

**EFEITOS DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA EM REVESTIMENTOS  
COMPÓSITOS ANTICORROSIVOS**

Thiago Cordeiro da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit  
Mattos.

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2013

EFEITOS DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA EM REVESTIMENTOS  
COMPÓSITOS ANTICORROSIVOS

Thiago Cordeiro da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, D.Sc.

---

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

---

Prof. Sébastien Touzain, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2013

Silva, Thiago Cordeiro da

Efeito da variação de temperatura em revestimentos compósitos anticorrosivos / Thiago Cordeiro da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XV, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 88-92.

1. Revestimentos orgânicos. 2. Compósitos. 3. Propriedades mecânicas. 4. Ciclo térmico. 5. Choque térmico. 6. Corrosão. I. Margarit-Mattos, Isabel Cristina Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À minha família!*

*Dedico este trabalho a todos  
que me apoiaram especialmente  
minha mãe **Rosalina Lúcia  
Cordeiro.***

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por ter me dado saúde e rápida capacidade de recuperação quando eu caía doente durante esse período de trabalho.

Agradeço à minha família pelo apoio de sempre, especialmente minha mãe Rosalina Lúcia Cordeiro, minha irmã Juliana Cordeiro da Silva, meu Padrasto Antonio Marques de Mello, meus tios José Francisco Cordeiro Filho e Maria de Lourdes Cordeiro Mancini e meu primo Maurício Cordeiro Mancini.

Aos professores Oscar Rosa Mattos e Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos pela oportunidade de realizar este trabalho, pela compreensão, pelo conhecimento passado a mim e pela orientação. Também agradeço ao professor Sébastien Touzain e sua equipe da Universidade de La Rochelle pelo apoio na interpretação dos resultados e na parte experimental.

Aos amigos Áquila Vieira do Nascimento, Agmar José da Silva, Rodrigo Roberto Alves Garcia e Larissa de Almeida Gouvêa pelos momentos de descontração e grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Assim como também agradeço aos amigos de longa data Thiago da Costa Santos, Daniel da Silva Mourão, Glauber Morais Farias, Bruno Santana, Bruna Araújo e Leonardo Araújo pelos momentos de descontração e compreensão da minha constante indisponibilidade de tempo ao longo desses últimos 2 anos.

Ao corpo de técnicos e engenheiros do Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem – LNDC da COPPE/UFRJ, que colaboraram muito para a realização deste trabalho, Fellipe Araújo dos Reis, Walter Andrade de Souza, Flávio Vieira Vasquez, Susana Ines Losada Díaz, Ediléia Mendes de Andrade Silva, Vicente Simen Junior, Kioshy Santos de Assis, Alan Machado de Araújo e Renan Moreira Simen.

À Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Muito obrigado!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

## EFEITOS DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA EM REVESTIMENTOS COMPÓSITOS ANTICORROSIVOS

Thiago Cordeiro da Silva

Dezembro/2013

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo geral da dissertação é estudar o comportamento de revestimentos anticorrosivos compósitos quando submetidos a variações de temperatura. A metodologia consiste em comparar o desempenho de revestimentos comerciais submetidos a ensaio de corrosão com imersão a temperatura ambiente, imersão com variação cíclica de temperatura e imersão com choque térmico. Durante os ensaios foram realizadas medidas de impedância eletroquímica para caracterização da cinética de envelhecimento dos revestimentos. O desempenho também foi caracterizado com medidas de aderência pelo método *pull-off*. Essa caracterização é complementada pela observação do material usando microscopia eletrônica. Foram escolhidos revestimentos com aplicação na indústria do petróleo fornecidos por fabricantes reconhecidos internacionalmente. Sendo assim, com os resultados obtidos nesta dissertação é evidenciado o estado da arte de revestimentos utilizados para este fim. Em complementação são realizadas análises térmicas, a saber: calorimetria diferencial e análise mecânica dinâmica, visando à comparação de propriedades termomecânicas dos revestimentos novos e envelhecidos e buscando relações entre essas propriedades e o desempenho nos ensaios de corrosão. Essa dissertação marca o início da avaliação de propriedades mecânicas em revestimentos orgânicos anticorrosivos no LNDC. 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. As medidas de aderência revelam que o principal efeito das variações de temperatura foi mais

importante no comprometimento das forças coesivas dos revestimentos do que na perda de aderência com o substrato metálico. As micrografias sugerem concentração de danos na interface carga/matriz polimérica. Aumento da temperatura de transição vítrea sugere aumento no grau de entrecruzamento das cadeias poliméricas em consequência do envelhecimento térmico, diminuindo o volume livre em todos os revestimentos. 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 Tg 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 a diferença entre os módulos nos dois estados. Esse resultado sugere ser esta a origem de geração de danos nos revestimentos compósitos 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.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## EFFECTS OF TEMPERATURE VARIATIONS ON ANTICORROSIVE COMPOSITE COATINGS

Thiago Cordeiro da Silva

December/2013

Advisor: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The overall aim of the dissertation is to study the behavior of composite anti-corrosive coatings when subjected to temperature variations. The methodology consists in comparing the performance of commercial coatings subjected to corrosion test with immersion at room temperature, immersion with cyclic variation of temperature and immersion with heat shock. During corrosion testing electrochemical impedance measurements to characterize the aging kinetics of the coatings are made. The performance is also characterized with adhesion measurements by pull-off method. This characterization is complemented with scanning electron microscopy. The chosen coatings have application in the petroleum industry and are provided by recognized brands. Thus, this dissertation evidences the state of the art of coatings employed for this purpose. Complementing, thermal analyzes are performed, namely: differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis, in order to compare thermo-mechanical properties of new and aged coatings, seeking relationship between these properties and performance in corrosion testing. This dissertation marks the beginning of mechanical properties evaluation of anticorrosive organic coatings in LNDC. In accordance with the impedance, coating A was more susceptible to the effects of temperature, while coatings C and F were more resistant. The adhesion measurements suggest that the main effect of temperature variations is impairing the cohesive forces of the coatings more than loss of adhesion from the metal substrate. The micrographs suggest damage concentration is mainly at the interface reinforcement / polymer matrix.

Increasing of the glass transition temperatures as a result of thermal aging denotes reduction of free volume in all coatings. This aspect is confirmed by the trend for increasing the complex modulus in rubbery state. Although this behavior is observed for the five coatings, there are differences in the displacements of both the Tg and complex modulus as consistent with the differences in performance on corrosion testing. Another important aspect is the relative change of the complex modulus magnitude between glassy and rubbery states for each coating. It is observed that the classification of performance is related to this parameter as follows: the better the performance with thermal variations, the lower is the difference between the modules in the two states. This result suggests that this is the 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.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1	A EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA DAS TINTAS ATRAVÉS DOS TEMPOS..	4
2.2	ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA – DMA.....	10
2.3	ENVELHECIMENTO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS: INFLUÊNCIA DE CICLOS TÉRMICOS E PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	16
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
3.1	CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DOS REVESTIMENTOS.....	39
3.2	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	40
3.2.1	Preparação do substrato e aplicação dos revestimentos.....	40
3.2.2	Filmes livres.....	41
3.2.3	Amostras para DMA.....	41
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.3	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	41
3.3.1	Imersão em NaCl 3,5%.....	41
3.3.2	Ensaio de ciclo térmico.....	41
3.3.3	Ensaio de choque térmico.....	43
3.4	ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	44
3.4.1	Impedância.....	44
3.4.2	Calorimetria Diferencial – DSC.....	45
3.4.3	DMA.....	46
3.4.4	Ensaio de Aderência.....	47
3.4.5	MEV.....	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
4.1	AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS AMOSTRAS REVESTIDAS.....	49
4.1.1	Medidas de impedância.....	49
4.1.2	Medidas de Aderência.....	59
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	64
4.3	DSC.....	77
4.4	IMPEDÂNCIA EM FILMES LIVRES.....	79
4.5	DMA.....	82
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	86
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	88

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Diagrama esquemático exibindo a oscilação senoidal e a diferença no ângulo de fase entre tensão e deformação a uma determinada frequência aplicada ( $f$ ), onde a frequência angular é dada por  $\omega=2\pi f$  (SAWPAN, HOLSWORTH E RENSHAW).....11
- Figura 2 – Esquema dos cinco métodos de obtenção da  $T_g$  a partir dos módulos  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ . OE'' - onset de  $E''$ . OTd - onset  $\tan \delta$ , OE' - onset  $E'$ , PE'' - pico de  $E''$  e PTd - pico de  $\tan \delta$ .....14
- Figura 3 – Curva estática Tensão x Deformação para determinação da região elástica de revestimento compósito.....16
- Figura 4 – Diagrama de Nyquist para várias temperaturas de imersão (LI, JEFFCOATE, et al., 1998).....17
- Figura 5 – Módulo da impedância para várias temperaturas de imersão (LI, JEFFCOATE, et al., 1998).....18
- Figura 6 – Relação do módulo da impedância a 0,825 Hz com o inverso da temperatura para um revestimento epóxi em solução de NaCl 3% (LI, JEFFCOATE, et al., 1998).....18
- Figura 7 – DSC para o revestimento epóxi seco e encharcado durante 6 meses de imersão em solução de NaCl 3% (LI, JEFFCOATE, et al., 1998).....19
- Figura 8 – Variação de temperatura nas amostras e no forno durante o ensaio de ciclo térmico (VALENTINELLI, VOGELSANG et al., 2002).....21
- Figura 9 – Impedâncias medidas para o sistema A, mostrando o comportamento reversível do sistema (VALENTINELLI, VOGELSANG et al., 2002).....21
- Figura 10 – Impedâncias medidas para o sistema B, onde a utilização de ciclos térmicos acarretou em comportamento irreversível do sistema (VALENTINELLI, VOGELSANG et al., 2002).....22
- Figura 11 – Variação da capacitância com o tempo para os sistemas B e C durante os ensaios de ciclos térmicos (BIERWAGEN, HE, et al., 2000).....23
- Figura 12 – Capacitância do revestimento de poliéster sobre amostras de aço galvanizado durante exposição à temperatura constante de 95°C e durante os ciclos térmicos (FEDRIZZI, BERGO, et al., 2003).....25
- Figura 13 – Impedância eletroquímica durante imersão em água do mar para (a) amostras não submetidas a esforço mecânico e (b) amostras submetidas a esforço mecânico.....27

Figura 14 – (a) Módulo de elasticidade e tensão a 200% de deformação, variando com o tempo num processo de envelhecimento a 90°C e (b) a 70°C (BOUBAKRI, HADDAR, et al., 2011).....	28
Figura 15 – MEV das superfícies fraturadas para amostras de poliuretano: (a) e (b) amostras não envelhecidas, (c) amostras envelhecidas durante 3 meses a 70°C e (d) amostras envelhecidas durante 3 meses a 90°C(BOUBAKRI, HADDAR, et al., 2011).....	29
Figura 16 – Módulo elástico ( $E_c$ , GPa) em função do PVC (%) para revestimento termoplástico acrilato contendo várias espécies de pigmentos (PERERA, 2004).....	30
Figura 17 – Temperatura de transição vítrea, $T_g$ (○), Dureza, HB (●) e distância, $\bar{a}$ , entre as partículas de reforço (----) em função da fração de reforço contida na matriz epóxi..	31
Figura 18 – Tensão medida a 23°C – 50% UR como função do número de ciclos higrotérmicos para os sistemas A e C (PERERA e SCHUTYSER, 1994).....	34
Figura 19 – Módulo de impedância a baixa frequência como função do tempo de imersão em NaCl 0,5M para o sistema A submetido a vários ciclos térmicos (a) e para o sistema C (b).....	35
Figura 20 – Esquema ilustrativo dos tipos de ligação da água com materiais poliméricos conforme proposto por(ZHOU e LUCAS, 1999).....	37
Figura 21 – (a) Montagem experimental para a realização dos ensaios de ciclo térmico: 1 – Dispositivo de controle; 2 – Compressor com gás refrigerante; 3 – Água para reposição do nível de solução; 4 – Bóia para controle de nível da solução; 5 – Coifa para exaustão dos vapores durante o ciclo de aquecimento; 6 – Cuba com isolamento térmico. (b) Vista interna da cuba, com visualização dos espaços onde as amostras ficavam alojadas entre as aletas.....	42
Figura 22 – Sistema onde foi realizado o ensaio de choque térmico, composto por: (a) cuba em acrílico (sistema frio), (b) cuba em polipropileno (sistema quente), (c) banho termostático de circulação externa e (d) controlador.....	43
Figura 23 – Ciclo de temperatura a que os filmes foram submetidos.....	44
Figura 24 – Montagem experimental para medidas de impedâncias em filmes livres. Configuração de quatro eletrodos.....	45
Figura 25 – DSC Q100 (TA Instrument).....	46
Figura 26 - Equipamento de DMA (Perkin Elmer 8000).....	47
Figura 27 – Detalhe das garras móvel e fixa que prendem o corpo de prova para realização do ensaio de DMA pelo método de tração.....	47

Figura 28 - (a) detalhe do pistão de arrancamento com o tarugo enroscado na posição central adesivado sobre amostra revestida; (b) fotografia do equipamento PATTI 110.....	48
Figura 29 - Impedância inicial dos revestimentos. Amostras em triplicata.....	50
Figura 30 – Impedância dos revestimentos após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%. Amostras em triplicata.....	51
Figura 31 – Diagramas de Bode do revestimento A. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.....	52
Figura 32 – Diagramas de Bode do revestimento C. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.....	53
Figura 33 – Diagramas de Bode do revestimento D. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.....	53
Figura 34 – Diagramas de Bode do revestimento E. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.....	54
Figura 35 – Diagramas de Bode do revestimento F. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.....	54
Figura 36 – Módulo da impedância medido a 4mHz para amostras revestidas com A, C, D, E e F durante ensaios com ciclos e choques térmicos.....	56
Figura 37 – Medidas do módulo da impedância a 4mHz para as amostras, iniciais e envelhecidas, revestidas com A, C, D, E e F em função da espessura.....	58
Figura 38 – Medidas de aderência para o revestimento A submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.....	62
Figura 39 – Medidas de aderência para o revestimento C submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.....	62
Figura 40 – Medidas de aderência para o revestimento D submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.....	63
Figura 41 – Medidas de aderência para o revestimento E submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.....	63
Figura 42 – Medidas de aderência para o revestimento F submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.....	64
Figura 43 – MEV dos revestimentos nas orientações transversal e longitudinal.....	65
Figura 44 – Mapeamento de elementos no revestimento A.....	66
Figura 45 – Mapeamento de elementos no revestimento C.....	67

Figura 46 – Mapeamento de elementos no revestimento D.....	68
Figura 47 – Mapeamento de elementos no revestimento E.....	68
Figura 48 – Mapeamento de elementos no revestimento F.....	69
Figura 49 – Caracterização do envelhecimento para o revestimento A.....	71
Figura 50 – Caracterização do envelhecimento para o revestimento C.....	72
Figura 51 – Vista geral do revestimento C evidenciando o efeito da temperatura sobre a resina.....	73
Figura 52 – Caracterização do envelhecimento para o revestimento D.....	74
Figura 53 – Caracterização do envelhecimento para o revestimento E.....	75
Figura 54 – Caracterização do envelhecimento para o revestimento F.....	76
Figura 55 – DSC dos revestimentos A, C, D, E e F comparando medidas realizadas por (AGURA, 2013) e medidas realizadas por Stephanie Mallarino e Stephan Cohendoz na Universidade de La Rochelle como contribuição para o autor.....	78
Figura 56 – Gráficos tipo Arrhenius obtidos com impedância de filmes livres dos revestimentos A, C, D, E e F. Módulo da impedância em 0,1Hz.....	80
Figura 57 – Temperaturas de transição vítrea dos revestimentos A, C, D, E e F determinadas por diferentes parâmetros obtidos das medidas de DMA. <i>Onset</i> do módulo de perda ( $OE''$ ). <i>Onset</i> de $\tan\delta$ (OTd). <i>Onset</i> do módulo de armazenamento ( $OE'$ ). Pico do módulo de perda ( $PE''$ ). Pico de $\tan\delta$ (PTd).....	83
Figura 58 – Módulo complexo dos revestimentos A, C, D, E e F após obtido na segunda varredura de temperatura para amostras novas, após 40 dias de imersão, após 20 ciclos e após 20 choques térmicos.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Cronologia do desenvolvimento das resinas sintéticas no século XX.....	7
Tabela 2 – Comparação de propriedades de resinas importantes para o setor anticorrosivo (MUNGER, 1984).....	8
Tabela 3 – Características dos revestimentos testados.....	20
Tabela 4 – Critério para classificação de desempenho em ensaio de ciclo térmico (BIERWAGEN, HE et al., 2000).....	22
Tabela 5 – Constantes dielétricas e grau de corrosão das amostras.....	24
Tabela 6 – Ciclos térmicos utilizados por (FEDRIZZI, BERGO, et al., 2003).....	24
Tabela 7 – Espessura seca média das amostras revestidas.....	40

# 1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, para suprir a crescente demanda por revestimentos orgânicos compatíveis com os mais variados ambientes, é necessário o desenvolvimento de testes rápidos e confiáveis para avaliar esses revestimentos. A maneira ideal para obter resultados confiáveis, seria testar os revestimentos no próprio ambiente onde este deve ser aplicado. 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 orgânicos, tais como: temperatura, radiação ultravioleta, umidade, presença de íons em solução, esforços mecânicos sobre o revestimento, dentre outros. Cabe ao pesquisador dosar a utilização de todos esses parâmetros nos testes laboratoriais para atingir a condição experimental mais fiel possível à condição operacional na qual esses 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, por exemplo, por (BIERWAGEN, HE, *et al.*, 2000), (BIERWAGEN e TALLMAN, 2001), (FREDJ, COHENDOZ, *et al.*, 2008), (FREDJ, COHENDOZ, *et al.*, 2011) e (FEDRIZZI, BERGO, *et al.*, 2003). 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 três causas distintas, a saber: i) pelo processo de corrosão propriamente dito, por exemplo, 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 sistemas multifásicos como os 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 podem gerar danos na interface revestimento/substrato metálico devido a diferenças nos

coeficientes de expansão térmica e também pode acelerar o processo de envelhecimento do revestimento pela geração de danos nas interfaces carga/matriz (FREDJ, COHENDOZ, *et al.*, 2011).

A avaliação de revestimentos anticorrosivos em ensaios envolvendo variações de temperatura é o foco desta dissertação. Especificamente serão avaliados revestimentos comerciais compósitos com proposta de desempenho em condições de alta agressividade incluindo variações de temperatura.

Os revestimentos compósitos são carregados mais frequentemente com material cerâmico. Os mais comuns contêm vidro na forma de fibra ou flocos, *glass flake*. Sua durabilidade é definida pela resistência dos componentes: fibra (ou flocos) de vidro, matriz polimérica e interfaces (KARBHARI, CHIN, *et al.*, 2003). O ataque do meio por umidade, por exemplo, pode reduzir a resistência mecânica da fibra de vidro e, na resina, aumentar sua plasticidade, iniciar micro fissuras ou causar inchamento (GAUTIER, MORTAIGNE e BELLENGER, 1999) e (SCHUTTE, 1994)

As propostas comerciais para revestimentos compósitos garantem 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 da dissertação é estudar o comportamento de revestimentos anticorrosivos compósitos quando submetidos a variações de temperatura. 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 em cada tipo de ensaio. O desempenho também é caracterizado com medidas de aderência pelo método pull-off a fim de verificar se os efeitos da temperatura se concentram na interface metal/revestimento ou na matriz do revestimento. Essa caracterização é complementada com microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram escolhidos revestimentos fornecidos por fabricantes reconhecidos internacionalmente com aplicação na indústria do petróleo. Nesse contexto, é comum a ocorrência de variações de temperatura em equipamentos revestidos. Sendo assim, com os resultados obtidos nesta dissertação é evidenciado o estado da arte de revestimentos utilizados para este fim. Em

complementação são realizadas análises térmicas, a saber: calorimetria diferencial (DSC) e análise mecânica dinâmica (DMA), visando a caracterização termomecânica dos revestimentos novos e envelhecidos buscando relação dessas propriedades com o desempenho nos ensaios de corrosão. Essa dissertação marca o início da avaliação de propriedades mecânicas em revestimentos orgânicos anticorrosivos no LNDC.

No Capítulo 2 se apresenta uma revisão bibliográfica com um pouco de história sobre as tintas na nossa civilização enfocando a cronologia do desenvolvimento das principais resinas utilizadas em tintas anticorrosivas e suas propriedades, assim como seu emprego em revestimentos compósitos. Sem a pretensão de abordar o assunto completamente, são citados alguns artigos que exemplificam tendências no desenvolvimento de revestimentos compósitos anticorrosivos. Ainda neste capítulo são apresentadas noções básicas sobre a técnica de análise mecânica dinâmica (DMA) e o significado de alguns parâmetros que serão utilizados na parte experimental desta tese. Por último, no Capítulo 2, são apresentados alguns argumentos da literatura sobre o efeito de esforços mecânicos e ciclos térmicos no processo de envelhecimento de revestimentos anticorrosivos.

Em seguida, no Capítulo 3 são apresentados os Materiais e Métodos empregados na parte experimental da dissertação. No Capítulo 4 se discutem os resultados experimentais. Finalmente, no Capítulo 5, as principais conclusões deste trabalho são enumeradas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA DAS TINTAS ATRAVÉS DOS TEMPOS

Dentre as técnicas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de tintas ou de sistemas de pintura é uma das mais empregadas. A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, apresenta uma série de propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e manutenção, relação custo-benefício atraente, e pode proporcionar, além disso, outras propriedades em paralelo como, por exemplo:

- ✓ Finalidade estética – tornar o ambiente agradável;
- ✓ Auxílio na segurança industrial;
- ✓ Sinalização;
- ✓ Identificação de fluidos em tubulações ou reservatórios;
- ✓ Impedir a incrustação de microrganismos marinhos em cascos de embarcações;
- ✓ Impermeabilização;
- ✓ Permitir maior ou menor absorção de calor, através do uso correto das cores;
- ✓ Diminuição da rugosidade superficial;

Os constituintes fundamentais das tintas são: resina (veículo fixo), pigmentos, solventes (veículo volátil) e aditivos.

**Resina** é a constituinte ligante ou aglomerante das partículas de pigmento. Também é a responsável direta pela continuidade e formação da película de tinta. Como consequência, responde pela maioria das propriedades físico-químicas da mesma. As resinas são em sua maioria de natureza orgânica, podendo ser utilizadas combinadas na constituição de um revestimento. Portanto, as características das tintas, em termos de resistência, costumam depender muito do(s) tipo(s) de resina empregada(s) na sua composição.

**Solventes** são substâncias empregadas para auxiliar na fabricação das tintas, na solubilização da resina e no controle de viscosidade para aplicação. Após a aplicação da tinta, o solvente evapora deixando uma camada de filme seco sobre o substrato.

**Aditivos** são os compostos empregados, em pequenas concentrações, nas formulações das tintas com diferentes objetivos, por exemplo, dispersante e anti nata.

**Pigmentos** são partículas sólidas e finamente divididas. Insolúveis na resina são utilizados para se obter, entre outros objetivos, proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas da película.

Em praticamente todos os lugares onde ocorreram ocupações humanas pré-históricas é possível encontrar pinturas rupestres. Nem sempre essas pinturas encontraram condições que permitiram a sua conservação até os dias de hoje. No entanto, são vastas as ocorrências dessas pinturas que permaneceram preservadas.

É difícil precisar a formulação das tintas utilizadas. Acredita-se que os nossos antepassados usassem como pigmentos partículas inorgânicas minerais finamente moídas. Já em relação ao veículo, não há um consenso sobre qual o material utilizado. Acredita-se que possam ter sido utilizadas seivas ou resinas vegetais; ceras, óleos ou gorduras de animais; gemas e/ou clara de ovos; ou até mesmo sangue, fezes ou urina de animais. No entanto, a natureza orgânica destes materiais não permitiu que chegassem aos nossos dias com integridade suficiente para uma determinação precisa de sua composição (PESSIS e GUIDON, 2009).

Somente após o estabelecimento de centros urbanos e o desenvolvimento das culturas antigas foi que as tintas sofreram novas modificações. Dentre as civilizações da antiguidade que mais contribuíram para o desenvolvimento das tintas podemos destacar a cultura Egípcia e a Chinesa, as quais desenvolveram de forma independente técnicas bastante similares.

Ambos os povos utilizavam como veículo a goma arábica ou a gema ou a clara de ovo. A mistura de pigmentos com goma arábica é conhecida como aquarela, ou como guache dependendo das proporções entre veículo, solvente e pigmento. Já no caso do uso de clara ou da gema de ovo, a tinta é conhecida como têmpera (HOFMANN, CASTRO e OLIVEIRA, 2007).

Os Greco-romanos e os bizantinos desenvolveram a técnica do afresco, que utilizava como veículo uma espécie de argamassa de constituição inorgânica para dispersar os pigmentos. A principal tecnologia utilizada para produção da argamassa foi misturar cal (CaO obtido pela calcinação de  $\text{CaCO}_3$ ), areia (principalmente  $\text{SiO}_2$ ) e água. Então, com esta argamassa ainda fresca eram misturados os pigmentos, essencialmente os mesmos usados pelos egípcios, e o produto aplicado diretamente sobre paredes, colunas, estátuas, etc. A evaporação da água gerava uma camada dura que guardava a coloração, muita das quais chegaram à atualidade em bom estado de conservação (HOFMANN, CASTRO e OLIVEIRA, 2007).

Após a queda de Roma, houve uma estagnação no desenvolvimento de tecnologias para a produção de tintas. Esta estagnação que se seguiu a queda do Império Romano perdurou até o início do Renascimento. A primeira inovação na área de tintas surge com os primeiros relatos da utilização de óleos vegetais na produção de vernizes e tintas, os quais substituíam as proteínas como veículo. Esta descoberta é geralmente atribuída aos irmãos Hubert (1366-1426) e a Jan Van Eyck (1390-1441), os quais difundiram a técnica. Porém, não há consenso sobre esta descoberta (CENNINI, 1960) para a formulação da chamada Tinta a Óleo, fazia-se a dispersão dos pigmentos em óleo vegetal e se usava como solvente um extrato de pinheiros conhecido como terebentina. Este novo material proporcionou uma excelente estabilidade química frente à umidade e demais intempéries, e melhorou a qualidade das pinturas obtidas.

A revolução industrial ocorrida no Século XIX trouxe consigo um gradual abandono do uso de derivados da biomassa em todas as áreas, havendo substituição por insumos fósseis de carbono (carvão mineral, petróleo e gás natural). Baseados no florescimento das áreas de química, física e engenharias, novos materiais com propriedades superiores as já existentes começaram a ser sintetizados e produzidos utilizando carbono fóssil. Com a virada para o Século XX a indústria do petróleo e a petroquímica se difundiram rapidamente. Derivados do petróleo começam a ser desenvolvidos com características únicas e preços baixos e, como consequência, começam rapidamente a substituir os derivados de biomassa.

No caso dos veículos das tintas, a grande transformação começou em 1907 quando Baekeland desenvolveu uma grande variedade de resinas fenólicas. Estas resinas, quando comparadas com materiais derivados da biomassa, apresentavam maior resistência frente à água e álcalis, redução do tempo de secagem e dureza superior, o que levou a sua rápida difusão no mercado. Os anos posteriores geraram novas opções

de veículos com propriedades não pensadas até o início do século XX, que começaram a ser usados em formulações de tintas com características específicas. Assim, surgiram as tintas usando como veículo resinas alquídicas, vinílicas, acrílicas, epoxídicas, poliuretânicas, siliconadas, etc (FAZENDA, 2009). Essas tintas tem grande importância para o mercado de revestimentos de superfícies, principalmente no ramo de tintas imobiliárias e tintas veiculares, significando um grande salto no desenvolvimento tecnológico dos revestimentos. A Tabela 1 mostra os períodos do século XX em que esses novos polímeros foram desenvolvidos (GENTIL, 2011).

**Tabela 1 - Cronologia do desenvolvimento das resinas sintéticas no século XX.**

<i>Resina</i>	<i>Período (Década)</i>
Alquídica	20
Vinílica	20
Acrílica	30
Epóxi	40
Poliuretana	40
Silicone	40

A Tabela 2 compara propriedades dessas resinas que são as mais usadas em proteção anticorrosiva(GENTIL, 2011).

Uma classe de revestimentos desenvolvida a partir da segunda metade do século XX é a dos revestimentos compósitos. A sua produção consiste na combinação de duas fases (matriz e carga) para formar um revestimento com proposta de melhor desempenho que os seus constituintes quando utilizados isoladamente. Aos revestimentos compósitos são reputadas melhores propriedades mecânicas.

Tipicamente, os compósitos são classificados pelo material que forma a matriz, preenchendo os espaços vazios entre as partículas da fase dispersa, aglutinando-as. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades físicas e de fatores inerentes às fases constituintes, como as suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa.

A fase dispersa existe em diversas formas, sendo a classificação mais geral feita em duas categorias: particulados e fibras. No geral, os constituintes da carga dos compósitos proporcionam força e rigidez, mas também aumentam a resistência ao calor, corrosão e condutividade (VENTURA, 2009).

**Tabela 2 – Comparação de propriedades de resinas importantes para o setor anticorrosivo (MUNGER, 1984).**

	<i>Alquídic</i>	<i>Vinílic</i>	<i>Acrílic</i>	<i>Epóxi</i>	<i>Poliuretano</i>	<i>Silicone</i>
Adesão	MB	R	R	E	MB	E
Dureza	MB	R	F	E	E	E
Flexibilidade	MB	E	MB	MB	MB	F
Coesão na película	MB	R	R	E	E	E
Resistência à abrasão	MB	R	F	E	E	E
Resistência à absorção de água	MB	E	E	MB	E	E
Impermeabilidade	MB	E	E	MB	E	R
Resistência química	MB	E	R	E	E	F
Resistência a solventes	MB	R	F	E	MB	E
Retenção de cor	MB	MB	E	MB	E	E
Resistência à temperatura	MB	R	R	E	MB	E
Resistência a microrganismos	R	MB	R	MB	MB	E
Durabilidade	MB	MB	E	E	E	E

E = Excelente; MB = Muito boa; R = Regular; F = Fraca.

Os três principais tipos de fibras sintéticas usadas para reforçar materiais poliméricos são: vidro, aramida (ou poliamida aromática) e carbono. O uso de fibras de vidro é a carga mais usada e a mais barata. Os compósitos de matriz com carga de fibras de vidro apresentam características favoráveis como: elevado quociente entre resistência e peso, boa estabilidade dimensional, boa resistência ao calor, à umidade e à corrosão e boas propriedades de isolamento (DENÍCULI, 1999).

Um material polimérico pode ser classificado como termoplástico ou termorrígido. Os termoplásticos apresentam a vantagem de amolecerem, em vez de fundirem durante o seu aquecimento, voltando a endurecer após o seu arrefecimento. Estes processos são totalmente reversíveis e podem ser repetidos em um determinado

número de vezes. Esses polímeros são relativamente moles e dúcteis. Resinas reforçadas com termoplásticos vêm se mostrando um grupo importante de compósitos. Muitas investigações nesta área têm sido feitas, principalmente no que diz respeito à melhora das suas propriedades de modo a obter maiores vantagens funcionais importantes, por exemplo, em aplicações aeronáuticas.

Os termorrígidos são mais duros, mais resistentes e mais frágeis que os termoplásticos, e possuem melhor estabilidade dimensional numa alta faixa de temperatura. Os materiais termorrígidos mais utilizados em compósitos são epóxis, poliésteres e resinas fenólicas de poliamida.

Nas últimas décadas considerável progresso foi alcançado na compreensão da estrutura morfológica e propriedades resultantes de blendas termorrígidas multicomponentes e seus compósitos. Dentre os polímeros termorrígidos, as resinas epóxi são as mais usadas em aplicações de alto desempenho. São resinas caracterizadas por excelentes propriedades térmicas e mecânicas, alta resistência química e à corrosão, baixo encolhimento após cura e capacidade de serem processadas em uma variedade de condições. Após a cura, o epóxi forma uma rede tridimensional altamente reticulada que confere a maioria das propriedades superiores da resina. No entanto, o nível de reticulação exagerado na resina epóxi, leva a materiais frágeis e com aplicações limitadas. Vários estudos têm sido realizados para melhorar a dureza e a resistência à fratura da resina epóxi. Um método bem sucedido é o de incorporar, como fase secundária, um material borrachoso que se separa da matriz durante a cura, levando a diferentes morfologias na estrutura da resina (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2006). Entretanto o uso de elastômero como fase secundária, pode reduzir significativamente a dureza e a estabilidade térmica do compósito (HAMEED, SREEKUMAR, *et al.*, 2007).

(AHMETLI, DEVECI, *et al.*, 2012) mostraram o efeito da adição de oligômeros clorados em resinas epóxi. A presença de átomos de cloro no composto oligomérico é responsável por gerar um compósito com maior resistência ao calor e à combustão. O autor também mostrou que a adição de sepiolita, argila mineral de fórmula  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ , melhora as propriedades de aderência do epóxi, fator muito importante para a indústria de revestimentos anticorrosivos.

Outra característica desejável para os revestimentos é a baixa tendência a absorver água e eletrólitos, pois a permeação de solução corrosiva pode atuar na resina aumentando sua plasticidade, iniciar micro fissuras ou causar inchamento. (ALAMRI e LOW, 2012) verificaram redução na absorção de água em resina epóxi pela adição de

diferentes tipos de nano cargas. Foram usadas concentrações de 1 a 5% de argila, haloisita e carbetto de silício, sendo este último o que apresentou os melhores resultados.

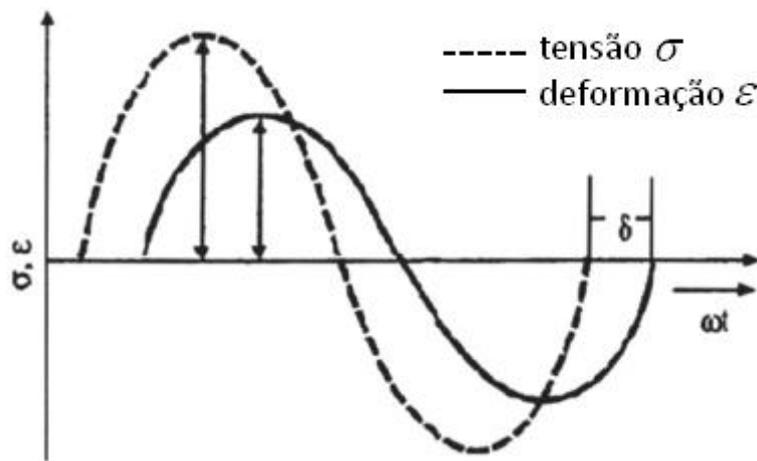
No ramo dos revestimentos compósitos é importante a obtenção de materiais com boa resistência mecânica e anticorrosiva, assim como, boa aderência. Os nano tubos de carbono (CNT) são considerados como sendo um agente de reforço ideal para este fim, além de boas condutividades térmica e elétrica. Foi relatado por (WANG, XUE, *et al.*, 2008), que as cargas de carbono nas matrizes de polímero podem também reduzir o atrito nos compósitos poliméricos através do seu efeito lubrificante sólido. Com efeito, (HU, JIE e LU, 2010) descobriram que a incorporação multicamadas de CNT melhorou a resistência à corrosão de galvanizados. Os autores sugerem também que a incorporação de CNT em matrizes poliméricas pode melhorar o desempenho tribológico e resistência à corrosão. Efetivamente (KHUN, RINCON TROCONIS e FRANKEL, 2013) verificaram que a incorporação de CNT tornou a remoção do revestimento mais difícil. Com o aumento do teor de CNT a força de adesão dos revestimentos compósitos de epóxi aumentou, o desgaste dos revestimentos por atrito diminuiu e houve aumento no módulo de Young. No aspecto corrosivo, resultados de impedância eletroquímica indicaram que o aumento do teor de CNT aumentou a resistência dos poros dos revestimentos compósitos de epóxi, justificada pela dispersão 3D das partículas na matriz diminuindo sua porosidade. Portanto, o maior conteúdo de CNT nos revestimentos compósitos de epóxi não só conferiram melhor adesão, mas também maior resistência ao desgaste e à corrosão.

Esses foram alguns exemplos de como vem sendo feito o desenvolvimento de revestimentos compósitos anticorrosivos. Compósitos de base epóxi com reforço cerâmico constituem todos os revestimentos avaliados neste trabalho. Em seguida são apresentadas noções básicas sobre a técnica de DMA que foi eleita para abordagem de propriedades mecânicas desses revestimentos.

## 2.2 ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA – DMA

A análise mecânica dinâmica (DMA) é uma ferramenta para caracterização do comportamento viscoelástico de materiais, particularmente com poliméricos, apresenta um elevado nível de sensibilidade na detecção de mudanças na mobilidade dos segmentos de suas cadeias. Assim, uma das aplicações mais comuns de DMA é a avaliação de transições em polímeros com base em seu comportamento mecânico.

O processo de deformação sob esforço mecânico de materiais apresenta dependência com o tempo. Após o alívio da tensão, a proporção de deformação recuperada (reversível) está relacionada com a energia armazenada no material, enquanto a proporção de deformação irreversível está relacionada com a energia dissipada através de calor. A técnica de DMA consiste na aplicação de uma força oscilatória sobre a amostra testada, sendo registradas a tensão senoidal e as curvas de deformação como função do tempo, ou vice-versa dependendo do equipamento, ver Figura 1.



**Figura 1 - Diagrama esquemático exibindo a oscilação senoidal e a diferença no ângulo de fase entre tensão e deformação a uma determinada frequência aplicada (f), onde a frequência angular é dada por  $\omega=2\pi f$  (SAWPAN, HOLSWORTH e RENSHAW, 2012).**

A tensão oscilatória ( $\sigma_A$ ) pode ser expressa por:

$$\sigma_A = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

Devido à perda de energia durante o ciclo de carregamento, a deformação ( $\epsilon_A$ ) na amostra exibe uma mudança de fase em relação à tensão aplicada, assim

$$\epsilon_A = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2)$$

Onde,  $\delta$  é a mudança no ângulo de fase entre a tensão dinâmica e a deformação dinâmica em um material exposto a uma carga senoidal.

O módulo do material, portanto, pode ser expresso por:

$$E = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{\sigma_0 e^{i\delta}}{\varepsilon_0} \quad (3)$$

Sendo,

$$e^{i\delta} = \cos \delta + i \operatorname{sen} \delta \quad (4)$$

Da Eq. (3) pode-se escrever:

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \operatorname{sen} \delta \quad (5)$$

ou

$$E^* = E' + iE'' \quad (6)$$

Onde  $E^*$ ,  $E'$  e  $E''$  são o módulo complexo, módulo de armazenamento e módulo de perda, respectivamente (MENARD, 2008).

Portanto, importantes parâmetros que são obtidos com o DMA são: (i) módulo de armazenamento ( $E'$ ), que é a medida da energia máxima armazenada em um material durante um ciclo de oscilação, (ii) módulo de perda ( $E''$ ), que é proporcional à energia dissipada como calor pela amostra e (iii) fator de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ), que é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento e está relacionado com o grau de mobilidade molecular do material polimérico. Elevado  $\tan \delta$  é característica de um material com maior comportamento não elástico, enquanto um baixo valor de  $\tan \delta$  é característica de um material com maior comportamento elástico. Para analisar os dados de DMA,  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  são representados graficamente versus a temperatura para uma dada frequência de oscilação. Outra possibilidade é a avaliação de  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  versus a frequência de oscilação para uma dada temperatura. O efeito da frequência sobre as propriedades viscoelásticas de um material é recíproco ao efeito da temperatura. Altas frequências de oscilação revelam comportamento viscoelástico típico de baixas temperaturas. Baixas frequências de oscilação correspondem ao efeito

de altas temperaturas no comportamento viscoelástico. A escolha do modo de ensaio, ou seja, fixar frequência ou temperatura é função do objetivo da investigação. Por exemplo, se um material será exposto a ciclos térmicos e deseja-se avaliar transições estruturais ou aperfeiçoar formulações é mais conveniente fixar a frequência e variar a temperatura. Outro exemplo, se o objetivo é investigar “swelling” num material imerso em meio orgânico, é mais conveniente variar a frequência do que a temperatura devido ao risco inerente ao aumento de temperatura em meios orgânicos e a própria estabilidade do meio que pode ficar comprometida em temperaturas mais elevadas. De um modo geral, é mais comum a utilização de variação de temperatura do que de frequência e não é evidente a utilidade de buscar-se relação quantitativa entre os efeitos de ambas, temperatura e frequência, sobre as propriedades viscoelásticas de um material.

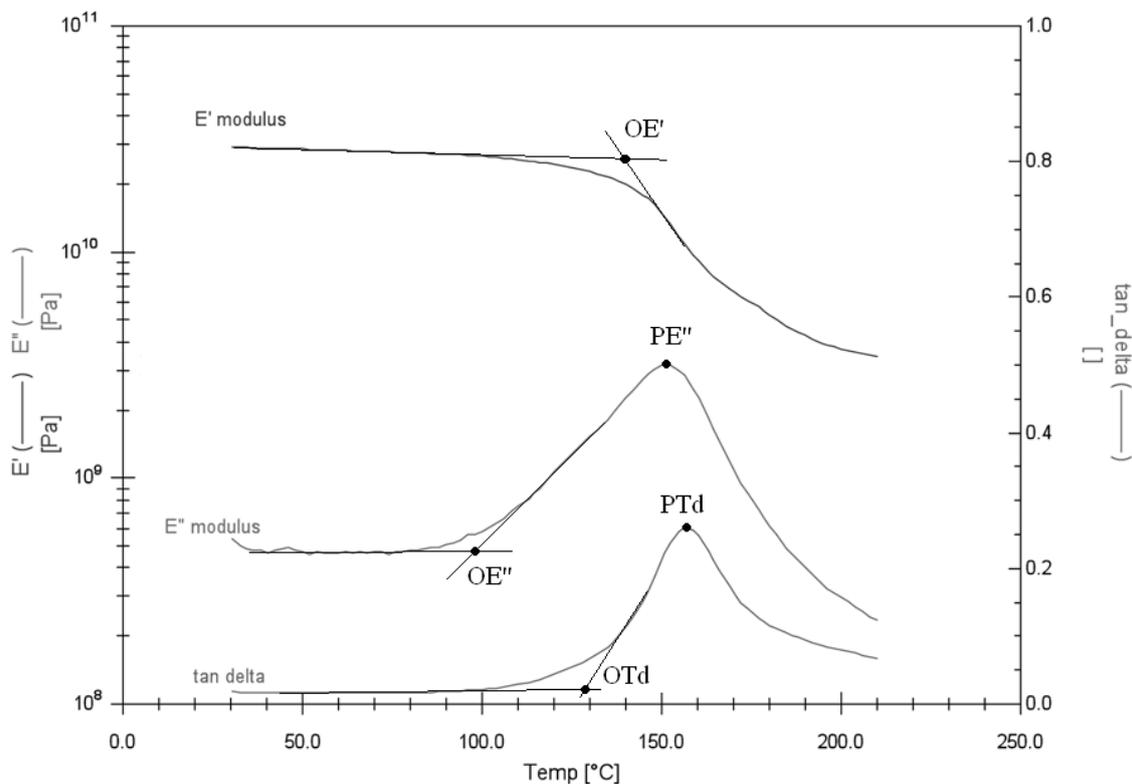
Uma transição importante em materiais poliméricos ocorre na chamada temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , que quando ultrapassada faz com que as propriedades do material se modifiquem significativamente. A avaliação da variação de viscoelasticidade em temperaturas inferiores e superiores a  $T_g$  é um procedimento usual na caracterização e desenvolvimento de materiais poliméricos e compósitos. Embora calorimetria diferencial (DSC) e análise termomecânica (TMA) possam ser usadas para medidas de  $T_g$  de materiais, contudo, DMA é considerado um método mais sensível para essas medições, sobretudo em compósitos de matriz termorrígida e alta concentração de cargas/reforços (GOERTZEN e KESSLER, 2007).

A  $T_g$  pode ser determinada por diferentes métodos e, dependendo do método, os valores podem apresentar diferenças significativas, o que pode causar surpresa. No entanto, as transições em polímeros na verdade ocorrem em faixas de temperatura. Segundo (MENARD, 2008), a largura dessas faixas pode ser tão importante quanto a temperatura propriamente dita. A  $T_g$  por DMA pode ser obtida através de cinco maneiras diferentes, Figura 2. Dependendo da norma utilizada pela indústria ou pelo operador, a  $T_g$  pode ser obtida através do pico ou *onset* da curva  $\tan \delta$ , do *onset* da queda na curva de  $E'$ , do *onset* na subida da curva de  $E''$  ou pelo pico de  $E''$ .

O método de obtenção da  $T_g$  através do *onset* das curvas se baseia na interseção entre duas retas tangentes à curva (ASTM E1640-04 - Standard Test Method for Assignment of Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis, 2004) e (ASTM D7028-07 - Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA  $T_g$ ) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), 2007).

Os valores obtidos por todos esses métodos podem diferir. (SAWPAN, HOLSWORTH e RENSHAW, 2012) avaliaram essas cinco metodologias para a obtenção da Tg de um compósito, de acordo com as normas ASTM E1640 e ASTM D4065. Os autores observaram variações de até 55°C nas Tgs obtidas pelos diferentes métodos, onde a Tg obtida pelo onset de E'' apresenta o menor valor e a Tg obtida pelo pico de tan  $\delta$  apresenta o maior valor.

Além do parâmetro a ser utilizado na determinação da Tg, é importante especificar exatamente as condições experimentais. Para o DMA, isso significa definir a taxa de aquecimento, a tensão ou deformação aplicada, o modo de fixação e dimensões da amostra, a frequência utilizada e a vazão de gás (MENARD, 2008).



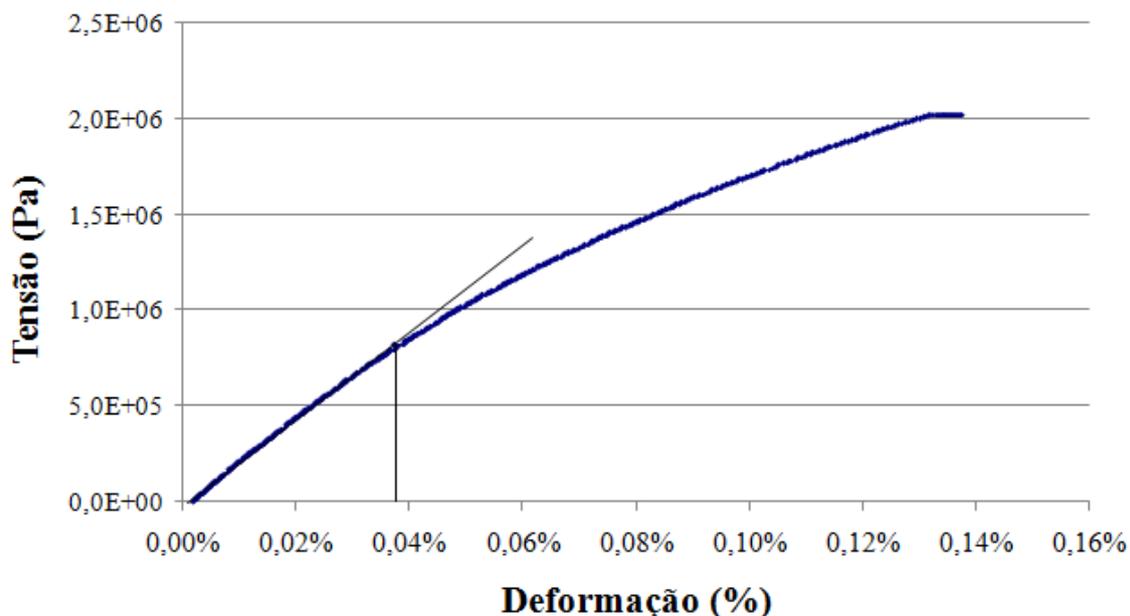
**Figura 2 - Esquema dos cinco métodos de obtenção da Tg a partir dos módulos E', E'' e tan  $\delta$ . OE'' - onset de E'', OTd - onset tan  $\delta$ , OE' - onset E', PE'' - pico de E'' e PTd - Pico de tan  $\delta$ .**

A curva do módulo de armazenamento (E') como função da temperatura informa sobre a rigidez do material. Esta curva é útil na determinação em base molecular das propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos, uma vez que é muito sensível a mudanças estruturais, tais como: peso molecular da matriz polimérica, densidade de reticulação e aderência interfacial entre carga/reforço e matriz (JACOB, FRANCIS e VARUGHESE, 2006).

O módulo de perda ( $E''$ ) é uma medida de energia dissipada ou liberada como calor por cada ciclo de deformação. Como pode ser visto,  $E''$  é praticamente estacionário em baixas temperaturas, mas atinge, de forma brusca, um valor máximo que corresponde a um rearranjo molecular para liberar tensões, por exemplo, decorrentes do processamento. Essas tensões estão no material até que suficiente mobilidade seja obtida na  $T_g$ , permitindo que as cadeias se movam para um estado de mais baixa energia. Segundo (MAZUKI, AKIL, *et al.*, 2011) esta é a resposta viscoelástica do material mais sensível a movimentos moleculares. Esses autores usaram o pico do módulo de perda para caracterizar a densidade de ligações cruzadas, degradação e estabilidade de uma resina.

O fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) é sensível a mudanças estruturais que ocorrem durante o envelhecimento. Um máximo na curva  $\tan \delta$  indica um processo de relaxação que está associado com o movimento de grupos pequenos na estrutura do polímero. Em geral, quanto maior o valor do pico de  $\tan \delta$ , maior o grau de mobilidade molecular. Assim como  $E''$ ,  $\tan \delta$  é estável em baixas temperaturas, mas aumenta até um valor máximo que corresponde a elevado amortecimento devido ao início da movimentação de segmentos contidos em uma cadeia principal, como dito anteriormente. O *onset* de  $\tan \delta$  é tomado como temperatura de transição vítrea. A temperatura relacionada ao pico de  $\tan \delta$  também é comumente conhecida como  $T_g$  sendo mais fácil identificá-la (GOERTZEN e KESSLER, 2007).

A amplitude da oscilação da tensão ou da deformação para a realização das medidas de DMA é de extrema importância. Deve-se adotar um valor que esteja dentro da região elástica do material. Nos equipamentos em que é a deformação que oscila, valores menores que 0,1% do comprimento útil da amostra são padrões adotados, mas caso haja necessidade de determinação mais criteriosa da região elástica do material analisado, deve-se realizar uma varredura de tensão x deformação convencional conforme exemplificado na Figura 3. (ASTM D7028-07 - Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA  $T_g$ ) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), 2007). De acordo com a Figura 3, a deformação que limita o material à zona elástica se encontra próxima de 0,04 %. É importante adotar valores próximo a esse limite, pois a adoção de valores muito menores podem levar a obtenção de curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  com grandes dispersões.



**Figura 3 - Curva estática Tensão x Deformação para determinação da região elástica de revestimento compósito.**

O módulo complexo medido no DMA não tem exatamente o mesmo significado que o módulo de Young, que é obtido pela inclinação na região linear da curva tensão vs. deformação do ensaio clássico de tração. No DMA, um módulo complexo ( $E^*$ ), com uma componente real, o módulo de armazenamento ( $E'$ ), e uma componente imaginária, o módulo de perda ( $E''$ ), é calculado através da resposta a uma perturbação senoidal. Esses diferentes módulos permitem melhor caracterização do material, pois se pode examinar a capacidade do material de absorver a energia ( $E'$ ) ou dissipá-la ( $E''$ ) (MENARD, 2008).

A análise mecânica dinâmica pode ser feita com várias configurações, incluindo o método de dois pontos (dual cantilever), três pontos (three-point bend) ou um ponto (mono cantilever). São possíveis solicitações de tração, torção, compressão e cisalhamento. A escolha do método a ser usado varia de acordo com o propósito da medida e são necessários ajustes na espessura da amostra para cada tipo de garra (MENARD, 2008).

### 2.3 ENVELHECIMENTO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS: INFLUÊNCIA DE CICLOS TÉRMICOS E PROPRIEDADES MECÂNICAS

Quando o assunto é desempenho de revestimentos orgânicos, os efeitos da temperatura em suas propriedades devem ser levados em consideração. No processo de

formação da película para todos os tipos de revestimentos, o efeito da temperatura é crucial e muitas características relacionadas ao desempenho do revestimento polimérico são controladas pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (WICKS, JONES e PAPPAS, 1994). Pode-se medir a  $T_g$  através de várias maneiras, sendo o uso de DSC o mais presente na literatura. Abaixo da  $T_g$ , as cadeias poliméricas de um material amorfo se encontram num estado rígido. Acima da  $T_g$  o polímero se encontra num estado viscoso e apresenta aumento na mobilidade molecular e de volumes livres na matriz. As propriedades de transporte desses revestimentos, tais como permeação e condutividade, aumentam com a temperatura, mas quando a  $T_g$  é atingida as mudanças são muito importantes.

O estudo do transporte de agentes corrosivos pelo revestimento é de muito interesse já que para a corrosão ocorrer, transporte de oxigênio e eletrólito para a interface metal-substrato deve ocorrer. (JONES, 1996) e (MARCUS, 1995).

(LI, JEFFCOATE, *et al.*, 1998) verificaram os efeitos da temperatura nas propriedades de barreira de um revestimento de base epóxi através de medidas de DSC e EIS. As Figuras 4 e 5 mostram como a temperatura influencia a impedância eletroquímica para o revestimento epóxi na representação de Nyquist e o módulo da impedância em função da frequência, respectivamente.

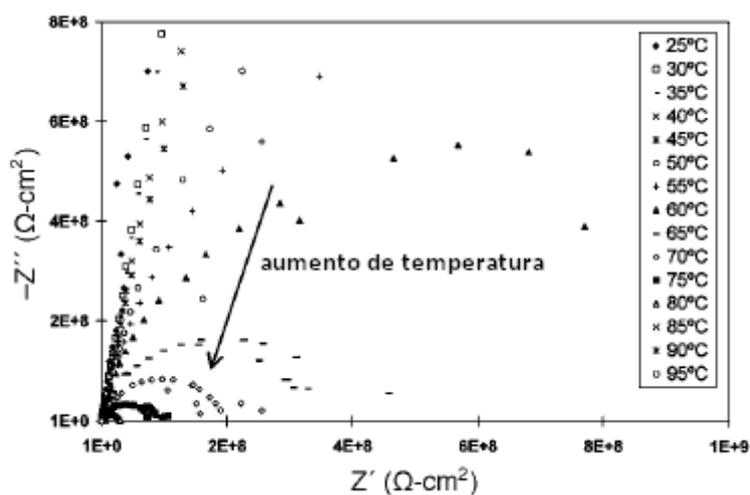


Figura 4 - Diagrama de Nyquist para várias temperaturas de imersão (LI, JEFFCOATE, *et al.*, 1998).

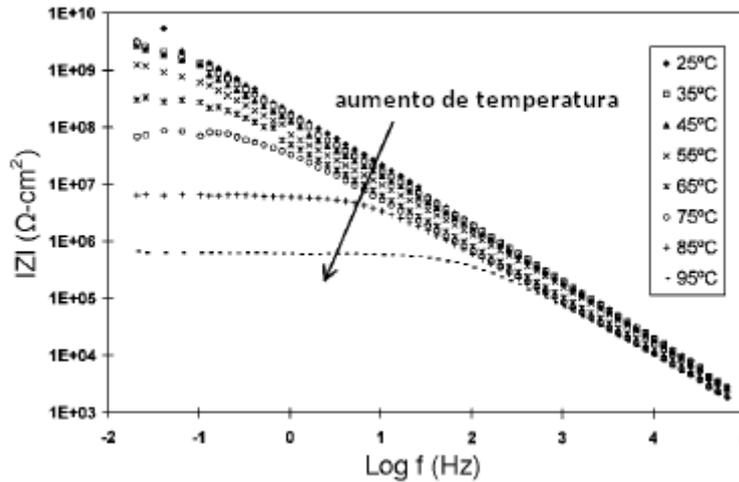


Figura 5 – Módulo da Impedância para várias temperaturas de imersão(LI, JEFFCOATE, *et al.*, 1998).

Na Figura 4 a impedância diminuiu à medida que a temperatura aumentou. Na Figura 5 se constata que esse efeito é mais evidente em baixas frequências, pois em altas frequências, as curvas praticamente se sobrepõem para todas as temperaturas.

O efeito da temperatura no módulo da impedância em baixa frequência pode ser melhor avaliado na Figura 6.

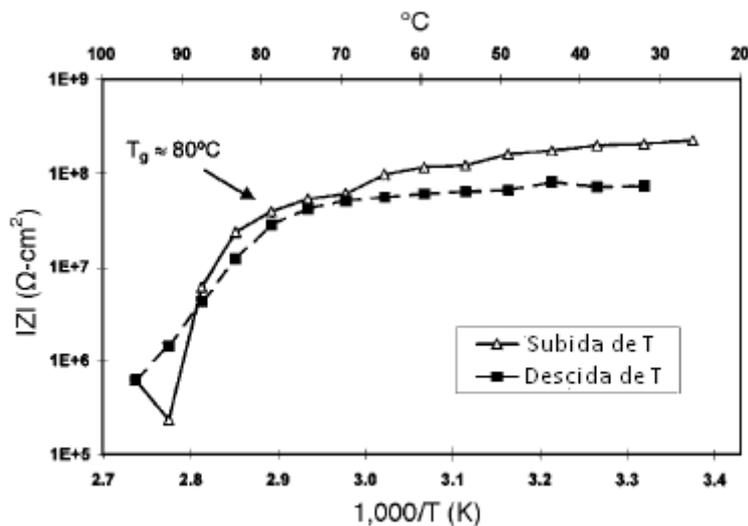


Figura 6 - Relação do módulo da impedância a 0,825 Hz com o inverso da temperatura para um revestimento epóxi em solução de NaCl 3%(LI, JEFFCOATE, *et al.*, 1998).

Um procedimento padrão para examinar a variação das propriedades físicas de um material com a temperatura é usar a representação gráfica  $\text{Log}(\text{propriedade}) \times 1/T$ , onde  $T$  é a temperatura absoluta em K. Se o  $\text{Log}(\text{propriedade})$  é linear em  $1/T$ , pode-se considerar que a propriedade analisada em questão segue o modelo de Arrhenius para a

dependência com a temperatura. Isso significa que tal propriedade é controlada pela energia de ativação e segue a forma geral:

$$\ln(A[T]) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Onde  $A[T]$  é uma propriedade física arbitrária que é função da temperatura,  $A_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação para  $A[T]$  por mol e  $R$  é a constante dos gases. Para a análise em questão na Figura 6, o módulo da impedância apresenta comportamento linear em duas diferentes faixas de temperatura, possuindo a interseção na temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , que é tida como a  $T_g$  do polímero.

Comparando esse resultado obtido através da representação de Arrhenius com o obtido no usual método do DSC, foi encontrado divergência. Filmes secos submetidos ao DSC apresentaram  $T_g$  de  $104^\circ\text{C}$ , Figura 7. Quando o DSC foi realizado em amostras encharcadas, foi verificado o mesmo valor de  $T_g$  obtido com a técnica eletroquímica. A medida que a amostra perdia água, a  $T_g$  se aproximava do valor de  $104^\circ\text{C}$ . Esse fato exemplifica o poder plastificante da água sobre os compostos poliméricos e, atualmente, a representação do log do módulo da impedância em função do inverso da temperatura absoluta, é considerada uma forma alternativa de determinação da  $T_g$  úmida de revestimentos anticorrosivos.

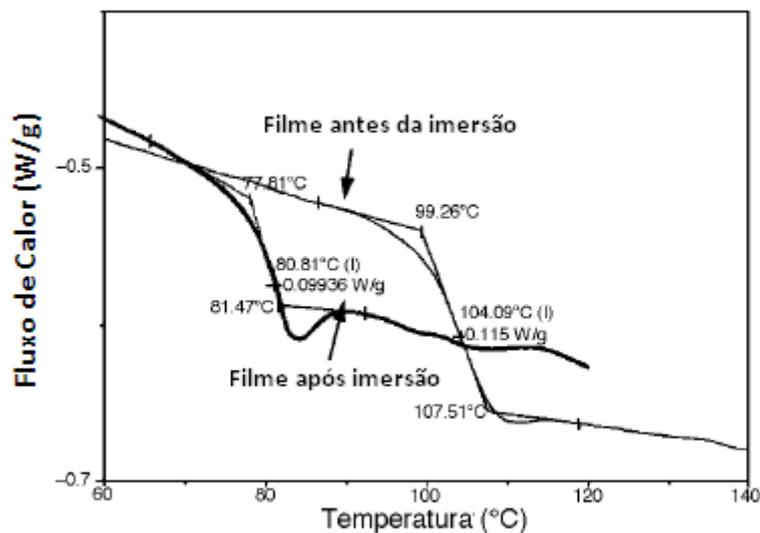


Figura 7 - DSC para o revestimento epóxi seco e encharcado durante 6 meses de imersão em solução de NaCl 3% (LI, JEFFCOATE, *et al.*, 1998).

Vários autores quantificaram, através de impedância eletroquímica, a permeação de eletrólito em uma variedade de revestimentos orgânicos durante ensaios de ciclo e choque térmico.

(VALENTINELLI, VOGELANG, *et al.*, 2002) avaliaram cinco sistemas de revestimentos mostrados na Tabela 3, submetidos a ensaios de ciclos térmicos em três diferentes temperaturas: 23, 55 e 85°C. Os ciclos foram executados de acordo com a Figura 8 e medidas de impedância foram tomadas para cada patamar de temperatura constante.

**Tabela 3 – Características dos revestimentos testados.**

<i>Sistema</i>	<i>Camada</i>	<i>Resina e pigmentos</i>	<i>Espessura (µm)</i>
A	1	Epóxi pigmentada com zinco	387
	2 e 3	Epóxi pigmentada com oxido de ferro micáceo	
	4	Poliuretano	
B	1	Uretano-alquíca + fosfato de zinco	179
	2	Uretano-alquíca	
C	1	PVC-acrílica pigmentada com talco	290
	2 e 3	PVC-acrílica	
F	1	Epóxi pigmentada com zinco	418
	2 e 3	Epóxi	
H	1	Epóxi	349
	2 e 3	Epóxi com menor teor de solvente	

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que as amostras apresentaram diminuição no módulo da impedância na faixa de baixas frequências, à medida que a temperatura foi elevada. No entanto, quando os ciclos de envelhecimento foram introduzidos, os vários sistemas se comportaram de diferentes maneiras, sendo classificados em reversíveis e irreversíveis.

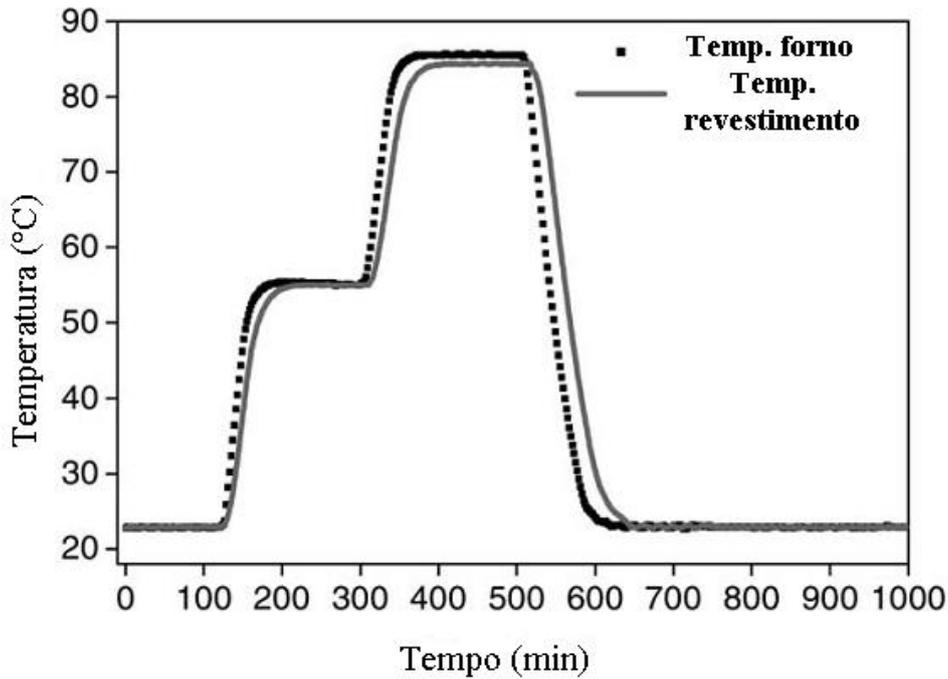


Figura 8 - Variação de temperatura nas amostras e no forno durante o ensaio de ciclo térmico(VALENTINELLI, VOGELSANG, *et al.*, 2002).

A Figura 9 mostra o comportamento do módulo da impedância e a reversibilidade do sistema A. Durante os ciclos de aquecimento e resfriamento as curvas de mesma temperatura parecem sobrepor-se ao longo de toda a faixa de frequência, o que poderia significar que não há danos cumulativos introduzidos pelo ciclo térmico. Caso contrário ocorre para o sistema B que, de acordo com a Figura 10, mostra um comportamento irreversível onde as impedâncias apresentam variações a cada novo ciclo executado, sugerindo deterioração progressiva.

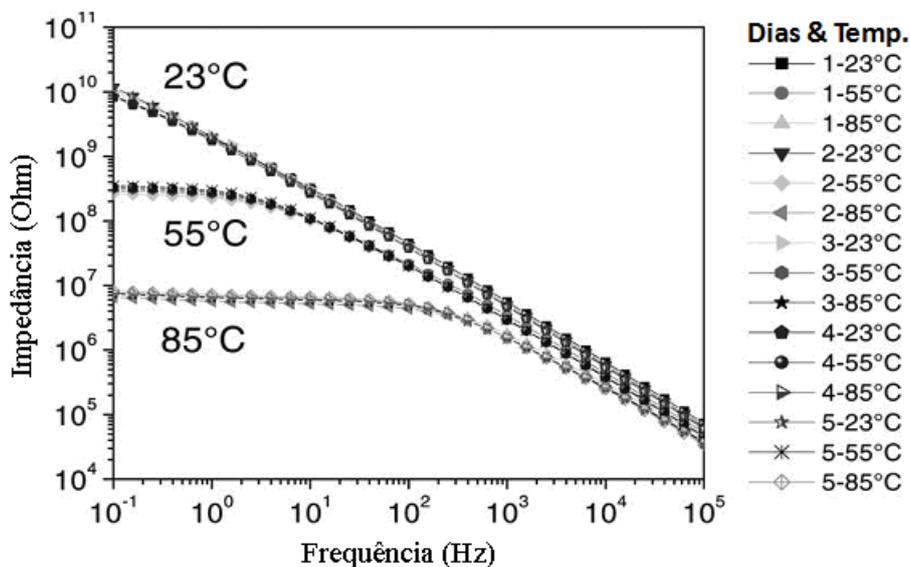
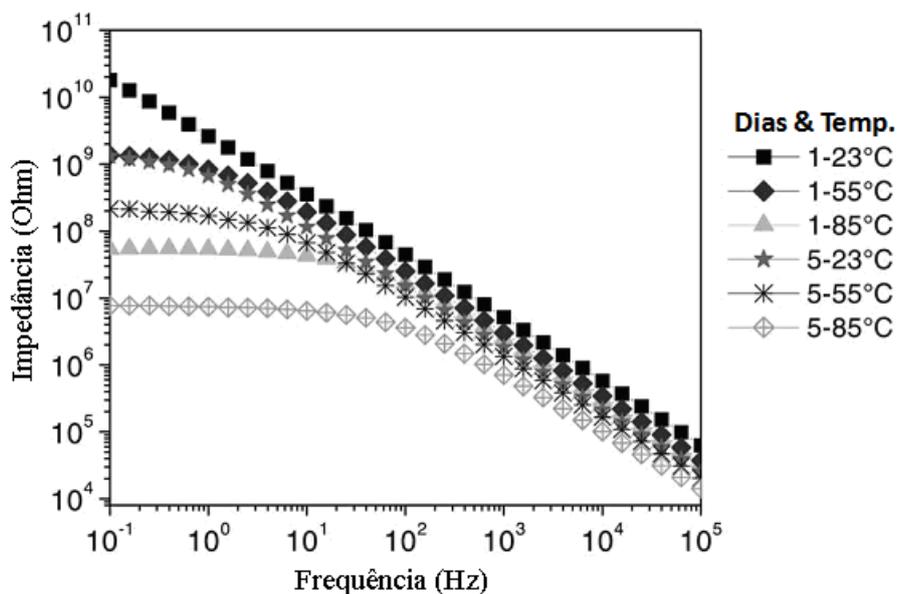


Figura 9 - Impedâncias medidas para o sistema A, mostrando o comportamento reversível do sistema(VALENTINELLI, VOGELSANG, *et al.*, 2002).



**Figura 10 - Impedâncias medidas para o sistema B, onde a utilização de ciclos térmicos acarretou em comportamento irreversível do sistema (VALENTINELLI, VOGELSANG, *et al.*, 2002).**

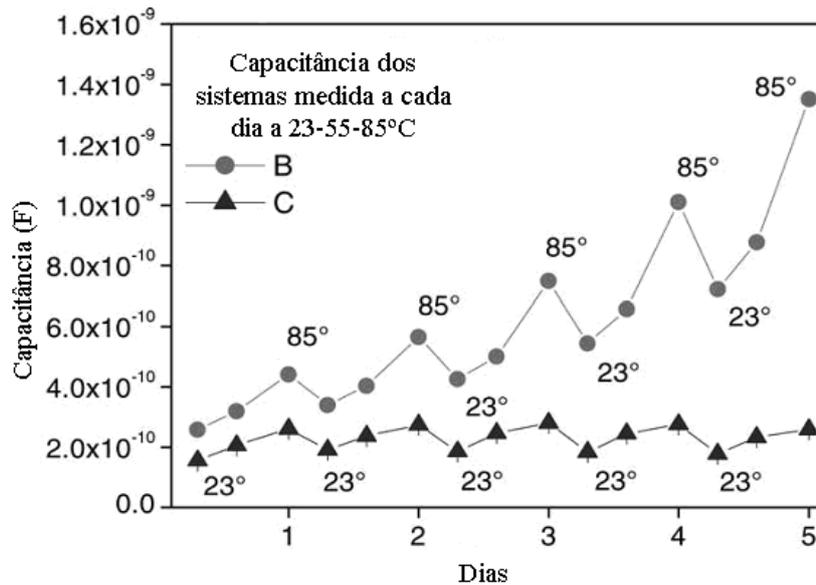
A reversibilidade do módulo de impedância à baixa frequência durante ciclos térmicos pode ser uma boa ferramenta para avaliar a resistência de revestimentos a esse tipo de agente de degradação. Se a impedância diminui após ciclos de temperatura, isso é um indicativo de que o revestimento está sofrendo um dano irreversível. (BIERWAGEN, HE, *et al.*, 2000) sugeriram um critério para classificar os revestimentos orgânicos quanto ao seu desempenho anticorrosivo baseado em medidas de impedância à baixa frequência, esse critério está mostrado na Tabela 4.

**Tabela 4 – Critério para classificação de desempenho em ensaio de ciclo térmico (BIERWAGEN, HE, *et al.*, 2000).**

<i>Classificação do revestimento</i>	<i>R/  Z </i>	<i>Após 2 semanas de ciclo térmico</i>
Excelente – Bom	$10^9$ até valores maiores que $10^{10} \Omega/cm^2$	Totalmente reversível
Bom – Satisfatório	$10^6$ até valores maiores que $10^9 \Omega/cm^2$	Pequeno grau de irreversibilidade
Ruim	Valores abaixo de $10^6 \Omega/cm^2$	Extenso grau de irreversibilidade

Dados de capacitância também foram analisados. Em cada caso, a capacitância aumenta com a temperatura e o tempo. O típico comportamento da capacitância é

retratado na Figura 11. O sistema B mostrou tendência de aumento da capacitância à medida que os ciclos eram realizados. A capacitância para o sistema C, cujo comportamento apresentado era reversível assim como o sistema A, apresentou a mesma faixa de variação durante todos os ciclos. Essa observação corrobora a afirmação de que o sistema C é reversível, ou seja, não acumula danos estruturais durante os ciclos.



**Figura 11 - Variação da capacitância com o tempo para os sistemas B e C durante os ensaios de ciclos térmicos (BIERWAGEN, HE, *et al.*, 2000).**

O autor correlacionou capacitância com constante dielétrica através da Equação (8), onde:  $C$  é a capacitância do revestimento,  $d$  é a espessura do revestimento,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo e  $A$  é a área da amostra. Esses dados estão dispostos na Tabela 5 juntamente com a análise visual do grau de corrosão das amostras.

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (8)$$

Segundo a Tabela 5, os sistemas A e H apresentaram pequeno aumento de  $\epsilon$  mantendo boa resistência à corrosão. O sistema B exibiu grande variação da constante dielétrica do primeiro até o último ciclo, mostrando pobre capacidade de proteger o substrato contra a corrosão. A elevada permeação de água no sistema B pode ser justificada pela natureza hidrofílica dos revestimentos alquílicos. Adicionalmente, a baixa espessura e o baixo número de camadas utilizados nesse sistema contribuem para a permeação de água. Assim como o sistema B, o sistema F mostrou grande tendência a

absorver água, mas nesse caso o substrato permaneceu protegido. Porém, o sistema F possui pó de zinco que oferece proteção catódica ao substrato. O sistema C parece ser o que menos absorveu água ao mesmo tempo em que apresentou o pior desempenho anticorrosivo. É importante ressaltar que nem sempre os dados de capacitância representam fielmente a quantidade de água em um revestimento, pois a água pode ocupar espaços vazios existentes no polímero ou se alojar na interface com o substrato, ou ainda promover o inchamento do revestimento de modo que a área A da Equação (8) varia durante a permeação. Uma revisão bibliográfica sobre a relação entre capacitância de revestimentos orgânicos, absorção de água e corrosão no substrato metálico foi realizada por (MARGARIT, 1997).

**Tabela 5 - Constantes dielétricas e grau de corrosão das amostras.**

Sistema	$\epsilon_1^a$	$\epsilon_5^b$	Grau de corrosão <sup>c</sup>
A	15,94	18,78	10
B	10,63	29,65	7
C	10,41	11,87	Interface totalmente corroída
F	13,56	39,19	10
H	11,08	15,01	10

<sup>a</sup>Valor referente à primeira medida, ocorrida no segundo dia de imersão à 23°C.

<sup>b</sup>Valor obtido após o quinto ciclo à 23°C.

<sup>c</sup>ASTM D610-95, onde numa escala de 1 – 10 o maior valor significa boa proteção.

(FEDRIZZI, BERGO, *et al.*, 2003) conduziram experimentos de medidas de capacitância para revestimentos de poliéster (Tg de 36°C) sobre amostras de aço galvanizado, utilizando temperatura constante e ciclos térmicos com diferentes taxas de resfriamento. A temperatura máxima atingida foi de 95°C e os ciclos utilizados estão dispostos na Tabela 6.

**Tabela 6 - Ciclos térmicos utilizados por (FEDRIZZI, BERGO, *et al.*, 2003).**

Ciclo	Tratamento
RL	Aquecimento da temperatura ambiente até 95°C, 4 h de permanência a 95°C, resfriamento lento até temperatura ambiente (150 min em forno), 24 h exposto à temperatura ambiente.
RR	Diferencia-se do tratamento anterior apenas pela elevada taxa de resfriamento (50 min no freezer).

A Figura 12 mostra que o comportamento do revestimento de poliéster é afetado pelo ciclo térmico e pela taxa de resfriamento. O diferente comportamento do revestimento frente a simples exposição à temperatura constante aparece claramente após o segundo ciclo para ambas as taxas de resfriamento e torna-se mais e mais evidente após os ciclos subsequentes. Assim, pode-se afirmar que os ciclos térmicos causaram mais danos ao revestimento do que a temperatura elevada constante e que a elevada taxa de resfriamento foi ainda mais prejudicial ao revestimento.

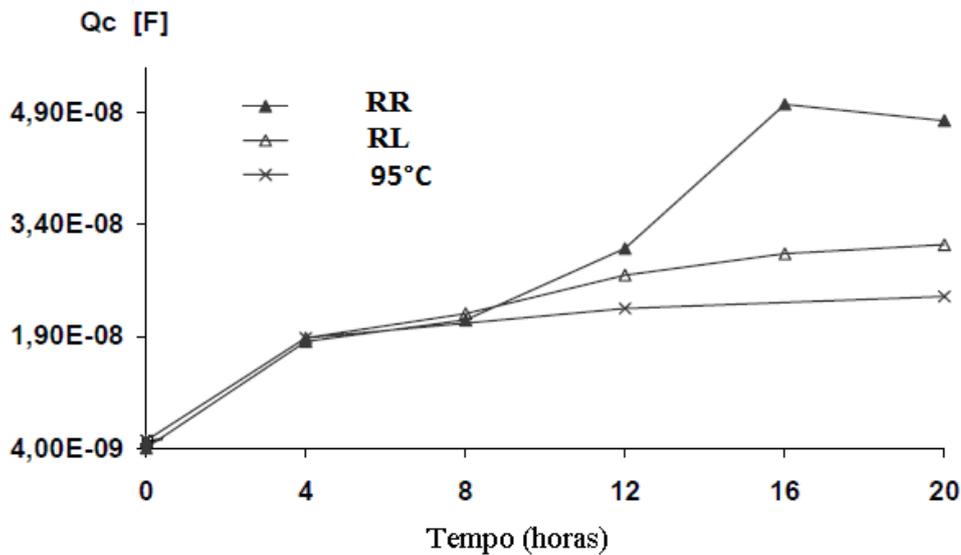


Figura 12 - Capacitância do revestimento de poliéster sobre amostras de aço galvanizado durante exposição à temperatura constante de 95°C e durante os ciclos térmicos (FEDRIZZI, BERGO, *et al.*, 2003).

Ciclos e choques de temperatura igualmente podem influenciar o desempenho de revestimentos compósitos. Vários autores avaliaram o desempenho de compósitos, principalmente os reforçados com fibra de vidro, e verificaram que diferenças de expansão térmica entre fibra e matriz podem contribuir para danos nessa interface (FABER e EVANS, 1983) e (VEDULA, PANGBORN e QUEENEY, 1988). Uma grande diferença de expansão térmica pode resultar em descolamento na interface fibra/matriz, e/ou uma eventual quebra da matriz, devido ao stress térmico (LEE, 1993) e (RAY, HASSAN e CLEGG, 2003), afetando o comportamento mecânico global do compósito.

Assim como a água, radiação UV e temperatura, o esforço mecânico é um dos fatores responsáveis pela degradação de revestimentos orgânicos e também pode atuar de forma sinérgica com outros parâmetros de envelhecimento. No entanto, os esforços mecânicos aplicados aos revestimentos podem gerar resultados diversos e uma

tendência geral não pode ser encontrada, por exemplo, revestimentos envelhecidos sob solitação mecânica podem se apresentar em estado enrijecido ou dútil.

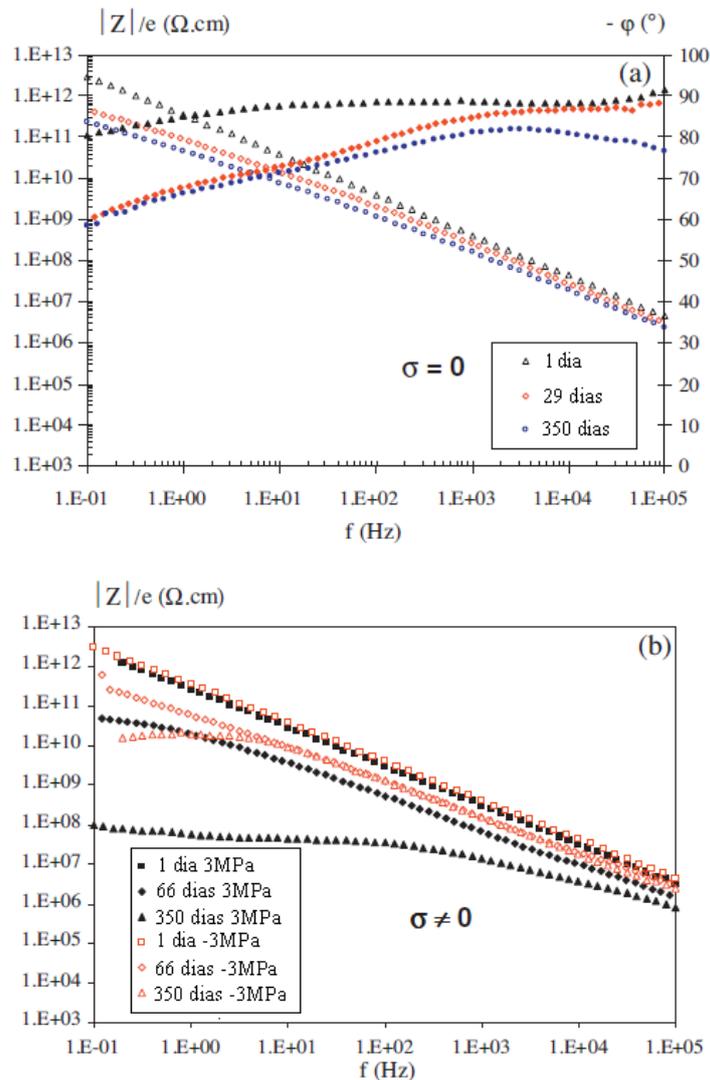
O esforço mecânico aplicado a um polímero pode colocá-lo em três domínios distintos de tensão ou deformação:

- ✓ Domínio elástico (EL): isso implica que o polímero recupera instantaneamente suas propriedades mecânicas após a deformação (processo reversível);
- ✓ Domínio viscoelástico (VE): onde o polímero necessita de algum tempo para relaxar e recuperar as suas propriedades mecânicas após a deformação (processo reversível);
- ✓ Domínio viscoplástico (VP): que se caracteriza por uma mudança irreversível nas propriedades mecânicas após o esforço;

(FREDJ, COHENDOZ, *et al.*, 2011) estudaram os efeitos do esforço viscoelástico (tensão e compressão) sobre o desempenho de revestimentos epóxi imersos em água do mar e em solução 3% NaCl. O envelhecimento foi acompanhado regularmente com medições de impedância eletroquímica e a temperatura média da água do mar era de 15 °C.

Para investigar o efeito do esforço viscoelástico, algumas amostras foram dobradas de modo que a face convexa apresentasse 3 MPa de força tensora e a face côncava -3 MPa de força compressora. Esses valores de esforços mecânicos foram obtidos num estudo prévio realizado por (FREDJ, COHENDOZ, *et al.*, 2008), onde através de Análise Mecânica Dinâmica, chegou-se à conclusão de que esforços abaixo de 3,3 MPa garantiriam a permanência do revestimento em questão no estado viscoelástico.

A evolução do módulo de impedância para as amostras que não foram submetidas a esforços mecânicos é mostrada na Figura 13(a). Como as espessuras obtidas para as diferentes amostras foram diferentes, o módulo de impedância foi normalizado pelas espessuras dos revestimentos testados. Depois de 350 dias de imersão, o valor do módulo de impedância para baixa frequência apresentou um valor 10 vezes menor em relação ao módulo obtido para amostras imersas durante 1 dia. Esses resultados podem ser explicados devido à absorção de água e o desenvolvimento de poros, que são sinais de degradação do revestimento. Apesar disso, o revestimento não apresentou danos e nem delaminação ao final do período de 1 ano de imersão.



**Figura 13 – Impedância eletroquímica durante imersão em água do mar para (a) amostras não submetidas a esforço mecânico e (b) amostras submetidas a esforço mecânico.**

Quando um esforço viscoelástico é aplicado, a evolução do módulo de impedância é muito diferente. O valor do módulo de impedância para baixa frequência das amostras submetidas a tensões é três décadas menor do que para as amostras não tensionadas submetidas às mesmas condições de imersão, após 350 dias. Esse comportamento pode ser explicado devido à criação de novos volumes livres no revestimento, facilitando a penetração de água. Para a compressão, a baixa absorção de água pode ser explicada pelo fato da cadeia polimérica estar comprimida, reduzindo assim os espaços disponíveis para a penetração de água no revestimento. Além disso, (ZHANG, BOELEN, *et al.*, 2007) não excluiu a possibilidade de que, durante a tração, a redução de espessura do revestimento pode contribuir para o ingresso de água. Em outras palavras, pode-se afirmar que um revestimento sob tração possui cinética de degradação mais acelerada do que o mesmo revestimento sob compressão.

(BOUBAKRI, HADDAR, *et al.*, 2011), investigaram as mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do poliuretano termoplástico durante processos de envelhecimento térmico a 70 e 90°C. Foram realizados testes de tração e foi verificado que o tempo prolongado de exposição térmica conferiu às amostras aumento dos módulos de elasticidade e tensão a 200% de deformação, ver Figura 14(a) e Figura 14(b) conferindo ao poliuretano maior resistência à deformação. Esses resultados podem ser explicados devido ao aumento da rigidez do material e redução da mobilidade das cadeias poliméricas, que são causados pelo aumento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas do revestimento.

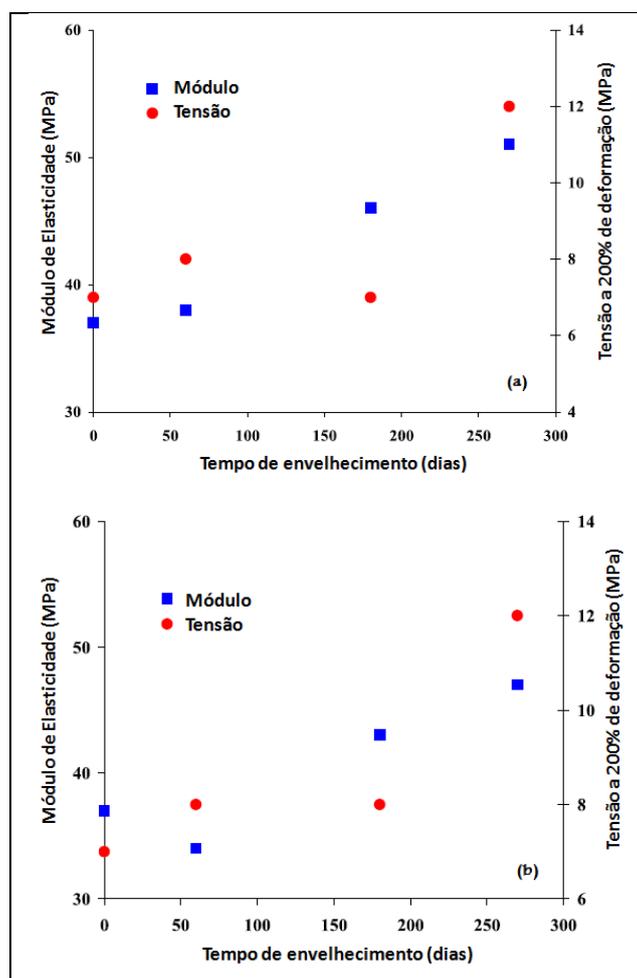
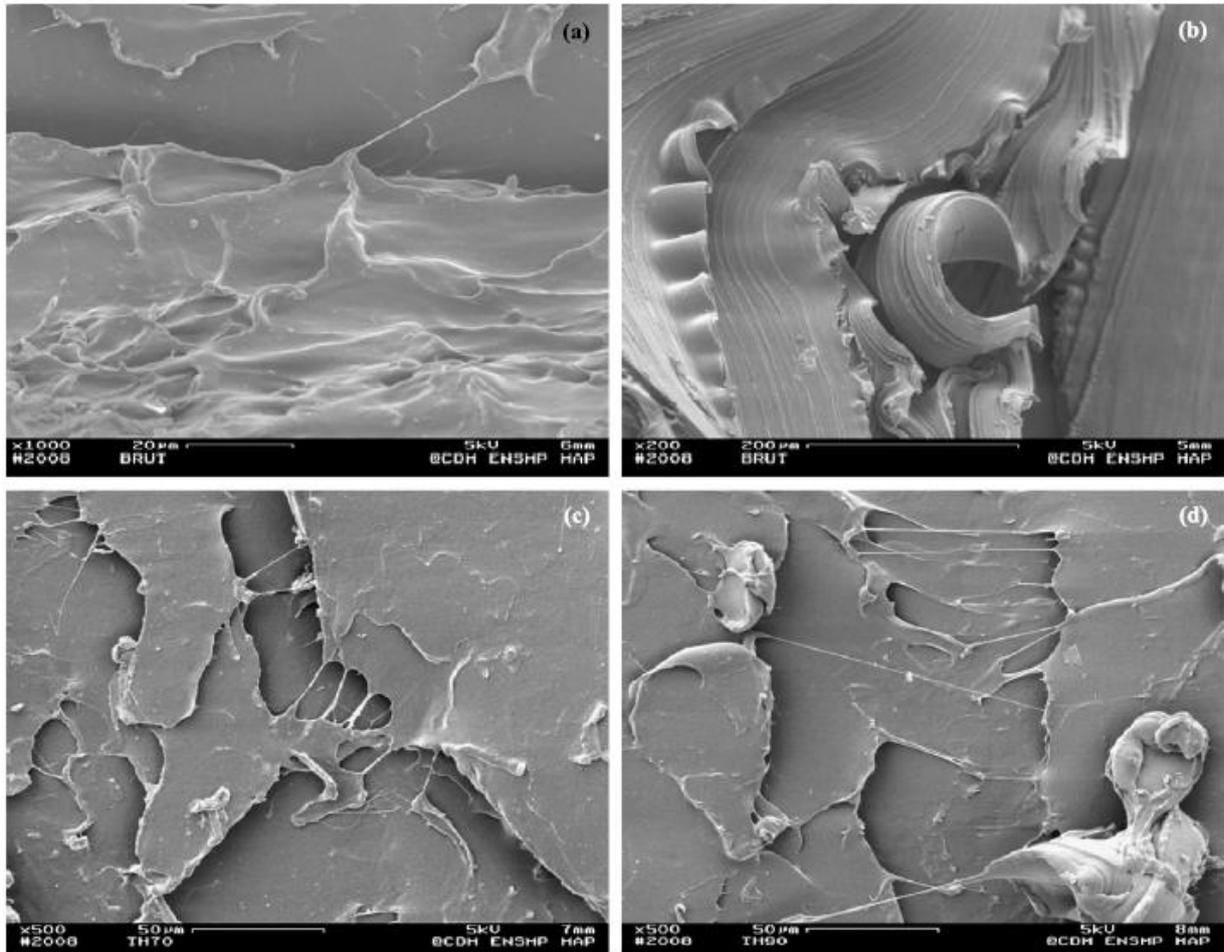


Figura 14 - (a) Módulo de elasticidade e tensão à 200% de deformação, variando com o tempo num processo de envelhecimento a 90°C e (b) a 70°C(BOUBAKRI, HADDAR, *et al.*, 2011).

Micrografias das superfícies fraturadas das amostras utilizadas nos testes de tensão são apresentadas na Figura 15. Aparentemente, a fratura na superfície da amostra não envelhecida foi relativamente dútil se comparada com as amostras envelhecidas. As Figuras 15(a) e 15(b) mostram superfícies ásperas seguidas por dobraduras senoidais, que são indicativas de alta deformação plástica antes da fratura. Além dessas cristas

onduladas, as fibrilas e os feixes orientados são indícios de fratura dútil. As Figuras 15(c) e 15(d) exibem características diferentes das amostras das Figuras 15(a) e 15(b). As dobraduras senoidais estão ausentes e o que se observa são vazios resultantes de amplas fraturas e sinais de rasgos, caracterizando fratura frágil.



**Figura 15 - MEV das superfícies fraturadas para amostras de poliuretano: (a) e (b) amostras não envelhecidas, (c) amostras envelhecidas durante 3 meses a 70°C e (d) amostras envelhecidas durante 3 meses a 90°C (BOUBAKRI, HADDAR, *et al.*, 2011).**

(PERERA, 2004) investigou os efeitos da concentração volumétrica de pigmentos (PVC) sobre as propriedades mecânicas dos revestimentos orgânicos. Foi observado que o aumento do PVC nos revestimentos implicou em aumento do módulo de elasticidade dos mesmos até certo ponto, ver Figura 16. Quando o pigmento alcançava uma concentração crítica (CPVC), era possível observar a queda do módulo de elasticidade. Essa queda pode ser explicada pela descontinuidade do filme quando este parâmetro é ultrapassado.

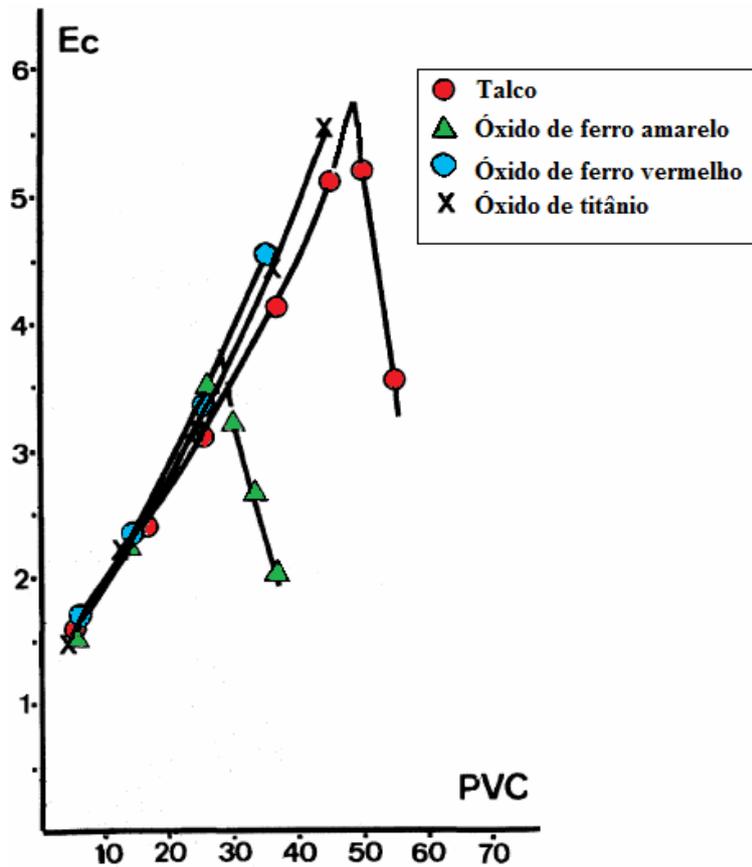
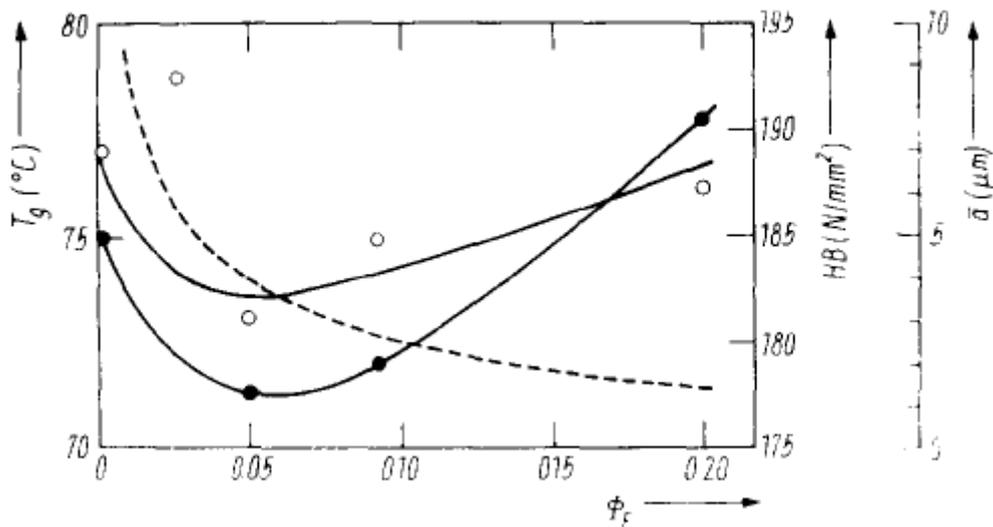


Figura 16 - Módulo elástico ( $E_c$ , GPa) em função do PVC (%) para revestimento termoplástico acrilato contendo várias espécies de pigmentos (PERERA, 2004).

Algo importante a ser levado em consideração no incremento de cargas na matriz polimérica é a interação entre esses dois elementos. (JACKEL e SCHEIBNER, 1990) estudaram a influência dessas interações nas propriedades mecânicas de um compósito de matriz epóxi. Os autores adicionaram à matriz epóxi 5, 9 e 20% de dipropileno-triamina e observaram alterações nas propriedades mecânicas do material após realizarem medições de  $T_g$  e dureza. O diagrama da Figura 17 mostra os resultados obtidos.



**Figura 17 - Temperatura de transição vítrea,  $T_g$  ( $\circ$ ), Dureza, HB ( $\bullet$ ) e distância,  $\bar{a}$ , entre as partículas de reforço (----) em função da fração de reforço contida na matriz epóxi.**

Foi observado que a incorporação de cargas eleva a  $T_g$  e a dureza do material. A interação entre a matriz polimérica e a carga acarreta na formação de uma camada limite em sua interface que confere maior rigidez ao material. Quanto mais carga for adicionada, maior será a incidência dessas interações ao longo do material.

Fato curioso ocorre no início da adição de carga ao polímero. Com 5% de carga, o material apresenta queda na  $T_g$  e na dureza. Esse fato se repete quando se adicionam cargas em excesso. Ambos os casos são caracterizados por descontinuidades na matriz polimérica.

Quando o revestimento é submetido a uma temperatura superior a  $T_g$ , a estrutura polimérica absorve água com maior facilidade. Se a taxa de resfriamento é elevada, o revestimento voltará ao seu estado vítreo com uma determinada quantidade de água aprisionada em seu interior, pois o curto intervalo de tempo de resfriamento não é suficiente para desorver a água absorvida na etapa anterior. A presença de água na estrutura polimérica, que agora se encontra em estado rígido novamente, aumenta o nível de tensão na estrutura. O revestimento, então, irá perder aderência e desenvolver microfissuras, contribuindo para sua degradação. Esse comportamento dos revestimentos é denominado irreversível e são comuns em ensaios de choque térmico ou em ensaios que utilizam elevadas taxas de resfriamento.

Os fatores que geralmente influenciam no desenvolvimento de tensões em polímeros são o encolhimento do revestimento devido à solidificação e às variações de

temperatura na qual o revestimento está exposto, que afetam bastantes materiais que possuem elevado coeficiente de expansão térmica (LEE e KIM, 2005).

(OLIVIER, ROMANO, *et al.*, 2008) estabeleceram uma correlação entre a perda das propriedades de barreira e o aumento da tensão gerada durante ciclos de envelhecimento higrotérmicos de revestimentos epóxi através do uso de espectroscopia de impedância eletroquímica. Duas tintas anticorrosivas epóxi (A e C) foram testadas. As amostras foram colocadas em uma câmara de umidade e submetidas ao seguinte ciclo higrotérmico:

**Etapa 1:** 55°C – 84% de umidade relativa (20h)

**Etapa 2:** 23°C – 40% de umidade relativa (4h)

Cada ciclo com duração de 24 horas e as medidas de tensão e impedância eletroquímica foram feitas após 0, 1, 2 e 4 ciclos.

As três principais causas de desenvolvimento de tensão em um revestimento orgânico são: a formação do filme, as variações na temperatura e na umidade relativa (UR). (ROMANO, OLIVIER, *et al.*, 2006), (PERERA e SCHUTYSER, 1994), (PERERA, 1996) e (PERERA, 2002). As tensões resultantes foram identificadas como tensão de formação do filme ( $S^F$ ), tensão térmica ( $S^T$ ) e tensão higroscópica ( $S^H$ ), respectivamente. A tensão térmica e higroscópica são frequentemente denominadas de tensões higrotérmicas. A tensão total em um revestimento é definida de acordo com a Equação (9):

$$S = S^F \pm S^T \pm S^H \quad (1)$$

Para revestimentos que podem se contrair ou expandir somente através de sua espessura, a Equação (10) representa a equação geral simplificada que descreve a tensão existente em um revestimento:

$$S = \frac{E\varepsilon}{1-\nu} \quad (2)$$

Que também pode ser escrita da seguinte forma:

$$S^F = \int_{V_s}^{V_t} \frac{E\varepsilon}{1-\nu} \frac{1}{3V_s} dV_t \quad (3)$$

Onde  $S$  - tensão ( $N/m^2$ ),  $\varepsilon$  - deformação,  $\nu$  - coeficiente de Poisson,  $E$  – módulo elástico ( $N/m^2$ ) e  $V_s$  e  $V_t$  – volumes do revestimento na vitrificação e no tempo  $t$  após a vitrificação, respectivamente.

Quando substratos revestidos são expostos a variações de temperatura e umidade, mudanças dimensionais são induzidas. Se os coeficientes de expansão térmica e higroscópica do revestimento ( $\alpha_F^T - \alpha_S^T$ ) e do substrato ( $\alpha_S^H - \alpha_F^H$ ) forem diferentes, como ocorrem comumente, tensões térmicas e higroscópicas ( $S^T$  e  $S^H$ ) irão se desenvolver no revestimento (PERERA e SCHUTYSER, 1994),(PERERA, 1996),(PERERA, 2002) e (PERERA, 2004).

$$S^T = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{1-\nu} (\alpha_F^T - \alpha_S^T) dT \quad (4)$$

$$S^H = \int_{UR1}^{UR2} \frac{E}{1-\nu} (\alpha_F^H - \alpha_S^H) dUR \quad (5)$$

O método usado para medir o esforço nos revestimentos é baseado nos trabalhos de (PERERA e SCHUTYSER, 1994). Eles propuseram a utilização do método do cantilever. Esse método se baseia no fato de que um substrato coberto por um revestimento sob tensão irá defletir para uma direção em que alivie essa tensão. Desde que essa deflexão possa ser medida e as propriedades elásticas do substrato possam ser determinadas, esse valor de tensão do revestimento pode ser calculado.

A equação matemática proposta na literatura para esse cálculo segue abaixo:

$$S = \frac{4d' E_s e^3}{3L^2 d(e+d)(1-\nu_s)} + \frac{4d' E_c (e+d)}{L^2 (1-\nu_c)} \quad (6)$$

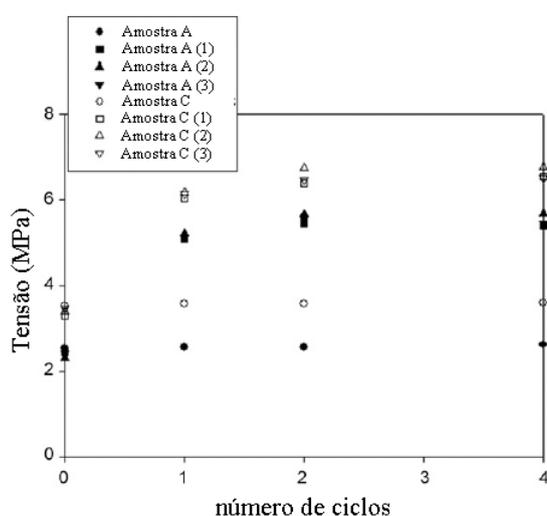
Onde  $d'$  – deflexão do substrato (m),  $E_s$  – módulo elástico do substrato ( $N/m^2$ ),  $E_c$  – módulo elástico do revestimento ( $N/m^2$ ),  $\nu_s$  – coeficiente de Poisson do substrato,  $\nu_c$  – coeficiente de Poisson do revestimento,  $e$  – espessura do substrato (m),  $d$  – espessura do revestimento (m) e  $L$  – distância entre a borda fixa e a borda defletida do substrato (m).

A Equação (14) assume que há boa adesão entre o revestimento e o substrato. Também assume que o limite elástico do substrato não é excedido e que o esforço é constante ao longo da espessura do revestimento.

O segundo termo da equação (14) contém um grande número de propriedades do revestimento que são difíceis de determinar, mas esse termo pode ser negligenciado desde que  $E_s \gg E_c$  e  $e \gg d$ .

O equipamento comercial, CoRI-Stressmeter foi utilizado para medir a deflexão no ensaio. Esse aparato permite medir tensões internas nos revestimentos orgânicos desde temperaturas de  $-40^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$  e também para uma variedade de UR. A evolução da tensão interna de um substrato não revestido, usada como referência, é sempre subtraída dos dados de tensão obtidos para um substrato revestido.

Os experimentos foram realizados em triplicatas para cada configuração testada. A Figura 18 mostra a evolução das tensões medidas para os revestimentos A e C como função do número de ciclos. As tensões medidas para as amostras não submetidas a ciclos térmicos foram realizadas após 24, 48, 72 e 96h em temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ , 50% UR). O valor de tensão se manteve praticamente constante tanto para A quanto para C, 2,5 MPa e 3,5 MPa, respectivamente. Para amostras submetidas a 1 ciclo térmico, um aumento significativo da tensão no revestimento foi observado para ambos os sistemas. As tensões variaram de 2,5 MPa até 5,1 MPa para o sistema A e de 3,5 MPa até 6,1 MPa para o sistema C após o primeiro ciclo. Realizadas as medidas de tensão ao final do segundo ciclo, foi notado um leve aumento em relação às medidas tomadas ao fim do primeiro ciclo. A tensão do sistema A alcançou 5,5 MPa e a do sistema C 6,5 MPa. Após o quarto ciclo, percebeu-se que as tensões nos sistemas se mantiveram estabilizadas e sem apresentar variações significativas, mostrando que as transformações físicas e químicas nos revestimentos ocorrem principalmente durante o primeiro ciclo térmico.



**Figura 18 - Tensão medida a  $23^\circ\text{C}$  – 50% UR como função do número de ciclos higrotérmicos para os sistemas A e C (PERERA e SCHUTYSER, 1994).**

O autor também realizou análises de impedância eletroquímica durante os ciclos térmicos, visando relacionar o aumento das tensões no revestimento com sua degradação. A Figura 19 mostra a evolução do módulo de impedância com o tempo para os sistemas submetidos a até 4 ciclos térmicos. De acordo com os diagramas, a impedância do sistema A apresentou menor suscetibilidade aos ciclos do que o sistema C.

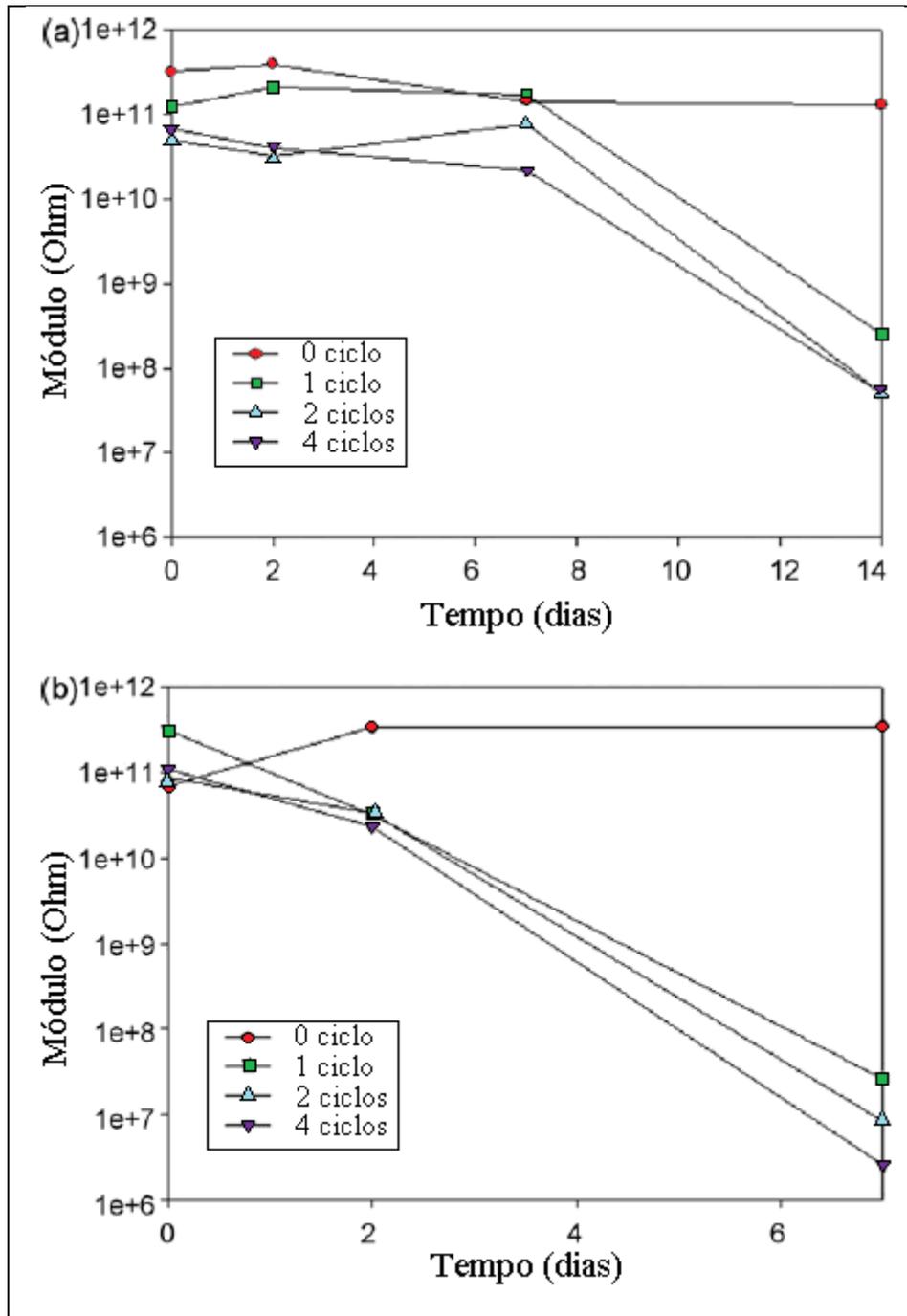


Figura 19 - Módulo de impedância a baixa frequência como função do tempo de imersão em NaCl 0,5M para o sistema A submetido a vários ciclos térmicos (a) e para o sistema C (b).

(PAPANICOLAOU, XEPAPADAKI e TAGARIS, 2009), evidenciaram os efeitos de ciclos e choques térmicos sobre um revestimento compósito de epóxi reforçado com fibras de vidro. As amostras eram submetidas a ciclos térmicos e em seguida submetidas a ensaios de tração.

Durante os ciclos térmicos, os compósitos foram submetidos à bruscas variações de temperatura entre  $-27^{\circ}\text{C}$  e  $50^{\circ}\text{C}$ . Como resultado do resfriamento rápido, a estrutura vítrea do compósito passa a existir em uma conformação de fora do equilíbrio. Contudo, mesmo utilizando a mais lenta taxa de resfriamento, ainda não é suficiente para toda a estrutura do compósito relaxar e atingir o equilíbrio. Consequentemente, a estrutura do material busca atingir a conformação de equilíbrio, que é função do tempo, acarretando alterações no volume e na entalpia da amostra. Naturalmente, esse processo é lento e depende de muitos fatores, mas também é responsável por alterações nas propriedades mecânicas, dielétricas e características difusivas do polímero no estado vítreo (MIJOVIC e LIANG, 1984).

Ao nível molecular, o caminho de volta ao equilíbrio envolve rearranjos moleculares e ocorrem em polímeros termorrígidos ou termoplásticos.

Durante a fadiga térmica, reações químicas adicionais podem ocorrer entre grupos remanescentes que não sofreram reações, levando a variações na densidade das ligações cruzadas que é responsável pelo aumento da rigidez e viscosidade do compósito. Geralmente, a carga tem maior módulo de elasticidade e baixo coeficiente de expansão em relação à matriz polimérica, o que induz a um acúmulo de tensões a baixas temperaturas. Assim, ao passo que o material é resfriado ocorre acúmulo de danos na interface carga-matriz devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica desses dois componentes, o que leva a microfissuras no compósito (HANCOX, 1998) e (OWENS e SCHOFIELD, 1988).

As microfissuras podem alterar as propriedades macromecânicas como resistência, dureza e, dependendo do material, estabilidade dimensional. Podem também nuclear macrofissuras e comprometer o desempenho do material.

Outro importante parâmetro responsável pelo acúmulo de tensões é o espaçamento entre as fibras de carga. A redução desse espaçamento deixa o material mais resistente, porém, mais propenso a apresentar microfissuras quando submetido a uma solicitação mecânica de magnitude superior a que o material pode resistir, já que este perde sua tenacidade.

Finalmente, um importante fator que afeta o desempenho de compósitos durante ciclos térmicos é a presença de água na estrutura do material. A presença de água na resina ou em suas microfissuras durante ciclos que envolvem baixas temperaturas aumenta a deterioração deste material. A água pode expandir durante o congelamento e causar tensão adicional e propagação das fissuras.

Estudos mostram que a água absorvida em revestimentos de epóxi induz uma plastificação, geralmente expressa por uma diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg) como. (ZHOU e LUCAS, 1999) propuseram que a variação da Tg do epóxi exposto a um ambiente de elevada umidade resulta em dois tipos de ligação de hidrogênio. Moléculas de água podem formar uma única ligação de hidrogênio com as cadeias poliméricas do epóxi (Tipo de ligação I), que perturba as de forças de Van der Waals entre as cadeias e as ligações de hidrogênio, resultando no aumento da mobilidade das cadeias. Assim, ela age como um plastificante causando uma grande diminuição de Tg, observado durante o aumento do teor de água. Em contrapartida, na fase de "saturação", um ligeiro aumento de Tg em função do tempo é observado em relação com a formação de uma rede de reticulação secundária, quando múltiplas moléculas de água formam ligações de hidrogênio com a rede de resina (Tipo de ligação II). Um esquema ilustrativo desses dois tipos de ligação é apresentado na Figura 20.

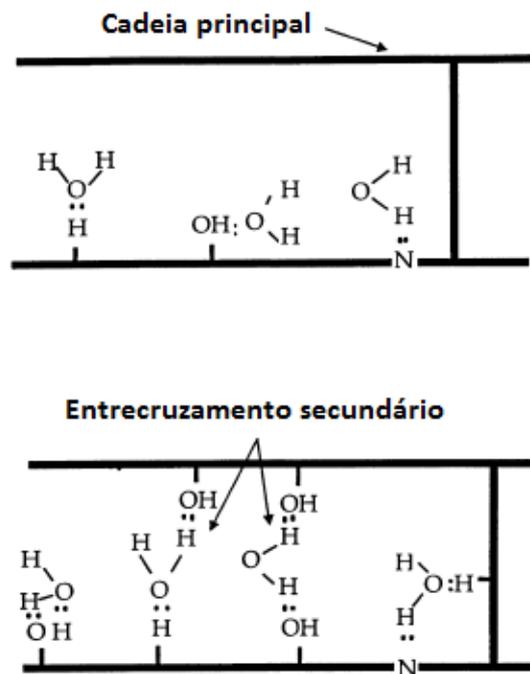


Figura 20 - Esquema ilustrativo dos tipos de ligação da água com materiais poliméricos conforme proposto por (ZHOU e LUCAS, 1999)

A compreensão da consequência dos dois mecanismos no comportamento mecânico é importante para as propriedades anticorrosivas de revestimentos orgânicos. Análise mecânica dinâmica (DMA) se mostrou uma ferramenta útil para estudar o efeito da entrada de água sobre a resposta viscoelástica dos polímeros, revestimentos orgânicos e compósitos poliméricos (XIAN e KARBHARI, 2007). (CHEN, DAVALOS, *et al.*, 2007) mostraram que a degradação das propriedades mecânicas, resistência à tração, especialmente de materiais expostos a condições higrotérmicas, depende largamente de vários parâmetros, tais como a duração da imersão, a temperatura e a solução (natureza e composição). Assim, as consequências da absorção de água são numerosas e complexas. Os principais efeitos relatados são geralmente uma evolução na altura do pico da curva de  $\tan(\delta)$  e na temperatura de transição vítrea, durante o envelhecimento higrotérmico. Mecanismos antagônicos parecem ocorrer: a plastificação e o aumento de rigidez, sem uma explicação clara. Foi sugerido que o primeiro resulta de um aumento da mobilidade da cadeia, relacionado com a ruptura das ligações de hidrogênio entre as cadeias (aumento de  $\tan(\delta)$ ) e que a segunda é uma consequência da penetração de água no volume livre da estrutura do polímero, reduzindo a mobilidade da cadeia (diminuição de  $\tan(\delta)$ )(XIAN e KARBHARI, 2007).

Merecem destaque neste item os efeitos de ciclos térmicos sobre o processo de envelhecimento de revestimentos orgânicos ou compósitos anticorrosivos. O aumento de temperatura resulta em aumento do volume livre nos revestimentos facilitando a entrada de água no material. Se a elevação da temperatura ultrapassar a  $T_g$  esse efeito é muito mais importante. A entrada de água promove a plastificação do material quebrando ligações do tipo Van der Waals, mas também pode formar múltiplas ligações de hidrogênio com as cadeias poliméricas enrijecendo o material. Se o resfriamento ao estado vítreo for rápido, não há tempo para dessorção de tanta água que ficará aprisionada aumentando o nível de tensão na estrutura. O revestimento, então, pode perder aderência e desenvolver microfissuras, contribuindo para sua degradação de forma irreversível. Como nesta dissertação o objetivo é avaliar os efeitos térmicos sobre revestimentos considerados de alto desempenho em condições de extrema agressividade, serão escolhidas temperaturas acima e abaixo das  $T_g$ s. Uma descrição completa da metodologia adotada é apresentada no próximo capítulo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DOS REVESTIMENTOS

Foram avaliados cinco revestimentos comerciais fabricados por Multimetall, Sauereisen, Resinar e Chesterton que serão referenciados como A, C, D, E e F. A ordem em que os códigos são apresentados não tem relação com a ordem de citação dos fabricantes a fim de evitar a relação dos resultados com os produtos comerciais. As características apresentadas em seus boletins técnicos estão resumidas a seguir:

A: 100% sólidos. Resina epóxi modificada de dois componentes com agente de cura ciclo alifático de amina com cargas cerâmicas. Resistência à imersão contínua em soluções aquosas na faixa de pH 2-14. Temp. máx. para serviço úmido de 110<sup>0</sup>C e serviço seco 150<sup>0</sup>C; resistência a choque térmico e mecânico. Espessura nominal: 750-1000 µm, em 1 ou 2 camadas. Cura para serviço: 48 hs a 25<sup>0</sup>C ou 4 hs a 70<sup>0</sup>C ou 12hs a 50<sup>0</sup>C. Para serviço com fluxo dinâmico e abrasão deve ser pós-curado a 95<sup>0</sup>C durante 12 hs antes de entrar em serviço. Exige limpeza ao metal branco (Sa3/SSPC-SP5), perfil de rugosidade 75-125µm.

C: Produto polimérico com carga metálica e cerâmica. Oferece resistência contra erosão, abrasão, cavitação ou corrosão em serviço seco ou úmido. Resistência química a ácidos, álcalis, sais e gases. Temp. máxima de serviço 260<sup>0</sup>C. Cura plena em 48 hs a 25<sup>0</sup>C. As propriedades podem melhorar com pós-cura por 2-4 hs a 65-100<sup>0</sup>C.

D: Revestimento epóxi novolac reforçado com flocos de vidro. Tratamento de superfície: metal quase branco (Sa 2 ½ /SSPC-SP 10) com rugosidade mínima de 75 µm. Tempo de cura 8 horas ao ambiente, mais 5 horas a 150<sup>0</sup>C com uso de ar quente.

E: Revestimento epóxi novolac reforçado com carga cerâmica. Tratamento de superfície: metal quase branco (Sa 2 ½ /SSPC-SP 10) com rugosidade mínima de 75 µm. Tempo de cura 8 horas ao ambiente, mais 5 horas a 150<sup>0</sup>C com uso de ar quente.

F: Epoxy Novolac reforçado com fibra de vidro. 100% de sólidos. Espessura nominal 1016 µm,. Resistência a choque térmico, meios fortemente oxidantes e ácido sulfúrico.

Temperatura máxima de serviço seco 82°C. Exige limpeza ao metal branco (Sa3/SSPC-SP5), perfil de rugosidade 64µm. Tempo de cura mínimo de 72hs a 18°C. O revestimento completo consiste de primer e acabamento.

Separadores de óleo/água, trocadores de calor, condensadores, evaporadores e bombas de água quente são exemplos de equipamentos para os quais esses revestimentos são indicados.

## 3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

### 3.2.1 Preparação do substrato e aplicação dos revestimentos

O substrato metálico utilizado foi Aço C-Mn A 516 Gr 60 com espessura de 6 mm na forma de chapas com dimensões de 140 x 90 mm<sup>2</sup>.

A superfície metálica foi desengraxada com xileno e jateada com granalha de aço tipo G-25 e G-40 até o padrão Sa 3. O perfil de rugosidade atingido pelos corpos de prova variou entre 80 -100 µm. Após o jateamento, as chapas foram novamente tratadas com xileno a fim de retirar qualquer resíduo e então os revestimentos foram aplicados com trincha em uma demão cruzada. O revestimento F é o único que possui duas camadas: primer e acabamento. Não houve tratamento de pós cura para nenhum revestimento. Após aplicação, as amostras permaneceram no ambiente do laboratório por pelo menos 30 dias antes do início de qualquer ensaio.

A seleção das amostras foi feita de acordo com dois critérios, nesta ordem: i) inspeção visual; ii) medidas de espessura seca. As medidas de espessura seca foram feitas com o instrumento ELCOMETER 456 em nove pontos distribuídos uniformemente em cada face das amostras. Foi admitida uma variação na espessura seca das amostras que será considerada na apresentação e discussão dos resultados.

### 3.2.2 Filmes livres

Filmes dos revestimentos foram preparados, com extensor com regulagem de espessura, sobre finas placas de teflon. Após cura, o filme era removido do teflon e cortado nas dimensões de 50 x 50 mm para medidas de impedância eletroquímica. A espessura média dos filmes é semelhante àquelas apresentadas na Tabela 7.

### **3.2.3 Amostras para DMA**

Os corpos de prova utilizados no ensaio de DMA foram extraídos de filmes de revestimentos através de corte utilizando uma retificadora. Foram obtidas amostras com dimensões de 6,5 x 30 mm com espessura ajustada para a faixa de 0,7 - 0,8 mm com polimento. O comprimento útil das amostras, ou seja, o espaço entre as garras, que prendem as amostra para a realização do DMA, era de 10 mm.

### **3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Foram cortadas amostras com dimensões de 6 x 6 mm e 1 mm de espessura, nas conformações transversal e longitudinal. As amostras foram embutidas em resina epóxi para melhor fixação ao suporte do microscópio.

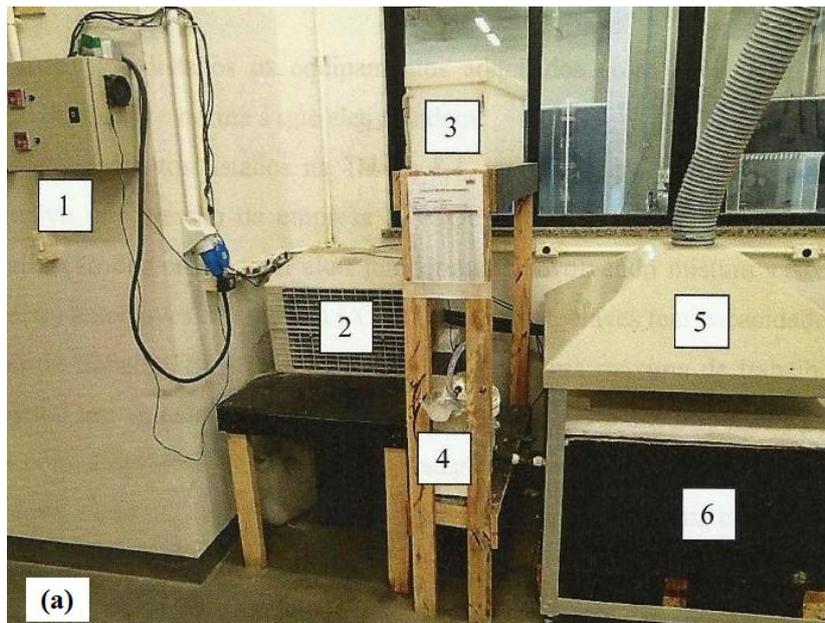
## **3.3 ENSAIOS DE CORROSÃO**

### **3.3.1 Imersão em NaCl 3,5%**

Amostras foram imersas em solução de NaCl 3,5% a temperatura ambiente. Após 8 meses, houve retirada dessas amostras para avaliação de desempenho por medidas de impedância e de aderência.

### **3.3.2 Ensaio de ciclo térmico**

O ensaio de ciclo térmico foi realizado num trocador de calor projetado no LNDC, Figura 21. O sistema consiste em uma base de alumínio aletada, que dava suporte às amostras. Os ciclos térmicos eram promovidos por uma resistência revestida com teflon posicionada na parte inferior da cuba. O resfriamento era feito por uma serpentina na qual circulava gás refrigerante, fabricada com o mesmo material da resistência, posicionada na parte superior da cuba. Essa disposição da resistência e da serpentina foi projetada para incentivar a convecção natural, alcançando distribuição de temperatura uniforme no sistema.

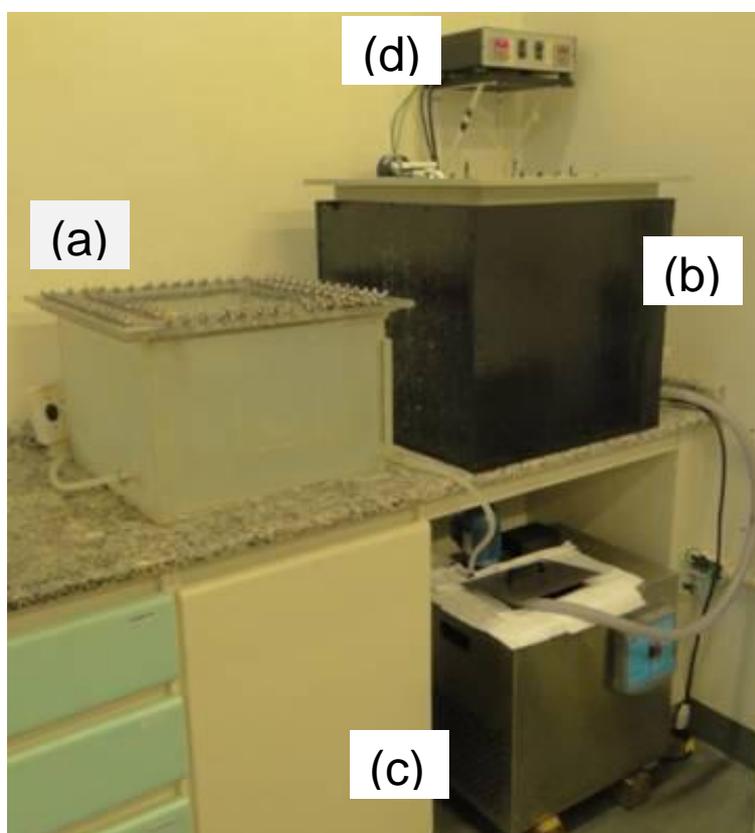


**Figura 21 - (a) Montagem experimental para a realização dos ensaios de ciclo térmico: 1 – Dispositivo de controle; 2 – Compressor com gás refrigerante; 3 – Água para reposição do nível de solução; 4 – Bóia para controle de nível da solução; 5 – Coifa para exaustão dos vapores durante o ciclo de aquecimento; 6 – Cuba com isolamento térmico. (b) Vista interna da cuba, com visualização dos espaços onde as amostras ficavam alojadas entre as aletas.**

As amostras ficaram imersas em solução de NaCl 3,5% e submetidas a ciclos de temperaturas de 15°C e 80°C, com o tempo de permanência em cada temperatura de 24h, incluindo o tempo médio de troca das temperaturas que era de 6hs. A troca de temperatura era feita com controle eletrônico.

### 3.3.3 Ensaio de choque térmico

As amostras também foram submetidas a variações bruscas de temperatura, caracterizando o ensaio de choque térmico. Foram utilizadas duas cubas operando em temperaturas de 15°C e 80°C em solução de NaCl 3,5%. A cuba de aquecimento possui resistências instaladas no fundo e a temperatura era mantida constante com o auxílio de um termostato. A cuba de resfriamento foi construída em acrílico e encamisada, o resfriamento era promovido por um banho termostático de circulação externa. O sistema é mostrado na Figura 22. A troca de temperatura era feita manualmente num tempo de duração inferior a 1 minuto.



**Figura 22 - Sistema onde foi realizado o ensaio de choque térmico, composto por: (a) cuba em acrílico (sistema frio), (b) cuba em polipropileno (sistema quente), (c) banho termostático de circulação externa e (d) controlador.**

As amostras submetidas a variações térmicas foram inicialmente colocadas no dispositivo de ciclos térmicos por dois meses. Após esse período, seu desempenho foi caracterizado com medidas de impedância eletroquímica. Em seguida, as amostras foram divididas em dois grupos: um grupo retornou para o ensaio com ciclos térmicos e o outro grupo foi colocado no ensaio com choques térmicos. A cada 10 ciclos ou

choques, amostras em duplicata eram retiradas para medidas de impedância e retornavam aos respectivos ensaios. Após 30 ciclos e 30 choques os ensaios foram encerrados. Ao final, além das medidas de impedância, foram realizadas medidas de aderência pelo método de pull off.

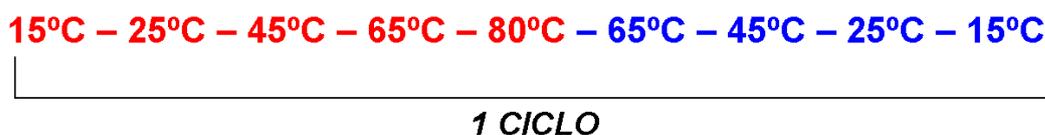
Nos ensaios térmicos também foram colocados filmes livres de cada revestimento para caracterização do envelhecimento com medidas de DMA.

### 3.4 ANÁLISES COMPLEMENTARES

#### 3.4.1 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-eletrodo era de platina com grande área superficial e o eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como referência. A área de medida foi aproximadamente 20 cm<sup>2</sup>. Esses resultados são apresentados com Diagramas de Bode e com gráficos do módulo da impedância em baixa frequência em função do tempo de ensaio.

Foram realizadas medidas de impedância também em filmes livres durante ciclos de temperatura, que variavam de 15°C a 80°C conforme o esquema da Figura 23, que ilustra um ciclo completo constituído pela etapa de aquecimento e resfriamento.



**Figura 23 - Ciclo de temperatura a que os filmes foram submetidos.**

Dessa forma, foram realizados 30 ciclos nos filmes de cada revestimento. A montagem experimental pode ser vista na Figura 24, onde foram utilizadas células de vidro encamisadas e a variação de temperatura era realizada por um banho termostático. Note que o sistema foi montado dentro de uma caixa de Faraday para minimizar os efeitos de interferências externas durante as medidas de impedância eletroquímica que eram realizadas periodicamente em cada patamar de temperatura. O tempo de mudança

entre as temperaturas era de 30 min. e o tempo de permanência em cada patamar era de 60 min. para possibilitar as medidas de impedância.



**Figura 24 - Montagem experimental para medidas de impedâncias em filmes livres. Configuração de quatro eletrodos.**

### **3.4.2 Calorimetria Diferencial – DSC**

As medidas de DSC foram realizadas usando o equipamento DSC Q100 (TA Instrument), Figura 25. As análises foram realizadas de acordo com o seguinte procedimento:

- ✓ Equilíbrio a  $-50^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ Aquecimento até  $150^{\circ}\text{C}$ -  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (1º aquecimento);
- ✓ Resfriamento até  $-50^{\circ}\text{C}$ -  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (resfriamento);
- ✓ Aquecimento até  $150^{\circ}\text{C}$ -  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (2º aquecimento);



**Figura 25 - DSC Q100 (TA Instrument).**

### **3.4.3 DMA**

O equipamento é o DMA 8000 da Perkin Elmer. Foram realizadas varreduras de temperatura para a determinação das propriedades viscoelásticas e das Tgs dos revestimentos. 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 no ensaio de ciclo e choque térmico foram ensaiados para evidenciar o efeito dessas condições nas propriedades mecânicas dos revestimentos. O método de ensaio utilizado foi o de tração. Nas Figuras 26 e 27 podemos ver o equipamento e o detalhe de fixação das amostras, respectivamente. A amplitude de deformação foi de 0,05% estimada com base na parte linear de curvas convencionais tensão vs. deformação. Essas curvas foram obtidas no próprio equipamento de DMA com amostras novas a temperatura ambiente. A velocidade de tração foi 0,4 N/min até 10N que é o limite do equipamento. Na verdade as curvas obtidas indicaram um limite de 0,04% de deformação em sua primeira região linear. No entanto, as medidas realizadas com esse valor de amplitude apresentaram um alto grau de dispersão. O aumento para 0,05% melhorou significativamente esse problema. Consideramos que a utilização deste parâmetro não compromete os resultados já que somente serão avaliadas tendências no comportamento dos revestimentos e as medidas não serão utilizadas para fins quantitativos.



Figura 26 - Equipamento de DMA (Perkin Elmer 8000).



Figura 27 - Detalhe das garras móvel e fixa que prendem o corpo de prova para realização do ensaio de DMA pelo método de tração.

#### 3.4.4 Ensaio de Aderência

As medidas de aderência foram feitas pelo método de *pull off* de acordo com a norma (ASTM D4541 - 02 Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, 2002). O ensaio consiste na colocação de tarugos de Al com 12,5 mm de diâmetro sobre a superfície do revestimento pela utilização de adesivo. Após a cura do adesivo selecionado, aproximadamente 72 horas, é então aplicada força trativa crescente até que arrancamento do tarugo. É através da quantificação desta força e da inspeção visual na área do arranque que se caracteriza a aderência do revestimento. No relato deve constar: a força no momento do arranque e o tipo de falha observado. As falhas podem ser coesivas nas camadas do revestimento ou adesivas nas interfaces. Considera-se o metal de base como camada A e a superfície do tarugo como camada Z. As letras intermediárias do alfabeto corresponderiam a diferentes camadas de revestimento. Por exemplo, no caso de um revestimento com uma

única camada que apresentasse falha na interface com o metal, ter-se-ia uma falha adesiva do tipo A/B. Se a falha ocorresse na matriz do revestimento sem exposição do metal ter-se-ia uma falha coesiva do tipo B. Na mesma área de arrancamento podem ocorrer falhas de tipos diferentes. No relato deve-se também estimar a porcentagem de cada falha nessas áreas.

O grau de aderência de cada revestimento, antes e a cada retirada de amostras dos ensaios de corrosão, foi medido com equipamento PATTI 110 Coatings and Adhesive Tester, pistão F8, Figura 28. Como a maioria dos revestimentos apresentava irregularidades na superfície, decorrentes do processo de sua aplicação, foi necessário fazer um polimento leve antes da colocação do tarugo. Como os revestimentos eram muito duros, o polimento foi feito com dremel assegurando-se de que o desgaste da espessura do revestimento era desprezível. Em seguida, as amostras eram lavadas em água corrente para retirada dos resíduos e secas com ar comprimido. Os tarugos foram jateados com microesfera de vidro e limpos com ultra-som em banho de álcool etílico durante 20 minutos. Depois de secos em ar frio, os tarugos eram colados com adesivo RENGEL SW 404 BR (Resina Epóxi Bisfenol A). Os resultados são apresentados considerando o tipo de falha e força aplicada ao dolly. O tipo de falha variou entre:

- i) falha com exposição do substrato, que se denominou aderência (A/B);
- ii) falha entre as camadas do revestimento, que se denominou intercamadas (B/C). Isso só aconteceu para o revestimento F porque era o único com duas camadas (primer +acabamento);
- iii) falha na matriz do revestimento, que se denominou coesão (B ou C);
- iv) falha nas interfaces com a cola (B/Y ou C/Y ou Y/Z).

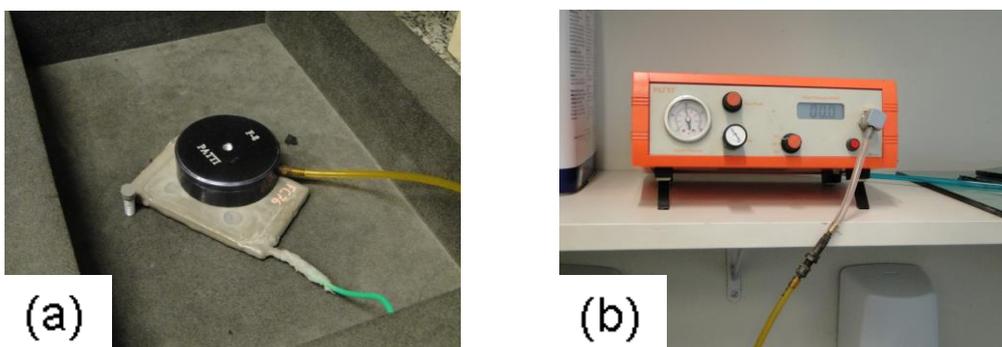


Figura 28 - (a) detalhe do pistão de arrancamento com o tarugo enroscado na posição central adesivado sobre amostra revestida; (b) fotografia do equipamento PATTI 110.

### 3.4.5 MEV

Amostras dos revestimentos embutidas em resina epóxi com dimensões de 6 x 6 mm e 1 mm de espessura passaram por corte transversal e longitudinal com uma serra de precisão (ISOMET 1000). Após o corte, as amostras foram polidas com lixa #1500 e recobertas com ouro. O microscópio utilizado foi o EVO MA 25.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS AMOSTRAS REVESTIDAS

#### 4.1.1 Medidas de impedância

O principal mecanismo de proteção anticorrosiva de um revestimento é a sua atuação como barreira entre o meio corrosivo e o substrato em que foi aplicado. O tempo de exposição do revestimento ao meio corrosivo reduz o seu desempenho gradativamente. Uma técnica eletroquímica capaz de caracterizar essa cinética de deterioração é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Nas Figuras 29 e 30 estão resultados de impedância inicial dos revestimentos e após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%, respectivamente. Comparando o comportamento de cada revestimento nessas figuras observa-se que os revestimentos A, D, E e F caracterizam-se por comportamento puramente capacitivo com impedâncias de aproximadamente  $10^{12} \Omega \text{ cm}^2$  nas medidas iniciais. Após 8 meses de ensaio começa a se definir comportamento RC, porém as impedâncias permanecem muito altas. O revestimento C se caracteriza por comportamento RC com impedâncias de aproximadamente  $10^{11} \Omega \text{ cm}^2$ . Após 8 meses de ensaio a impedância de C diminuiu cerca de uma ordem de grandeza.

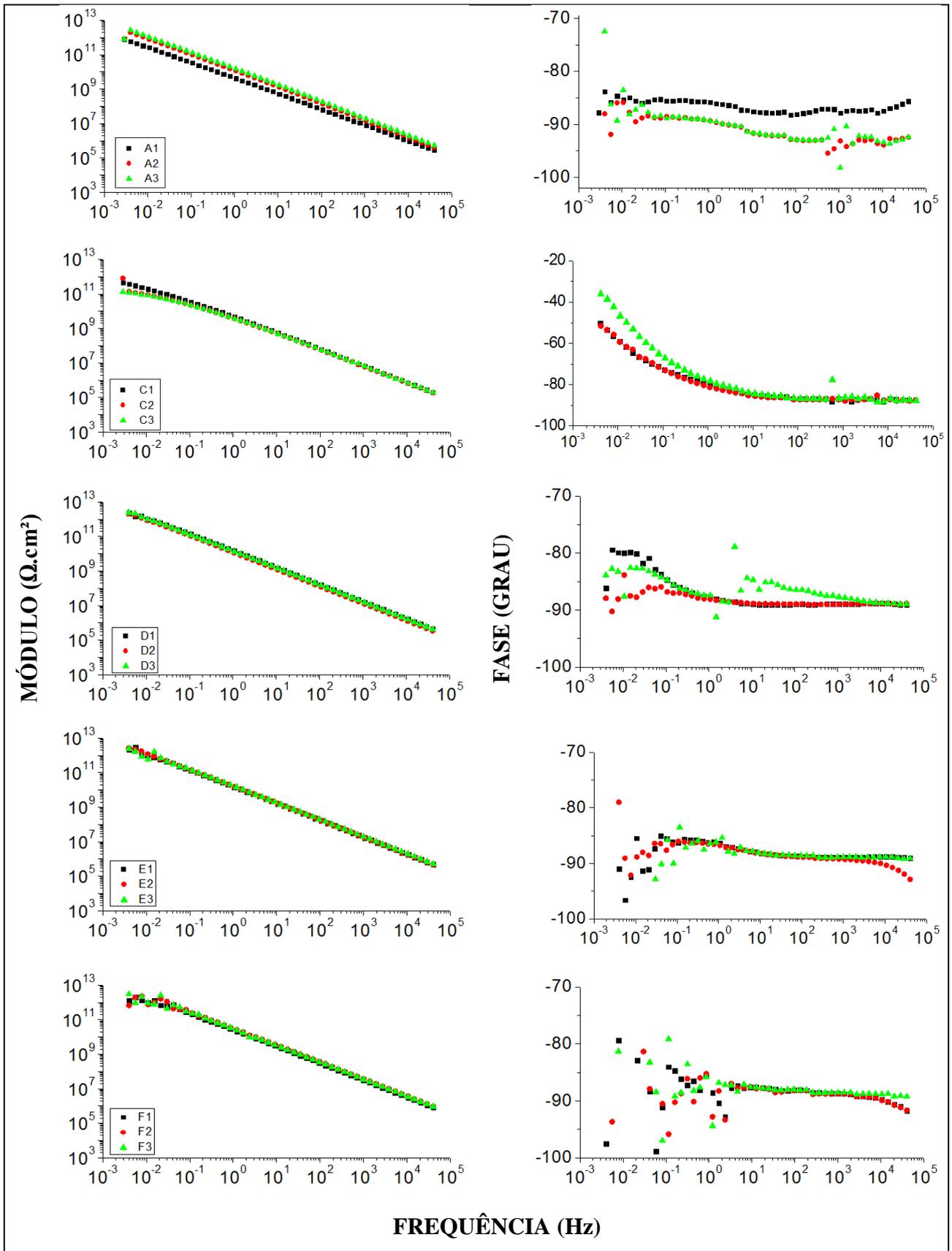


Figura 29 – Impedância inicial dos revestimentos. Amostras em triplicata.

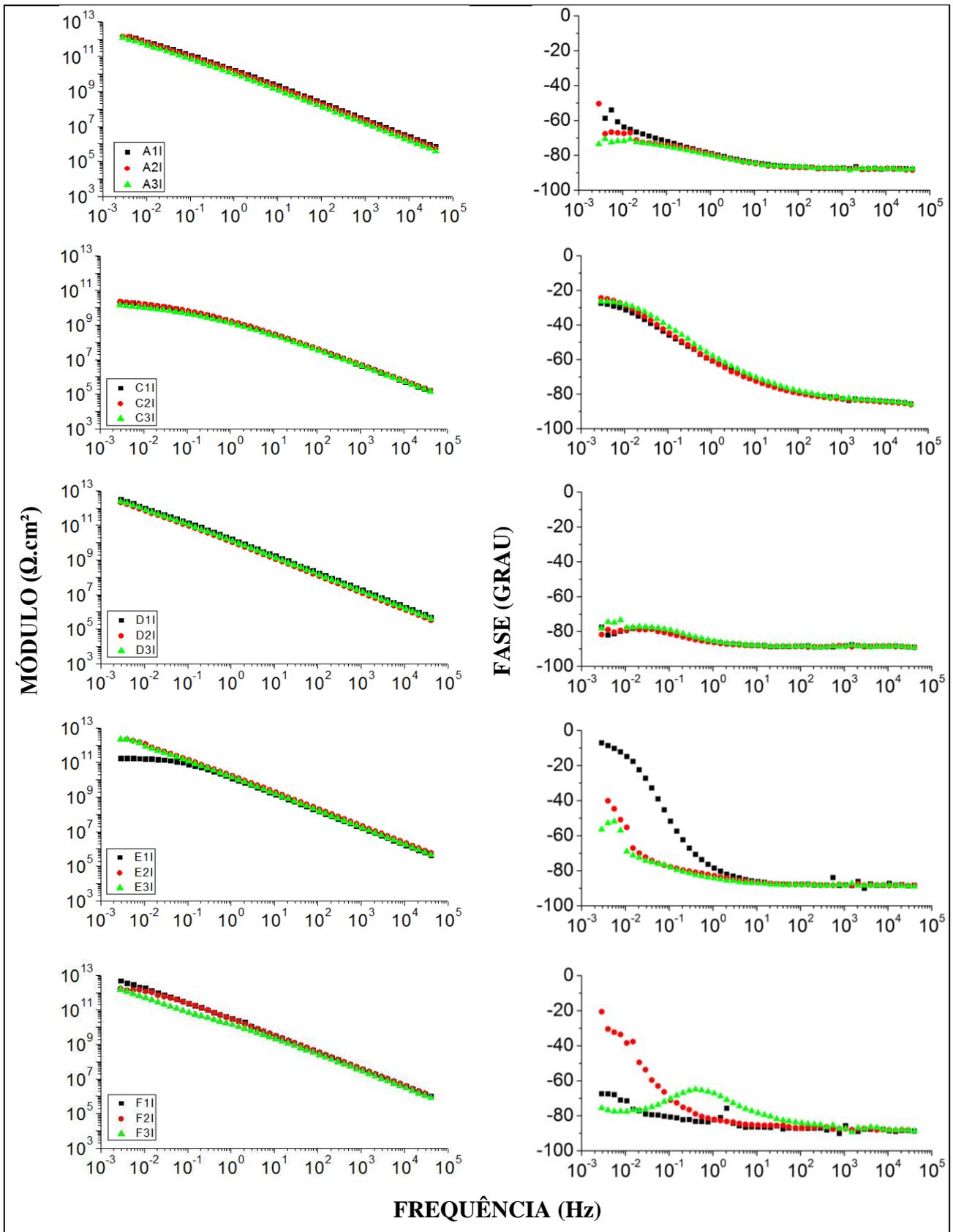


Figura 30 - Impedância dos revestimentos após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%. Amostras em triplicata.

Esses mesmos revestimentos foram avaliados por (AGURA, 2013) em condições de alta temperatura na presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Ele verificou que as menores impedâncias medidas para o revestimento C não podem ser relacionadas com piores propriedades de barreira em comparação com os demais revestimentos. Como o revestimento C possui partículas metálicas em sua formulação, isso pode justificar as menores impedâncias, já que os metais possuem constante dielétrica muito elevada. Efetivamente, ensaios de permeabilidade ao vapor d'água confirmaram que as propriedades de barreira do revestimento C são comparáveis aos demais revestimentos.

Com o objetivo de avaliar o efeito de variações de temperatura sobre o desempenho desses mesmos revestimentos, uma outra batelada de amostras foi submetida a ensaio de imersão no mesmo eletrólito, NaCl 3,5%, com ciclos térmicos de 24 horas a 15 e 80°C, sendo o tempo de troca das temperaturas de aproximadamente 6 horas.

As Figuras 31 a 35 mostram os resultados de impedância para os revestimentos A, C, D, E e F após 2 meses de ensaio de ciclo térmico, o que corresponde a 30 ciclos. A fim de facilitar a evidência do efeito acelerador de envelhecimento dos ciclos térmicos, as medidas com amostras submetidas a simples imersão em NaCl 3,5% durante 8 meses são novamente apresentadas nessas figuras.

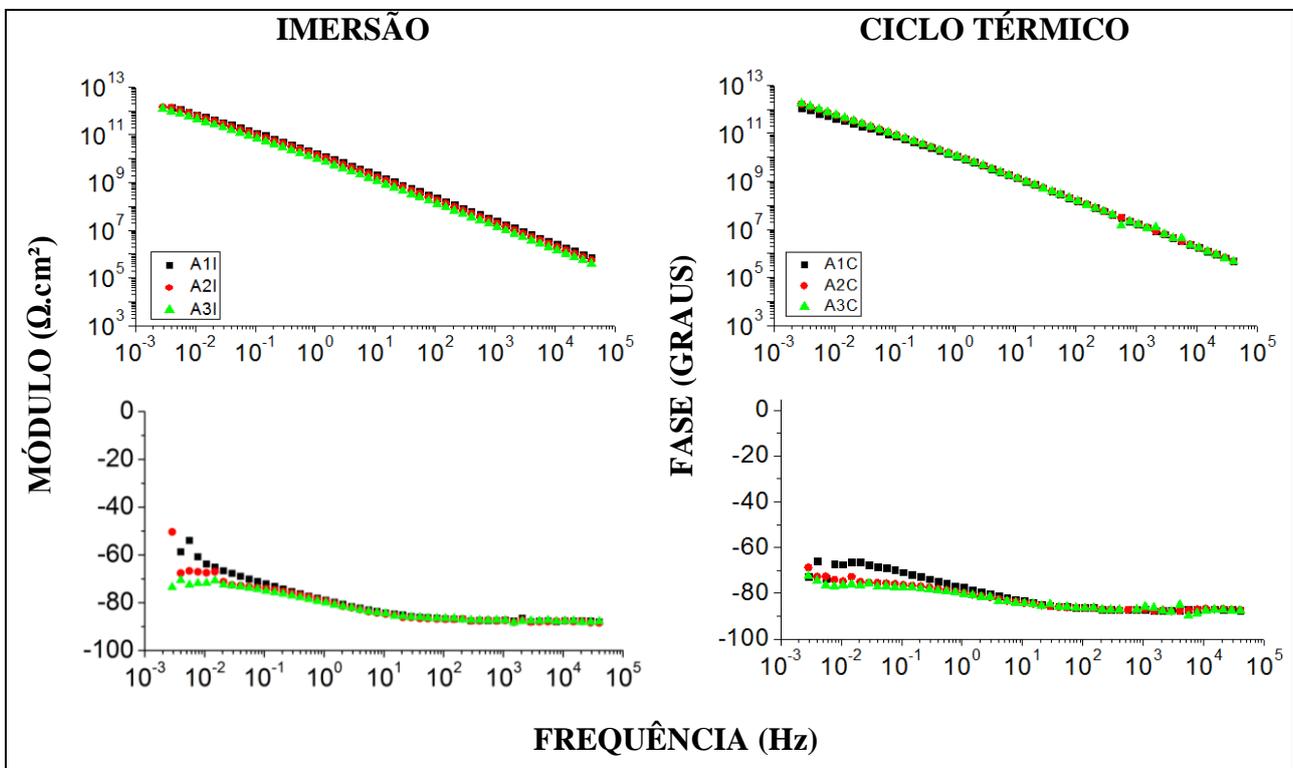


Figura 31 - Diagramas de Bode do revestimento A. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.

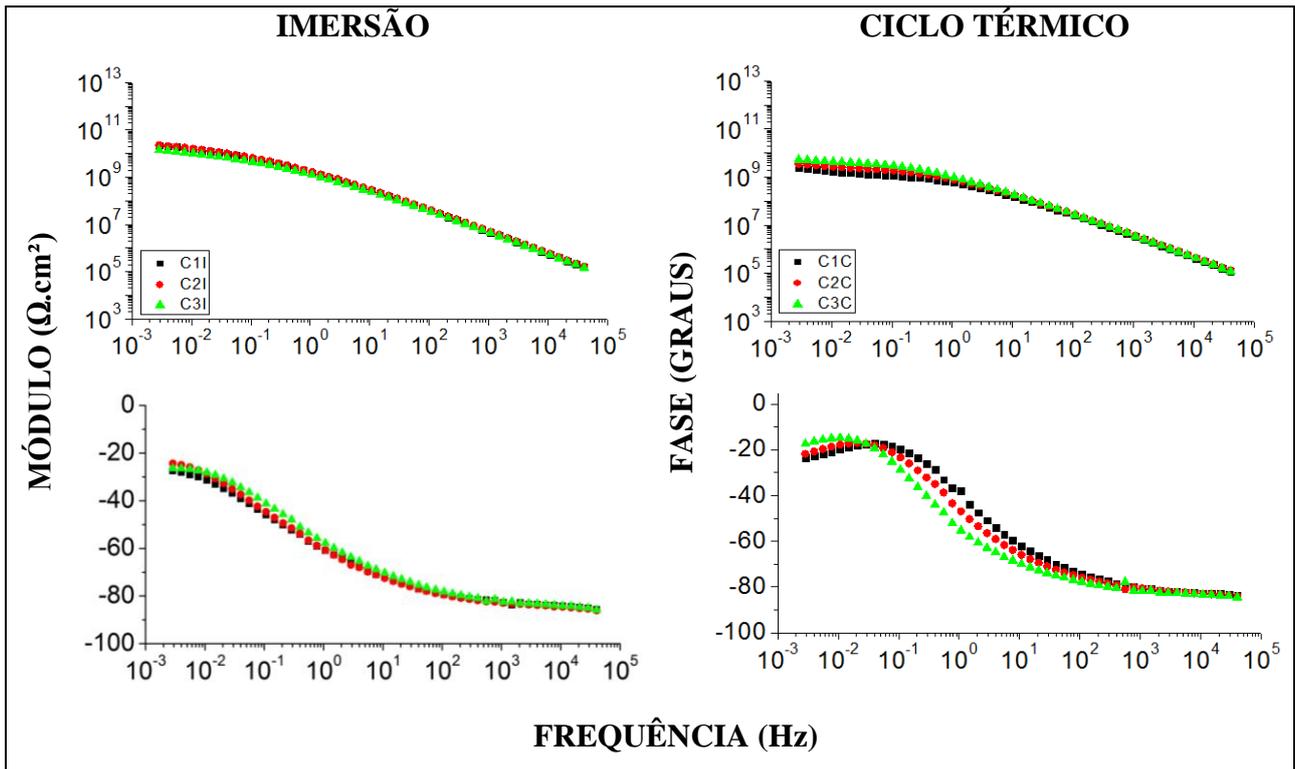


Figura 32 - Diagramas de Bode do revestimento C. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.

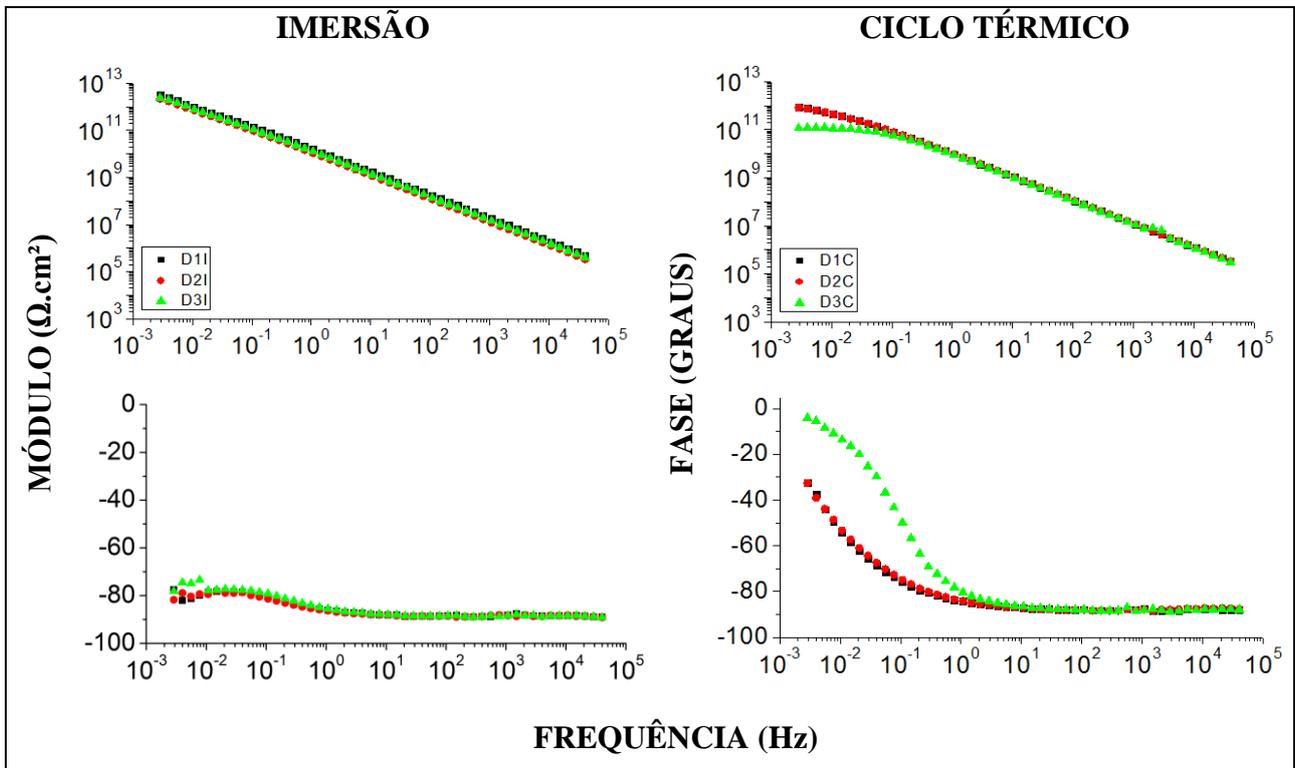


Figura 33 – Diagramas de Bode do revestimento D. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.

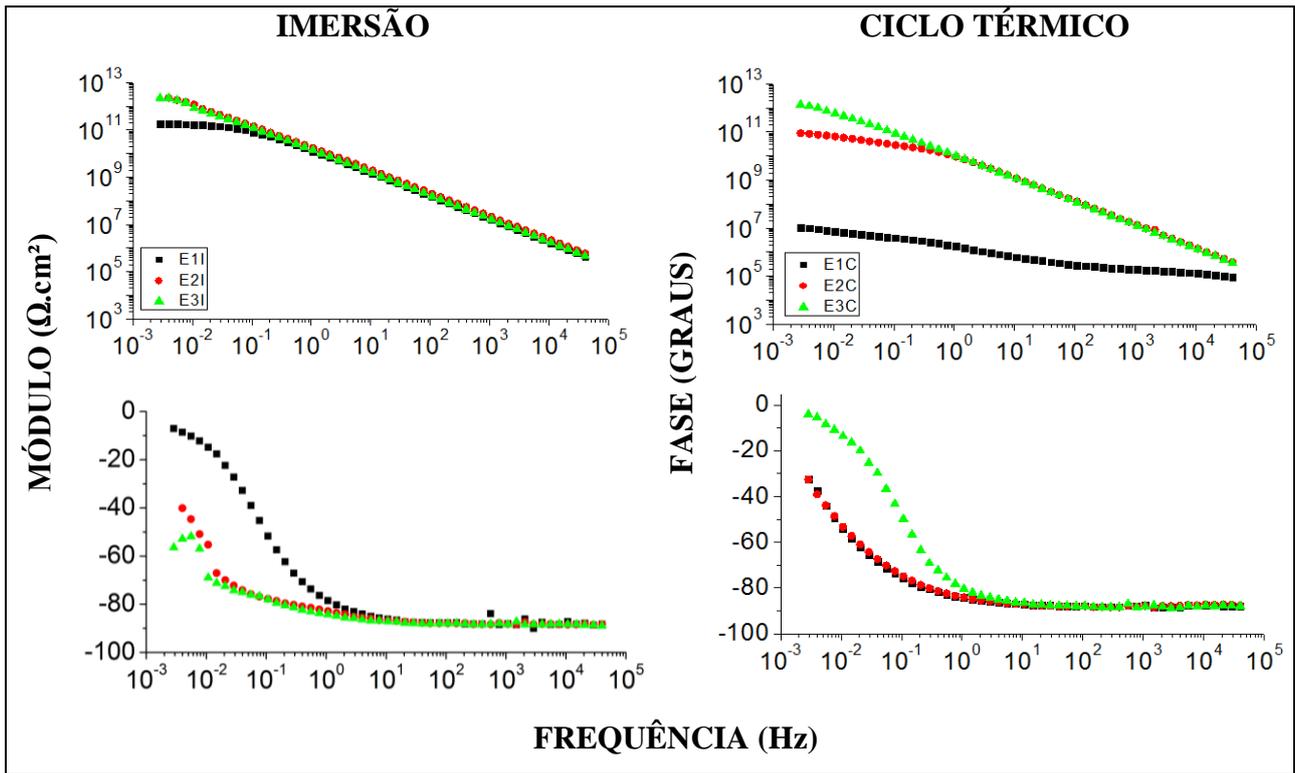


Figura 34 – Diagramas de Bode do revestimento E. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.

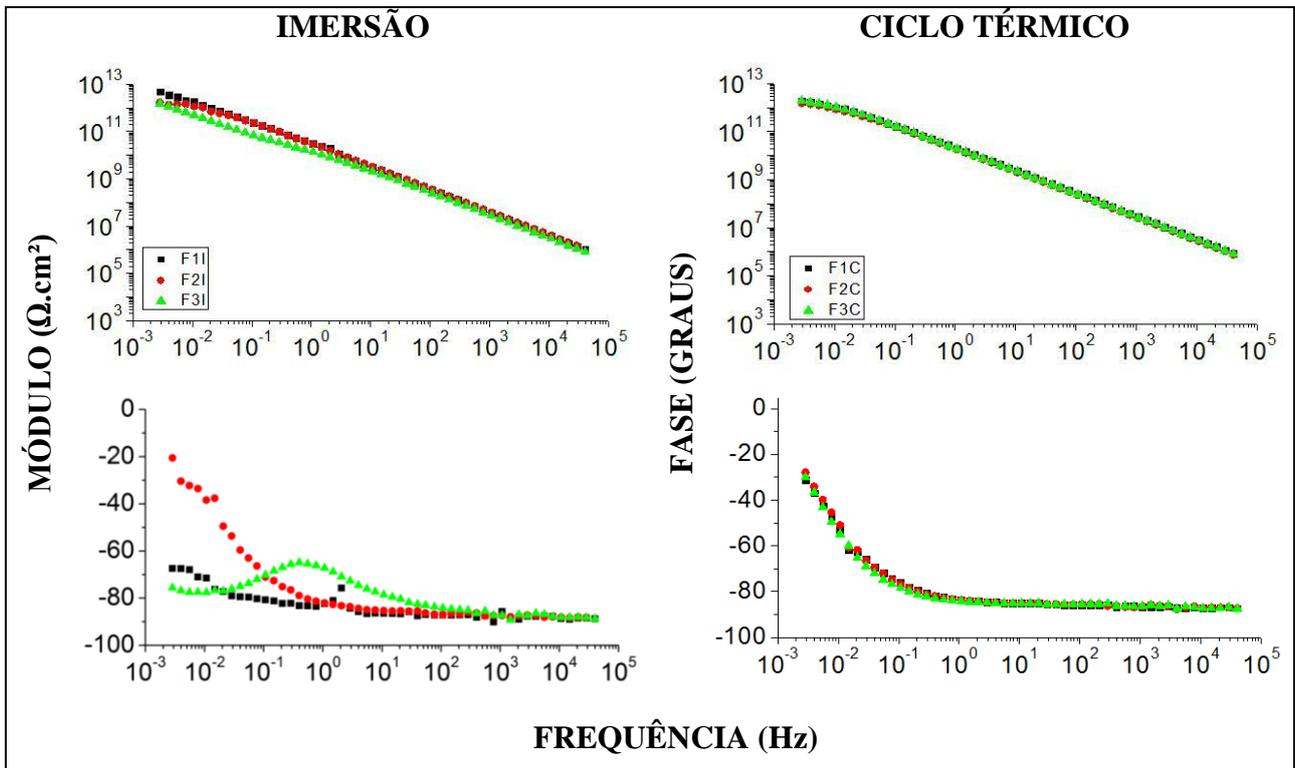


Figura 35 – Diagramas de Bode do revestimento F. Medidas com 8 meses de simples imersão e após 2 meses de ensaio com ciclo térmico.

Comparando a impedância de cada revestimento nas duas condições de ensaio, 8 meses em simples imersão e 2 meses com ciclo térmico, verifica-se comportamentos

distintos. O revestimento A apresentou praticamente as mesmas características nas duas condições. O revestimento C teve a impedância diminuída de uma ordem de grandeza e define-se melhor o arco capacitivo. O ciclo térmico também acelerou a diminuição da impedância do revestimento D. Com 8 meses havia comportamento puramente capacitivo e com apenas 2 meses de ciclo térmico já se observa comportamento RC, sugerindo perda de propriedade de barreira. No revestimento E a aceleração do envelhecimento pelo ciclo térmico foi significativa. As amostras não apresentam comportamento reprodutivo, mas percebe-se diminuição da impedância e o aparecimento de múltiplas constantes de tempo. O revestimento F não mostrou suscetibilidade ao ciclo térmico até o tempo de ensaio considerado.

De acordo com esses resultados, foi observado que dois meses de ciclo térmico foram suficientes para alguns revestimentos atingirem impedâncias menores que aquelas obtidas para 8 meses de imersão em temperatura ambiente. Nesta etapa do trabalho, decidiu-se dividir as amostras, que até então estavam submetidas a ciclos térmicos, em dois grupos: um grupo prosseguiu com os ciclos e o outro grupo foi direcionado para ensaio com choque térmico. Nesse ensaio não existe transição entre as temperaturas. As amostras são retiradas de uma cuba com solução a 80°C e imediatamente colocadas em outra cuba a 15°C. A partir de então, a contagem dos ciclos foi reiniciada e os ensaios seguiram por mais 30 ciclos e 30 choques respectivamente. O objetivo foi acelerar o processo de envelhecimento térmico dos revestimentos para, possivelmente, conseguir-se uma melhor diferenciação de desempenho entre eles.

Como se pôde observar nas Figuras 31 a 35, com a variação do módulo da impedância em baixas frequências foi possível diferenciar o comportamento dos revestimentos. Portanto, com o objetivo de simplificar a apresentação dos resultados, resolveu-se adotar este parâmetro para discutir o comportamento dos revestimentos na continuação do trabalho. Especificamente, o módulo da impedância medido a 4 mHz será usado como critério de comparação entre o desempenho dos revestimentos submetidos a ciclos e choques de temperatura.

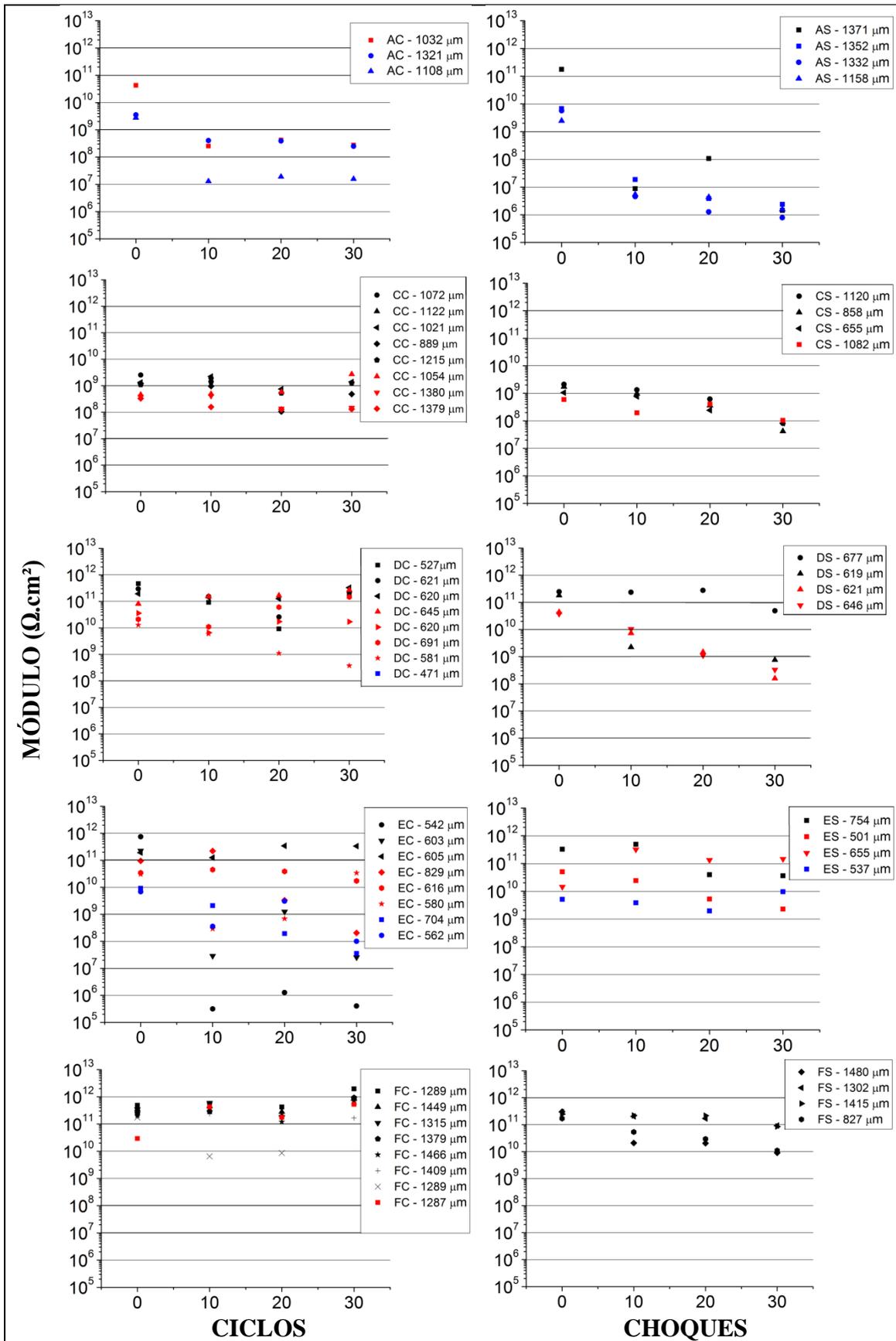


Figura 36 – Módulo da impedância medido a 4mHz para amostras revestidas com A, C, D, E e F durante ensaios com ciclos e choques térmicos.

Na Figura 36 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 entre 15 e 80°C. 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. Esse aspecto pode ser melhor visualizado na Figura 37, onde são mostradas as impedâncias iniciais e após ensaios de ciclo e choque térmico em função das espessuras das amostras. Como pode ser visto, a variação da impedância com a espessura é aleatória. A variação da impedância de espessura foi decorrente da dificuldade de aplicação dos revestimentos, todos muito viscosos, com alto teor de carga mineral e tempo de gel abreviado. Por exemplo, as amostras AC-1032 e AC-1321, com cerca de 300µm de diferença na espessura, tiveram impedâncias similares até 30 ciclos. O mesmo ocorreu para as amostras CC-889 e CC-1380.

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. 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 36 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.

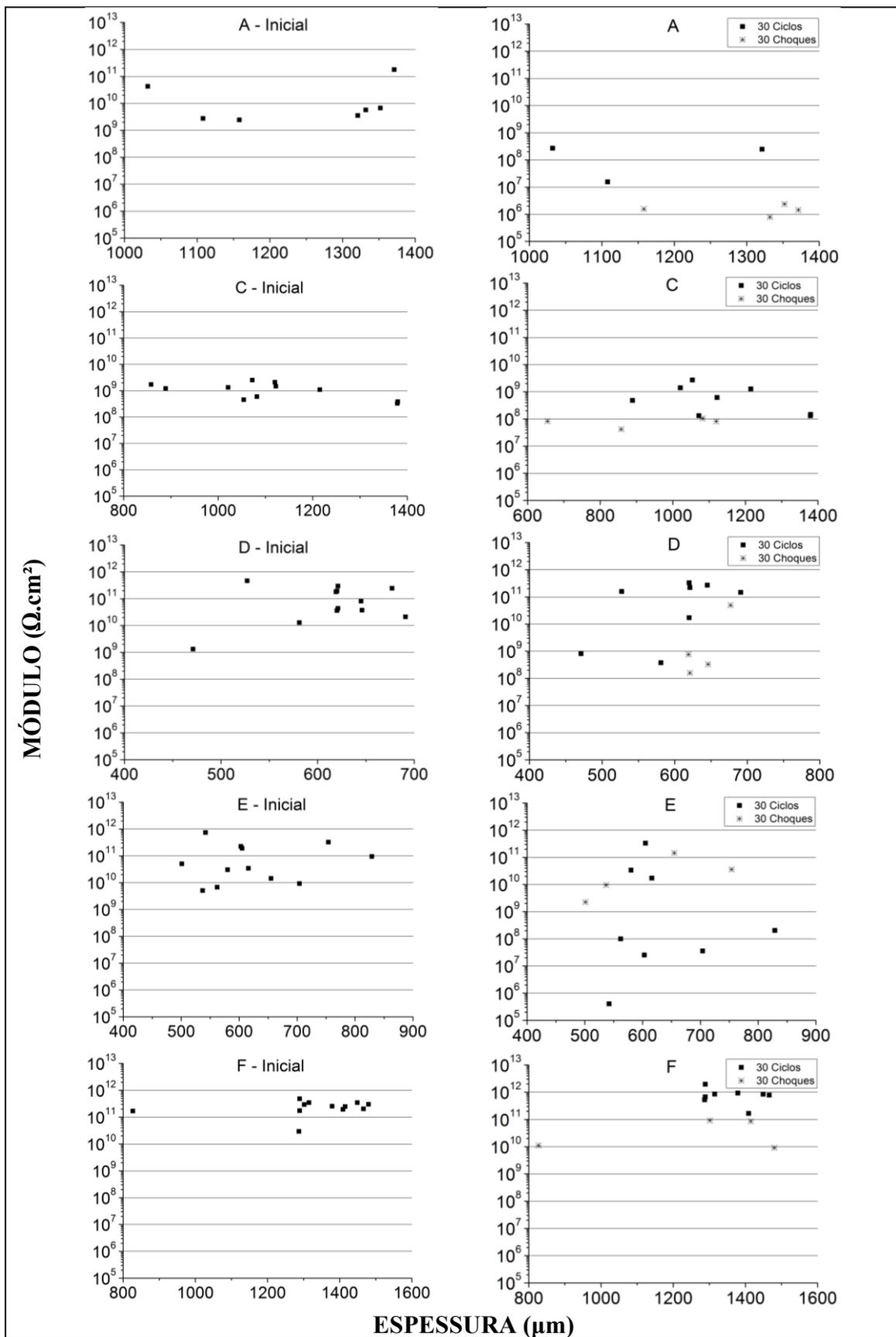


Figura 37 – Medidas do módulo da impedância a 4mHz para as amostras, iniciais e envelhecidas, revestidas com A, C, D, E e F em função da espessura.

#### 4.1.2 Medidas de aderência

Nas Figuras 38 a 42 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.

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. Só o revestimento C apresentou comportamento diferente.

Na Figura 38, 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 maior influência das variações térmicas na 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, mas a porcentagem aumentou para 51,83%.

O revestimento C, Figura , 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. Nesses ensaios praticamente 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, deduz-se que houve mudança significativa nas características do revestimento C que afetaram a energia de superfície, comprometendo sua interação com o adesivo. Essas mudanças já se fazem sentir no ensaio de simples imersão, porém são muito significativas nos ensaios com variação térmica. Os resultados de DSC auxiliarão na interpretação desses resultados.

Na Figura 40 estão os resultados de aderência do revestimento D nos três ensaios: imersão, ciclo e choque térmico. 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.

O revestimento E, Figura 41, 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%.

Na Figura 42 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 nessa dissertação testemunham esse avanço tecnológico na formulação de revestimentos anticorrosivos a serem utilizados com condições operacionais envolvendo variação térmica.**

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 a nível de coesão. O principal efeito detectado foi na aderência intercamadas.

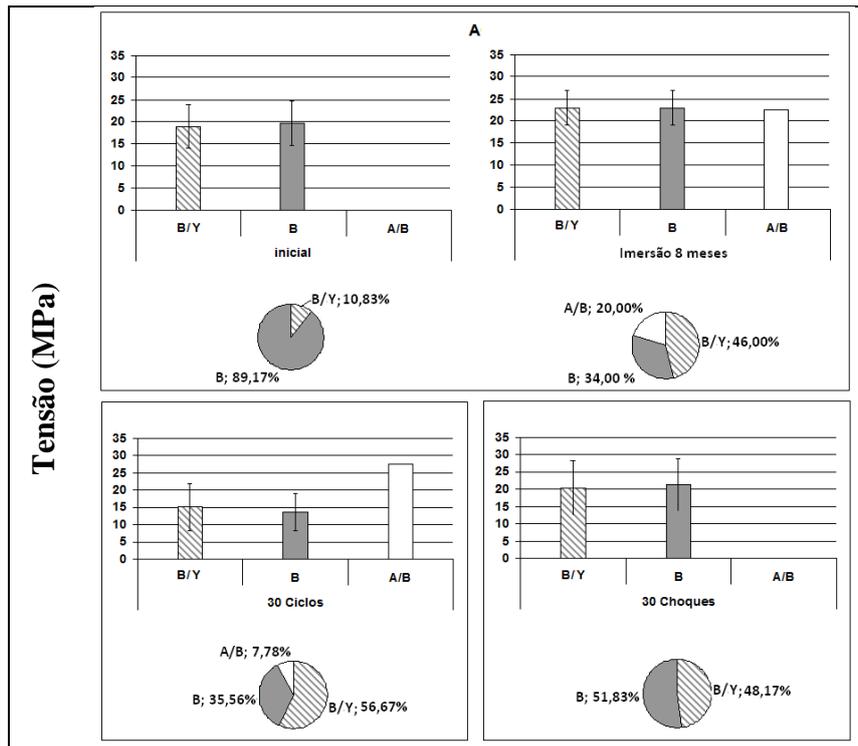


Figura 38- Medidas de aderência para o revestimento A submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

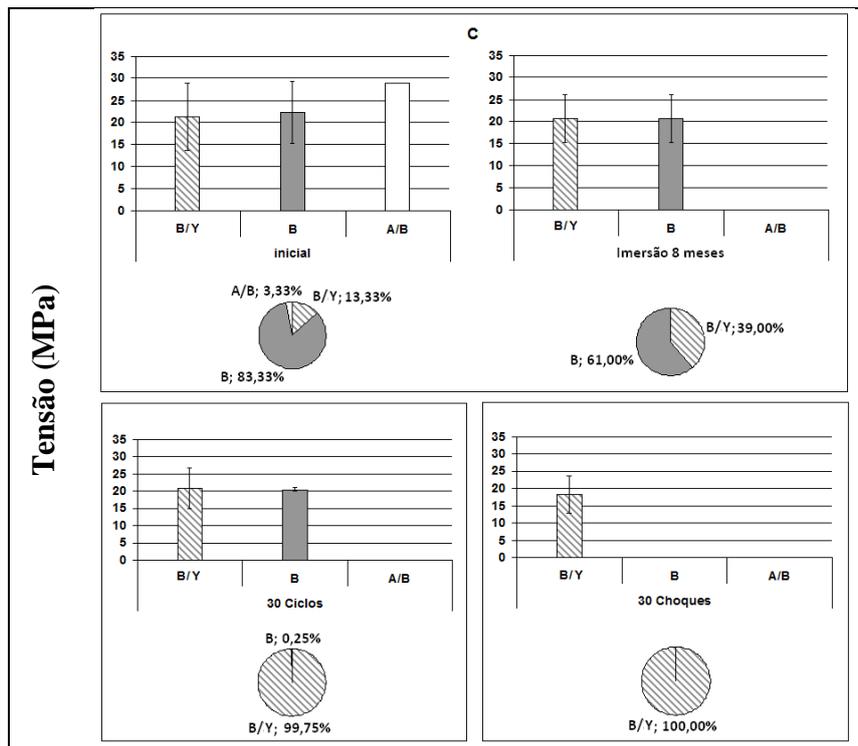


Figura 39 - Medidas de aderência para o revestimento C submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

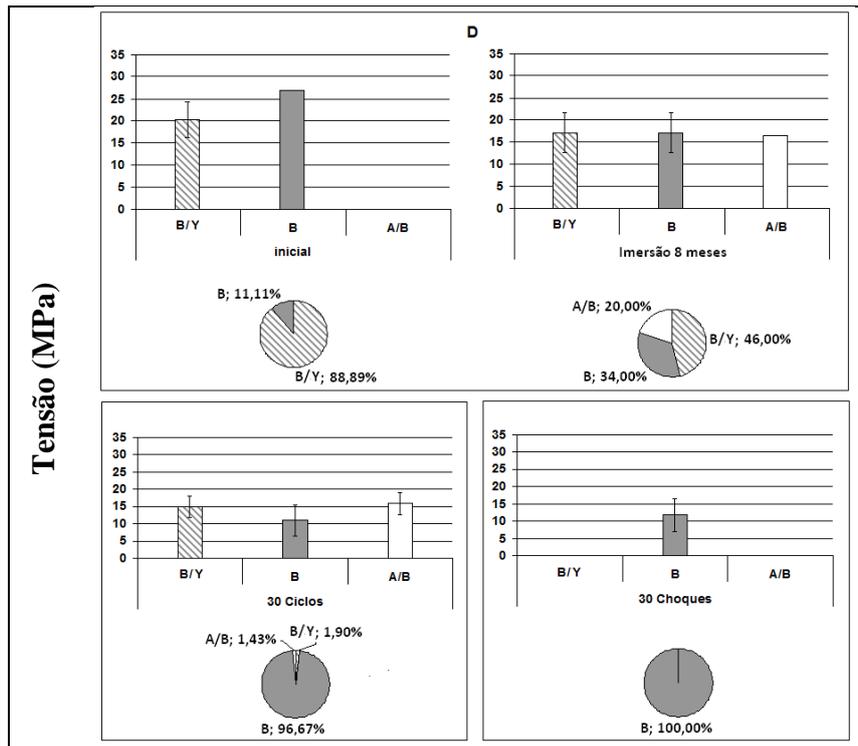


Figura 40 - Medidas de aderência para o revestimento D submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

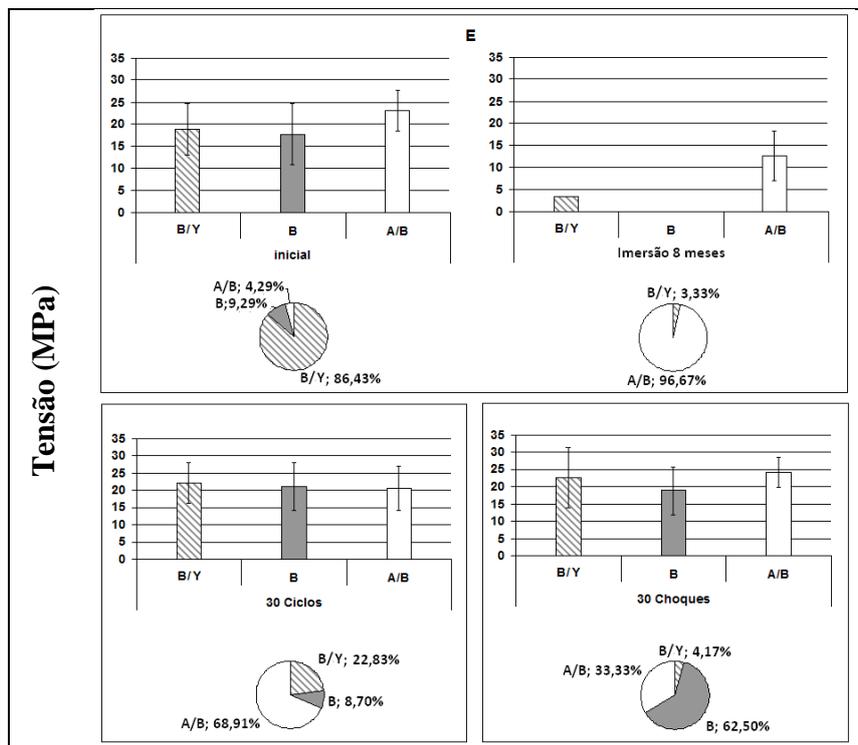
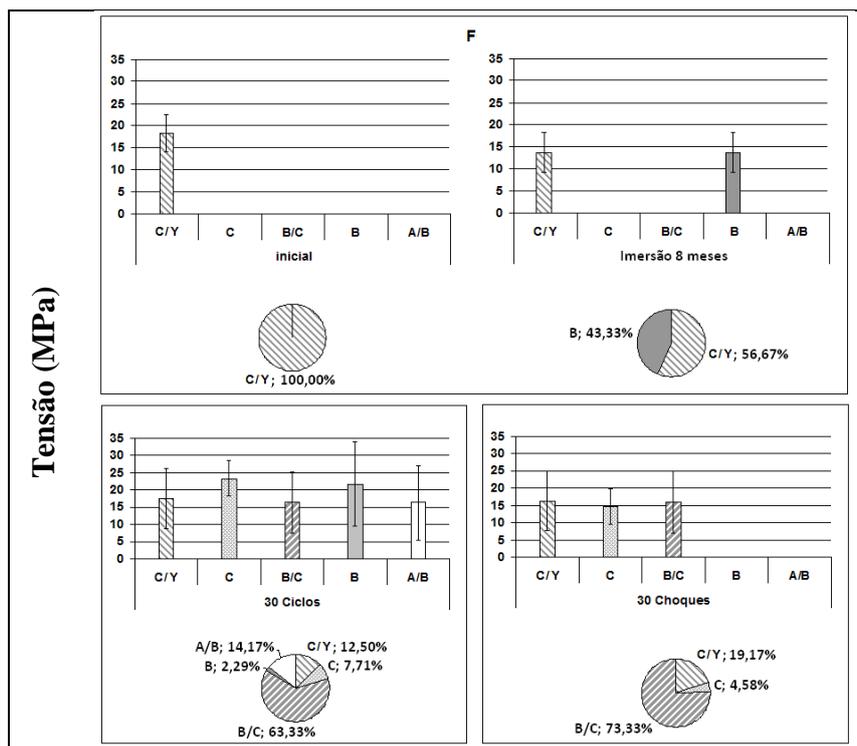


Figura 41 - Medidas de aderência para o revestimento E submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.

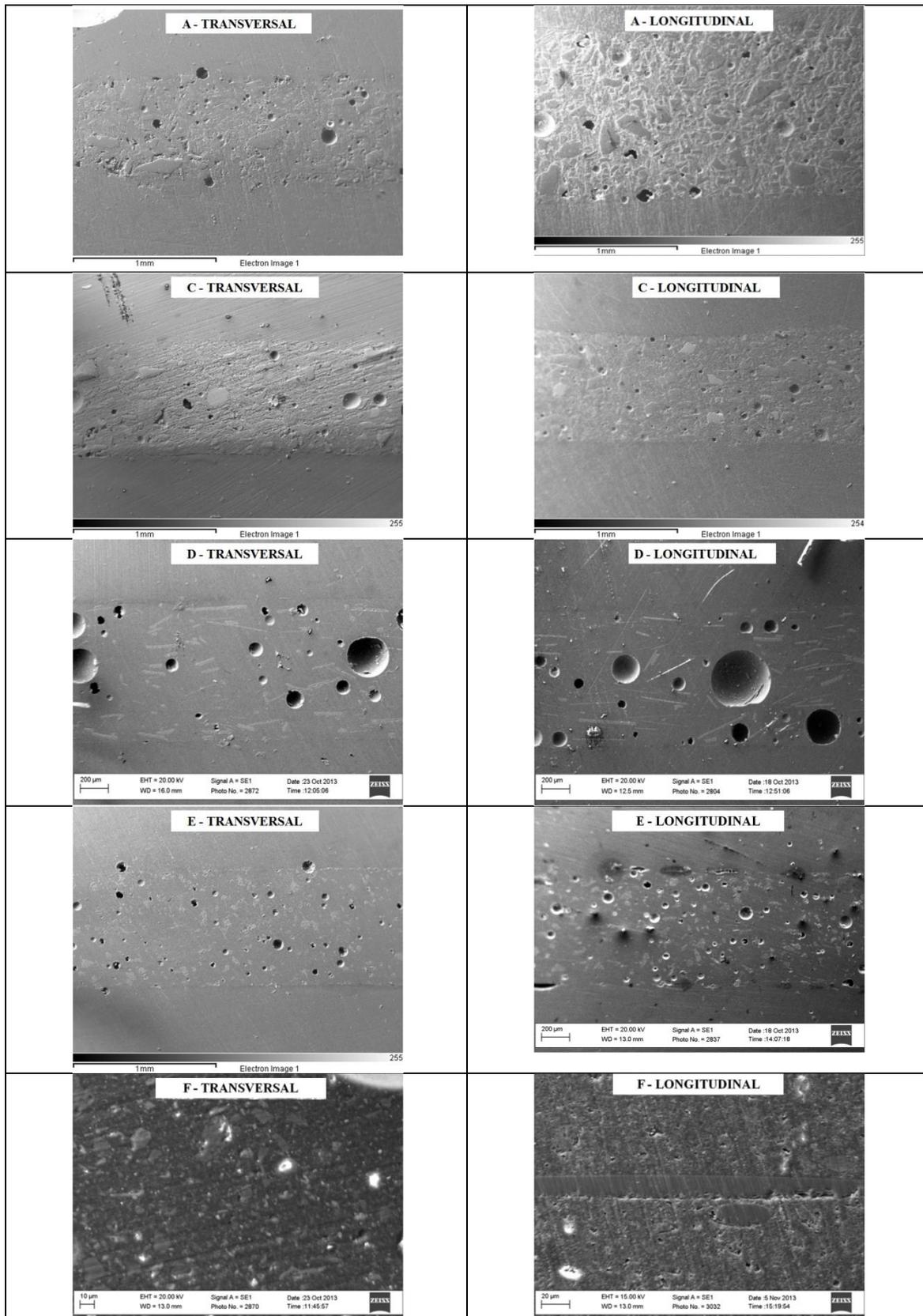


**Figura 42 - Medidas de aderência para o revestimento F submetido à imersão simples em NaCl 3,5%, por até 8 meses, ciclos e choques de temperatura.**

## 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 43 traz imagens dos revestimentos em corte transversal e longitudinal. Não existe orientação preferencial das cargas, exceto para o revestimento F, que é o único revestimento constituído de fibras. É possível visualizar a fibra alongada na imagem longitudinal. Em contrapartida, observam-se apenas cargas pontuais na imagem transversal.

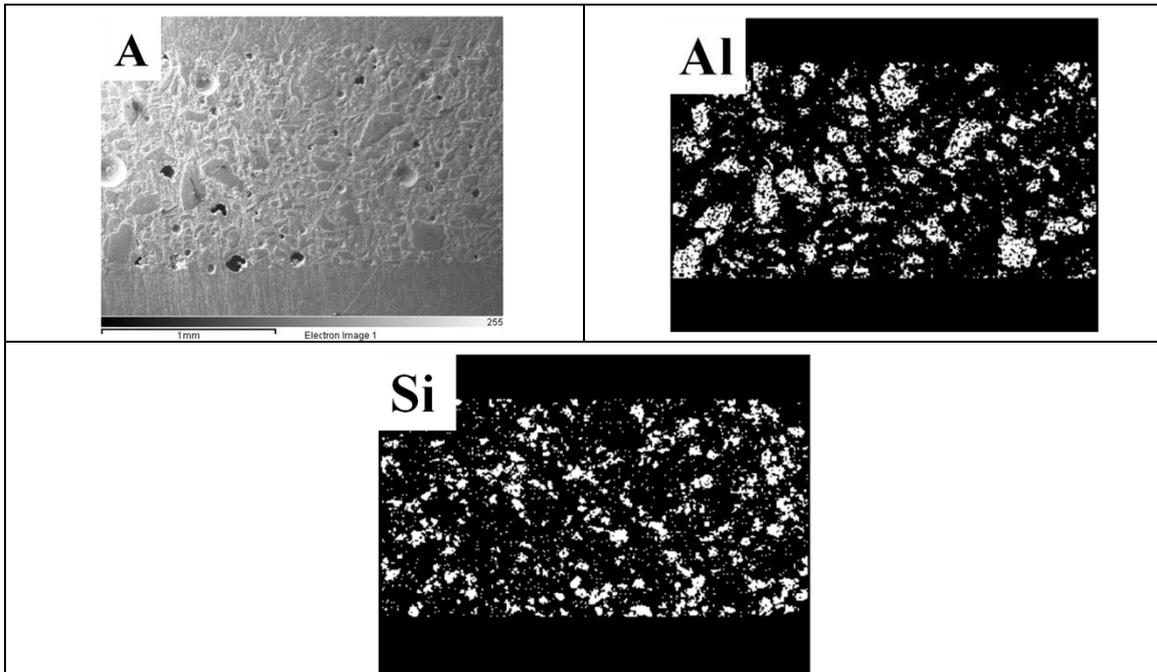
Ainda na Figura 43, verifica-se a presença de número significativo de bolhas com diferentes tamanhos e densidades nos revestimentos. Essas bolhas constituem um tipo de heterogeneidade que influencia diretamente o desempenho. A existência de bolhas contribui para o aumento de vazios no material, que durante os ensaios cíclicos de temperatura, se tornam mais suscetíveis a absorção de solução corrosiva, resultando em acúmulo de tensões. Este trabalho não se comprometeu a quantificar as bolhas nos revestimentos, mas apenas mostrar que as bolhas estão presentes e em diversos tamanhos.



**Figura 43 - MEV dos revestimentos nas orientações transversal e longitudinal.**

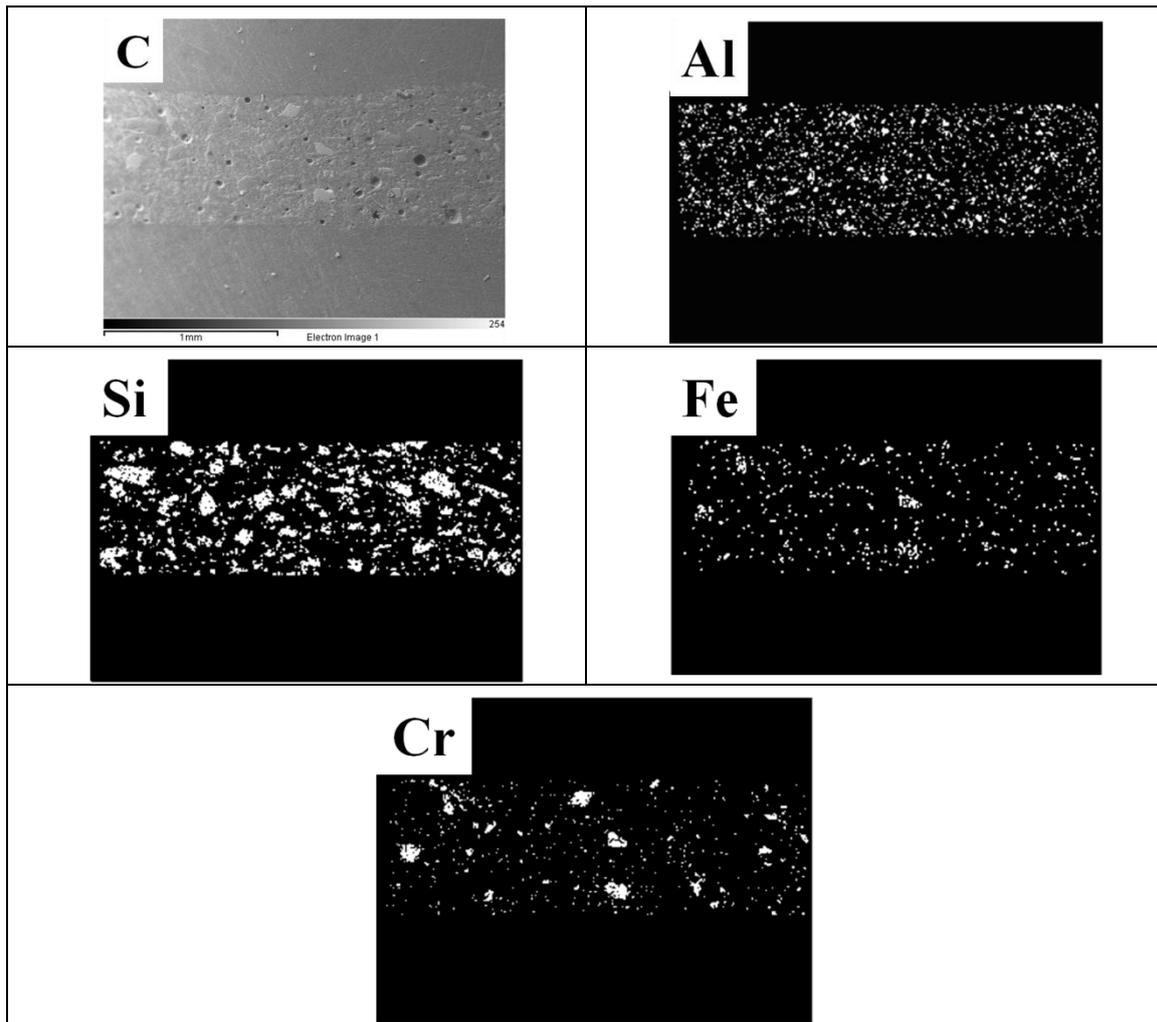
As Figuras 44 a 48 mostram o mapeamento de elementos em cada revestimento. O revestimento A, Figura 44, tem a presença de alumínio concentrada nas partículas

maiores e silício mais disperso na matriz, sugerindo a presença de mistura de cargas. Sílicio e alumínio estão presentes em argilo minerais que tratados termicamente dão origem a materiais cerâmicos. O Al também pode estar presente como  $Al_2O_3$ , já que trata-se de composto com alta dureza, e uma das propriedades do revestimento A apontada em seu boletim é oferecer resistência à abrasão.



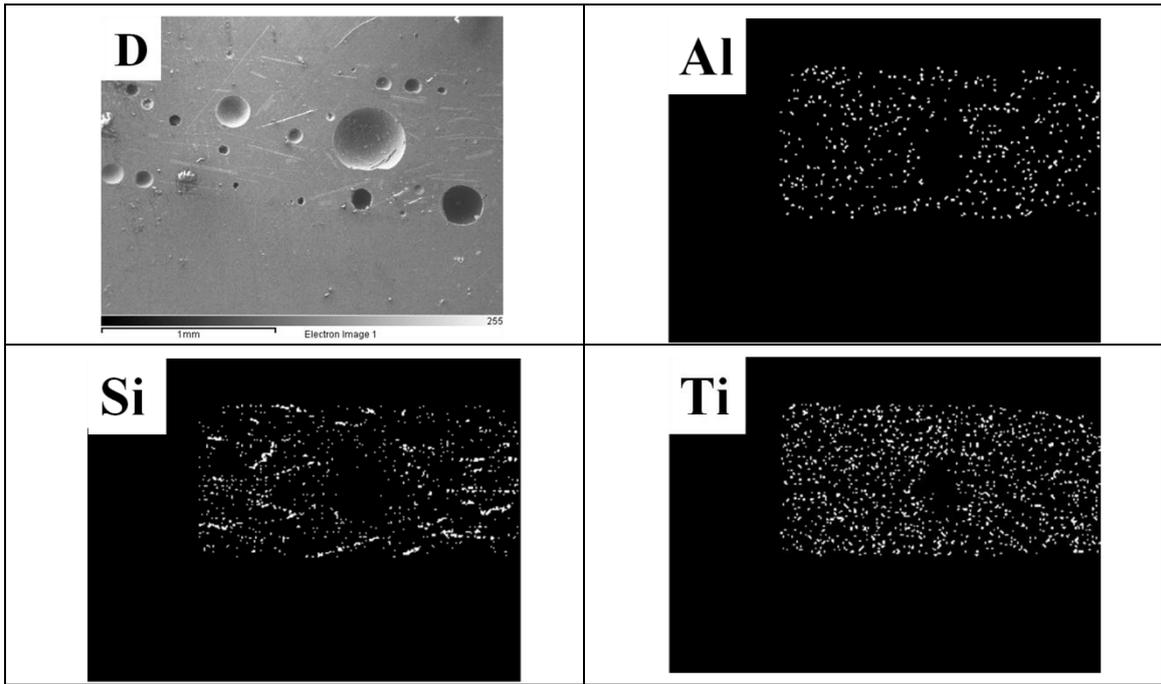
**Figura 44 – Mapeamento de elementos no revestimento A.**

O mapeamento do revestimento C, Figura 45, revela a presença de Si, Al, Fe e Cr. O Cr e o Fe estão muito concentrados em algumas partículas, sugerindo que o metal presente neste revestimento é uma liga FeCr. Esse resultado corrobora a interpretação dada às menores impedâncias de C comparativamente aos demais revestimentos. Esse fato experimental foi atribuído à presença de material com alta constante dielétrica nesse compósito.



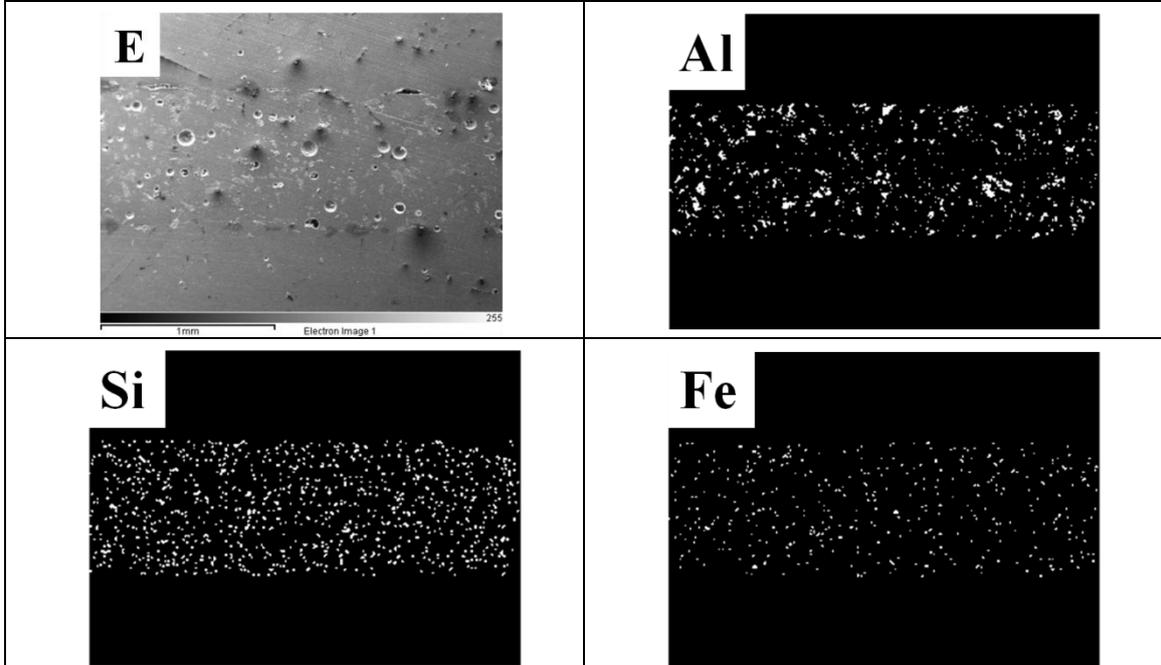
**Figura 45 - Mapeamento de elementos no revestimento C.**

Nos revestimentos D e F, Figura 46 e 48, foi detectada, além do Al e Si, a presença de Ti finamente disperso na matriz polimérica. É comum a adição de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) como carga em revestimento anticorrosivo para conferir opacidade e contribuir na aquisição de espessura. A alta concentração de Si nas partículas alongadas sugere que estas sejam cargas de vidro.

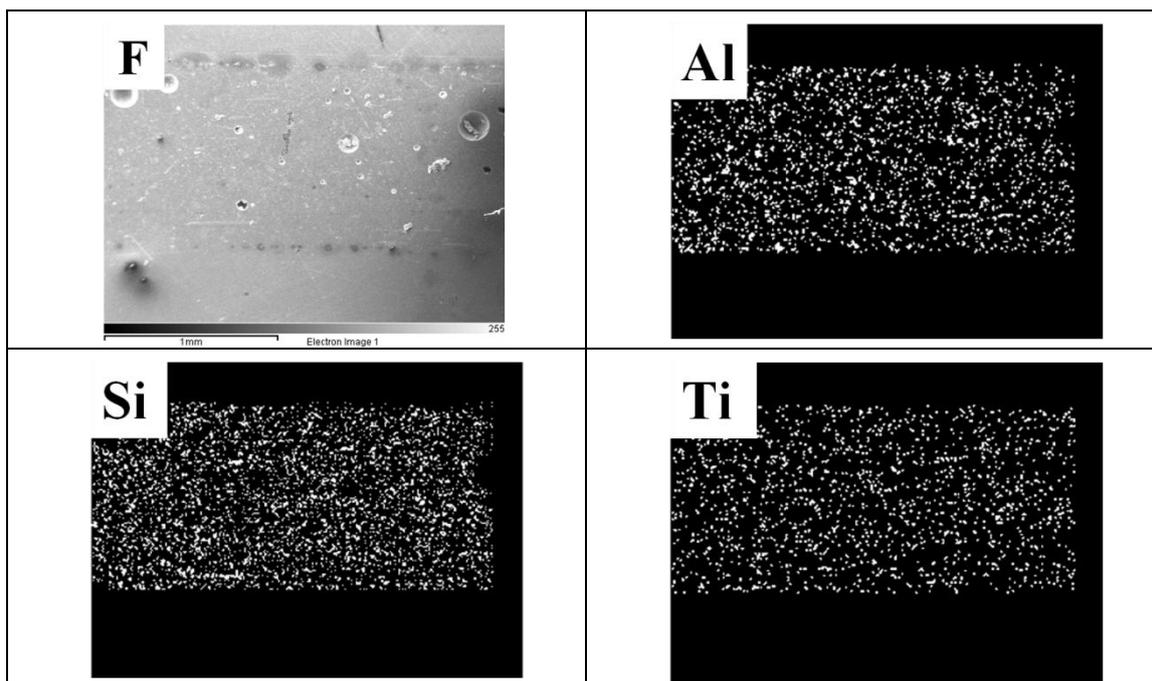


**Figura 46 - Mapeamento de elementos no revestimento D.**

No revestimento E, Figura 47, foi detectada a presença de Fe finamente disperso na matriz polimérica, além do Si e Al, sugerindo que a carga seja derivado da bauxita.



**Figura 47 - Mapeamento de elementos no revestimento E.**



**Figura 48 - Mapeamento de elementos no revestimento F.**

As Figuras 49, 50, 52, 53 e 54 trazem micrografias comparando os efeitos do envelhecimento sobre a estrutura dos revestimentos. Em todas as figuras são comparadas micrografias de amostras novas, amostras após imersão por 40 dias e amostras após 20 ciclos de temperatura. As micrografias referentes às amostras provenientes de imersão sugerem plastificação, com amaciamento da matriz polimérica. As marcas do polimento ficaram mais profundas e, praticamente não houve arrancamento das cargas. O efeito da temperatura foi distinto para os vários revestimentos. No entanto, é fácil verificar que as áreas mais frágeis são as interfaces carga/polímero. Devido à fadiga térmica, podem aparecer espaços vazios nessa interface, onde água pode se alojar e ocasionar acúmulo de tensões na etapa de resfriamento, contribuindo para a degradação do revestimento.

O revestimento A, que foi bastante suscetível aos ensaios de variação de temperatura, apresentou falhas de aderência entre a carga e a resina quando expostos aos ciclos de temperatura. É possível também observar nucleações de fissuras na região interfacial que se propagam pela resina, Figura 49.

O revestimento C não apresentou falhas de coesão interfaciais nem fissuras. Contudo, observa-se alteração na textura da resina após o envelhecimento térmico. Essas alterações ficam mais claras na Figura 51 com aumento menor. A estrutura do revestimento apresenta falhas que desaparecem após o revestimento passar por ciclos de temperatura, sugerindo melhor selagem das interfaces. Esse fato pode estar associado à provável presença de termoplástico na formulação de C, conforme sugerido pela análise

de DSC que será discutida no próximo item. Esse resultado é coerente com o desempenho de C nos ensaios de corrosão. A impedância manteve-se praticamente constante e as medidas de pull off não detectaram perda de coesão.

O revestimento D, Figura 52, apresenta claramente espaços vazios entre a resina e a carga. Após ensaio de imersão, a micrografia sugere maior plasticidade da matriz polimérica, com arraste de material para as interfaces com a carga. Com os ciclos térmicos, a matriz polimérica parece estar mais rígida, não se observando arraste de material com o polimento. As falhas na interface da carga justificam a falha coesiva detectada nos testes de aderência. Contudo, não se observa a nucleação de fissuras na resina.

Para o revestimento E, Figura 53, foram verificados sérios danos na carga além dos problemas de interface com a matriz. Nesse aspecto, as micrografias de amostras novas, após imersão e após ciclos térmicos são muito parecidas. A carga parece que não suportou o esforço mecânico gerado pelo processo de polimento. Não foi detectada a nucleação de fissuras, mas a micrografia inicial sugere completa falta de aderência entre a carga e a matriz.

O revestimento F, Figura 54, não apresenta fissuras na resina após 20 ciclos e não se observam ocorrências nas interfaces com a carga exacerbadas pela fadiga térmica.

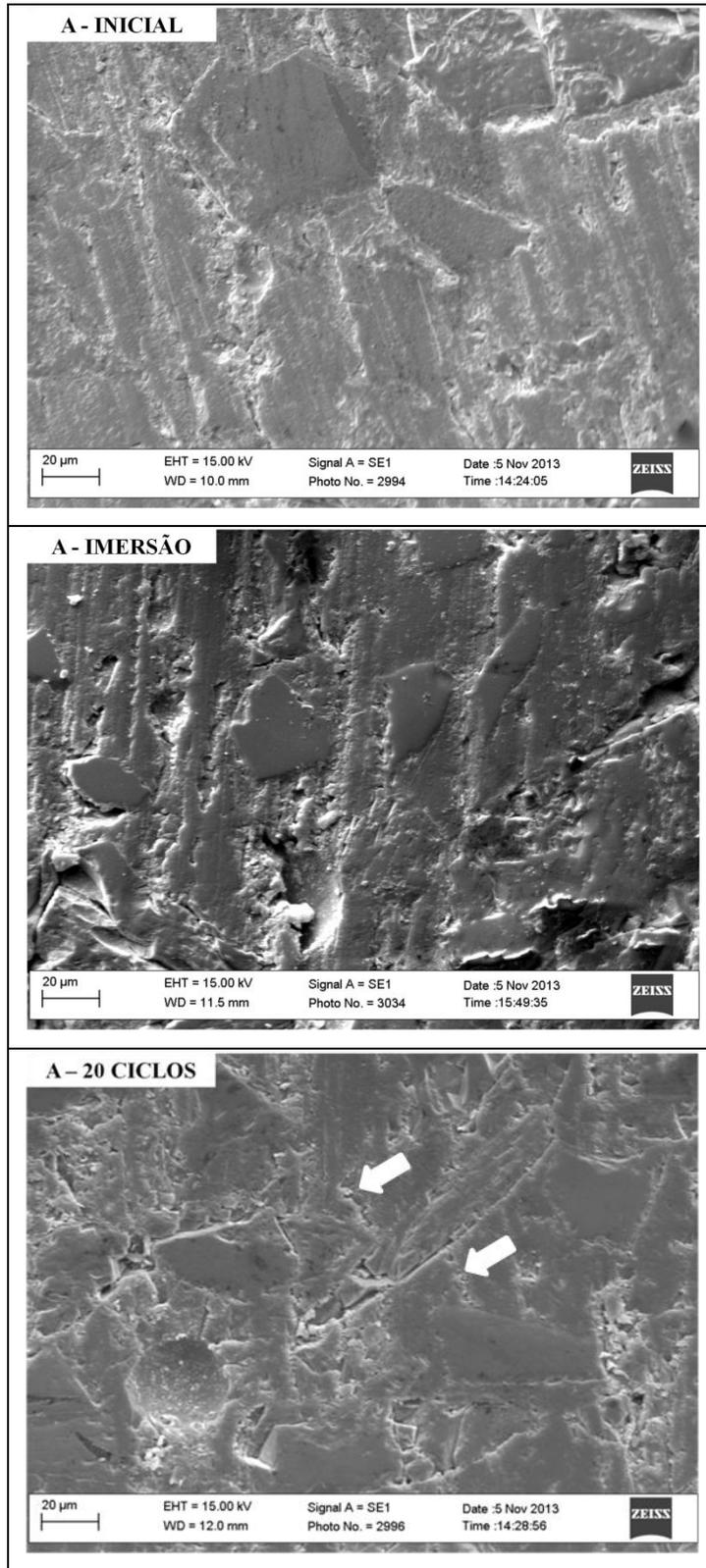


Figura 49 - Caracterização do envelhecimento para o revestimento A.

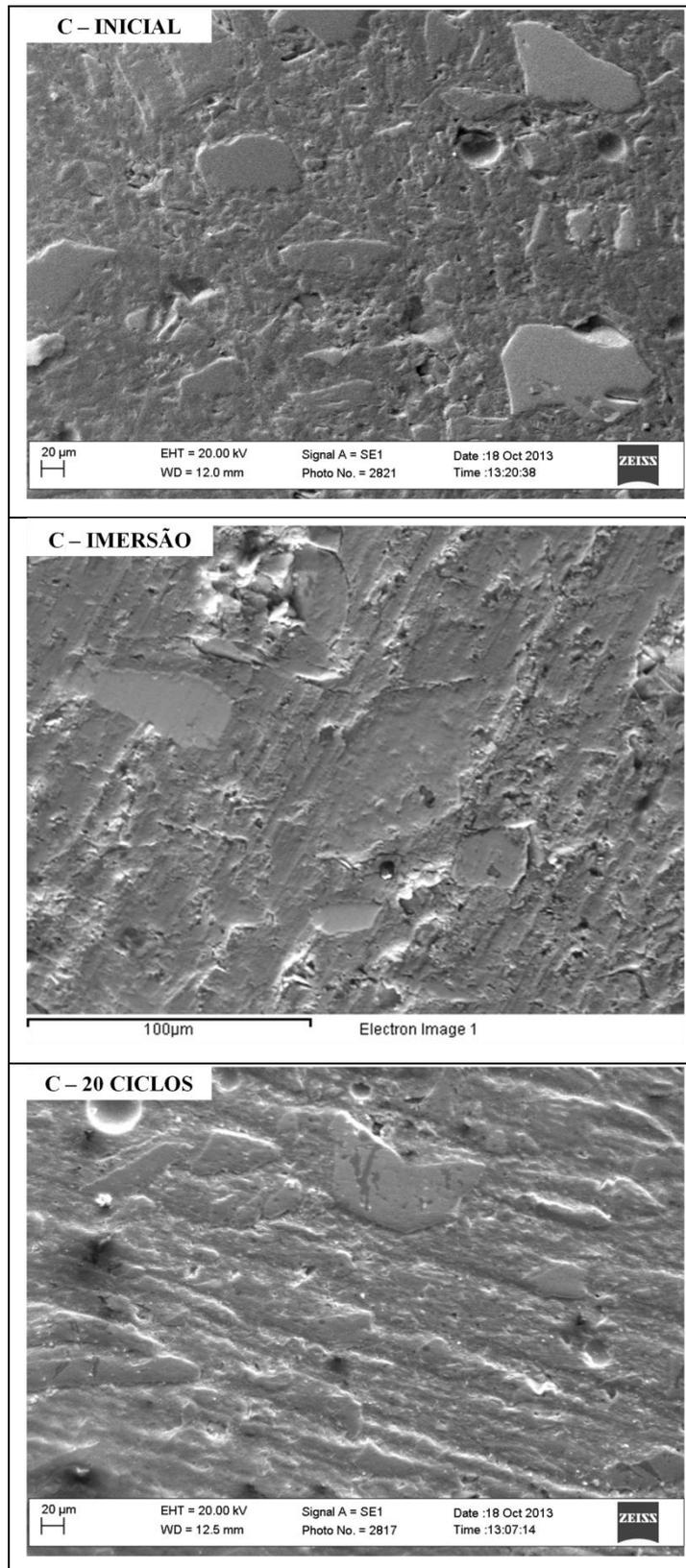
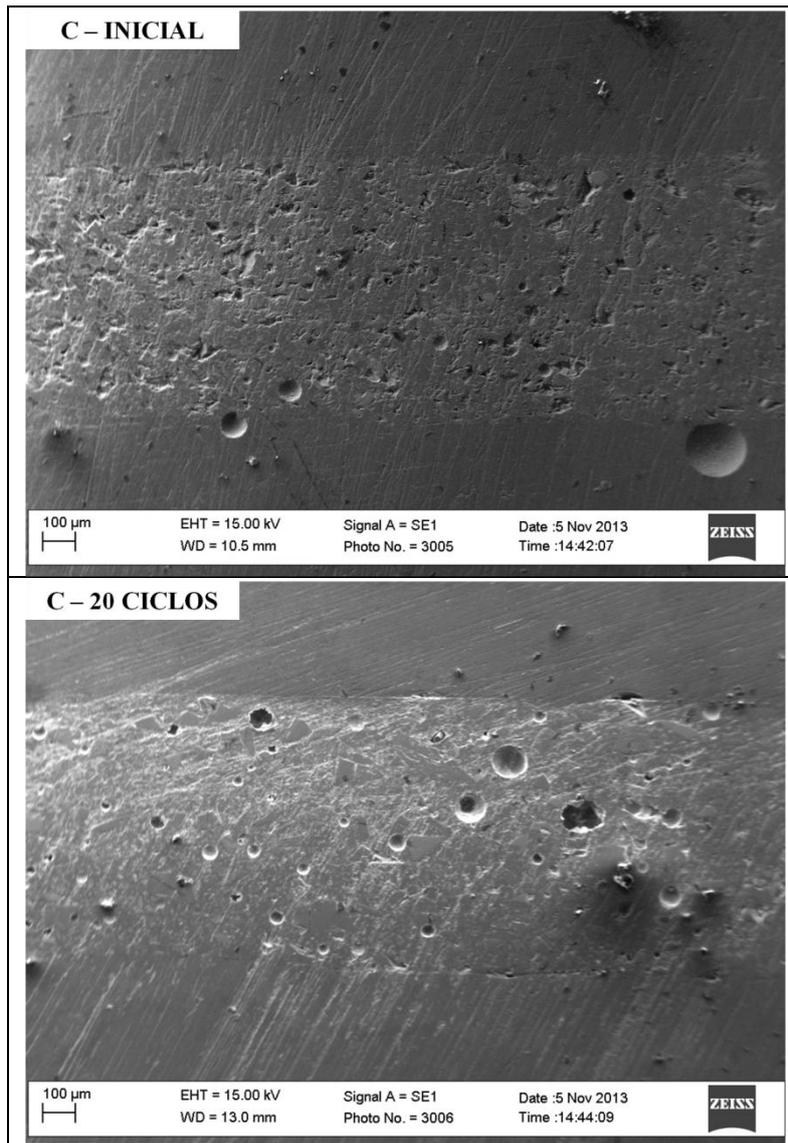


Figura 50 - Caracterização do envelhecimento para o revestimento C.



**Figura 51 - Vista geral do revestimento C evidenciando o efeito da temperatura sobre a resina.**

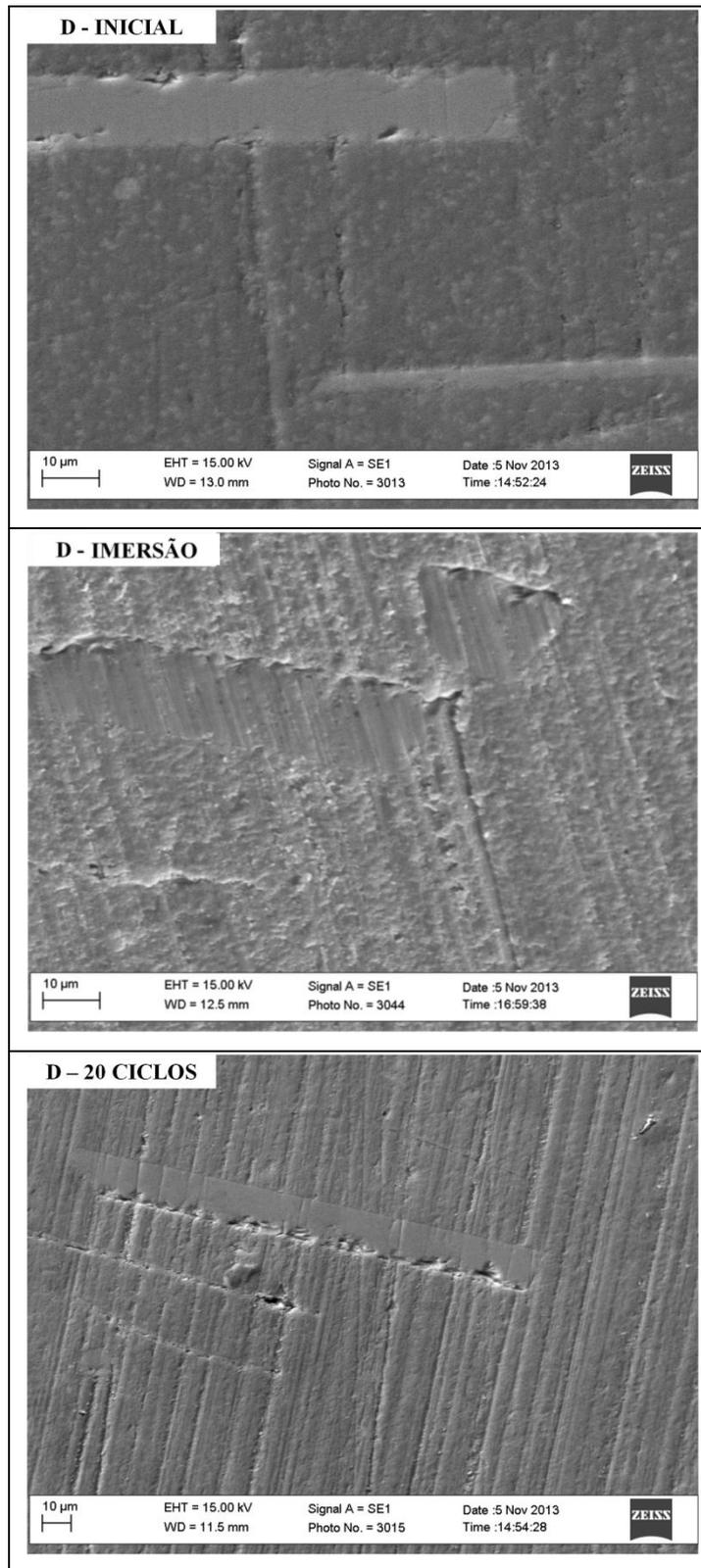


Figura 52 - Caracterização do envelhecimento para o revestimento D.

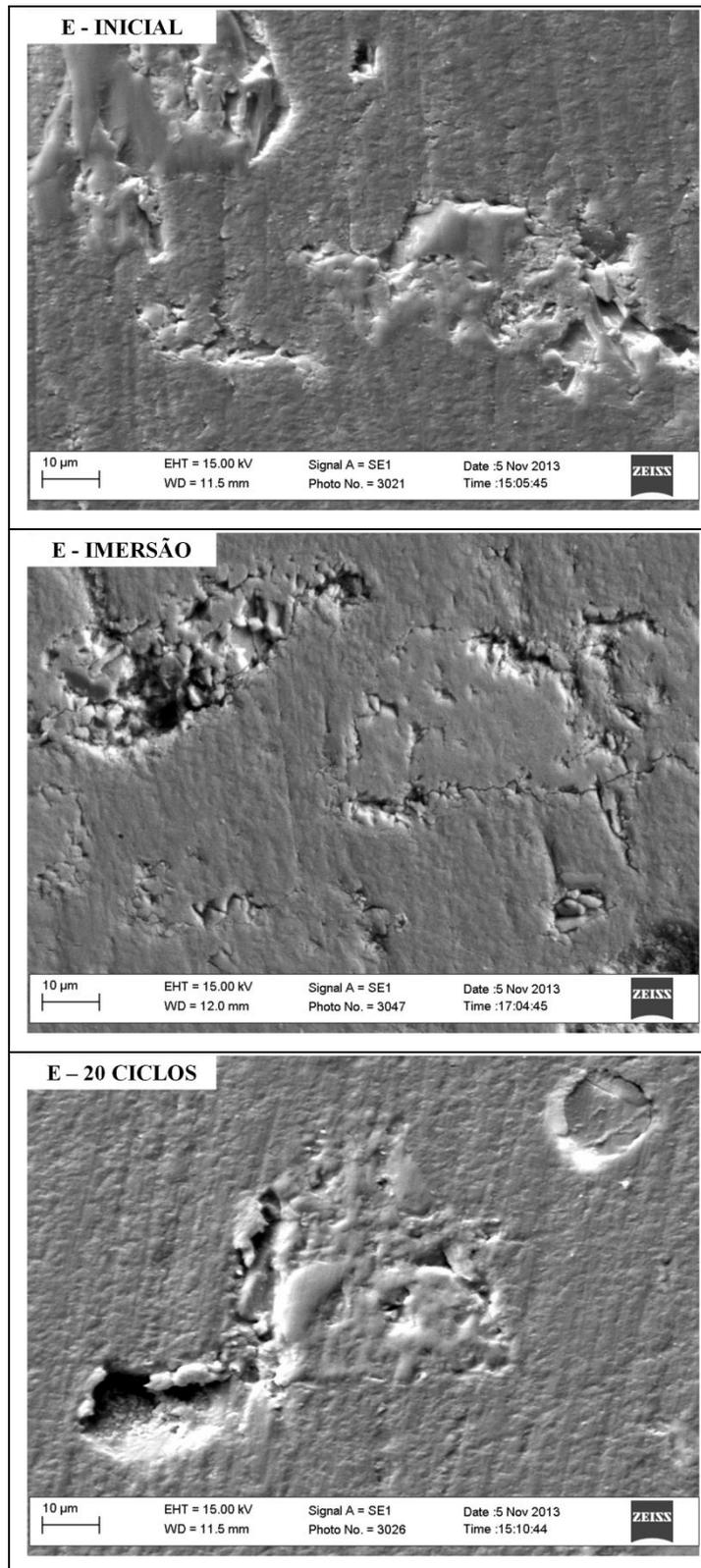


Figura 53 - Caracterização do envelhecimento para o revestimento E.

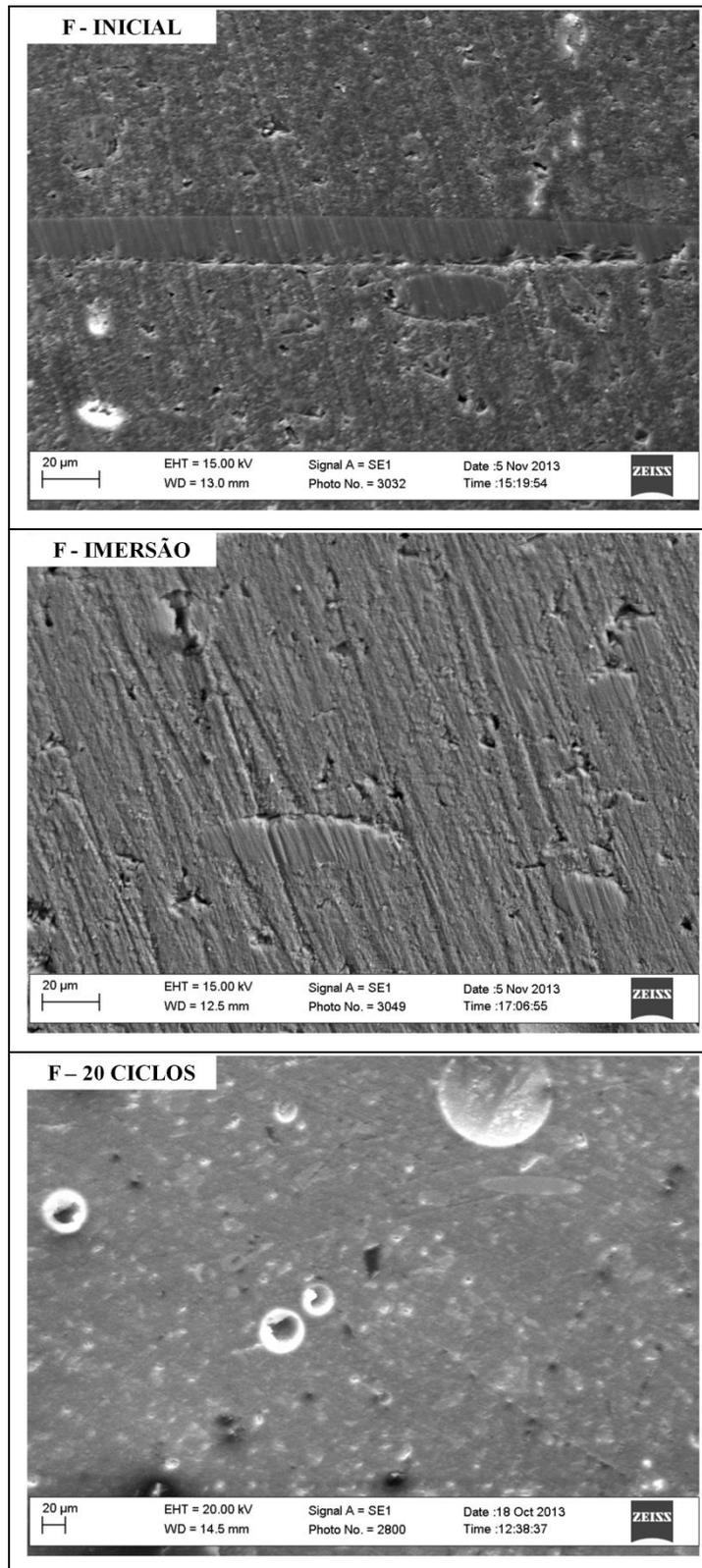


Figura 54 - Caracterização do envelhecimento para o revestimento F.

### 4.3 DSC

A Figura 55 traz os resultados de DSC para os revestimentos avaliados. São apresentadas medidas em duplicata para cada revestimento. Uma medida foi feita por (AGURA, 2013) e a outra medida foi feita na Universidade de La Rochelle por Stephanie Mallarino e Stephan Cohendóz como contribuição para esta dissertação. Na coluna da esquerda estão os resultados da primeira varredura de temperatura, na segunda coluna se encontram os resultados da segunda varredura. O objetivo da medida, além de encontrar a Tg dos revestimentos, foi evidenciar eventuais processos de pós-cura ou qualquer outro fenômeno que possa implicar em mudanças estruturais com a variação de temperatura.

Na primeira varredura para o revestimento A o valor da Tg se encontra em torno de 72°C. No entanto, um pico exotérmico ( $T_{max} = 81.8^{\circ}\text{C}$ ) claramente aparece na medida feita em La Rochelle. Esse pico pode ser atribuído a pós cura de A durante o aquecimento acima de sua Tg. Na segunda varredura, a Tg aumenta para 103°C. Nenhum outro pico é observado após a segunda varredura para  $T > T_g$ . Isso significa que a primeira varredura aumentou o crosslinking de A, levando a um enrijecimento da cadeia polimérica e maior Tg. Como não existe mais nenhum pico após a Tg, se pode concluir que o revestimento está totalmente curado e o grau de cura máximo foi atingido.

A primeira varredura do revestimento C define Tg entre 65°C to 68°C. Essa transição vem seguida por um pico endotérmico que pode ser associado a envelhecimento durante o tempo de armazenamento no laboratório. Um pequeno pico exotérmico (0,32 J/g) aparece em 129,6°C. Na segunda varredura a Tg é maior, em torno de 87°C, o que pode ser relacionado com pós cura. O pico relacionado com envelhecimento desaparece na segunda varredura. Contudo, um pico endotérmico continua presente em torno de 130°C (0.29J/g ). **Esse pico pode ser relacionado a processos reversíveis como a fusão de um componente/aditivo do revestimento.** Durante o resfriamento, após a primeira varredura, um pico exotérmico foi detectado próximo a 120°C. Este pico pode ser associado com cristalização desse componente/aditivo sugerindo que este seja de origem termoplástica. **A presença desse aditivo sensível à temperatura pode ser a origem das transformações estruturais sugeridas pela medida de pull off e confirmadas pela microscopia, mantendo/aumentando a força coesiva do revestimento C.**

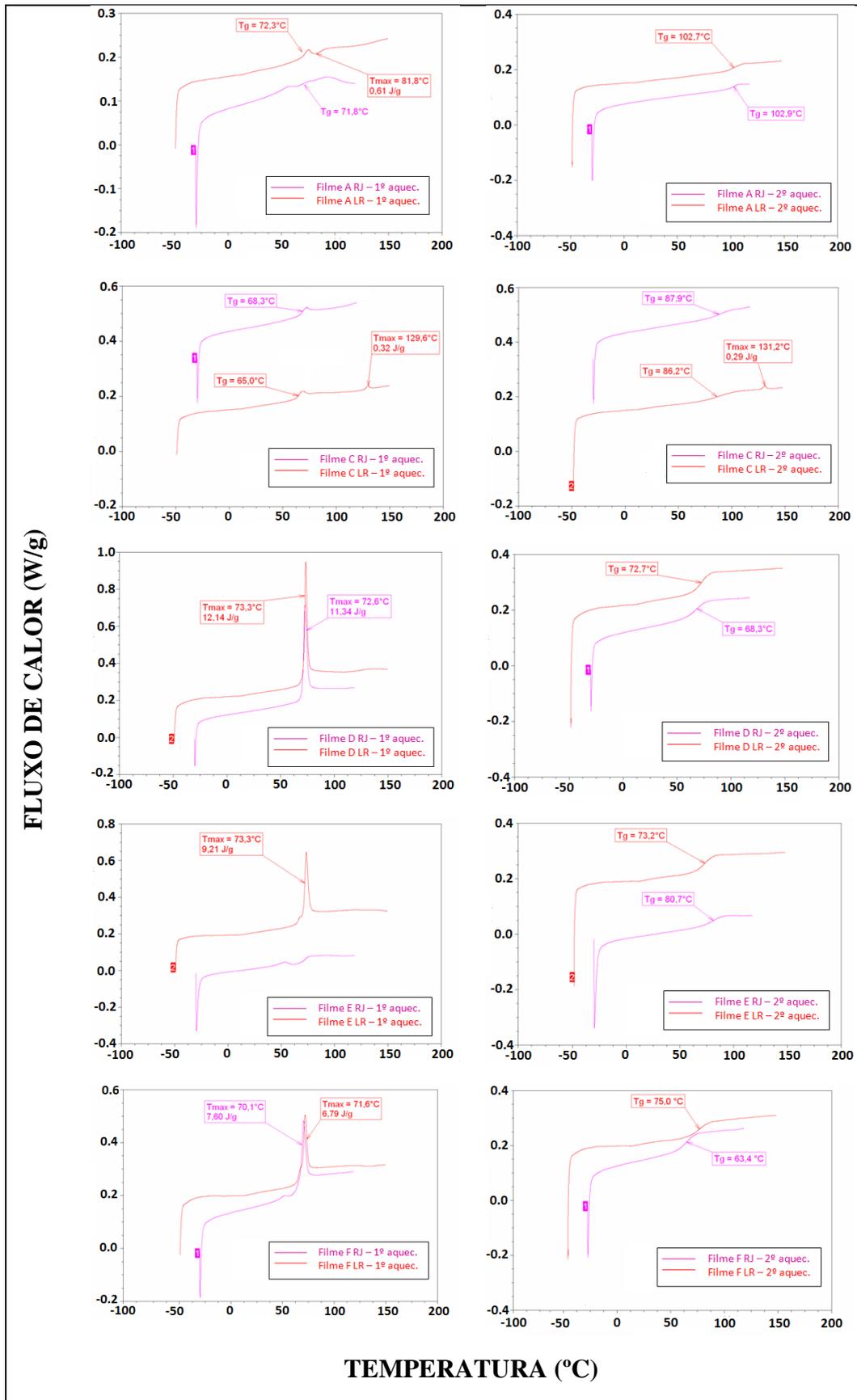


Figura 55 - DSC dos revestimentos A, C, D, E e F comparando medidas realizadas por (AGURA, 2013) e medidas realizadas por Stephanie Mallarino e Stephan Cohendoz na Universidade de La Rochelle como contribuição para o autor.

Um importante pico endotérmico (~12 J/g) foi observado nos termogramas durante a primeira varredura com o revestimento D em 73°C. Na segunda varredura, o pico endotérmico desaparece. Isso está associado a uma transformação irreversível (ex. evaporação de solvente). A Tg, que estava mascarada pelo pico endotérmico na primeira varredura, agora se define entre 68-73°C.

Os termogramas do revestimento E obtidos por (AGURA, 2013) e em La Rochelle são diferentes. O gráfico de La Rochelle mostra um pico endotérmico em 73.3°C (9.2J/g) com um ombro (sobreposição) em 68°C. Igual ao revestimento D, esse pico pode ser evaporação de solvente porque ele não está presente na segunda varredura. A segunda varredura mostra Tg na mesma faixa (80.7°C no Rio e 73.2°C em La Rochelle).

O revestimento F também se caracteriza por pico endotérmico (7J/g) a 71°C que não aparece na segunda varredura. O valor de Tg varia entre 63.4°C e 75.0°C.

O valor da Tg dos materiais pode variar dependendo do método, conforme foi discutido no Capítulo 2. Nessa dissertação as Tgs dos revestimentos também serão determinadas por DMA com base nas mudanças das propriedades viscoelásticas decorrentes do aumento de temperatura. Um outro método de avaliação que considera a presença de água no material, Tg úmida, é por impedância eletroquímica com gráficos do tipo Arrhenius. Essa avaliação é apresentada na sequência para efeito de comparação com as Tgs determinadas por DSC.

#### 4.4 Impedância em filmes livres

Foram realizadas medidas de impedância em filmes de revestimento em diferentes temperaturas. O objetivo da medida foi caracterizar a dependência da impedância dos revestimentos com a temperatura para estimar a Tg úmida dos revestimentos e avaliar o efeito dos ciclos de temperatura no envelhecimento dos revestimentos.

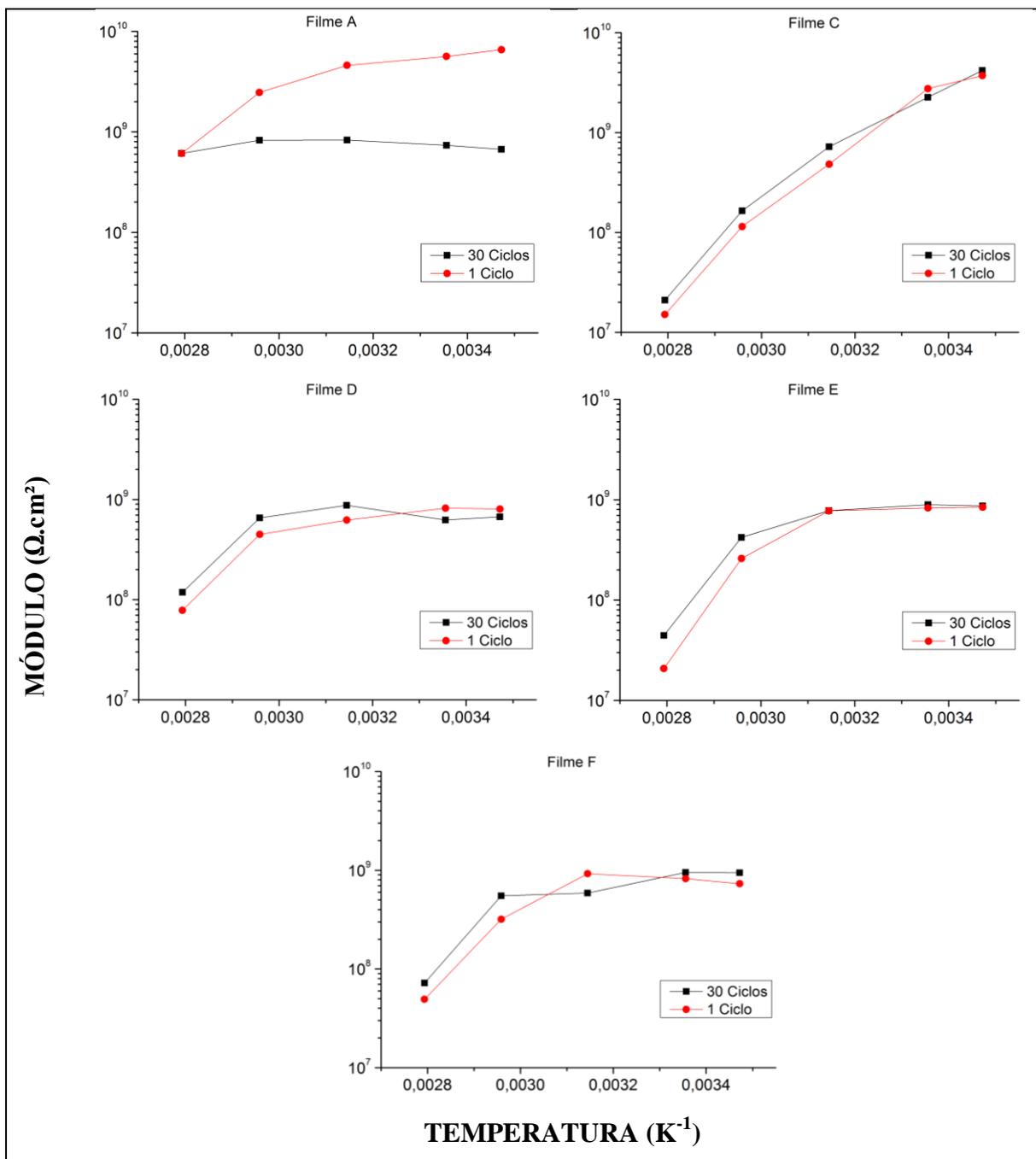


Figura 56 - Gráficos tipo Arrhenius obtidos com impedância de filmes livres dos revestimentos A, C, D, E e F. Módulo da impedância em 0,1Hz.

Na Figura 56 vemos diagramas do log do módulo da impedância a 0,1Hz para filmes novos e envelhecidos em função do inverso da temperatura absoluta. São gráficos do tipo Arrhenius que segundo (LI, JEFFCOATE, *et al.*, 1998) permitem avaliar a Tg úmida dos revestimentos pela mudança de inclinação com o aumento da temperatura. A literatura também sugere que a suscetibilidade a envelhecimento térmico pode ser avaliada pela reversibilidade da impedância durante ciclos de temperatura, (VALENTINELLI, VOGELSANG, *et al.*, 2002). Sendo assim, os resultados da Figura

56 sugerem que a Tg úmida do revestimento A aumenta com o número de ciclos. Com efeito, a curva obtida com um ciclo sugere Tg úmida em torno de 45°C. Após 30 ciclos, esse parâmetro deve assumir valor superior a 80°C, sugerindo pós cura promovida pelos ciclos térmicos. Efetivamente, o revestimento A pode ter pós cura conforme indica seu boletim técnico, vide Capítulo 3. Essa possibilidade também foi confirmada por DSC. Com DSC também foi verificado aumento da Tg do revestimento A de 72 °C (primeira varredura) para 103°C (segunda varredura) após cura completa. A presença de água tende a diminuir esses valores devido ao efeito de plastificação. A impedância de A se mostra irreversível com os ciclos de temperatura, diminuindo de  $10^9 \Omega \text{ cm}^2$  para  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$  após 30 ciclos. Esse comportamento não foi observado para os demais revestimentos e confirma a maior suscetibilidade ao envelhecimento térmico, apontada pela impedância das chapas pintadas.

As curvas obtidas para o revestimento C não permitem a definição de sua Tg úmida. Esse comportamento sugere a presença de blenda polimérica nesse revestimento.

Os revestimentos D, E e F apresentam pontos de inflexão entre 45°C e 65°C, sugerindo estar nessa faixa suas Tgs úmidas. De acordo com DSC os revestimentos D, E e F apresentam Tg na faixa 63.4°C e 75.0°C. A presença de água está diminuindo esses valores. Esse é um dado importante, pois o volume livre no material aumenta muito em temperaturas superiores a Tg, facilitando a entrada de água, que pode reagir com o polímero (ZHOU e LUCAS, 1999) e/ou provocar danos irreversíveis quando a temperatura diminui e já não há espaço para sua acomodação. Esse resultado por si só não é coerente com os diferentes comportamentos observados nos ensaios com ciclos e choques térmicos para as chapas pintadas. Sobretudo, no caso do revestimento F que foi muito mais resistente às variações de temperatura do que os revestimentos D ou E. No entanto, os gráficos tipo Arrhenius não permitem prever diferença de desempenho entre esses três revestimentos.

Em seguida, serão avaliadas as propriedades viscoelásticas dos cinco revestimentos por DMA, em amostras novas e envelhecidas buscando informações sobre mudanças estruturais e correlação com o desempenho anticorrosivos nos ensaios com variação térmica. Essa complementação com avaliação de propriedades mecânicas poderá auxiliar na interpretação dos diferentes desempenhos observados já que com os gráficos tipo Arrhenius isso não foi totalmente possível.

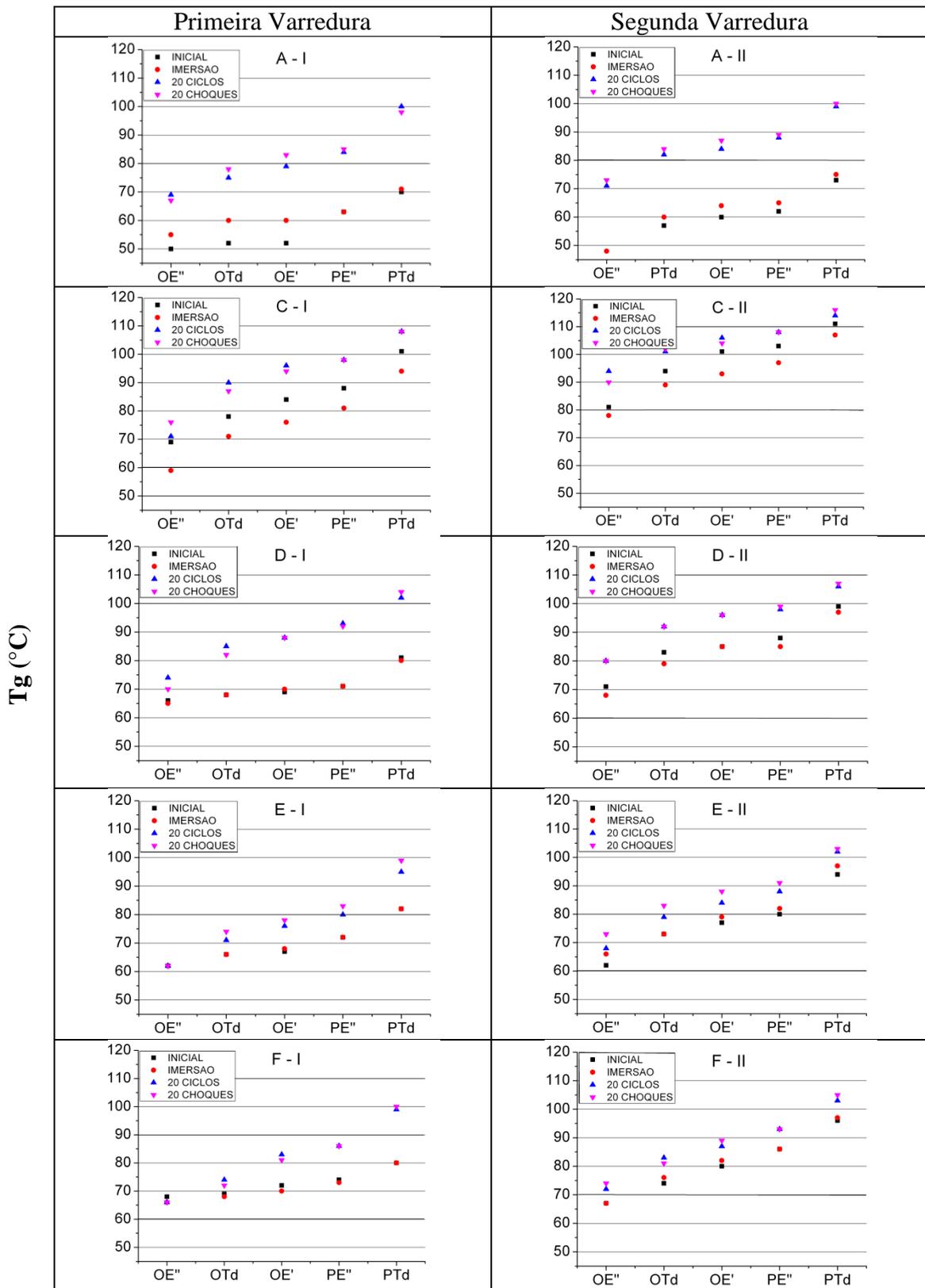
## 4.5 DMA

O condicionamento das amostras submetidas às medidas de DMA consistiu em permanência em dessecador por duas semanas. O objetivo era retirar a água fracamente ligada aos revestimentos de forma reprodutiva. Assim, a avaliação vai identificar mudanças estruturais nos revestimentos livre dos efeitos de plastificação promovidos pela saturação com água.

Na Figura 57 são apresentados os valores de Tg obtidos para cada revestimento com diferentes parâmetros provenientes de medidas com DMA. Os parâmetros utilizados 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). Na primeira coluna estão os resultados obtidos na primeira varredura de temperatura. Na segunda coluna estão os resultados obtidos na segunda varredura de temperatura.

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, na primeira varredura a Tg definida por  $OE''$  foi de aproximadamente 70 °C para as amostras submetidas a ciclos e 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. De um modo geral, os menores valores de Tg foram obtidos com  $OE''$  e os maiores valores foram obtidos com PTd. (MENARD, 2008) tem opinião que todos esses valores estão associados com algum tipo de mudança estrutural no material. Portanto, adotar um único valor para sinalizar a transição vítrea depende de acordo ou conveniência do experimentador. Em realidade, a transição vítrea ocorre numa faixa de temperaturas e a técnica de DMA é bastante sensível nessa determinação.

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, provavelmente devido à contribuição de pós cura.



**Figura 57 - Temperaturas de transição vítrea dos revestimentos A, C, D, E e F determinadas por diferentes parâmetros obtidos das medidas de DMA. Onset do módulo de perda (OE''). Onset de tan  $\delta$  (OTd). Onset do módulo de armazenamento (OE'). Pico do módulo de perda (PE''). Pico de tan  $\delta$  (PTd).**

Comparando as Tgs obtidas na primeira varredura com suas correspondentes na segunda varredura, se observa uma tendência a pequeno aumento em seus valores. Efeito de plastificação devido a alguma água que tenha permanecido no material pode explicar esse comportamento.

Outra contribuição que precisa ser levada em consideração é a pós cura dos revestimentos. De acordo com a análise por DSC isso pode estar ocorrendo nos revestimentos A e C, sendo responsável, pelo menos parcialmente, pelo aumento da rigidez no material.

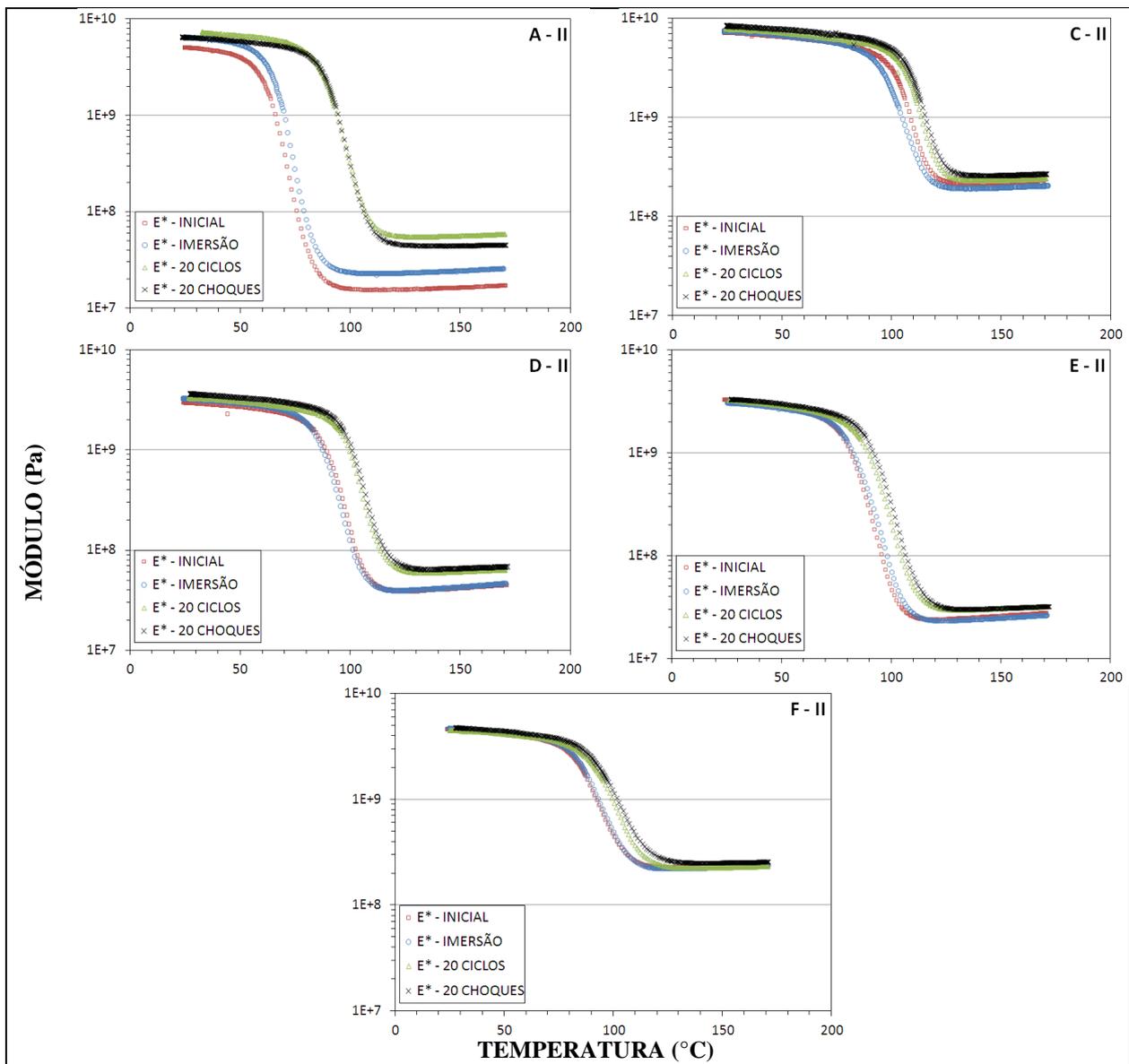


Figura 58 – Módulo complexo dos revestimentos A, C, D, E e F após obtido na segunda varredura de temperatura para amostras novas, após 40 dias de imersão, após 20 ciclos e após 20 choques térmicos.

Na Figura 58 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 58 tem 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.

Outro aspecto importante na Figura 58 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.

Uma diminuição importante no módulo pode ser associada com grande variação no volume livre, 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 importante ferramenta para o desenvolvimento e seleção de revestimentos que serão submetidos a fadiga térmica. Comparando a classificação obtida com essa metodologia com aquela obtida por avaliação da impedância em gráficos do tipo Arrhenius, as informações obtidas por DMA foram mais seletivas e possibilitam melhor evidência dos efeitos de envelhecimento térmico.

## 5 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 nesta dissertação possuem marcas reconhecidas internacionalmente e são considerados de alto desempenho. Portanto, os resultados revelam o estado da arte de revestimentos utilizados para este fim. A técnica de impedância foi utilizada para obtenção de gráficos do tipo Arrhenius. Embora a literatura apresente essa metodologia como eficaz na caracterização dos efeitos da ciclagem térmica em revestimentos anticorrosivos, no presente trabalho, os resultados obtidos não foram muito conclusivos.

Em complementação foram realizadas análises por calorimetria diferencial que auxiliaram na identificação de pós cura em alguns revestimentos, assim como, sugeriram a adoção de blenda com termoplástico em um dos revestimentos que apresentou maior resistência ao stress térmico.

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 aumento no grau de entrecruzamento das cadeias poliméricas em consequência

do envelhecimento térmico, diminuindo o volume livre em todos os revestimentos. 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 danos 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.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGURA, F. A. D. R. **Comparação do Desempenho Anticorrosivo de Revestimentos em Aço Carbono e Super Duplex**. Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

AHMETLI, G. et al. Coating, mechanical and thermal properties of epoxy toluene oligomer modified epoxy resin/sepiolite composites. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 97-105, 2012.

ALAMRI, H.; LOW, I. M. Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites. **Materials and Design**, v. 42, p. 214-222, 2012.

ASTM D4541 - 02 Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. **West Conshohocken, USA**, 2002.

ASTM D7028-07 - Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T<sub>g</sub>) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), 2007.

ASTM E1640-04 - Standard Test Method for Assignment of Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis, 2004.

BIERWAGEN, G. P. et al. Studies of a new accelerated evaluation method for coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 67-78, 2000.

BIERWAGEN, G. P.; TALLMAN, D. E. Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, p. 201-216, 2001.

BOUBAKRI, A. et al. Influence of thermal aging on tensile and creep behavior of thermoplastic. **Comptes Rendus Mecanique**, v. 339, p. 666-673, 2011.

BRUG, G. J. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 176, p. 275-295, 1984.

CENNINI, D. C. **The Craftsman's Handbook: "Il Libro dell' Arte"**. [S.l.]: [s.n.], 1960.

CHEN, Y. et al. Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures. **Composite Structures**, v. 78, p. 101-111, 2007.

DENÍCULI, F. D. Determinação de propriedades termoelásticas de compósitos particulados de matriz de metal utilizando um modelo micromecânico. **Dissertação de M.Sc., Escola de Engenharia da UFMG/DEMEC, Belo Horizonte, MG, Brasil**, 1999.

FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack deflection processes - I. Theory. **Acta Metall**, v. 31, p. 565-576, 1983.

- FAZENDA, J. M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4º. ed. São Paulo: Blucher, 2009.
- FEDRIZZI, L. et al. Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 271-280, 2003.
- FREDJ, N. et al. Effect os mechanical stress on kinects of degradation of marine coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 316-322, 2008.
- 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.
- 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.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6º. ed. [S.l.]: LTC, 2011.
- GOERTZEN, W. K.; KESSLER, M. R. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. **Composites: Part B**, v. 38, p. 1-9, 2007.
- HAMEED, N. et al. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites: Part A**, v. 38, p. 2422-2432, 2007.
- HANCOX, N. L. Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1. Thermal cycling. **Materials & Design**, v. 19, p. 85-91, 1998.
- HOFMANN, G. T.; CASTRO, R. A. C.; OLIVEIRA, D. Materiais em Artes - Manual para manufatura e prática. **Secretaria de Estado de Cultura do DF, Fundo da Arte e da Cultura**, Brasília, 2007.
- HU, Z.; JIE, X.; LU, G. Corrosion resistance of Pb-Sn composite coatings reinforced by carbon nanotubes. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, p. 809-814, 2010.
- JACKEL, M.; SCHEIBNER, W. Boundary layer induced modification of thermal and mechanical properties of epoxy resin composites. **Cryogenics**, v. 31, p. 269-272, 1990.
- JACOB, M.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K. T. Dynamical mechanical analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites. **Polymer Composites**, v. 6, p. 671-680, 2006.
- JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. [S.l.]: [s.n.], 1996.
- 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.

- KHUN, N. W.; RINCON TROCONIS, B. C.; FRANKEL, G. S. Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3. **Progress in Organic Coating**, v. xxx, p. xxx-xxx, 2013.
- LEE, D. G.; KIM, B. C. Investigation of coating failure on the surface of a water ballast tank of an oil tanker. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 19, p. 879-980, 2005.
- LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of Epoxy Resins**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1967.
- LEE, S. M. **Handbook of composite Reinforcements**. [S.l.]: [s.n.], 1993.
- LI, J. et al. Thermal transition effects and electrochemical properties in organic coatings: Part 1 - Initial studies on corrosion protective organic coatings. **Corrosion**, v. 54, p. 764-771, 1998.
- MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. [S.l.]: [s.n.], 1995.
- MARGARIT, I. C. P. Sobre o uso de revestimentos e proteção catódica. **Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.**, 1997.
- MARK, H. F. et al. **Encyclopedia of polymer science and engineering: Emulsion polymerization to fibers, manufacture**. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 6, 1986.
- MAZUKI et al. Degradation of dynamic mechanical properties of pultruded kenaf fiber reinforced composites after immersion in various solutions. **Composites Part B**, v. 42, p. 71-76, 2011.
- MENARD, K. P. **Dynamical Mechanical Analysis - A Practical Introduction**. [S.l.]: CRC Press, 2008.
- MIOVIC, J.; LIANG, R. C. Effect of pressure and temperature on time-dependent changes in graphite/epoxy composites below the glass transition. **Polymer Engineering and Science**, v. 24, p. 57-66, 1984.
- OLIVIER, M.-G. et al. Influence of the stress generated during an ageing cycle on the barrier properties of cathodic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 323-329, 2008.
- OWENS, G. A.; SCHOFIELD, S. E. Thermal cycling and mechanical property assessment of carbon fibre fabric reinforced PMR-15 polyimide laminates. **Composites Science and Technology**, v. 33, p. 177-190, 1988.
- PAPANICOLAOU, G. C.; XEPAPADAKI, A. G.; TAGARIS, G. D. Effect of thermal shock cycling on the creep behavior of glass-epoxy composites. **Composite Structures**, v. 88, p. 436-442, 2009.
- PERERA, D. Y. On adhesion and stress in organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 28, p. 21-23, 1996.

PERERA, D. Y. Effect of thermal and hygroscopic history on physical ageing of organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, p. 55-62, 2002.

PERERA, D. Y. effect of pigmentation on organic coating characteristics. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, p. 247-262, 2004.

PERERA, D. Y.; SCHUTYSER, P. Effect of physical aging on thermal stress development in powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 24, p. 299-307, 1994.

PESSIS, A.-M.; GUIDON, N. Dating rock art paintings in Serra de Capivara National Park - Combined archaeometric techniques. **Adoranten**, v. 1, p. 49-59, 2009.

RAY, B. C.; HASSAN, S. T.; CLEGG, D. W. Effect of thermal shock on modulus of thermally and cryogenically conditioned Kevlar/polyester composites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 22, p. 203-204, 2003.

ROMANO, A. P. et al. Influence of the curing temperature of a cathaphoretic coating on the development of filiform corrosion of aluminium. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, p. 400-407, 2006.

SAWPAN, M. A.; HOLSWORTH, P. G.; RENSHAW, P. Glass transitions of hygrothermal aged pultruded glass fibre reinforced polymer rebar by dynamic mechanical thermal analysis. **Materials and Design**, v. 42, p. 272-278, 2012.

SCHUTTE, C. L. Environmental durability of glass-fiber composites. **Materials Science and Engineering**, v. 13, p. 265-323, 1994.

SHUKLA, S. K.; SRIVASTAVA, D. Blends of modified epoxy resin and carboxyl-terminated polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 1802-1808, 2006.

VALENTINELLI, L. et al. Evaluation of barrier coatings by cycling tests. **Progress in Organic Coatings**, v. 45, p. 405-413, 2002.

VEDULA, M.; PANGBORN, R. N.; QUEENEY, R. A. Modification of residual thermal stress in a metal-matrix composite with the use of a tailored interfacial region. **Composites**, v. 19, p. 133-137, 1988.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, 2009.

WANG, C. et al. Polystyrene-acrylonitrile - CNTs nanocomposites preparations and tribological behavior research. **Wear**, v. 265, p. 1923-1926, 2008.

WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. **Organic Coatings: Science and Technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 1, 1994.

XIAN, G.; KARBHARI, V. M. Segmental relaxation of water-aged ambient cured epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1650-1659, 2007.

ZHANG, X. et al. Influence of uniaxial deformation on the corrosion performance of pre-coated packaging steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 335-342, 2007.

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. **Polymer**, v. 40, p. 5505-5512, 1999.