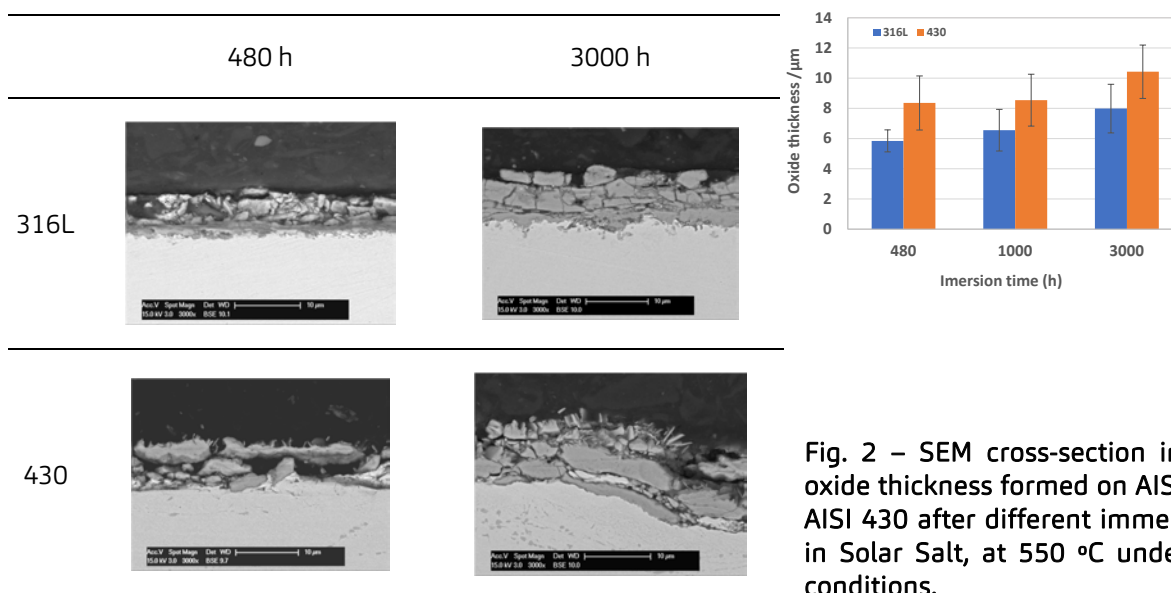


Fig. 2 – SEM cross-section images and oxide thickness formed on AISI 316L and AISI 430 after different immersion times in Solar Salt, at 550 °C under dynamic conditions.

As for chemical composition, both steel types formed Fe and Cr oxides, while at the same time, there is a migration of Cr to the steel surface, which in the case of AISI 316L steel creates a protective layer of FeCr_2O_4 , identified by XRD, that prevents and minimizes the progression of the corrosion. In AISI 430 steel, despite the presence of Cr, no compounds containing Cr were identified (by XRD), possibly because it is in small quantity in the outer layer. While being almost absent in the outer layer of the oxide scale, Cr-concentration is present in the inner layer.



In the AISI 430 steel only hematite was identified, except at 3000 h where some magnetite was detected. In the AISI 316L steel, besides the previously mentioned oxides, it was found FeCr_2O_4 , MgO and MgFe_2O_4 , which were detected at the lowest times, being Mg one of the salt impurities.

3. CONCLUSIONS

The long-term corrosion effect of solar salt on AISI 316L and AISI 430 steel types was studied under dynamic conditions (speed 1.3 m/s) at 550 °C, to simulate the working conditions in a CSP installation. The corrosion rate determined by the gravimetric method showed that the corrosion of AISI 316L steel is lower than the AISI 430 steel, in part due to the protective layer formation of FeCr_2O_4 . The oxides formed in AISI 430 steel are less adherent, which allows the progression of the salt to the substrate, making it more susceptible to corrosion. Corrosion rates are higher under dynamic conditions than under static conditions over short test periods. However, for long periods the corrosion rate is of the same order of magnitude.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was developed within the framework of the Project SFERA III - Solar Facilities for the European Research Area - Third Phase (H2020 – GA 823802) and the Project INIESC - Research Infrastructure on Solar Energy Concentration (Ref. LISBOA-01-0145-FEDER-022113) supported by National Funds through FCT/MCTES (PIDDAC) and co-financed by European Regional Development Fund of Lisbon Regional Operational Programme.

REFERENCES

- [1] L. Ma, C. Zhang, Y. Wu, Y. Lu, Comparative review of different influence factors on molten salt corrosion characteristics for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 235 (2022) 111485, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>
- [2] A. Gomes, M. Navas, N. Urange, T. Paiva, I. Figueira, T. C. Diamantino, High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten solar salt, *Solar Energy*, 177 (2019) 408-419, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.019>
- [3] F. Sutter C. Oskay, M. C. Galetz, T. Diamantino, F. Pedrosa, I. Figueira, S. Glumm, A. Bonk, A. Agüero, S. Rodríguez, T. J. Reche-Navarro, S. Caron, Dynamic corrosion testing of metals in solar salt for concentrated solar power, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 232 (2021) 111331, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111331>



C09

CORROSIVIDADE DE SAIS DE LÍTIO PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA EM CENTRAIS DE CONCENTRAÇÃO SOLAR

M. Gil ^{1,2}, F. Pedrosa ¹; T. Paiva ¹; I. Figueira ¹; M. J. Lourenço ², T. C. Diamantino ^{1*}

¹ *Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal, teresa.diamantino@lneg.pt*

² *Centro de Química Estrutural, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal*

** a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/2zg1-ht96>

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a corrosão de um aço inoxidável em contacto com um fluido de transferência de calor alternativo, para que possa ser utilizado como material estrutural no sistema de armazenamento de energia térmica numa central de energia solar de concentração (CSP). A atividade experimental envolveu a imersão do aço AISI 316L, em condições estáticas, numa mistura de sal ternário com Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 (32,1; 33,4; 34,5 % m/m) durante 3000 h a 650 °C. A perda de massa ao longo do tempo de exposição é elevada com um aumento linear a partir das 120 horas de exposição. Através das técnicas SEM/EDS e DRX foi possível verificar a existência de várias camadas de óxidos com diferentes composições químicas, o que aliado ao aumento das suas espessuras ao longo do tempo, permitiu compreender os mecanismos de corrosão envolvidos. As amostras de sal retiradas ao longo do tempo foram caracterizadas por DSC e comparadas com a mistura pura de modo a avaliar a sua estabilidade.

Palavras-chave: Corrosão; AISI 316L, Energia solar térmica de concentração, Sais fundidos, Sal LiNaK

1. INTRODUÇÃO

Os desafios da transição energética e a tendência crescente da eletrificação da economia implicam uma clara aposta no aumento da penetração de energias renováveis. Neste contexto, o armazenamento de energia desempenha um papel fundamental, providenciando despachabilidade ao sistema. A tecnologia de conversão de energia por concentração solar térmica (CSP), com produção de eletricidade, é uma das tecnologias emergentes com possibilidade de aplicação e crescimento em países com recurso solar apropriado, tal como Portugal. Apesar de ser atualmente mais dispendiosa do que outras tecnologias de conversão, permite implementar um sistema de armazenamento de energia térmica, a preços relativamente competitivos [1].

A tecnologia solar térmica de concentração (CSP) utiliza fluidos de transferência de calor (sais fundidos) para armazenar energia térmica para que esta possa ser utilizada nos períodos do dia sem sol ou nos períodos noturnos. Com o crescente desenvolvimento e implementação desta tecnologia, torna-se crucial estudar os efeitos da corrosão a altas temperaturas nos materiais estruturais provocados pelos diferentes sais fundidos. Deste modo, contribui-se para a redução do impacto que a corrosão tem nestas centrais, levando assim à diminuição dos custos empregues na construção e na sua manutenção [2], [3].

O objetivo deste trabalho reside na avaliação da corrosão de um aço austenítico em contacto com uma mistura ternária de sais de lítio, sujeito a altas temperaturas durante um longo período de tempo.

2. DESCRIÇÃO

Os ensaios de corrosão do aço austenítico AISI 316L foram realizados em cadinhos de alumina, numa mufla a 650 °C, com duração máxima de 3000 h, em contacto direto com a mistura ternária de sais fundidos com 32,1 % Li_2CO_3 , 33,4 % Na_2CO_3 e 34,5 % K_2CO_3 , em condições estáticas e atmosfera de ar. Foram recolhidas quatro réplicas para cada tempo de exposição, 120 h, 240 h, 480 h, 1000 h, 1440 h, 2000 h e 3000 h, três réplicas foram usadas para gravimetria utilizando o método de decapagem descrito na norma ISO 17245:2015 [4] e a outra réplica para a caracterização, em superfície e seção transversal, por microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (SEM/EDS) e por difração de raios-X (DRX).

As amostras de sal retiradas dos diferentes tempos de exposição foram caracterizadas através de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) a 5 °C/min, em atmosfera de azoto. A fim de avaliar a estabilidade do sal ternário comparou-se as diferentes curvas com a da mistura pura.

Na figura 1 estão apresentados os resultados da perda de massa obtidos durante as 3000 h de exposição do aço austenítico aos sais fundidos. Verifica-se que este aço apresenta uma perda de massa elevada, com um crescimento linear ao longo do todo o ensaio (entre as 120 h e as 3000 h).

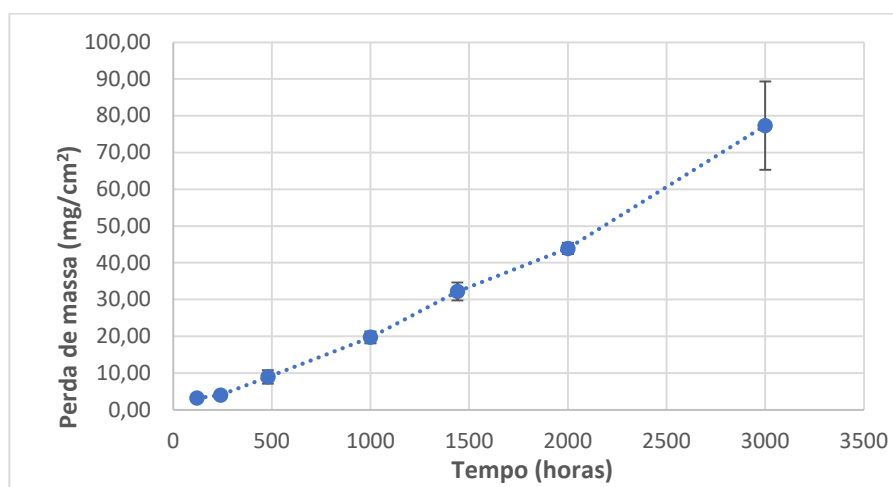


Fig. 1 - Perda de massa do aço AISI 316L durante 3000 h em contacto com o sal ternário com carbonatos.

A figura 2 apresenta uma micrografia obtida por SEM, em seção transversal, dos óxidos formados na superfície da amostra, após 3000 h de exposição e respetiva composição química elementar. Verificou-se a existência de várias camadas de óxidos, sendo estas bastante definidas e com composições distintas entre si. A camada de óxido mais externa é rica em Fe e O e as restantes camadas ricas em O, Fe, Cr e Ni. Também foi possível constatar que as espessuras das diferentes camadas vão aumentando ao longo do tempo.

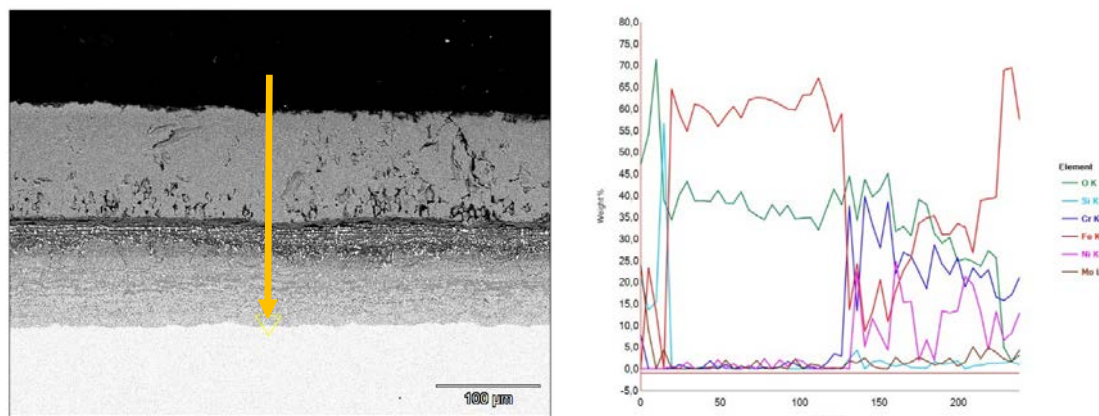


Fig. 2 - Micrografia obtida por SEM de seção transversal da amostra após 3000 h de exposição e respetivo gráfico com a composição química elemental obtido por EDS.

3. CONCLUSÕES

Tendo em conta os resultados obtidos e descritos na bibliografia [5], [6], verificou-se que o aço AISI 316L apresenta uma elevada velocidade de corrosão, não sendo adequado para ser utilizado como material estrutural em centrais de CSP quando o sal de carbonato LiNaK é utilizado como HTF, a uma temperatura de 650 °C.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Projeto INIESC - Infraestrutura Nacional de Investigação para Energia Solar de Concentração (Ref. LISBOA-01-0145-FEDER-022113) financiado pelos Fundos Nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional do Programa Operacional Regional de Lisboa.

REFERÊNCIAS

- [1] A. G. Fernández, J. Gomez-Vidal, E. Oró, A. Kruiženga, A. Solé, e L. F. Cabeza, Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review. *Renewable Energy* (2019) 140:152–176. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.049>
- [2] N. International, Corrosion Costs and Preventive Strategies In the United States.
- [3] S. C. Bhatia, *Advanced renewable energy systems*. New Delhi: Woodhead, 2014.
- [4] ISO 17245:2015. Corrosion of metals and alloys — Test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by immersing in molten salt or other liquids under static conditions.
- [5] J. Luo *et al.*, Corrosion behavior of SS316L in ternary Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃ eutectic mixture salt for concentrated solar power plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 217 (2020) 110679, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110679>
- [6] A. Gomes, M. Navas, N. Uranga, T. Paiva, I. Figueira, e T. C. Diamantino. High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten Solar Salt. *Solar Energy* 177 (2019) 408–419, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.019>



CO10

CHANGING THE LANDSCAPE OF THERMAL INSULATING COATINGS

Neil Wilds ^{1*}; Joao Azevedo ²¹ *Sherwin-Williams Protective & Marine Coatings, Bolton UK, neil.wilds@sherwin.com*² *Sherwin-Williams Portugal, Setúbal, Portugal*** Corresponding author*<https://doi.org/10.34637/68g4-0y19>

SUMMARY

This paper details the development, application and performance verification testing of a next generation thermal insulating coating system based upon an Ultra High Build material with better application and insulative properties than current Thermal Insulating Coatings (TIC). The novel technology, based upon a carefully selected combination of insulation particles and unique waterborne acrylic resin system, widens the range of situations where TICs can advantageously replace conventional thermal insulation for personal protection (PPE) and solar radiant heat control purposes, reducing the risk of Corrosion Under Insulation (CUI) and installation time and cost.

Keywords: Thermal insulating coatings, Corrosion under insulation, PPE, Solar radiant heat control

1. INTRODUCTION

Thermal insulation of piping, valves, tanks, or vessels is typically achieved by an INTEGRAL SYSTEM comprising of corrosion mitigation coating, thermal insulation media, and external cladding. The downside of these conventional insulation systems is that they leave an air gap to the primed surface and, when damage to the jacketing occurs, substandard primer coatings that cannot resist cyclic boiling electrolyte conditions will not avoid corrosion under insulation (CUI) to occur. CUI can become a real issue for the plant as it can often go unseen for years. This has been seen to result in some cases of catastrophic failure resulting in millions of euros of damage and in some cases and, more importantly, loss of life.

Thermal insulating coatings (TIC's) have also been used, with a narrower scope, for personal protection against burns, solar radiant heat gain protection and limited energy or process preservation as an alternative to conventional insulation such as mineral wool or calcium silicate. First generation TICs, however, are limited in several ways. A novel technology, discussed in this paper, remove these limitations to a measurable extent.

2. DESCRIPTION

In 2021, when the insulation system on a tank roof in the USA was being removed, the asset owner allowed samples to be taken from various parts of the roof. The insulative media samples were tested for weight loss after heating at 200°C. The results demonstrated a surprising degree of weight loss between 33% to 72%, corresponding to the degree of moisture content in the media. At this level of moisture intake, the thermal efficiency of the insulation system on the tank roof would have been very poor, and CUI would had occurred if not for a suitable primer being in place. These results gave further justification for the urgency of research focused on TICs improvement, to remove some obstacles to the use of this option and make it a true alternative to conventional insulation.

TIC's are based upon a closed cell structure and hence will not retain water. This assures that the original insulative properties are kept during design lives and reduces the risk of CUI. This insulative barrier can be inspected visually without removal of the insulation system and without the use of very expensive



electronic techniques. The current technology also has system application limitations. A thickness of 500 microns dry thickness per coat requires multiple coats to be applied to achieve the required film thickness to give thermal efficiency. The next generation material can easily obtain the performance requirements in a single coat, reducing the time to install the insulation system.

The objective of the development described in this paper was to develop a novel TIC material allowing a drastic improvement on both limitations: achieve higher dry film thickness per coat, and a lower thermal conductivity. In conjunction, these features bring TIC further in the scope of use normally reserved to conventional cladded conventional insulation.

Achieving a low thermal conductivity requires a holistic approach to coating formulation. Details are given about the relative merits of aerogel particles, hollow particles, and utilization of entrained air or foaming agents. The next generation formula is based on a modified water based acrylic latex matrix holding a combination of low thermal conductive materials, capturing relative merits, and addressing its downsides. ASTM C177 is the standard test for measuring the thermal conductivity of a material by means of a guarded-hot-plate apparatus and this was used to measure thermal conductivity. Simultaneously, the formulation was optimized to achieve application of up to 3 mm dry film thickness per coat and a touch dry time of 2 hours.

Finally, the last and key element of the development (allocated 50% of the total development time), was the search for the ideal application set up. This is critical for the thermal performance and the application efficiency, that will not be achieved unless the specific application set up is in place: mixing time, equipment type, nozzles, spray pressure and more all play a role, and its prescription is part of the solution.

The project achieved a TIC system able to be applied in fast drying single coats up to 3.75 mm, comprised of a basecoat and a sealer coat, with thermal conductivity less than 0.08 W/m.K.

3. CONCLUSION

The result of the described development was a novel TIC system with a much wider scope of use compared with currently used TICs. Thanks to the combination of a lower thermal conductivity and higher dry film thickness application per coat, the new TIC system can be installed faster and economically for PPE and solar radiance control purposes, not only to replace current TICs, but also in situations currently addressed by conventional insulation only. The novel TIC system can withstand service temperatures from -60°C up to +177°C, with peak temperatures up to +200°C.

REFERENCES

- [1] NACE SP0198-2017. Control of Corrosion under Thermal Insulation and Fireproofing – A materials Approach.
- [2] S. R. Hostler, A. R. Abramson, M. D. Gawryla, S. A. Bandi, D. A. Schiraldi. Thermal Conductivity of a Clay-Based Aerogel Stephen Holster et al, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (3-4) (2009) 665-669, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.07.002> .
- [3] Steven Badger, IDEA 2017 Sustaining Our Success 108th Annual Conference & Trade Show (June): 26-29.
- [4] VTec Laboratories, Inc, ISO 17020, 17025 and 17065 Accredited, www.vteclabs.com.
- [5] Scott Sinclair John Manville Corrosion 2021 - The Myths of Insulation Treatments & CUI: What Works & What Doesn't.



C011

INTUMESCENT COATINGS, ULTRA-LONG TERM DURABILITY, AND SUSTAINABLE FIRE PROTECTION SOLUTIONS

Carl Burrell^{1*} 

¹*Sherwin-Williams Protective & Marine Coatings, carl.burrell@sherwin.com*

** Corresponding author*

<https://doi.org/10.34637/mfjk-g089>

SUMMARY

Modern, sustainable construction requires building materials and products used to be fit for long term durability and in-service resilience. Intumescent coatings for fire protection of steel have been in use for over 30 years, providing excellent protection against the effects of fire. However, the weather resistance of some types of intumescent coating can be limited. This paper considers long term durability of a novel technology in this field and will show that correct specification of products can provide fire protection to buildings and structures for the entire design life, and possibly beyond.

Keywords: Sustainability, Durability, Intumescent coatings, Fire protection

1. INTRODUCTION

In the past century, steel has been utilised globally as a structural framing material for many types of assets and facilities. A combination of desirable physical properties, material cost, and ease of use has led to it being called the building material of the last century [1].

Additional to the desirable properties of the steel as a building product, it is also recognised steel is readily recyclable and reusable, and in the 21st century this is an increasingly essential aspect of sustainable design. It works very well in the demands of a circular economy, where value needs to be maintained in a material when it reaches the end of its design life [2]. However, along with the list of desirable features, steel is susceptible to the effects of fire. To provide protection against fire, several different methods of passive fire protection for steel are in existence, ranging from mineral sprays, to fire resistant boards, to intumescent coatings.

Intumescent coatings are spray applied materials that can provide fire protection to structural steel. They can provide several benefits over alternative passive fire protection methods:

1. Speed of installation
2. Aesthetics, allowing steel to be an architectural design feature
3. Allow steel to be fire protected off-site, leading to fast-track construction methods
4. Enable modern steel construction through use of long span beams that incorporate web openings (often referred to as cell beams).

There are several families of intumescent coating, which have different degrees of weather resistance and durability. Not all these coating types are created equal, though. There is a typical hierarchy of



durability for intumescent coatings, ranging from single component water-based coatings to multi-component, weather, and damage resistant products.

Traditional water-based coatings are suitable for use in mild environmental conditions such as within the envelope of an office building, but likely not suitable for harsh internal or external exposures. Two-pack materials on the other hand (including novel pMMA chemistries), are designed to provide significant weather and damage resistance.

The highly differentiated coating in question is based on pMMA (methyl methacrylate) chemistry, well known for rapid curing and return to service. By using this chemistry in this coating, several highly desirable features and benefits have been incorporated into the product line:

- a) Rapid drying and overcoating time, in as little as one hour
- b) Handle and transportation time in as little as two hours
- c) Significant enhancements to weather and damage resistance compared with traditional single component coatings.

The combination of the above features enhance the suitability of off-site (in-shop) application of the passive fire protection system, thus enabling the benefits of off-site paint: cost effectiveness, higher quality of application and removing the painting from the critical path of the on-site works.

2. DESCRIPTION

When we consider the terms of the design working indicative life span of a building, Eurocode EN 1990 states [3]: “The design working life is the assumed period for which a structure is to be used for its intended purpose with anticipated maintenance but without major repair being necessary”. From this same document, an indicative design working life of 50 years is quoted.

Intumescent coatings for fire protection of steel can be tested under the requirements of the European standard EN 16623 [4]. This document identifies that properly maintained intumescent coating systems are intended for 10-25 years specifications.

So how does a coating supplier, and the end owner of the asset, reconcile the disparity between design working life of a building (50 years), and the assumed working life of the intumescent coating (10-25 years)? And how can it be demonstrated that coated steel can potentially be reused and repurposed, rather than recycled?

This paper will evaluate testing of intumescent coating materials in line with recognised protective coating pre-qualification standards such as ISO 12944-6 [5], in combination with established fire testing protocols. From this testing, extrapolating ISO 12944 pre-qualification methods for longer design lives, it is intended to demonstrate how state of the art coating systems can meet the demanding requirements for protection materials for life of building designs and specifications.

3. RESULTS

The purpose of this work is to evaluate the performance of the novel pMMA intumescent coating to multiple, cumulative exposures to the weathering requirements for C3 Very High, both in terms of corrosion protection to the underlying steel, as well as providing the specified degree of fire protection that is required by the steel.

Testing of various intumescent systems composed with the novel pMMA intumescent coating has shown that following concurrent ISO 12944-1 C3 VH exposures the following was observed:



1. Corrosion protection provided to the steel by the fire protection system comfortably meets the corrosion creep requirements of this standard.
2. Fire protection to the steel has not been negatively impacted, with the coating system meeting the required degree of fire protection in standardised testing to EN16623.

4. CONCLUSION

Based on third-party laboratory test results centred around exposure to cumulative ISO 12944-6 weathering test protocol for C3 VH scenario, this paper expects to demonstrate the capacity of a novel intumescent coating capacity to meet Eurocode EN 1990 design working life target.

REFERENCES

[1]<https://www.architectsjournal.co.uk/practice/culture/from-the-archive-100-years-of-steel-in-architecture>

[2]Broadbent, C. (2016) Int J Life Cycle Assess 21:1658–1665.

[3]EN 1990: Eurocode - Basis of structural design



[4]EN 16623:2015 -Paints and varnishes- Reactive coatings for fire protection of metallic substrates

[5]ISO 12944-6:2018. Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 6: Laboratory performance test methods.



C012

CONTINUED CORROSION PROTECTION OF ALUMINIUM ALLOY 2024 THROUGH LAYERED DOUBLE HYDROXIDE UV-DEGRADATION

D. E. L. Vieira^{1*} ; A. N. Salak¹; J. M. Vieira¹; C. M. A. Brett² 

¹Department of Materials and Ceramics Engineering, CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal, danielevieira@ua.pt

²Department of Chemistry, CEMMPRE, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/hnda-e664>

ABSTRACT

In the last decade, the necessity to improve corrosion protection has dramatically affected the industry. Layered double hydroxides emerge as a possibility to overcome this problem due to their ability as a carrier of corrosion protection species. In this work, cerium cations, which possess corrosion protection ability, were incorporated in the LDH structure via partial substitution of aluminium cations. The changes occurring to LDH when exposed for an extended period to UV-radiation and its degradation with release of Ce³⁺ from the hydroxide layers has been studied and is presented in this work.

Keywords: Layered double hydroxides (LDH), Corrosion protection, UV-degradation.

1. INTRODUCTION

Layered double hydroxides (LDH) represent a numerous family of natural 2-D materials. Due to the unique combinations of functionalities, LDH find application in different areas ranging from optoelectronics, catalysis, to corrosion protection. LDH, of general formula $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^y)_{x/y} \cdot zH_2O$, are composed of alternating positively charged mixed metal M^{II}-M^{III} hydroxide layers, and interlayers occupied by anions (A^y) and water molecules [1]. The functionalities of LDH can be extended by employing specific cations.

The mechanism of protection by LDH is still not clear. The basic principle consists in the release of anions from the LDH interlayers, followed by the adsorption of organic molecules on the surface of the metallic substrate with a consequent decrease in the corrosion rate [2]. Although the use of anions is the most common method, corrosion protection can also be achieved using cations. Ce³⁺ is well known for its corrosion protection capabilities [3, 4]. Traditionally, it is trapped inside bentonite nano-capsules and is often used with LDH to achieve a synergetic effect and higher corrosion protection efficiency. The efficient inhibition of Ce³⁺ occurs because the reaction between the cerium cations and hydroxide ions leads to the formation of insoluble hydroxide on the cathodic areas.

In this work, the changes occurring to LDH when exposed for an extended period to UV-radiation (30 days) and its degradation with release of Ce³⁺ from the hydroxide layers has been studied. This strategy allows promoting extended corrosion protection of the metal surface after the end of the anion-exchange process. The study was performed using Mg₃Al_{1-x}Ce_x LDH intercalated with NO₃⁻, where x was

7.5 mol%. The UV radiation promotes partial degradation of the hydroxide layer and release of Ce^{3+} leading to a two-step corrosion protection system (Fig. 1). UV-visible spectroscopy was used to quantify the amount of Ce^{3+} released.

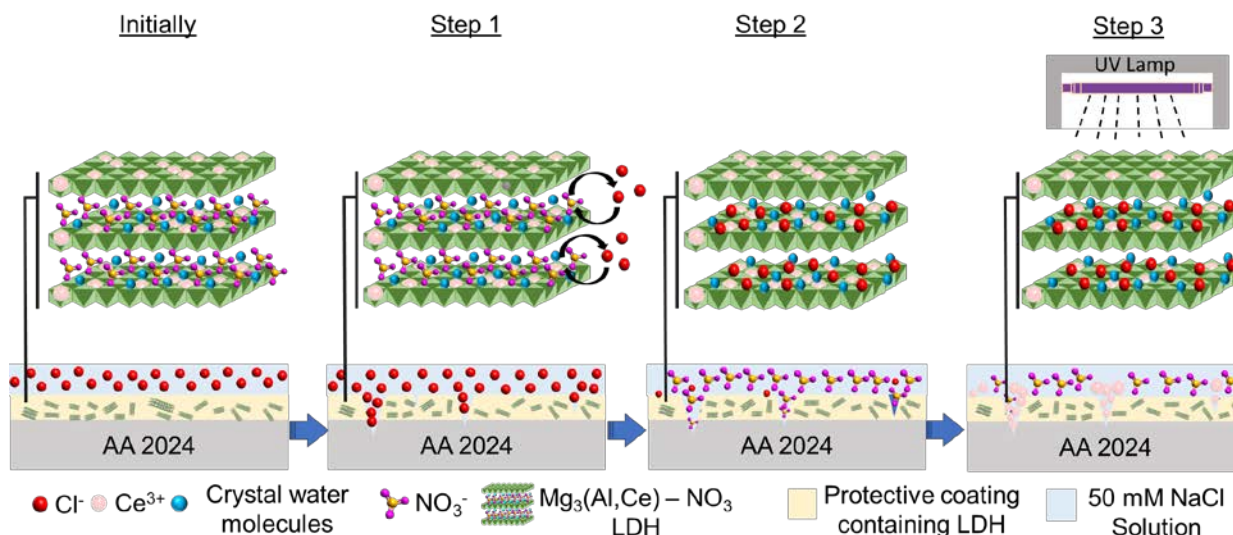


Fig. 1 – Continued corrosion protection of aluminium alloy through LDH UV-degradation [5].

2. DESCRIPTION

The continuous corrosion protection of aluminium alloy 2024 with LDH degradation was assessed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) over a one-week period. Optical microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were used for surface characterization (Fig. 2).

Impedance spectra were recorded to evaluate the inhibitor efficiency of Ce^{3+} released from the LDH layers, after a previous exposure of the LDH to UV irradiation. Measurements were carried out in AA 2024 using different aqueous solutions.

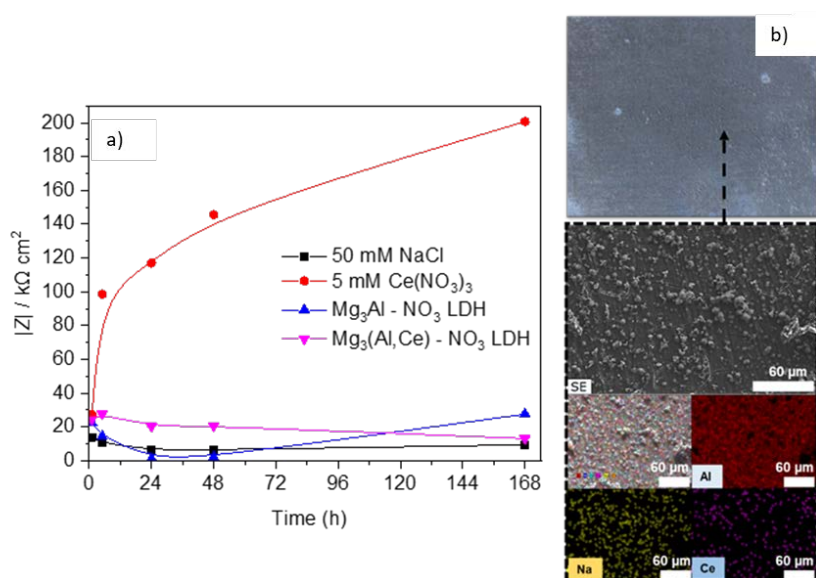


Fig. 2 – a) EIS results for the variation of impedance magnitude $|Z|$ (at 10^{-2} Hz) with time for immersion of AA2024 in 50 mM NaCl solutions in different types of experimental conditions and b) optical microscopy, SEM and EDX analysis for principal elements after AA2024 sample immersion during 1 week 50 mM NaCl + $Mg_3(Al,Ce)-NO_3$ LDH [5].

3. CONCLUSIONS

The amount of Ce^{3+} released after the UV-radiation correspond to 38.4 % of the total amount of Ce^{3+}



present in the LDH hydroxide layer structures. Corrosion protection was extended by a 2-step protection system, namely, the Ce^{3+} release through the partial degradation of the LDH nanocontainer and the retaining of corrosion agent Cl^- trapped in the LDH galleries from anion exchange.





REFERENCES

- [1] D.E. Evans, R.C.T. Slade, Structural aspects of layered double hydroxides. In *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 119 (2005) 1-87, https://doi.org/10.1007/430_005.
- [2] S. Palani, T. Hack, J. Deconinck, H. Lohner, Validation of predictive model for galvanic corrosion under thin electrolyte layers: An application to aluminium 2024-CFRP material combination, *Corros. Sci.* 78 (2014) 89–100, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.003>.
- [3] D.R. Arnott, N.E. Ryan, B.R.W. Hinton, Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 22/23 (1985) 236-251, [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90056-X](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90056-X).
- [4] Z. You, L. Jianhua, L. Yingdong, Y. Mei, Y. Xiaolin, L. Songmei, Enhancement of active anticorrosion via Ce-doped Zn-Al layered double hydroxides embedded in sol-gel coatings on aluminum alloy, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 32 (2017) 1199-1204, <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1731-6>.
- [5] D.E.L. Vieira, A.N. Salak, M.G.S. Ferreira, J.M.V. Vieira, C.M.A. Brett, Ce-substituted Mg-Al layered double hydroxides to prolong the corrosion protection lifetime of aluminium alloys, *Appl. Surf. Sci.*, 573 (2022) 151527, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151527>.



CO13

SMART COATING FOR DETECTION OF EARLY-STAGE CORROSION OF STEEL

A. Sushkova ^{1*}, M. Wilhelm ¹, R. Montes ¹; C. Neves ¹, M. C. Quevedo ¹, A. C. Bastos ¹,
M. G. S. Ferreira ¹, J. Tedim ¹

¹ CICECO – Aveiro Institute of Materials, DEMaC, Building N. 9, University of Aveiro,
3810-193 Aveiro, Portugal, alesia@ua.pt

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/f9gz-kz62>

ABSTRACT

The work describes the investigation of LDH-based nanoadditives for early-stage corrosion detection of steel, and subsequent development of a multi-layer functional protection coating. A systematic study on the level of degradation and the detected colorimetric signal was performed using electrochemical characterisation. The protection properties and detection functionality were also studied in conditions relevant to exploitation of metallic structures.

Keywords: Corrosion, Coating, Nanoadditives, Detection, LDH nanomaterials

1. INTRODUCTION

The detection of corrosion at an early stage can contribute for reduction of maintenance costs and extend the service life of metallic structures. In this context, the development of protective coatings with “smart” functionality recently attracted considerable attention of researchers [1]. The published works available so far mainly describe the use of pH indicators and dyes [1,2] as ‘sensing’ species. In our work we showed that the intercalation of hexacyanoferrate, able to react with Fe²⁺ cations forming a blue precipitate, renders additional properties with respect to the free hexacyanoferrate [3]. The present work, developed in the frame of two international projects [4,5], aims at the study of LDH intercalated with hexacyanoferrate in organic-based coatings for detection of corrosion in carbon steel via colorimetric response of released Fe²⁺.

2. DESCRIPTION

Investigation of active nanomaterials

LDH intercalated with hexacyanoferrate ions were investigated as ‘sensing’ nanomaterials for detection of early-stage corrosion on steel. The anions were intercalated in Mg-Al and Zn-Al LDHs via simple ion-exchange procedure. Structural characterization via X-ray diffraction (XRD) confirmed replacement of the precursor nitrate anions by hexacyanoferrate. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) supported XRD data, additionally revealing presence of two forms of hexacyanoferrate anion (both are able to react with Fe cations giving a blue precipitate). The morphology of the nanomaterials was studied by scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopies. The particles showed plate-like shape with average diameter around 500 nm for Zn-Al LDHs and 150 nm for Mg-Al LDHs (Fig.1a). The loading content of the active ions (17.6 wt% in Zn-Al and 17.2 wt% in Mg-Al LDH), estimated by UV-Vis spectroscopy and supported by gravimetric analysis, agreed with theoretical calculations from chemical composition taking in account FTIR data. The release of the active agent from the nanocarriers was studied in various aqueous media. The LDHs provided controlled release of the active ions under relevant corrosion conditions. The detection functionality of the nanomaterials was confirmed in model solutions in the presence of Fe²⁺ cations and verified by drop tests on carbon steel plates following the visual changes as a function of time. Hexacyanoferrate-loaded Mg-Al LDH induced appearance of blue



coloration on steel surface with the progress of corrosion process, while Zn-Al LDH showed more fade grey-violet colour, which can be explained by competitive reaction of the active anion with the Zn^{2+} from the LDH, forming $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to investigate the effect of the developed nanomaterials and free hexacyanoferrate ions on the corrosion reaction. Intercalation of the 'sensing' ion in the LDHs minimized the negative effect of hexacyanoferrate on steel stability in comparison to the salt directly dispersed in solution (Fig. 1b). After anodic polarization of steel plates, with the presence of Mg-Al/ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ LDH an intense blue colour was observed, while with Zn-Al LDH, a brown precipitate associated with $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ disguise the corrosion detection. Overall, results showed hexacyanoferrate-intercalated Mg-Al LDH as a perspective material to be used for steel corrosion detection. Details on the synthesis and characterization of the nanoadditives and their environmental behaviour could be found in our recently published papers [3,6].

Development of 'sensing' layer

The above selected nanomaterial was incorporated into polymeric coating. Commercially available water-soluble acrylic urethane emulsion, characterized by environmental friendliness and high performance of the resulting coatings, was chosen for preparation of formulations, which were investigated considering different parameters to obtain well-dispersed, stable solution. Rheological studies of the developed formulation did not show any significant influence of the nanoadditive on viscosity and viscoelastic behaviour in the range of studied concentrations (0-10 wt%). Cured coating, applied on carbon steel plates, had thickness around 15 μm and showed excellent adhesion to the substrate. Structural characterisation via FTIR confirmed presence of the hexacyanoferrate ions. The morphology was observed by optical microscopy and SEM, showing homogeneous smooth surface of the coatings. The hardness was evaluated by Vickers method and showed positive effect of the nanoadditive to the coating mechanical properties. Corrosion detection functionality of the 'sensing' layer was investigated by visual observation of steel plates immersed in 0.6 M NaCl. A systematic study on the level of degradation and the detected colorimetric signal was performed using EIS, monitoring the evolution of corrosion of the coated plates without and with 'sensing' nanoadditive (10 wt%). It was found that the additive decreased barrier properties of the polyurethane coating. Nevertheless, the early-stage corrosion functionality was successfully confirmed: a blue colorimetric signal was detected on the plates coated with the 'sensing' layer, after 17 h of immersion, correlated with EIS results showing a decrease in the impedance magnitude, while steel degradation was still not visible for a naked eye. Hexacyanoferrate salt incorporated directly to the coating didn't show corrosion detection functionality.

Characterization of multi-layer protection system

To improve barrier properties of the coating for field tests, a system with an additional protective layer was developed. After testing of several commercial coatings, a transparent epoxy varnish was selected as the most promising system with a high barrier property and a good adhesion to the developed 'sensing' layer. Corrosion protection performance and the detection functionality of the developed multi-layer coating (dry thickness $\sim 70 \mu m$) was investigated using EIS (Fig. 1d, c). The colorimetric signal was detected after 1 week of immersion, although the initiation of corrosion was not yet detected electrochemically (coatings maintained a capacitive behaviour with high impedance values), the observation by optical microscopy confirmed the presence of the micro spots of corrosion invisible to the naked eye. Finally, the functionality of the developed coating was validated by salt spray test (ISO 9227) and in field tests in the harbour of Malta.

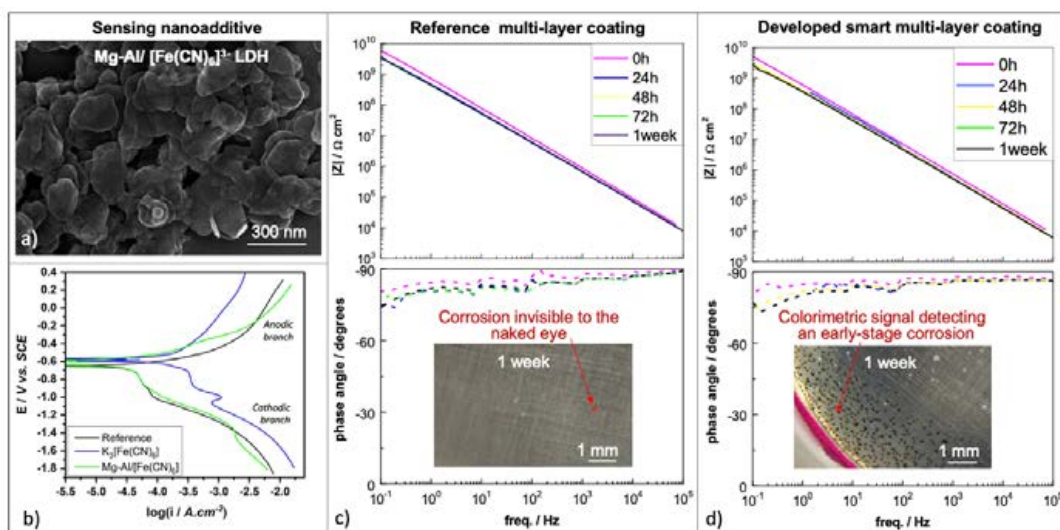


Fig. 1 – SEM observation of the nanoadditive (a); Potentiodynamic polarization of uncoated steel immersed in solutions with and without nanoadditives (b); Monitoring of corrosion (EIS) of steel with reference multi-layer coating (c) and with developed smart multi-layer coating (d)

3. CONCLUSIONS

LDHs intercalated with hexacyanoferrate ions were investigated as ‘sensing’ nanomaterials for colorimetric detection of early-stage corrosion of steel. A ‘sensing’ coating was developed by incorporation of the selected nanoadditive in commercial polymeric coating. Study on the level of degradation of coated steel and the detected colorimetric signal confirmed the detection functionality. The decrease in the barrier properties induced by the additive was overcome by elaboration of multi-layer system with an additional protective layer. The protection properties and detection functionality were confirmed in tests relevant to exploitation conditions.

ACKNOWLEDGMENTS:

The work was performed in the frame of SMARTAQUA project, funded by the FCT, RCN, MCST, and co-funded by European Union’s Horizon 2020 program under the framework of ERA-NET Cofund MarTERA (ref: MARTERA/ 0004/2017), and COAT4LIFE project under Marie Skłodowska-Curie program (ref: 101007430) in CICECO-Aveiro Institute of Materials (UIDB/50011/2020; UIDP/50011/2020& LA/P/0006/2020) financed by national funds through the FCT/MEC (PIDDAC). PhD scholarship of A. Sushkova is funded by the FCT (2021.07744.BD).

REFERENCES

- [1] I. Udoh, H. Shi, E. Daniel, J. Li, S. Gu, F. Liu, E. Han. Active anticorrosion and self-healing coatings: A review with focus on multi-action smart coating strategies, *J. Mater. Sci. Technol.* 116 (2022) 224–237, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.042>
- [2] I. Sousa, M. Quevedo, A. Sushkova, M. Ferreira, J. Tedim. Chitosan Microspheres as Carriers for pH-Indicating Species in Corrosion Sensing, *Macromol. Mater. Eng.* 305 (2) (2020) 1900662, <https://doi.org/10.1002/mame.201900662>
- [3] M. Wilhelm, M. Quevedo, A. Sushkova, T. Galvão, A. Bastos, M. Ferreira, J. Tedim. Hexacyanoferrate-intercalated layered double hydroxides as nanoadditives for the detection of early-stage corrosion of steel: the revival of prussian blue. *Eur. J. Inorg. Chem.* 21 (2020) 2063–2073 <https://doi.org/10.1002/ejic.202000144>
- [4] SMARTAQUA project (ref: MARTERA/ 0004/2017): www.sintef.no/projectweb/smartaqua.
- [5] COAT4LIFE project (ref: 101007430): www.coat4life.com.
- [6] R. Martins, J. Figueiredo, A. Sushkova, M. Wilhelm, J. Tedim, S. Loureiro. “Smart” nanosensors for early detection of corrosion: Environmental behavior and effects on marine organisms. *Environ. Pollut.* 302 (2022) 118973, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118973>.

**C014****EUROPEAN MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION NETWORK (EURO-MIC):
NEW PATHS FOR SCIENCE, SUSTAINABILITY AND STANDARDS**

E. R. Silva^{1*} ; T. L. Skovhus² ; A. Koerdt³ 

¹ *BioISI- Biosystems & Integrative Sciences Institute, Faculty of Sciences, University of Lisboa, 1749-016, Lisboa (Portugal), ersilva@fc.ul.pt*

² *Forsk.center Byggeri, energi, vand og klima, Campus Horsens, VIA University College Banegårdsgade 2, 8700 Horsens (Denmark)*

³ *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin (Germany)*

** Corresponding author*

<https://doi.org/10.34637/jg13-rp26>

ABSTRACT

Microbiologically influenced corrosion (MIC) is the corrosion of material caused or enhanced by microorganisms. It occurs directly or indirectly through their metabolic activities and can be accelerated 10 to 100 times, depending on the material. A wide range of materials can be affected by MIC, including metal, plastic, and concrete, impacting the entire infrastructure of society, including water and wastewater management systems, marine industrial facilities, and (on)offshore systems. One challenge of MIC common to all these sectors is the colonization of surfaces, where the presence of water is one of the basic requirements for biofilm to form. This phenomenon is a major global challenge caused by the growing world population and related industrial activities combined with climate change, and increasingly becoming a problem for our society [1] and [2]. The global cost of MIC is unambiguous and should almost certainly be underestimated. According to survey data, MIC is responsible for up to 20% of all corrosion found in aqueous systems, costing billions of dollars in rehabilitation costs alone [1]. In Europe, several research groups/ other industrial stakeholders are already dealing with MIC. Unfortunately, the discussions are fragmented, and the exchange of information is limited. A true transdisciplinary approach is hardly ever experienced, although this would be logical for this material/biology related challenge. Therefore, Europe needs to combine the efforts of experts in different fields and develop prevention measures according to the European rules, in close cooperation with industry, plant operators and owners of critical infrastructure to effectively contribute to this MIC challenge. In this context, our European MIC-network aims to provide the necessary interaction and communication, knowledge sharing, training of personnel and of researchers of different disciplines. Only in this Europe can get a leading role in this process, bringing ideas together on an equal level with other nations, and thereby considering the important values and attitudes for Europe (e.g., environmental protection) and resulting in a greater protection for people, property, and the environment. The working group structure of this Euro-MIC Cost Action, as well as specific objectives, ongoing activities, and expected impacts, will be presented.

Keywords: Biofilm, Corrosion, Control, Monitoring, Diagnosis

1. INTRODUCTION

Since the 1930s when MIC was first recognized, and until the 1980s, almost no progress in MIC research was evident, most likely due to competing research priorities or limited microbiological capabilities [2]. Subsequently in the past two decades, scientific and technical publications on MIC became more frequent and the focus changed over time. Researchers first tried to determine the cause, then understand the mechanisms and since the year 2000, studies have focused on diagnosis, monitoring and mitigation of MIC [1] and [2]. This type of corrosion found in all societal infrastructures (Fig.1), is associated to drastic consequences. A representative example is a MIC failure, attributed to methanogenic archaea (www.cpuc.ca.gov/aliso/), that caused the release of more than 100,000 tons of methane that leaked, in October 2015, from a natural gas storage field in Aliso Canyon (USA), exerting a dramatic impact on the climate and causing a total cost to the utility of more than \$1 billion. However, only direct costs are included here, as production losses and consequences to the environment are difficult to quantify. Prudence would dictate that behaviours to avoid both MIC damage and consequences must have a high priority in modern societies, becoming crucial to deal with it in a proactive rather than reactive manner. Prevention of MIC requires expertise in multiple disciplines and industrial activities to determine root causes and develop ecological remediation and mitigation measures, ranging from materials science, process chemistry, microbiology, biochemistry, corrosion engineering, and integrity management [1] and [2], becoming a significant challenge. Moreover, the multidisciplinary knowledge and information among experts are fragmented, amplified by the weak bridge between research and industrial stakeholders, and lacking discussions and knowledge transfer, thus limiting MIC prevention measures better adjusted to the industry needs, and the accomplishment of the European values of protecting the environment, people, and property.

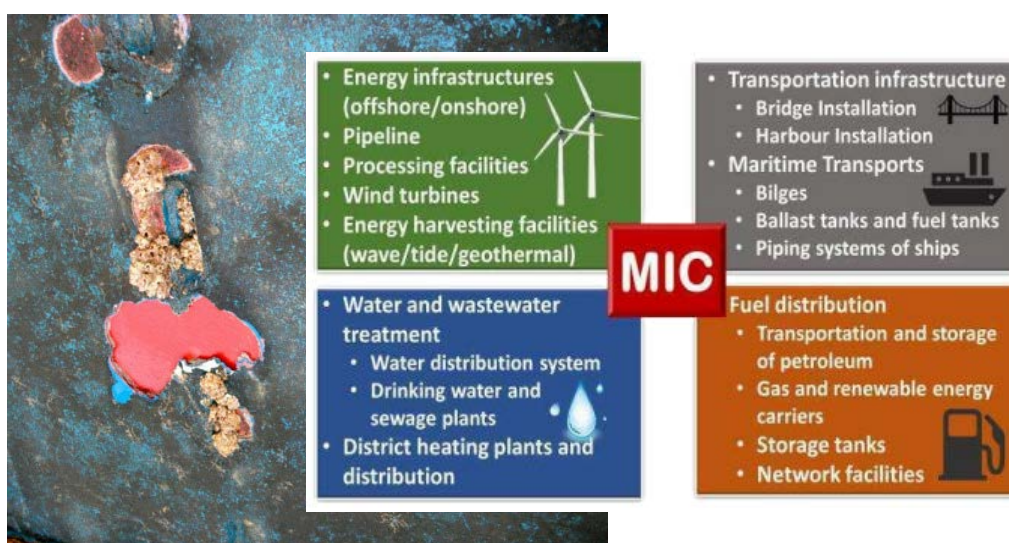


Fig. 1 – Critical infrastructures affected by Microbiologically Influenced Corrosion (MIC).

2. DESCRIPTION

The management of MIC is an integral part of the larger corrosion management framework for assets and facilities. At its core, corrosion management essentially consists of three primary activities: assessing corrosion threats, identifying preventive and mitigative barriers, and monitoring the effectiveness of those barriers (Diagnosis, Monitoring and Mitigation). The Euro-MIC network is joining efforts in a transdisciplinary, multi-sectoral network, promoting discussions, knowledge transfer, collaborations, and training, intending to make Europe a leader in this MIC challenge. This network is



founded on five pillars with which the challenge of MIC can be substantially influenced: 1) definition of a common language for a productive exchange across different disciplines, 2) construction of a research roadmap for a meaningful and economic perspective, 3) training of scientists or personal staff, 4) definition of standardisation protocols for diagnosis, monitoring and mitigation in the context of MIC, and 5) ensuring sustainability to protect the environment and future generations. The pillars of training and common language are the cornerstones of the three subsequent pillars, forming the basis for achieving the overall goal. The main tasks allied to these pillars, are organised in five working groups (WGs), Fig. 2. Two WGs will cover eight cross-cutting capacity building and research coordination objectives. Three WGs will serve as research coordination objectives focusing on the three MIC strategic areas "Diagnosis, Monitoring and Mitigation". The eighteen specific capacity building and research coordination objectives, the goals, and tasks of the WGs, are described in detail in the Euro-MIC MoU [2].

This COST Action will advance the MIC state-of-the-art in several crucial aspects: 1) for the first time, a common terminology of MIC will be developed across disciplines and sectors, 2) a common approach to failure analysis using standardized test procedures will be developed and agreed upon, enabling industry to assess MIC cases, 3) a European based training program will be established and, 4) several research proposals will be initiated in the context of the European Green Deal and Sustainability Agenda. In the long-term, this Euro-MIC will contribute to the establishment of standard protocols, the improvement of environmental simulations, as well as the holistic approach to the assessment of MIC-related failure. In all pillars of the COST Action "Diagnosis, Monitoring and Mitigation", the joined efforts will lead to new technological solutions benefiting all stakeholders. It will also train the next generation of researchers with an interdisciplinary approach and focus, able to initiate and continue productive and collaborative knowledge transfer cycles between different sectors and disciplines in Europe and beyond. This Cost Action will also contribute to transforming Europe and the whole world into a greener, more sustainable, and circular economy, in line with the EU Green Deal objectives and the UN Sustainable Development Goals.



Fig. 2 – Vision, Working Groups, and measures of Euro-MIC.

REFERENCES

- [1] B.J. Little, D.J. Blackwood, J. Hinks, F.M. Lauro, E. Marsili, A. Okamoto, S.A. Rice, S.A. Wade, H.-C. Flemming, Microbially influenced corrosion—Any progress? *Corrosion Science*, 170 (2020) 108641, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108641>.
- [2] European MIC network-new paths for science, sustainability and standards (Euro-MIC). European Cooperation in Science and Technology, Memorandum of Understanding (MoU, CA20130), <https://www.cost.eu/actions/CA20130/>.



CO15

CORROSION BEHAVIOR IN ARTIFICIAL SALIVA OF MEDICAL GRADE SS316L SPUTTER-COATED WITH DLC FILMS: THE EFFECT OF ADHESION LAYERS

A. Fróis^{1,2,3} ; P. M. Faia⁴ ; L. F. Santos⁵ ; A. C. Santos^{1,2,3} ; C. S. Louro^{1*} 

¹ CEMMPRE, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra, Rua Luis Reis Santos, 3030-177 Coimbra, Portugal, crisrina.louro@dem.uc.pt

² Faculty of Medicine, Biophysics Institute, University of Coimbra, Coimbra Institute for Clinical and Biomedical Research/Centre for Innovative Biomedicine and Biotechnology (iCBR/CIBB), 3000-548 Coimbra, Portugal

³ Area of Environment Genetics and Oncobiology (CIMAGO), 3000-548 Coimbra, Portugal

⁴ University of Coimbra, CEMMPRE – Electrical and Computer Engineering Department, FCTUC, Polo 2, Pinhal de Marrocos, Coimbra 3030-290, Portugal

⁵ Centro de Química Estrutural, Institute of Molecular Sciences and Dept. de Engenharia Química; IST, University of Lisbon, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/hqsz-sd77>

ABSTRACT

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) top layer was deposited onto 316L medical grade stainless steel by reactive magnetron sputtering with two types of interlayers, based on Cr and Ti. The goal was to evaluate the effect of the adhesion-promoting layers on the overall coating/substrate system. After the immersion test in acidic artificial saliva, no surface signs of corrosion were detected. However, the Cr-based interlayer enhanced the metallic ions release, whereas the Ti-based one seems to improve the corrosion resistance. Electrochemical Impedance Spectroscopy was also used to evaluate galvanic corrosion evolution at the adhesion interfaces.

Keywords: DLC coatings, Metal release, Impedance spectroscopy, Orthodontics

1. INTRODUCTION

Biometallic alloys thrive in fixed orthodontics for their unmatched balance of mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibility. Ti-based alloys, and several stainless steel (SS) grades are widely used for manufacturing brackets, archwires, tubes and bands that will remain inside the oral cavity for approximately 2 years. However, oral cavity is an ultimate corrosion-promoting environment bioalloys: oscillations on pH, temperature and chemical composition are enhanced by multiple factors, including diet and hygiene, oral biofilm activity and even the time of the day. The *in vivo* degradation of metals and alloys is therefore inevitable, disrupting any oxide passive layer and releasing metallic ions into the oral cavity [1]. Among those ions, some are toxic and can elicit hypersensitive reactions (allergies). Ni stands out as the International Agency for Research on Cancer (IARC) classifies Ni (II) and all Ni compounds as carcinogenic or potentially carcinogenic to humans [2].

Looking for a safe solution to improve human health, a surface engineering approach was chosen for this study: the outstanding diamond-like carbon (DLC). A promising group of materials is the hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) coatings, with suitable mechanical and tribological properties, and other desirable characteristics for orthodontic applications, including bioinertness and electrical insulating character by hydrogen presence. The coatings quality and durability are governed by both H content and sp^2/sp^3 C–C bond ratio, which are further tunable by doping, in addition to their known strong adhesion to substrates. However, adhesion to metallic substrates is the DLC's "Achilles Heel".



While such issue has been overcome by using metallic-based adhesion layers [3], previous works suggested that such interlayers may influence the overall oral corrosion resistance of the coated orthodontic alloys [4, 5].

Thus, the present study aims to evaluate the *in vitro* corrosion resistance of the DLC/M/ SS316L system by tailoring two different adhesion layers: M = Cr- and Ti-based materials.

2. DESCRIPTION

Following author's previous research work [4, 5], a-C:H coatings were deposited on polished SS 316L (AISI) substrates by reactive magnetron sputtering in CH₄ atmosphere. Preceding the external a-C:H layer, the substrates were sputter-etched by Ar⁺ bombardment for 30 minutes, followed by the deposition of an adhesion-promoting layer. Two systems were prepared: DLC/CrC-Cr/SS and DLC/TiC-Ti/SS, termed DLC1 and DLC2, respectively (Table 1).

Table 1 – Main characteristics of the as-deposited DLC-based coatings.

System	Thickness		Contact angle	Roughness (S _a)	Hardness
	Interlayer [nm]	a-C:H [nm]	[°]	[nm]	[GPa]
DLC1	342	743	75±1	~4	19±2
DLC2	357	764	70±1	~6	23±2

Corrosion tests were conducted using a Fusayama-Meyer artificial saliva with pH=2.3 for 30 days (according to ISO 10271). The released metallic ions (Fe, Cr, Ni, Ti) were quantified by Inductively-Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). Different metal release behaviors were observed, as seen in Fig. 1 for iron. Cr-based interlayers (DLC1) seem to decrease the overall corrosion resistance of the DLC/SS system in comparison to Ti-based adhesion layers (DLC2). The SEM/EDS analysis contradicts the ICP results and evidences a clear stability of the top a-C:H layer (Fig. 1), similar to that observed for DLC2.

Both systems were further characterized by Atomic Force Microscopy, Static Contact Angle, Raman and FTIR Spectroscopy, and Scratch Testing. Furthermore, Electrochemical Impedance Spectroscopy was performed to evaluate galvanic corrosion evolution at the adhesion interfaces along the time: results in the form of Nyquist and Bode plots will be used to analyze the evolution and to conclude of the existence or not of corrosion phenomena in the interfaces.

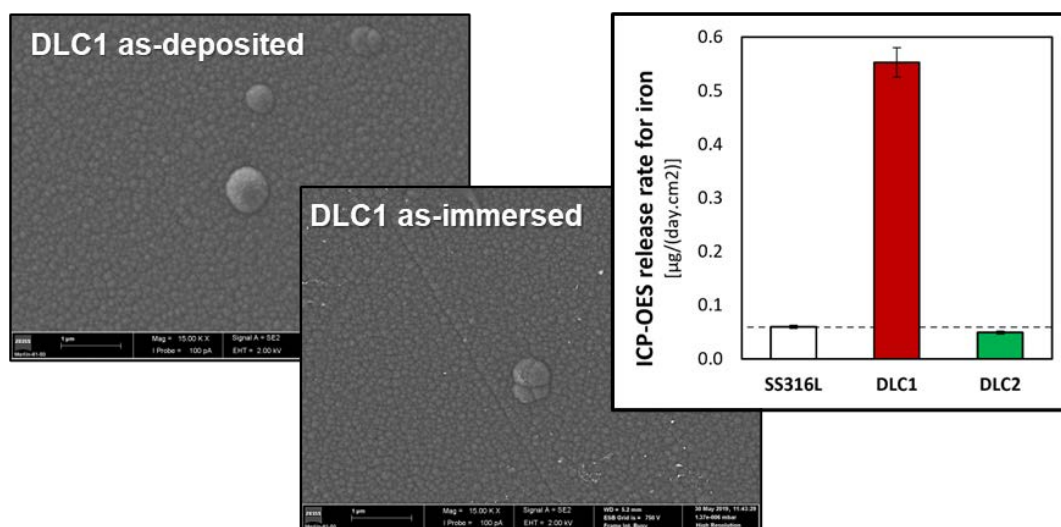


Fig. 1 – SEM micrograph of DLC1 surface before and after immersion, coupled with the iron release rates from SS316L, DLC1 and DLC2.









3. CONCLUSIONS

Hydrogenated amorphous carbon-based coatings were successfully deposited onto SS316L samples by reactive magnetron sputtering. Two adhesion interlayers were selected: Cr- and Ti-based (DLC1 and DLC2 system, respectively). After a 30-day immersion in acidic artificial saliva, no segregation, metallic inclusion, delamination, or detachments were detected on the a-C:H top film, regardless their interlayer configuration. However, metallic ions release rates from both systems showed significant differences, depending on the interlayer chemical composition, when compared with the uncoated SS316L samples. While the Cr-based interlayer enhances metal release, the Ti-based seems to improve the overall corrosion resistance. Such findings illustrate the crucial importance of coating/substrate systems when DLC-based coatings are to be considered for Orthodontics.

REFERENCES

- [1] A. Fróis, A. R. Mendes, S. A. Pereira, C. S. Louro. Metal release and surface degradation of fixed orthodontic appliances during dental levelling and aligning phase: a 12-week study. *Coatings* 12 (2022) 554, <https://doi.org/10.3390/coatings12050554>
- [2] IARC (International Agency for Research on Cancer). Nickel and nickel compounds. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum*, 100 (2011) 169–218
- [3] E. Ilic, A. Pardo, T. Suter, S. Mischler, P. Schmutz, R. Hauert. A methodology for characterizing the electrochemical stability of DLC coated interlayers and interfaces. *Surf. Coat. Technol.* 375 (2019) 402–413, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.055>
- [4] A. Fróis, A. S. Aleixo, M. Evaristo, A. C. Santos, C. S. Louro. Can a-C:H-Sputtered Coatings Be Extended to Orthodontics? *Coatings*, 11 (2021) 832. <https://doi.org/10.3390/coatings11070832>.
- [5] A. Fróis, M. Evaristo, A. C. Santos, C. S. Louro. Salivary pH Effect on Orthodontic Appliances: In Vitro Study of the SS/DLC System. *Coatings*, 11 (2021)1302, <https://doi.org/10.3390/coatings11111302>

**C016****THE IMPORTANCE OF DEVELOPING ACCELERATED CORROSION TESTS ON THE RELIABILITY OF SOLAR ABSORBER AND SOLAR REFLECTOR COATINGS**

T. C. Diamantino^{1*} ; R. Gonçalves¹ ; S. Páscoa¹ , I. N. Alves¹ , M. J. Carvalho¹ , A. Fernández-García² ; J. Wette³ ; F. Sutter³ 

¹Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P. (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038, Lisboa, Portugal, teresa.diamantino@lneg.pt

²Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Plataforma Solar de Almería, Ctra. Senés Km. 4, P.O. Box 22, E04200 Tabernas, Almería, Spain

³DLR German Aerospace Center, Institute of Solar Research, Plataforma Solar de Almería, Ctra. Senés Km. 4, Apartado 39, E04200 Tabernas, Almería, Spain

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/vwnq-q388>

ABSTRACT

Selective absorber coatings for solar thermal collectors and reflector coatings for Concentrating Solar Power (CSP) plants are the key components of these technologies and their durability is one of their most important characteristics. They should be low cost and withstand 20-30 years under different kinds of environments without significant loss of optical performance.

Commercially, there are different physical vapour deposition (PVD) coatings for aluminium absorbers and reflectors. Results obtained with two commercial PVD solar absorber coatings (SA) and two solar reflector coatings (SR), under different accelerated aging tests (AAT), are presented and correlated with outdoor exposure. An Outdoor Exposure Testing (OET) site with maritime and industrial influence was used for an exposure campaign of the absorbers and reflectors for two years.

Alternative artificial aging tests are proposed for absorbers and reflectors that better reproduce the corrosion mechanism obtained in natural conditions with maritime and industrial influence. The characterization of the coatings and degradation mechanisms of different aluminium absorbers and reflectors were evaluated optically, morphologically and chemically.

The results obtained in an atmosphere with high corrosivity as in marine and/or industrial areas are a reliable way to verify the corrosion resistance of new materials in a short time and are a valuable tool to validate the different methodologies of accelerated aging tests.

Keywords: Atmospheric corrosion, Durability, Solar reflectors, Solar absorbers, Accelerated aging test

1. INTRODUCTION

The lifetime of the new materials is most relevant to ensure that the solar energy technologies are economically viable. Solar coatings have to withstand stress conditions like high temperatures, high humidity, ultraviolet irradiance or wind and snow loads depending on the geographic position and atmospheric corrosivity [1], [2]. The degradation mechanisms in different environments need to be previously evaluated. For qualification of new materials and products with respect to corrosion resistance therefore accelerated corrosion tests generally need to be adopted during product design work. The higher the degree of acceleration of a corrosion test the more favourable the accelerated











corrosion test will be in keeping the required testing time short. On the other hand, the greater the acceleration of the corrosion process needs to be during the test, more difficult is to simulate properly the natural occurring corrosion processes. This is pointing to the main problem in designing meaningful accelerated corrosion tests for product qualification. Large efforts have been made to develop accelerated corrosion tests for the purpose of product qualification and corrosion resistant levels.

To study the durability of selective solar absorber coatings and solar reflectors, two alternatives were considered. One is to study their durability on an outdoor exposure test site and, the other is to develop accelerated aging test procedures in which the stress levels of one or more degradation factors are kept higher relative to in-use conditions. The study of the durability of different selective solar absorber coatings in natural exposure was already performed and published by the authors [3], [4] and is an important knowledge for the optimization of accelerated aging tests to be applied for qualification in terms of durability of the different solar absorber [5] and reflector coatings.

2. DESCRIPTION

Absorber and reflector coatings were evaluated in different accelerated aging tests with different contaminants and in outdoor exposure for 2 years. Table 1 shows the images of two selective absorbers and two reflectors with PVD coatings after the exposure on an outdoor exposure test site for 2 years and after the exposure in an alternative accelerated aging test (AAT) with the best correlation with natural exposure. For both materials, the AAT includes a cyclic variation of corrosion promoting gases (NO₂ and SO₂), high humidity, salt spraying and drying. For reflectors, it includes additional exposure to UV radiation.

Table 1 – Photographic records of solar absorbers (SA) and solar reflectors (SR) after exposure in alternative accelerated aging tests (AAT) and in outdoor test site (OET) in Sines.

	SA_1	SA_2	SR_A	SR_D
AAT				
OET				

All the coatings were characterized before and after each accelerated aging test in terms of optical properties, solar absorption and emittance for absorbers, hemispherical and specular reflectance for reflectors, and morphological and chemical changes by SEM/EDS. Based on the degradation



mechanisms of the absorbers and reflectors gathered from outdoor exposure tests and accelerated aging tests, new methodologies are proposed and validated for absorbers and reflectors.

3. CONCLUSIONS

Cyclic variation of corrosion promoting gases, high humidity, salt spraying and drying seems to be an alternative aging test that reflects the different environments to which the solar thermal collectors are exposed. For reflectors, a good correlation is also obtained with the same cyclic conditions but with the inclusion of exposure to UV radiation. It is also shown the importance of reference outdoor sites with well-defined atmospheric corrosivity in the pre-normative research work for solar systems to support the validation of the accelerated test that allows giving guarantees of materials durability.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors greatly appreciate the financial support from project POCI-01-0145-FEDER-016709 (Ref FCT PTDC/EMS-ENE/ 0578/2014) supported by COMPETE 2020 and LISBOA 2020 under the PORTUGAL 2020 Partnership Agreement through the European Regional Development Fund (ERDF) and supported by FCT through National Funds and the project STAGE-STE (<http://www.stage-ste.eu/>) Scientific and Technological Alliance for Guaranteeing the European Excellence in Concentrating Solar Thermal Energy, FP7 Grant Agreement 609837.

REFERENCES

- [1] K. Slamova, I. Duerr, T. Kaltenbach, and M. Koehl, Degradation effects of maritime atmosphere on metallic components of solar collectors, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 147 (2016) 246–254, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.011>.
- [2] F. Sutter, J. Wette, F. Wiesinger, A. Fernández-García, S. Ziegler, and R. Dasbach, Lifetime prediction of aluminum solar mirrors by correlating accelerated aging and outdoor exposure experiments, *Solar Energy* 174 (2018) 149–163, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.09.006>
- [3] T. C. Diamantino, R. Gonçalves, A. Nunes, S. Páscoa, and M. J. Carvalho, Durability of different selective solar absorber coatings in environments with different corrosivity, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 166 (2017) 27–38, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.004>
- [4] A. García-Segura, A. Fernández-García, M. J. Ariza, F. Sutter, T. C. Diamantino, L. Martínez-Arcos, T. J. Reche-Navarro, L. Valenzuela, Influence of gaseous pollutants and their synergistic effects on the aging of reflector materials for concentrating solar thermal technologies, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200 (2019) 109955, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109955>
- [5] T. C. Diamantino, R. Gonçalves, S. Páscoa, I. N. Alves, and M. J. Carvalho, Accelerated aging tests to selective solar absorber coatings for low temperature applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 232 (2021) 111320, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111320>



Comunicações em *póster*



CP1

LOOKING INTO HISTORICAL CRACKS ANALYSING REPAIRED SILVER OBJECTS BY ELECTRON MICROSCOPY

I. Tissot^{1*}; M. Alexandra Barreiros²; M. Lemos³; M. Tissot³

¹ LIBPhys-UNL, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, isabeltissot@fct.unl.pt

² LNEG, Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa

³ Archeofactu, Rua do Casalinho da Ajuda 20B, 1300-118 Lisboa

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/gmy5-d463>

ABSTRACT

The identification of structural alterations of silver alloy objects of cultural interest is essential to assess their state of conservation and define maintenance programmes. Alterations induced by previous repair and cleaning actions strongly affect the conservation condition, influencing the type and extension of conservation procedures. The detailed analysis of ancient repairs is a subject to be investigated.

In this work, we show the potentialities of scanning electron microscopy in the characterisation of structural repairs and their influence on the conservation state of silver objects. The study of distinct silver objects dated to the 16th and 18th centuries allowed us to show, among others, the non-intentional dealloying of copper due to the use of acid solutions in surface cleanings and cracks resulting from incorrect handling. The data collected by microscopic examination contributed to the definition of preservation and maintenance methodologies applied to those silver objects.

Keywords: Silver alloy, Cultural heritage, SEM, Intergranular corrosion, Dealloying

1. INTRODUCTION

Objects made of silver alloys are frequent in museums and private collections. The definition of conservation methodologies for these objects is essential to assure their preservation and minimize the costs involved in their maintenance.

The alteration of silver objects by atmospheric corrosion is a research topic widely addressed in the literature, including the corrosion mechanisms and intervention methodologies (e.g., cleaning methods, protective coatings, etc.) [1-3]. Less attention has been paid to the influence of past restorations procedures on the objects current state of conservation and future conservation actions of these objects.

The conservation of silver objects usually has two main objectives: to render the characteristic luster of silver, recovering the original perception of the object, and to ensure the structural stability of the objects, a condition that may include the repair of structural alterations such as cracks and fractures.

The need to recover the characteristic shine of silver compels to successive cleaning actions that have consequences for the objects surface. Depending on the methods chosen (e.g. mechanical, chemical, or electrochemical) and the number of times they are applied, there may be removal and loss of material



that over the years could be representative [4]. This subject has been addressed by several researchers who study the least invasive interventions for the objects [5,6].

Another issue, more rarely addressed, is the structural alterations such as cracks and fractures. These alterations recurrently appear in objects that had a utilitarian (e.g. salvers, ewers, etc.) or religious (e.g. monstrances, chalices, etc.) function. The continuous use and handling, often associated to manufacturing defects (which involve important mechanical deformations during cold work) [7] may lead to the development of cracks and fractures. To overcome these alterations, the objects were submitted to different repairs over the years during the time of use, before integrating museum or private collections. These historical repairs are important to the history of the object and to understand its state of conservation. Moreover, the identification of alterations and repairs carried out over time is of utmost importance since they can strongly influence and constrain the processes of intervention and maintenance of the objects.

2. DESCRIPTION

Naked eye examination is the most widely used method by conservators for identifying structural alterations (e.g. cracks and fissures). However, to characterise some of them, other examination techniques should be used to obtain information on different scales and depths. Scanning electron microscopy (SEM) is one of these techniques, with many advantages such as non-invasive (depending in object dimensions), high resolution, extensive depth-of-field, and wide range of magnification. An additional advantage is that elemental microanalysis can also be performed with an energy dispersive spectrometer (EDS) coupled to the SEM equipment.

The present work illustrates how SEM can contribute to the detailed conservation assessment using two examples of silver alloy objects with cultural interest. It is shown how SEM enabled the identification of the alteration of the metallic surface resulting from the use of acids for cleaning an object. The action led to the dissolution of the copper present in the alloy, leaving the metallic surface porous (non-intentional dealloying of copper). Another example demonstrates, in a cracked area, the development of intergranular corrosion contributing to structural fragility of the object, reason that led to a repair with solder.

3. CONCLUSIONS

The influence of previous repairs on the preservation of ancient silver objects is still an issue that requires research. In this work, we approached the advantages of SEM to characterise the main structural alterations that occur in these objects.

Based on the studied objects, we could reveal the fragility of the metallic structure due to cleaning actions involving acid solutions, and the cause for the use of solder for crack repairs. The structural alterations identified in the studied silver objects made it possible to define the extension of the conservation process and handling requirements.

**REFERENCES**

- [1] I. Tissot, O.C. Monteiro, M.A. Barreiros, J. Correia, M.F. Guerra, The influence of the constituent elements on the corrosion mechanisms of silver alloys in sulphide environments: the case of sterling silver, *RSC Adv.* 7 (2017) 28564-28572, <https://doi.org/10.1039/C7RA02330H>.
- [2] J. Vaníčková, J. Děd, P. Bartuška, J. Drahokoupil, M. Čerňanský, P. Lejček, Analysis of grain boundaries in an embrittled ancient silver necklace, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 454-457 <https://doi.org/10.1002/sia.2677>
- [3] T. Palomar, B. Ramirez Barat, E.Cano, Evaluation of Cleaning Treatments for Tarnished Silver: The Conservator's Perspective, *International Journal of Conservation Science* 9 (1) (2018) 81–90
- [4] V. Costa, The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation, *Studies in Conservation* 46 (S1) (2001) 18-34, <https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.Supplement-1.18>
- [5] G. Basillissi, A. Brini, A. Gagnini, C. Ortolani, A. Santagostino Barbone, Evaluation of a dry method using erasers for silver-copper alloy tarnish cleaning and comparison with traditional methods, *Journal of the American Institute for Conservation* 61 (2) (2022) 112-128, <https://doi.org/10.1080/01971360.2020.1832396>
- [6] C. Degriigny, R. Jeanneret, D. Witschard, C. Baudin, G. Bussy, H. Carrel, A New Electrolytic Pencil for the Local Cleaning of Silver Tarnish, *Studies in Conservation* 61 (3) (2016) 162–173 <https://doi.org/10.1179/2047058415Y.0000000015>
- [7] R. Wanhill, Stress corrosion cracking in ancient silver, *Studies in Conservation* 58 (1) (2013) 41-49, <http://dx.doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000037>

**CP2****CORROSION AND ANTICORROSIVE PROTECTION BY PAINTING OF ALUMINUM ROLLING STOCK**

T. Rosa^{1*}, M. J. Marques², R. Gonçalves², F. Carvalho¹, C. F. Leal¹, C. Ferreira², T. C. Diamantino²

¹ *Departamento de Manutenção e Engenharia dos Comboios de Portugal (CP), Avenida Infante D. Henrique, Nº73, 1900-263 Lisboa, Portugal, tcrosa@cp.pt*

² *Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 22, Ed E, 1649-038 Lisboa, Portugal*

** Corresponding author*

<https://doi.org/10.34637/zqbd-my34>

ABSTRACT

Due to its characteristics, aluminum and its alloys have been widely used in the manufacture of high-speed rolling stock. The series 4000 (Alfa Pendular service), manufactured by Fiat Ferroviaria (current Alstom), have aluminum alloy case structure, highlighting the 6082 alloy due to its good formability, with applications at structure level [1]. In operation since 1999, they are subjected to reactive maintenance and planned maintenance. Regarding maintenance related to the corrosion protection of structures, it is of particular importance to develop an appropriate specification and ensure that all tasks, with particular emphasis on those associated with surface preparation and corrosion protection by painting, are performed in accordance with improved practices to ensure longer service life. In addition to the conditions inherent to the service, the vandalism to which the material is subjected, foreign bodies that cause mechanical damages, various atmospheric conditions with environments of different categories of corrosivity, as well as accumulation of water/condensates or cleaning products/graffiti removers, are factors that contribute to the degradation of the material.

Keywords: Rolling stock, Aluminum, Anticorrosive protection, Degradation, Corrosion

1. INTRODUCTION

The elaboration of a specification appropriate to the state of the structures to be maintained is a prerequisite for maintenance work and determinant of its result. It should consequently be based on a specialized assessment of the overall state of the existing paint scheme and of the substrate, to foresee the application of corrosion protection schemes and auxiliary products (e.g., bitumen) appropriate to the conditions where the material will operate and compatible with each other and with the preexisting scheme, as well as to specify good working practices to be fulfilled throughout the maintenance process.

The present work is part of a study requested by EMEF – Empresa de Manutenção de Equipamento Ferroviário, S.A. to LNEG for diagnosis and analysis of the paint corrosion protection of Alfa Pendular trains, which highlights a fraction of the study performed on one driving cabin door of a unit intervened during the major review.

2. DESCRIPTION

In the technical visits carried out to observe the corrosion protection problems outside the trains after the first maintenance, phenomena of interstitial and filiform corrosion were identified, as well as blisters near the doors and windows (having been observed defects in seals that did not seem to guarantee required watertightness), ventilation grilles and lower carriage areas (corrosion from the edges) and cracking of the coatings in the zone of the rivets of the doors.

To evaluate the extent of degradation of the surfaces to be protected, observations by scanning electron microscopy (SEM) and elementary analyses by energy dispersion spectroscopy (EDS) were made in samples removed from one of the doors of a driving cabin. An illustrative fraction of the evaluation made on the central part of the front plate of the door, in an area with rivet holes ("disabled") filled in with bitumen is presented (Figure 1).

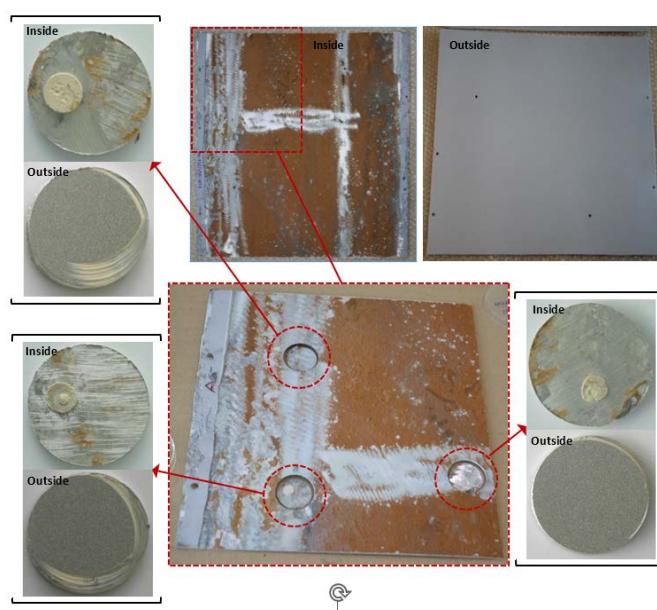


Fig. 1 – Samples taken for analysis from the front plate of the driver's cabin door (zone with rivet holes filled in with bitumen).

The analyses were carried out on a FEG-SEM, model Philips XL-30. Samples were mounted in cross section with cold resin and coated before observation with a gold film (vacuum evaporator JEOL JLC 100).

Figure 2 shows the results of the SEM/EDS analyses made in the right side zone of a filled hole. The analyses allowed to see: i) throughout the sample corrosion zones of the alloy Al 6082, visible punctually on the outer face of the plate and more clearly on the inner face as well as on the side zones of the "disabled" rivet hole; ii) the bitumen layer, formed by more than one hand and with a significant presence of pores, visible in greater quantity in the thicker area, corresponding to the filled zone of the riveting hole; iii) in the same zone, corrosion products were observed at the metallic substrate /bitumen interface.

It was evident from the analyses carried out that: i) unsealed pores make bitumen more permeable to the penetration of corrosive agents and favor the accumulation/stagnation of water which enhances the progression of interstitial corrosion, therefore being necessary to carry out surface preparation [2] [3] with elimination of the corrosion products before application of the painting system, otherwise the phenomenon of corrosion will be enhanced; ii) the evaluation of the state of degradation on both sides of the plate, as well as carry out adequate maintenance procedures also on both sides of the plate,

should be good practices in order to ensure structural integrity; iii) in the tests performed to evaluate the corrosion protection of the paint systems, all the products to be used, in particular bitumen, should be included.

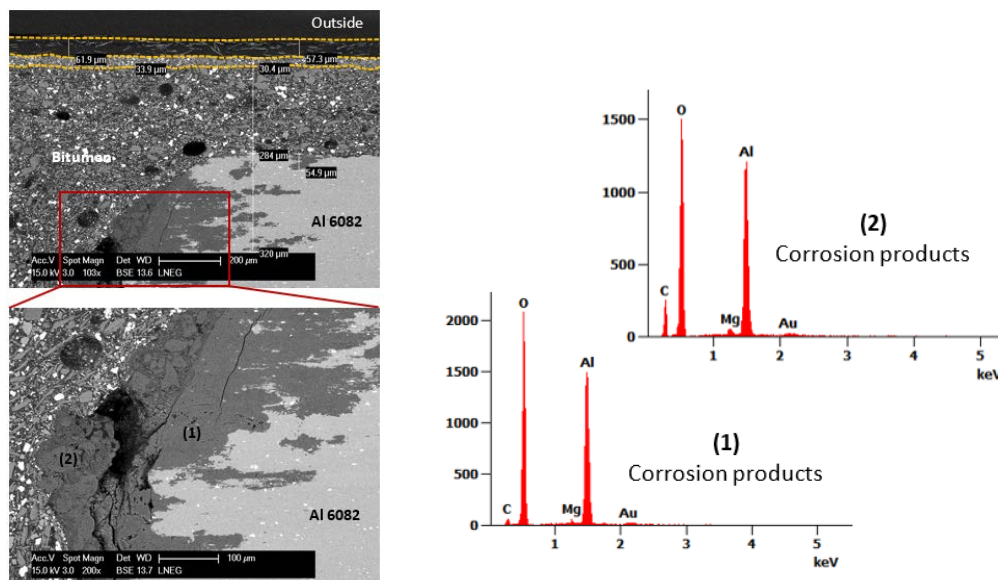


Fig. 2 – Micrograph (BSE/backscattered electrons) and EDS spectra of the sample in cross section, showing corrosion of Al alloy.

3. CONCLUSIONS

The study performed showed the importance of carrying out a prior assessment of the extent of corrosion of the substrate and of the degradation of the coatings as the basis for establishing technical procedures so that preventive and maintenance measures are taken in time.

During the maintenance process, it was also proved the importance of a detailed specification covering all the tasks to be performed and of the correct specification of the painting products in relation to the different specificities of rolling stock, as well as the importance of assessing the extent of the existing corrosion and of its types and of monitoring all procedures associated with surface preparation and with the painting process for an adequate corrosion protection of rolling stock.

REFERENCES

- [1] X. H. C. D. Xiaoguang Sun, "Applications of Aluminum Alloys in Rail Transportation," in *Advanced Aluminium Composites and Alloys*, IntechOpen, 2021 <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.96442>
- [2] "ISO 12944-4 - Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 4: Types of surface and surface preparation," 2017.
- [3] "AFNOR - NF F19-141-1 - Railway rolling stock - Protection and ornamentation by painting of car body and components parts - Part 1 : General prescriptions," 2018.

**CP3****A PRELIMINARY COMPARISON OF THE CORROSION BEHAVIOUR OF ADDITIVELY AND CONVENTIONALLY MANUFACTURED 18Ni300 MARAGING STEEL FOR MOULDS**

D. F. S. Ferreira¹; A.M. Ferro Rocha¹; C. S. Proença¹; A. C. Bastos^{2,3}; F. J. Oliveira^{2,3}; J. M. Oliveira^{2,4}

¹ Welding and Quality Institute, Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ), 2740-120 Oeiras, Portugal, dfferreira@isq.pt

² CICECO - Aveiro Institute of Materials, 3810-193, Aveiro, Portugal

³ Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

⁴ School of Design, Management and Production Technologies Northern Aveiro, 3720-509 Oliveira de Azeméis, Portugal

⁵ EMaRT, Emerging Materials and Research Technologies, ESAN Universidade de Aveiro, 3720-509 Oliveira de Azeméis, Portugal

** Corresponding author*

<https://doi.org/10.34637/5tmz-2d46>

ABSTRACT

The corrosion behaviour of a maraging steel 18Ni300 manufactured by Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) was compared to that of a conventional tool steel. Electrochemical test conditions were chosen to approximate the corrosive environments encountered during injection moulding of polyvinyl chloride (PVC) parts. The corrosion behaviour of the steel produced by both routes was evaluated before and after an ageing treatment at 510 °C for six hours. Cuboid specimens were fabricated and a polished area of 100 mm² was immersed in a 0.1M HCl solution for 7 days. Open circuit potential (OCP) and polarization curves were used to monitor the material exposed to the corrosive environment. The obtained results indicate that the conventionally produced aged steel is less susceptible to corrosion and that the steel manufactured by L-PBF (not aged condition) showed better resistance to pitting.

Keywords: Additive manufacturing, Powder bed fusion, Corrosion of moulds, PVC

1. INTRODUCTION

L-PBF is a mature additive manufacturing (AM) technology that can complement conventional mould making [1]. This technology has enabled mould redesign through topological optimization, thereby increasing mould efficiency [2]. There are still some concerns regarding the corrosion behaviour of materials manufactured by L-PBF [3]. Steel moulds to produce PVC parts require good corrosion resistance due to the formation of corrosive HCl by-products [4]. Special tool steels, such as 1.2316 (X38CrMo16), should be used. However, this martensitic steel with a high carbon content of ~0.36% is prone to cracking and to deformation during L-PBF [5]. Low-carbon maraging steel 18Ni300, has been successfully manufactured by L-PBF and used instead of 1.2316 [6]. However, its corrosion resistance has not been well studied or compared with the conventionally manufactured material. To address this mould maker's concern, this work performs a preliminary evaluation of the corrosion behaviour of a 18Ni300 manufactured by L-PBF and casting. Electrochemical tests were performed under acidic conditions to predict the corrosion potential of the steel produced by both routes.

2. DESCRIPTION

Materials and sample preparation

The starting material for L-PBF of cuboid samples was a nearly spherical gas-atomized powder of 18Ni300 (Renishaw Ltd., UK) with $D_{50}=35\ \mu\text{m}$ and $D_{90}=48\ \mu\text{m}$. An AM 500Q SLM series 3D printer machine (Renishaw Ltd., UK) equipped with four ytterbium fibre lasers of 500 W was used. A set of previously validated parameters was selected [7,8]. **Fig. 1a** shows the L-PBF of the cubes and **Fig. 1b** shows a cube after manufacturing. The second series of cubes was machined from a conventionally cast 18Ni300 plate. A heat treatment at 510 °C for 6 hours was performed on some of the cubes and their surface was polished with sandpaper and 1 μm diamond paste to obtain a mirror-like surface.

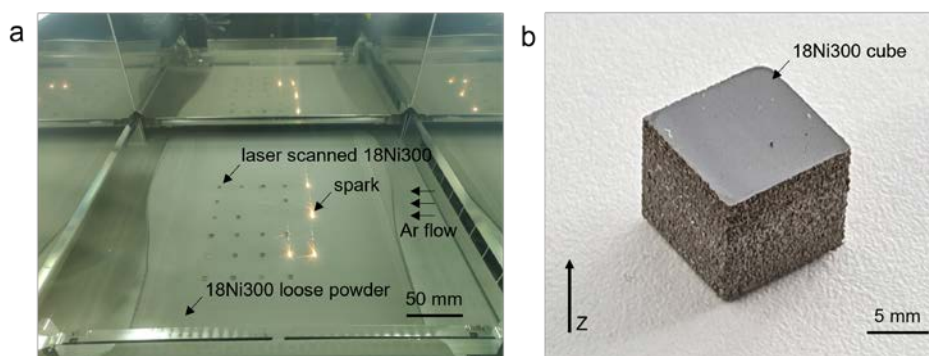


Fig. 1 - a. L-PBF of the cubes; b. 18Ni300 cube after manufacturing with the surface polished.

Methods and analysis

Electrochemical tests were performed using an Autolab PGStat302N (Eco Chemie) potentiostat at room temperature. A saturated calomel electrode (SCE, 0.241 V vs. NHE) served as a reference and a large area platinum coil served as a counter electrode. The electrolytic medium was an aqueous 0.1M HCl solution prepared with MILLI-Q water (18.2 M Ω .cm at 25 °C) and naturally aerated. Polarization curves were recorded after 7 days of immersion (**Fig. 2a**) in equilibrium conditions of the E_{OCP} . All polarization curves were recorded at a rate of 10 mV/min. **Fig. 2b** shows the obtained polarization curves of the 18Ni300.

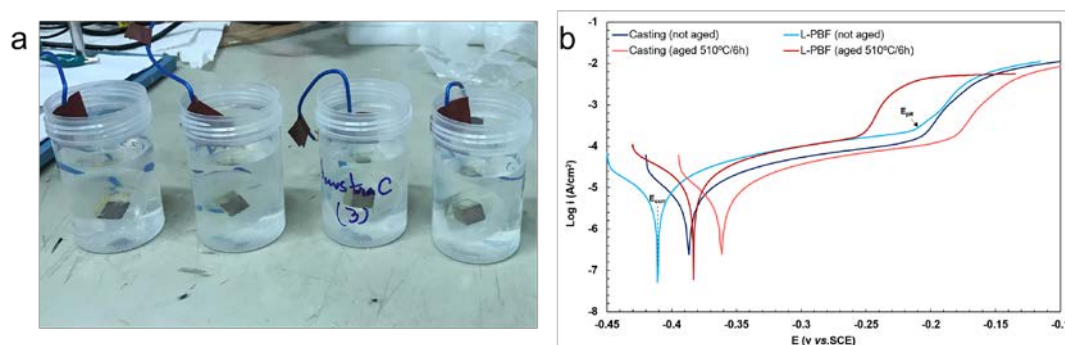


Fig. 2- a. Immersed cuboid specimens for electrochemical tests; b. polarization curves of the 18Ni300 manufactured by SLM and casting obtained after 7 days of immersion in a 0.1M HCl solution.

Aged 18Ni300 obtained by both routes has less negative E_{corr} values compared to the unaged condition, suggesting less susceptibility to corrosion when immersed in HCl solution probably due to the formation of nano intermetallic with Ni, Mo and Ti during the ageing treatment [8]. 18Ni300 manufactured with L-PBF (unaged) exhibited the higher ΔE value ($\sim 0.201\ \text{V}$), $\Delta E = |E_{\text{corr}} - E_{\text{pit}}|$, indicating better resistance to pitting corrosion. Aged L-PBF is more susceptible to pitting corrosion than the aged cast steel.



Fig. 2- a. Immersed cuboid specimens for electrochemical tests; b. polarization curves of the 18Ni300 manufactured by SLM and casting obtained after 7 days of immersion in a 0.1M HCl solution.

18Ni300 sample	E_{corr} (V vs. SCE)	E_{pit} (V vs. SCE)	ΔE (V)
L-PBF (not aged)	-0.411	-0.210	0.201
Casting (not aged)	-0.387	-0.203	0.178
L-PBF (aged 510°C/6h)	-0.361	-0.252	0.109
Casting (aged 510°C/6h)	-0.383	-0.185	0.198

4. CONCLUSIONS

From these preliminary experiments, the following conclusions can be summarized:

- Aged 18Ni300 produced by both routes is less susceptible to corrosion than not-aged steel when immersed in HCl solution which is very important for mould applications since this steel is used in the aged condition;
- The 18Ni300 manufactured by L-PBF with ageing is more susceptible to pitting corrosion than the aged cast steel.

FUNDING

This work was developed within the scope of the project CICECO-Aveiro Institute of Materials, UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financed by national funds through the FCT/MEC and co-financed by FEDER under the PT2020 Partnership Agreement, through POCI-01-0247-FEDER-039842.




REFERENCES

- [1] C. Tan *et al.*, "Design and additive manufacturing of novel conformal cooling molds," *Mater Des*, 196 (2020) 109147, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109147>
- [2] M. Mazur, P. Brincat, M. Leary, and M. Brandt, "Numerical and experimental evaluation of a conformally cooled H13 steel injection mould manufactured with selective laser melting," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 93 (1) (2017) 881–900, <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0426-7>
- [3] D. Carluccio, M. Bermingham, D. Kent, A. G. Demir, B. Previtali, and M. S. Dargusch, "Comparative Study of Pure Iron Manufactured by Selective Laser Melting, Laser Metal Deposition, and Casting Processes," *Adv Eng Mater*, 21 (7) (2019) 1–9, <https://doi.org/10.1002/adem.201900049>
- [4] B. Zabala *et al.*, "Mechanism-based wear models for plastic injection moulds," *Wear*, 440 (2019) 203105, <https://doi.org/10.1002/adem.201900049>
- [5] J. J. Yan *et al.*, "Selective laser melting of H13: microstructure and residual stress," *J Mater Sci*, 52 (20) (2017) 12476–12485, <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1380-3>
- [6] C. Turk, H. Zunko, C. Aumayr, H. Leitner, and M. Kapp, "Advances in maraging steels for additive manufacturing," *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte* 164 (3) (2019) 112–116, <https://doi.org/10.1007/s00501-019-0835-z>
- [7] D. F. S. Ferreira, G. Miranda, F. J. Oliveira, and J. M. Oliveira, "Conventionally and SLM-manufactured 18Ni300 steel: mechanical and tribological behaviour in dry sliding against PP40 composite," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 122 (2022) 1245-1258, <https://doi.org/10.1007/s00170-022-09972-w>
- [8] D. F. S. Ferreira, J. S. Vieira, S. P. Rodrigues, G. Miranda, F. J. Oliveira, and J. M. Oliveira, "Dry sliding wear and mechanical behaviour of selective laser melting processed 18Ni300 and H13 steels for moulds," *Wear* 488–489 (2022) 204179. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204179>



CP4

ELECTROCHEMICAL ASSESSMENT OF CORROSION-FATIGUE DEGRADATION STAGES

A. M. P. Simões^{1*} ; F. A. Canut² ; L. Reis³ ; I. N. Bastos⁴ ; E. N. Mamiya² 

¹ CQE - Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbon, Portugal, alda.simoese@tecnico.ulisboa.pt

² Department of Mechanical Engineering, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil; felipe.canut@gmail.com

³ IDMEC - Instituto de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbon, Portugal

⁴ Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 28.625-570 Nova Friburgo, RJ, Brazil

* Corresponding author

<https://doi.org/10.34637/zz27-pa50>

ABSTRACT

The study is focussed on the joint effect of corrosion and mechanical cyclic stresses observed on mooring chains of Floating Production Storage and Offloading (FPSO) units. The tests were performed using grade R4 steel in artificial sea water, under stress-controlled and fully reversed loading. The corrosion-fatigue degradation was monitored using open circuit potential measurements simultaneously with the cyclic mechanical load. The open circuit potential response varies during the corrosion-fatigue test, depending on the stage of degradation of the material. This technique has proven to be capable of identifying important phenomena, such as crack initiation and crack propagation, on the material under corrosion-fatigue loading condition.

Keywords: Corrosion-fatigue, Corrosion potential, Grade R4 steel

1. INTRODUCTION

Many offshore structures undergo corrosion-fatigue (CF) during the in-service period, which leads to significant costs and constitute a technological challenge. While the synergetic nature of CF makes its assessment very complex, electrochemical properties were used in previous studies to assess the damage evolution in CF experiments [1]. Recent studies [2] have shown that the corrosion potential evolution during corrosion-fatigue tests can provide information on the damage mechanism. The electrochemical measurements under spontaneous state are influenced by mechanical stress and strain presences [3], however, their relationship is not straightforward. The present study focuses on the monitoring of in-situ CF testing and assessment the detrimental phenomena of grade R4 steel. The degradation evolution was monitored using corrosion potential measurements during the application of the cyclic mechanical loading. For the purpose, an electrochemical cell in which the specimen was submitted to cyclic stress and compression was constructed – Fig. 1. The cyclic load was applied with a ratio $R = S_{a,min}/S_{a,max} = -1$, with S_a =applied stress, with a frequency of 1.0 Hz. For the results presented, the stress went from +500 MPa to -500MPa. The open circuit potential was monitored for a time interval

with a frequency much higher than that of the applied load vs. the Ag/AgCl (sat) reference electrode. For a certain number of cycles, N_i , and considering the number of cycles to corrosion fatigue failure, N_f , the evolution of the potential transients was observed and interpreted.

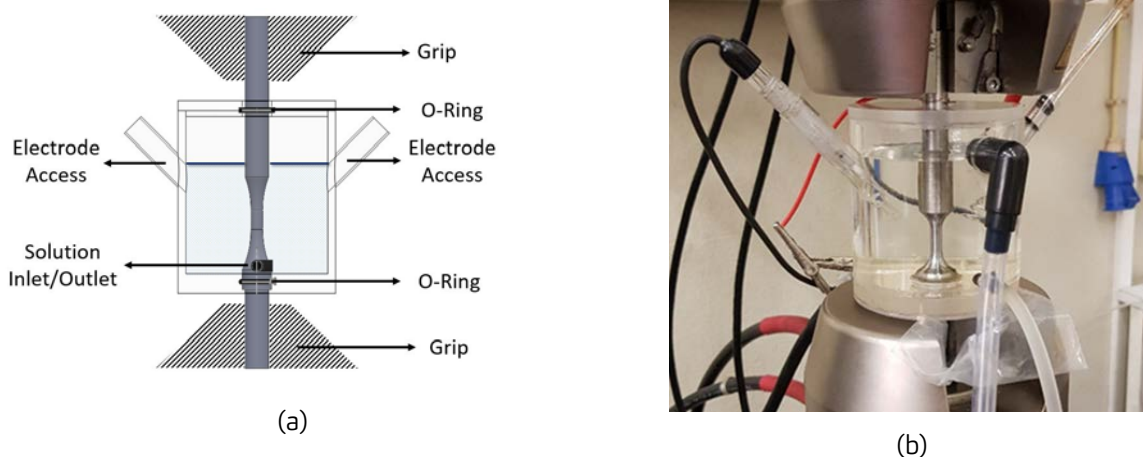


Fig.1 – Electrochemical cell schematic (a) and image of the experimental set-up (b).

Note: in the results presented, only the specimen (working electrode) and a reference electrode were used.

2. DESCRIPTION

The open circuit potential (OCP) acquired signal reveals small cyclic fluctuations around a mean value – Fig. 2, with same frequency of the mechanical loading (1.0 Hz) and three distinctive responses were identified. At the first stage, the OCP signal showed a pure sinusoidal waveform, with ~ 0.5 mV of amplitude, which is assigned to a purely elastic deformation of a damage-free material. At the second stage, the signal has a smaller amplitude while a visible distortion suggests the presence of heterogeneities on the specimen, such as pits or cracks.

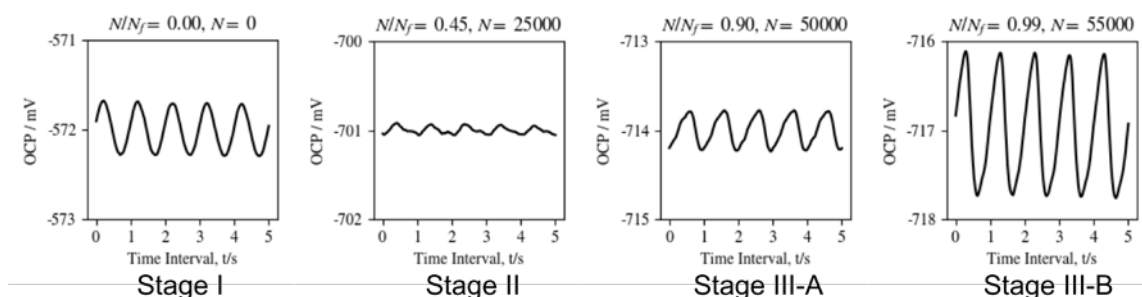


Fig. 2 – Typical corrosion potential response shapes during CF tests ($S_a = 500$ MPa, $R = -1$).

At this point, corrosion products were visibly accumulated on the surface of the specimen. In the final stage, beyond $\sim 90\%$ of CF life, the OCP response resembles a sawtooth shape, with higher amplitude,



which is likely associated with the crack propagation under the tensile cycle. A rapid growth of the amplitude was also observed at the final cycles.

3. CONCLUSIONS

The corrosion-deformation damage was monitored by the periodic fluctuations of the OCP, which is strongly correlated with the stage of degradation. A sinusoidal-type potential fluctuation in the initial stage, followed by a distorted waveform in the second stage and sawtooth wave form on the third stage, were identified. The first and second stages are likely related to the crack initiation regime whereas the third stage is associated with the crack propagation regime.

ACKNOWLEDGEMENTS

Funding by Petrogal S.A./ISPG Brasil S.A., ANP (Brazil, Contract number 19103-1), CNPq (Contracts 310063/2018-3), F. Apoio Pesquisa do Distrito Federal (Contract 0193.001522/2016), CAPES (Finance Code 001) and FCT (contracts UIDB/50022/2020, UIDB/00100/2020, UIDP/00100/2020).

REFERENCES

- [1] Tada, E., Tsuru, T., Oltra, R., Synchronised current analysis for corrosion fatigue of iron, Second International Conference on Corrosion-Deformation Interactions, Nice, France, 1996.
<https://doi.org/10.1111/ffe.13079>.
- [2] Klein, M., Frieling, G., Walther, F., Corrosion fatigue assessment of creep-resistant magnesium alloys DieMag422 and AE42. *Eng. Fract. Mech.* 185 (2017) 33–45.
<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.02.024>.
- [3] Akid, R., Dmytrakh, I., Influence of surface deformation and electrochemical variables on corrosion and corrosion fatigue crack development, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 21 (1998) 903–911.
<https://doi.org/10.1046/j.1460-2695.1998.00074.x>.



CP5

REDUÇÃO ELECTROQUÍMICA DE IÕES DE TERRAS RARAS E O SEU EFEITO NA CORROÇÃO DE METAIS

M. Oliveira^{1,*} ; A.C. Bastos¹ ; S. Kallip² ; M. Zheludkevich³ , M. G. S. Ferreira¹ ¹ CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e DEMaC – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, mpo@ua.pt² Institute of Chemistry, University of Tartu, Ravila 14a, 50411, Tartu, Estonia³ Institute of Materials Research, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Max-Planck-Straße 1, Geesthacht 21502, Germany

* a quem deve ser dirigida a correspondência

<https://doi.org/10.34637/bk9k-f155>

RESUMO

Os iões de terras raras estão entre os inibidores de corrosão de nova geração mais promissores. No entanto, foram encontradas condições onde a corrosão é acelerada na presença destes iões [1]. O caso mais relevante devido à sua importância é o aumento da corrosão do zinco no par galvânico zinco-ferro. Esse aumento está associado a uma reacção catódica adicional inesperada que é observada nas curvas de polarização obtidas experimentalmente. Esta nova redução corresponde a corrente catódica adicional que aumenta a oxidação do ânodo do par galvânico. Nesta comunicação analisa-se o impacto prático desta aceleração no par Zn-Fe e no aço galvanizado e procura-se identificar a natureza da nova reacção catódica.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão, Corrosão galvânica, Terras raras, Cério.

1. INTRODUÇÃO

Iões de terras raras têm sido propostos para o controlo da corrosão de ligas de alumínio, magnésio, ferro (aço-carbono e aços inoxidáveis), zinco e aço galvanizado [2]. Estes iões têm sido testados como inibidores solúveis em soluções aquosas, na formação de camadas de conversão, no passo de colmatagem da anodização do alumínio e como pigmentos anticorrosivos em revestimentos orgânicos (por vezes incorporados em nano- ou micro-reservatórios para libertação controlada) [2]. O mecanismo de inibição é atribuído à reacção desses iões com os iões OH⁻ gerados nas regiões catódicas, de onde resulta a precipitação de uma camada de óxido/hidróxido que cobre a área catódica e bloqueia a sua actividade.

2. DESCRIÇÃO

Em alguns estudos a corrosão foi acelerada, e não atenuada, na presença de iões Ce³⁺ [1,3]. Um exemplo é o caso do par galvânico zinco-ferro. Na Fig. 1 a) apresenta-se a corrente galvânica no par zinco-ferro imerso em NaCl 0,05 M NaCl e na mesma solução contendo nitrato de cério numa concentração de 0,01 M. Verifica-se que a corrente galvânica é muito superior na presença de Ce³⁺. Essa corrente significa maior redução no cátodo (ferro) e concomitante maior oxidação do zinco. Voltamogramas obtidos com eléctrodo de platina nesses meios mostram que na presença de Ce³⁺ existe uma redução adicional que é responsável pela corrente extra descrita atrás – Fig. 1 b). O mesmo foi observado em eléctrodos de ferro puro, com outras terras raras (Ce, La, Y, Pr) e sais de terras raras com outros aniões (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CH₃COOH⁻). A natureza da redução suplementar ainda não está cabalmente identificada. Algumas hipóteses como i) redução do ião nitrato, ii) redução de Ce(III), iii) redução do Ce(IV) após oxidação prévia do Ce(III), e iv) redução de H⁺(aq) quimicamente gerado pela hidrólise de Ce(III), foram descartadas num estudo anterior [1]. A hipótese então proposta foi a de que esta redução adicional corresponde à

evolução de hidrogénio devido à redução de moléculas de água da esfera de hidratação de aqua-complexos de Ce^{3+} (e outros RE^{3+}) [1,4].

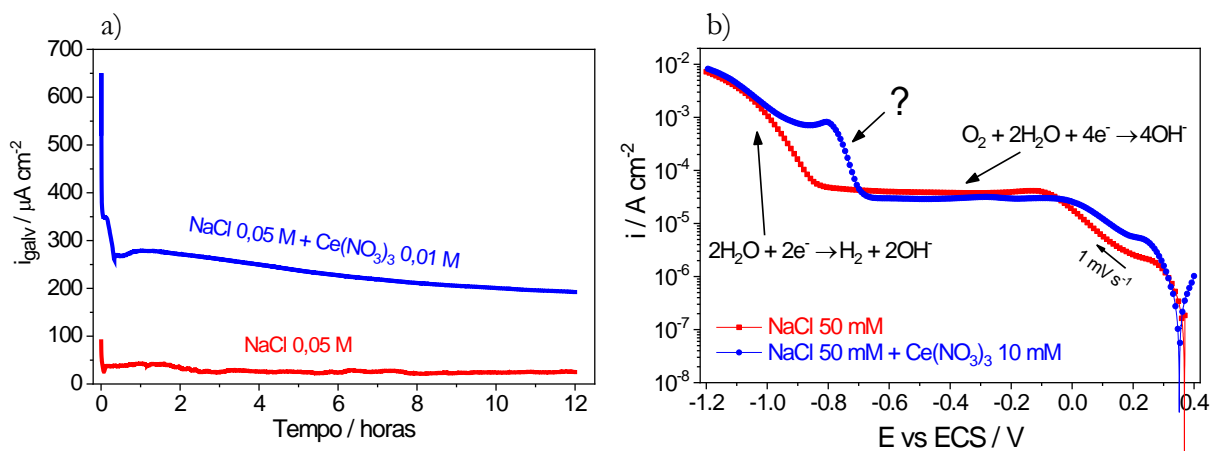


Fig. 1 – a) Corrente galvânica medida entre um eléctrodo de zinco e outro de ferro (ambos com $0,785 \text{ cm}^2$ de área; densidade de corrente definida relativamente à área de um dos eléctrodos) imersos em $\text{NaCl } 0,05 \text{ M}$ com e sem iões Ce^{3+} ; b) voltamogramas das reduções à superfície da platina imersa em $\text{NaCl } 0,05 \text{ M}$ com e sem iões Ce^{3+} , evidenciando a redução do O_2 dissolvido em água, a redução da água com evolução de H_2 e uma onda voltamétrica de natureza desconhecida.

A aceleração da corrosão na presença de iões de terras raras raramente é detectada e parece acontecer em circunstâncias muito específicas que ainda precisam ser esclarecidas. Sabe-se que a aceleração tem lugar em alguns pares galvânicos cujo potencial é mais negativo do que $-0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ($\text{ECS} = \text{eléctrodo de calomelanos saturado}$). O caso mais importante parece ser o aço galvanizado, que é amplamente utilizado em todo o mundo. Enquanto a camada de zinco permanece intacta, os iões de terras raras proporcionam boa inibição da sua corrosão. No entanto, quando a base ferrosa fica exposta (zonas de corte, defeitos), ocorre a reacção de redução adicional a qual aumenta o consumo de zinco e pode reduzir significativamente a vida útil do material. Este trabalho avalia o impacto desta reacção de redução na durabilidade do aço galvanizado.

3. CONCLUSÕES

A corrosão do aço galvanizado intacto é menor na presença de iões Ce^{3+} . Se existirem defeitos que expõem o substrato, a oxidação da camada de zinco é acelerada nas primeiras horas de exposição. A aceleração cessa a longo prazo. A protecção catódica oferecida pela camada de zinco foi mantida em todos os casos.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Oliveira, A.C. Bastos, S. Kallip, T. Hack, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Corrosion inhibition and acceleration by rare earth ions in galvanic couples, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) C642-C648. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0761916jes>
- [2] M. Forsyth, B. Hinton, (Eds.), Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors, Woodhead Publishing (2014).
- [3] S. Kallip, A.C. Bastos, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, and M.G.S. Ferreira, Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials. *Electrochem. Commun.* 20 (2012)101-104. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.elecom.2012.04.007>
- [4] M. Tran, P. Dubot, and E. M. M. Sutter, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 937-944. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.025>

**CP6****AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À EXPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE MADEIRAS TERMO-MODIFICADAS**

D. Godinho^{1,2*}; S. Araújo¹; T. Paiva²; C. Ferreira²; T. Quilhó¹; J. Gominho¹; T. C. Diamantino²

¹*Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017, Lisboa, Portugal*

²*Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P. (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal, delfina.godinho@lneg.pt*

** a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/kx9w-vm69>

RESUMO

Em sentido lato pode-se afirmar que a madeira sofre biocorrosão, o que constitui um fator limitante para a sua aplicação no exterior, caso não haja uma proteção adequada. A termo-modificação é um dos métodos utilizados para aumentar a durabilidade da madeira. Uma das vantagens deste processo é que não requer qualquer tipo de adição de químicos. A temperatura utilizada no processo induz alterações químicas dos constituintes da matriz celular que promovem o aumento da durabilidade aos agentes bióticos e abióticos, mas também provoca alterações nas propriedades mecânicas, nomeadamente a diminuição do módulo de elasticidade (MOE) e de rotura (MOR).

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da durabilidade da madeira termo-modificada de 3 espécies: o pinheiro-bravo (*Pinus pinaster*), a principal espécie utilizada pela indústria portuguesa de madeira sólida, a acácia (*Acacia melanoxylon*) e o freixo (*Fraxinus excelsior*). Amostras destas madeiras termo-modificadas foram depois, expostas durante 2 anos em duas estações de ensaio representativas de dois ambientes diferentes, no Lumiar (ambiente urbano) e em Sines (ambiente marítimo/industrial).

A avaliação da resistência da madeira à exposição atmosférica, incluiu a recolha de amostras ao longo de 24 meses de exposição e a análise das superfícies das amostras por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com acessório de refletância total atenuada (ATR) e por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com um espectrómetro de raios X de energia dispersiva (EDS) associado.

Os resultados preliminares indicam um comportamento semelhante para todas as madeiras expostas em ambas as estações. Verificou-se, contudo, que embora se tivesse observado o aparecimento de fendas e de inúmeras partículas na superfície de todas as madeiras, houve uma maior incidência nas expostas em Sines (zona com maiores variações de humidade e temperatura), nomeadamente nas amostras de 9 meses, onde se observaram na superfície cristais de NaCl, devido à proximidade desta estação da orla marítima. Os espetros de FTIR-ATR indicam ter ocorrido diminuição do teor em hemiceluloses e de lenhina na superfície das amostras principalmente nas amostras recolhidas após os 24 meses de exposição, tanto em Sines como no Lumiar.

Palavras-chave: Madeira termo-modificada, Exposição atmosférica, Degradação superficial, Durabilidade



1. INTRODUÇÃO

A principal espécie utilizada pela indústria portuguesa de madeira sólida é o pinheiro-bravo, no entanto, o freixo e a acácia, podem também ser valorizados como matéria-prima. O freixo é uma espécie que já se encontra em comercialização, nomeadamente pela empresa Santos & Santos (empresa parceira neste estudo), e sendo uma madeira pouco durável quando exposta no exterior, a termo-modificação pode permitir melhorar o seu comportamento. A valorização da madeira de acácia por ser uma espécie invasora permitirá um melhor ordenamento florestal, reduzindo o risco de incêndios. Permitirá, também, ter outras espécies alternativas ao pinheiro-bravo, que tem vindo a ser fustigado pelos incêndios nos passados anos [1].

A madeira é um material biodegradável e isto é um fator limitante para a sua aplicação na construção. A rápida alteração da aparência da madeira por agentes abióticos (como a radiação solar ou poluição atmosférica) ou bióticos (por exemplo, colonização inicial por fungos), coloca o material em desvantagem face a outros que se sabe serem mais resistentes às condições ambientais [2]. Além disso, quando a madeira é exposta a uma elevada humidade, pode ser degradada por fungos de podridão ou infestada por insetos. O tratamento térmico é um processo de modificação da madeira baseado na transformação química dos constituintes da madeira por transferência de calor. Melhora principalmente a resistência da madeira à deterioração e fornece estabilidade dimensional alterando as características de absorção da humidade; no entanto conduz ao enfraquecimento das propriedades mecânicas [2]. Embora estes fenómenos tenham vindo a ser estudados, são escassos os estudos que dão ênfase ao efeito dos fatores abióticos sobre a madeira, principalmente em ambientes mais severos, como a exposição marítima, industrial e urbana.

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a durabilidade da madeira do freixo, da acácia e do pinheiro-bravo para aplicações no exterior e em ambientes mais severos, tendo por referência o conhecimento existente sobre a madeira termo-modificada de pinheiro-bravo.

2. DESCRIÇÃO

A madeira de acácia foi fornecida pela empresa Parques de Sintra – Monte da Lua, Sintra. A madeira de pinheiro-bravo e de freixo foram fornecidas pela empresa Santos & Santos Madeiras, Febres, responsável pelo processo de termo-modificação de todas as madeiras, tendo sido usada uma temperatura média de 210°C.

Foram expostas madeiras sem tratamento e termo-modificadas em duas estações de ensaio atmosféricas. No Lumiar (ambiente urbano) (corrosividade C2 para o aço) e em Sines (ambiente marítimo e industrial) (corrosividade C5 para o aço) [3]. De forma a avaliar a resistência à exposição atmosférica foram retiradas amostras aos tempos de 9, 12 e 24 meses. Foi realizada a sua caracterização química através de FTIR-ATR. As amostras foram também observadas por SEM/EDS. Os espectros de FTIR-ATR indicam ter ocorrido diminuição do teor em hemiceluloses e de lenhina na superfície das amostras recolhidas após 24 meses de exposição, tanto em Sines como no Lumiar. Nas imagens de SEM/EDS observaram-se várias fendas e inúmeras partículas na superfície de todas as madeiras, embora com maior incidência nas expostas em Sines (zona com maiores variações de humidade e temperatura), nomeadamente nas amostras de 9 meses onde se observaram na superfície cristais de NaCl, devido à proximidade desta estação da orla marítima (Figuras 1 e 2). Nas amostras expostas no Lumiar, foram detetadas essencialmente partículas com Si.

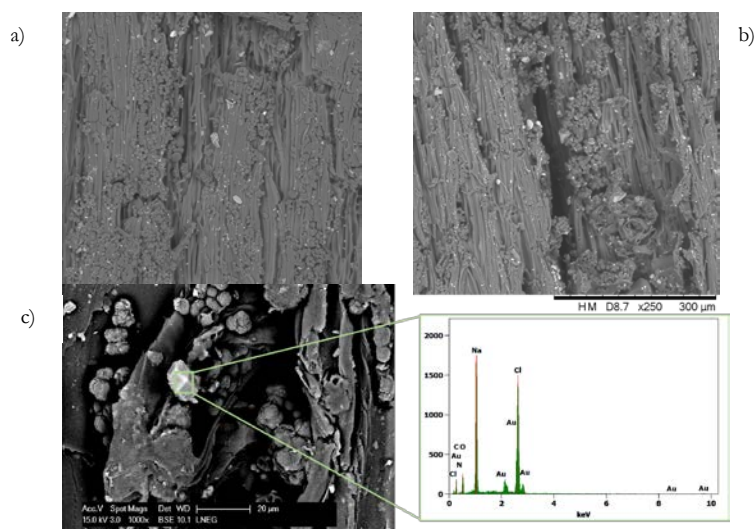


Fig. 1 - Amostras de acácia termo-modificada expostas durante 9 meses no Lumiar (a) e em Sines (b) onde são visíveis cristais de NaCl (c).

Em ambos os ambientes todas as madeiras apresentaram um comportamento muito semelhante, nomeadamente a degradação da lenhina e da hemicelulose, o que já tinha sido reportado por outros autores [2]. Aparentemente, a acácia modificada apresentou um melhor comportamento em relação ao aparecimento de fendas. Os resultados obtidos para o pinheiro-bravo, a espécie de referência neste estudo, foram os expectáveis face aos encontrados noutros estudos [2].

3. CONCLUSÕES

Em todas as amostras foi detetada degradação de lenhina e de hemiceluloses independentemente do local de exposição. Foi possível verificar que houve uma maior incidência de fendas na superfície das amostras que estiveram expostas em Sines, num ambiente marítimo-industrial devido à presença de cristais de NaCl, sendo estas mais evidentes nas madeiras termo-modificadas. Embora, o estudo ainda decorra, pode-se concluir que a acácia modificada revelou um comportamento ligeiramente superior, em relação ao aparecimento de fendas, indicativo de uma maior estabilidade dimensional, mesmo em ambientes mais agressivos. Os resultados preliminares deste trabalho não permitem ainda concluir se a termo-modificação permite um aumento significativo do tempo de vida destas madeiras quando aplicadas no exterior em ambientes severos.



REFERÊNCIAS

- [1] Centro Pinus, "A Fileira do Pinho em 2018 Indicadores da Fileira do Pinho," 2019.
- [2] Godinho, D., de Oliveira Araújo, S., Quilhó, T., Diamantino, T., Gominho, J. Thermally Modified Wood Exposed to Different Weathering Conditions: A Review. *Forests* 12(10) (2021) 1400, <https://doi.org/10.3390/f12101400>.
- [3] [Exposure site Catalogue](#). Catalogue of atmospheric corrosion field exposure sites in Europe.



CP7

MAPEAMENTO E TRANSFERÊNCIA DE CONHECIMENTO PARA A INDÚSTRIA: ESTUDO DE CASO DA COMISSÃO TÉCNICA 43 – CORROSÃO METÁLICA

C. Fernandes^{1*} ; J. Leal¹ 

¹ CATIM, Rua dos Plátanos, 197, 4100-414 Porto, claudia.fernandes@catim.pt

** a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/zdh3-2w12>

RESUMO

A normalização assume um papel central do ciclo de gestão do conhecimento em diversas áreas de atuação técnico-científicas com valor acrescentado para a indústria nacional e para a sua afirmação e projeção internacional, nomeadamente na área da corrosão metálica dos seus processos, procedimentos e técnicas associadas.

Com o presente trabalho pretende-se apresentar o mapeamento da Comissão Técnica (CT) 43 – Corrosão Metálica e as suas práticas de produção e transferência de conhecimento para o tecido empresarial e para entidades do sistema científico e tecnológico nacionais e internacionais.

Torna-se essencial aumentar a visibilidade do trabalho efetuado pelas CTs nacionais, quer na transposição de conhecimento normativo europeu e internacional, quer na produção desse mesmo conhecimento normativo. As CTs nacionais permitem aumentar o reconhecimento nacional, europeu e internacional do conhecimento técnico nacional, assim como aumentar a participação das partes interessadas nacionais na génese e aplicação às práticas industriais e de I&D nacionais de preceitos, conceitos, técnicas e práticas inovadoras, contribuindo para competitividade da indústria nacional e para a sua afirmação antecipando tendências e criando sinergias de valor acrescentado para diversas partes interessadas (investigadores, universidades, empresas, associações empresariais, centros de interface, país e sociedade em geral).

Palavras-chave: Normalização, Corrosão metálica, Transferência de conhecimento, Centros de interface tecnológica

1. INTRODUÇÃO

A normalização nacional, nomeadamente a CT 43 – Corrosão metálica, assume um papel central na gestão e produção do conhecimento no âmbito da corrosão metálica, permitindo aos peritos técnicos nacionais participarem e influenciarem a produção e revisão de conhecimento normativo ao nível Europeu e Internacional [1]. Assim como potenciar a sua transferência para a prática industrial e para o ecossistema de I&D em diversos formatos [2], [3].

2. A CT 43 - CORROSÃO METÁLICA NO PANORAMA DA NORMALIZAÇÃO

A estrutura de normalização nacional está integrada num grupo mais vasto onde encontramos também a normalização Europeia (CEN) e a normalização internacional (ISO). O Organismo de Normalização Nacional (ONN) é o IPQ – Instituto Português da Qualidade que reconhece e delega competências de gestão nos Organismos de Normalização Setorial (ONS) [4], como é o caso do CATIM na temática da corrosão metálica.

Os temas normativos da corrosão metálica são tratados no âmbito da CT 43 – Corrosão Metálica [5], [6]:



- Normalização de noções básicas no domínio da corrosão e da proteção contra a corrosão, nomeadamente, terminologia, revestimentos inorgânicos, ensaios de corrosão, avaliação das probabilidades de corrosão nos diferentes sistemas;
- Normalização no domínio dos requisitos de desempenho da proteção contra a corrosão por revestimentos, excluindo os revestimentos orgânicos;
- Coordenação e informação sobre a corrosão e a proteção contra a corrosão relativa aos trabalhos efetuados.

A CT 43 tem representadas organizações da indústria e comércio (30.77%), PME (23.08%), universidades e centros de interface tecnológica (23.08%), administração (15.38%) e organizações de aplicação de normas (7.69%) [5], [6]. Esta distribuição relativa à tipologia das organizações permite que as partes interessadas se façam representar e que interesses diversos sejam acautelados, discutidos e integrados nos documentos produzidos e nas posições nacionais emitidas. O facto de um dos princípios da normalização ser o consenso aumenta a confiança nos resultados produzidos e na sua aplicabilidade à indústria e a outras partes interessadas.

Esta comissão técnica tem mapeadas e participa de forma ativa nos trabalhos de três comités Europeus CEN (CEN/TC 219 - *Cathodic protection*; CEN/TC 240 - *Thermal spraying and thermally sprayed coatings*; CEN/TC 262 - *Metallic and other inorganic coatings, including for corrosion protection and corrosion testing of metals and alloy*) e de dois comités internacionais ISO (ISO/TC 107 - *Metallic and other inorganic coatings*; ISO/TC156 - *Corrosion of metals and alloys*).

A CT 43 e o CATIM, enquanto ONS que coordena a área, têm enraizadas práticas de transferência do conhecimento normativo para o tecido empresarial, entidades de I&D, associações de empresas, consumidores e outras partes interessadas, nomeadamente com as seguintes atividades:

1. Transposição para a língua portuguesa de documentos normativos de referência e com impacto na indústria e no país – e.g. ensaios, qualidade das matérias-primas, processos;
2. Promoção de projetos de inovação e desenvolvimento na área da corrosão em cooperação com diversas partes interessadas nacionais e internacionais;
3. Transposição das normas para serviços de valor acrescentado para a indústria e para o país;
4. Investigação com base em normas e documentos normativos na área da corrosão – investigação e publicação de resultados e conclusões;
5. Inclusão de resultados da prática e da investigação nos documentos normativos nacionais, europeus e internacionais;
6. Potenciação de parcerias entre as partes envolvidas no processo normativos nacional, europeu e internacional.

A diferenciação pelo conhecimento e pelo acrescentar de valor torna-se um fator diferenciador das práticas de normalização nacionais que apenas se reconhecem quando as práticas de transferência para as partes interessadas estão sistematizadas e englobadas nas práticas de atividades das comissões técnicas e respetivos ONS.

3. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido pela CT 43 – Corrosão metálica, e pelo ONS CATIM permitiu não só a transposição para a língua portuguesa de documentos de base e de suporte à indústria como o trabalho e desenvolvimento de novos documentos normativos (novos ou revistos) com as tendências, problemas e desafios que enfrentamos na indústria nacional na área da corrosão metálica.



A participação em grupos de decisão como sejam a CT 43, e os seus grupos europeus ou internacionais, permite ao país e aos peritos técnicos uma afirmação ímpar da competência nacional e da indústria nacionais, alavancando processos e procedimentos alicerçados na temática da corrosão metálica. Permite também o avanço do conhecimento técnico científico na área e a sua transposição para a prática, muitas vezes antecipando tendências, a par com o acesso a redes de peritos de cariz mundial na área da corrosão metálica. Este trabalho vem chamar atenção para o papel da normalização enquanto catalisador da produção de conhecimento e da promoção de práticas de transferência para as partes interessadas.

AGRADECIMENTOS

- I. Todos os peritos técnicos da CT 43 – Corrosão metálica e às respetivas instituições representadas.
- II. Este estudo foi realizado no âmbito do projeto “INTERAKHTool_CATIM - Interact Tool for Knowledge Transfer” com a referência POCI-01-0246-FEDER-181289, co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE2020).

REFERÊNCIAS

- [1] Fernandes, C., Leal, J., Critical factors for leveraging technology transfer from a technological interface center to the industrial ecosystems: The case study of a metallography laboratory, *Materials, Methods & Technologies* (2022, no prelo), 16.
- [2] Leal, J., Duarte, P. Fernandes, C., Ferrite content determination method validation for use in duplex stainless steels: Traditional versus digital approaches, *Materials, Methods & Technologies* (2022, no prelo), 16.
- [3] Fernandes, C., Leal, J., Castro, P., Pacheco, V., Technological surveillance, knowledge transfer and SME's competitiveness through technology intelligence. *Eighth International Conference on Management, Technology and Learning for Individuals, Organisations and Society in Turbulent Environments*, Póvoa do Varzim, 7 a 9 de novembro, 2018.
- [4] IPQ, RPNP – Regras e procedimentos para a normalização portuguesa, 030/2020, versão 03 de 2020, 2020, documento em linha, http://www1.ipq.pt/PT/Normalizacao/RegrasProcedimentos/Documents/RPNP%20-%20030_2020.pdf (último acesso a 16/06/2022).
- [5] ONS CATIM/CT 43, Formulário de CT 43 – Corrosão Metálica. 2022, Documento interno.
- [6] IPQ, CT 043 - Corrosão Metálica, documento em linha <http://www1.ipq.pt/PT/Normalizacao/ComissoesTecnicas/Pages/CT/CT%20043.aspx> (último acesso a 16/06/2022).



CP8

A IMPORTÂNCIA DA NORMALIZAÇÃO NA INDÚSTRIAS DAS TINTAS E PRODUTOS DE PINTURA

C. S. Domingues^{1*} 

¹ *Associação Portuguesa de Tintas, Rua Dona Filipa De Vilhena, 9, 2º dto, 1000-134 Lisboa,*
cdomingues@aptintas.pt

** a quem deve ser dirigida a correspondência*

<https://doi.org/10.34637/xfak-f389>

RESUMO

A Comissão Técnica de Normalização N°3 (CT3) tem um papel importante na defesa dos interesses nacionais do setor das tintas e produtos de pintura, ao contribuir para o desenvolvimento de documentos normativos que permitem a validação de determinados tipos de tintas e esquemas de pintura, tornando os produtos nacionais mais competitivos face à concorrência exercida pelos produtos importados. É constituída por peritos de empresas e de Laboratórios de Estado, sendo responsável anualmente pela tradução de vários documentos, assim como pela votação de cerca de 180 documentos internacionais do *European Committee for Standardization* (CEN) e da *International Organization for Standardization* (ISO).

Palavras-chave: APT, IPQ, Normalização, Proteção anticorrosiva, Tintas

1. INTRODUÇÃO

Como Organismo de Normalização Sectorial (ONS), reconhecido pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ), a *Associação Portuguesa de Tintas* (APT) tem vindo a desenvolver, juntamente com a sua **Comissão Técnica de Normalização (CT3) – Tintas e Vernizes**, documentos normativos aplicados ao setor, assim como participado no processo de votações ISO e do CEN.

Estes documentos definem os métodos de ensaio de caracterização das tintas, da sua aptidão ao uso, do seu desempenho, da definição dos critérios que permitem a seleção de produtos, da sua utilização, do controlo e das características finais.

A CT 3 é constituída por três Subcomissões:

- **Subcomissão 1** – “*Métodos de Ensaio e Especificações Gerais*”
- **Subcomissão 2** – “*Proteção Anticorrosiva por Pintura: Métodos de Ensaio e Especificações*”
- **Subcomissão 3** – “*Produtos de Construção Civil*”

Para além do Programa de Normalização (PN), faz parte da atividade da CT3 acompanhar e votar anualmente cerca de 180 documentos que são enviados através do *CEN/TC 139*; *CEN/TC 298*, *ISO/TC 35*; *ISO/TC 256*, através do IPQ.

2. DESCRIÇÃO

A CT3 no ano de 2021 **votou 176 documentos do CEN e da ISO** e realizou duas reuniões que resultaram na publicação dos documentos descritos na Tabela 1. Estes processos consistem no envio,



por parte do CEN e ISO, de documentos normativos que são analisados pelos membros da CT3, votando assim as suas metodologias e aplicabilidades.

Em 2021 destacamos a revisão e tradução da **NP EN ISO 4618** (*Tintas e Vernizes - Termos e definições*) um importante documento auxiliar para todos os documentos trabalhados na CT3.

Tabela 1 – Documentos publicados em 2021 pela CT3 – Tintas e Vernizes.

Norma nacional	Título
NP EN ISO 8502 (partes 2-3-4)	<i>Preparação de substratos de aço antes da aplicação de tintas e produtos similares</i>
NP EN ISO 4618	<i>Tintas e Vernizes - Termos e definições</i>

A CT3 contém também na sua constituição 3 peritos que participam ativamente nas reuniões internacionais, essencialmente na discussão dos documentos da ISO/TC 35/SC14 “*Protective paint systems for steel structures*”.

É amplamente conhecido que a corrosão tem um impacto bastante significativo na economia de um país, bem como na sociedade e no meio ambiente. Os seus custos são estimados entre 3,1% e 3,5 % do PIB anual de um país. Ou seja, é crucial desenvolver metodologias que reduzem estes elevados impactos. As 9 normas que constituem a **NP EN ISO 12944** (*Tintas e Vernizes – Proteção anticorrosiva de estruturas de aço por esquemas de pintura*), foram traduzidas para português e publicadas já em 2022, e estão diretamente ligadas à proteção anticorrosiva de estruturas de aço, sendo de extrema importância para o nosso país, nomeadamente para a redução dos custos da corrosão nas estruturas de aço, uma vez que permite às empresas decidirem qual o melhor esquema de pintura aplicado a cada ambiente específico, dá recomendações ao nível do desenho das estruturas, do desenvolvimento de especificações de obras novas e de manutenção, da execução e supervisão dos trabalhos de pintura, quais as preparações de superfícies e de como validar os esquemas de pintura em laboratório de acordo com as gamas de durabilidade pretendidas. Este é um dos vários exemplos da relevância do trabalho desenvolvido pela CT3 para o país em geral e em concreto para o setor das tintas anticorrosivas.

Em 2022 estão previstos serem publicados 8 documentos normativos e votados 180 documentos internacionais.

3. CONCLUSÕES

O processo normativo tem uma importância muito acentuada na indústria das tintas e produtos de pintura, nomeadamente na proteção anticorrosiva de estruturas de aço, conferindo maior qualidade aos produtos, permitindo assim uma maior competitividade das empresas do setor. Um dos exemplos a destacar são as 9 normas da NP ISO 12944: 2022. Anualmente a CT3 é responsável pela tradução de vários documentos normativos e participa ativamente, com os seus peritos, em reuniões nacionais e internacionais.



Índice de autores

Autores	Trabalhos
Agüero, A.	CO6
Alves, I. N.	CO7, CO16
Araújo, M. E.	CO2
Araújo, S.	CP6
Audigié, P.	CO6
Azevedo, J.	CO10
Barreiros, M. A.	CP1
Bastos, A. C.	CO3, CO13, CP3, CP5
Bastos, I. N.	CO4, CP4
Bik, M.	CPI1
Bonk, A.	CPI1
Brett, C. M. A.	CO12
Burek, B. O.	CPI1
Burrell, C.	CO11
Cabral, A. M.	CO2
Campos, J.	CO1
Canut, F. A.	CP4
Carvalho, F.	CP2
Carvalho, M. J.	CO7, CO16
Cascalheira, J.	CO5
Castro, A.	CO1
Coelho, T.	CO1
Correia, J.	CO2
Diamantino, T. C.	CO6, CO7, CO8, CO9, CO16, CP2, CP6
Domingues, C. S.	CP8
Faia, P. M.	CO15
Fernandes, C.	CP7
Fernández-García, A.	CO16
Ferreira, C.	CP2, CP6
Ferreira, D. F. S.	CP3
Ferreira, M. G. S.	CO3, CO13, CP5
Ferro Rocha, A. M.	CO3, CP3
Figueira, I.	CO8, CO9
Fróis, A.	CO15
Galetz, M. C.	CPI1
Gil, M.	CO9
Godinho, D.	CP6



8^{AS} JORNADAS CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS

24 NOV 2022

Gominho, J.	CP6
Gonçalves, R.	CO16, CP2
Grégoire, B.	CPI1
Kallip, S.	CP5
Koerdt, A.	CO14
Leal, C. F.	CP2
Leal, J.	CP7
Lemos, M.	CP1
Lourenço, M. J.	CO9
Louro, C. S.	CO15
Mamiya, E. N.	CP4
Marques, M. J.	CP2
Meissner, T. M.	CPI1
Montes, R.	CO13
Neves, C.	CO13
Nogueira, C.	CPI2
Oliveira, F. J.	CP3
Oliveira, J. M.	CP3
Oliveira, M.	CP5
Oliveira, S.	CO1
Oskay, C.	CPI1
Paiva, T.	CO6, CO8, CO9, CP6
Páscoa, S.	CO16
Pedrosa, F.	CO6, CO8, CO9
Proença, C. S.	CO2, CP3
Quevedo, M. C.	CO13
Quilhó, T.	CP6
Rainho, S.	CO1
Reis, L.	CP4
Rodríguez, S.	CO6
Rosa, T.	CP2
Salak, A. N.	CO12
Santos, A. C.	CO15
Santos, L. F.	CO4, CO15
Schlereth, C.	CPI1
Senos, A. M. R.	CO3
Serrano, B.	CO2
Silva, E. R.	CO14
Silva, R.M.P.	CO4
Silva, T.	CO5
Simões, A. M. P.	CO4, CP4
Skovhus, T. L.	CO14



8^{AS} JORNADAS CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS

24 NOV 2022

Soares, E.	CO7
Solimani, A.	CP1
Suffredini, H. B.	CO4
Sushkova, A.	CO13
Sutter, F.	CO16
Tedim, J.	CO13
Tissot, I.	CP1
Tissot, M.	CP1
Vieira, J. M.	CO12
Vieira, D. E. L.	CO12
Wette, J.	CO16
Wilds, N.	CO10
Wilhelm, M.	CO13
Zheludkevich, M.	CP5



Comissão Organizadora

Teresa Cunha Diamantino
Ana Soares Vieira
Cristina Ferreira
David Loureiro
Fátima Pedrosa
Isabel Figueira Vasques
Isabel Nascimento Alves
Maria João Marques
Teresa Paiva Luís
Rita Gonçalves

Conselho Técnico Científico

Alda Simões (IST)
Alexandre Bastos (UA)
Alichandra Castro (Eurogalva)
Ana Maria Cabral (ISQ)
António Sequeira (Chemetall)
Carina Domingues (APT)
Cláudia Magalhães (OGMA)
Christopher Brett (UC)
Elisabete Almeida
Elsa Eustáquio (LNEC)
Isabel Tissot (Archeofactu)
João Azevedo (Sherwin-Williams)
João Machado (CIN)
João Salvador Fernandes (IST)
José Manuel Antelo
Jorge Correia (FCUL)
José Gomes
Leonor Corte-Real (Hempel)
Lurdes Almeida (EDP)
Luís Rocha (dtx-CoLab)
Mário Apolinário (AKZO Nobel)
Mário Ferreira (UA)
Rute Fontinha (LNEC)
Victor Lobo
Zita Lourenço (Zetacorr)



LMR – LABORATÓRIO DE MATERIAIS E REVESTIMENTOS

Estrada do Paço do Lumiar nº22, Ed. E r/c, 1649-038 Lisboa

Tel. 351 21 092 4651 / 351 21 092 4761

jornadas.cpm@lneg.pt

jornadascpm.lneg.pt