
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Efeitos do CO₂ e ciclos de pressão em revestimentos compósitos anticorrosivos
Áquila V. Nascimento^a, Thiago C. da Silva^a, Larissa A. Gouvêa^b, Rafael A. Amaral^c,
Rogaciano M. Moreira^d, Merlin C. E. Bandeira^d, Isabel C. P. Margarit-Mattos^e

Abstract

The effects of pressure cycles and CO₂ were characterized for three commercial anticorrosive composite coatings. N₂ was also used for comparison purposes. The temperature and pressure range include CO₂ supercritical state. The coatings performance was evaluated by visual inspection, pull-off adhesion measurements, impedance and microscopy. The aim is not ranking performance, but to evidence modes of failure and highlight the importance of a protocol including thermo-mechanical evaluation, whenever CO₂ and pressure cycles are concerned. Complementary techniques include permeability to CO₂, water absorption measured by gravimetry and viscoelastic properties measured by dynamic mechanical analysis. The coatings viscoelastic properties are closely related with performance in such experimental conditions. The presence of water enhanced the pressure cycles effects. The coatings performance becoming more impaired by CO₂ than by N₂, could be justified by change of physical state of CO₂ during the pressure cycles and its cryogenics. Voids within the coating layer seem to enhance cracking during pressure cycles and must be minimized by formulation development and proper coating application methods.

Keywords: coatings, supercritical CO₂, pressure cycles, impedance, DMA.

Resumo

Os efeitos de ciclos de pressão e CO₂ foram caracterizados para três revestimentos compósitos anticorrosivos comerciais. N₂ foi usado também para fins de comparação. A temperatura e a faixa de pressão incluem estado supercrítico do CO₂. O desempenho dos revestimentos foi avaliado por inspeção visual, medições de aderência por *pull-off*, impedância e microscopia. O objetivo não é classificar desempenho, mas evidenciar os modos de falha e destacar a importância de um protocolo que inclua avaliação termo-mecânica, sempre que ciclos de pressão estiverem em causa. Técnicas complementares incluem permeabilidade ao CO₂, absorção de água por gravimetria e propriedades viscoelásticas medidas por análise mecânico-dinâmica. As propriedades viscoelásticas de revestimentos estão intimamente relacionadas com o desempenho em tais condições experimentais. A presença de água aumentou os efeitos de ciclos de pressão. O desempenho dos revestimentos sendo mais prejudicado pelo CO₂ do que pelo N₂, poderia ser justificado pela mudança de estado físico do CO₂ durante os ciclos de

^a Mestre, Engenharia Metalúrgica e Materiais – LNDC/PEMM/COPPE/UFRJ

^b Bolsista IC/PRH 35, Engenharia de Materiais – LNDC/POLI/UFRJ

^c Doutor, Pesquisador – PEQ/COPPE/UFRJ, atual Professor UFRGS

^d Doutor, Pesquisador - LNDC/Fund. Coppetec/UFRJ

^e Doutor, Professor - LNDC/PEMM/COPPE/POLI/UFRJ

pressão e sua criogenia. Vazios na camada de revestimento parecem estimular trincamento durante os ciclos de pressão e precisam ser minimizados desenvolvendo a formulação e adequando a forma de aplicação.

Palavras-chave: revestimentos, CO₂ supercrítico, ciclos de pressão, impedância, DMA.

Introdução

O fornecimento de revestimentos anticorrosivos compatíveis com ambientes altamente agressivos mobiliza P&D em empresas multinacionais. A oferta de produtos cada vez mais resistentes no mercado é uma constante. Para os grandes usuários, o processo de seleção é baseado no uso de protocolos multiteste. A vantagem da utilização de várias técnicas para a caracterização de desempenho é que as razões de falha podem ser melhor compreendidas e servir como guia para o desenvolvimento do produto. Esta é a abordagem do presente trabalho mais do que classificar revestimentos; isto é, identificar os efeitos de condições muito especiais envolvendo ciclos de pressão de CO₂ sobre o comportamento de revestimentos compósitos anticorrosivos. As variações de pressão e contato de materiais com CO₂ estão no contexto da indústria de petróleo. Contudo, atualmente, o interesse nesse tema se expande devido ao aumento de aplicações tecnológicas de CO₂ supercrítico. A escolha das condições de ensaio adotadas no presente trabalho não podem ser dirigidas a um setor específico, mas podem interessar aos usuários de vasos pressurizados, à construção e manutenção de estruturas submarinas e usuários de CO₂ supercrítico, sempre que houver envolvimento de materiais compósitos em seus respectivos processos. É razoável supor que a repetição de ciclos de pressão possa estressar revestimentos, promovendo uma espécie de fadiga; aumento da pressão do ambiente pode causar compressão do revestimento contra o substrato de metal, enquanto alívio de pressão pode estar associado com tração. Os gradientes de pressão também podem ser acompanhados de absorção e dessorção de gás e líquido pelos revestimentos, até níveis compatíveis com cada valor de pressão ambiente. Contribuições de deformação mecânica e estresse de temperatura para o envelhecimento de revestimentos orgânicos têm sido abordados na literatura (1-2). No entanto, questões relacionadas com mudanças de pressão dificilmente podem ser encontradas, a não ser para membranas de polímeros utilizadas em aplicações de separação de gás (3) e materiais cimentícios (4), focando mudanças químicas nesses materiais. Metodologias experimentais, incluindo impedância e DMA foram desenvolvidas que podem auxiliar no estudo de revestimentos compósitos concebidos para altas temperaturas (5) e também para variações térmicas (6). Neste último caso, foi evidenciada a importância de considerar propriedades viscoelásticas além de propriedades eletroquímicas dos revestimentos. No presente trabalho, a mesma consideração é adotada para a abordagem experimental.

Metodologia

Foram avaliados três revestimentos compósitos anticorrosivos com marcas reconhecidas no mercado. Informação obtida a partir de seus boletins técnicos está resumida na Tabela 1, bem como os códigos de referência no texto e sólidos residuais obtidos por termogravimetria. Estes revestimentos foram aplicados em aço carbono A 516 Gr 60. As amostras com 14cm x 9cm x 0,6cm foram desengraxadas com xileno e jateadas ao metal branco. O perfil de rugosidade ficou entre 80 µm e 100 µm. Revestimentos A e C foram espatulados enquanto o

revestimento D foi aplicado com trincha. As espessuras secas ficaram nas faixas indicadas na Tabela 1

Tabela 1 – Dados sobre os revestimentos.

Revestimento	Espessura seca (μm)	Composição	Teor de sólidos (%)
A	750-1000	100% sólidos. Resina epoxi modificada com dois componentes, agente de cura amina cicloalifática, reforço cerâmico	66
C	1000	Resina epoxi modificada. Reforço com metal e cerâmico	71
D	450-800	Resina epóxi Novolac. Reforço com flocos de vidro	42

Ciclos de pressão: amostras revestidas com A, C e D foram submetidas a ciclos de pressão em duas autoclaves de 8 L: uma operando com N_2 e a outra com CO_2 . As amostras foram montadas em suportes apropriados fixos na tampa de cada autoclave. Em cada suporte foram colocadas duas amostras de cada fornecedor, de modo que quando montadas a disposição das amostras no interior das autoclaves ficasse com uma na fase líquida e outra na fase vapor. As autoclaves foram então fechadas e cada uma conectada a um vaso de vidro de transferência independente contendo água destilada. Ambos os sistemas foram desaerados com os gases de trabalho e, em seguida, as autoclaves foram preenchidas com água destilada até a metade do seu volume. Os testes de autoclave foram divididos em duas etapas: i) para cada autoclave, durante 30 dias as amostras permaneceram a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e 5 MPa de N_2 ou CO_2 para absorver água e gás antes do início dos ciclos de pressão; ii) depois, a variação da pressão começou de 5 MPa para 15 MPa e vice-versa, a cada 24 hs. Trinta ciclos para cada autoclave foram realizados até o final dos testes. Devido às características criogênicas do CO_2 , durante a despressurização da autoclave com este gás foi necessário aquecer a válvula de descarga para evitar o congelamento da mesma e das tubulações adjacentes. Este procedimento evitava fluxos descontínuos provocados pelas mudanças de fase repentinas ocorridas no interior da válvula.

Avaliação de desempenho: A inspeção de desempenho considerou grau de empolamento de acordo com ISO 4628-2, aderência por *pull off* de acordo com ASTM D 4541, impedância eletroquímica e microscopia eletrônica.

Impedância eletroquímica (EIS): Impedâncias de amostras de aço revestidas foram medidas com controle potenciostático em potencial de circuito aberto, com célula de três eletrodos, faixa de frequência de 40 kHz a 4 mHz e 20 mV de perturbação senoidal com equipamento Autolab. As medidas foram realizadas antes e após o ensaio em autoclave, após condicionamento das amostras em NaCl 3,5 % (p/p) durante 7 dias.

Absorção de água: filmes livres de A, C e D em triplicata foram submetidos a ensaios de absorção de água a $20\text{ }^\circ\text{C}$ e $80\text{ }^\circ\text{C}$. O tamanho das amostras foi 70 mm x 26 mm x 2.5 mm. Os filmes imersos em água destilada à temperatura ambiente, eram removidos cuidadosamente, secos com papel de filtro e pesados a cada 24 horas durante 60 dias. Subsequentemente, a temperatura foi aumentada para $80\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando as mesmas amostras, já embebidas com

água. As amostras foram inseridas numa estufa, ajustada para 80 °C, e mantidas imersas em água destilada durante mais 90 dias. Neste período, as amostras eram retiradas da estufa, esfriavam e eram secas antes da pesagem. O procedimento levava aproximadamente 2 horas. Após as pesagens, cada amostra era introduzida na estufa novamente. Os resultados são apresentados como percentagem de ganho de massa em função do tempo. A percentagem de ganho de massa, é a variação da massa dividida pela massa inicial de cada amostra (7).

Permeabilidade ao CO₂: Um sistema de permeação de gás, com base no método *time-lag*, foi utilizado para medir a permeabilidade dos revestimentos A, C e D ao CO₂. A montagem experimental inclui um sistema de pressão de gás, uma célula de permeação de alta pressão, um sistema de deteção e análise de dados. A célula de permeação de alta pressão foi feita de aço inoxidável com jaqueta de alumínio. Um disco sinterizado de aço inoxidável, permeável a gases, cuja função é absorver as cargas aplicadas sobre a amostra, foi inserido nesta célula. Um termopar (PT100) e um banho termostático regulavam a temperatura pela circulação de fluido na jaqueta. O sistema de deteção e análise de dados consistia de espectrômetro de massa com analisador de gases quadrupolo Omnistar, Pfeiffer Vacuum. Um microcomputador foi utilizado para a aquisição, armazenamento e tratamento do sinal adquirido por um transdutor de pressão instalado no lado do permeado, que acusava a subida da pressão. O procedimento de teste de permeação consistiu nas seguintes fases: i) filmes livres de cada revestimento foram cortados em folhas planas (40 mm de diâmetro) e a espessura das amostras ajustada a 1 mm por polimento; ii) Cada amostra foi fixada na célula de permeação com dois o-rings que evitavam vazamentos iii) O gás transportador (hélio) no lado do permeado foi ajustado por um controlador de fluxo de massa. O gás transportador direcionava o permeado para o espectrômetro de massa; iv) A temperatura do sistema foi ajustada para 25 °C; v); v) O espectrômetro de massa foi ajustado ao que corresponde ao tempo de estabilização no sinal do equipamento; vi) Quando a temperatura e o sinal no espectrômetro de massa eram obtidos, o aumento da pressão de CO₂ começava até atingir 20 bar; vii) O tempo inicial do teste corresponde ao tempo no qual a temperatura e o sinal no espectrômetro de massa eram alcançados; viii) Quando o estado estacionário era alcançado (depois de três vezes o time lag), o teste era interrompido e a célula de permeação descomprimida. O processamento de dados permitiu a construção de curvas de aumento da concentração em função do tempo e cálculo dos coeficientes de permeabilidade e de difusão. Os coeficientes de solubilidade foram obtidos utilizando a razão entre a permeabilidade e difusão (8). O espectrômetro de massa usado permite análise quantitativa direta, pelo uso de curva de calibração feita preliminarmente para cada componente. Esta calibração permite relacionar a razão entre a intensidade de picos com a intensidade do pico do padrão interno de gás (hélio) com os fluxos reais de CO₂ e hélio (gás carreador).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Imagens da microestrutura dos revestimentos antes e após o ensaio em autoclave foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA 25 com elétrons secundários. A preparação de amostras consistiu em corte transversal com ISOMET 1000, seguido por imersão em água morna com detergente e ultra-som durante 30 min. Em seguida, as amostras foram secas e revestidas com ouro.

Tratamento de Imagem: O tratamento das imagens obtidas em corte transversal dos revestimentos foi feito com o programa Image-Pro Plus versão 4.5.0.29, a fim de calcular a densidade e o tamanho dos espaços vazios. Os dados foram tratados no Minitab 16.0.

Análise dinâmico-mecânica (DMA): As propriedades viscoelásticas dos revestimentos foram medidas com o analisador DMA 8000 Perkin-Elmer em modo mono cantilever, com deformação senoidal de 0,05% a 1 Hz, entre 25 °C e 170 °C e velocidade de varredura de 50 °C / min. A escolha das condições operacionais foi baseada em ASTM D7028. As amostras possuem dimensões de 6,5 mm x 30 mm, com espessura ajustada entre 0,7 mm a 0,8 mm por meio de polimento. O comprimento útil das amostras, isto é, o espaço entre as garras era 10 mm. Os resultados são apresentados em gráficos de módulo complexo E^* versus T.

Resultados e discussão

As velocidades de pressurização e despressurização estão na Figura 1. O aumento de pressão de 5 MPa a 15 MPa levava cerca de 12 min e a despressurização, retornando a 5MPa, levava 27 min.

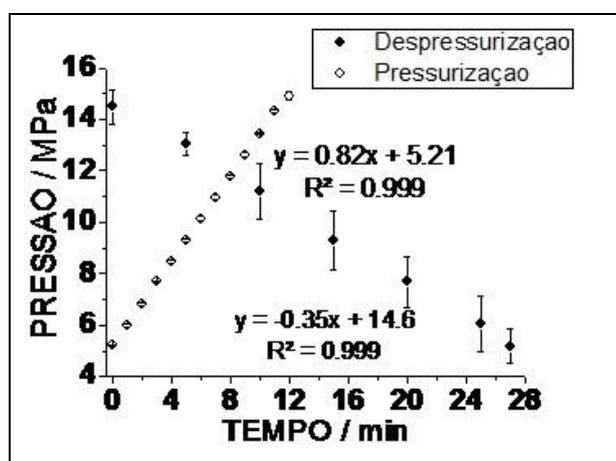


Figure 1 – Velocidades de pressurização e despressurização das autoclaves.

De acordo com os dados na Tabela 2, a fase líquida na autoclave com CO₂ é ácida enquanto com N₂ o pH é quase neutro. A solubilidade na fase líquida de ambos os gases aumenta com a pressão e é maior para CO₂ em comparação com N₂. Devido às propriedades do N₂, não se esperam interações químicas importantes com os materiais em estudo. Desse modo, os resultados obtidos com esse gás possibilitarão melhor análise do efeito mecânico dos ciclos de pressão, já que reações químicas são pouco prováveis. Outro aspecto a ser considerado na discussão dos resultados é que o N₂ se encontra em estado supercrítico nas condições experimentais adotadas, enquanto o CO₂ é gás em 5 MPa e fluido supercrítico em 15 MPa. Portanto, grande expansão de volume ocorrerá nas etapas de despressurização desse gás, com efeito de criogenia.

Tabela 2 – Valores de pH, concentração de CO₂ e N₂ na fase líquida a 80 °C.

Gás e pressão na autoclave	pH*	Concentração na fase líquida (mol / L)*
CO ₂ , 5MPa	3,31	0,51
N ₂ , 5MPa	6,25	0,021
CO ₂ , 15 MPa	3,3	1,13
N ₂ , 15MPa	6,23	0,058

*Valores estimados por OLI STUDIO 9.2 Simulation Software for Electrolyte Chemistry.

Desempenho:

Os resultados na Figura 2 mostram que o ensaio em fase líquida foi mais agressivo do que na fase de vapor tanto na autoclave com N₂ quanto na outra com CO₂. Além disso, o CO₂ foi mais prejudicial para os revestimentos do que N₂. Houve formação de bolhas nos revestimentos na maioria das condições experimentais. Apenas o revestimento A não empolou na autoclave com N₂. O revestimento D empolou em todos os testes, quase sempre tendo densidades e tamanhos mais importantes do que os revestimentos A ou C, sujeitos às mesmas condições. Os resultados obtidos com N₂ na Figura 2 sugerem que o revestimento D é o mais suscetível aos efeitos mecânicos das variações de pressão e o revestimento A é o menos suscetível.

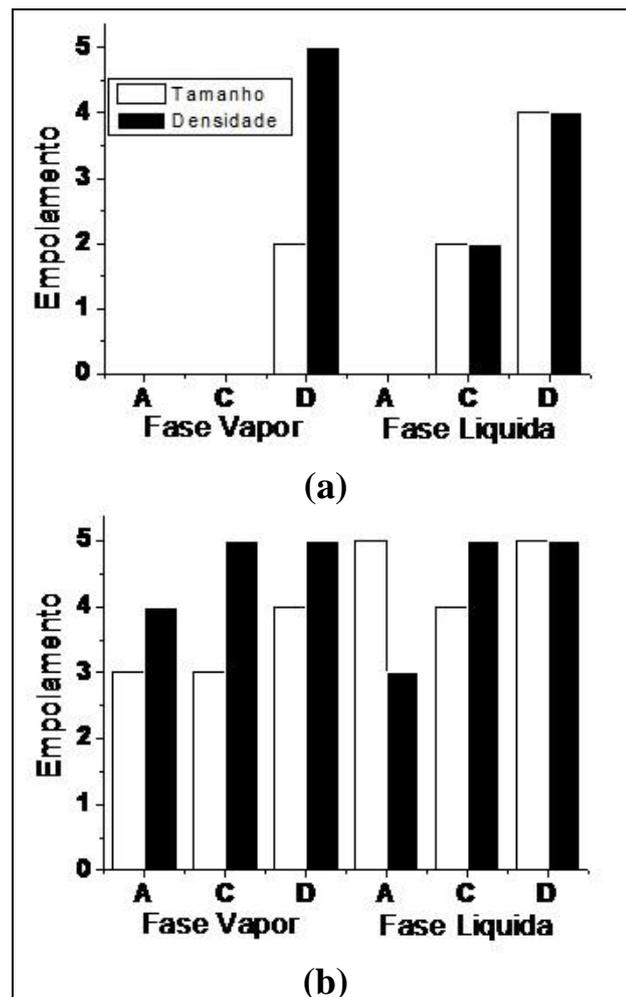


Figura 2 – Grau de empolamento conforme a Norma ISO 4628-2 após ensaio em autoclave com (a) N₂ e (b) CO₂. Revestimentos A, C e D em fase líquida e vapor.

O comprometimento das propriedades de barreira dos revestimentos A, C e D em cada condição de teste, pode ser avaliado comparando os resultados de impedância eletroquímica nas Figuras 3-5. Na Figura 3, os diagramas foram obtidos para as amostras revestidas com A, C e D antes da autoclavagem. Essas medidas representam o estado inicial dos revestimentos.

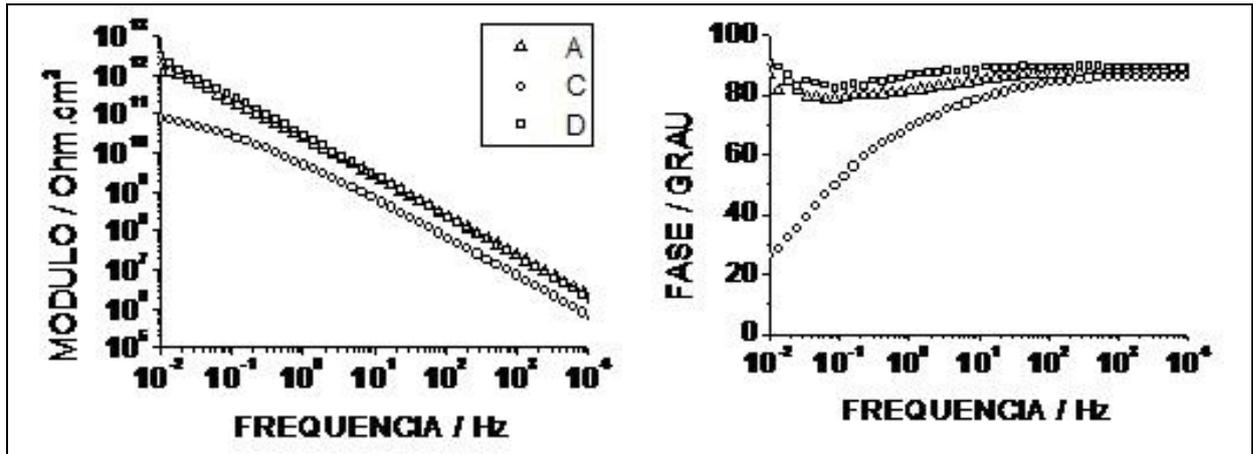


Figura 3 – Impedância inicial dos revestimentos A, C e D.

Os revestimentos A e D têm um comportamento capacitivo quase ideal, com módulo da impedância maior do que $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ em baixas frequências. O revestimento C tem um comportamento RC com menor impedância, no intervalo de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esta diferença na impedância inicial não tem relação direta com as propriedades de barreira desses revestimentos como já demonstrado (5). Ela é devida a componentes com diferentes constantes dielétricas nas formulações. Assim, a avaliação do envelhecimento deve ser feita pela mudança relativa na impedância em cada ensaio e não através da comparação dos valores absolutos que caracterizam cada revestimento.

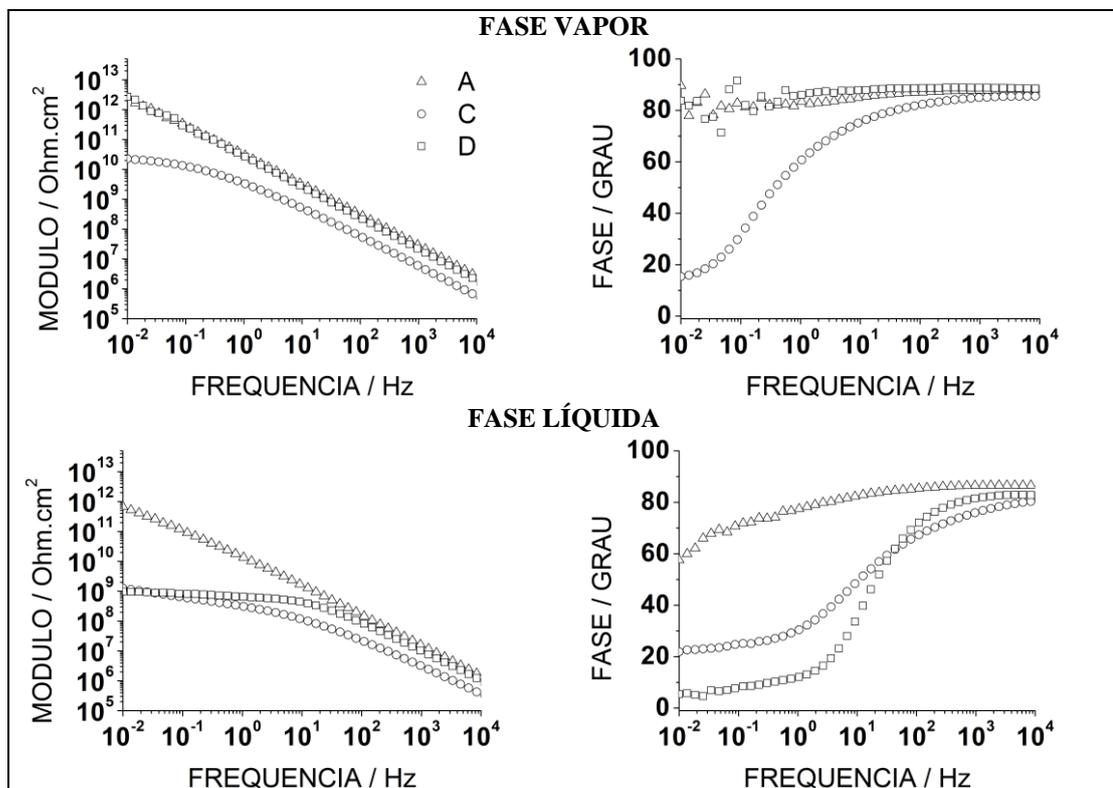


Figure 4 – Impedância dos revestimentos A, C e D em fase líquida e vapor após ensaio de ciclos de pressão com N_2 .

Após ensaios em autoclave com N_2 , a Figura 4 mostra que o comportamento eletroquímico de todos os revestimentos praticamente não se alterou para as amostras expostas na fase vapor. Envelhecimento mais significativo foi observado na fase líquida, principalmente para C e D cujos módulos da impedância diminuíram duas e três ordens de grandeza, respectivamente. Além disso, o diagrama de D mudou de capacitor quase ideal, Figura 3, para comportamento RC, Figura 4. Esses resultados corroboram maior suscetibilidade de D aos efeitos dos ciclos de pressão e melhor desempenho de A.

Coerente com o aspecto das amostras discutido na Figura 2, a Figura 5 mostra que a condição de ensaio contendo CO_2 induziu envelhecimento mais pronunciado nos revestimentos do que N_2 . Embora, apenas uma pequena diminuição na impedância possa ser observada para C e D em fase vapor, em comparação com a Figura 3. Na fase líquida, todos os revestimentos tiveram suas impedâncias diminuídas entre 10^4 e 10^5 ordens de grandeza. Além disso, comportamento RC com múltiplas constantes de tempo pode ser visto para C e D.

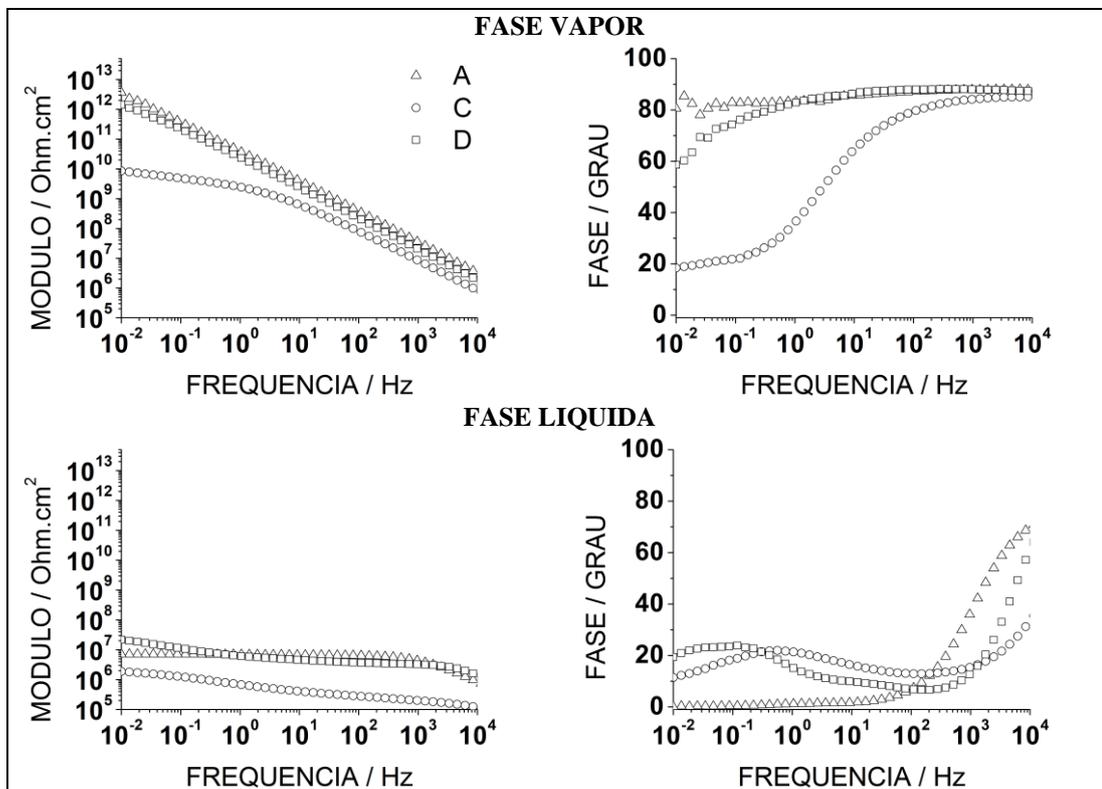


Figure 5 – Impedância dos revestimentos A, C e D após ensaio de ciclos de pressão com CO_2 .

Complementando a avaliação de desempenho, o tipo de falha e as forças trativas (*pull-off tensile strength*, POTS) obtidas pelas medidas de aderência são apresentadas nas Figuras 6 (a) e 6 (b), respectivamente. Os diagramas tipo-pizza, Figura 6 (a), mostram que os revestimentos A, C e D, antes dos ensaios em autoclave, se caracterizavam por 64%, 71% e 19% de falha coesiva (tipo B), respectivamente. As tensões trativas acima de 15 MPa são mostradas com as barras hachuradas na Figura 6 (b).

Após ensaios de ciclo de pressão com N_2 , para as amostras na fase vapor, falhas coesivas não foram mais detectadas nem para A, nem para C e as POTS médias até aumentaram em relação às medidas iniciais, vide barras brancas na Figura 6 (b). Esse comportamento denota que houve ganho de coesão desses revestimentos nessa condição de ensaio, o que pode estar

associado a algum efeito térmico sobre a matriz polimérica, promovido pela temperatura de 80 °C utilizada nos ensaios. Como a condição N₂-fase vapor não foi agressiva para os revestimentos A nem C, o ganho de coesão promovido pelo efeito térmico pôde ser notado. Ainda em N₂-fase vapor, o revestimento D teve comportamento distinto de A e C, apresentando significativa perda de coesão. Isso pode ser visto pelo aumento percentual de área de 19% da condição inicial para 89% após ensaios de ciclos de pressão em autoclave e, também, pela diminuição das POTS para valor próximo a 10 MPa. Nas outras condições de ensaio, o revestimento D confirmou ser o mais suscetível, por apresentar 100% de falha coesiva com POTS inferiores a 5 MPa.

O conjunto de diagramas na Figura 6(a) mostra que os três revestimentos têm comportamento distinto frente aos ciclos de pressão e presença de CO₂. D é muito vulnerável. O revestimento A perde aderência pelo efeito da pressão como mostra a pizza referente a N₂ vapor. A presença de água e CO₂ induz perda de coesão crescente somada à perda de aderência, conforme mostram as pizzas referentes a N₂ fase líquida, CO₂ fases vapor e líquida, nessa ordem.

O revestimento C é o que apresenta maior evidência de transformação estrutural pelo efeito da temperatura do ensaio, pois as falhas por coesão detectadas nas medidas iniciais, praticamente desaparecem após ciclos de pressão na autoclave com N₂. Por outro lado, na presença de CO₂, a porcentagem de falha por coesão aumenta muito.

A metodologia experimental adotada permite separar as contribuições das variações de pressão do efeito do CO₂ para a degradação dos revestimentos. As perdas de coesão características de A e C na autoclave com CO₂, podem estar relacionadas com reatividade química entre esses revestimentos e o CO₂. Na verdade, foram detectadas por análise de infravermelho, mudanças químicas na fase orgânica dos revestimentos A e C. Esses resultados não estão sendo mostrados nesse trabalho. Na autoclave com CO₂, os revestimentos também estão sujeitos a maior fadiga no seio das películas, devido à expansão de volume com a mudança de estado supercrítico-gás e criogenia durante as etapas de despressurização.

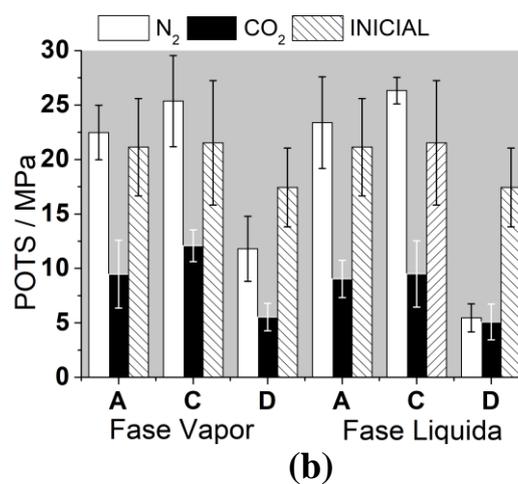
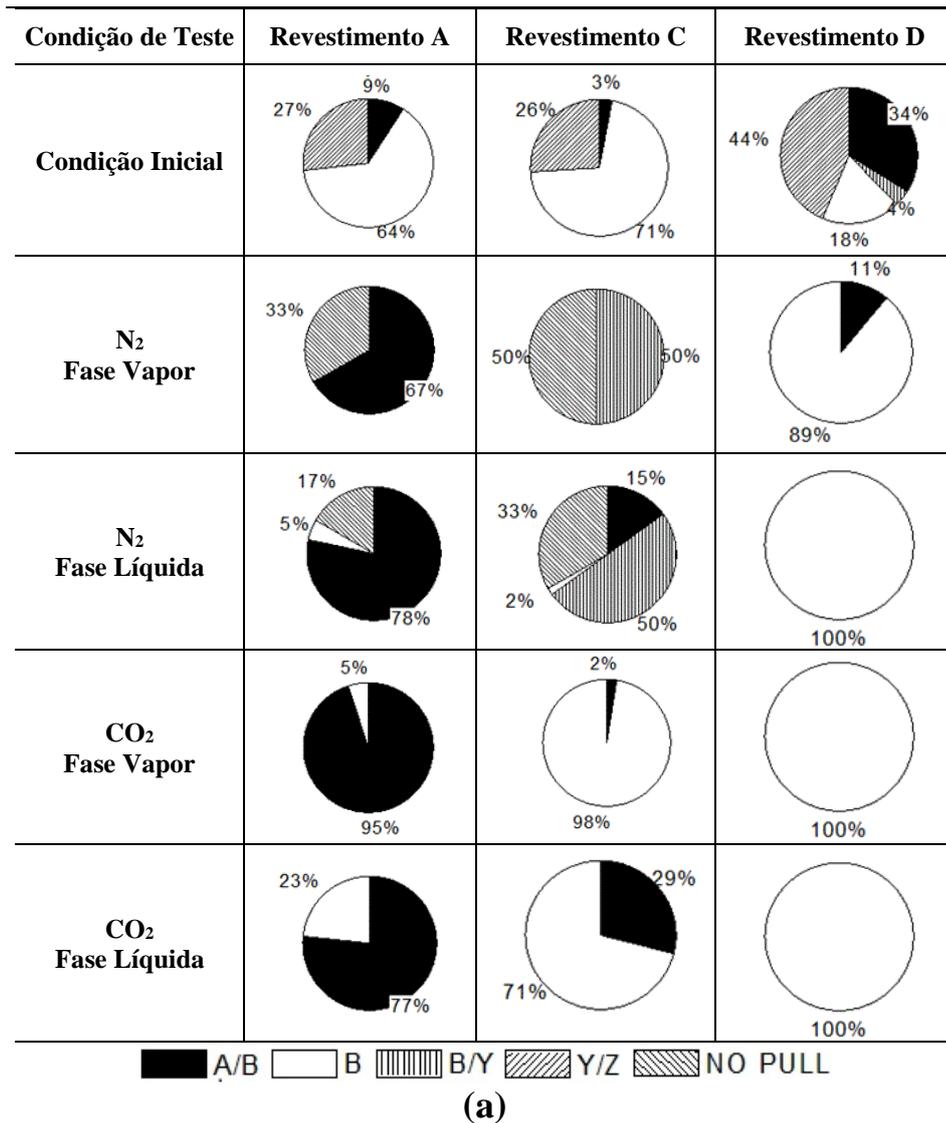


Figura 6 – Medidas de aderência por *pull-off* segundo ASTM D 4541. (a) Gráficos tipo-pizza com as porcentagens dos tipos de falhas e (b) POTS para A, C e D antes e após ensaios em autoclave com N₂ e CO₂.

Transformações térmicas:**Absorção de água**

Absorção de água dos revestimentos A, C e D em temperatura ambiente e 80°C são mostradas na Figura 7. Após 30 dias em temperatura ambiente, as curvas foram caracterizadas por platôs, sugerindo saturação com água por parte dos revestimentos, Figura 7(a). O revestimento A absorveu menor quantidade de água e apresentou a cinética mais lenta dentre os revestimentos analisados. O revestimento D apresentou maior absorção de água e cinética mais acelerada. Enquanto o revestimento C apresentou comportamento intermediário.

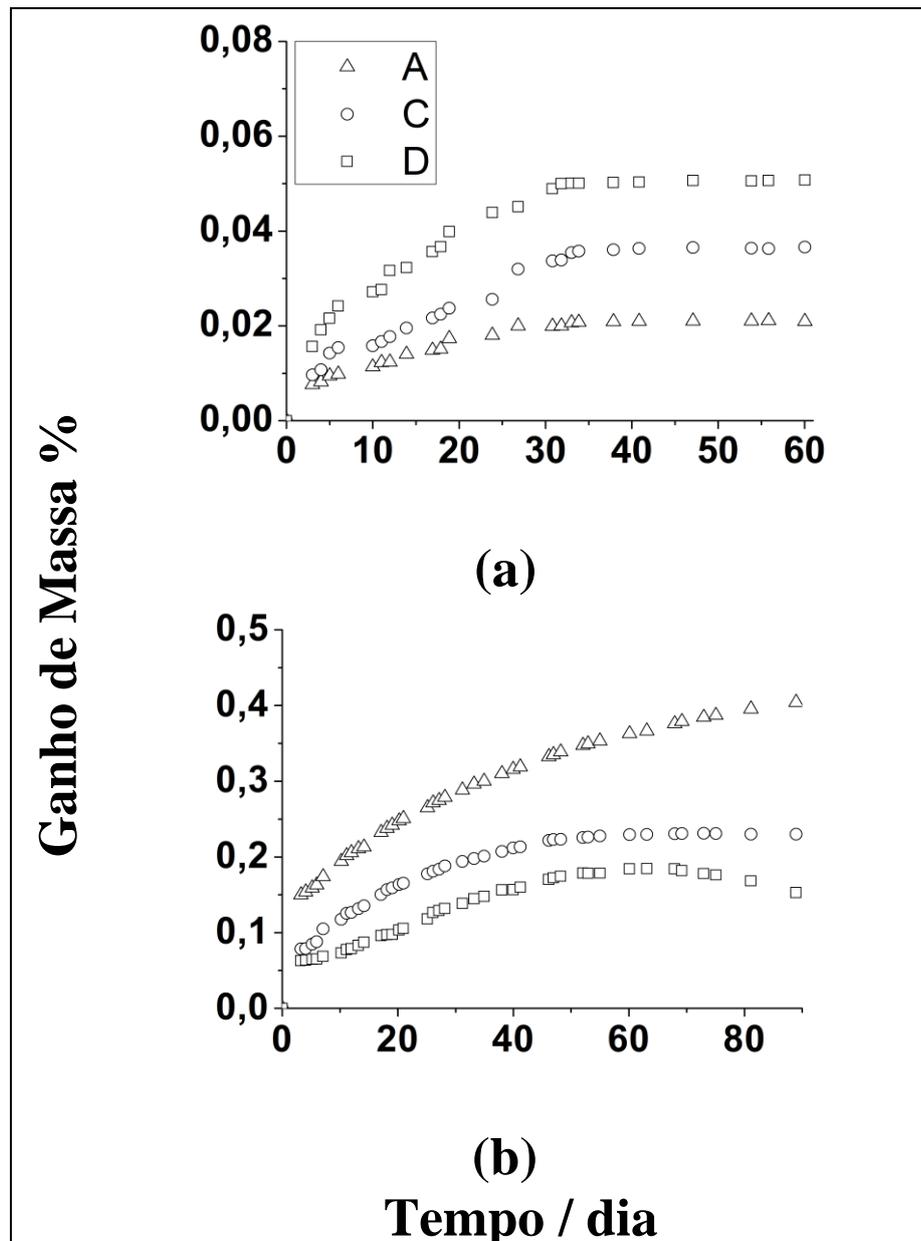


Figura 7: (a) Absorção de água medida por gravimetria para os filmes livres dos revestimentos A, C e D em temperatura ambiente e (b) 80°C.

Após 60 dias absorvendo água a temperatura ambiente, os recipientes contendo os filmes livres foram direcionados para uma estufa a 80°C. Nessa nova condição foi notável a mudança de comportamento do revestimento A, passando a absorver mais água dentro os revestimentos avaliados. Um novo platô foi estabelecido para o revestimento C. O revestimento D, nessa nova condição, absorveu menos água que os outros, apresentando perda de massa nos últimos dias de teste. Esse comportamento pode ser explicado pela solubilização de algum componente e/ou mudança estrutural provocada pela temperatura elevada. Esta última hipótese é corroborada pelos resultados de DMA, Figura 8.

Antes de iniciar os ciclos de pressão, as amostras revestidas foram expostas às fases líquida e vapor dentro das autoclaves preenchidas até a metade com água destilada, a 80°C e 5 MPa de N₂ ou CO₂ durante 30 dias. Os resultados da Figura 7 sugerem que as amostras se encontravam encharcadas com água quando os ciclos de pressão tiveram início.

Na Figura 8 pode-se observar os módulos complexos (E^*), obtidos através de DMA, em função da temperatura para os revestimentos A, C e D. Foram realizadas duas varreduras de temperatura para cada revestimento. Comportamentos distintos foram observados entre os revestimentos, mas todos apresentaram deslocamento para a direita no trecho da curva que representa a região de transição entre os estados vítreo e borrachoso, logo após a segunda varredura de temperatura. Esse comportamento evidencia o aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) dos revestimentos após a segunda varredura.

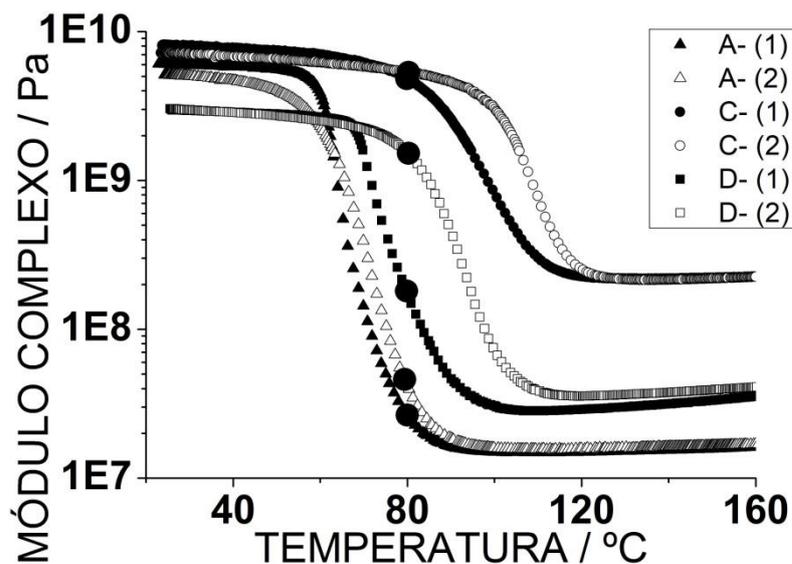


Figura 8: DMA para os revestimentos A, C e D obtidos para duas varreduras consecutivas de temperatura para filmes não envelhecidos.

Em cada curva, os módulos complexos (E^*) correspondentes a 80°C foram destacados no gráfico. Para o revestimento D, E^* variou de 2×10^8 Pa (primeira varredura), na metade da faixa de transição de temperatura, para 2×10^9 Pa (segunda varredura), muito próximo ao estado vítreo. De fato, essa mudança implica em redução de volume livre para o revestimento D. Assim, é possível que longos períodos de exposição a 80°C no teste de absorção de água tenham induzido transformações estruturais no revestimento D, diminuindo a quantidade de água absorvida ao longo do tempo (Figura 7a). O mesmo pode ter ocorrido durante o teste em autoclave, isto é, a rigidez do revestimento D pode ter aumentado devido às temperaturas utilizadas no teste.

No mesmo contexto, DMA também explica o importante aumento de absorção de água pelo revestimento A quando a temperatura aumentou de 20°C, correspondente ao estado vítreo, para 80°C, muito próxima do estado borrachoso, aumentando o volume livre e diminuindo a rigidez.

Ainda na Figura 8, os revestimentos A e C são caracterizados por apresentarem E^* , a 80°C, quase que imutáveis após duas varreduras de temperatura. A diferença entre esses dois revestimentos é que C está próximo ao estado vítreo com $E^* = 6 \times 10^9$ Pa, enquanto A está próximo ao estado borrachoso com E^* em torno de 4×10^7 Pa. Tais importantes diferenças entre os revestimentos podem ser significativas para explicar o desempenho durante os ciclos de pressão. O revestimento C é o mais rígido. O revestimento A é o menos rígido. O revestimento D pode mudar sua rigidez ao longo do ensaio; começando com comportamento próximo do estado borrachoso e atingindo comportamento próximo do estado vítreo ao longo do tempo de permanência na temperatura de 80 °C. Essas diferentes propriedades viscoelásticas dos revestimentos, permitem antever seu comportamento frente às solicitações mecânicas impostas pela variação de pressão. Provavelmente, a maior rigidez do revestimento C pode torná-lo mais suscetível à nucleação e propagação de trincas em relação ao revestimento A. Essa hipótese foi verificada por comparação da microestrutura dos revestimentos antes e após ensaios em autoclave.

Microestrutura dos revestimentos

Imagens de cortes transversais dos revestimentos antes e após o ensaio em autoclave foram obtidas com MEV, Figuras 9, 10 e 11. Os revestimentos A e C possuem mais cargas que D, ver Tabela 1. Essas cargas apresentam forma flocada e de menor tamanho no revestimento C. No revestimento D estão presentes fibras curtas de vidro. Em comum, esses três revestimentos apresentam vazios de forma arredondada, formados, provavelmente, devido ao aprisionamento de ar durante a aplicação / cura. Os vazios foram quantificados para cada revestimento através de tratamento de imagem. Os resultados estão na Figura 12.

O maior percentual de vazios, 8%, foi diagnosticado para o revestimento D, com maior frequência para os diâmetros entre 25-100 μm . Somente o revestimento D apresentou vazios excedendo 200 μm de diâmetro. Embora ocorrendo com menor frequência, esses diâmetros representam 1/4 da espessura do revestimento, ver Tabela 1. Os revestimentos A e C contêm 3% de vazios com maior frequência para os diâmetros entre 25-75 μm . Outros tipos de vazios podem ser vistos nas interfaces carga-polímero. Tais heterogeneidades microestruturais significam que a penetração de água e gás pode ocorrer através de outros mecanismos além de difusão. Todas essas regiões são armadilhas para água e gás, sujeitas à concentração de tensão. É razoável considerar que durante os gradientes de pressão, água é deslocada para dentro e para fora dessas diferentes microestruturas que contêm vazios. Recentemente, Yamabe et al (9) sugeriram que o deslocamento de água em meios porosos por CO_2 supercrítico ocorre com instabilidades interfaciais, envolvendo viscosidade e anéis capilares alongados (*fingerings*) que, dependendo das dimensões e dos gradientes de pressão internos, podem explodir, abrindo mais cavidades no material. Para o propósito de estocagem de CO_2 isso pode ser bom, mas para revestimentos anticorrosivos, que não são porosos, mas contêm vazios, isto poderia estar acontecendo e acelerando perda de coesão e enfraquecimento das propriedades de barreira. No presente trabalho, se podem esperar condições mais agressivas, uma vez que existem gradientes impostos pelos ciclos externos de pressão que podem se adicionar aos internos conforme descrito por Yamabe et al (9).

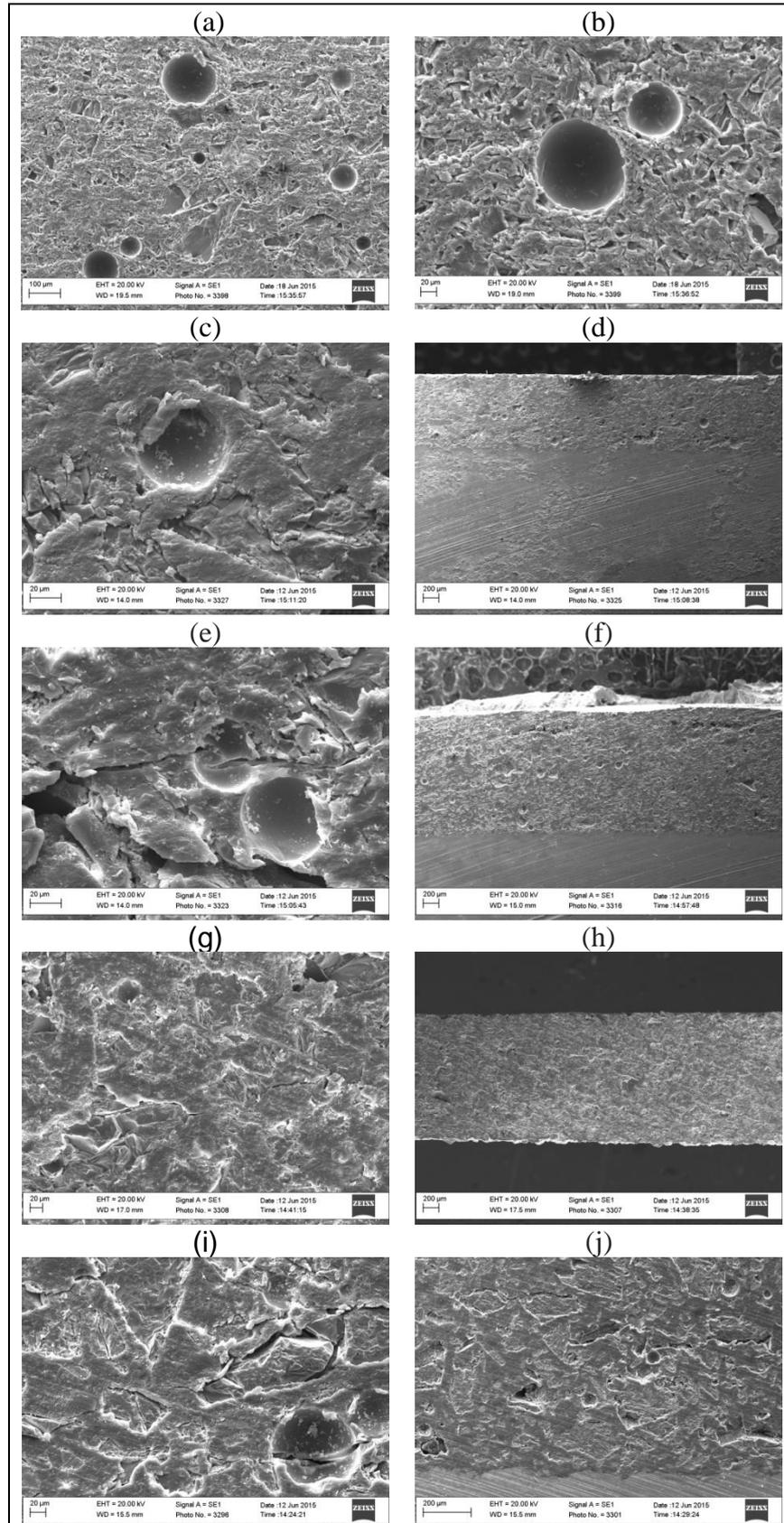


Figura 9: MEV do revestimento A: (a) e (b) antes dos testes em autoclave. Envelhecidos em autoclave contendo: (c,d) N₂ (fase gasosa), (e,f) N₂ (fase líquida), (g,h) CO₂ (fase gasosa), (i,j) CO₂ (fase líquida).

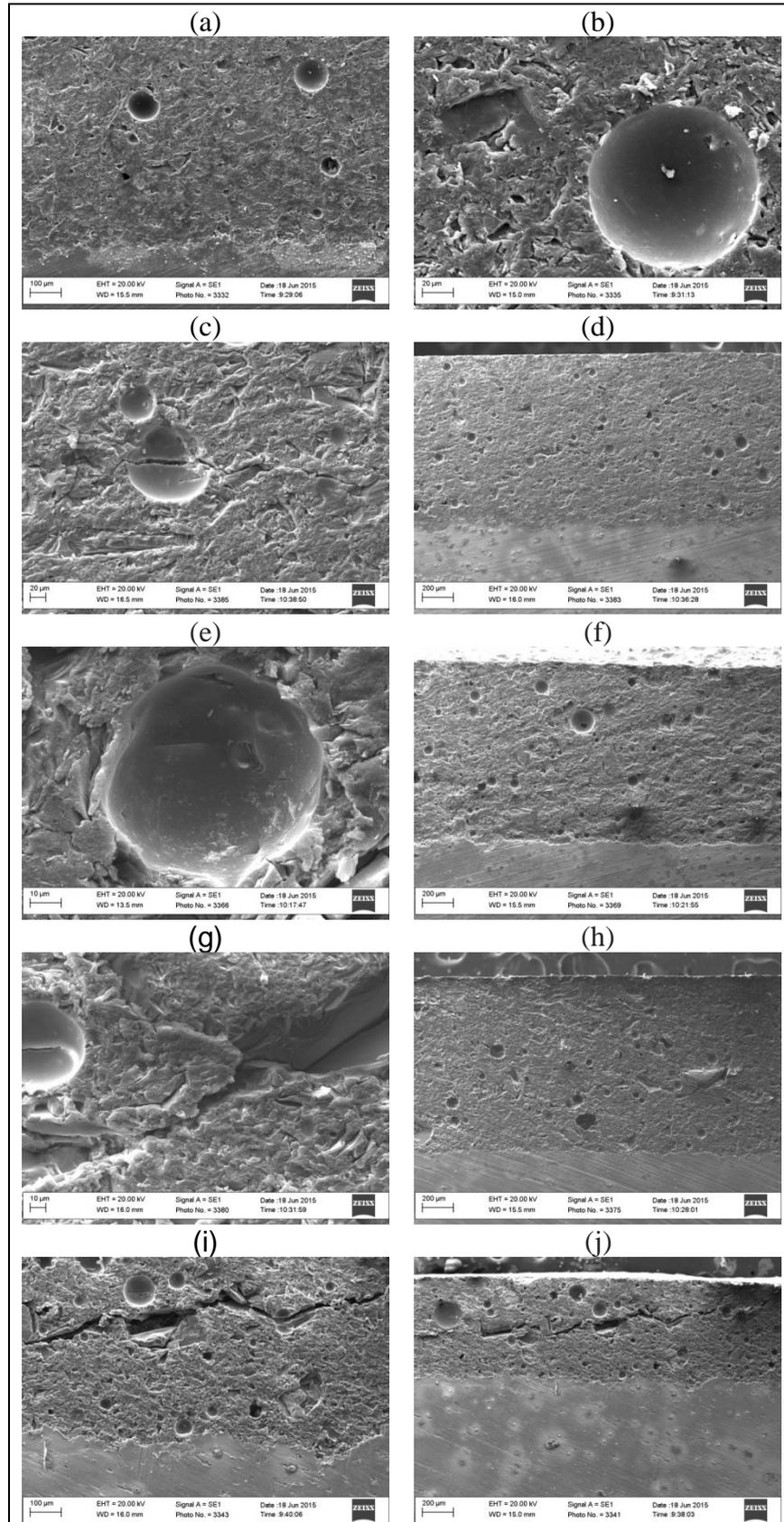


Figura 10: MEV do revestimento C: (a) e (b) antes dos testes em autoclave. Envelhecidos em autoclave contendo: (c,d) N₂ (fase gasosa), (e,f) N₂ (fase líquida), (g,h) CO₂ (fase gasosa), (i,j) CO₂ (fase líquida).

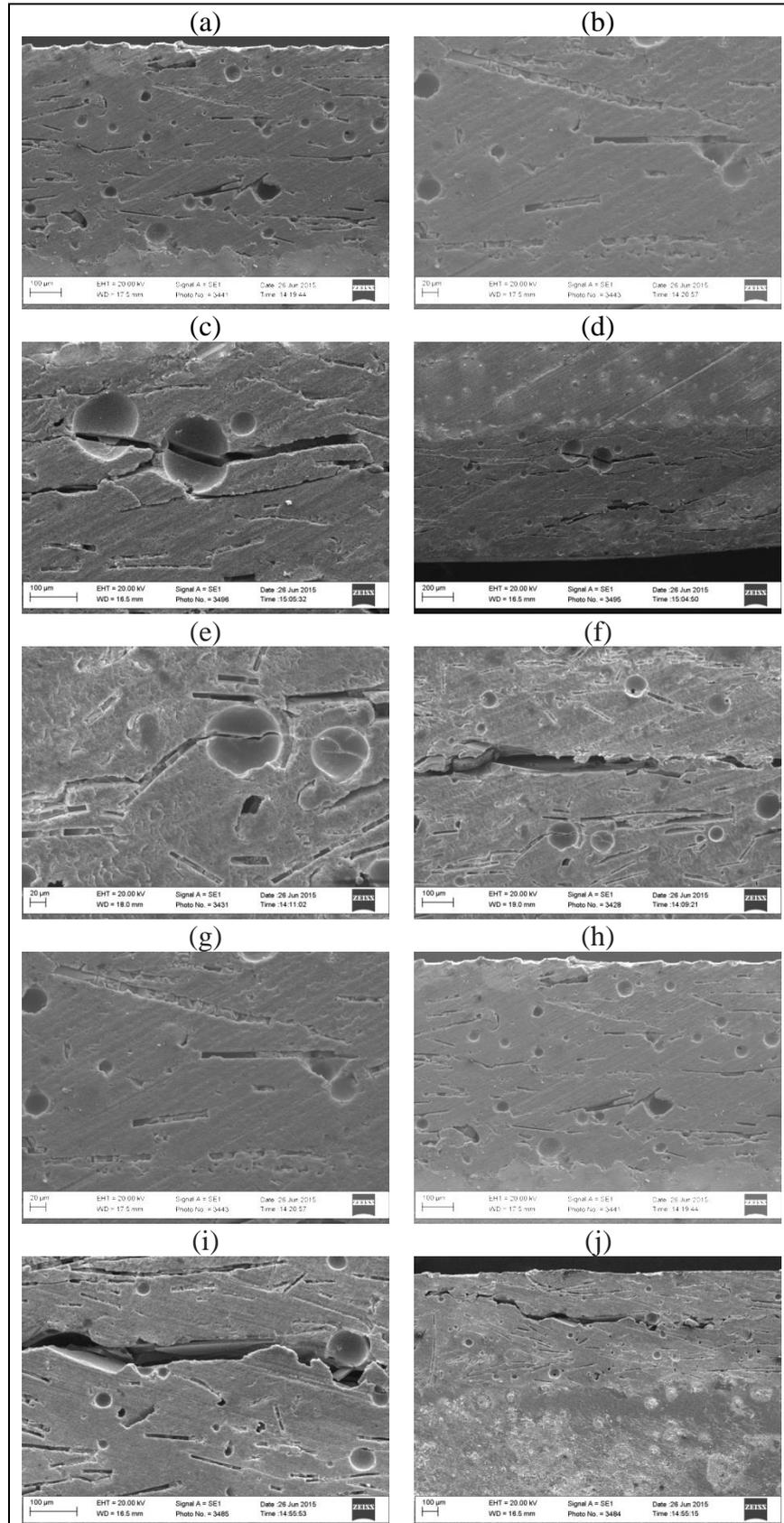


Figura 11: MEV do revestimento D: (a) e (b) antes dos testes em autoclave. Envelhecidos em autoclave contendo: (c,d) N_2 (fase gasosa), (e,f) N_2 (fase líquida), (g,h) CO_2 (fase gasosa), (i,j) CO_2 (fase líquida).

Ainda no caso do CO₂, quando a pressão aumenta, o gás presente no interior do revestimento se contrai devido à mudança do estado gasoso para o estado supercrítico. Quando a pressão diminui, ocorre expansão devido ao retorno ao estado gasoso. Portanto, pode ocorrer aumento na fadiga para os revestimentos testados em autoclave com CO₂ em comparação com N₂, que permanece no estado supercrítico durante todas as pressões do ciclo. Esse fato somado à maior solubilidade do CO₂ em água, em comparação com N₂, justificaria a aceleração da degradação dos revestimentos nesse meio.

As micrografias nas Figuras 9, 10 e 11 mostram que a degradação se caracteriza pela nucleação e crescimento de trincas. Essas trincas se propagam no contorno das cargas e nos vazios circulares comprovando a vulnerabilidade dessas regiões. Outra característica marcante é o paralelismo entre as trincas e o substrato, ou seja, elas se propagam em direção perpendicular ao esforço de tração durante descompressão da autoclave. Como a aplicação dessa carga trativa ocorre em ciclos de pressão/descompressão é possível afirmar que a falha se deve à fadiga dos revestimentos.

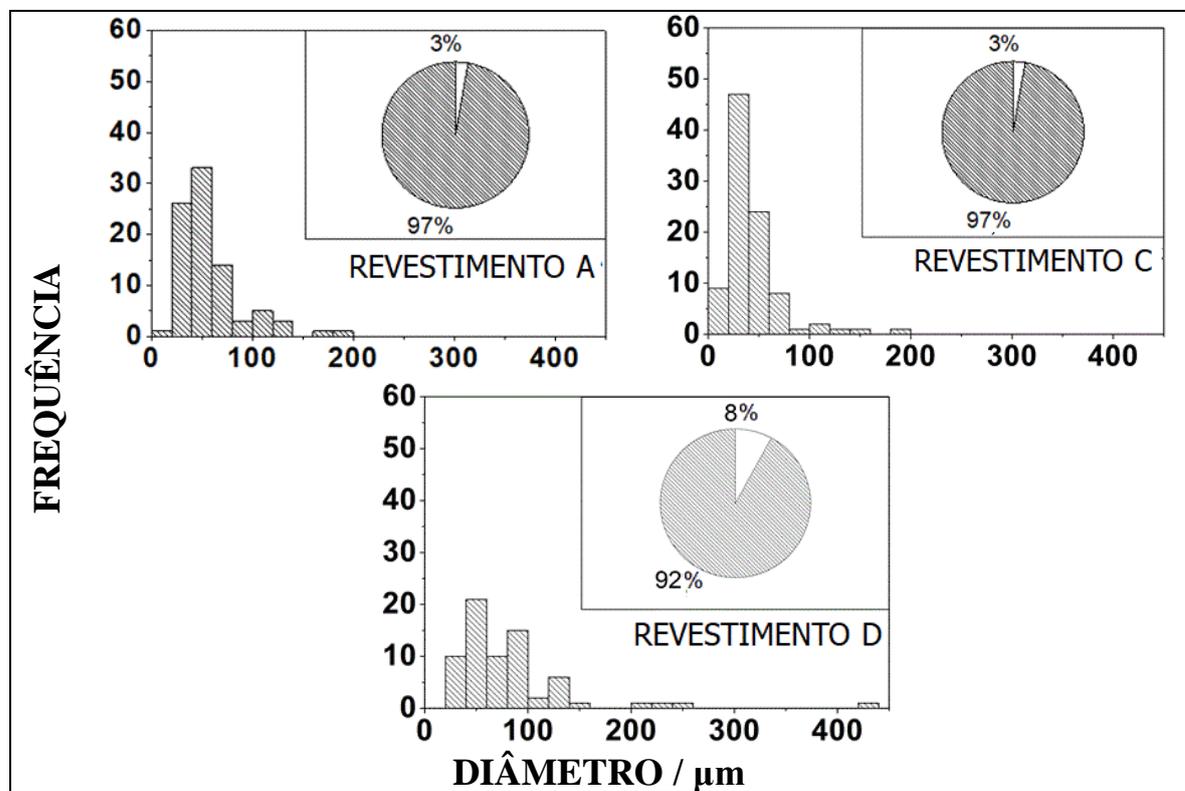


Figura 12: Estimativa de distribuição de tamanhos de vazios nos revestimentos A, C e D através de tratamento das imagens obtidas por MEV.

Permeabilidade ao CO₂

A permeabilidade ao CO₂ foi medida para os revestimentos em contato com o gás a 2 MPa e 20°C. Os dados de permeabilidade são expressos em Barrer (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) .cm.cm⁻².s⁻¹.cmHg) para os revestimentos A, C e D. Após sete dias, o estado estacionário de permeação foi atingido, permitindo o cálculo de solubilidade e difusividade aparente pelo método do “time lag” (10). As medidas foram realizadas com amostras em duplicata. Gráfico de barras dos valores médios e dispersões são mostrados na Figura 13.

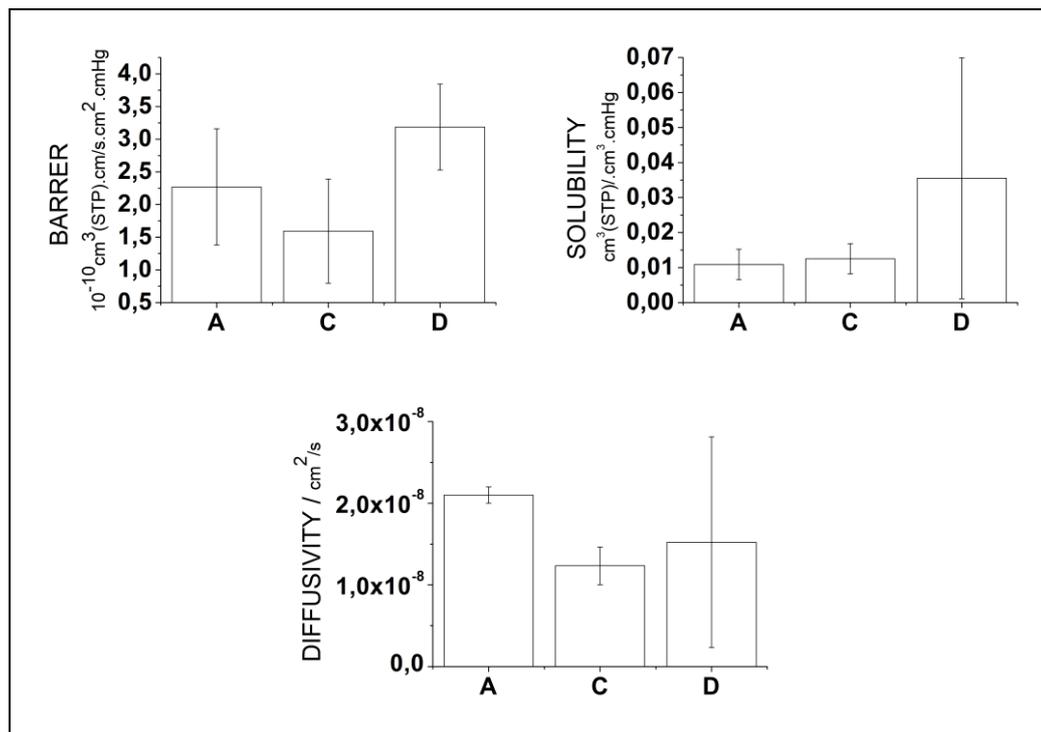


Figure 13: Difusividade, solubilidade e permeabilidade "barrer" de CO₂ nos revestimentos A, C e D a 2 MPa e 20°C.

A 20°C, com todos os revestimentos no estado vítreo (ver Figura 8), as permeabilidades são baixas, variando entre 1,5-3,2 barrers. Não é prudente afirmar que os revestimentos apresentam diferenças de permeabilidade ao CO₂, pois os dados estão distribuídos dentro de uma mesma faixa de reprodutibilidade para todos os revestimentos.

As difusividades calculadas são também baixas e muito similares, apresentando ordem de magnitude típica de sólidos, isto é, $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Por outro lado, as solubilidades ao CO₂ são altas: 0,03 $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ para D e 0,01 $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ para A e C, o que sugere importante interação entre os revestimentos e o CO₂.

Grande dispersão dos dados de solubilidade e difusividade ocorreram para o revestimento D em comparação com A e C. Uma possível explicação é a presença de vazios maiores que 200 μm (Figura 12), aumentando a solubilidade através de aprisionamento. Como esses vazios ocorrem com baixa frequência, não devem ter representatividade estatística nas amostras usadas nos testes de permeação. Nesse contexto, comparando os resultados de permeabilidade ao CO₂ obtidos para os revestimentos, não foram verificadas diferenças significativas, além da importância que os vazios têm na retenção do CO₂ pelo revestimento. Esse aspecto pode ter contribuído muito para o pior desempenho do revestimento D em comparação aos demais.

Conclusões

Os revestimentos submetidos aos ciclos de pressão em fase líquida apresentaram pior desempenho, sobretudo aqueles em contato com CO₂. Os ensaios de aderência mostraram que os revestimentos expostos ao CO₂ apresentaram os maiores índices de falhas coesivas com as

menores POTS. Esse comportamento foi corroborado pelos resultados de impedância, onde ficou claro o efeito mais agressivo do meio aquoso com presença de CO₂. Ensaios complementares em filmes livres foram conduzidos para auxiliar na compreensão do fenômeno em escala microestrutural. Os resultados de permeabilidade ao CO₂, estatisticamente, não permitiram afirmar que há diferenças entre os revestimentos nesse quesito, mas revelaram relação direta entre a solubilidade do CO₂ e a presença de vazios na película. Quanto à absorção de água, os revestimentos mostraram diferentes tendências para ambas as temperaturas testadas. Essas tendências foram justificadas através dos resultados de DMA, mostrando o impacto da temperatura na microestrutura dos revestimentos. Altas temperaturas promovem aumento de volume livre nos revestimentos, fazendo com que estes absorvam mais fluidos. Esse comportamento aliado aos ciclos de pressão configura um meio bastante agressivo aos revestimentos, especificamente quando em contato com CO₂. Na faixa de trabalho dos ciclos de pressão, o CO₂ apresenta transição entre os estados gasoso e supercrítico, ocasionando em grande variação de volume. Em outras palavras, quando a pressão do meio é aliviada, o volume de CO₂ aprisionado no revestimento se expande, causando danos estruturais. Além da grande variação de volume, o CO₂ apresenta efeito criogênico durante sua expansão. Como a água expande seu volume ao passar de líquido para sólido, tem-se mais um efeito que contribui para a propagação de danos estruturais nos revestimentos. Os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que desenvolvimento em formulação visando melhor interface carga/polímero, com menos vazios onde possam se acumular água e gás, podem aumentar a resistência à fadiga causada pelos ciclos de pressão. Isso também pode ser conseguido, melhorando as condições de aplicação do revestimento, evitando a retenção de ar com formação de bolhas no seio da película. Essas bolhas, da mesma forma que vazios interfaciais, são a origem ou facilitam a nucleação e crescimento de trincas, paralelas ao metal de base, desagregando o revestimento e facilitando a penetração do meio corrosivo.

A metodologia experimental adotada neste trabalho fica como sugestão para novas abordagens de desempenho. É interessante ressaltar a importância da avaliação das propriedades viscoelásticas dos revestimentos em complementação aos ensaios de corrosão sempre que o revestimento estiver em zonas suscetíveis a variações de pressão, sobretudo na presença de CO₂ e água.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelas bolsas de estudos fornecidas pela CAPES e pelo Programa PRH-35

Referências bibliográficas

- (1) G. P. BIERWAGEN, L. HE, J. LI, L. ELLINGSON, D. E. TALLMAN. Studies of a new accelerated evaluation method for coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 67-78, 2000.
- (2) X. ZHANG, B. BOELEN, P. BEENTJES, J. M. C. MOL, H. TERRYN, J. H. W. DE WIT. Influence of uniaxial deformation on the corrosion performance of pre-coated packaging steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 335-342, 2007.
- (3) O. AKIN, F. TEMELLI. Effect of supercritical CO₂ pressure on polymer membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 399–400, p. 1–10, 2012.

-
- (4) D. D. ONAN. Carbon Dioxide on Well Cements, Source Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Texas, 1984, Conference Paper, ISBN 978-1-55563-645-6
- (5) I. C. P. MARGARIT-MATTOS, F. A. R. AGURA, C. G. SILVA, W. A. SOUZA, J. P. QUINTELA, V. SOLYMOSSY. Electrochemical impedance aiding the selection of organic coatings for very aggressive conditions. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 2012-2023, 2014.
- (6) MARGARIT-MATTOS, ISABEL C. P.; SILVA, T. C.; NASCIMENTO, A. V.. Suscetibility to thermal aging of anticorrosive composite coatings. In: 10th Coatings Science International, COSI 2014, Noordwijk, 2014.
- (7) D. N. Dang, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain. Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETA epoxy network. **Journal of Applied Polymer Science**, v.129(5), p. 2451-2463, 2013.
- (8) B. FLACONNÈCHE, J. MARTIN, M. H. KLOPFER, Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 56(3), p. 245-259, 2001.
- (9) H. YAMABE, T. TSUJI, Y. LIANG, T. MATSUOKA, Lattice Boltzmann Simulations of Supercritical CO₂ – Water Drainage Displacement in Porous Media: CO₂ Saturation and Displacement Mechanism. **Environ. Sci. Technol**, v. 49, p. 537-543, 2015.
- (10) M.H. KLOPFER, B. FLACONNÈCHE, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, V. 56(3),p. 223-244, 2001