

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Desempenho anticorrosivo de revestimentos em aço carbono e super duplex

Francisco Antônio da Rocha Agura^a, Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos^b,
Cosmelina Gonçalves da Silva^c, Walter Andrade de Souza^d,
Victor Solymossy^e, Joaquim Pereira Quintela^f

Abstract

Metal structures are widely used in aggressive environments and its lifetime depends on the protection of their surfaces. In the oil primary processing, highly aggressive conditions require the use of noble materials such as super duplex steel. However, this steel has presented problems of localized corrosion. The coating of these structures aims to extend its lifetime. This work evaluated the performance of commercial organic coatings applied on super duplex stainless steel and carbon steel. The laboratory methodology included the presence of saline solution with CO₂ and H₂S, high temperatures, application of electric field and thermal cycles. Although with very different behaviors, all coatings showed some kind of failure after twelve months of testing in autoclave. The tests with electric field indicated the need for very strict inspection during the step of applying the coating. The thermal cycle tests appeared as interesting tool to aid in the selection of coatings that will operate at high temperatures.

Keywords: organic coatings, impedance, super duplex, thermal cycle, high temperature, sour service.

Resumo

Estruturas metálicas são amplamente empregadas em ambientes agressivos e sua vida útil depende da proteção de suas superfícies. No processamento primário de petróleo, as condições altamente agressivas, exigem o uso de materiais mais nobres como o aço super duplex que, no entanto, vem apresentando problemas de corrosão localizada. O revestimento dessas estruturas visa prolongar seu tempo de vida útil. Nesse trabalho foi avaliado o desempenho de revestimentos comerciais aplicados em aço super duplex e em aço carbono. A metodologia de laboratório contemplou a presença de solução salina com CO₂ e H₂S, altas temperaturas, aplicação de campo elétrico e ciclos térmicos. Embora com comportamentos bastante diferenciados, todos os revestimentos apresentaram algum tipo de falha após doze meses de ensaio em autoclave. Os ensaios com campo elétrico apontaram a necessidade de grande rigor na inspeção durante a etapa de aplicação do revestimento. Os ensaios com ciclo térmico apresentaram-se como ferramenta interessante para auxiliar na seleção de revestimentos que vão operar em altas temperaturas.

Palavras-chave: revestimentos orgânicos, impedância, super duplex, ciclo térmico, alta temperatura, meio ácido.

^a Aluno de mestrado – UFRJ/COPPE/PEMM/LNDC

^b D.Sc., Profª Adjunta – UFRJ/PEMM/LNDC

^c D.Sc., Pesquisadora - UFRJ/PEMM/LNDC

^d Químico, Pesquisador - UFRJ/PEMM/LNDC

^e M.Sc., Químico de Petróleo – CENPES/PETROBRAS

^f M.Sc., Engenheiro Químico – CENPES/PETROBRAS

Introdução

Aços super duplex são conhecidos por suas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão. Na indústria do petróleo equipamentos construídos com este tipo de aço estão presentes em etapas que envolvem agentes corrosivos como: alta salinidade, presença de H₂S e CO₂, altas temperaturas e campos elétricos de alta intensidade. Nessas condições de alta agressividade, casos de corrosão localizada vêm sendo observados no aço super duplex(1). Com o objetivo de prolongar o tempo de vida útil desses equipamentos, cujo custo é muito elevado, pensou-se em aplicar revestimentos anticorrosivos. No entanto, a especificação de revestimentos que resistam a essas condições não é tarefa fácil. Daí a necessidade de definir procedimentos laboratoriais não só capazes de simular essas condições operacionais tão específicas, como também, fornecer respostas rápidas que auxiliem no processo de seleção dos revestimentos. Nesse contexto, surge uma questão importante; se for possível chegar a especificação de um revestimento que ofereça proteção prolongada diante desses agentes corrosivos, como será o desempenho do aço super duplex revestido comparativamente ao aço carbono revestido? A metodologia empregada neste trabalho faz essa comparação com ensaios de laboratório que contemplam a presença de solução salina contendo CO₂ e H₂S em temperaturas acima de 100°C, campo elétrico com intensidade daqueles presentes nos processos de separação óleo-água e ciclos térmicos. Os ciclos térmicos são apontados na literatura como um importante agente de envelhecimento para revestimentos orgânicos (2-8). O comportamento dos revestimentos em todos os ensaios foi monitorado com impedância eletroquímica. Foram também realizados ensaios de permeabilidade ao vapor d'água e análises térmicas para determinação das temperaturas de decomposição térmica e transição vítrea de cada revestimento.

Metodologia

Foram avaliados seis revestimentos orgânicos comerciais. Um resumo de informações obtidas de seus boletins técnicos é mostrado na Tabela 1. Esses revestimentos foram aplicados em placas de aço carbono A 516 Gr 60 (C) e aço inoxidável super duplex UNS S 32760 (S), com dimensões 14 cm x 9 cm x 0,6 cm. As placas foram desengraxadas e jateadas com granalha de aço tipo G-25 até o padrão Sa 3. O perfil de rugosidade variou de 80 a 100 µm para o aço C e de 40 a 70 µm para o aço S. Esperava-se obter o mesmo perfil para os dois aços, mas isso não foi possível. Esse problema será levado em consideração na interpretação dos resultados experimentais. Os revestimentos A, B, C, E e F foram espatulados e o revestimento D foi aplicado com trincha. As espessuras secas obtidas ficaram dentro das faixas indicadas na Tabela 1.

Ensaio em autoclave: Foram realizados ensaios de imersão contínua em autoclave com as seguintes condições operacionais: solução com 70.000 mg/L NaCl, acetato de sódio (trihidratado) 21 g/L, pH inicial=5 ajustado com HCl 37%, meio desaerado por injeção de nitrogênio durante 24 horas e posteriormente saturado com mistura gasosa 96% CO₂ + 4% H₂S (borbulhamento contínuo ao longo do ensaio). As temperaturas foram de 150 °C para os revestimentos A, C, D, E e F, e 180 °C para B, C, D, E e F. A pressão de trabalho foi a pressão de vapor da água nas respectivas temperaturas de ensaio. Foi utilizada agitação mecânica durante todo o tempo de ensaio (12 meses). A cada 4 meses eram retiradas amostras

em duplicata para inspeção quanto ao grau de empolamento segundo a norma ASTM D714-02, medidas de perda de aderência pelo método pull-off de acordo com a norma ASTM D 4541-02 e medidas de impedância eletroquímica com equipamento Femtostat Fas2 da Gamry Instruments Inc.. A impedância foi medida com controle potenciostático no potencial de circuito aberto, em célula de três eletrodos na faixa de frequências 40 kHz a 4 mHz e perturbação senoidal com amplitude de 20 mV.

Tabela 1: Informações dos boletins técnicos dos revestimentos

Revestimento	Esp. Seca (μm)	Composição	Indicação de uso
A	750 a 1000	100% sólidos. Resina epóxi modificada de dois componentes com agente de cura cicloalifático de amina com reforços cerâmicos.	Imersão contínua em sol. aquosas a temp, elevadas na faixa de pH 2 a 14; Trocadores de calor, separadores de óleo/gás, óleo/água e tanques de condensado.
B	800 a 1000	Resina fenólica epóxi novolac, reforçado com carбето inorgânico e sílica amorfa. Curado com ciclohexanodiamina.	Imersão em água, hidrocarbonetos, soluções aquosas e vapor pressurizado até temperatura de 185 °C. Separadores de óleo/gás e óleo/água e autoclaves.
C	1000	Resina epóxi modificada com reforços metálicos e cerâmicos.	Proteção contra erosão, abrasão, cavitação ou corrosão. Resistente à tensão causada por agentes tais como ácidos, soluções cáusticas, solventes, sais, gases, etc.
D	450 a 800	Resina epóxi novolac reforçado com flocos de vidro.	Separadores de óleo/água, trocadores de calor, condensadores, evaporadores e bombas de água quente.
E	450 a 800	Resina epóxi novolac reforçado com carga cerâmica.	Separadores de óleo/água, trocadores de calor, condensadores, evaporadores e bombas de água quente.
F	1000 a 1500	Resina epóxi novolac reforçado com fibra de vidro.	Separadores de óleo/água, trocadores de calor, condensadores, evaporadores e bombas de água quente.

Ensaio de imersão em NaCl 3,5% a temperatura ambiente: a cada 4 meses eram retiradas amostras em duplicata que passavam pelo mesmo processo de avaliação descrito anteriormente.

Ensaio com campo elétrico: Foram colocadas 20 amostras de cada revestimento, sendo 10 de aço C e 10 de aço S, em cubas com solução de NaCl 3,5%. Havia uma cuba para cada revestimento. O critério adotado para o ensaio foi submeter as amostras ao campo elétrico até que houvesse dano ao revestimento. Entre essas amostras foi aplicado campo elétrico com tensão alternada de 220 V - 60 Hz, O valor aproximado do campo elétrico gerado foi de 0,2 kV/cm. Este valor está dentro da faixa utilizada em separadores óleo-água. Sempre que o revestimento de pelo menos uma amostra rompia, o tempo de ensaio era registrado e media-se a impedância de três amostras de cada revestimento, inclusive da que havia rompido. Após as medidas de impedância, somente as amostras sem rompimento retornavam ao ensaio, continuando, assim, a contagem do tempo de ensaio.

Ensaio de permeabilidade ao vapor d'água: foi feito de acordo com a norma ASTM D1653-03 em filmes livres dos revestimentos com o objetivo de caracterizar as propriedades de barreira dos mesmos. Os filmes foram preparados por aplicação da tinta líquida em placas de teflon com extensor, até alcançar espessura na faixa indicada pelo boletim de cada revestimento.

Ensaio de impedância com ciclos de temperatura: Filmes livres de cada revestimento eram colocados como separação entre dois compartimentos de uma célula eletroquímica. A célula era preenchida com solução de NaCl 3,5% e o processo de permeação do filme pelo eletrólito era monitorado com impedância até que esta atingisse estado estacionário. Posteriormente, as células eram submetidas a variações de temperatura, a saber: 25°C, 45°C, 65°C e 85°C. A variação da temperatura era feita de forma ascendente e descendente. Em cada temperatura a impedância era medida. Esse procedimento foi realizado em célula de vidro termostatzada. Essas medidas complementares foram feitas com objetivo de avaliar a influência da temperatura sobre a impedância dos revestimentos sem a influência do substrato metálico.

Resultados e Discussão

O código adotado para nomenclatura das amostras tem a primeira letra identificando o revestimento e a segunda letra identificando o substrato: aço carbono (C) ou super duplex (S).

Ensaio de imersão em NaCl 3,5%

No ensaio de simples imersão em NaCl 3,5% não foi detectado empolamento nem corrosão aparente em nenhuma das amostras até 8 meses de ensaio. Na figura 1 estão as medidas de aderência inicial, após 4 e 8 meses de imersão. A identificação das amostras está na base das colunas, seguida do tempo de ensaio, número de medidas/número de amostras. As barras sem indicação do tipo de falha correspondem a falhas do tipo B (coesivas) majoritariamente. Embora haja certa variação nos resultados, observa-se tendência à diminuição das forças coesivas em cada revestimento com o aumento do tempo de imersão. As falhas A/B foram detectadas principalmente em amostras de aço S. Isso pode estar relacionado à dificuldade em obter perfil de rugosidade homogêneo e tão alto quanto aqueles obtidos para o aço C. Esses resultados sugerem a necessidade de se investigar tratamentos superficiais mais adequados para o aço S. O revestimento E foi aquele que apresentou as piores propriedades de aderência, com falhas A/B ocorrendo nos dois aços, com apenas 4 meses de imersão.

Esse resultado mostra a importância do estabelecimento de um protocolo experimental de avaliação dos revestimentos indicados para uso em condições de alta agressividade. Com efeito, os revestimentos da Tabela 1 são todos formulados com resinas multifuncionais e materiais compósitos. A maioria deles tem indicação para uso em separadores de óleo e água, equipamento este que opera com condições extremamente agressivas. No entanto, num simples ensaio de imersão a temperatura ambiente já foi possível verificar que o revestimento E não tem boa aderência.

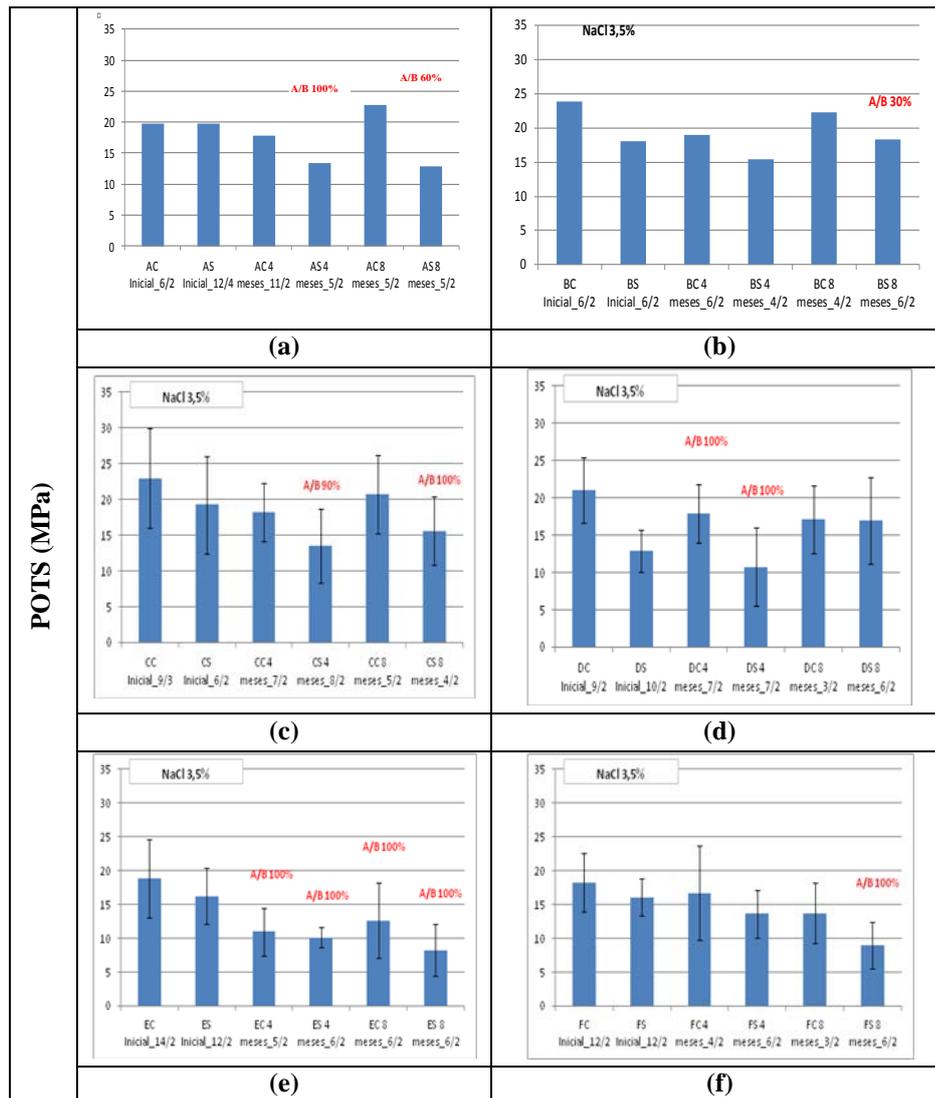


Figura 1 - Medidas de aderência para A (a), B (b), C (c), D (d), E (e) e F (f) em aço carbono e em aço superduplex. Medidas iniciais, após 4 e 8 meses de imersão em NaCl 3,5%.

Nas figuras 2 e 3 estão as impedâncias iniciais dos revestimentos e após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%, respectivamente. Os revestimentos A, D, E e F apresentam comportamento muito semelhante. De modo que nessas figuras só estão os diagramas obtidos para A, B e C.

Os revestimentos A, D, E e F caracterizam-se por comportamento puramente capacitivo com impedâncias de aproximadamente $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ nas medidas iniciais. Após 8 meses de ensaio começa a se definir comportamento RC, porém as impedâncias ainda permanecem muito altas para esses quatro revestimentos. Portanto, o principal problema do revestimento E é a perda de aderência já que suas propriedades eletroquímicas são comparáveis a A, D e F.

Os revestimentos B e C se caracterizam por comportamento RC desde as medidas iniciais com impedâncias de aproximadamente $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Após 8 meses de ensaio esses valores diminuíram de aproximadamente uma ordem de grandeza.

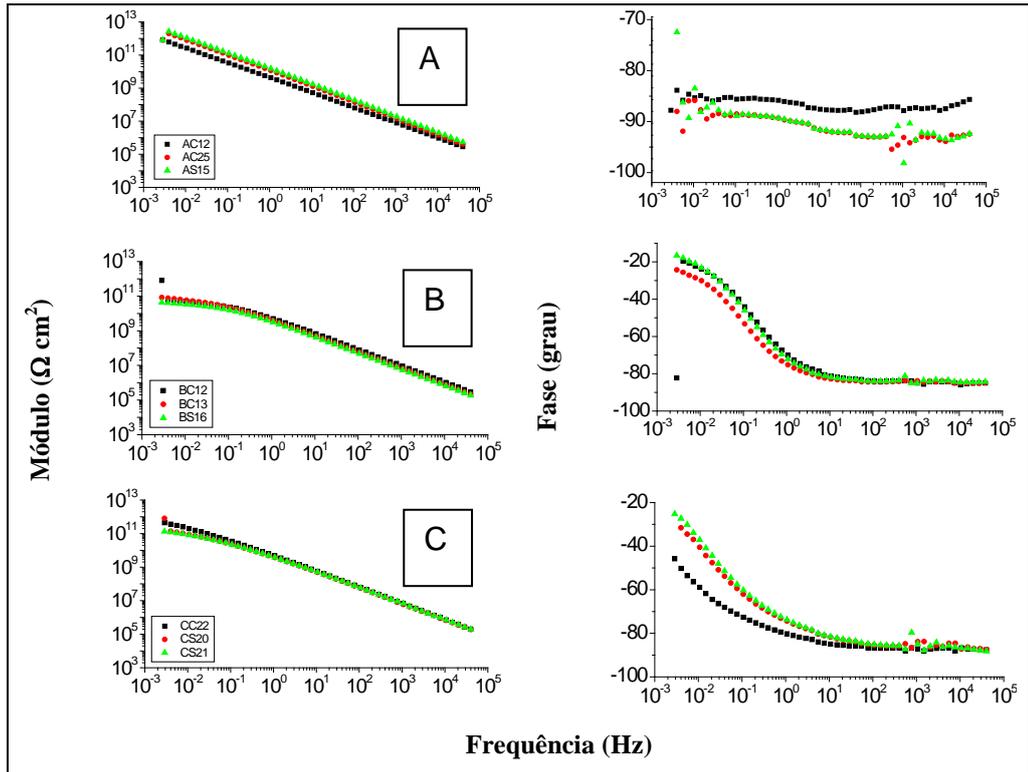


Figura 2 - Impedância inicial dos revestimentos para amostras em triplicata.

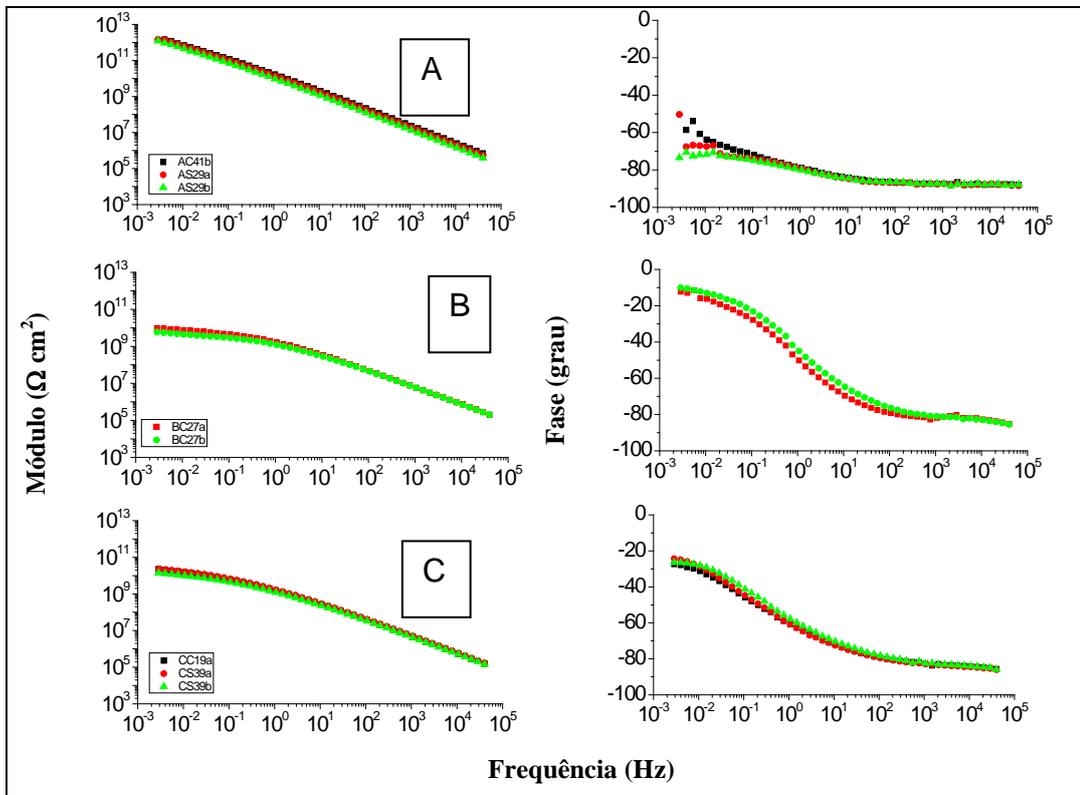


Figura 3 - Impedância dos revestimentos após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%.

A carga metálica presente nas formulações de B e C pode ser responsável pelos menores valores de impedância obtidos para esses revestimentos, vide Tabela 1. Portanto, esse comportamento da impedância não pode ser associado a piores propriedades de barreira. Essa afirmativa é corroborada pelos resultados de permeabilidade ao vapor d'água mostrados na figura 4. Efetivamente B e C apresentam permeabilidade até mais baixa quando comparados a A ou F, por exemplo.

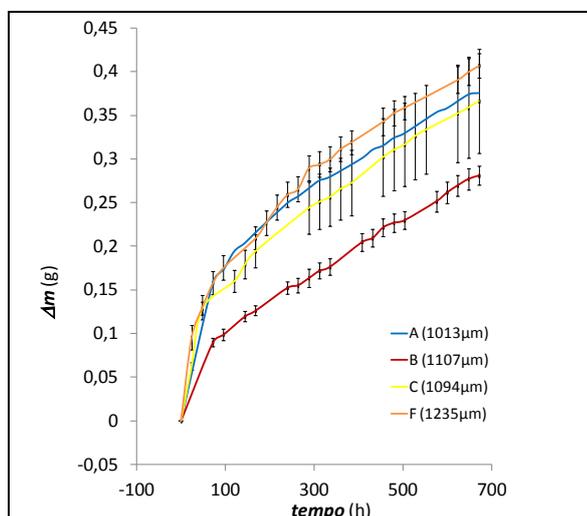


Figura 4 – Permeabilidade ao vapor d'água em filmes livres dos revestimentos A, B, C e F. Valores entre parêntese na legenda são a média das espessuras dos filmes.

Ensaio com Campo Elétrico

A Tabela 2 apresenta o número de amostras com os respectivos tempos em que elas apresentaram danos devido à ação do campo elétrico.

Tabela 2: Tempo de ensaio e número de amostras danificadas pelo campo elétrico.

Revestimento	No. de amostras por tempo de ensaio			
	6h	100h	266h	602h
A				
B			1	
C				
D				
E	6	3		4
F				

As falhas são localizadas, com forma circular e reação de eletrólise se processando no local violentamente, com muita evolução de gás e consumo do substrato metálico. É importante ressaltar que nenhum dos revestimentos rompeu completamente. A localização da falha sugere que heterogeneidade na película de pintura é fator determinante para sua ocorrência. Sendo assim, um rígido controle de qualidade no processo de aplicação dos revestimentos em equipamentos sujeitos a ação de correntes de fuga é fortemente recomendado.

O revestimento E foi aquele que apresentou o pior desempenho. Na tentativa de melhor entender esse comportamento, foram calculadas as constantes dielétricas de cada revestimento a partir das medidas de impedância após 4 meses de imersão em NaCl 3,5%, quando os revestimentos já estavam em contato prolongado com o eletrólito, mas sem apresentar sinais

de deterioração. As constantes dielétricas foram calculadas para 4 amostras de cada revestimento. Os valores médios estão na Tabela 3.

Tabela 3: Valores médios de constante dielétrica calculados para os revestimentos A, B, C, D, E e F após 4 meses de imersão em NaCl 3,5%.

<i>Revestimento</i>	<i>Constante dielétrica (ϵ)</i>
A	40,1
B	276,4
C	323,4
D	7,0
E	11,6
F	38,4

Os revestimentos B e C apresentaram valores de constantes dielétricas muito altos. Acredita-se que isso seja devido à carga metálica presente em tais revestimentos. As constantes dielétricas de A, D, E e F estão entre valores típicos de material polimérico (4 a 6) e a constante dielétrica da água (80). Portanto, pelas constantes dielétricas não é possível explicar o comportamento diferenciado de E no ensaio com campo elétrico.

A figura 5 mostra os resultados de impedância para os revestimentos A, B, C, D, E e F, após 602 horas de campo elétrico aplicado. Observa-se que a reprodutibilidade entre as medidas não é boa, sugerindo que a ação do campo elétrico revela rapidamente heterogeneidades intrínsecas de cada revestimento. Também neste aspecto, o revestimento E apresentou o pior comportamento.

Comparando as impedâncias da figura 5 com aquelas da figura 3 após 8 meses de imersão simples, vê-se que o campo elétrico realmente exerce um efeito acelerador do envelhecimento da maioria dos revestimentos. Essa ação é distinta para cada um deles. Destaca-se o comportamento do revestimento E que mostrou as maiores alterações e do revestimento C que não mostrou nenhuma alteração significativa da impedância.

Não foi detectada nenhuma influência do aço base sobre os parâmetros avaliados neste ensaio.

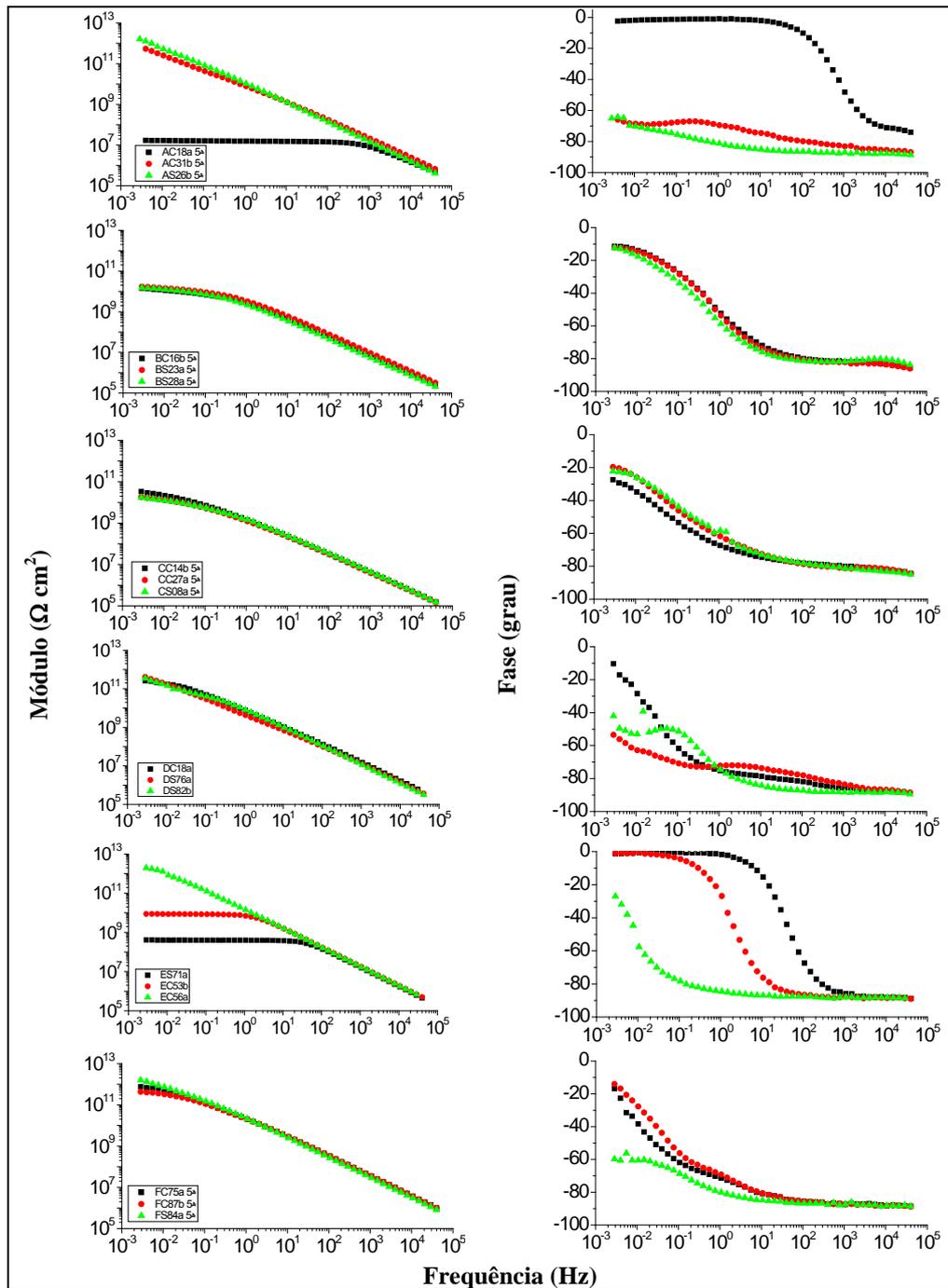


Figura 5 - Impedância dos revestimentos após 602 horas de ensaio com campo elétrico. Amostras em triplicata.

Ensaio em autoclave

A figura 6 mostra aspecto representativo das amostras ao final do ensaio em autoclave a 150°C e 180°C.

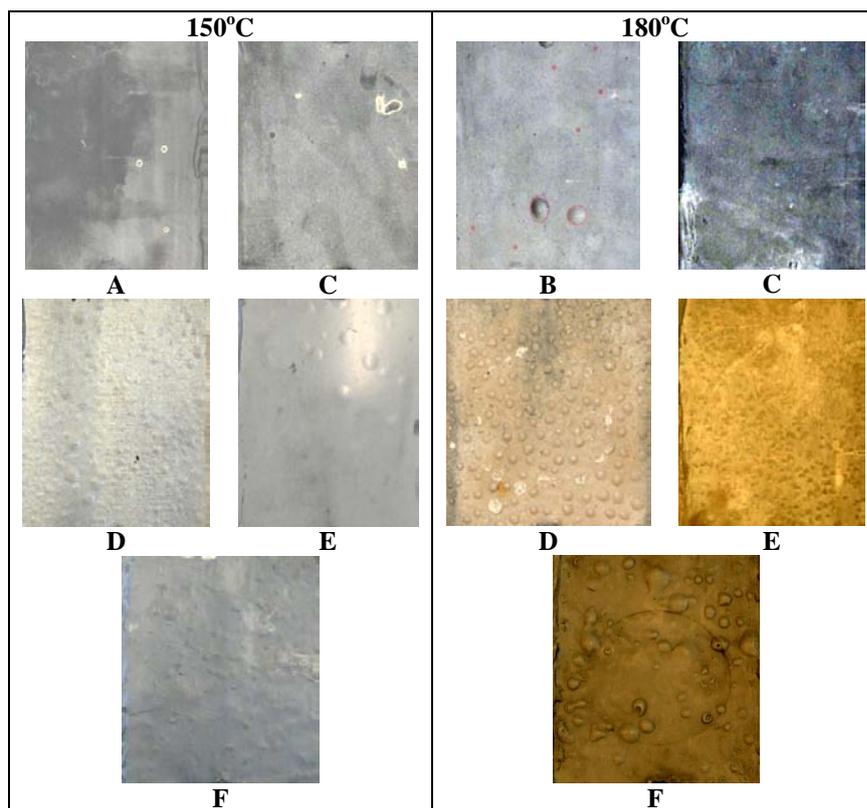


Figura 6: Aspecto dos revestimentos após ensaio em autoclave a 150°C e 180°C.

A tabela 4 mostra a classificação quanto ao grau de empolamento dos revestimentos durante o ensaio em autoclave a 150°C e 180°C. O aumento da temperatura implicou em aumento significativo do grau de empolamento de D, E e F. A deterioração desses revestimentos foi tão acelerada a 180°C que o ensaio foi interrompido aos 8 meses. Os revestimentos A (150°C), B (180°C) e C (150°C e 180°C) mostraram menor tendência ao empolamento. A influência do substrato nesse aspecto não é conclusiva.

Tabela 4 - Inspeção visual dos revestimentos em aço C e S, após 4, 8 e 12 meses em autoclave a 150°C e 180°C. (E: Empolamento, A: Ausência de empolamento, N: Não ensaiado).

T (°C)	Revestimento	Tempo de ensaio (meses)			Revestimento	Tempo de ensaio (meses)		
		4	8	12		4	8	12
		150	AC	A		A	E(4P)	AS
	CC	A	A	A	CS	A	A	E(2P)
	DC	A	E(4P)	E(2PD)	DS	A	A	E(4D)
	EC	A	A	E(2M)	ES	A	A	E(6P)
	FC	A	A	E(4M)	FS	A	A	E(4M)
180	BC	E(6M)	E(4P)	E(6P)	BS	E(6M)	E(4P)	E(6P)
	CC	A	A	A	CS	E(2P)	E(2P)	E(2P)
	DC	E(2D)	E(2M)	N	DS	E(2D)	E(2D)	N
	EC	E(4P)	A	N	ES	E(0)	E(2P)	N
	FC	E(2P)	E(2M)	N	FS	E(2P)	E(2MD)	N

Nas figuras 7 e 8 estão os resultados das medidas de aderência para os revestimentos A, C, D, E e F ensaiados a 150°C e B, C, D, E e F ensaiados a 180°C, respectivamente.

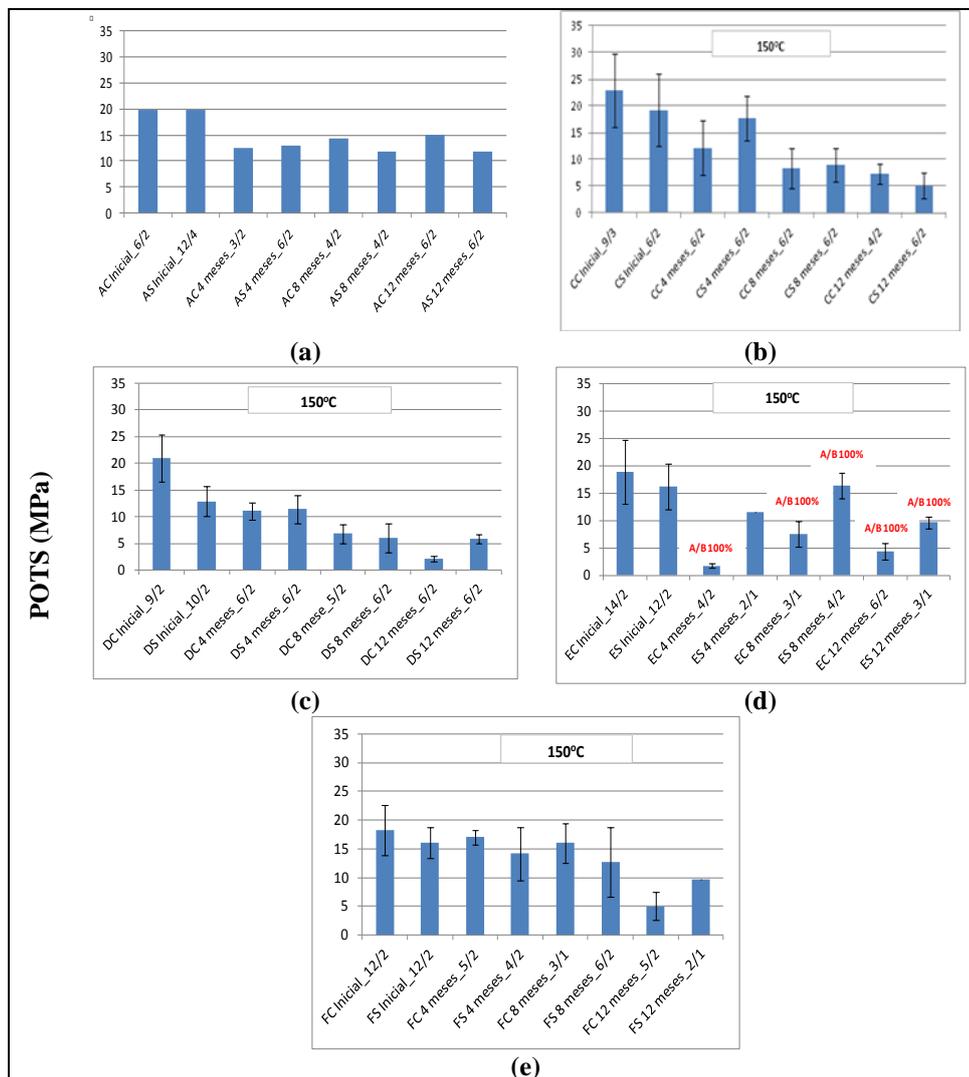


Figura 7 - Aderência de A (a), C (b), D (c), E (d) e F (e) após retiradas da autoclave à 150°C.

A 150°C os revestimentos A, C e F tiveram desempenho melhor comparativamente a D ou E. Com efeito, o revestimento D apresentou empolamento mais importante e o revestimento E perdeu aderência. A 180°C somente os revestimentos B e C resistiram ao ensaio, mas constata-se queda substancial nas forças de coesão sugerindo importante deterioração dos mesmos. Nesse aspecto também não foi detectada nenhuma influência conclusiva do tipo de aço.

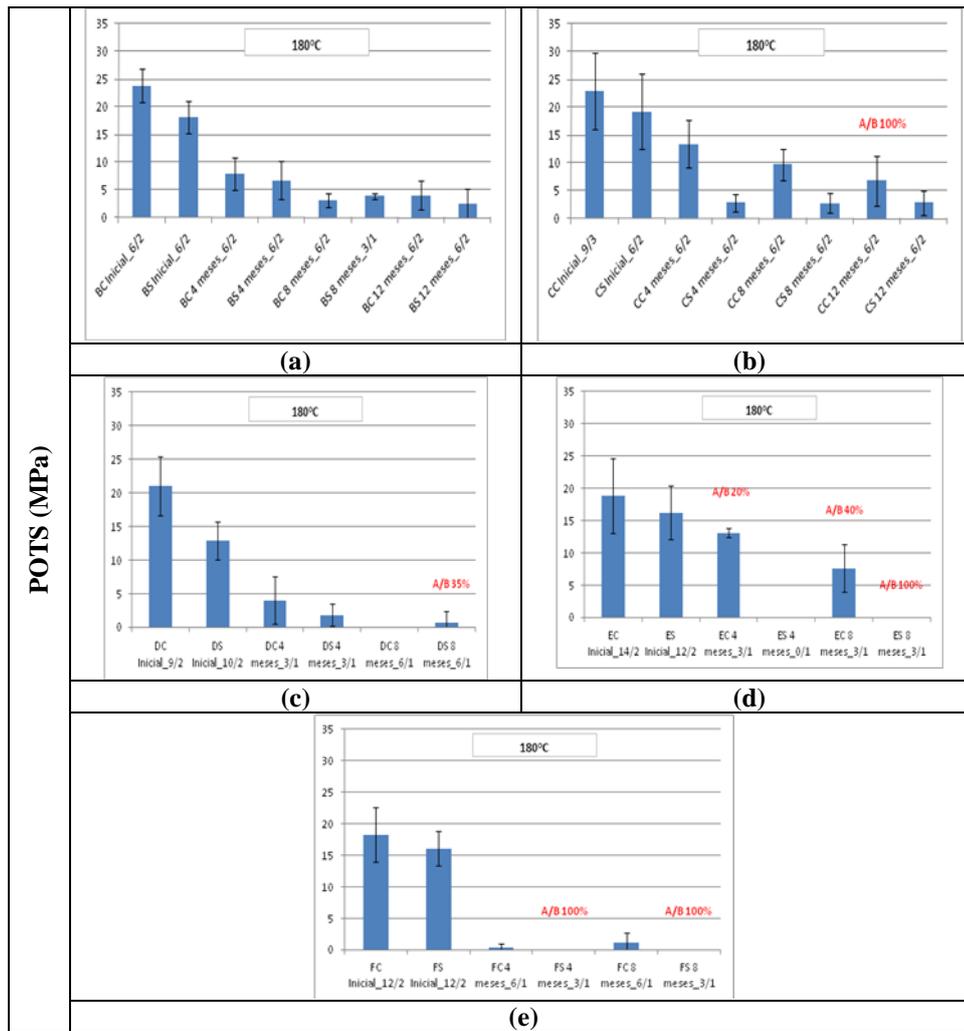


Figura 8 - Aderência de B (a), C (b), D (c), E (d) e F (e) após retiradas da autoclave à 180°C.

Na figura 9 estão as impedâncias dos revestimentos A, C, D, E e F, para amostras em duplicata, após ensaio a 150°C. Houve diminuição das impedâncias e aumentou o número de constantes de tempo associadas ao comportamento de cada revestimento.

Quando a temperatura do ensaio em autoclave aumenta para 180°C a situação se torna bem mais crítica. De um modo geral, todos os revestimentos apresentaram queda no módulo de impedância muito maior do que no ensaio a 150°C. Os revestimentos D, E e F apresentaram desempenho tão comprometedor em 8 meses de ensaio, que os mesmos não entraram na autoclave para completar os 12 meses. O revestimento F apresentou um grau de empolamento tão alto com 8 meses de ensaio, que devido a esse fato, não foi possível realizar medidas de impedância do mesmo nesta retirada.

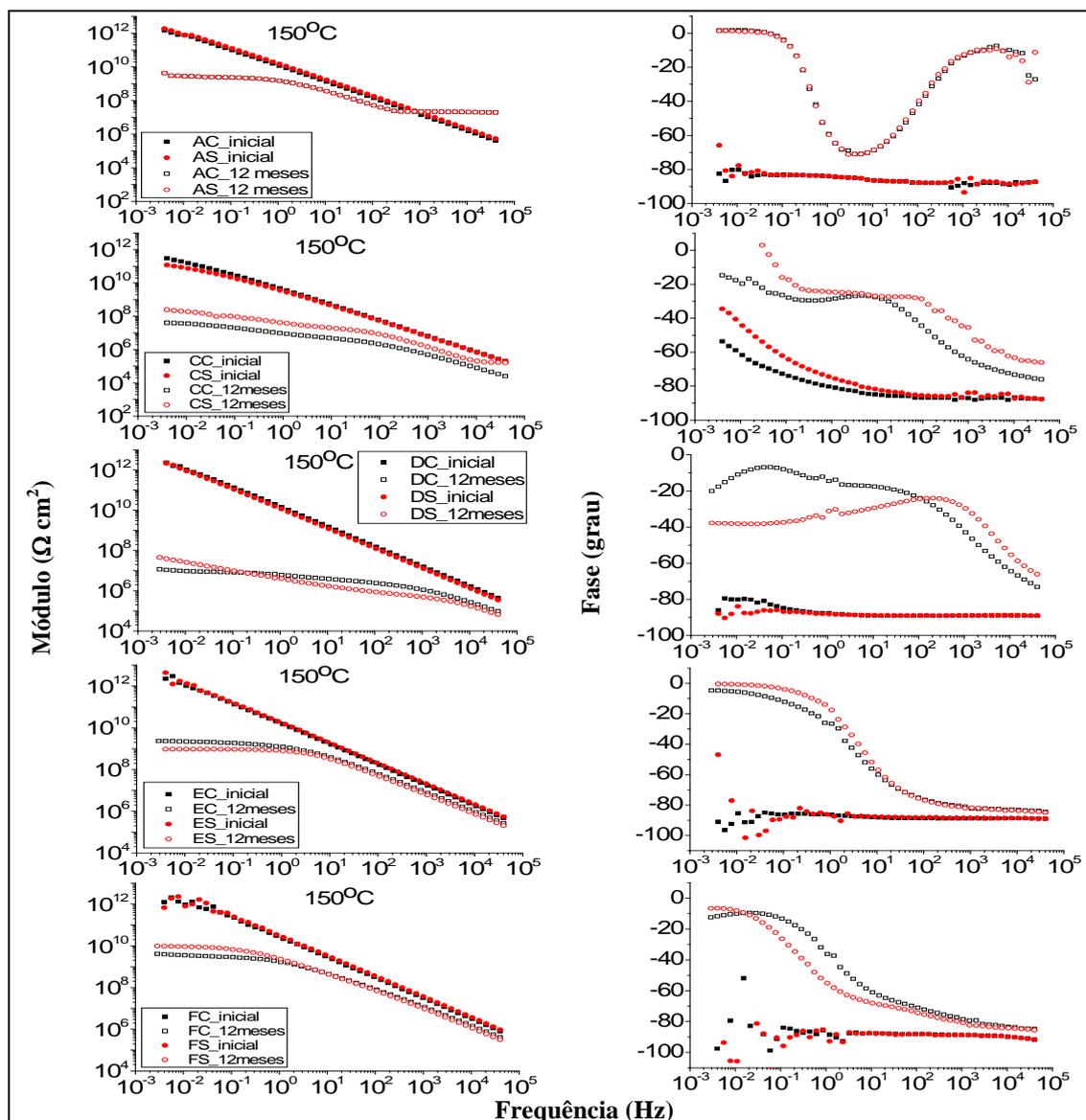


Figura 9 – Diagramas de Bode dos revestimentos A, C, D, E e F após ensaio em autoclave a 150°C.

As temperaturas utilizadas nos ensaios de autoclave são muito altas. O ensaio com duração de meses tem custo muito elevado. É importante o desenvolvimento de uma metodologia alternativa que possa orientar uma seleção, gerando resultados mais rápidos e com custo mais baixo. Visando o desenvolvimento desta metodologia, procedeu-se à análise térmica dos revestimentos. Foram feitas análises termogravimétricas a fim de determinar as temperaturas onde começam a ocorrer decomposições térmicas de cada revestimento. Também foram realizadas medidas da temperatura de transição vítrea (T_g) por análise dinâmico mecânica (DMA). Os resultados dessas análises estão na Tabela 5.

Com os primeiros picos de decomposição superiores a 300°C se pode afirmar que não houve decomposição térmica de nenhum revestimento nos ensaios de autoclave. Por outro lado, as temperaturas de transição vítrea de todos os revestimentos estão em torno de 60°C. Portanto, durante os ensaios a 150°C e 180°C as propriedades de cada um dos revestimentos deve ser muito distinta daquelas medidas a temperatura ambiente. Entre essas propriedades se incluem

as propriedades eletroquímicas, particularmente a impedância, que se sabe apresentar relação com as propriedades de barreira dos revestimentos. Então, como uma maneira de se verificar a influência da temperatura na impedância dos revestimentos fez-se uma adaptação de metodologia já utilizada por Bierwagen e col (3), que consiste em medir impedância dos revestimentos submetidos a ciclos térmicos.

Tabela 5: Temperaturas de decomposição e de transição vítrea dos revestimentos.

Revestimento	Temp. decomposição (°C)	Tg (°C)
A	356	63
B	355	64
C	345	57
D	371	68
E	354	64
F	362	65

Ensaio com ciclo térmico

A impedância de filmes livres dos revestimentos foi medida durante ciclos de temperatura entre 25°C e 85°C. Nesse intervalo de temperatura está a Tg dos revestimentos. Assim, se pode avaliar a mudança das propriedades eletroquímicas quando esta temperatura for ultrapassada e tentar relacionar essa mudança com o desempenho nos ensaios de autoclave.

Na figura 10 estão os diagramas de Bode obtidos para o revestimento B nas temperaturas de 25°C, 45°C, 65°C e 85°C. Pode-se notar que é significativa a diminuição da impedância com o aumento da temperatura, mas os revestimentos avaliados apresentam diferentes suscetibilidades a essas variações de temperatura. Ainda na Figura 10, observa-se que em altas frequências, até cerca de 10 Hz, os módulos de impedância não apresentam sensibilidade à variação de temperatura. Em frequências mais baixas ocorre separação do módulo para cada temperatura. Isso ocorre para todos os revestimentos. Escolheu-se a frequência de 0,1 Hz para comparar a variação da impedância de cada revestimento com a temperatura. Esse procedimento já foi utilizado por Bierwagen e col. (3).

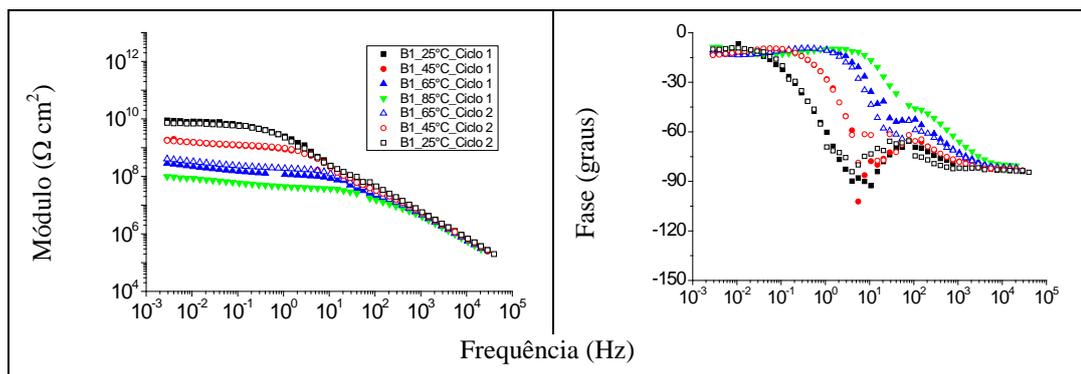


Figura 10 - Diagramas de Bode de filmes do revestimento B em ciclos de temperatura.

Na figura 11 estão gráficos com o módulo da impedância medida na frequência de 0,1 Hz em cada temperatura para cada revestimento em função do inverso da temperatura. Foram utilizadas amostras em duplicata. Os ciclos de temperatura foram feitos de forma ascendente e descendente com o objetivo de verificar a reversibilidade da variação das impedâncias.

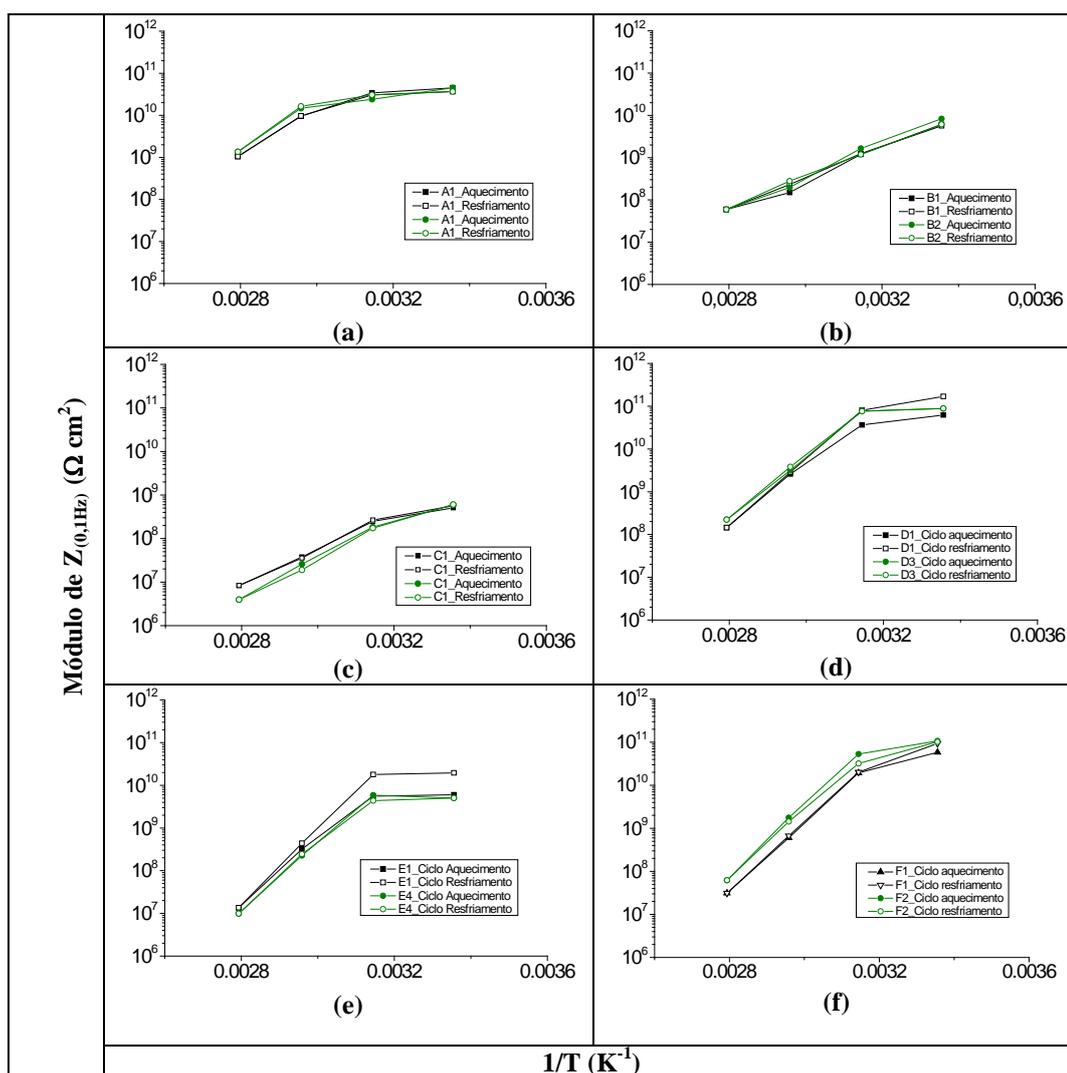


Figura 11 - Módulo da impedância medida a 0,1 Hz para os revestimentos A (a), B (b), C (c), D (d), E (e) e F (f) submetidos a ciclos de temperatura.

Os gráficos mostram diminuição mais assintótica da impedância quando a temperatura ultrapassa 45°C. Esse comportamento é coerente com os valores de Tg apresentados na Tabela 5, ou seja, entre 45 e 65 °C devem ocorrer grandes mudanças nas propriedades dos revestimentos já que suas Tgs se encontram neste intervalo. Somente na figura 11(b) esse comportamento não ficou evidenciado. Comparando a variação da impedância dos revestimentos, se percebe que D, E e F foram muito mais sensíveis às mudanças de temperatura do que A, B ou C. Isso coincide com o melhor desempenho desses últimos. A abordagem dessa metodologia visando prever o desempenho de revestimentos orgânicos em altas temperaturas é muito preliminar, mas os resultados estimulam a continuação desse trabalho.

Conclusões

Foi confirmada a necessidade de desenvolver metodologia laboratorial para seleção de revestimentos orgânicos que serão utilizados em condições de extrema agressividade como

aquelas presentes em equipamentos de processamento primário do petróleo. Os produtos disponíveis no mercado não são muitos. Mesmo assim, as informações dos boletins técnicos precisam ser conferidas.

Nenhum resultado obtido no presente trabalho mostra que revestimento orgânico anticorrosivo tem melhor desempenho quando aplicado em aço inoxidável super duplex UNS S 32760 em comparação ao aço carbono C-Mn A 516 Gr 60. Levando em consideração a maior dificuldade no pré-tratamento superficial do aço super duplex, foi verificado que existe tendência à diminuição da aderência dos revestimentos se não houver investimento para definição criteriosa do tratamento superficial deste aço.

A comparação das medidas de impedância dos revestimentos deve considerar a presença de material condutor em suas formulações. Impedâncias mais baixas dos revestimentos B e C não podem ser relacionadas com propriedades de barreira piores. O ensaio de permeabilidade ao vapor d'água mostrou que tanto B quanto C possuem boas propriedades de barreira em comparação com os demais revestimentos.

Em relação ao ensaio de campo elétrico, o revestimento E apresentou o pior desempenho. Os demais revestimentos ainda não apresentaram falhas. Quanto ao tipo de falha é interessante observar que o revestimento não rompe completamente. A falha é bem localizada sugerindo que heterogeneidade na película de pintura é fator determinante para sua ocorrência. Sendo assim, um rígido controle de qualidade no processo de aplicação dos revestimentos em equipamentos sujeitos a ação de correntes de fuga é fortemente recomendado. O efeito da aceleração do envelhecimento dos revestimentos pela ação do campo elétrico foi avaliado por impedância eletroquímica. O campo elétrico realmente exerce um efeito acelerador na maioria dos revestimentos. Essa ação é distinta para cada um deles. Destaca-se o comportamento do revestimento E que mostrou as maiores alterações e do revestimento C que não mostrou nenhuma alteração significativa da impedância até 600 horas de exposição ao campo.

Em autoclave a 150°C com H₂S/CO₂, os resultados de inspeção visual, aderência e impedância mostraram diferenças entre os revestimentos, sendo o revestimento A o que teve melhor desempenho nos ensaios em autoclave a 150°C, embora este já tenha apresentado pequeno empolamento ao final de 12 meses. Até este período a aderência desse revestimento permaneceu superior a 10 MPa. Com relação aos demais revestimentos, o E mostrou-se inadequado para utilização nessas condições, pois sofreu significativa perda de aderência, apresentando falha do tipo A/B já aos 4 meses de ensaio. Com relação aos revestimentos C, D e F, notou-se que esses revestimentos apresentaram desempenho intermediário, chegando a valores de aderência em torno de 5MPa e grau de empolamento entre pouco e médio ao final de 12 meses.

O aumento da temperatura para 180°C teve efeito significativo no processo de deterioração dos revestimentos C, D, E e F. Com relação ao tipo de substrato, houve tendência à obtenção de resultados piores de aderência para os revestimentos aplicados em super duplex, mostrando mais uma vez a necessidade de cuidado no tratamento de superfície deste aço. Com relação aos revestimentos D, E e F, os resultados até 8 meses de ensaio mostram que eles não são adequados para utilização nesta temperatura. Os revestimentos B e C apresentaram falhas menos importantes, mas a perda significativa de coesão sugere que esses revestimentos também não podem ser utilizados nesta temperatura por tempo prolongado.

É importante a verificação da temperatura de transição vítrea dos revestimentos anticorrosivos que serão utilizados em altas temperaturas. Todas as propriedades dos revestimentos medidas em temperaturas abaixo da Tg devem ser consideradas com restrição em processos de seleção. Medidas de impedância dos revestimentos, submetidos a ciclos de temperatura, mostram que a mudança nas propriedades eletroquímicas é muito significativa. Essas medidas foram feitas em filmes livres com temperaturas abaixo de 100°C, mas serviram para mostrar diferenças que de forma preliminar puderam ser relacionadas com o desempenho dos revestimentos em autoclave. Fica como sugestão de continuação deste trabalho, um estudo mais criterioso desta metodologia a fim de incorporá-la em protocolos de seleção de revestimentos para altas temperaturas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, CAPES, FAPERJ e PETROBRAS

Referências bibliográficas

- (1) SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 1-4.
- (2) AMIRUDIN, A.; THIERRY, D., “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals”, **Progress in Organic Coatings**, v. 26, (1995), pp. 1-28.
- (3) BIERWAGEN, G. P.; HE, L.; LI, J.; ELLINGSON, L.; TALLMAN, D. E., “Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance – thermal cycling testing”, **Progress in Organic Coatings**, v. 39, (2000), pp. 67-78.
- (4) VALENTINELLI, L., VOGELSANG, H., OCHS, H., FEDRIZZI, L., “Evaluation of barrier coatings by cycling testing”, **Progress in Organic Coatings**, v.45, (2002), pp. 405-413.
- (5) MISZCZYK, A.; DAROWICKI, K., “Effect of environmental temperature variations on protective properties of organic coatings”, **Progress in Organic Coatings**, v. 46, (2003), pp. 49-54.
- (6) TOUZAIN, S., LE THU, Q., BONNET, G., “Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests”, **Progress in Organic Coatings**, v. 52, (2005), pp. 311-319.
- (7) FEDRIZZI, L.; BERGO, A.; FANICCHIA, M., “Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanised steels by EIS”, **Electrochimica Acta**, v. 51, (2006), pp. 1864-1872.
- (8) ANGELES, M. E.; RODRÍGUEZ, F.; MAGAÑA, C., “Effect of heating on the performance of anticorrosive coatings”, **Pigment & Resin Technology**, v. 41, (2012), pp. 42-48.