



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1006775-2 B1



(22) Data do Depósito: 02/04/2010

(45) Data de Concessão: 04/05/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CURÁVEL ABAIXO DE 120°C, USO DA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, PROCESSO DE MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM SUBSTRATO DE METAL, E, SUBSTRATO

(51) Int.Cl.: C09D 5/08; B32B 15/06; C23F 11/18; C09D 7/12; C09D 201/00.

(30) Prioridade Unionista: 03/04/2009 US 61/166,565; 14/04/2009 EP 09157874.0; 27/10/2009 US 61/255,262.

(73) Titular(es): AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V..

(72) Inventor(es): PETER VISSER; SCOTT ALAN HAYES.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010054463 de 02/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/112605 de 07/10/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/09/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CURÁVEL ABAIXO DE 120°C, USO DA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, PROCESSO DE Y A MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM SUBSTRATO DE METAL, E, SUBSTRATO. A invenção refere-se a uma composição de revestimento curável em baixa temperatura, compreendendo uma resina formadora de filme, um agente de cura para a resina formadora de filme e um sal de lítio.

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CURÁVEL ABAIXO DE 120°C, USO DA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, PROCESSO DE MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM SUBSTRATO DE METAL, E, SUBSTRATO

5 A presente invenção refere-se a uma composição para revestimento e seu uso como primer anticorrosivo.

Compostos de cromo hexavalente têm sido há muito tempo utilizados como inibidores de corrosão em tintas e revestimentos de conversão para superfícies de alumínio. No
10 entanto, o cromo hexavalente é tóxico, estando, portanto condenado a ser eliminado, por motivos ambientais, de segurança do trabalho e normativos. Apesar de muitos inibidores alternativos terem sido propostos, nenhum
pareceu ser tão bom, eficiente, irreversível e universal em
15 sua aplicação. Formulações isentas de cromo hexavalentes têm especial dificuldade em atender os padrões de resistência à corrosão baseados no ensaio de névoa de solução fisiológica dos ASTM B117, que é um método da indústria aeroespacial amplamente aceito. Ao longo dos
20 anos, várias opções promissoras para proteção contra a corrosão foram investigadas, porém a implementação foi problemática devido a problemas de compatibilidade com as tecnologias atuais.

Bucheit et al., *Corrosion Science*, 50 (1994) 205-
25 214, revela o pré-tratamento, anterior ao revestimento, de substratos de alumínio com uma solução aquosa que compreende carbonato de lítio e hidróxido de lítio.

Composições de revestimento que contêm compostos de lítio são reveladas na US 6,069,197 e EP 0 316 066. As
30 composições de revestimento diferem das soluções de pré-tratamento pelo fato de conterem uma resina formadora de filme. A US 6,069,197 revela composições de revestimento que compreendem partículas de liga de alumínio e lítio e um

polímero solúvel em água que contém grupos ácido-funcionais carboxílicos e/ou fosfino-carboxílicos. A EP 0 316 066 descreve uma composição inibidora de corrosão que compreende partículas de sílica substituídas por íons
5 inibidores de corrosão, como o lítio.

A NL 7800986 A descreve uma dispersão não aquosa como ingrediente anti-incrustante para revestimentos de base solvente para cascos de barco. A dispersão compreende um sal de lítio, sódio, berílio, magnésio ou cálcio, e um
10 fluoreto de triorganotina.

A US 5089304 descreve uma composição que provê propriedades anticorrosivas a substratos de cobre. A composição compreende um polibenzimidazol, um solvente orgânico, e opcionalmente, um sal inorgânico como o cloreto
15 de lítio, para aumentar a solubilidade do polibenzimidazol.

A US 2007/106018 A refere-se a composições de revestimento de cura por umidade à base de polímeros funcionais de isocianato. As composições provêem propriedades anticorrosivas aos substratos de aço. A
20 composição opcionalmente compreende um catalisador. Catalisadores apropriados incluem compostos de estanho, aminas, amidinas, guanidinas, compostos de zinco, compostos de cobalto, compostos de bismuto e sais de lítio.

A WO 2008/138384 A descreve uma composição de
25 revestimento removível para revestimento temporário de peças de turbina. A composição compreende um polisiloxano, solvente orgânico, e um enchimento. O enchimento pode ser selecionado entre pó de carbono, pó metálico, carbonato de estrôncio, carbonato de cálcio, carbonato de sódio,
30 carbonato de lítio, carbonato de magnésio, e suas misturas.

O objetivo da presente invenção é prover uma composição de revestimento curável em baixa temperatura com boas propriedades anticorrosivas que seja fácil de fazer

com materiais comercialmente disponíveis e relativamente baratos, e que tenha um sólido desempenho reprodutível. Além disso, é objetivo da presente invenção prover uma composição de revestimento anticorrosivo que tenha
5 sensibilidade reduzida à formação de bolhas.

Esses objetivos são atingidos pela composição de revestimento de acordo com a presente invenção, que compreende uma resina formadora de filme, um agente curador para a resina formadora de filme e um sal de lítio.

10 A composição de revestimento de acordo com a presente invenção é capaz de prover melhor passivação de riscos durante os testes de corrosão, o que se reconhece por um risco brilhante, enquanto outros sistemas de revestimento isentos de cromo hexavalente apresentam riscos
15 escuros deteriorados após exposição a um teste ASTM B117. A composição de revestimento de acordo com a presente invenção tem também boa resistência à corrosão filiforme, tempo de vida útil da mistura e estabilidade. Apresenta também sensibilidade reduzida à formação de bolhas osmótica
20 e/ou induzida por corrosão.

Isso é surpreendente, pois o que seria esperado é que a adição de um sal de lítio solúvel em água a uma composição de revestimento aumentaria a sensibilidade à água da dita composição de revestimento, resultando em mais
25 formação de bolhas osmótica e portanto, sistemas de revestimento anti-corrosão insatisfatórios.

Surpreendentemente, no entanto, observou-se agora que a adição de um sal de lítio solúvel em água a uma composição de revestimento anticorrosivo pode até reduzir a
30 formação de bolhas e melhorar a resistência à corrosão.

A composição de revestimento de acordo com a presente invenção convenientemente é uma composição de revestimento líquido. A composição pode compreender um

diluyente líquido volátil, como um solvente orgânico volátil ou água. A composição pode ser à base de água, à base de solvente, ou isenta de solvente. O termo "isenta de solvente" é definido como contendo um teor de diluyente líquido volátil total, inclusive água e solvente orgânico, de menos de 5% do peso. O termo "à base de água" é definido como contendo pelo menos 5% do peso de diluyente líquido volátil, pelo menos 50% do peso total do diluyente do líquido volátil sendo água. O termo "à base de solvente" é definido como tendo um teor de diluyente líquido volátil total, incluindo água e solvente orgânico, de pelo menos 5% do peso, mais de 50% do peso total do diluyente do líquido volátil sendo solvente orgânico.

A composição de revestimento de acordo com a presente invenção é curável em baixa temperatura, o que significa que é curável, isto é, pode formar uma rede, em uma temperatura abaixo de 120°C, preferivelmente abaixo de 100°C, mais preferivelmente abaixo de 80°C, ainda mais preferivelmente abaixo de 50°C, e mais preferivelmente em condições ambientes.

A resina formadora de filme pode ser selecionada entre, por exemplo, resinas de epóxi, resinas hidróxi-funcionais (como poliésteres e (met)acrilatos), resinas com 1 ou mais grupos hidroxil bloqueados (como acetais), resinas de oxazolidina, resinas funcionais de ácido carboxílico, poliacrilatos, poliuretanos, poliéteres, ésteres poliaspárticos, isocianatos (bloqueados), resinas mercapto-funcionais, resinas amino-funcionais, resinas amido-funcionais, resinas imida-funcionais (por exemplo, maleimida), resinas alquídicas, resinas contendo pelo menos uma ligação insaturada olefinicamente, resinas contendo silano, resinas de polisiloxano, resinas de acetoacetato, resinas fluoretadas funcionais (= curáveis), e suas

misturas e híbridos. Resinas de epóxi e poliuretanos são as resinas preferidas para uso na composição de acordo com a presente invenção. As resinas hidróxi-funcionais preferivelmente têm uma funcionalidade hidróxi entre 2,1 e 3,5, e um peso de equivalência de pelo menos 200 g/mol, à base de sólidos.

No relatório, o termo "resina formadora de filme" inclui monômeros ou oligômeros que durante a cura do revestimento formam um sistema polimérico. Exemplos desses monômeros ou oligômeros são siloxanos (por exemplo, tetraalcoxisilano ou silanos funcionalizados com epóxi, amina, mercaptano ou funcionalidades olefínicas), sozinhos ou combinados a monômeros ou oligômeros orgânicos. O sistema polimérico pode ser formado a partir dos monômeros ou oligômeros por várias tecnologias, incluindo tecnologia sol-gel.

A resina está preferivelmente presente na composição de revestimento de acordo com a presente invenção em uma quantidade de 30-90% do volume, mais preferivelmente 40-80% do volume, e mais preferivelmente 45-55% do volume, com base na soma dos volumes dos componentes não voláteis da composição de revestimento. Os volumes dos componentes não voláteis podem ser medidos diretamente, ou podem ser calculados à base de suas densidades.

A composição de revestimento contém ainda um agente curador para a resina formadora de filme, sendo que o tipo depende da natureza da resina formadora de filme.

As composições de revestimento à base de resina de acetoacetato preferivelmente contém um agente curador à base de cetimina.

As composições contendo resina de epóxi preferivelmente contém um agente curador de amina alifático

ou aromático, um agente curador de poliamida, ou um agente curador à base de tiol. Resinas de epóxi adequadas são Bisfenol A, Bisfenol F, Bisfenol A/F, Novolac e resinas de epóxi alifático. Agentes curadores de amina adequados são

5 aminas alifáticas e seus adutos (por exemplo, Ancamine® 2021), fenalcaminas, aminas cicloalifáticas (por exemplo, Ancamine® 2196), amido aminas (por exemplo, Ancamide® 2426), poliamidas e seus adutos, e suas misturas. A proporção epóxi / NH das composições de revestimento do

10 tipo de epóxi-amina fica preferivelmente na faixa de 0,6 a 2,0, mais preferivelmente 0,8 a 1,7. Para composições de revestimento de epóxi-amina à base de solvente, a proporção epóxi / NH é preferivelmente 0,6 a 1,4, mais preferivelmente 0,8 a 1,2, e mais preferivelmente na faixa

15 de 0,85 a 1,1. Para composições de revestimento à base de água, a proporção epóxi / NH é preferivelmente 0,6 a 2,0, mais preferivelmente 0,9 a 1,7, e mais preferivelmente na faixa de 1,3 a 1,7.

Os agentes curadores preferidos para resinas

20 hidróxi-funcionais são isocianatos e isocianuratos. Agentes curadores de isocianato adequados são poliisocianatos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, como trimetileno diisocianato, 1-2-propileno diisocianato, tetrametileno diisocianato, 2,3-butileno diisocianato, hexametileno

25 diisocianato, octametileno diisocianato, 2,4-trimetil hexametileno diisocianato, 2,4,4-trimetil hexametileno diisocianato, dodecametileno diisocianato, α,α' -dipropil éter diisocianato, 1,3-ciclopentileno diisocianato, 1,2-ciclohexileno diisocianato, 1,4-ciclohexileno diisocianato,

30 4-metil-1,3-ciclohexileno diisocianato, 4,4'-diciclohexileno diisocianato metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diciclohexileno diisocianato metano, m- e p-fenileno diisocianato, 1,3- e 1,4-bis(isocianato metil) benzeno,

1,5-dimetil-2,4-bis(isocianato metil) benzeno, 1,3,5-triisocianato benzeno, 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, 2,4,6-tolueno triisocianato, $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrametil o-, m-, e p-xilileno diisocianato, 4,4'-difenileno diisocianato metano, 4,4'-difenileno diisocianato, 3,3'-dicloro-4,4'-difenileno diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, isoforona diisocianato, transvinilideno diisocianato, e misturas dos poliisocianatos mencionados acima.

Adutos de poliisocianatos também são adequados, por exemplo, biuretos, isocianuretos, alofonatos, uretdionas e suas misturas. Exemplos desses adutos são o aduto de duas moléculas de hexametileno diisocianato, ou isoforona diisocianato em um diol, como o etileno glicol, o produto de reação de 3 moléculas de hexametileno diisocianato e 1 molécula de água, o aduto de 1 molécula de trimetilol propano em 3 moléculas de isoforona diisocianato, o aduto de 1 molécula de pentaeritritol em 4 moléculas de tolueno diisocianato, o isocianurato de hexametileno diisocianato (Desmodur® N3390, da Bayer), a uretdiona de hexametileno diisocianato (Desmodur® N3400, da Bayer), o alofonato de hexametileno diisocianato (Desmodur® LS 2101, da Bayer), e o isocianurato de isoforona diisocianato (Vestamate® T1890, da Hüls). Além disso, (co)polímeros de monômeros funcionais de isocianato como o isocianato benzil α, α' -dimetil-m-isopropenil benzil, são adequados para uso. Por fim, seus isocianatos e adutos mencionados acima podem estar presentes na forma de isocianatos bloqueados ou latentes.

O teor não volátil da composição de revestimento é preferivelmente de 35-98% do peso, mais preferivelmente 65-85% do peso, e mais preferivelmente 70-80% do peso. Para composições de revestimento à base de água, o teor não

volátil está mais preferivelmente na faixa de 40-45% do peso.

O Teor Orgânico Volátil (COV) da composição de revestimento (determinado de acordo com ASTM D3960), de acordo com a presente invenção, pode ser de mais de 700 g/l, mas é preferivelmente de menos de 350 g/l, mais preferivelmente menos de 250 g/l.

O sal de lítio que está presente na composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode ser um sal de lítio inorgânico ou orgânico. Tanto o ânion como o cátion do sal de lítio devem ser solúveis em água. Os polisilicatos de lítio e partículas de lítio substituídas (sílica) não são, portanto, considerados sais de lítio. O sal de lítio preferivelmente apresenta uma constante de solubilidade em água em uma temperatura de 25°C (K_{sp} ; 25°C) de pelo menos 1×10^{-11} , mais preferivelmente na faixa 1×10^{-11} a 5×10^{-2} , e mais preferivelmente 1×10^{-5} a $2,5 \times 10^{-2}$. A constante de solubilidade é o produto das concentrações de equilíbrio dos íons em uma solução aquosa saturada do respectivo sal de lítio. Cada concentração é elevada à potência do respectivo coeficiente de íon na equação balanceada. Os constantes de solubilidade para diferentes sais podem ser encontrados no *Handbook of Chemistry and Physics*.

Exemplos de sais de lítio adequados são carbonato de lítio, fosfato de lítio, sulfato de lítio, e tetraborato de lítio. O carbonato de lítio e o fosfato de lítio são sais preferidos. O carbonato de lítio é o sal mais preferido.

O sal de lítio está preferivelmente presente na composição de revestimento de acordo com a presente invenção em uma quantidade de 1-40% do volume, com base na soma dos volumes dos componentes não voláteis da composição

de revestimento. Para componentes à base de solvente, é mais preferivelmente 1-15% do volume, e mais preferivelmente 3-9% do volume, com base no volume de filme seco; para composições à base de água, é mais preferivelmente 5-25% do volume e mais preferivelmente 10-20% do volume; com base no volume de filme seco.

Os volumes dos componentes não voláteis podem ser medidos diretamente, ou podem ser calculados com base em suas densidades. Para pós e sólidos granulares, o volume ou densidade intrínsecos são usados, em oposição a volume ou densidade aparentes.

Em uma realização preferida, a composição de revestimento de acordo com a invenção compreende um ou mais inibidores de corrosão. Exemplos de inibidores orgânicos são silicato de potássio; fosfatos de hidrogênio como CaHPO_4 , MgHPO_4 e SrHPO_4 ; ortofosfatos como ortofosfato de zinco co-precipitado (pigmento multifásico), hidrato de ortofosfato de zinco, ortofosfato de alumínio zinco, e ortofosfato de zinco básico organicamente modificado; polifosfatos como um hidrato de polifosfato de alumínio estrôncio, hidrato de polifosfato de alumínio zinco, polifosfato de alumínio magnésio, trifosfato de alumínio zinco e trifosfato de alumínio magnésio; fosfosilicatos como o fosfosilicato de estrôncio cálcio e fosfosilicato de zinco estrôncio; outros fosfatos como fosfato de zinco e borofosfato de estrôncio; pigmentos híbridos com uso de misturas de inibidores inorgânicos e orgânicos como fosfato de zinco + ZnO + Zn(DMTD)_2 ; óxidos metálicos como óxidos de zinco, magnésio, alumínio, lítio, molibdato, estrôncio, cério, e suas misturas; metais como Zn metálico, Mg metálico e ligas de Mg; e pigmentos de troca iônica. Deve-se observar que o Mg metálico só é adequado para uso em composições de revestimentos à base de solvente ou isentos

de solvente, devido à sua reatividade com água.

Exemplos de inibidores orgânicos são azois como imidazoís, tiazóis, tetrazóis e triazóis como benzotriazol (substituído) e 2-mercaptopbenzotiazol; amins como N-fenil-
 5 1,4-fenilenediamina e bases Schiff (produtos de condensação de amina com aldeído ou cetona) como N,N'-o-fenilen-bis(3metoxisalicilidenimina); aminoácidos como compostos do grupo tiol triptofano como DMTD ou 1-fenil-2,5-ditiohidrazodicarbonamida; derivados de ftalazina como 2-
 10 [(7-anilino-5-[1,2,4]triazol [3,4-b][1,3,4]tiadiazina-3-il)metil] ftalazina-1(2H)-ona; taninos e uracilas substituídos; materiais contendo o grupo de ácido fosfônico como o ácido estirenofosfônico; ácido succínico; ácido succínico (benzotiazol- 2il-tio); derivados de ácido graxo
 15 como ácido linoleico e TEOA; sais de ácido graxo de resina; e sulfonatos.

Os inibidores de corrosão adicionais mais preferidos são os materiais que contêm magnésio, como por exemplo metal de magnésio, óxido de magnésio, sais
 20 oxiaminofosfatos de magnésio (por exemplo, Pigmentan® 465M), carbonato de magnésio e hidróxido de magnésio. O metal de magnésio é adequado quando empregado na forma de partículas, por exemplo, na forma de pós, flocos, esferas ou esferóides. Deve-se observar que o metal de magnésio e
 25 as partículas de liga de metal de magnésio demandam agentes estabilizantes específicos quando utilizados em composições de revestimento aquosas. Esses agentes estabilizantes são em geral conhecidos e estão comercialmente disponíveis.

Os inibidores adicionais de corrosão estão
 30 preferivelmente presentes na composição de revestimento em uma quantidade de 0,1-50% do volume, mais preferivelmente 1-20% do volume, e mais preferivelmente 1-15% do volume, com base na soma dos volumes dos componentes não voláteis

da composição de revestimento. Os volumes dos componentes não voláteis podem ser medidos diretamente, ou podem ser calculados com base em suas densidades. Para pós e sólidos granulares, é usado o volume intrínseco ou densidade, em
5 oposição ao volume ou densidade aparentes.

Se um sal ou óxido de magnésio estiver presente na composição de acordo com a invenção, ele está preferivelmente presente em uma proporção de peso Mg:Li de pelo menos 0,1:1, mais preferivelmente pelo menos 0,5:1,
10 mais preferivelmente pelo menos 1:1, e mais preferivelmente pelo menos 3:1. Essa proporção é preferivelmente de menos de 30:1, mais preferivelmente menos de 25:1, ainda mais preferivelmente menos de 15:1, e ainda mais preferivelmente menos de 10:1, e mais preferivelmente menos de 8:1.

15 Se um metal ou liga de magnésio estiver presente na composição de acordo com a invenção, a proporção de peso Mg:Li é preferivelmente de menos de 500:1, mais preferivelmente menos de 300:1, mais preferivelmente menos de 250:1, ainda mais preferivelmente menos de 100:1, e mais
20 preferivelmente menos de 25:1.

Outros compostos que podem estar presentes na composição de revestimento de acordo com a presente invenção são os pigmentos (por exemplo, dióxido de titânio ou óxido de ferro amarelo), extensores (por exemplo, talco,
25 sulfato de bário, mica, carbonato de cálcio, sílica ou wollastonita), modificadores de reologia (por exemplo, bentona SD2 ou modificadores orgânicos de reologia), agentes de fluxo e niveladores (por exemplo, polisiloxanos e aditivos niveladores de poliacrilato), e solventes (por
30 exemplo, cetonas como a cetona metil isobutil, aromáticos como o xileno, alcoois como o álcool benzil, ésteres como o acetato de butila, e solventes alifáticos).

A presente invenção refere-se ainda ao uso da

composição de revestimento de acordo com a presente invenção como um primer anticorrosivo para revestir substratos não-ferrosos, como o magnésio, ligas de magnésio, titânio, alumínio, liga de alumínio e substratos de liga lítio-alumínio. Um substrato não-ferroso preferido é a liga de alumínio. Exemplos de ligas de alumínio adequadas são 2024-T3 (não revestidas ou revestidas), 7075-T6 (não revestidas ou revestidas), 6061, 6111, 5052, 5083, 5251, 5454, 7017, e 7020. A composição de revestimento de acordo com a presente invenção é também adequada para revestir substratos ferrosos, como aço, aço galvanizado com zinco, galvalume e galfan.

A presente invenção refere-se também ao uso da composição de revestimento de acordo com a presente invenção para revestir substratos ferrosos. Exemplos de substratos ferrosos adequados são aço laminado a frio e a quente, Aço Inoxidável 304, B952 (modificado com fosfato de zinco), B1000 (modificado com fosfato de ferro), e aço modificado com zinco como o EZG 60G, EZG 60G com modificação de fosfato de zinco, G90 e Galvanneal HIA Zn/Fe A45.

A composição de revestimento de acordo com a presente invenção é também adequada para revestir materiais de construção não metálicos como plásticos, compostos termoplásticos (por exemplo, CETEX® da Tencate), e compostos à base de Prepeg ou à base de sanduíche de Prepeg, sob o nome Hexply®. Compostos de matriz de metal e de matriz de cerâmica também podem ser revestidos com a composição de revestimento de acordo com a presente invenção.

A composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode ser usada como primer, um acabamento com auto-imprimação, uma camada intermediária, ou

acabamento, e pode ser aplicada ao substrato, com e sem o uso de um pré-tratamento isento de cromo hexavalente, com um sistema sol-gel como o AC-®131 (AC Tech), PreKote® (Pantheon Chemical), ou um revestimento de conversão química. Pode também ser aplicada a superfícies anodizadas, como superfícies anodizadas de ácido crômico (CAA), superfícies anodizadas de ácido sulfúrico tartárico (TSA), e superfícies anodizadas de ácido sulfúrico bórico (BSAA). A composição de revestimento pode vantajosamente ser usada como um revestimento primer anticorrosivo para substratos de metal não-ferroso. Em uma realização, a composição de revestimento é aplicada a um substrato formando uma camada de primer em um sistema de revestimento multicamada que compreende uma camada de primer e um acabamento. O acabamento pode ser uma camada transparente ou um acabamento pigmentado. Alternativamente, o acabamento compreende uma camada de base que confere uma cor e/ou efeito, aplicada sobre a camada de primer e uma camada transparente aplicada sobre a camada de revestimento de base.

A composição de revestimento é especialmente apropriada para uso na indústria aeroespacial.

A invenção refere-se também ao processo de melhoria da resistência à corrosão de um substrato de metal, compreendendo as etapas de

a) aplicação da composição de revestimento de acordo com a invenção ao substrato de metal, e

b) cura da composição de revestimento aplicada.

O metal do substrato de metal pode ser um metal não-ferroso, como o alumínio ou uma liga de alumínio. Alternativamente, o metal pode ser um metal ferroso. O substrato pode ser o exterior ou interior, incluindo peças estruturais e a cabine, de uma aeronave ou parte dela.

Exemplos

Lista de substâncias químicas utilizadas:

Material	Fornecedor
Solventes	
Metil amil cetona (CAS: 110-43-0)	Eastman Chemical Company
Xileno (CAS: 1330-20-7)	BP Chemical Ltd.
Dowanol [®] PM glicol éter (CAS: 107-98-2)	Dow Chemical Company
Dowanol [®] PPH glicol éter (CAS: 770-35-4)	Dow Chemical Company
Dowanol [®] DPnB (CAS: 29911-28-2)	Dow Chemical Company
PM acetato (CAS: 62-38-4)	Eastman Chemical Company
n-butil acetato (CAS: 123-86-4)	Eastman Chemical Company
Aglutinantes e Agentes de Ligação Cruzada	
Epikote [®] 828 (Bisphenol A resina de epóxi)	Hexion Specialty Chemicals
Ancamine [®] 2500 (Amina alifática)	Air Products and Chemicals
Desmophen [®] 1100 (poliol de poliéster)	Bayer AG
Desmophen [®] NH 1520 (resina amino-funcional)	Bayer AG
Desmophen [®] VPLS 2142 (aldimina)	Bayer AG
Tolonate [®] HDT LV 2 (poliisocianato alifático)	Perstorp
Tolonate [®] HDT-LV (poliisocianato alifático)	Perstorp
Bayhydur [®] XP 2655 (isocianato hidrofílico)	Bayer AG
Anquamine [®] 419 (amina à base de água)	Air Products and Chemicals
Ancarez [®] AR555	Air Products and

(resina de epóxi à base de água)	Chemicals
Macrynal [®] VSM 6299w/42WA (polio acrílico à base de água)	Cytec industries
NeoCry [®] XK-103 (emulsão acrílica)	DSM NeoResins
Pigmentos, Extensores e Inibidores de Corrosão	
Carbonato de lítio 99,99% (CAS 554-13-2)	Sigma Aldrich
Fosfato de lítio (CAS 10377-52-3)	Sigma Aldrich
Tetraborato de lítio puriss p.a. (CAS: 12007-60-2)	Sigma Aldrich
Sulfato de lítio > 98,5% (CAS: 10377-48-7)	Sigma Aldrich
Benzoato de lítio 99% (CAS 553-54-8)	Sigma Aldrich
Reagente ACS de carbonato de sódio (CAS 497-19-8)	Sigma Aldrich
Reagente ACS de carbonato de potássio (CAS 584-08-7)	Sigma Aldrich
Óxido de magnésio >99% Mesh 325 (CAS 1309-48-4)	Sigma Aldrich
Pigmentan [®] 465M (inibidor de corrosão)	Pigmentan
Heucophos [®] SRPP (inibidor de corrosão)	Heubach GmbH
Heucophos [®] ZPA (inibidor de corrosão)	Heubach GmbH
Wollastocoat [®] 10ES (wollastonita tratada)	Nyco Minerals Inc
Blanc fixe N (sulfato de bário)	Sachtleben Chemie GmbH
Kronos [®] 2310 (Dióxido de titânio)	Kronos Titan GmbH
Finntalc [®] M 15 E (talco)	Mono Minerals OY
Aditivos	
MPA [®] 2000X (modificador de reologia)	Elementis Specialties

BYK® -346 (aditivo ativo de superfície)	Byk Chemie GmbH
BYK® -358 N (aditivo ativo de superfície)	Byk Chemie GmbH
Surfynol® 420 (aditivo ativo de superfície)	Air Products and Chemicals
Foamstar® A-10 (antiespuma)	Cognis
Disperbyk® -190 (aditivo de dispersão de pigmento)	Byk Chemie GmbH
Solsperse® 32500 (aditivo de dispersão de pigmento)	Lubrizol
Silquest® A-1120 Silane (promotor de adesão)	Momentive Performance Materials
COAT-O-SIL® 1770 (promotor de adesão)	Momentive Performance Materials
Dynasilan® GLYMO (promotor de adesão)	Evonik Degussa GmbH
Outros materiais	
Sol gel AC-131 CB ou BB	AC Tech
PreKote®	Pantheon
SurTec® 650 RTU	SurTec Deutschland GmbH
Scotch-Brite® muito fina vermelha	3M
Eclipse® acabamento de poliuretano (ECL-G-101, PC 233, TR-109)	AkzoNobel, Aerospace Coatings B.V.
Painéis de alumínio anodizado com ácido crômico	Surface treatment Nederland BV
Painéis de alumínio tratados com TSA	MECAPROTEC Industries France

Métodos Gerais

Preparação de amostras de tinta:

Fase de dispersão:

Dois métodos, moagem com mini-motor ou por meio
5 de agitação, foram usados para fazer as dispersões de
pigmento. Qualquer um desses pode ser usado para produzir

as formulações mencionadas nos exemplos.

Moagem com uso de moedor de mini-motor:

A dispersão preparada é moída usando-se um moedor de mini-motor Eiger® (câmara de moagem de 50 cc),
5 preenchida com 150 gramas de meio de trituração com um tamanho de 1,7 - 2,4 mm. As dispersões são passadas pela câmara de moagem até que seja obtida finura de moagem de menos de 25 µm.

Dispersão por meio de agitação:

10 A agitação pode ser usada como método alternativo para a moagem com a moedor de mini-motor. Aproximadamente 150 ml de dispersão são preparados em um pote de vidro de 370 ml. 400 g de meio de trituração Zirconox® (1,7 - 2,4 mm) são adicionados à mistura. As amostras são colocadas em
15 um agitador de tinta Skandex® até que a finura de moagem seja de menos de 25 µm. Após a agitação, as misturas são filtradas para remover o meio de trituração antes de adicionar a fase de incorporação.

Fase de incorporação:

20 Após a dispersão, o Componente A é completado pela adição dos ingredientes restantes, misturando-se. Antes da aplicação, todas as amostras foram armazenadas por pelo menos 24 horas, para garantir que as amostras fiquem estáveis.

25 *Mistura de amostras para aplicação:*

O componente B é adicionado misturando-se, para garantir mistura suficiente para a obtenção de amostras homogêneas. Isso é especialmente importante para os exemplos à base de água.

30 *Preparação de painéis de teste:*

A menos que seja descrito especificamente de outra maneira, os painéis de teste têm tipicamente 7,5 cm x 15 cm (3 x 6 polegadas) e 0,8 mm de espessura. A liga e os

pré-tratamentos são descritos em cada exemplo. Antes da aplicação dos revestimentos, os painéis de teste são submetidos a um método de pré-tratamento específico.

Antes do pré-tratamento os painéis são
5 desengraxados com uso de uma solução de limpeza solvente típica (40% por peso de álcool isobutil e 60% por peso de N-butilacetato), e depois um dos seguintes pré-tratamentos:

Método A: Scotch-Brite® / Limpeza com solvente

O painel é suavemente esfregado usando-se uma
10 fibra abrasiva muito fina vermelha Scotch-Brite® da 3M, Depois disso, vem a limpeza dos resíduos usando-se o solvente de limpeza. Os painéis estão prontos para aplicação diretamente após o pré-tratamento.

Método B: Aplicação de sol-gel:

Os painéis são esfregados com uma fibra abrasiva
15 muito fina vermelha Scotch Brite® da 3M com uma solução de limpeza alcalina (por exemplo, Turco® Jet Clean 91, da Henkel Technologies), para obter-se uma superfície que mantém uma película de água por pelo menos 30 segundos. O
20 painel é enxaguado e o sol-gel (AC-131 CB ou BB da AC Tech) é aplicado usando-se um frasco de spray manual, ou atomizado, usando-se uma pistola de spray HVLP com pressão de 5 bar. Uma camada de névoa úmida do material é aplicada, recobrando os substratos. Os painéis são deixados para
25 secar em condições ambientes e podem ser revestidos 1-2 horas após a aplicação do sol-gel.

Método C: Aplicação de PreKote®:

Borrife PreKote® no painel, esfregue o painel
usando uma fibra abrasiva muito fina vermelha Scotch Brite®
30 da 3M, deixe descansar por 2 minutos e repita a etapa de abrasão com PreKote®, termine com um enxágue de água, garanta uma superfície que mantenha uma película de água por 30 segundos (senão, repita a etapa 2), deixe que os

painéis sequeem em condições ambientes, aplique o revestimento após 1-2 horas de tempo de secagem.

Método D: SurTec® 650 RTU:

Os painéis são esfregados usando-se uma fibra
5 abrasiva muito fina vermelha Scotch Brite® da 3M,
juntamente com uma solução de limpeza alcalina (por
exemplo, Turco® Jet Clean 91, da Henkel Technologies), para
obter-se uma superfície que mantenha uma película de água
por pelo menos 30 segundos. O painel é enxaguado e a
10 SurTec® 650 RTU (Pronta para Uso) é aplicada usando-se uma
pistola de spray HVLP com pressão de 5 bar para atomizar o
material. Os painéis são armazenados em condições ambientes
23±2°C / 50±5% de UR por 1-2 horas antes da aplicação. O
material SurTec® pode ser aplicado também através de um
15 processo de imersão.

Método E: Pré-tratamento de aço:

Após a etapa de limpeza, os painéis são lustrados
com uso de uma lixadeira.

Inicialmente, o painel é lixado com lixa P80 e
20 depois P220. Os painéis são limpos usando-se um solvente de
limpeza para aplicação de tinta. Amostras de tinta precisam
ser aplicadas o mais rapidamente possível dentro de 1 hora
após a lustração.

Aplicação de revestimentos para teste:

25 Os painéis são tipicamente revestidos através de
pulverização com uso de uma pistola de spray de alimentação
por gravidade HVLP. Permite-se que as camadas induzam por
30 minutos após a mistura dos componentes separados. Em
todos os exemplos, tipicamente é aplicado um acabamento de
poliuretano, o acabamento comercialmente disponível
Eclipse® (ECL-G-101, da Akzo Nobel Aerospace Coatings), com
solução de cura PC 233 e redutor TR-109.

Testes executados:

Finura de moagem: O teste é executado de acordo com a ISO 1524. Resumindo, a tinta é aplicada a um medidor Hegman (μm) usando-se uma espátula. A finura de moagem é definida como o local onde as partículas sólidas discretas são claramente visíveis na ranhura do medidor. Esse valor (finura de moagem) é exibido como Hegman ou como micrômetros (μm).

Espessura do filme seco: O teste é executado de acordo com a ISO 2808. Resumindo, trata-se de uma medição de precisão não destrutiva, para medir a espessura de um sistema de tinta seca usando-se um instrumento de corrente parasita. Esses instrumentos funcionam com base no princípio de que um campo eletromagnético de alta frequência, gerado no sistema de sonda do instrumento, produzirá correntes parasitas em um condutor no qual a sonda é colocada, e que a amplitude e a fase dessas correntes são uma função da espessura de um revestimento não condutor presente entre o condutor e a sonda. (Exemplos de instrumentos são o Fischer Isoscope® MP1C para substratos não ferrosos e o Fischer Dualscope® para substratos ferrosos e não ferrosos.

Teste de adesão cross-hatch: O teste é executado de acordo com a Iso 2409 após 7 dias de cura e 7 dias de imersão em água. Resumindo, o método de teste é executado rabiscando-se no revestimento de um painel de metal com uma faca afiada, um primeiro conjunto de 6 linhas paralelas (2 mm de distância uma da outra). Um segundo conjunto semelhante de linhas é então riscado no painel em um ângulo de 90 graus em relação ao primeiro conjunto. Depois disso, uma faixa de fita revestida com um adesivo sensível à pressão é pressionada contra a superfície pintada na parte riscada do painel de teste, e depois é rapidamente removida. O revestimento é avaliado qualitativamente de

acordo com a quantidade de tinta removida pelo adesivo na fita.

Teste crosshatch:

Escala	Gt 0	Gt 1	Gt 2	Gt 3	Gt 4	Gt 5
Área afetada em área transversal	nenhuma	< 4%	4-30%	30-50%	50-60%	60%

Teste de resistência à corrosão (ASTM B117) e
5 classificação:

A resistência à corrosão de peças revestidas é medida através do teste de spray de sal padrão (névoa) para tintas e vernizes, conforme descrito na ASTM B117. Nesse teste, as peças são colocadas em uma câmara mantida em
10 temperatura constante (por exemplo, 35°C), onde são expostas a um spray fino (névoa) de uma solução de sal a 5% por períodos específicos de tempo.

Antes de submeter os painéis ao teste de corrosão, é feito um risco (preferivelmente cruz de santo
15 André, 200 - 250 mm de profundidade e 1 mm de largura, risco em forma de U) por moagem mecânico. Depois que o risco é feito, os lados de trás dos painéis são cobertos com fita (por exemplo, Tesaflex® 4163), para prevenir a corrosão nos lados de trás e bordas dos painéis.

Os painéis são avaliados quanto à aparência no risco (escuro, preto, brilhante), produtos de corrosão no risco (calculando-se a porcentagem de área afetada da área total do risco), a corrosão ao redor do risco é avaliada medindo-se a deformação da corrosão ou tamanho da bolha de
25 corrosão originada no risco.

Classificação de formação de bolha osmótica de amostra pintada:

Este método é executado conforme a descrição na ASTM-D714. Ele é utilizado para avaliar o tamanho das
30 bolhas osmóticas com uso de uma escala para tamanho de

bolha de 10 a 0 (10 é perfeito, nenhuma bolha, 9 significa bolhas muito pequenas, e 3 significa bolhas grandes) e, além disso, a densidade das bolhas (F = Pouca, M = Média, D = Densa). Esse tipo de avaliação é feito diretamente após a imersão em água ou testes de corrosão de substratos pintados.

Exemplo 1: Uso de carbonato de lítio em um revestimento de epóxi à base de solvente

Este exemplo demonstra o efeito do uso de sal de lítio em um experimento de triagem, comparando-o a vários inibidores de corrosão isentos de cromo diferentes recomendados para ligas de alumínio (polifosfato, por exemplo, Heucophos® SRPP, e um hidrato de ortofosfato de alumínio de zinco, por exemplo, Heucophos® ZPA, sal de magnésio oxiaminofosfato, Pigmentan® 465M).

Tabela 1.1 Formulações para obtenção de 250 ml de produto misto

Componente A	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E
Fase de dispersão					
Metil amil cetona	23,36	11,81	20,71	21,08	20,97
Epikote® 828	23,40	18,97	10,57	10,76	10,70
Solsperse® 32500	3,65	3,69	6,95	5,76	5,73
Kronos® 2310	27,34	27,64	40,36	41,08	40,85
Carbonato de lítio		59,85			
Pigmentan® 465M			22,73		
Heucophos® SRPP				31,95	
Heucophos® ZPA					33,97
Blanc fixe N			47,63	48,48	48,21
Wollastocoat® 10 ES	105,47	24,36	37,64	38,31	38,10
MPA®-2000X	2,94	2,97	2,41	2,45	2,44
Dissolvente de alta velocidade					
Metil amil cetona	0,00	11,81	5,94	6,04	6,01
Epikote® 828	0,00	18,97	15,29	15,56	15,48
Moagem no moedor de mini-motor					
Fase de incorporação					
Epikote® 828	51,29	37,54	47,55	47,34	47,55
Metil amil cetona	17,39	17,47	14,69	14,62	14,67
BYK® 358N	2,54	2,57	1,24	1,24	1,24
Componente B					
Xileno	20,00	20,30	21,98	21,88	21,98
Ancamine® 2500	54,12	54,70	51,15	50,93	51,15
Silquest® A-1120 Silano	6,76	6,25	7,03	7,00	7,03
Total	338,25	318,88	353,85	364,47	366,06

Propriedades gerais da tinta					
Densidade (Kg/l)	1,35	1,28	1,42	1,46	1,46
Epóxi / amina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Não voláteis por peso (%)	74,67	72,95	75,27	76,11	76,20
Não voláteis por volume (%)	60,84	61,27	60,57	60,75	60,73
PVC	28,40	28,50	29,50	29,60	29,80
COV menos água (g/l)	340,00	345,00	350,00	348,00	348,00

Preparação da amostra:

O componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: todos os componentes foram adicionados na ordem exibida na tabela (de cima para baixo) sob um dissolvente de alta velocidade em uma vasilha de 500 ml. Todos os ingredientes foram adicionados sob agitação. Após a adição do MPA® 2000X, a mistura foi dispersada por mais 10 minutos com um bom vórtice de dispersão (2.000 - 3.000 rpm), dependendo da viscosidade, atingindo uma temperatura mínima de 55°C para ativar o agente de reologia MPA-2000X. A temperatura não passou de 70°C. O Epikote® 828 restante e a metil amil cetona foram adicionados, e as formulações foram moídas com um moedor de mini-motor Eiger®, atingindo uma finura de moagem de menos de 25 µm. subsequentemente, a fase de incorporação (Epikote® 828, metil amil cetona e BYK® 358N) foi adicionada nessa ordem, com a mistura sob agitação para completar o componente A. A solução de cura, o componente B, foi preparada separadamente misturando-se com uma espátula.

Para este exemplo foram preparados painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos de acordo com o método de pré-tratamento A.

O componente B foi adicionado ao Componente A e foi agitado até a obtenção de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura, as tintas foram aplicadas em uma camada molhada em uma espessura de filme seco de 20-30 µm. Os painéis revestidos foram curados durante a noite a 23±2°C / 50±5% de UR. Um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30

minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm .

Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes do início dos testes.

5

Tabela 1.2 - Adesão

Amostra	Descrição	Adesão 7 dias		Adesão após 7 dias em imersão com água	
		2024 T3 Não revestido	2024 T3 Revestido	2024 T3 Não revestido	2024 T3 Revestido
1-A	Neg Ref	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-B	Carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-C	Pigmentan 465M	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-D	Heucophos SRPP	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-E	Heucophos ZPA	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabela 1.3 Observações após 500 horas de exposição à 1020 névoa de solução fisiológica neutra

Tabela 1.4 Observações após 2.000 h de exposição
à névoa de solução fisiológica neutra

2.000 h névoa salina neutra (ASTM B117)									
2024 T3 não revestido					2024 T3 Revestido				
	Risco	Produtos de Corrosão	Deformação por risco	Bolhas	Risco	Produtos de corrosão	Deformação do risco	Formação de bolhas	
Amostra	Inibidor	Aparência visual	% de área com risco	(mm)	ASTM D 714	% de área do risco	(mm)	ASTM D 714	
1-A	Neg Ref	Escuro	50 %	4 mm	10	35 %	2,5 mm	10	
1-B	Carbonato de lítio	Brilhante	45 %	1 mm	10	20 %	1 mm	10	
1-C	Pigmento 46SM	Escuro	80 %	1 mm	10	40 %	1 mm	10	
1-D	Heucophos SRPP	Escuro	80 %	3 mm	10	50 %	1 mm	10	
1-E	Heucophos 2PA	Escuro	70 %	1 mm	10	40 %	1 mm	10	

Todas as amostras proveram uma boa adesão em ambos os substratos. Os painéis foram examinados inicialmente após 500 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra. Já depois desse tempo de exposição, todos os inibidores de corrosão disponíveis comercialmente apresentaram riscos escurecidos com depósitos significativos de produtos de corrosão brancos com uma estrutura muito densa. Não foram observadas bolhas induzidas pela corrosão nem deformação ao longo do risco, nem bolhas osmóticas na face do painel. Uma diferença evidente foi o fato de que a amostra que continha carbonato de lítio não apresentou escurecimento do risco, mas ao invés disso, apresentou um risco brilhante sem quase nenhum produto de corrosão. Esta observação é especial porque nenhum dos inibidores de corrosão isentos de cromo testados apresentou esse comportamento. Essa observação indica que o carbonato de lítio está provendo passivação rápida e eficaz do risco, onde os outros inibidores não demonstram essa propriedade e já apresentam quantidades significativas de produtos de corrosão após 500 horas de exposição. Após estender o teste de corrosão para 2.000 h, a amostra com carbonato de lítio permaneceu brilhante. A amostra coleta mais depósitos no risco. Em comparação à área afetada e densidade dos inibidores comparativos, a quantidade e espessura desses depósitos de corrosão são significativamente menores.

As observações são semelhantes para as ligas de alumínio revestidas e não revestidas 2024 T3. Nos painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos, pode ser observada um pouco de deformação pelo risco. A amostra com carbonato de lítio apresenta uma no risco, em comparação aos inibidores de corrosão comercialmente disponíveis e mais modernos.

Essas observações indicam que o carbonato de

lítio tem uma boa natureza anticorrosiva quando incorporado em revestimentos.

Exemplo 2: Aplicação de vários sais de lítio em uma composição de revestimento de epóxi-amina à base de solvente.

Este exemplo demonstra a atividade de sais de lítio em geral comparada a sais de carbonato alternativos e um extensor comumente utilizado. Vários sais de lítio foram selecionados para serem incorporados nas formulações de tinta. Todos os sais foram adicionados à formulação no mesmo volume do filme seco, com base na densidade do sal de lítio.

Tabela 2.1: Formulações para obtenção de 250 ml de produto misto.

	Formulação							
	-A	-B	-C	-D	-E	-F	-G	-H
Componente A								
Metil amil cetona	1,06 g	1,06 g	2,33 g	1,06 g	1,06 g	1,06 g	1,06 g	1,06 g
Solsperse 32500	,00 g	,00 g	,21 g	,00 g	,00 g	,00 g	,00 g	,00 g
Epikote [®] 828	3,94 g	3,95 g	6,24 g	3,95 g	3,95 g	3,95 g	3,95 g	3,95 g
Carbonato de lítio	7,29 g							
Fosfato de lítio		6,91 g						
Tetraborato de lítio			3,13 g					
Sulfato de lítio				9,29 g				
Benzoato de lítio					1,53 g			
Carbonato de sódio						6,69 g		
Carbonato de potássio							4,22 g	
Wollastocoat [®] 10ES								4,98 g
Blanc fixe N								

	0,21 g	0,22 g	1,15 g	0,22 g	0,22 g	0,22 g	0,22 g	0,22 g
Wollastocoat 10 ES	3,88 g	3,88 g	4,62 g	3,88 g	3,88 g	3,88 g	3,88 g	3,88 g
Kronos [®] 2310	5,60 g	5,60 g	6,39 g	5,60 g	5,60 g	5,60 g	5,60 g	5,60 g
MPA [®] -2000 X	,43 g	,43 g	,50 g	,43 g	,43 g	,43 g	,43 g	,43 g
BYK [®] -358-N	,25 g	,25 g	,29 g	,25 g	,25 g	,25 g	,25 g	,25 g
Componente B								
Xileno	2,14 g	2,14 g	2,83 g	2,14 g	2,14 g	2,14 g	2,14 g	2,14 g
Ancamine [®] 2500	1,53 g	1,53 g	3,13 g	1,53 g	1,53 g	1,53 g	1,53 g	1,53 g
Silquest [®] A- 1120 Silano	,08 g	,08 g	,30 g	,08 g	,08 g	,08 g	,08 g	,08 g
Peso Total	33,41 g	43,04 g	48,12 g	35,42 g	37,66 g	42,81 g	40,35 g	51,11 g

Preparação da Amostra:

O componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento:

Todos os componentes foram adicionados sob agitação a um pote de vidro de 370 ml. Após a adição do componente final, foram adicionados 400 g de pérolas de Zirconox[®] (1,7 - 2,4 mm) à mistura. Os sais foram dispersados em um tamanho de partícula menor que 25 µm por vibração por 10 a 30 minutos em um vibrador de tinta Skandex[®]. Após a vibração, as misturas foram filtradas. O componente B foi preparado separadamente.

Para este exemplo os painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos foram preparados de acordo com o método de pré-tratamento A.

O componente B foi adicionado ao Componente A e a mistura foi agitada até a obtenção de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura, as tintas foram aplicadas em uma camada molhada em uma espessura de filme

seco de 20-30 μm . Após cura durante a noite em condição ambiente, um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm . Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes dos testes.

Tabela 2.2 Adesão

Amostra	descrição	Adesão 7 Dias		Adesão após 7 dias de imersão em água	
		2024 T3 Não revestido	2024 T3 Revestido	2024 T3 Não revestido	2024 T3 Revestido
2-A	Carbonato de lítio	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0
2-B	Fosfato de lítio	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0
2-C	Tetraborato de lítio	Gt 0	Gt 5	Gt 5	Gt 2
2-D	Sulfato de lítio	Gt 0	Gt 2	Gt 5	Gt 2
2-E	Benzoato de lítio	Gt 2*	Gt 2*	Gt 5 *	Gt 5*
2-F	Carbonato de sódio	Gt 0	Gt 0	Gt 5	Gt 5
2-G	Carbonato de potássio	Gt 0	Gt 0	Gt 5 *	Gt 5*
2-H	Wollastocoat 10ES	Gt 0	Gt 2	Gt 1	Gt 0

* perda de adesão no primer / acabamento de interface

10

Tabela 2.3 Observações após 500 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra

500 h de névoa salina neutra									
2024 T3 não revestido					2024 T3 Revestido				
Amostra	Inibidor	Aparência visual do Risco	Produtos de Corrosão % da área com risco	Deformação por risco	Bolhas ASTM D 714	Aparência visual do risco	Produtos de corrosão % da área do risco	Deformação do risco	Bolhas ASTM D 714
2-A	Carbonato de lítio	Brilhante	2%	1 mm	10	Brilhante	2%	0,5 mm	10
2-B	Fosfato de lítio	Opaco	10%	0 mm	10	Opaco	nenhum	0 mm	10
2-C	Tetraborato de lítio	Brilhante	0%	0 mm	7D	Brilhante	nenhum	0 mm	7 M
2-D	Sulfato de lítio	Brilhante	5%	2 mm	3D	Brilhante	2%	0 mm	4 D
2-E	Benzoato de lítio	Brilhante	0%	0 mm	3 M	Brilhante	nenhum	0 mm	3 M
2-F	Carbonato de sódio	Preto	10%	0 mm	0 D	Preto	2%	0 mm	0 D
2-G	Carbonato de potássio	Preto	25%	3 mm	8 M	Preto	55%	1 mm	8 M
2-H	Wollastocoat 10FS	Preto	50%	4 mm	10	Preto	80%	4 mm	10

Em comparação ao extensor e aos carbonatos alternativos, as composições que contêm sais de lítio apresentam uma diferença distinta na aparência do risco. Riscos brilhantes reluzentes, são observados com uma
5 quantidade reduzida de produtos de corrosão presentes, sugerindo um mecanismo de passivação. Devido ao risco de formação osmótica de bolhas, não é comum incluir esses tipos de sais solúveis em revestimentos nesses níveis altos. Isso confirma-se pela avaliação da formação de
10 bolhas usando-se a escala ASTM D-714 após exposição à névoa de solução fisiológica neutra. O carbonato de lítio e o fosfato de lítio não apresentam nenhum sinal de formação osmótica de bolhas. Esse efeito osmótico é também claramente observado ao se executar os testes de adesão.
15 Todos os sais, com exceção do fosfato de lítio e do carbonato de lítio apresentam falha adesiva após imersão em água.

O sulfato de lítio com a solubilidade mais baixa apresenta o grau mais baixo de brilho no risco. Em
20 comparação aos sais de sódio e potássio, o desempenho do sal de lítio é evidente e muito melhor. Os resultados demonstram que o íon de lítio e não o sal especificamente é o principal responsável pelo efeito de passivação no risco. Baixa solubilidade significa uma quantidade menor de íons
25 em solução, resultando em riscos opacos, apesar de ainda claras, enquanto alta solubilidade significa altos níveis de íons de lítio no risco e riscos brilhantes. No entanto, todas as amostras que contêm lítio apresentam uma quantidade menor de produtos de corrosão no risco e uma
30 aparência significativamente diferente em comparação às amostras não inibidas. Essas observações demonstram que a adição de sais de lítio às formulações de revestimentos aumenta a proteção contra a corrosão.

Exemplo 3: Efeito sinérgico do carbonato de lítio com outros inibidores de corrosão isentos de cromo em um revestimento de epóxi-amina à base de solvente

Atualmente estão disponíveis no mercado muitos inibidores de corrosão isentos de cromo diferentes. No entanto, muitos desses inibidores não conseguem prover proteção suficiente para os riscos em ligas de alumínio e outros metais. Frequentemente são observados escurecimento do risco e formação precoce de sal (produtos da corrosão). Este exemplo demonstra um efeito sinérgico do carbonato de lítio com inibidores comerciais disponíveis atualmente (polifosfato, por exemplo, Heucophos® SRPP, e um fosfato de zinco, por exemplo, Heucophos® ZPA, sal de magnésio oxiaminofosfato, Pigmentan® 465M).

Tabela 3.1 Formulação para obter 250 ml de tinta mista

Componente A	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F	3-G	3-H
Fase de dispersão								
Metil amil cetona	21,10	21,08	20,97	20,97	20,71	20,71	20,71	20,71
Epikote® 828	10,76	10,76	10,70	10,70	10,56	10,56	10,57	10,57
Solsperse® 32500	5,76	5,76	5,73	5,73	6,95	6,95	6,95	6,95
Kronos® 2310	41,10	41,08	40,85	40,85	40,34	40,34	40,36	40,36
Carbonato de lítio	23,27		23,12		22,83		22,84	
Blanc fixe N		48,48		48,21		47,62		47,63
Pigmentan® 465M							22,73	22,73
Heucophos® SRPP	31,97	31,95						
Heucophos® ZPA			33,97	33,97				
Óxido de magnésio					38,74	38,74		
Wollastocoat® 10 ES	38,34	38,31	38,10	38,10	37,63	37,63	37,64	37,64
MPA® -2000X	2,45	2,45	2,44	2,44	2,41	2,41	2,41	2,41
Dissolvente de alta velocidade								

Metil amil cetona	6,05	6,04	6,01	6,01	5,96	5,96	15,29	5,94
Epikote® 828	15,57	15,56	15,47	15,48	15,28	15,28	5,94	15,29
Moagem em moedor de mini motor								
Fase de incorporação								
Epikote® 828	47,31	47,34	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55
Metil amil cetona	14,61	14,62	14,68	14,67	14,67	14,68	14,68	14,69
BYK® 358N	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24
Componente B								
Xileno	21,87	21,88	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98
Ancamide® 2500	50,90	50,93	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15
Silquest® A-1120								
Silano	6,99	7,00	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03
Total	339,30	364,47	340,97	366,06	345,05	369,83	329,06	353,85
Teor Sal de lítio								
% de Vol. Sal de lítio ou não voláteis	7,20	0,00	7,20	0,00	7,20	0,00	7,20	0,00
Propriedades gerais da tinta								
Densidade (Kg/l)	1,36	1,46	1,36	1,46	1,38	1,48	1,32	1,42
Epoxi/amina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Não voláteis por peso (%)	74,34	76,11	74,45	76,20	74,63	76,33	73,41	75,27
Não voláteis por volume (%)	60,75	60,75	60,70	60,73	60,56	60,56	60,57	60,57
PVC	29,90	29,60	29,80	29,80	29,52	29,50	29,50	29,50
COV menos água (g/L)	348,00	348,00	348,00	348,00	350,00	350,00	350,00	350,00

Preparação da amostra:

O componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: todos os componentes foram adicionados na ordem exibida na tabela (de cima para baixo) sob um dissolvente de alta velocidade em uma vasilha de 500 ml. Todos os ingredientes foram adicionados sob agitação.

Após a adição do MPA® 2000X, a mistura foi dispersada por mais 10 minutos com um bom vórtice de dispersão (2.000 - 3.000 rpm), dependendo da viscosidade. A temperatura não deveria passar de 70°C. O Epikote® 828 restante e a metil
 5 amil cetona foram adicionados, e as formulações foram moídas com um moedor de mini-motor Eiger®, atingindo uma finura de moagem de menos de 25 µm. Subsequentemente na fase de incorporação, Epikote® 828, metil amil cetona e BYK® 358N foram adicionados nessa ordem, com a mistura sob
 10 agitação para completar o componente A. A solução de cura, o componente B, foi preparada separadamente misturando-se com uma espátula.

Para este exemplo, os painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos foram pré-tratados de acordo com o método
 15 A.

O componente B foi adicionado ao Componente A e foi agitado até a obtenção de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura, as tintas foram aplicadas em uma camada molhada em uma espessura de filme seco de 20-30 µm.
 20 Após cura durante a noite por 16 horas e condições ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR), um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 µm.

25 Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes do início dos testes.

Tabela 3.2 Adesão

Amostra	Descrição	Adesão 7 dias (ISO 2409)		Adhesion after 7 days water immersion	
		2024 T3 Não revestido	2024 T3 revestido	2024 T3 Não revestido	2024 T3 Revestido
3-A	Heucophos® SRPP / carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

3-B	Heucophos® SRPP	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-C	Heucophos® ZPA / carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-D	Heucophos® ZPA	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-E	Óxido de magnésio / carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-F	Óxido de magnésio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-G	Pigmentan® 465M / Carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-H	Pigmentan® 465M	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabela 3.3 Observações após exposição à névoa de solução fisiológica neutra

2024 T3 Revestido									
		500 h NSS				2,000 h de NSS			
Amostra	Inibidor	Risco Aparência Visual	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação do risco (mm)	Bolhas ASTM D 714	Aparência Visual do risco	Produtos de corrosão % da área do risco	Deformação do risco (mm)	Blisters ASTM D 714
3-A	Heucophos® SRPP / carbonato de lítio	Partes brilhantes	5%	0	10	Partes brilhantes	25%	1	10
3-B	Heucophos® SRPP	escuro	25%	0	10	Escuro	50%	1	10
3-C	Heucophos® ZPA / carbonato de lítio	Partes brilhantes	5%	0	10	Partes brilhantes	30%	1	10
3-D	Heucophos® ZPA	escuro	25%	0	10	Escuro	40%	1	10
3-E	Óxido de magnésio / carbonato de lítio	brilhante	2%	0	10	Brilhante	30%	1	10
3-F	Óxido de magnésio	escuro	20%	0	10	Escuro	40%	1	10
3-G	Pigmentan® 465M / carbonato de lítio	brilhante	2%	0	10	brilhante	30%	1	10
3-H	Pigmentan® 465M	escuro	20%	0	10	Escuro	50%	1	10

Todas as amostras contendo carbonato de lítio demonstram uma aparência de risco significativamente diferente em comparação às amostras sem carbonato de lítio. Após 500 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra, foram observados riscos brilhantes quase sem nenhum produto de corrosão, enquanto as amostras sem carbonato de lítio apresentaram riscos escuros, quase pretos, com quantidades significativas de produtos de corrosão. As amostras contendo Heucophos® ZPA e Heucophos® SRPP são menos distintas, porém a adição de carbonato de lítio ainda provê uma melhora em relação às amostras sem essa adição. Os melhores e mais notáveis resultados são encontrados ao se combinar o sal de lítio com um pigmento anticorrosivo à base de um sal de magnésio oxiaminofosfato, como o Pigmentan® 465M ou um óxido de magnésio. Após 2.000 horas de névoa solução fisiológica neutra, o risco apresenta mais depósitos brancos. Isso não é incomum, mesmo tecnologias que utilizam cromato de estrôncio como inibidor de corrosão apresentam esse comportamento em exposição prolongada à névoa de solução fisiológica neutra. Notável e diferente da amostra sem carbonato de lítio é o fato de que as amostras com carbonato de lítio apresentam menos depósitos brancos no risco, uma densidade mais baixa ou camada mais fina de depósitos brancos, mas ainda riscos brilhantes mesmo sob os depósitos brancos. Esse comportamento indica que o composto de lítio provê uma camada protetora no risco para proteger a liga. Essa observação é significativamente diferente dos inibidores de corrosão da técnica.

Exemplo 4: utilização do carbonato de lítio e fosfato de lítio em um revestimento epóxi-amina à base de solvente.

No Exemplo 3, foi observado um efeito sinérgico do carbonato de lítio com óxido de magnésio e sais de

magnésio oxiaminofosfatos (Pigmentan® 465M). Este exemplo é para investigar o desempenho do carbonato e fosfato de lítio com e sem combinação com esses sais de magnésio.

Tabela 4.1 Formulações para obter 250 ml de

5 material misto

Componente A	4-A	4-B	4-C	4-D	4-E	4-F	4-G	4-H
Fase de dispersão								
Metil amil cetona	20,71	20,71	20,71	20,71	20,71	20,71	20,88	20,71
Epikote® 828	10,56	10,56	10,56	10,56	10,56	10,57	10,65	10,57
Solsperse® 32500	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95	7,00	6,95
Kronos ®2310	40,34	40,34	40,34	40,34	40,34	40,36	40,68	40,36
Carbonato de lítio		22,83	22,83			22,84		
Fosfato de lítio				27,49	27,49		27,72	
Blanc fixe N	47,62		47,62	47,62				47,63
Pigmentan® 465M						22,73	22,91	22,73
Óxido de magnésio	38,74	38,74			38,74			
Wollastocoat® 10 ES	37,63	37,63	37,63	37,63	37,63	37,64	37,94	37,64
MPA®-2000X	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,43	2,41
Dissolvente de alta velocidade								
Metil amil cetona	5,96	5,96	5,95	5,95	5,95	5,94	6,00	5,94
Epikote® 828	15,28	15,28	15,28	15,28	15,28	15,29	15,41	15,29
Moagem em moedor de mini-motor								
Fase de incorporação								
Epikote® 828	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,06	47,55
Metil amil cetona	14,68	14,67	14,66	14,68	14,68	14,68	14,55	14,69
BYK® 358N	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,23	1,24
Componente B								
Xileno	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98	21,89	21,98
Ancamide® 2500	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	50,96	51,15
Silquest® A-1120 Silano	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,00	7,03
Total	369,83	345,05	353,92	358,57	349,70	329,06	334,32	353,85
Teor de sal de lítio								
% Vol. De sal de lítio em não voláteis	0,00	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	0,00
Propriedades gerais da tinta								
Densidade (Kg/L)	1,48	1,38	1,42	1,43	1,40	1,32	1,34	1,42
epóxi/amina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Não voláteis por peso (%)	76,33	74,63	75,27	75,59	74,97	73,41	73,83	75,27
Não voláteis por volume (%)	60,56	60,56	60,56	60,56	60,56	60,57	60,56	60,57

PVC	29,50	29,52	29,50	29,50	29,50	29,50	29,70	29,50
COV menos água (g/L)	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00

Preparação da amostra:

O Componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: componentes (metil amil cetona, Solsperse® 32500, Epikote® 828, óxido de magnésio, Blanc 5 Fixe N, Wollastocoat® 10ES, Kronos 2310®) foram adicionados sob um dissolvente de alta velocidade a uma vasilha de estanho de 500 ml. Após a adição do MPA® 2000X, os componentes foram dissolvidos a 2.000 - 3.000 rpm, para obter uma temperatura mínima de 55°C. A temperatura foi mantida por 15 minutos, mas não deveria passar de 70°C. O Epikote® 828 restante e a metil amil cetona foram adicionados antes da moagem. A mistura foi moída com um moedor de mini-motor Eiger®, atingindo uma finura de moagem de 25 µm. Após o cálculo do resultado após a moagem, o componente A foi completado com uso da fase de incorporação. A incorporação foi adicionada ao componente A sob agitação, obtendo-se uma mistura homogênea. O Componente B foi preparado separadamente.

Para este exemplo, painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos foram pré-tratados de acordo com o método de pré-tratamento B.

O Componente B foi adicionado ao Componente A. A mistura foi agitada até a obtenção de uma mistura homogênea. As tintas foram aplicadas 30 minutos após a mistura.

Usando-se o equipamento de spray HLVP, todas as formulações foram aplicadas em uma camada molhada para obtenção de uma espessura de filme seco de 20-30 µm.

Após cura durante a noite a 23±2°C / 50±5% de UR, um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação

de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm . Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes dos testes.

Tabela 4.2 Adesão

amostra	descrição	Adesão 7 Dias (ISO 2409)		Adesão após 7 dias de imersão em água (ISO 2409)	
		2024 T3 não revestido	2024 T3 revestido	2024 T3 não revestido	2024 T3 revestido
4-A	MgO	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-B	MgO / carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-C	Carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-D	Fosfato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-E	MgO/Fosfato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-F	Pigmentan® 465M / Li_2CO_3	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-G	Pigmentan® 465M / Li_3PO_4	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-H	Pigmentan® 465M	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

5

Tabela 4.3 Observações após exposição à névoa solução fisiológica neutra

		1,000 h de NSS					
		Método de pré-tratamento B					
		2024 T3 revestido			2024 T3 não revestido		
Amostra	Inibidor	Aparência Visual do Risco	Deformação pelo risco (mm)	Bolhas ASTM D 714	Aparência Visual do risco	Deformação do risco (mm)	Bolhas ASTM D 714
4-A	Óxido de magnésio	escuro	1	10	escuro	1	10
4-B	Óxido de magnésio / Carbonato de lítio	brilhante	1	10	brilhante	0	10
4-C	Carbonato de lítio	brilhante	1	10	brilhante	1	10
4-D	Fosfato de lítio	Opaco	0	10	opaco	0	10
4-E	MgO/Fosfato de lítio	brilhante	1	10	opaco	0	10
4-F	Pigmentan® 465N / Carbonato de lítio	brilhante	1	10	brilhante	0	10
4-G	Pigmentan® 465N / Fosfato de lítio	brilhante	1	10	brilhante	0	10
4-H	Pigmentan® 465N	escuro	1	10	Escuro	0	10

As amostras que contêm sal de lítio apresentam riscos com aparência significativamente diferente em comparação às amostras sem sais de lítio. Em todos os casos as amostras com lítio apresentam muito menos depósitos (brancos) de corrosão no risco, e todas as amostras contendo lítio, com exceção de uma, apresentaram-se brilhantes / reluzentes. As amostras sem lítio 4-A e 4-H apresentam riscos escuros com produtos de corrosão de alta densidade.

Novamente o fosfato de lítio apresenta um risco opaco mas claro. Esse comportamento é diferente, em comparação às amostras de carbonato de lítio, e é muito provavelmente causado por uma solubilidade mais baixa do fosfato de lítio. Apesar do risco opaco, não foram encontradas bolhas induzidas por corrosão para a amostra 4-D.

A combinação de um sal de lítio com um óxido de magnésio ou Pigmentan® 465M resulta em riscos brilhantes (também para a amostra de fosfato de lítio 4-G) e significativamente menos bolhas induzidas por corrosão, em comparação às amostras sem sais de lítio.

As amostras 4C e D também apresentam uma densidade mais alta de bolhas induzidas por corrosão, em comparação às amostras onde os sais de lítio são combinados com óxido de magnésio ou Pigmentan® 465M.

Isso demonstra um efeito sinérgico ao se combinar o sal de lítio com inibidores de corrosão à base de magnésio.

Exemplo 5: Nível de carbonato de lítio.

Exemplos anteriores demonstraram a atividade de sais à base de lítio no teste de exposição à névoa de solução fisiológica neutra. Este exemplo tem a finalidade de demonstrar a atividade do carbonato de lítio quando

incorporado em uma maior concentração por volume do filme de tinta seco.

Tabela 5.1 Formulações para obter 250 ml de tinta mista

Componente A	5-A	5-B	5-C	5-D	5-E	5-F	5-G
Metil amil cetona	40,71	40,71	40,71	40,72	40,71	40,71	39,85
Solsperse® 32500	6,94	6,94	6,94	6,94	6,94	6,94	6,79
Epikote® 828	73,31	73,31	73,31	73,33	73,31	73,31	71,76
Carbonato de lítio	0,00	1,57	4,72	15,73	31,45	62,90	92,36
Blanco Fixe N	39,10	38,36	36,88	31,65	24,29	9,47	0,00
Óxido de magnésio	31,81	31,21	30,01	25,75	19,76	7,70	0,00
Wollastocoat® 10 ES	62,50	61,32	58,96	50,60	38,83	15,13	0,00
Kronos® 2310	25,38	25,38	25,38	25,39	25,38	25,38	24,84
MPA®-2000X	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,35
BYK® 358N	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,21
Componente B							
Xileno	21,95	21,95	21,95	21,96	21,95	21,95	21,49
Ancamine® 2500	51,09	51,09	51,09	51,10	51,09	51,09	50,01
Silquest® A-1120	7,02	7,02	7,02	7,02	7,02	7,02	6,87
Silano							
total	363,46	362,51	360,60	353,81	344,37	325,24	317,56
Teor de sal de lítio							
% Vol. de sal de lítio em não voláteis	0	0,5	1,5	5	10	20	30
Propriedades gerais da tinta							
Densidade (Kg/l)	1,45	1,45	1,44	1,42	1,38	1,30	1,27
epóxi/amina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Não voláteis por peso (%)	76,12	76,05	75,92	75,46	74,79	73,30	73,24
Não voláteis por volume (%)	60,90	60,90	60,90	60,90	60,90	60,90	61,70
PVC	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	32,39
COV menos água (g/L)	347	347	347	347	347	347	340

5 Preparação de amostra:

O componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: todos os componentes foram adicionados sob agitação a um pote de vidro de 370 ml. Após a adição do componente final, foram adicionados 400 g de

10 pérolas de Zirconox® (1,7 - 2,4 mm) à mistura. Os sais

foram dispersados em um tamanho de partícula menor que 25 μm por vibração por 20 minutos em um vibrador Skandex®. Antes de continuar, as misturas foram filtradas para remoção do meio de moagem. O componente B foi preparado
5 separadamente.

Para este exemplo os painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos foram preparados de acordo com o método de pré-tratamento A.

O componente B foi adicionado ao Componente A e a
10 mistura foi agitada até a obtenção de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura, as tintas foram aplicadas em uma camada molhada em uma espessura de filme seco de 20-30 μm . Após cura durante a noite em condição ambiente de $23\pm 2^\circ\text{C}$ / $50\pm 5\%$ de UR, um acabamento à base de
15 poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm .

Antes de se iniciar o teste de névoa de solução fisiológica neutra, as amostras foram curadas a $23\pm 2^\circ\text{C}$ /
20 $50\pm 5\%$ de UR por 7 dias.

Tabela 5.2 Observações após 500 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra.

500 h Neutral salt spray (ASTM B117)									
2024 T3 não revestido					2024 T3 revestido				
amostra	Vol-% carbonato de lítio*	Aparência visual do risco	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação do risco	Bolhas ASTM D-714	Aparência visual do risco	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação do risco	Bolhas ASTM D-714
S-A	0	preto	20%	2 mm	10	Preto	15%	2 mm	10
S-B	0,5	partes brilhantes	10%	1,5 mm	10	Partes brilhantes	15%	1 mm	10
S-C	1,5	partes brilhantes	10%	3 mm	10	Brilhante	10%	0 mm	10
S-D	5	brilhante	5%	1 mm	10	Brilhante	2%	0 mm	10
S-E	10	brilhante	2%	0 mm	10	Brilhante	2%	0 mm	10
S-F	20	brilhante	< 2%	0 mm	10	Brilhante	2%	0 mm	10
S-G	30	brilhante	< 2%	0 mm	10	Brilhante	2%	0 mm	10

*com base na soma dos volumes de componentes não voláteis.

Em concentrações baixas, como 0,5 e 1,5% do volume, com base na soma dos volumes dos componentes não voláteis, foram observadas áreas brilhantes e reluzentes no risco. No entanto, quantidades significativas de produtos de corrosão e deformação pelo risco foram observadas. Em concentrações de 5% ou mais, até 30% por volume, foram observados riscos brilhantes e reluzentes. Isso, combinado à formação muito mínima de produtos de corrosão no risco e a ausência de deformação pelo risco claramente indicaram um efeito de passivação do sal de lítio, neste caso o carbonato de lítio. Apesar da alta carga dos sais, não foi observada formação osmótica de bolhas.

Exemplo 6: Atividade em tecnologia de poliuretano à base de solvente

O exemplo tem a finalidade de demonstrar que a atividade em sais à base de lítio não está limitada à aplicação em tecnologia de epóxi amina. O exemplo descreve a incorporação e atividade do carbonato de lítio em um revestimento à base de poliuretano.

Como a adesão em ligas de alumínio é em geral pior, em comparação ao sistema de ligação de epóxi, decidiu-se usar PreKote® e substrato anodizado como pré-tratamento.

Tabela 6.1 Formulações para obter 250 ml de tinta mista

Componente A	6-A	6-B
N-Butil acetato	35,61	35,61
Desmophen® 1100	62,67	62,67
Solsperse® 32500	7,49	7,49
Óxido de magnésio	30,11	30,10
Wollastocoat® 10 ES	18,56	18,56

Carbonato de lítio		17,74
Blanc Fixe N (sulfato de bário)	36,92	
Kronos® 2310	43,68	43,68
MPA®-2000X	3,31	3,31
Componente B		
N-Butyl acetato	57,23	57,23
Tolonate® HDT-LV	48,53	48,52
Dynasilan® GLYMO	3,96	3,96
Propriedades gerais da tinta		
Densidade (Kg/L)	1,39	1,315
NCO/OH	1,1	1,1
Não voláteis por peso (%)	71,27	69,6
Não voláteis por volume (%)	54,59	54,59
PVC	25	25
COV menos água (g/l)	400	400

Preparação da amostra:

O componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: todos os componentes foram adicionados sob agitação a um pote de vidro de 370 ml. Após a adição do componente final, foram adicionados 400 g de pérolas de Zirconox® (1,7 - 2,4 mm) à mistura. Os sais foram dispersados em um tamanho de partícula menor que 25 µm por vibração por 10 a 20 minutos em um vibrador Skandex®. Após a vibração, as misturas foram filtradas para remoção do meio de moagem.

Para este exemplo os painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos foram preparados de acordo com o método de pré-tratamento C. Os painéis com anodização de ácido crômico (CAA) foram preparados externamente.

O componente B foi adicionado ao Componente A e a mistura foi agitada até a obtenção de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura, as tintas foram aplicadas em uma camada molhada em uma espessura de filme

seco de 20-30 μm .

Após cura durante a noite um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm . Todas as amostras foram curadas a $23\pm 2^\circ\text{C}$ / $50\pm 5\%$ de UR por 7 dias.

Tabela 6.2 Adesão

Amostra	Descrição	2024 T3 revestido		2024 T3 não revestido	
		PreKote®	CAA	PreKote®	CAA
6-A	Sulfato de bário	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
6-B	Carbonato de lítio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabela 6.3 Observações após exposição à névoa
solução fisiológica neutra

500 h									
Pré-tratamento C									
2024 T3 revestido (PreKote)					2024 T3 Não revestido (PreKote®)				
	Risco	Produtos de corrosão	corrosão	Bolhas	Risco	Produtos de corrosão	Corrosão		
Amostra	Aparência visual	% de área do risco	Deformação pelo risco		Aparência visual	% de área do risco	Deformação do risco		
6-A	Preto	25%	2 mm	10	preto	50%	3,5 mm	10	
6-B	Brilhante	1%	0,6 mm	10	brilhante	0%	0 mm	10	
2024 T3 revestido CAA									
	Risco	Produtos de corrosão	corrosão		Risco	Produtos de corrosão	Corrosão		
Amostra	Aparência visual	% de área do risco	Deformação pelo risco	Bolhas	Aparência visual	% de área do risco	Deformação do risco		
6-A	Preto	25%	0,6	10	preto	15%	0,4	10	
6-B	Brilhante	< 2%	0,3	10	brilhante	1%	0	10	

As amostras que continham carbonato de lítio apresentaram riscos claramente brilhantes após 500 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra. Em comparação à amostra não inibida, as amostras de carbonato de lítio apresentaram uma concentração muito mais baixa de produto de corrosão no risco, e limitada a nenhuma deformação nem formação de bolhas induzida por corrosão do risco. Apesar do nível de material solúvel na formulação, não foi observada nenhuma formação de bolhas na face do painel.

Esses resultados confirmam o efeito inibitório (riscos brilhantes reluzentes e baixos níveis de produtos de corrosão) do carbonato de lítio em uma formulação de poliuretano.

Exemplo 7: Atividade em tecnologia poliaspártica à base de solvente

A tecnologia de tinta de epóxi amina e poliuretano é bem conhecida na tecnologia de tinta de 2 componentes. Uma das tecnologias mais recentes é a tecnologia de tinta poliaspártica. Nessa tecnologia, aminas bloqueadas são cruzadas com endurecedores de isocianato para obtenção de um filme de tinta de ligação cruzada. A tecnologia é usada como primer, acabamento ou diretamente em aplicações de metal (acabamento de priming). O exemplo demonstra a atividade de sais de lítio como o carbonato de lítio nesta tecnologia.

Tabela 7.1 Formulações para obter 250 ml de tinta mista

Componente A	7-A	7-B
N-Butil acetato	35,50	35,50
Desmophen® NH 1520	42,56	42,56
Desmophen® VPLS 2142	13,59	13,59
Solsperse® 32500	8,26	8,26

Óxido de magnésio	33,21	33,21
Wollastocoat® 10 ES	20,47	20,47
Carbonato de lítio		19,58
Blanc Fixe N (sulfato de bário)	40,82	
UOP® L Pó	9,89	9,89
Kronos® 2310	48,19	48,19
MPA®-2000X	2,89	2,89
BYK® 358N	7,68	7,68
Componente B		
N-Butil acetato	41,09	41,09
Tolonate® HDT-LV	47,97	47,97
Dynasilan® GLYMO	2,81	2,81
Teor de sal de lítio		333,68
% Vol. de sal de lítio em filme seco	0,00	6,20
Propriedades gerais da tinta		
Densidade (Kg/L)	1,42	1,34
NCO / NH	1,00	1,00
Não voláteis por peso (%)	75,34	73,76
Não voláteis por volume (%)	60,24	60,24
PVC	25,00	25,00
COV menos água (g/l)	350,00	350,00

Preparação da amostra:

O componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: todos os componentes foram adicionados sob agitação a um pote de vidro de 370 ml. Após a adição do componente final, foram adicionados 400 g de pérolas de Zirconox® (1,7 - 2,4 mm) à mistura. Os sais foram dispersados em um tamanho de partícula menor que 25 µm por vibração por 10 a 20 minutos em um vibrador Skandex®. Antes de continuar, as misturas foram filtradas para remoção do meio de moagem.

O componente B foi preparado separadamente.

Esta tecnologia tem adesão moderada em ligas de alumínio. Portanto, para este exemplo os painéis 2024 T3

revestidos e não revestidos foram preparados de acordo com o método de pré-tratamento C. Além disso, os painéis com anodização de ácido crômico (CAA) foram preparados externamente.

5 O componente B foi adicionado ao Componente A e a mistura foi agitada até a obtenção de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura, as tintas foram aplicadas em uma camada molhada em uma espessura de filme seco de 20-30 μm . Após cura durante a noite um acabamento à
10 base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm . Todas as amostras foram curadas a $23\pm 2^\circ\text{C}$ / $50\pm 5\%$ de UR por 7 dias.

15 Tabela 7.2 Observações após exposição à névoa solução fisiológica neutra

500 hrs Neutral salt spray (ASTM B117)									
2024 T3 revestido (PreKote®)					2024 T3 não revestido (PreKote®)				
Amostra	Descrição	Aparência visual do risco	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação de corrosão pelo risco	Bolhas ASTM D 714	Aparência visual do risco	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação de corrosão do risco	Bolhas ASTM D 714
7-A	Sulfato de bário	Preto	10%	1,0 mm	10	Preto	20%	2,0 mm	10
7-B	Carbonato de lítio	Brilhante	1%	0 mm	10	Brilhante	2%	0 mm	10
2024 T3 revestido CAA									
Amostra	Descrição	Risco Aparência visual	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação de corrosão pelo risco	Bolhas ASTM D 714	Aparência visual do risco	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação de corrosão do risco	Bolhas ASTM D 714
7-A	Sulfato de bário	Preto	40 %	0,5	10	Preto	10%	0,3	10
7-B	Carbonato de lítio	Brilhante	< 2%	0,2	10	Brilhante	1%	0	10

2024 T3 não revestido CAA

2024 T3 revestido CAA

Este exemplo novamente demonstra o efeito benéfico do carbonato de lítio. A adição do sal de lítio resultou em um número e tamanho reduzidos de bolhas induzidas por corrosão ao longo do risco. Todas as amostras demonstraram um risco brilhante após exposição à névoa de solução fisiológica neutra, em comparação às amostras não inibidas. Isso indica que o sal de lítio é essencial para obtenção de uma camada protetora no risco. Esse efeito protetor não está limitado à tecnologia de epóxi-amina e poliuretano. Ele é observado também em uma formulação de revestimento poliaspártico.

Exemplo 8: Sais de lítio em tecnologia de epóxi amina à base de água

Este exemplo demonstra o uso e a atividade de sais de lítio em uma composição de epóxi-amina à base de água. Tanto o fosfato de lítio como o carbonato de lítio são comparados a uma formulação à base de sulfato de bário. A atividade de passivação é demonstrada com uso de carbonato de lítio e fosfato de lítio.

Tabela 8.1 Formulações para 250 ml de tinta mista.

Componente A	Formulações		
	8-A	8-B	8-C
Água, desmineralizada	23,45	34,20	34,20
Disperbyk®-190	2,56	4,33	4,33
Foamstar® A-10	0,79	0,78	0,78
Surfynol® 420	0,95	0,94	0,94
Finntalc® M 15 E	21,69	21,55	21,55
Kronos® 2310	31,54	31,34	31,34
Blanc Fixe N (bário, sulfato)	34,70		
Carbonato de lítio		16,53	
Fosfato de lítio			19,90
Moagem com moedor de mini motor até finura de moagem < 25µm			

e sob agitação			
Ancarez® AR555	122,91	121,15	121,15
Coat-O-Sil® 1770	1,76	1,73	1,73
Água, desmineralizada	8,10	25,31	25,31
Componente B			
Anquamine® 419	33,59	33,11	33,11
Dowanol® PM éter glicol	9,72	9,58	9,58
Água, desmineralizada	9,21	6,03	6,03
Adicionar antes da aplicação			
Água, desmineralizada	24,03	0,00	0,00
Parâmetros básicos da tinta			
Densidade (kg/L)	1,3	1,23	1,24
Proporção epóxi / amina	0,85	0,85	0,85
Não voláteis por peso (%)	55,21	52,3	52,819
Não voláteis por volume (%)	41,14	40,87	40,87
PVC %	23	23	23
COV SECO	148	147	147
% sal de lítio por volume (não voláteis)	0	7,7	7,7

Preparação da amostra:

O Componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: todos os componentes foram adicionados sob um dissolvente de alta velocidade a uma vasilha de 500 ml. Todos os ingredientes foram adicionados sob agitação. Após a adição do sulfato de bário, carbonato de lítio ou fosfato de lítio, a mistura foi dispersada por 10 minutos sob um dissolvente de alta velocidade com bom vórtice de dispersão (2.000 - 3.000 rpm), dependendo da viscosidade. A finura de moagem da amostra de 25 µm após o processo com o dissolvente de alta velocidade. As outras formulações foram moídas com um moedor de mini-motor Eiger®, atingindo uma finura de moagem de 25 µm. Subsequentemente, foram adicionados Ancarez® AR555, água desmineralizada e Coat-O-Sil® 1770, nessa ordem, sob

agitação da mistura, para completar o componente A. A solução de cura (componente B: Anquamina® 419, Dowanol® PM éter glicol, e água desmineralizada) foi preparada separadamente adicionando-se os ingredientes sob agitação.

5 Para este exemplo, painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos foram pré-tratados de acordo com o método de pré-tratamento A. Além disso, foram usados também painéis 2024 T3 não revestidos de CAA (anodizados com ácido crômico) preparados externamente.

10 O Componente B foi adicionado ao Componente A sob agitação para obtenção de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura, as tintas foram aplicadas em uma camada molhada em uma espessura de filme seco de 20-30 µm. os painéis foram curados através de um ciclo de cura forçada
15 de 30 minutos a 80°C em uma estufa de corrente forçada após um período de 30 minutos de pré-evaporação de solventes após a aplicação, para garantir boa formação de filme. Após o período de resfriamento de 30 minutos, um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2
20 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 µm.

Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes dos testes.

25 Tabela 8.2 Observações após 500 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra

500 h de névoa de solução fisiológica neutra (ASTM B117)					
2024 T3 não revestido					
Amostr a	Descrição	Risco	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação do risco (mm)	Bolhas
		Aparência visual			ASTM D 714
8-A	Sulfato de bário	Preto	30%	4.5 mm	10
8-B	Carbonato de lítio	Brilhante	5%	0 mm	8 F
8-C	Fosfato de lítio	Opaco /	10%	0 mm	10

		brilhante			
	500 h de névoa de solução fisiológica neutra (ASTM B117)				
	2024 T3 Revestido				
		Risco	Produtos de corrosão	Deformação do risco	Formação de bolhas
amostra	Descrição	Aparência visual	% de área do risco	(mm)	ASTM D 714
8-A	Sulfato de bário	Preto	50%	4,5 mm	10
8-B	Carbonato de lítio	Brilhante	2%	0 mm	10
8-C	Fosfato de lítio	Opaco / brilhante	10%	0 mm	10
	500 h de névoa de solução fisiológica neutra (ASTM B117)				
	2024 T3 bare CAA				
		risco	Produtos de corrosão	Deformação do risco	Formação de bolhas
amostra	Descrição	Aparência visual	% de área do risco	(mm)	ASTM D 714
8-A	Sulfato de bário	Preto	15%	0,5 mm	10
8-B	Carbonato de lítio	Brilhante	Nenhum	0 mm	10
8-C	Fosfato de lítio	Opaco / brilhante	Nenhum	0 mm	10

As amostras contendo sais de lítio apresentam riscos brilhantes após exposição à névoa solução fisiológica neutra em todos os substratos. Isso, juntamente com uma maior resistência à formação de bolhas induzida por corrosão provê passivação, e conseqüentemente proteção, ao risco. Como é observado em formulações de tinta à base de solvente, os sais de lítio também demonstram sua natureza protetora e ativa em sistemas à base de água.

Exemplo 9: Aplicação de carbonato de lítio em tecnologia PUR à base de água.

Este exemplo demonstra a atividade de um sal de lítio como o carbonato de lítio em uma formulação de poliuretano à base de água. Foram testadas duas resinas à base de água.

Tabela 9.1 Formulações para 250 ml de tinta.

	9-A	9-B	9-C	9D
Macrynal [®] VSM 6299w/42WA	123,08	108,09		
NeoCryl [®] XK-103			125,49	109,97
Fase de dispersão				
Água, desmineralizada	27,32	7,04	27,70	7,11
Disperbyk [®] 190	2,99	42,24	3,03	42,68
Foamstar [®] A-10	0,92	5,35	0,93	5,40
Surfynol [®] 420	1,11	0,96	1,12	0,97
Finntalc [®] M 15 E	25,27	26,61	25,61	26,88
Kronos [®] 2310	36,76	38,70	37,25	39,10
Blanc fixe N (sulfato de bário)	40,44		40,98	
Carbonato de lítio		20,42		20,63
e sob agitação				
Dowanol [®] PPH éter glicol	6,29	5,53	6,93	6,07
Dowanol [®] DPnB	6,29	5,53	6,93	6,07
BYK [®] 46	0,08	0,07	0,09	0,08
componente B				
Tolonate [®] HDT LV 2	15,12	13,28	12,83	11,24
Bayhydur [®] XP 2655	15,12	13,28	12,83	11,24
Dynasilan [®] GLYMO	1,51	1,33	1,28	1,12
PM acetato	7,56	6,64	6,412	5,62
Água adicionada antes da aplicação				
Água, desmineralizada	25,36	22,26	24,25	21,25
total	335,21	317,32	333,65	315,43
Propriedades gerais da tinta				
Densidade (Kg/L)	1,34	1,27	1,33	1,26
NCO/OH	1,30	1,30	1,3	1,3
Não voláteis por peso (%)	55,52	55,21	56,85	56,43
Não voláteis por volume (%)	41,62	43,98	42,12	44,45
PVC	26,50	26,40	26,5	26,4
COV menos água (g/L)	211,00	207,00	167	170
% de Vol. sal de lítio sobre não voláteis	0,00	8,84	0	8,82

Preparação de amostra:

O Componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: antes da adição sob agitação, a fase de dispersão foi preparada. Todos os componentes foram adicionados sob um dissolvente de alta velocidade a uma vasilha de 500 ml. Os ingredientes foram adicionados sob agitação. Após a adição do sulfato de bário ou carbonato de

lítio, a mistura foi dispersada por 10 minutos sob um dissolvente de alta velocidade com bom vórtice de dispersão (2.000 - 3.000 rpm), dependendo da viscosidade. A finura de moagem da dispersão do sulfato de bário (formulações 9-A e 9-B) já era de menos de 25 µm após o processo com o dissolvente de alta velocidade. A outra formulação foi moída com uma moedor de mini-motor Eiger®, usando-se contas de moagem Zirconox® (1,7-2,4 mm) para obtenção de uma finura de moagem de menos de 25 µm. Após a adição da fase de dispersão à resina, os componentes finais do Componente A foram adicionados à mistura sob agitação. O endurecedor (Componente B) foi preparado separadamente adicionando-se os componentes individuais sob agitação.

Para este exemplo, painéis 2024 T3 revestidos e não revestidos foram pré-tratados de acordo com o método de pré-tratamento A. Além disso, foram usados também painéis 2024 T3 não revestidos de CAA (anodizados com ácido crômico) preparados externamente.

Durante a mistura do endurecedor, o componente B foi adicionado ao componente A. Ao ser atingida homogeneidade, a água desmineralizada foi adicionada sob agitação para reduzir a viscosidade da mistura. 30 minutos após a mistura as tintas foram aplicadas em uma camada molhada única para obtenção de uma espessura de filme seco de 20-30 µm.

Para garantir uma boa formação de filme, os painéis foram curados através de um ciclo de cura forçada de 30 minutos a 80°C em uma estufa de corrente forçada após um período de 30 minutos de pré-evaporação de solventes após a aplicação. Após um período de resfriamento de 30 minutos, um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma

espessura de filme de 60-70 μm .

Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes dos testes.

5 Tabela 9.2 Observações após exposição à névoa de solução fisiológica neutra

500 h de névoa de solução fisiológica neutra (ASTM B117)					
2024 T3 Revestido					
Amostra	Descrição	Risco	Produtos de corrosão (% da área do risco)	Deformação do risco (mm)	Blísters
		Aparência visual			ASTM D 714
9-A	Sulfato de bário	Preto	50%	4,5 mm	10
9-B	Carbonato de lítio	Brilhante	2%	0,0 mm	10
9-C	Sulfato de bário	Preto	75%	5,0 mm	10
9-D	Carbonato de lítio	Brilhante	0%	0,0 mm	10

500 h de névoa de solução fisiológica neutra (ASTM B117)					
2024 T3 Revestido CAA					
Amostra	Descrição	Risco	Produtos de corrosão % de área do risco	Deformação do risco (mm)	Formação de bolhas
		Aparência visual			ASTM D 714
9-A	Sulfato de bário	Preto	25%	0,5 mm	10
9-B	Carbonato de lítio	Brilhante	1%	0,0 mm	10
9-C	Sulfato de bário	Preto	30%	1,0 mm	10
9-D	Carbonato de lítio	Brilhante	1%	0,0 mm	10

Esses resultados demonstram claramente um efeito de passivação do carbonato de lítio. Enquanto as amostras não inibidas apresentam escurecimento rápido do risco e acúmulo de produtos de corrosão no risco, as amostras que contêm carbonato de lítio demonstram riscos brilhantes e reluzentes com pouca ou nenhuma formação de produtos de corrosão. Esse comportamento protetor fica também óbvio pelo fato de que as amostras com carbonato de lítio não apresentam corrosão estendida.

Seria esperado que a adição desses sais solúveis a formulações à base de água resultasse em formulações

5 muito sensíveis à formação de bolhas. A adição de carbonato de lítio não resultou na formação de bolhas, mas ajuda a proteger o substrato. Além da atividade em formulações à base de solvente, à base de água e à base de epóxi, os sais de lítio podem também ser adicionados a formulações de poliuretano à base de água. O exemplo demonstra que o tipo de resina à base de água não tem efeito sobre o desempenho.

Exemplo 10 Atividade de formulações que contêm sais de lítio com vários pré-tratamentos isentos de cromo

10 Ao longo dos anos, foram desenvolvidos vários pré-tratamentos isentos de cromo e de conversão química para substituir os pré-tratamentos contendo cromo hexavalente. Os pré-tratamentos e revestimentos de conversão são projetados para prover proteção à liga de

15 alumínio. É de fundamental importância que uma formulação de revestimento adira bem a esse pré-tratamento. Este exemplo tem a finalidade de demonstrar que as formulações à base de sal de lítio são compatíveis com esses pré-tratamentos, sem nenhum efeito negativo em termos de adesão

20 e formação osmótica de bolhas.

Tabela 10.1 Formulações para obter 250 ml de material misto

Componente A	10-A	10-B	10-C
Fase de dispersão			
Metil amil cetona	20,71	20,71	20,71
Epikote® 828	10,56	10,56	10,57
Solsperse® 32500	6,95	6,95	6,95
Kronos® 2310	40,34	40,34	40,36
Carbonato de lítio		22,83	22,84
Blanc fixe N	47,62		
Pigmentan® 465M			22,73
Óxido de magnésio	38,74	38,74	
Wollastocoat® 10 ES	37,63	37,63	37,64

MPA®-2000X	2,41	2,41	2,41
Dissolvente de alta velocidade			
Methyl amyl ketone	5,96	5,96	5,94
Epikote® 828	15,28	15,28	15,29
Moagem na moedor de mini motor			
Fase de incorporação			
Epikote® 828	47,55	47,55	47,55
Metil amil cetona	14,68	14,67	14,68
BYK® 358N	1,24	1,24	1,24
Componente B			
Xileno	21,98	21,98	21,98
Ancamide® 2500	51,15	51,15	51,15
Silquest® A-1120 Silano	7,03	7,03	7,03
Total	369,83	345,05	329,06
Teor de sal de lítio			
% de volume de sal de lítio em não voláteis	0,00	7,20	7,20
Propriedades gerais da tinta			
Densidade (Kg/l)	1,48	1,38	1,32
Epóxi/amina	1,00	1,00	1,00
Não voláteis por peso (%)	76,33	74,63	73,41
Não voláteis por volume (%)	60,56	60,56	60,57
PVC	29,50	29,52	29,50
COV menos água (g/L)	350,00	350,00	350,00

Preparação da amostra:

O Componente A foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: os componentes da fase de dispersão (metil amil cetona, Solsperse® 32500, resina epóxi Epikote® 828, óxido de magnésio, Blanc Fixe N, Wollastocoat® 10ES, Kronos 2310®, e MPA®-2000X) foram adicionados sob um
5 dissolvente de alta velocidade a uma vasilha de estanho de 500 ml. Após a adição, os componentes foram dissolvidos (2.000 - 3.000 rpm), para obter uma temperatura de 55°C. A

temperatura foi mantida por 15 minutos, sem passar de 70°C. A resina epóxi Epikote® 828 restante e a metil amil cetona foram adicionados antes da moagem. A mistura foi moída com um moedor de mini-motor Eiger®, atingindo uma finura de moagem de 25 µm. Após o cálculo do resultado após a dispersão, o componente A foi completado com uso da fase de incorporação. A incorporação foi adicionada para completar o componente A sob agitação, obtendo-se uma mistura homogênea.

10 Todos os pré-tratamentos foram aplicados de acordo com a ficha de dados técnicos (*quando aplicável). No caso do substrato revestido 2024 T3, os processos são descritos no parágrafo que discute o pré-tratamento do painel.

15 Método A: Scotch Brite® / Limpeza com solvente

 Método B: aplicação de sol-gel

 Método C: aplicação de PreKote®

 Método D: SurTec® 650 RTU

20 Por fim, foram testados também painéis TSA revestidos 2024 T3.

 TSA é um processo de anodização isento de cromo à base de ácido sulfúrico tartárico, que é executado por uma empresa externa.

25 O componente B foi adicionado ao componente A. A mistura foi agitada até a obtenção de uma mistura homogênea. As tintas foram aplicadas 30 minutos após a mistura.

30 Todas as formulações foram aplicadas em uma camada molhada para obtenção de uma espessura de filme seco de 20-30 µm.

 Após cura durante a noite a 23±2°C / 50±5% de UR, um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação

de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm . Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes dos testes.

5 Tabela 10-2: Adesão em painéis revestidos 2024 T3 usando-se diferentes pré-tratamentos

	10-A		10-B		10-C	
	Óxido de magnésio		Óxido de magnésio Carbonato de lítio		Pigmentan [®] 465 M / Carbonato de lítio	
Pré-tratamento	Inicial	7 dias em água	inicial	7 dias em água	inicial	7 dias em água
Com Scotch-brite	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 1	Gt 0	Gt 0
AC-131	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
PreKote [®]	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
SurTec [®] 650	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0
TSA	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabela 10-3: 1000 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra.

Aparência do risco e formação osmótica de bolhas em NSS em 2024 T3						
	10-A		10-B		10-C	
	Óxido de magnésio		Óxido de magnésio		Pigmentan [®] 465 M/ Carbonato de lítio	
	Aparência do risco	Formação de bolhas	Aparência do risco	Formação de bolhas	Aparência do risco	Formação de bolhas
Com Scotch-brite	Escuro	10	Brilhante	10	Brilhante	10
AC-131	Escuro	10	Brilhante	10	Brilhante	10
PreKote	Escuro	10	Brilhante	10	Brilhante	10
SurTec [®] 650	Escuro	10	Brilhante	10	Brilhante	10
TSA	Escuro	10	Brilhante	10	Brilhante	10

Todas as amostras demonstram adesão suficiente aos diferentes pré-tratamentos no estágio inicial e após 7 dias de imersão em água. Após 1.000 horas de exposição à

névoa de solução fisiológica neutra, foram observados riscos brilhantes para as formulações que contêm sal de lítio. Isso sugere que os diferentes pré-tratamentos não interferem no mecanismo de passivação dos sais de lítio no
 5 risco. Não foi observada formação de bolhas na face dos painéis durante ou após a imersão em água ou exposição à névoa de solução fisiológica neutra.

Revestimentos que contêm sais de lítio são compatíveis com esses pré-tratamentos isentos de cromo e
 10 revestimentos de conversão química.

Exemplo 11: Atividade em substratos não ferrosos

O exemplo demonstra que a adição de um sal de lítio não apresenta atividade somente sobre ligas 2024 T3. outras ligas também foram investigadas.

15 As composições de revestimento foram preparadas de acordo com o método descrito no Exemplo 10.

Todas as ligas foram preparadas com o pré-tratamento AC-131 (método de pré-tratamento B).

O componente B foi adicionado ao componente A. A
 20 mistura foi agitada até a formação de uma mistura homogênea. As tintas foram aplicadas 30 minutos após a mistura.

Todas as formulações foram aplicadas em uma camada molhada para obtenção de uma espessura de filme seco
 25 de 20-30 μm .

Após cura durante a noite a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR, um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de
 30 filme de 60-70 μm . Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes dos testes.

Tabela 11-1: Adesão em várias ligas de alumínio não revestidas

	10-A		10-B		10-C	
	Óxido de magnésio		Óxido de magnésio Carbonato de lítio		Pigmentan 465 M / Carbonato de lítio	
	Inicial	7 dias em água	Inicial	7 dias em água	Inicial	7 dias em água
2024 T3 não revestido	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
2024 T3 Revestido	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
7075 T6 Revestido	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
7075 T6 Não revestido	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
7020 Não revestido	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
5083 Não revestido	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
6061 Não revestido	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabela 12-2: 1000 h de exposição à névoa de solução fisiológica neutra.

Aparência do risco em NSS			
	10-A	10-B	10-C
	Óxido de magnésio	Óxido de magnésio / carbonato de lítio	Pigmentan 465 M / Carbonato de lítio
	Aparência do risco	Aparência do risco	Aparência do risco
2024 T3 não revestido	escuro	brilhante	brilhante
2024 T3 Revestido	escuro	brilhante	brilhante
7075 T6 não revestido	Escuro	opaco /partes brilhantes	opaco /partes brilhantes
7075 T6 Revestido	Escuro	Brilhante	brilhante
7020 Não revestido	brilhante	Brilhante	brilhante

5083 Não revestido	opaco	Brilhante	brilhante
6061 Não revestido	opaco	Brilhante	brilhante

Todas as amostras demonstraram adesão muito boa nas várias ligas no estágio inicial e após 7 dias de imersão em água. Nenhuma das ligas demonstrou sensibilidade às formulações contendo sal de lítio. Não foi observada perda de adesão nem formação osmótica de bolhas. Após 1.000 h de exposição à névoa solução fisiológica neutra, ficou claramente visível que o 2024 T3 e o 7075 T6 eram os substratos mais sensíveis à corrosão, em comparação ao 7020, 5083 e 6061. As amostras que contêm carbonato de lítio claramente se destacaram em termos de aparência do risco. Todas as ligas revestidas com uma amostra contendo carbonato de lítio (10-B e 10-C) apresentaram riscos brilhantes e reluzentes. E a amostra comparativa 10-A estava completamente escura e preenchida com produtos de corrosão. A liga de alumínio 7020 pareceu ser a menos sensível à corrosão de névoa solução fisiológica neutra. A liga 7075 T6 não revestida apresentou uma melhor aparência de risco quando revestida com amostras contendo lítio (10-B-10-C), em comparação à amostra sem carbonato de lítio, mas não no mesmo grau que as outras ligas. Contrariamente a isso, a 7075 T6 revestida apresentou riscos brilhantes quando revestida com tintas contendo carbonato de lítio, enquanto a amostra sem ele apresentaram um risco preto cheio de produtos de corrosão.

Isso demonstra que a adição de sal de lítio a uma formulação de revestimento melhora significativamente a aparência do risco e as propriedades de proteção contra a corrosão de múltiplas ligas de alumínio.

Exemplo 12: Atividade sobre substratos ferrosos

As composições de revestimento foram preparadas

de acordo com o método descrito no Exemplo 10.

Os substratos foram preparados de acordo com os métodos descritos:

Aço 37 (1 mm de espessura): Método de pré-tratamento E.

Aço DC 01 Método (1mm de espessura): Método de pré-tratamento E.

Aço fosfatado (1 mm de espessura): somente passar solvente, usando solvente de limpeza típico.

Todas as tintas foram aplicadas dentro de 1 hora após o pré-tratamento.

Para todas as amostras o componente B foi adicionado ao componente A e a mistura foi agitada até a formação de uma mistura homogênea. 30 minutos após a mistura as tintas foram aplicadas em uma camada molhada para obtenção de uma espessura de filme seco de 20-30 μm nos vários substratos ferrosos. Após cura durante a noite um acabamento à base de poliuretano Eclipse® (ECL-G-101) foi aplicado em 2 camadas com 30 minutos de pré-evaporação de solventes entre as camadas, obtendo-se uma espessura de filme de 60-70 μm . Todas as amostras foram curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ / $50 \pm 5\%$ de UR por 7 dias antes dos testes.

Tabela 12-1 Adesão e névoa solução fisiológica neutra

Amostra			Teste de adesão		NSS (ASTM B117) 1000 h
			Adesão inicial (ISO 2409)	7 dias em imersão em água (ISO 2409)	Deformação do risco (mm)
10-A	Óxido de magnésio		0	0	13

10-B	Óxido de magnésio / carbonato de lítio	Aço 37	0	0	5
10-C	Pigmentan [®] 465 M / carbonato de lítio		0	0	7
10-A	Óxido de magnésio		1	2	38
10-B	Óxido de magnésio / carbonato de lítio	Aço DC01	1	1	4,5
10-C	Pigmentan [®] 465 M / carbonato de lítio		0	0	7
10-A	Óxido de magnésio		0	0	4
10-B	Óxido de magnésio / carbonato de lítio	Aço fosfatado	0	2	2
10-C	Pigmentan [®] 465 M / carbonato de lítio		0	5	3

As amostras contendo carbonato de lítio demonstraram uma resistência muito boa à deformação pelo risco após 1.000 h de névoa solução fisiológica neutra (ASTM 117). Esse desempenho foi igual ou melhor que a tecnologia atual da técnica, que contém cromo. O exemplo demonstrou que os sais de lítio como o carbonato de lítio podem também ser usados para proteger substratos ferrosos,

além de seu desempenho em substratos não ferrosos.

Exemplo 13

Amostra 13A: Primer rico em Mg comparativo

Componente	% do peso	% do volume
Resina de epóxi	19,7	20,8
Flocos de Mg	34,9	26,0
Carbonato de lítio	0	0
Aditivos	3,1	3,1
Mistura de solventes	42,3	50,0

Amostra 13B: Primer rico em Mg com carbonato de lítio

Componente	% do peso	% do volume
Resina de epóxi	18,4	20,0
Flocos de Mg	32,6	24,9
Carbonato de lítio	6,5	4,1
Aditivos	2,8	3,0
Mistura de solventes	39,6	48,0

5 Um exemplo de uma resina epóxi adequada é a Bisphenol A / Epon 1001F à base de epiclorohidrina, disponível na Hexion Specialty Chemicals de Houston, TX, Estados Unidos. A mistura de componentes foi obtida por dispersão de alta velocidade.

10 Antes da aplicação, as bases descritas acima foram misturadas com as quantidades recomendadas pelo fabricante de agente(s) de cura e solventes, para obtenção de viscosidade apropriada de cura e aplicação. Um exemplo de um agente de cura adequado é Ancamide 220, à base de poliamida, da Air Products, de Allentown, PA, Estados Unidos.

Amostra 13C: Primer à base de cromato comparativo

20 O primer de controle positivo foi um primer disponível comercialmente qualificado para MIL-PRF-23377, Classe C2. A Classe C2 descreve as formulações-padrão que contêm cromato de estrôncio.

Testes

Os painéis para o teste de corrosão eram pedaços de 3" x 6" de liga 2024-T3 não revestida, conforme especificado por MIL-PRF-23377 e MIL-PRF-32239. A
 5 preparação da superfície consistiu na aplicação de PreKote, conforme descrito acima. Após a aplicação de PreKote, os painéis de teste foram revestidos com as formulações de primer 13A, 13B e 13C descritas acima. Após 5 horas, um
 10 acabamento qualificado por MIL-PRF-85285, Aerodur 5000, foi aplicado. Os sistemas de revestimento foram então deixados curar por uma a duas semanas antes de riscar e da exposição à névoa solução fisiológica da ASTM B117.

Para os propósitos desta seção de resultados, as definições a seguir aplicam-se, em relação às observações
 15 de corrosão:

Corrosão de risco leve = risco com menos de 10% de sal

Corrosão de risco moderada = 10 - 50% de sal nos riscos

20 Corrosão de risco grave = mais de 50% de sal nos riscos.

Tabela 13-1 Resultados do teste de névoa solução fisiológica de 1.000 h

Primer	Resultado
13A	Formação de bolhas grave (<1-5mm), corrosão de risco moderada
13B	Nenhuma formação de bolhas, corrosão de risco moderada
13C	Corrosão de risco grave, 1 bolha de risco pequena (<2mm)

25 Ficou claro que após 1.000 h de névoa solução fisiológica, a formação de bolhas foi eliminada pela adição de carbonato de lítio à formulação. Essa foi uma melhora

muito grande, e na verdade, o desempenho da formulação 13B foi melhor que o do primer de cromato de estrôncio padrão 13C.

Primers de metal de magnésio para proteção contra
5 corrosão de ligas de alumínio aeroespaciais são descritos nos pedidos de patente americana US 2007/0128351 e US 2009/0155598. Observou-se que uma desvantagem dos primers descritos nessas patentes é a formação de bolhas ao longo dos riscos. Um resultado particularmente surpreendente
10 obtido com a combinação de carbonato de lítio e inibidores de corrosão de magnésio foi a melhora notável na proteção contra corrosão quando carbonato de lítio é adicionado a primers à base de metal de magnésio. A adição de carbonato de lítio ao primer rico em magnésio melhorou muito os
15 resultados. A adição de carbonato de lítio levou a menos corrosão no risco, bem como a uma grande redução na formação de bolhas, transpondo assim um obstáculo à comercialização dessa tecnologia.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CURÁVEL ABAIXO DE 120°C, caracterizada por compreender uma resina formadora de filme, um agente de cura para a resina formadora de filme e um sal de lítio, em que o sal de lítio é selecionado entre sais de lítio inorgânicos e orgânicos que apresentam constante de solubilidade em água a 25°C na faixa de 1×10^{-11} a 5×10^{-2} .

2. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada em que a resina formadora de filme é selecionada no grupo composto de resinas de epóxi, poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, poliéteres, ésteres poliaspárticos, polisiloxanos, isocianatos, resinas mercapto-funcionais, resinas amino-funcionais, resinas amido-funcionais, resinas imide-funcionais, resinas contendo silano, polisiloxanos, resinas de acetoacetato, resinas fluoretadas funcionais, resinas alquidas e suas misturas.

3. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada em que o sal de lítio é selecionado entre carbonato de lítio, fosfato de lítio e suas misturas.

4. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada em que a composição é à base de solvente.

5. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada em que a composição é à base de água.

6. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada por compreender um ou mais inibidores de corrosão adicionais.

7. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO de acordo a reivindicação 6, caracterizada em que o inibidor de

corrosão adicional é um material que contém magnésio.

8. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada em que o material que contém magnésio é selecionado do grupo que consiste de metal de magnésio, liga de magnésio, óxido de magnésio, sais de magnésio oxiaminofosfato, carbonato de magnésio e hidróxido de magnésio.

9. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada em que a quantidade de sal de lítio presente na composição de revestimento é de 1-40% do volume, com base na soma dos volumes de componentes não voláteis da composição de revestimento.

10. USO DA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, tal como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por ser como um revestimento primer anticorrosivo para substratos de metal não ferroso.

11. USO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado em que o metal não ferroso é uma liga de alumínio.

12. USO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado em que a liga de alumínio é selecionada entre 2024 T3 Revestida, 2024 T3 Não revestida, 7075 T6 Revestida, e 7075 T6 Não revestida.

13. PROCESSO DE MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM SUBSTRATO DE METAL, caracterizado por compreender a etapa de

a) aplicação de uma composição de revestimento, tal como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, ao substrato de metal; e

b) cura da composição de revestimento aplicada.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado em que o metal do substrato de metal é um

metal não ferroso.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado em que o metal não ferroso é o alumínio ou uma liga de alumínio.

5 16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado em que o substrato é uma aeronave ou parte da mesma.

17. SUBSTRATO, caracterizado por ser revestido com uma composição de revestimento, tal como definido em
10 qualquer uma das reivindicações 1 a 9.