

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Suscetibilidade a variações de temperatura de revestimentos compósitos anticorrosivos

Thiago Cordeiro da Silva^a, Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos^b, Aquila Vieira do Nascimento^c

Abstract

Harsh conditions in petroleum industry include temperature variation during service of in-side coated equipments. Ranking coatings for this purpose is a hard task, demanding expensive and long-term testings. The aim of this paper is to study the behavior of composite anticorrosive coatings when subjected to temperature variations. The methodology consists in comparing the performance of coatings provided by recognized brands subjected to corrosion test with immersion at room temperature and immersion with variation of temperature. During corrosion testing EIS, pull-off adhesion measurements and SEM are made to characterize performance. Mechanical dynamic analysis was employed to compare thermo-mechanical properties of new and aged coatings, seeking relationship between these properties and performance in corrosion testing. It is observed that the classification of performance is related with the relative change of the complex modulus magnitude between glassy and rubbery states for each coating. This result suggests that this can be one source of damage generation in the studied composite coatings and can justify the inclusion of this methodology in the selection criteria of coatings to be used in conditions involving thermal variations.

Resumo

Condições de alta agressividade na indústria de petróleo incluem a variação de temperatura durante o serviço de equipamentos com revestimento interno. A escolha de revestimentos para este fim é uma tarefa difícil, exigindo testes caros e de longo prazo. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de revestimentos anticorrosivos compósitos quando submetidos a variações de temperatura. A metodologia consiste em comparar o desempenho dos revestimentos fornecidos por marcas reconhecidas, submetidos a ensaios de corrosão com imersão à temperatura ambiente e imersão com variação de temperatura. Durante os ensaios de corrosão EIE, medições de aderência por pull-off e MEV foram feitas para caracterizar o desempenho. Análise mecânica dinâmica foi utilizada para comparar propriedades termo-

^a Mestre, Professor - IFRJ - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro.

^b Doutora, Professora - UFRJ/LNDC - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem.

^c Mestre, Engenheiro Químico - UFRJ/LNDC - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem.

-mecânicas de revestimentos novos e envelhecidos, buscando relações entre essas propriedades e o desempenho nos testes de corrosão. Foi observado que a classificação de desempenho está relacionada com a magnitude da mudança relativa do módulo complexo entre os estados vítreo e borrachoso de cada revestimento. Este resultado sugere que esta pode ser uma causa de geração de danos nos revestimentos compósitos estudados. Sendo assim, se justifica a inclusão dessa metodologia nos critérios de seleção de revestimentos a serem utilizados em condições operacionais que envolvam variações térmicas.

Introdução

A demanda por revestimentos compatíveis com os mais variados ambientes sempre exigiu o desenvolvimento de testes confiáveis de avaliação. A maneira ideal para obter bons resultados seria testar os revestimentos no próprio ambiente onde serão aplicados. Assim, durante o teste, o revestimento estaria submetido a condições de utilização, que muitas vezes não são alcançadas com as simulações realizadas em laboratório. De fato, existem vários parâmetros responsáveis pela degradação dos revestimentos anticorrosivos, tais como: temperatura, radiação ultravioleta, umidade, presença de íons em solução, esforços mecânicos sobre o revestimento, dentre outros. Cabe ao avaliador definir condições experimentais fiéis à condição operacional à qual os revestimentos estarão submetidos. Nesse contexto, não é procedimento usual a avaliação de propriedades mecânicas associadas aos ensaios de corrosão com revestimentos orgânicos. A importância dessa associação vem sendo discutida na literatura (1-3). Os artigos dedicados a esse tema, em sua maioria, comparam o desempenho de revestimentos anticorrosivos com e sem solicitação mecânica introduzida por deformação de forma controlada.

As solicitações mecânicas são muito comuns nos revestimentos anticorrosivos. Elas podem surgir por causas distintas, como: i) pelo processo de corrosão propriamente dito, em áreas com acúmulo de produtos de corrosão sob o revestimento ou, em áreas onde o substrato metálico está parcialmente exposto e ocorre geração de hidrogênio, em decorrência de corrosão ou proteção catódica; ii) por trabalho mecânico na estrutura já revestida; iii) por condições operacionais envolvendo contato entre revestimento e fluidos em regime turbulento ou com sólidos em suspensão e iv) pela absorção de água e/ou gases durante a exposição, criando carregamentos mecânicos nos revestimentos. Outra condição operacional que gera solicitação mecânica em revestimentos é a variação de temperatura. Ciclos ou choques de temperatura podem ser muito mais danosos ao revestimento do que temperaturas altas constantes. A variação de temperatura pode gerar danos na interface revestimento/metal devido a diferenças nos coeficientes de expansão térmica e também pode acelerar o processo de envelhecimento do revestimento pela geração de tensões nas interfaces carga/matriz (2).

Neste trabalho serão avaliados revestimentos comerciais compósitos com proposta de desempenho em condições de alta agressividade. Os revestimentos compósitos são carregados mais frequentemente com material cerâmico. Os mais comuns contêm vidro na forma de fibra ou flocos. Sua durabilidade é definida pela resistência dos componentes (4). O ataque do meio por umidade, por exemplo, pode reduzir a resistência mecânica da fibra de vidro e, na resina, modificar sua plasticidade, iniciar micro fissuras ou causar inchamento (5-6).

As propostas comerciais para revestimentos compósitos sugerem maior durabilidade, boa estabilidade dimensional numa alta faixa de temperatura, alta força dielétrica e baixa permeabilidade. Essas características contribuiriam diretamente para a prevenção da corrosão. Contudo, o desempenho desses revestimentos ainda não está bem caracterizado.

O objetivo geral do trabalho é avaliar o comportamento de revestimentos anticorrosivos compósitos considerados de alto desempenho a nível mundial quando submetidos a variações de temperatura. Os resultados evidenciarão o estado da arte de revestimentos utilizados para este fim e marcam o início da avaliação de propriedades mecânicas em revestimentos orgânicos anticorrosivos no LNDC.

Metodologia

A metodologia consiste em comparar o desempenho de revestimentos compósitos comerciais submetidos a três tipos de ensaio de corrosão, a saber: imersão a temperatura ambiente, imersão com variação cíclica de temperatura e imersão com choque térmico. Durante os ensaios são realizadas medidas de impedância eletroquímica a fim de caracterizar a cinética de envelhecimento dos revestimentos. O desempenho também é caracterizado com medidas de aderência pelo método pull-off (7) e MEV a fim de verificar se os efeitos da temperatura se concentram na interface metal/revestimento ou na matriz do revestimento. Foram escolhidos revestimentos fornecidos por fabricantes reconhecidos internacionalmente com aplicação na indústria do petróleo. Em complementação foi realizada análise mecânica dinâmica (DMA), visando a caracterização termomecânica dos revestimentos novos e envelhecidos, buscando relação dessas propriedades com o desempenho nos ensaios de corrosão.

Os revestimentos utilizados neste trabalho são compósitos de matriz epóxi e materiais cerâmicos como cargas. O teor de sólidos obtido por termogravimetria e a faixa de espessura seca de cada revestimento está na Tabela 1. Foram avaliados cinco revestimentos comerciais que serão referenciados como A, C, D, E e F. O revestimento F é o único composto por duas camadas. Os demais são monocamada. O revestimento A foi aplicado com espátula e os demais com trincha.

Tabela 1 – Revestimentos avaliados e suas características

Revestimento	Sólidos residuais (%)	Espessura (μm)
A	66	750 – 1000
C	71	1000
D	42	500 – 800
E	33	800
F	47	1000 – 1500

Os revestimentos foram aplicados em aço C-Mn A 516 Gr 60 com dimensões de 140 mm x 90 mm x 6 mm. O aço foi jateado ao metal branco atingindo perfil de rugosidade entre 70-100 μm . Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de NaCl 3,5% (m/m) e em diferentes condições de temperatura. São eles:

Imersão: Amostras foram imersas a temperatura ambiente durante 8 meses.

Ciclo térmico: Numa primeira etapa, todas as amostras ficaram imersas e submetidas a ciclos de temperatura entre 15°C e 80°C. A troca de temperatura era feita com controle eletrônico a cada 24 hs. O tempo médio para que a nova temperatura fosse atingida era de 6 h. Portanto, cada ciclo corresponde a 48 h de ensaio. Inicialmente, todas as amostras foram submetidas a 20 ciclos de temperatura. Depois, numa segunda etapa, elas foram divididas em dois grupos: um grupo de amostras foi submetido a mais 30 ciclos e o outro grupo foi direcionado para ensaio com choque térmico. A contagem de ciclos e choques apresentada nos resultados se refere somente a segunda etapa do ensaio.

Choque térmico: as amostras foram colocadas numa cesta que se movimentava entre dois banhos termostatizados a cada 24 hs. As temperaturas de cada banho eram 15°C e 80°C, respectivamente. A diferença entre esse ensaio e o de ciclo térmico é que a troca de temperatura ocorria instantaneamente. Após os 20 ciclos de temperatura da primeira etapa, as amostras foram submetidas a 30 choques térmicos.

Impedância: As medidas de impedância foram realizadas com AFT da Solartron Modelo 1250 e potenciostato Ohminimetra Modelo PG19. Nas amostras revestidas o controle foi potenciostático no potencial de circuito aberto. A varredura de frequências foi de 40kHz a 4 mHz. A amplitude de perturbação foi de 20 mV. As medidas foram realizadas em caixa de Faraday com célula de três eletrodos. O contra-eletródo era de platina com grande área superficial e o eletródo de calomelano saturado foi utilizado como referência. Os resultados obtidos são analisados em gráficos do módulo da impedância medida a 4mHz em função do tempo de ensaio. Esse critério de avaliação do efeito da temperatura em revestimentos orgânicos é proposto na literatura (1).

DMA: O equipamento foi o DMA 8000 da Perkin Elmer. Foram realizadas duas varreduras de temperatura para a determinação das propriedades viscoelásticas e das Tgs dos revestimentos (8). A frequência de 1 Hz foi utilizada para perturbação senoidal na amplitude de deformação. A taxa de variação da temperatura foi de 5°C/min de 25°C até 170°C. Corpos de prova envelhecidos nos ensaios de ciclo e choque térmico foram ensaiados para evidenciar o efeito dessas condições nas propriedades viscoelásticas dos revestimentos. O método de ensaio utilizado foi o de tração.

Resultados e discussão

Varição da temperatura de transição vítrea: Foram obtidos valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para cada revestimento com diferentes parâmetros provenientes de medidas com DMA. A Figura 1 traz em detalhes os parâmetros utilizados, que foram: i) o *onset* do módulo de perda (OE''); ii) o *onset* de $\tan\delta$ (OTd); iii) o *onset* do módulo de armazenamento (OE'); iv) o pico do módulo de perda (PE'') e v) o pico de $\tan\delta$ (PTd).

Os valores de Tg encontrados para os revestimentos se encontram na Figura 2. Em cada gráfico, podem-se observar dados para amostras não envelhecidas, amostras envelhecidas com 20 ciclos ou 20 choques térmicos e amostras envelhecidas por 8 meses em imersão.

De um modo geral, os menores valores de Tg foram obtidos com OE'' e os maiores valores foram obtidos com PTd. Comparando os valores de Tg obtidos pelos diferentes parâmetros, observa-se que podem ocorrer grandes variações. Por exemplo, essa variação para o revestimento A foi de aproximadamente 30°C, isto é, a Tg definida por OE'' foi de aproximadamente 70°C para as amostras submetidas a ciclos ou choques. O valor obtido para essas mesmas amostras por PTd foi de aproximadamente 100°C, isto é, 30°C de diferença entre os dois valores para a mesma condição de ensaio. Essa diferença foi aproximadamente igual para todos os revestimentos.

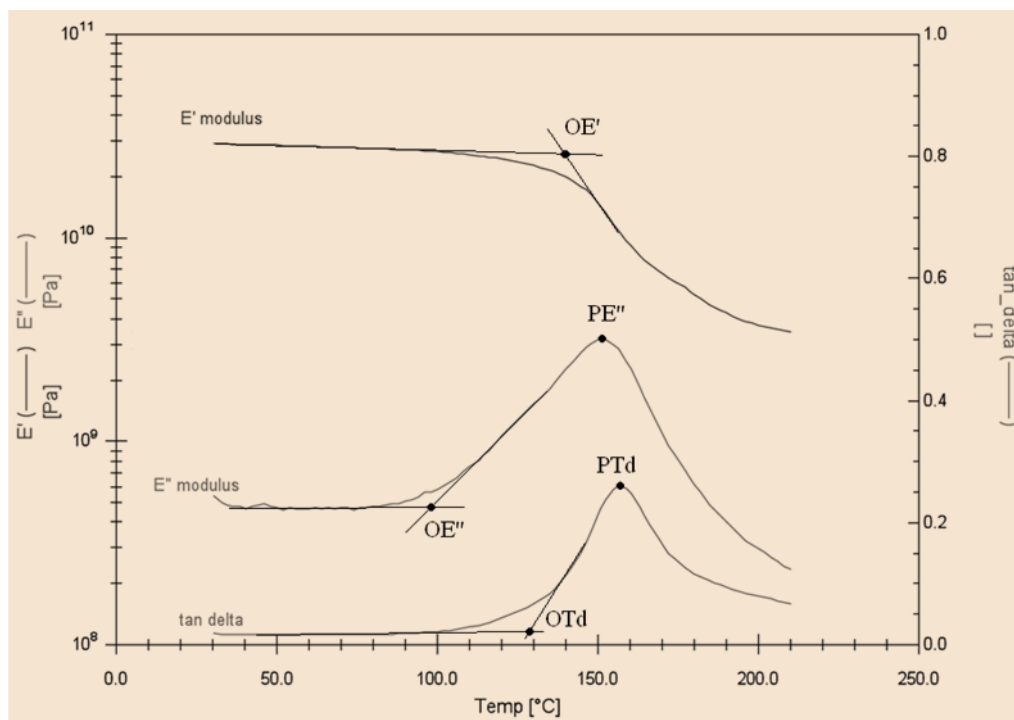


Figura 1 - Diferentes parâmetros utilizados na obtenção das Tgs durante as medidas de DMA. Onset do módulo de perda (OE'). Onset de tan δ (OTd). Onset do módulo de armazenamento (OE''). Pico do módulo de perda (PE''). Pico de tan δ (PTd).

Todos esses valores estão associados com algum tipo de mudança estrutural no material (9). Portanto, adotar um único valor para sinalizar a transição vítrea depende de demanda do cliente, conveniência do experimentador ou foco da pesquisa. Em realidade, a transição vítrea ocorre numa faixa de temperaturas e a técnica de DMA possibilita discriminar as temperaturas em que mudanças estruturais específicas começam a ocorrer no material.

Comparando as faixas de Tg obtidas em cada condição de ensaio para um mesmo revestimento se verifica que as amostras submetidas a envelhecimento térmico apresentaram sempre maiores valores de Tg, denotando enrijecimento das cadeias. O aumento mais significativo foi observado para o revestimento A. Pós-cura dos revestimentos não explica esse enrijecimento porque os dados da Figura 2 foram obtidos na segunda varredura de temperatura. Portanto, os ensaios com ciclos e choques térmicos tiveram efeito similar ao de uma *têmpera* nos revestimentos compósitos avaliados.

Ainda na Figura 2, comparando as Tgs dos revestimentos antes dos ensaios de corrosão, o revestimento C é aquele que apresenta as mais altas Tgs (80-110°C), o revestimento A apresenta as Tgs mais baixas (50-75°C) e os revestimentos D, E e F têm comportamento intermediário (60-100°C). De acordo com essa caracterização, nos ensaios de ciclos e choques térmicos, quando as amostras eram submetidas a 80 °C, o revestimento C se encontrava no limite do estado vítreo e os outros revestimentos se encontravam na transição ou no estado borrachoso. A relação dessa propriedade com o desempenho dos revestimentos será discutida mais adiante.

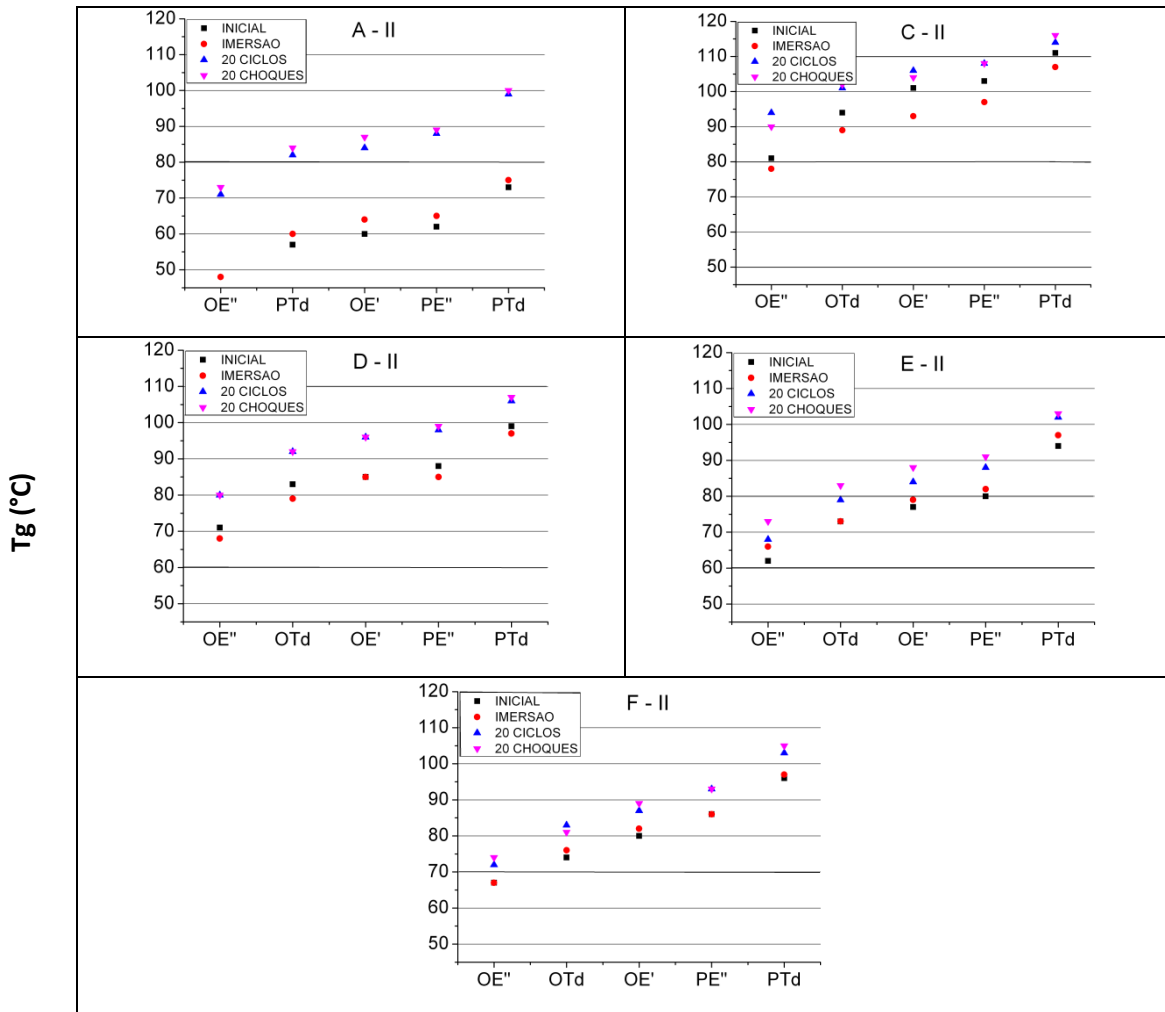


Figura 2 - Temperaturas de transição vítrea dos revestimentos A, C, D, E e F na condição inicial de ensaio e após envelhecimento em imersão, ciclos ou choques de temperatura. Onset do módulo de perda (OE''). Onset de tan δ (OTd). Onset do módulo de armazenamento (OE'). Pico do módulo de perda (PE''). Pico de tan δ (PTd).

Impedância: Na Figura 33 estão os módulos da impedância medidos a 4 mHz para amostras dos revestimentos A, C, D, E e F submetidas a ensaios com ciclos e choques de temperatura. O tempo zero de ensaio corresponde ao valor da impedância obtido após 2 meses com ciclos, quando as amostras foram separadas nos dois grupos. Os códigos nas legendas de cada gráfico correspondem ao revestimento (A, C, D, E e F), seguido do tipo de ensaio (C-ciclo, S-choque) e a espessura seca do revestimento. São mostrados resultados para um número diferente de amostras de cada revestimento a fim de certificar que a faixa de variação das espessuras dentro dos limites adotados não é fator determinante de melhor ou pior desempenho nesses ensaios até o tempo em que foram finalizados. A variação de espessura foi decorrente da dificuldade de aplicação dos revestimentos, todos muito viscosos, com alto teor de carga mineral e tempo de gel abreviado.

Comparando o comportamento dos revestimentos no ensaio com ciclo de temperatura, se verifica que a impedância de A diminuiu de 10^{10} para $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, duas ordens de grandeza, após 10 ciclos. Nenhum outro revestimento apresentou queda tão importante na impedância.

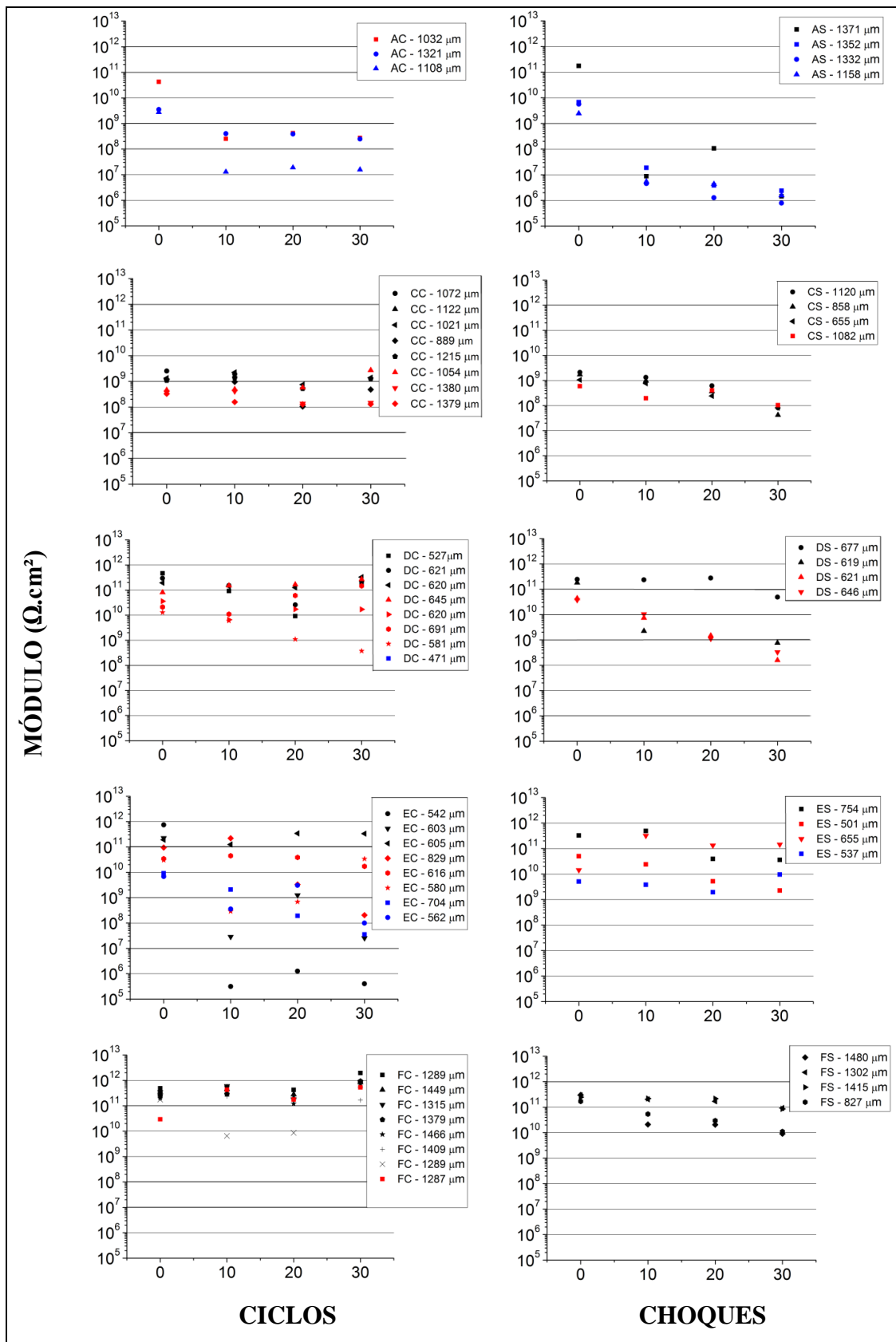


Figura 3 – Módulo da impedância medido a 4mHz para amostras revestidas com A, C, D, E e F durante ensaios com ciclos e choques térmicos.

Nos revestimentos C e D a impedância se manteve praticamente constante. O revestimento E apresentou grande dispersão nos resultados e o revestimento F se caracterizou pelas mais altas impedâncias por todo o período de ensaio.

Na segunda coluna da Figura 33 estão os resultados obtidos para as amostras que prosseguiram com choques térmicos. Nesse caso se constata queda mais acentuada da impedância para o revestimento A aos 10 choques. As impedâncias dos revestimentos C, D, E e F apresentaram diminuição gradativa com o aumento do número de choques, mais significativa do que no ensaio com ciclos térmicos. Os revestimentos C e F são aqueles que se caracterizam por menor variação da impedância e menor dispersão dos resultados tanto no ensaio com ciclos, quanto no ensaio com choques. Esse comportamento sugere menor suscetibilidade a envelhecimento térmico desses revestimentos. Por outro lado, o revestimento A parece ser o mais suscetível.

Aderência: Nas Figuras 4 a 8 estão os resultados de medidas de aderência pelo método de *pull off* de amostras de cada revestimento conforme preparadas (medidas iniciais), de amostras após 8 meses de imersão a temperatura ambiente, após 30 ciclos e após 30 choques térmicos. Lembrando que essa contagem de ciclos e choques corresponde somente à segunda etapa, depois que as amostras foram divididas entre os dois tipos de variação térmica. Os gráficos mostram a tensão de arrancamento dos tarugos com as respectivas barras de erro. Foram realizadas pelo menos seis medidas para cada tipo de amostra. Também é mostrado o tipo de falha e as respectivas porcentagens calculadas da seguinte forma: a contribuição percentual de cada tipo de falha foi somada e dividida pelo número total de tarugos usados em cada tipo de amostra. Por exemplo, 4 tarugos foram usados para quantificar as falhas de um tipo de amostra e foram feitas as seguintes observações:

tarugo 1: 40% de falha A/B; 40% de falha B; 20% de falha B/Y;

tarugo 2: 10% de falha A/B; 60% de falha B; 30% de falha B/Y;

tarugo 3: 60% de falha B; 40% de falha B/Y;

tarugo 4: 100% de falha B/Y (resultados desse tipo não foram considerados na maioria dos cálculos por corresponderem a 100% de falha na interface revestimento/adesivo e não fornecerem informação relevante sobre o revestimento. A única exceção foi o revestimento C. O cálculo para o revestimento C foi o único que não obedeceu a esse critério. Houve mudança de comportamento em relação às medidas iniciais e, após os ensaios com temperatura, praticamente todos os tarugos apresentaram 100% de falha B/Y).

Cálculo da porcentagem de falha A/B: $(0,4+0,1)/3$ – o que corresponde à contribuição das falhas A/B dividida pelo número de tarugos "úteis".

Cálculo da porcentagem de falha B: $(0,4+0,6+0,6)/3$

Cálculo da porcentagem de falha B/Y: $(0,2+0,3+0,4)/3$ - as falhas B/Y contabilizadas não ocorreram 100% em um tarugo, sempre ocorriam em conjunto com outros tipos de falha.

Na **Ошибка! Источник ссылки не найден.**4, o revestimento A apresenta nas medidas iniciais, 10,83% de falha B/Y (interface adesivo/tarugo), com tensão de ruptura de aproximadamente 20MPa e 89,17% de falha B (coesiva na camada de revestimento) com a

mesma tensão de ruptura de 20 MPa aproximadamente. Após 8 meses de imersão, ocorre redistribuição das porcentagens de ocorrências, pois surgem falhas de aderência com o metal, ou seja, falha A/B (interface metal/revestimento) com tensão de ruptura em torno de 20 MPa. O efeito da variação térmica para o revestimento A é mais notado sobre as falhas do tipo B o que sugere perda de coesão do revestimento. Após 30 ciclos de temperatura se observa que a porcentagem de falha B é praticamente igual àquela observada após 8 meses de imersão. No entanto, a tensão média de ruptura foi menor, 15 MPa. No ensaio com choque térmico a tensão de ruptura correspondente à falha B se mantém em 20 MPa, a porcentagem aumentou para 51,83%, mas é menor que aquela observada para as amostras no estado inicial. Esse último resultado não é coerente, mas ocorreu e não se tem explicação para tal.

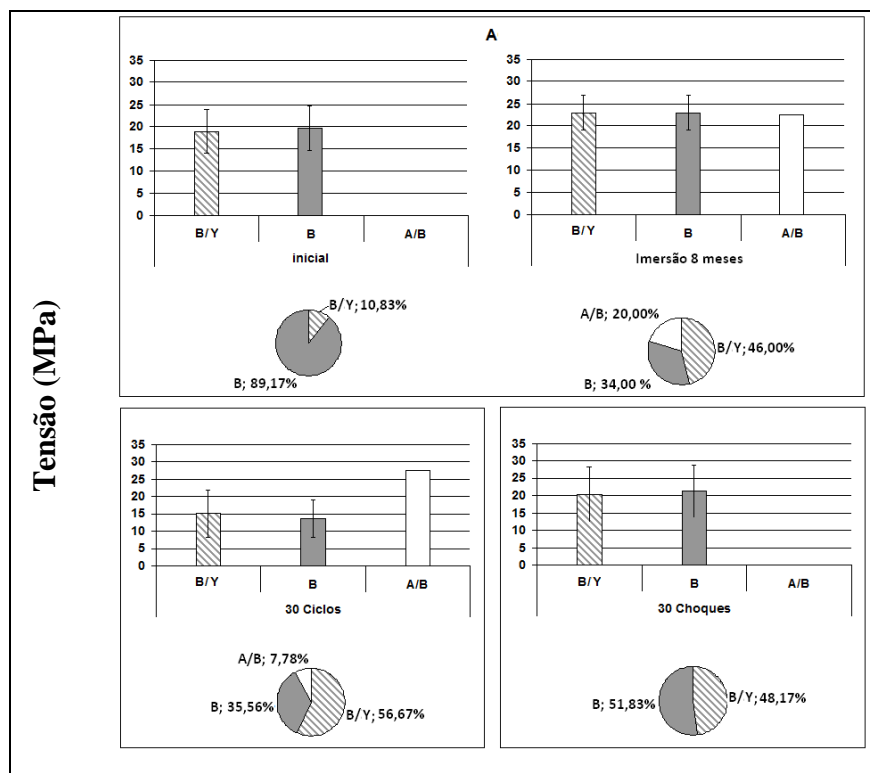


Figura 4- Medidas de aderência para o revestimento A submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

O revestimento C, **Ошибка! Источник ссылки не найден.5**, tem comportamento muito peculiar. As medidas iniciais indicam tensões de ruptura superiores a 20 MPa, com 83,33% de falha coesiva B. Após 8 meses de imersão, diminui a porcentagem da falha coesiva para 61% e aumenta a porcentagem de falha na interface com o adesivo B/Y. Contudo, as tensões de ruptura continuam muito altas, em torno de 20MPa. Sendo assim, pode-se afirmar que não houve comprometimento das forças coesivas do revestimento C nos ensaios de variação térmica. Todas as falhas ocorreram na interface do revestimento com o adesivo, mantendo-se altas as tensões de ruptura. Considerando que não houve mudança no adesivo, nem no critério de preparação das superfícies para o ensaio de *pull off*, supõe-se que houve mudança nas características do revestimento C que afetaram a energia de superfície, comprometendo sua interação com o adesivo.

Na Figura 6 estão os resultados de aderência do revestimento D. Nesse caso é fácil constatar que o efeito da variação de temperatura foi nas forças coesivas do revestimento D. Com efeito, quase 100% de falha B ocorreu com tensões de ruptura em torno de 10 MPa. No ensaio de imersão simples essa tensão era de aproximadamente 15 MPa, com porcentagem de 34% de falha coesiva.

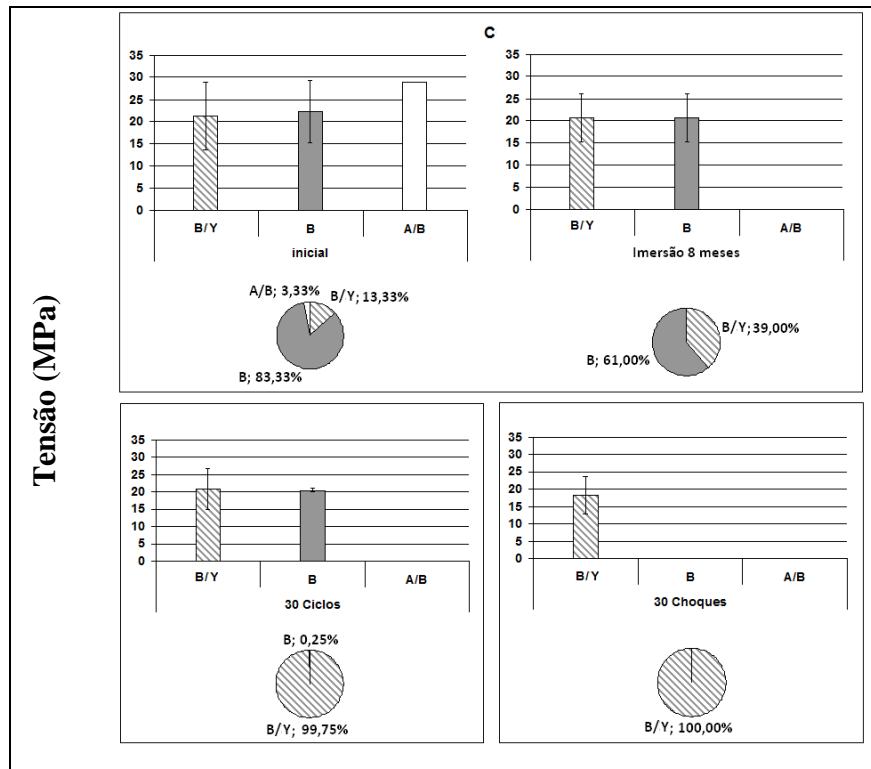


Figura 5 - Medidas de aderência para o revestimento C submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

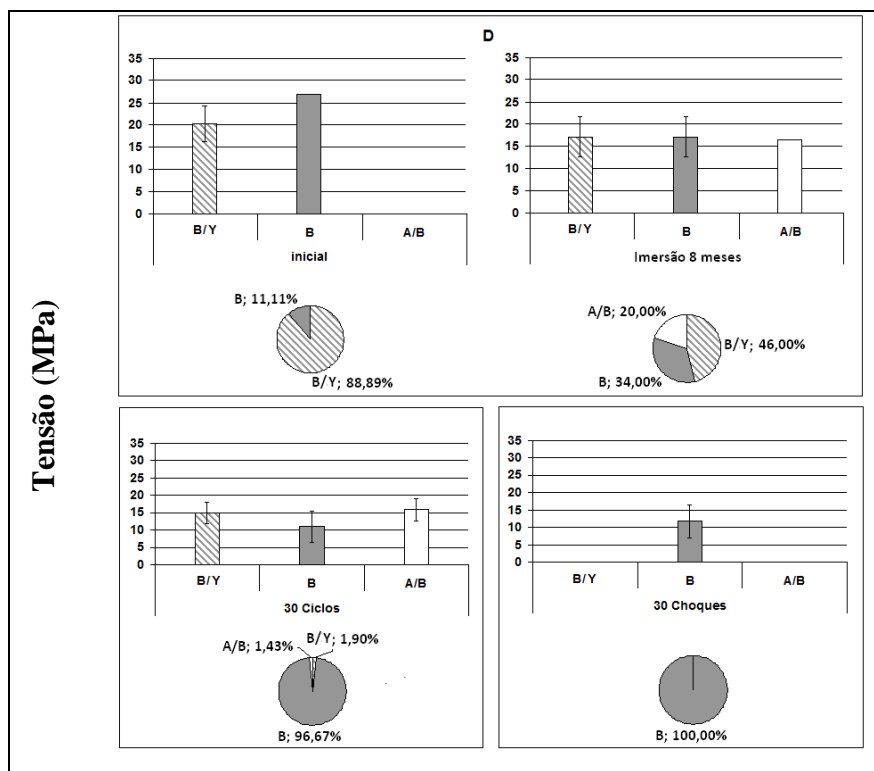


Figura 6 - Medidas de aderência para o revestimento D submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

O revestimento E, Figura 7, apresenta sério problema de aderência ao substrato metálico. Conforme pode ser observado após 8 meses de imersão, 96,67% da falha foi do tipo adesiva A/B, com tensão de ruptura aproximada de 12 MPa. Curiosamente a variação térmica aumentou a tensão de ruptura da falha A/B para 20 MPa e isso possibilitou a verificação de que a força coesiva desse revestimento não variou muito em comparação à medida inicial. No ensaio cíclico a porcentagem de falha B (8,70%) foi semelhante à condição inicial (9,29%) com tensão de ruptura em torno de 20 MPa. O choque térmico, no entanto, aumentou essa porcentagem para 62,5%.

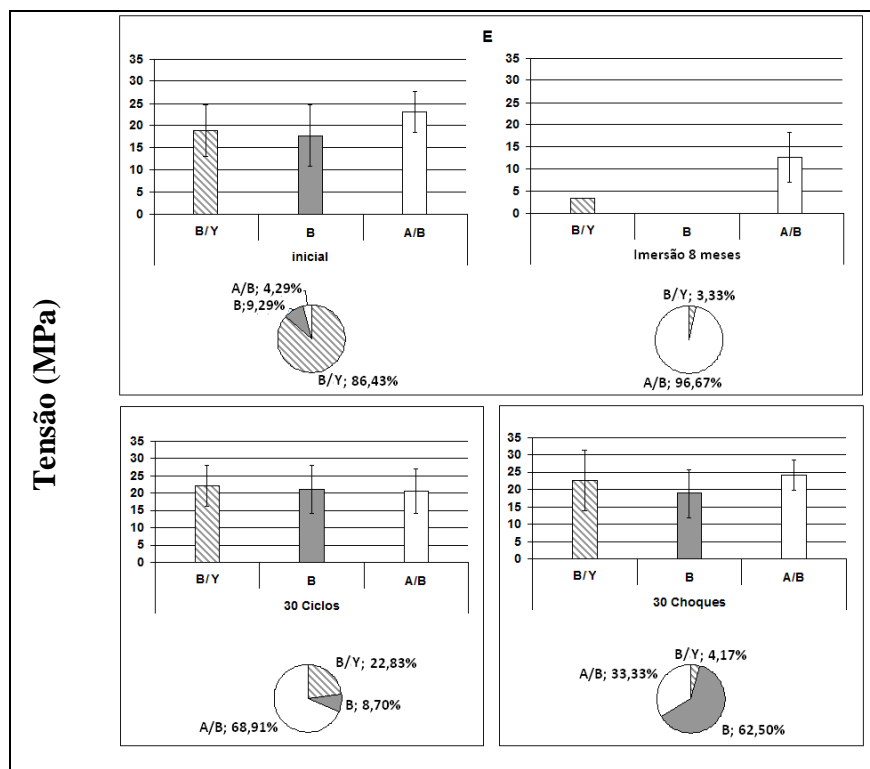


Figura 7 - Medidas de aderência para o revestimento E submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

Na **Ошибка! Источник ссылки не найден.** 8 estão os resultados de aderência do revestimento F. Esse é o único revestimento, entre os cinco avaliados neste trabalho, que apresenta duas camadas: um revestimento de fundo e outro de acabamento. Na medida inicial não se constatou nenhuma falha importante; 100% de ocorrência na interface C/Y, entre o acabamento e o adesivo. No ensaio de imersão houve comprometimento da coesão na camada de fundo resultando em 43,33% de falha B. Nos ensaios com variação térmica surgem pequenas porcentagens de falha coesiva nas duas camadas B e C, contudo o principal efeito foi na aderência entre camada de fundo (B) e acabamento (C), com 63,33% e 73,33% de falha B/C nos ensaios com ciclo e choque térmico, respectivamente.

É importante enfatizar que não foi obtido nenhum resultado sugerindo que as variações térmicas tivessem afetado a aderência dos revestimentos com o metal de base. Esse problema parece ter sido resolvido pela utilização de materiais compósitos. Os resultados obtidos nesse trabalho testemunham esse avanço tecnológico na formulação de revestimentos anticorrosivos a serem utilizados com condições operacionais envolvendo variação térmica.

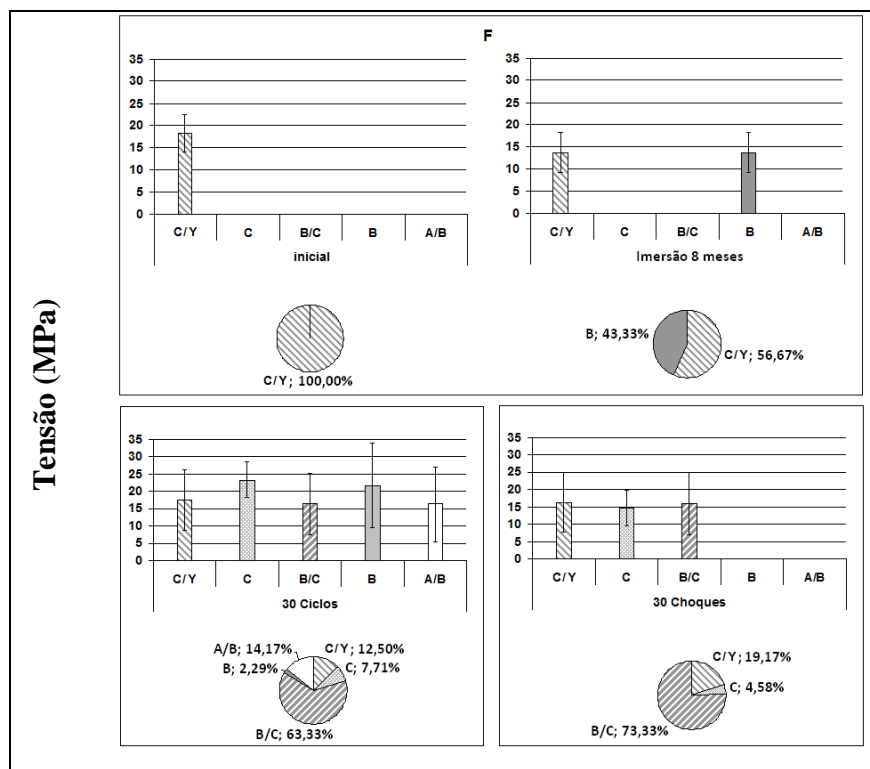


Figura 8 - Medidas de aderência para o revestimento F submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

Em resumo, os resultados das medidas de aderência por *pull off* sugerem que o principal efeito das variações térmicas é na coesão dos revestimentos A, D e E. Esse resultado é coerente com as medidas de impedância que sugeriram maior suscetibilidade desses mesmos revestimentos às variações de temperatura. O resultado obtido para o revestimento C sugere mudanças estimuladas pela temperatura que, ao contrário dos outros revestimentos, resultaram em aumento da força de coesão. O revestimento F também não teve comprometimento importante em nível de coesão. O principal efeito detectado foi na aderência intercamadas.

MEV: A perda de coesão apontada nas medidas de aderência para os revestimentos A e D foram caracterizadas por MEV. Na primeira coluna da Figura 9 estão as micrografias dos revestimentos novos e na segunda coluna aos 20 ciclos de temperatura. Essas micrografias evidenciam que a variação de temperatura acarretou falhas de aderência entre a carga e a matriz polimérica. Nessas regiões é possível também observar nucleação de fissuras que se propagam pela resina (revestimento A).

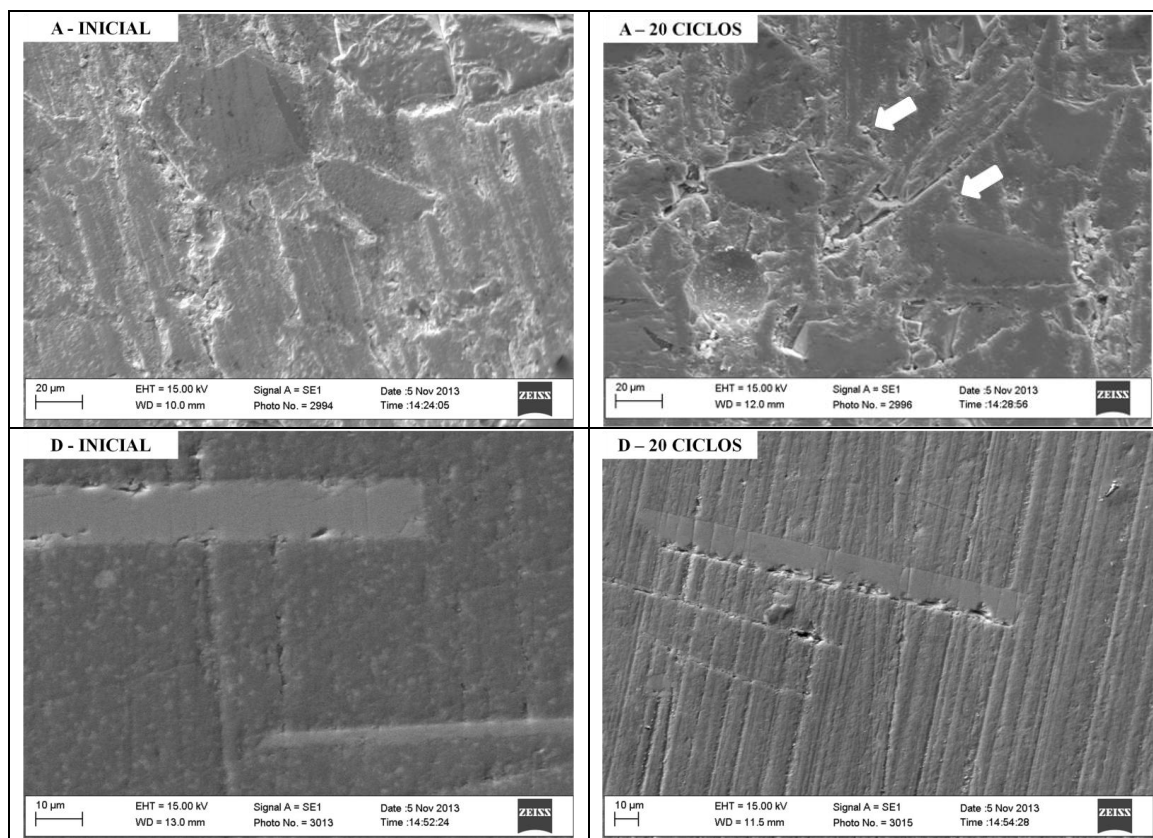


Figura 9 – MEV dos revestimentos A e D antes e após 20 ciclos de temperatura.

DMA: Análises dinâmico mecânicas foram realizadas com o objetivo de comparar as propriedades viscoelásticas dos revestimentos. Os resultados se encontram na Figura 10, onde são apresentados gráficos do módulo complexo (E^*) em função da temperatura para amostras novas, após 40 dias de imersão, após 20 ciclos e após 20 choques térmicos. Esses resultados correspondem à segunda varredura de temperatura.

As curvas na Figura 10 têm a forma especular de uma sigmoide. O patamar em baixas temperaturas caracteriza o estado vítreo dos revestimentos. Aumentando a temperatura, ocorre diminuição significativa no valor do módulo complexo até atingir um novo patamar que corresponde ao estado borrachoso do material.

Analisando o comportamento do revestimento A, verifica-se que existe tendência ao deslocamento da curva para a direita com o processo de envelhecimento. Esse deslocamento é mais importante para as amostras submetidas a envelhecimento térmico. No patamar correspondente ao estado vítreo ocorre pequeno aumento do módulo com o envelhecimento. No entanto, a mudança é mais significativa no estado borrachoso. Esse comportamento pode ser associado ao enrijecimento das cadeias poliméricas, diminuindo sua mobilidade.

O deslocamento das curvas para a direita com o envelhecimento térmico é comum a todos os revestimentos em diferentes graus. O mais importante ocorreu para o revestimento A. Esse aspecto já poderia ser deduzido pela simples medida de T_g conforme foi discutido na Figura 2. Contudo, outro aspecto importante na Figura 10 é a variação relativa do módulo entre os estados vítreo e borrachoso. A diminuição do módulo aconteceu de forma mais assintótica para o revestimento A. A mudança menos importante ocorreu para os revestimentos C e F.

Comportamento intermediário pode ser observado para os revestimentos D e E. Essa classificação é coerente com as diferenças no desempenho avaliadas por impedância. O revestimento A, que mostrou ser mais suscetível às variações térmicas, apresenta a maior queda no módulo entre o estado vítreo e o estado borrachoso. Os revestimentos C e F que se mostraram menos suscetíveis às variações térmicas, apresentam a menor queda no módulo com o aumento da temperatura. Finalmente, os revestimentos D e E apresentam comportamento intermediário.

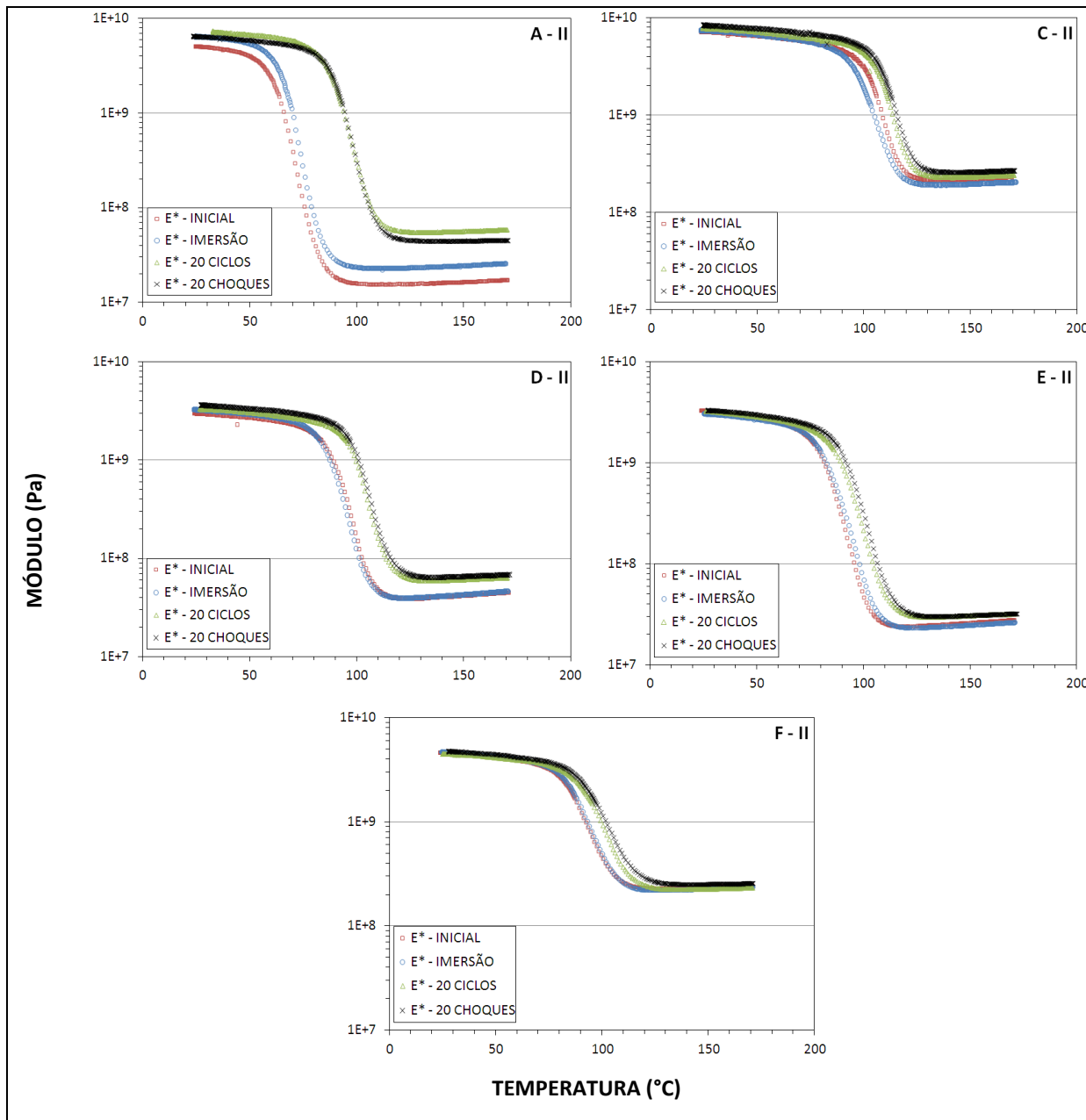


Figura 10 – Módulo complexo dos revestimentos A, C, D, E e F obtido na segunda varredura de temperatura para amostras novas, após 40 dias de imersão, após 20 ciclos e após 20 choques térmicos.

Diminuição importante no módulo complexo pode ser associada com grande variação no volume livre do material, facilitando a absorção de grandes quantidades de água. Com a diminuição da temperatura, a restrição de mobilidade sendo muito importante, pode gerar

grande stress na estrutura, cuja relaxação pode resultar em perda de aderência nas interfaces e/ou nucleação de fissuras. Efetivamente a microscopia do revestimento A mostrou essas ocorrências mais evidentes do que os demais revestimentos.

Sendo assim, a avaliação do módulo complexo em função da temperatura se apresenta como ferramenta interessante para o desenvolvimento e seleção de revestimentos que serão submetidos à fadiga térmica. A comparação da classificação de desempenho obtida com essa metodologia com aquela obtida por impedância sugere que as propriedades viscoelásticas dos revestimentos compósitos anticorrosivos são importante fator de desempenho sob fadiga térmica e a técnica de DMA, além de seletiva, possibilita melhor compreensão dos efeitos de envelhecimento térmico.

Conclusão

O comportamento de revestimentos anticorrosivos compósitos comerciais foi avaliado com metodologia envolvendo ensaios de corrosão com e sem variação térmica. Com medidas de impedância eletroquímica foi possível diferenciar a cinética de envelhecimento dos revestimentos. Medidas de aderência pelo método *pull-off* mostraram que o envelhecimento por ciclagem térmica não compromete de forma significativa a aderência desses revestimentos ao substrato metálico. O principal efeito foi nas forças coesivas do próprio revestimento. Microscopia eletrônica de varredura mostrou tendência à concentração e origem de falhas na interface das cargas com a matriz polimérica. Os revestimentos avaliados possuem marcas reconhecidas internacionalmente e são considerados de alto desempenho. Portanto, os resultados revelam o estado da arte de revestimentos utilizados para este fim.

Com análise mecânica dinâmica, conseguiu-se identificar que a variação do módulo complexo com a temperatura pode fornecer informações estreitamente relacionadas com o desempenho dos revestimentos. De acordo com a impedância, o revestimento A se mostrou mais suscetível aos efeitos da temperatura, enquanto os revestimentos C e F foram mais resistentes. Aumento da temperatura de transição vítrea sugere enrijecimento em consequência do envelhecimento térmico. Esse aspecto se confirma por tendência ao aumento do módulo complexo no estado borrachoso. Embora esse comportamento tenha sido observado para os cinco revestimentos, houve diferença nos deslocamentos tanto da T_g quanto do módulo complexo, coerente com as diferenças de desempenho nos ensaios de corrosão. Outro aspecto importante é a diferença de magnitude do módulo complexo no estado vítreo e no estado borrachoso para cada revestimento. Foi observado que a classificação de desempenho está relacionada com esse parâmetro da seguinte forma: quanto melhor o desempenho com as variações térmicas, menor será a diferença entre os módulos nos dois estados. Esse resultado sugere ser esta a origem de geração de tensões nos revestimentos compósitos avaliados e pode ser a justificativa para a inclusão dessa metodologia nos critérios de seleção de revestimentos a serem utilizados em condições que envolvam variações térmicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, ao Programa Capes-Cofecub, ao CNPq e à Petrobrás pelo suporte financeiro e bolsas de estudos.

Referências Bibliográficas

- (1) BIERWAGEN, G. P. et al. Studies of a new accelerated evaluation method for coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 67-78, 2000.
- (2) FREDJ, N. et al. Effect of mechanical stresses on marine organic coating ageing approached by EIS measurements. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 260-268, 2011.
- (3) FEDRIZZI, L. et al. Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 271-280, 2003.
- (4) KARBHARI, V. M. et al. Durability gap analysis for fiber-reinforced polymer composites in civil infrastructure. **Journal of Composites for Construction**, v. 3, p. 238-247, 2003
- (5) GAUTIER, L.; MORTAIGNE, B.; BELLENGER, V. Interface damage study of hydrothermally aged glass-fiber-reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 16, p. 2329-2337, 1999
- (6) SCHUTTE, C. L. Environmental durability of glass-fiber composites. **Materials Science and Engineering**, v. 13, p. 265-323, 1994
- (7) ASTM D4541 - 02 Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. **West Conshohocken, USA**, 2002
- (8) ASTM D7028-07 - Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), 2007.
- (9) MENARD, K. P. **Dynamical Mechanical Analysis - A Practical Introduction**. [S.l.]: CRC Press, 2008.