



COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE REVESTIMENTOS EM AÇOS CARBONO E SUPER DUPLEX

Francisco Antônio da Rocha Agura

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
Março de 2013

COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE REVESTIMENTOS EM
AÇOS CARBONO E SUPER DUPLEX

Francisco Antônio da Rocha Agura

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^a. Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, D.Sc.

Prof^a Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D.Sc.

Prof. Hercílio Gomes de Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MARÇO DE 2013

Agura, Francisco Antônio da Rocha

Comparação do desempenho anticorrosivo de revestimentos em aços carbono e super duplex / Francisco Antônio da Rocha Agura – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIV, 94 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

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

Referências Bibliográficas: p. 110-119.

1. Revestimentos orgânicos. 2. Tratamento de superfície. 3. Aço Super Duplex. 4. Aço Carbono. 5. Corrosão. I. Mattos, Isabel Cristina Pereira Margarit. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Como dois e dois são quatro,
sei que a vida vale a pena,
embora o pão seja caro
e a liberdade pequena.”

Ferreira Gullar

Dedico este trabalho a toda minha família,
de modo muito especial a minha esposa e
ao meu filho, Jo e Fred, pelo apoio e paciência
nas horas de ausência em que me
dedicava a esse trabalho.
Amo muito vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Mestre maior, pelo dom da vida e da sabedoria, por todas as graças alcançadas, por estar ao meu lado em todos os momentos de minha vida.

A minha esposa, Joelma Agura e ao meu filho Frederico Agura, pela compreensão, carinho e apoio, vocês são a razão de minha vida.

A minha família, meus pais, minhas irmãs, meus avós, tios e primos pelo apoio dado nos momentos mais difíceis. De modo muito especial a minha querida mãe, Lizete Agura, que foi a pessoa que mais batalhou para que eu pudesse chegar onde estou hoje, embora não esteja mais fisicamente entre nós, sinto que continua a olhar e zelar por todos nós.

Aos professores Isabel Margarit Mattos e Oscar Rosa Mattos pela oportunidade dada e por todos os momentos de aprendizado.

Aos grandes amigos feito neste mestrado, Áquila do Nascimento, Rodrigo Garcia, Agmar da Silva, Natália da Silva, Fabrício Abreu, Pedro Müri, Ana Isabel Santana e Davi Ferreira, pelos momentos de estudo, de descontração e de apoio. Vocês tornaram vários momentos difíceis em algo mais leves e essa amizade é outro legado que adquiri nesse mestrado.

A todo o corpo técnico do LNDC, de modo muito especial a Edilea Mendes, Walter de Souza e Cosmelina Silva por todo apoio e ajuda na execução desse trabalho.

A Lea Lopes do IMA/UFRJ pela ajuda nas medidas de análise térmica.

Aos amigos do E&P-CPM/SMS da Petrobras, de modo especial para Eloá da Silva, Fernanda Zacarias e Carlos Derossi, por todo incentivo para que eu conseguisse terminar este trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao CENPES/Petrobras pela parceria.

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

COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE REVESTIMENTOS EM AÇOS CARBONO E SUPER DUPLEX

Francisco Antônio da Rocha Agura

Março/2013

Orientador: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O aço super duplex é utilizado pela indústria do petróleo em condições de alta agressividade. Apesar de possuir excelentes propriedades anticorrosivas, condições de trabalho inadequadas podem resultar em comprometimento de seu desempenho. Nesses casos, são aplicados revestimentos visando prolongar a vida útil do equipamento. No entanto, existe pouca informação sobre o desempenho de revestimentos aplicados em super duplex. Além disso, se houver revestimento capaz de resistir a condições tão agressivas, pode-se voltar a utilizar aço carbono revestido em substituição ao super duplex. O objetivo desta tese é comparar o desempenho de revestimentos orgânicos comerciais aplicados em aços carbono e super duplex, submetidos a condições presentes no processamento primário do petróleo, a saber: alta salinidade, alta temperatura, presença de H_2S e CO_2 . Ensaios de imersão a 150 e 180°C com monitoração de desempenho por impedância eletroquímica, inspeção visual e medidas de aderência, mostram que todos os revestimentos apresentaram algum tipo de deterioração, apontando a necessidade de pesquisa e desenvolvimento nesta área. Houve casos em que no super duplex as perdas de aderência foram mais significativas do que no aço carbono, sugerindo que atenção especial no tratamento superficial do aço super duplex é importante. Com filmes livres dos revestimentos foram feitas medidas de impedância durante ciclos de temperatura. Os resultados mostram a importância da caracterização do comportamento térmico dos revestimentos para condições de exposição envolvendo temperaturas acima da T_g . A inclusão desta metodologia em protocolos de ensaio de revestimentos pode dar informações relevantes para o desenvolvimento de formulações mais eficientes e, também, para classificar desempenho em apoio aos ensaios de longa duração

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

COMPARISON OF THE ANTICORROSIVE PERFORMANCE OF COATINGS ON CARBON STEEL AND SUPER DUPLEX STEEL

Francisco Antônio da Rocha Agura

March/2013

Advisor: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The super duplex steel is used by the oil industry in conditions of high aggressiveness. Despite having excellent anti-corrosion properties, inadequate working conditions may impair its performance. In such cases, coatings are applied in order to prolong the life of the equipment. However, little information exists on the performance of coatings applied in super duplex. Furthermore, if a coating can withstand such aggressive conditions, one can re-use coated carbon steel in place of super duplex. The objective of this thesis is to compare the performance of organic coatings applied to commercial carbon steel and super duplex, subject to conditions present in the primary processing of oil, namely: high salinity, high temperature, presence of H_2S and CO_2 . Immersion tests at 150 and 180°C with performance monitoring by electrochemical impedance, visual inspection and adhesion measurements, show that all coatings presented some kind of deterioration, pointing to the need for research and development in this area. There have been cases in which the super duplex adhesion losses were more significant than in carbon steel, suggesting that special attention in surface treatment of super duplex is important. With free films of coatings impedance was measured during temperature cycling. The results show the importance of the characterization of the thermal behavior of coatings for exposure conditions involving temperatures above T_g . The inclusion of this methodology for testing protocols of organic coatings can provide relevant information to the development of more efficient formulations, and also to rate performance supporting long-term studies

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – ASPECTOS GERAIS	01
1.2 – ORGANIZAÇÃO DO ESTUDO	02
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 – REVESTIMENTO	05
2.2 – REVESTIMENTO ORGÂNICO	06
2.2.1 – Constituintes das tintas	06
2.2.2 – Noções de formulações e aspectos econômicos das tintas	08
2.2.3 – Controle da Qualidade das tintas	10
2.2.4 – Classificação de tintas	11
2.2.5 – Resina Epóxi	12
2.3 – PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES	14
2.3.1 – Jateamento abrasivo	16
2.3.2 – Tipos de abrasivos	19
2.4 – AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX	20
2.4.1 – Aspectos básicos	20
2.5 – ANÁLISE TÉRMICA	22
2.6 – A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS	23
2.6.1 – Ciclo Térmico e envelhecimento acelerado	24
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	41
3.1 – MATERIAIS	41
3.1.1 – Substrato metálico	41
3.1.2 – Tratamento da superfície	41
3.1.3 – Revestimentos	42
3.2 – ENSAIOS DE LABORATÓRIO	43
3.2.1 – Ensaio em autoclave – Imersão contínua em água de formação sintética	43
3.2.2 – Ensaio em amostras com defeito proposital	45
3.2.3 – Ensaio imersão contínua em NaCl 3,5%	46

3.2.4 – Ensaios complementares	46
3.2.4.1 – Permeabilidade ao vapor d'água	46
3.2.4.2 – Ensaios de Análises Térmicas por TGA, DSC e DMA	47
3.2.5 – Avaliação de Desempenho	49
3.2.5.1 – Avaliação Visual	49
3.2.5.2 – Medidas de Impedância Eletroquímica	49
3.2.5.3 – Medidas de Aderência	51
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 – ENSAIO EM AUTOCLAVE	53
4.1.1 – Ensaio a 150°C	53
4.1.1.1 – Avaliação Visual	53
4.1.1.2 – Impedância Eletroquímica	55
4.1.1.3 – Medidas de Aderência	60
4.1.2 – Ensaio a 180°C	63
4.1.2.1 – Avaliação Visual	63
4.1.2.2 – Impedância Eletroquímica	65
4.1.2.3 – Medidas de Aderência	69
4.2 – ENSAIO EM AMOSTRAS COM DEFEITO PROPOSITAL	71
4.3 – ENSAIO DE IMERSÃO EM NaCl 3,5%	73
4.3.1 – Avaliação Visual	73
4.3.2 – Impedância Eletroquímica	73
4.3.3 – Medidas de Aderência	76
4.4 – PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA	78
4.5 – ENSAIO DE ANÁLISE TÉRMICA	79
4.6 – ENSAIO DE IMPEDÂNCIA DE FILMES LIVRES COM CICLOS TÉRMICOS	84
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Temperaturas típicas para alguns processos industriais	04
Figura 2	Proteção do revestimento por barreira	05
Figura 3	Influência do PVC nas propriedades das tintas	09
Figura 4	Estruturas dos reagentes ECH (a) e BPA (b) e o monômero da resina DGEBA (c)	13
Figura 5	Monômero da resina epóxi novolac	13
Figura 6	Padrões do estado inicial de oxidação segundo a norma Sueca SIS 05 59 00: (a) Grau A, (b) Grau B, (c) Grau C e (d) Grau D.	17
Figura 7	Padrões do grau de limpeza da superfície após o jateamento segundo a norma Sueca SIS 05 59 00: (a) Grau Sa1, (b) Grau Sa2, (c) Grau Sa2 1/2 e (d) Grau Sa3	18
Figura 8	Conjunto completo para jateamento abrasivo	18
Figura 9	Mecanismos de corrosão no AISD quando aplicados em unidades Industriais	21
Figura 10	Protocolo esquemático do teste de ciclo térmico	27
Figura 11	Exemplo do $\log Z $ vs. $(1/T) \times 1000$	28
Figura 12	Capacitância do revestimento vs. tempo	30
Figura 13	Curso da mudança de temperatura das amostras com um revestimento epóxi	31
Figura 14	Variação da resistência R_p e capacitância Y	32
Figura 15	Procedimento do ciclo térmico	33
Figura 16	Resultados de EIS para amostras imersas em diferentes estágios do ciclo térmico	34
Figura 17	Evolução do $\log Z $ vs. $1/T$ e determinação da T_g úmida	35
Figura 18	Espectro EIS do sistema A	36
Figura 19	Espectro EIS do sistema B	37
Figura 20	Curso da capacitância dos sistemas B e C durante o ciclo térmico	38
Figura 21	Ciclos de aquecimento a seco do substrato revestido	38
Figura 22	Diagrama de Bode do ciclo térmico feito em estufa	39
Figura 23	Autoclave recebendo o carrossel com os corpos de prova para	

	início de ensaio de imersão em alta temperatura	45
Figura 24	Célula usada no ensaio de permeação ao vapor d'água	47
Figura 25	Conjunto para medida de impedância	50
Figura 26	Célula eletroquímica de vidro para medir impedância em diferentes temperaturas	51
Figura 27	Aspecto representativo das amostras após 12 meses de ensaio em autoclave a 150°C	55
Figura 28	Diagramas de Bode dos revestimentos A e C em aço carbono e em aço super duplex após ensaio a 150°C	57
Figura 29	Diagramas de Bode dos revestimentos D e E em aço carbono e em aço super duplex após ensaio a 150°C	58
Figura 30	Diagramas de Bode do revestimento F em aço carbono e em aço super duplex após ensaio a 150°C	59
Figura 31	Medidas de aderência iniciais e após ensaio em autoclave a 150°C. Pull-off Tensile Strength (POTS)	62
Figura 32	Aspecto representativo das amostras após 12 meses de ensaio (B e C) e após 8 meses (D, E e F) em autoclave a 180°C	65
Figura 33	Diagramas de Bode dos revestimentos B e C em aço carbono e em aço super duplex após ensaio a 180°C	67
Figura 34	Diagramas de Bode dos revestimentos D e E em aço carbono e em aço super duplex após ensaio a 180°C	68
Figura 35	Diagramas de Bode do revestimento F em aço carbono e em aço super duplex após ensaio a 180°C	69
Figura 36	Medidas de aderência iniciais e após ensaio em autoclave a 180°C. Pull-off Tensile Strength (POTS)	70
Figura 37	Avanço de corrosão em torno de falha circular nos revestimentos após 1 mês de ensaio em autoclave a 150°C	72
Figura 38	Impedância inicial dos revestimentos	74
Figura 39	Impedância dos revestimentos após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%	75
Figura 40	Medidas de aderência iniciais e após imersão em NaCl 3,5%. Pull-off Tensile Strength (POTS)	77
Figura 41	Permeabilidade ao vapor d'água em filmes livres dos revestimentos A, B, C, D, E e F	79
Figura 42	Curvas de TGA do revestimento A	80
Figura 43	Curvas de DSC obtidas para os revestimentos A, B, C, D, E e F.	82
Figura 44	Curvas de DMA obtidas para os revestimentos A, B, C, D, E e F	83

- Figura 45** Diagramas de Bode dos revestimentos A, B, C, D, E e F em ciclos de temperatura 87
- Figura 46** Módulo da impedância medida a 0,1 Hz para os revestimentos A (a), B (b), C (c), D (d), E (e) e F (f) submetidos a ciclos de temperatura 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Fator de aproveitamento em função do método de aplicação	10
Tabela 2	Relação de ensaios e normas usados no controle de qualidade	11
Tabela 3	Principais técnicas termoanalíticas	23
Tabela 4	Substratos e revestimentos usados nas referências	26
Tabela 5	Esquemas dos ciclos térmico propostos	29
Tabela 6	Principais características das amostras estudadas	29
Tabela 7	Revestimentos, informações técnicas e códigos para referência	43
Tabela 8	Códigos dos revestimentos e temperaturas de ensaio	53
Tabela 9	Códigos dos substratos metálicos	53
Tabela 10	Inspeção visual dos revestimentos após ensaio em autoclave a 150°C	54
Tabela 11	Inspeção visual dos revestimentos após ensaio em autoclave a 180°C	64
Tabela 12	Avanço de corrosão em torno de falha circular nos revestimentos após 1 mês de ensaio em autoclave a 150°C	72
Tabela 13	Temperaturas inicial de decomposição térmica com grandes perdas de massa (Ti) e porcentagem de resíduos sólidos ao final do ensaio de TGA (%RS)	81
Tabela 14	Valores de Tg obtidos por DSC e DMA para os revestimentos A, B, C, D, E e F	84

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
DMA	Dynamical Mechanical Analysis (Análise Dinâmico – Mecânica)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NBR	Norma Brasileira
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number (Número Equivalente de Resistência ao Pite)
PVC	Pigment Volume Content
VOC	Volatile Organic Compounds

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

Estruturas metálicas são amplamente empregadas em ambientes agressivos e sua vida útil depende da proteção de suas superfícies. Processos de corrosão podem comprometer essas estruturas, prejudicando seu desempenho em serviço. Existem vários métodos de proteção dos materiais metálicos contra a corrosão. Entre essas opções podem ser citadas: anodização, aplicação de revestimentos metálicos tais como: alumínio, níquel ou cromo e utilização de revestimentos orgânicos. O presente trabalho irá se focar somente no estudo deste último tipo de revestimento anticorrosivo, revestimentos orgânicos, para isso foram selecionados alguns produtos comerciais com proposta de novas tecnologias.

O mercado vem apresentando constantes inovações de revestimentos protetores com alto teor de sólidos, resinas modificadas e uso de materiais compósitos, por exemplo. Entre as resinas modificadas, as resinas novolac, se comparadas às resinas convencionais, apresentam maior número de grupos funcionais, produzindo uma estrutura com maior grau de entrecruzamento.

Em qualquer indústria que tenha em sua planta grandes estruturas metálicas (tanques, reservatórios, diques, entre outras), existe o grande problema ocasionado pelas paradas para manutenção preventiva, pois estas são muito onerosas. Por isso é que revestimentos com proposta de maior durabilidade e tempo de cura abreviado ganham importância no setor dos revestimentos anticorrosivos.

Os revestimentos compósitos visam aumento de durabilidade. Os mais comuns são carregados com material cerâmico. É muito comum a utilização de vidro na forma de fibra ou flocos, glass flake, e sua durabilidade está relacionada com a resistência dos seus componentes (fibra ou floco de vidro, matriz polimérica e interface).

A vantagem dos revestimentos compósitos está na maior estabilidade dimensional numa alta faixa de temperatura, alta força dielétrica e, em princípio, na baixa permeabilidade. Porém, revestimentos deste tipo ainda não têm seus desempenhos bem caracterizados, sobretudo em condições de alta agressividade.

Um dos objetivos dessa dissertação é avaliar revestimentos compósitos comerciais, contribuindo para o conhecimento sobre o comportamento desses revestimentos, já que são indicados para aplicações em condições de muita agressividade presentes na indústria do petróleo. Especificamente, o desempenho de

seis revestimentos comerciais será caracterizado durante imersão em solução de alta salinidade, contendo H_2S e CO_2 , além de temperaturas acima de $100^\circ C$. Essa avaliação implica na utilização de autoclaves. O desempenho dos revestimentos será classificado de acordo com procedimentos normalizados quanto ao aparecimento de empoamento, corrosão e perda de aderência. As propriedades eletroquímicas serão caracterizadas com medidas de impedância. Ensaio complementares serão realizados para auxiliar na interpretação dos resultados, a saber: análises térmicas dos revestimentos, permeabilidade ao vapor d'água e medidas de impedância em filmes livres dos revestimentos submetidos a ciclos de temperatura.

Será também comparado neste trabalho o desempenho destes revestimentos quando aplicados a aço super duplex e carbono. Essa escolha foi feita baseada no fato da indústria do petróleo ter muitos equipamentos construídos com o aço super duplex buscando maior durabilidade dos mesmos. No entanto, o aço super duplex implica em investimento inicial muito elevado e necessita de cuidados especiais no processo de soldagem e na manutenção dos equipamentos para garantir o desempenho esperado.

É fato que o aço super duplex, apesar de ser mais nobre, vem apresentando corrosão localizada por pites e frestas quando colocado em meios agressivos. Tentando controlar esse desgaste de material tão oneroso é que vem se utilizando revestimento anticorrosivo. Porém, não existe trabalho comparando o desempenho de revestimentos aplicados em super duplex com aço carbono. Outro objetivo da tese é justamente comparar esses desempenhos, visando aperfeiçoar condições de uso. Além disso, se houver revestimento capaz de resistir a condições tão agressivas, se pode pensar em voltar a utilizar aço carbono revestido em substituição ao super duplex.

1.2 – ORGANIZAÇÃO DO ESTUDO

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos.

No primeiro capítulo foi feita uma introdução com aspectos gerais acerca do tema abordado, citando os principais pontos de relevância acadêmica e do setor de petróleo e gás.

O segundo capítulo ficou reservado para abranger a revisão bibliográfica, onde foram colocados vários aspectos relativos aos revestimentos orgânicos anticorrosivos,

e as técnicas de caracterização dos seus desempenhos, que serão utilizadas no presente trabalho.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e a metodologia experimental.

No quarto capítulo, os resultados serão apresentados e discutidos.

Finalmente, no quinto capítulo estão as conclusões.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um material antes de ser selecionado para ser aplicado em determinado meio, deve passar por uma rigorosa avaliação de suas propriedades físico-químicas e dos seus mecanismos de deterioração quando em contato com esse meio agressor. Uma vez que se tem essas informações em mãos, selecionar materiais cujas propriedades satisfaçam às necessidades impostas pelo meio, se torna muito mais fácil.

Em seu estudo sobre revestimentos para controlar a oxidação de metais quando submetidos a altas temperaturas, Ramanathan (2012) fala sobre a crescente preocupação das indústrias em proteger seus equipamentos da degradação causada pela alta temperatura presente em seus processos. A figura 1 mostra as faixas de temperaturas típicas de alguns processos industriais, cujos mecanismos de proteção dos revestimentos devem resistir sem perder suas propriedades.

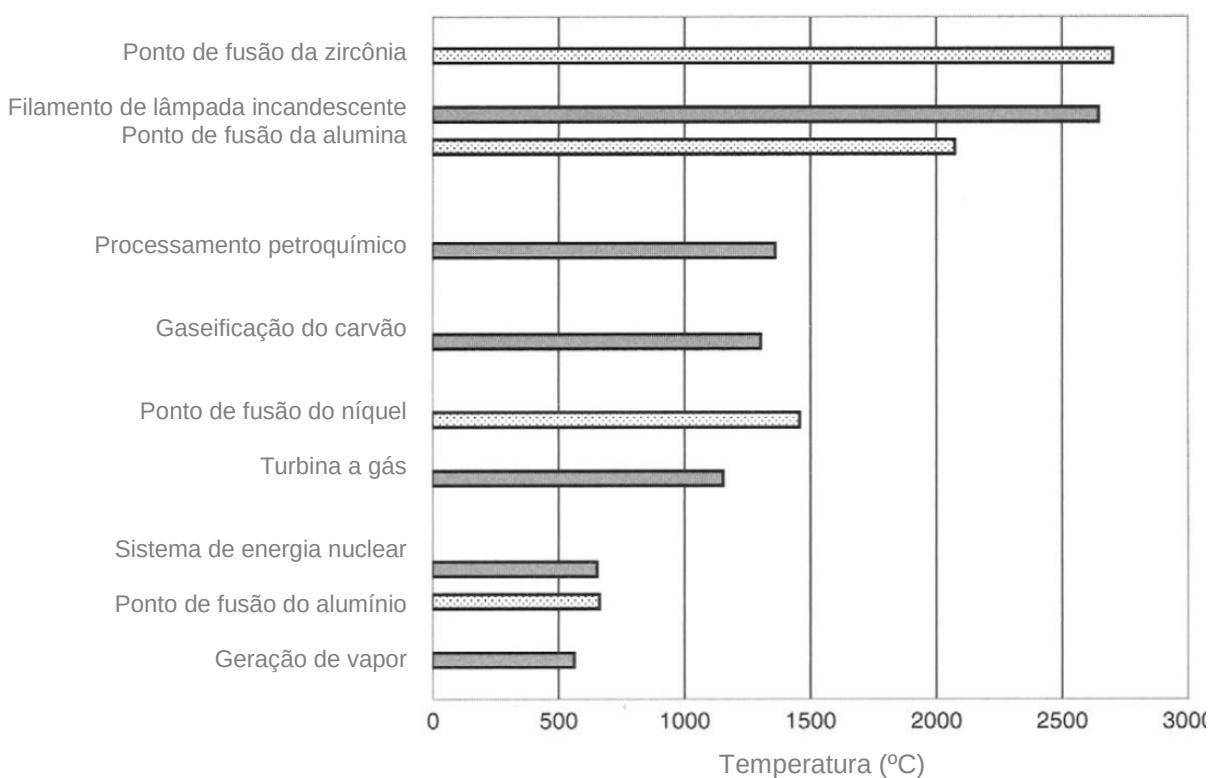


Figura 1 - Temperaturas típicas para alguns processos industriais (Ramanathan, 2012)

As condições de teste adotadas nesta tese são relacionadas ao processamento primário do petróleo que consiste na separação inicial de contaminantes dos hidrocarbonetos, como água, CO₂, H₂S e sedimentos, para enquadrá-lo nas condições de recebimento do mesmo pelas refinarias. Alguns desses parâmetros foram então

usados para se estudar o comportamento de revestimentos orgânicos que pudessem vir a ser aplicados nos equipamentos que compõem esse processo, de modo a aumentar a vida útil dos mesmos. Especificamente será avaliada a influência de altas temperaturas (150°C e 180°C) e da alta salinidade (70000 ppm de cloreto), junto com pH ácido (pH=5) devido à presença de gás sulfídrico e dióxido de carbono (H_2S e CO_2).

2.1 – REVESTIMENTO

Revestimento é uma técnica de controle de corrosão baseada na aplicação sobre a superfície a ser protegida, de substâncias que formam películas protetoras contra a corrosão. Os revestimentos, quando aplicados sobre uma superfície metálica, se constituem fundamentalmente em uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, sendo este o principal mecanismo de proteção dos revestimentos, mas dependendo da sua natureza poderá proteger também por inibição anódica (passivação) ou por proteção catódica. A figura 2 abaixo mostra o esquema de proteção por barreira.

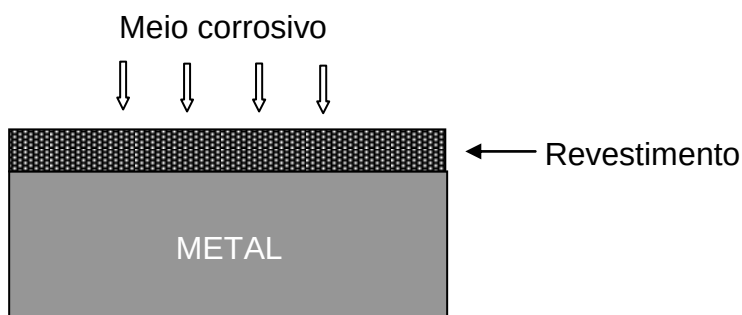


Figura 2 - Proteção do revestimento por barreira (Adaptado Nunes, 1990)

Os principais tipos de revestimentos empregados com o objetivo de combater e controlar a degradação das superfícies metálicas pela ação de meios agressivos são:

- revestimentos metálicos;
- revestimentos não metálicos inorgânicos;
- revestimentos orgânicos.

Neste trabalho serão avaliados revestimentos compósitos, ou seja, contendo matriz polimérica com cargas cerâmicas e metálicas.

2.2 – REVESTIMENTO ORGÂNICO

Tinta, de acordo com a Norma ISO 4618, é definida como um produto líquido viscoso ou em pó que quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca, com características protetoras, decorativas ou técnicas particulares. De acordo com Gnecco (2003), tinta é uma composição líquida que depois de aplicada sobre uma superfície, passa por um processo de secagem ou cura e se transforma em um filme sólido, fino, aderente, impermeável e flexível. Para Nunes (1990) a tinta é uma composição que pode ser líquida ou pastosa, de modo geral, uma solução ou uma dispersão, capaz de formar uma película durante a aplicação e após a secagem e/ou cura.

A aplicação de tintas é uma das técnicas mais empregadas dentre as técnicas de proteção anticorrosivas, pois a pintura possui uma série de propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e manutenção, relação custo benefício muito atraente e como Gentil (2007) destaca, a aplicação de tintas proporciona também em paralelo outras propriedades, alguns exemplos são:

- sinalização;
- auxílio na segurança industrial;
- identificação de fluidos em tubulações ou reservatórios;
- impedir a incrustação de microrganismos em cascos de embarcações;
- finalidade estética;
- permitir maior ou menor absorção de calor.

2.2.1 – Constituintes das tintas

Para Nunes (1990) as tintas apresentam constituintes básicos, que aparecem necessariamente numa tinta completa, e constituintes considerados eventuais ou aditivos, que são incorporados apenas a alguns tipos de tintas para lhes conferir

algumas propriedades especiais. Dentro desta definição, os constituintes básicos da tinta são:

- veículo
- solvente
- pigmento

E os constituintes eventuais da tinta são:

- plastificantes
- secantes
- tensoativos ou dispersantes
- antinata
- espessantes e gelificantes

Porém, nas definições mais modernas (Gnecco (2003) e Gentil (2007)) essa divisão não é mais considerada, as tintas são ditas serem compostas por quatro grupos de matérias primas: solventes, veículos (resina), pigmentos e aditivos. Isso porque toda tinta terá em sua composição pelo menos um aditivo para lhe conferir alguma propriedade específica.

As resinas também chamadas de veículo fixo ou veículo não volátil são componentes responsáveis pelas propriedades de aderência, impermeabilidade e flexibilidade, ou seja, responsáveis pela continuidade e formação da película de tinta. As resinas são na sua maioria orgânicas de natureza polimérica. Como exemplos importantes de resinas para aplicação em aço podem ser citadas: as alquídicas, acrílicas, epoxídicas, poliuretânicas e etil silicato de zinco, esta última se trata de um veículo inorgânico.

Os solventes são substâncias puras ou misturas empregadas para auxiliar na fabricação das tintas, na solubilização da resina, no controle de viscosidade e na aplicação das mesmas. Alguns exemplos de solventes são: os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, os ésteres, as cetonas, os alcoóis, dentre outros compostos orgânicos.

Os solventes são componentes necessários às tintas, porém agregam alguns inconvenientes, eles representam um custo adicional à tinta e depois acabam sendo perdidos por evaporação, conseqüentemente a espessura da película diminui após a evaporação o que pode ocasionar o aparecimento de poros e pontos fracos. (Nunes, 1990).

Os pigmentos são partículas sólidas muito finas, insolúveis no veículo fixo, adicionados às tintas para lhes conferir cor, impermeabilidade, proteção anticorrosiva, opacidade, encorpamento da película, entre outros objetivos. De modo bem simples podem ser divididos em três grupos: anticorrosivos, opacificantes coloridos e cargas ou extensores.

E por último, os aditivos são os compostos adicionados em pequenas quantidades, em torno de 0,1% a 1,0% nas formulações das tintas de acordo com a conveniência do fabricante, com o objetivo de conferir ou melhorar certas características ou propriedades destes revestimentos. Existem vários tipos de aditivos, já citados anteriormente.

2.2.2 – Noções de formulações e aspectos econômicos das tintas

A formulação da tinta define qual a proporção adequada dos seus constituintes, de modo a obtê-la com as características e propriedades que se deseja. Um dos aspectos mais importantes na formulação é a relação entre o volume de pigmentos e o volume de resina. Tintas altamente pigmentadas são foscas, ao passo que as tintas com baixo teor de pigmentos e, por conseguinte, alto teor de resina são mais brilhantes.

Uma relação muito importante usada em formulação de tintas é o PVC (Pigment Volume Content) e é dada pela expressão:

$$\text{PVC} = \frac{V_p}{V_p + V_r} \times 100$$

onde:

PVC = concentração de pigmento em volume, dado em %;

V_p = volume de pigmento em cm^3 ;

V_r = volume de resina em cm^3 .

A figura 3 mostra como algumas propriedades da película seca de uma tinta são influenciadas pelo PVC. Nesta figura observa-se que existe um valor limite de percentagem de pigmento, o PVC crítico, sem que haja descontinuidade na película.

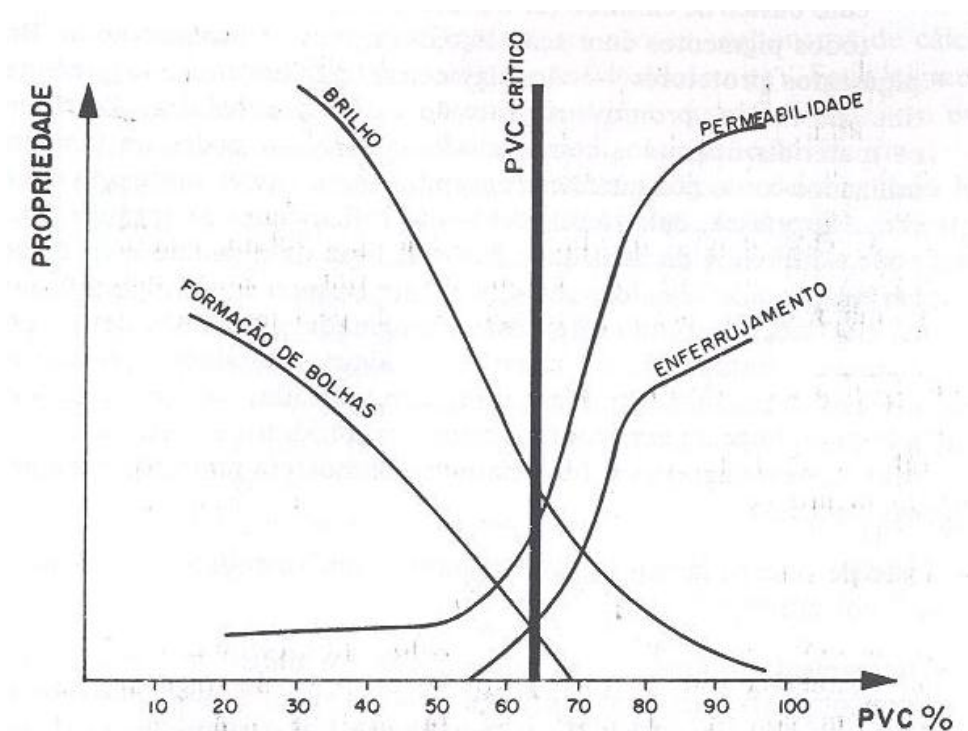


Figura 3: Influência do PVC nas propriedades das tintas (Nunes, 1990).

O poder de cobertura da tinta está relacionado com a quantidade em volume de material sólido que fica após a evaporação dos voláteis. Por isso, conhecer essa quantidade de sólidos por volume é importante para se determinar o rendimento e o custo de uma tinta. Existe uma expressão para o rendimento teórico, ou seja, ideal, pois não leva em consideração as perdas e, outra expressão para o rendimento prático, onde se consideram as perdas devido às condições de aplicação e ao treinamento e experiência do pintor.

$$R_t = \frac{S_v \times 10}{EPS}$$

onde: R_t = rendimento teórico (m^2/L);

S_v = sólidos por volume (%);

EPS = espessura da película seca (μm)

$$R_p = R_t \times Fa$$

onde: R_p = rendimento prático (m^2/L)

R_t = rendimento teórico (m^2/L);

Fa = fator de aproveitamento.

O fator de aproveitamento assume valores tabelados que levam em conta o método como o revestimento foi aplicado. A tabela 1 abaixo mostra os valores F_a para alguns métodos de aplicação

Tabela 1: Fator de aproveitamento em função do método de aplicação.

Método	F_a	Perdas médias
Pincel	0,8 a 0,9	10 a 20%
Rolo	0,7 a 0,9	10 a 30%
Pistola convencional	0,5 a 0,7	30 a 50%
Pistola airless	0,7 a 0,9	10 a 30%

(Adaptado Gnecco, 2003).

As perdas de tinta durante uma aplicação dependem de vários fatores, dentre eles: a geometria da peça, a preparação da superfície, o treinamento do operador e o tipo de tinta.

No final da aplicação do revestimento, quando se mede a área pintada e verifica-se o consumo total de tinta usada, se calcula o rendimento real da tinta.

2.2.3 – Controle da Qualidade das tintas

O conceito de qualidade de um determinado produto consiste em comprovar que este atende às expectativas do usuário ou cliente em relação ao mesmo. A qualidade das tintas é testada segundo uma série de ensaios normalizados, aos quais as tintas são submetidas, ou na condição de aplicação, ou na forma de película seca. A tabela 2 mostra alguns desses ensaios e as respectivas normas referentes aos mesmos.

Tabela 2: Relação de ensaios e exemplos de normas usadas no controle de qualidade.

Ensaio	Normas
Sólidos por massa	NBR 7340
Sólidos por volume	ASTM D2697, Petrobrás N-1358 N-1778
Massa específica	NBR 5829
Viscosidade	ABNT MB991
Consistência	ASTM D562
Estabilidade / Sedimentação	NBR 5830
Rendimento Teórico	Não há Norma específica
Tempos de Secagem	ASTM D1640
Poder de cobertura	Petrobrás N-1212
Tempo de vida útil (Pot Life)	SSPC P68T, Petrobrás N-1363
Moagem das partículas do pigmento	NBR 7135
Flecha de Ruptura	Petrobrás N-1366
Dobramento sobre mandril cônico	ABNT MB1097
Aderência	corte em grade: ABNT MB985 ensaio de tração: DIN 53232 corte em x: ASTM D3359
Resistência à névoa salina	NBR 8094
Resistência à umidade relativa de 100%	NBR 8095, ASTM D2247, DIN 50017
Resistência ao SO ₂	NBR 8096, DIN 50018
Imersão	ASTM D1308, ASTM D870
Espessura por demão	ABNT MB1333
Resistência à abrasão	ASTM D1300
Dureza	dureza Sward: NBR 5845 dureza Koning: Petrobrás N-1373
Brilho	ASTM D523
Cor	ASTM D1729

2.2.4 – Classificação de tintas

Devido ao alto desenvolvimento tecnológico apresentado pelo setor de tintas nos últimos anos, estas podem ser classificadas de acordo com o seu conteúdo de solvente como alto VOC ou baixo VOC (Volatile Organic Compounds), que está

relacionado com a quantidade de solvente orgânico, em massa, presente em um volume de tinta.

Por serem altamente viscosas, as resinas necessitam da adição dos solventes para diminuir sua viscosidade e facilitar a aplicação. Existem formulações à base de água, que atua como um meio de dispersão e não tem índice de toxicidade. A grande tendência é a fabricação de tintas com menor quantidade de solventes, elas são conhecidas como tintas de altos sólidos e de baixo VOC, chegando mesmo a VOC zero.

As tintas podem também ser divididas como monocomponentes, que são apresentadas em uma única embalagem, ou bicomponentes, que vem em embalagens separadas e são chamados de componente A, que é a base pigmentada, e o componente B, que é o agente de cura ou catalisador.

Outra maneira de classificar as tintas é pelo tipo de resina que elas usam, de acordo com esse parâmetro se pode citar: as tintas alquídicas, as tintas acrílicas, as tintas epoxídicas, as tintas poliuretânicas, as tintas silicato inorgânico de zinco, entre outras. Neste trabalho todas as tintas utilizadas tem por base a resina epóxi, devido a isso, o trabalho descreverá com um pouco mais de detalhe as propriedades dessa resina.

2.2.5 – Resina Epóxi

A resina epóxi quando misturada com um agente catalisador ou "endurecedor", sofre processo de reticulação interna, comumente chamado de cura. O sistema resultante é uma rede macromolecular altamente reticulada, infusível e insolúvel. Os monômeros epóxis mais populares são aqueles resultantes da reação de bisfenol A (BPA ou 4,4'-diidroxí-2,2-difenilpropano) com a epicloridrina (ECH ou 1-cloro-2,3-epoxipropano), na presença de hidróxido de sódio. A figura 4 mostra as estruturas dos reagentes utilizados na reação de formação da resina epóxi bisfenol A (DGEBA) e seu monômero. A DGEBA é uma resina epóxi difuncional, líquida e de baixo peso molecular mais comumente utilizada por apresentar boa fluidez, baixa retração durante a cura e fácil processamento. (Pascault, 2010; Wicks, 2007)

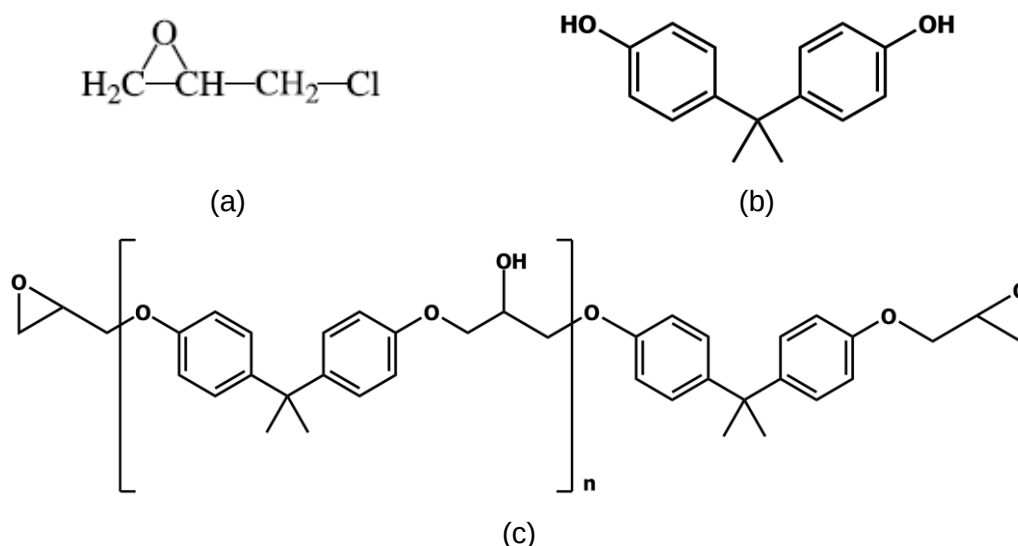


Figura 4 – Estruturas dos reagentes ECH (a) e BPA (b) e monômero da resina DGEBA (c).

As resinas epóxi contêm grupos epóxi – um átomo de oxigênio ligado de forma cíclica a dois átomos de carbono – na sua estrutura química. As resinas epóxi têm um importante papel na classe dos materiais poliméricos termorrígidos sendo utilizadas em aplicações que requerem alta estabilidade térmica, boa resistência à tração e à compressão, alto módulo e boa resistência química. Por outro lado, normalmente são frágeis e apresentam baixa resistência à propagação de trincas, devido à formação de polímeros altamente reticulados durante a cura.

Além da resina DGEBA existem varias outras resinas epoxídicas que são principalmente utilizadas em ambientes com temperaturas de serviço mais altas, como no caso do presente trabalho. Uma das resinas epóxi mais indicadas para estes casos é a epóxi novolac, presente na maioria dos revestimentos avaliados nesta tese. A resina epóxi novolac deriva da reação do o- ou p-cresol-formaldeído novolac com o ECH, ou pode ser feita também com o fenol ou bisfenol A. A figura 5 mostra o monômero da resina epóxi novolac.

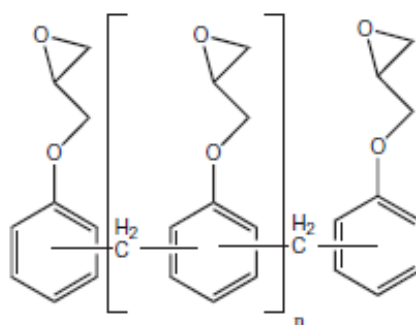


Figura 5 – Monômero da resina epóxi novolac (Pascault, 2010)

A resina epóxi novolac é utilizada na fabricação de tintas de alto desempenho, pois a maior densidade de grupos reativos quando comparado a resina DGEBA leva a uma reação de cura mais exotérmica e dá origem a uma temperatura mais elevada em um tempo mais curto. Consequentemente, a resina epóxi novolac alcança um maior grau de reticulação do que a DGEBA. (Pascault, 2010)

O anel epóxi pode reagir com diferentes agentes de cura, o que contribui para obtenção de diferentes propriedades finais dos produtos. Os endurecedores mais utilizados com as resinas epóxis são as aminas e estas podem ser divididas basicamente em três grupos, o das aminas alifáticas, o das aminas cicloalifáticas e o das aminas aromáticas. A natureza e a estrutura molecular do endurecedor afeta a taxa de reação e as propriedades físicas, químicas e mecânicas do filme seco resultante da reação de cura. Se o endurecedor utilizado possuir radicais químicos como o grupo metilol, fenol ou isocianato, esses podem reagir com os grupos hidroxila presentes na resina, os quais podem participar também da formação da película de tinta, fornecendo características particulares ao revestimento.

Revestimentos epóxi que curam a temperatura ambiente, como é o caso dos revestimentos usados neste trabalho, são sistemas bicomponentes. Essas tintas de altos sólidos, sem solvente e alta viscosidade possibilitam que se obtenha uma película com alta espessura, cerca de 800 micrômetros a 1000 micrômetros, com no máximo até três demãos.

2.3 – PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

As tintas aderem aos metais por ligações químicas ou físicas (mecânicas). A primeira ocorre através de grupos de moléculas presentes nas resinas das tintas que interagem com os metais. A ligação mecânica se dá sempre associada à química e implica na necessidade de certa rugosidade na superfície. Preparar a superfície do aço significa executar operações que permitam obter limpeza e rugosidade. A limpeza elimina os materiais estranhos, como contaminantes, oxidações e tintas mal aderidas, que poderiam prejudicar a aderência da nova película de tinta. A rugosidade aumenta a superfície de contato e também ajuda a melhorar esta aderência.

Os contaminantes presentes nas superfícies metálicas são classificados de acordo com a sua natureza, sendo divididos em óleos ou graxas, compostos solúveis que podem formar bolhas e óxidos, entre eles a carepa de laminação, pois o aço já sai

da siderúrgica com uma camada de óxidos de ferro formada na superfície do metal no processo de laminação a quente.

A carepa recentemente formada é aderente, impermeável, dura e lisa. Essa descrição sugere uma proteção anticorrosiva, porém a carepa não possui flexibilidade e não acompanha os movimentos do aço sobre o qual foi formada, pois possui coeficiente de dilatação diferente do mesmo. Logo, com os movimentos de dilatação da superfície, causados pela variação de temperatura, a carepa acaba se trincando e se destacando.

A preparação da superfície para pintura, utilizando limpeza mecânica, envolve três etapas: inspeção, limpeza com solventes químicos para retirada de graxas e óleos e por último a limpeza por ação mecânica. Na etapa de inspeção, em relação ao grau de limpeza, existem vários padrões e os mais utilizados no Brasil são os da norma sueca SIS 05 59 00 e a ABNT 6405, ambas sugerem uma inspeção visual das superfícies por comparação com padrões de fotografias e descrição do tipo de sujidade tolerável.

Existem vários métodos de limpeza da superfície por ação mecânica e eles são divididos em:

- ✓ limpeza manual → Tipo de limpeza precária, de baixo rendimento de execução e recomendável apenas quando não for possível a aplicação de um método mais eficiente. Consiste na remoção da camada de óxidos e outros materiais não muito aderentes, por meio de ferramentas manuais, tais como escovas de aço, raspadores e lixas. Na Norma Sueca SIS 05 59 00, esta limpeza corresponde ao padrão St2;
- ✓ limpeza com ferramentas mecânicas manuais → Tipo de limpeza precária, de rendimento de execução relativamente baixo, mas ainda assim melhor do que a limpeza manual. Consiste na remoção da camada de óxidos e outros materiais não muito aderentes, por meio de ferramentas mecânicas manuais, tais como escovas rotativas, martelinhos de agulha e lixadeiras. Esta limpeza corresponde ao padrão St3 da Norma Sueca SIS 05 59 00;
- ✓ limpeza por hidrojateamento → Técnica para remoção de tinta ou limpeza de superfície que confia na energia da água o efeito de limpeza completo. É o sistema ideal para aplicação em áreas onde, por questões de poluição ambiental e doenças profissionais, não se pode utilizar granalha de aço ou areia. Além disso, é uma limpeza ideal para áreas de risco sujeitas a explosão, pois como não gera faísca.
- ✓ limpeza com jateamento abrasivo → tipo de limpeza mais recomendada e usada em plantas industriais para aplicação de pintura. Devido a isso é a

técnica adotada para o tratamento de superfícies dos substratos do presente trabalho e será melhor detalhada no próximo item.

2.3.1 – Jateamento abrasivo

O jateamento abrasivo consiste na remoção da camada de óxidos e outras substâncias depositadas sobre a superfície metálica, isso é conseguido por meio de jato abrasivo de granalha de aço, escória de cobre, dentre outros. O jato abrasivo é obtido pela projeção de partículas de abrasivo sobre a superfície do metal, impulsionadas por um fluído, geralmente o ar comprimido.

É uma técnica com grande rendimento de execução capaz de proporcionar os mais altos graus de limpeza. A escolha correta do abrasivo possibilita a obtenção de diferentes perfis de rugosidade, fato essencial à boa ancoragem da tinta. Porém, deve-se levar em conta que o excesso de rugosidade leva ao surgimento de corrosão aparente precocemente. Assim como, a baixa rugosidade prejudica a aderência do esquema de pintura. Daí a adoção da regra prática de que o valor da rugosidade seja no máximo um terço da espessura total do filme (GENTIL, 2007).

Na limpeza por jateamento abrasivo, distinguem-se quatro graus de estado inicial de oxidação estabelecidos pela norma Sueca SIS 05 59 00, que vão de A a D de acordo com o estado da carepa de laminação presente na superfície do aço, desde intacta (A), princípio de desprendimento da carepa (B), isenta de carepa com uma corrosão atmosférica intensa e generalizada sem formação de cavidades (C) até uma superfície isenta de carepa e com uma corrosão atmosférica intensa e generalizada com pites e alvéolos (D). A figura 6 mostra os padrões fornecidos pela norma Sueca, relativos ao estado inicial de oxidação.

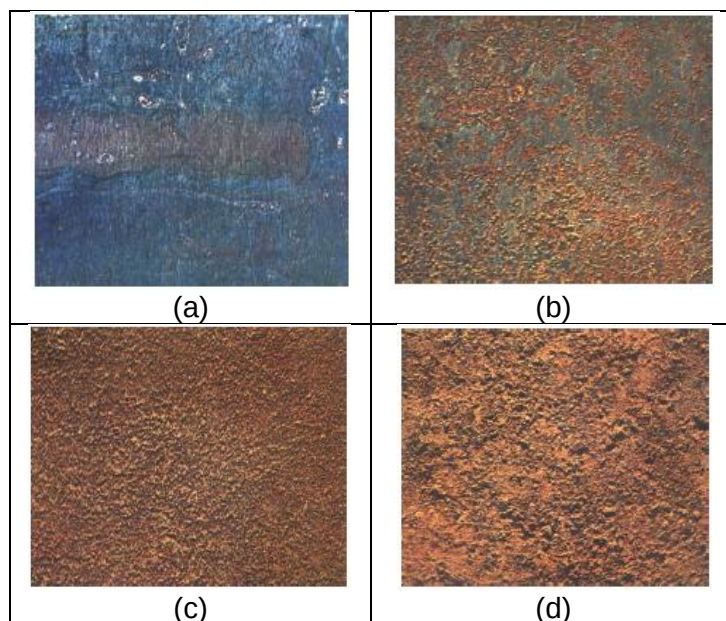


Figura 6 – Padrões do estado inicial de oxidação segundo a norma Sueca SIS 05 59 00: (a) Grau A, (b) Grau B, (c) Grau C e (d) Grau D.

Existem também quatro graus de limpeza com jateamento, são eles:

- ✓ limpeza ligeira ou jato de escovamento → retirada de 5% do produto de corrosão. Corresponde ao padrão Sa1 da norma Sueca SIS 05 59 00;
- ✓ limpeza ao metal cinza ou jateamento comercial → limpeza em cerca de 50% da superfície a ser revestida. Corresponde ao padrão Sa2 da norma Sueca SIS 05 59 00;
- ✓ limpeza ao metal quase branco → limpeza em que se admite cerca de 5% da área limpa com manchas ou raias de óxidos encrustados. Corresponde ao padrão Sa2_{1/2} da norma Sueca SIS 05 59 00;
- ✓ limpeza ao metal branco → limpeza com retirada total de contaminantes, deixando a superfície metálica completamente limpa. Corresponde ao padrão Sa3 da norma Sueca SIS 05 59 00;

A figura 7 traz os padrões da norma Sueca SIS 05 59 00 quanto ao grau de limpeza da superfície após o jateamento.

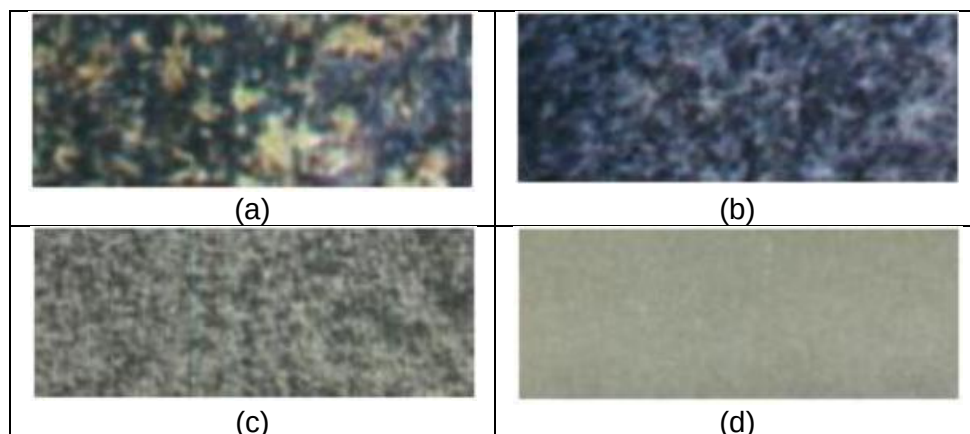


Figura 7 – Padrões do grau de limpeza da superfície após o jateamento segundo a norma Sueca SIS 05 59 00: (a) Grau Sa1, (b) Grau Sa2, (c) Grau Sa2_{1/2} e (d) Grau Sa3.

O equipamento para o jateamento abrasivo, ao contrário das ferramentas manuais e mecânicas manuais, é bastante complexo, a figura 8 mostra o esquema de um conjunto completo para jateamento abrasivo empregado na indústria.

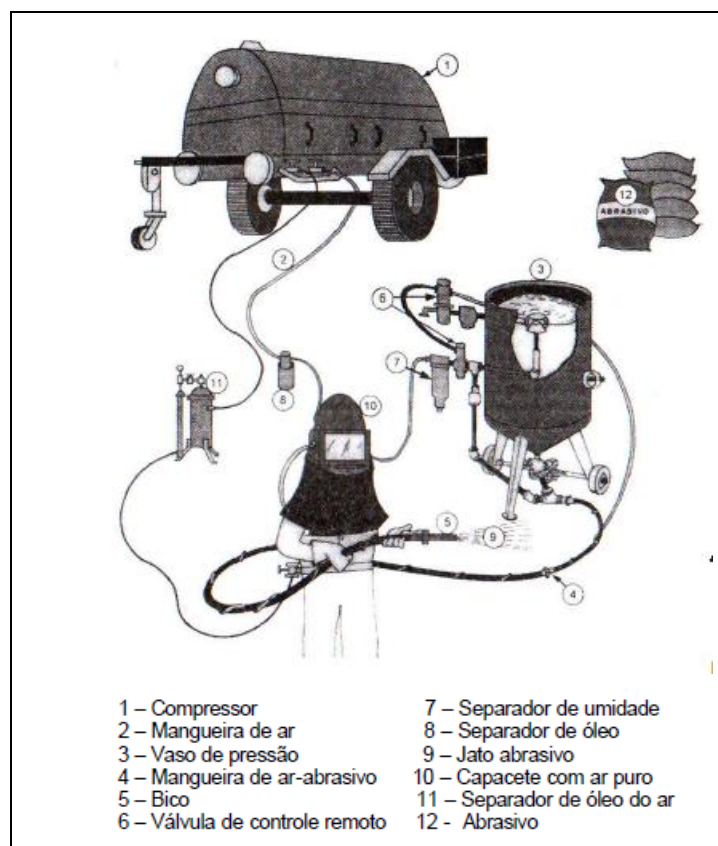


Figura 8 – Conjunto completo para jateamento abrasivo (Silva, 2009)

2.3.2 – Tipos de abrasivos

Um dos fatores mais importantes para se obter o perfil de rugosidade e o grau de limpeza desejados é a escolha do tipo de abrasivo a ser utilizado em um processo de jateamento. Por isso, ao se selecionar um determinado abrasivo, deve-se levar em conta alguns fatores essenciais, como a granulometria, a salinidade, o pH e a dureza. A granulometria e a dureza influenciam nos resultados de perfil de rugosidade, sendo a dureza também responsável pelo grau de limpeza. Os sais presentes na superfície do substrato metálico reduzem bastante a vida útil dos revestimentos e as condições ácidas ou básicas tem grande influencia na degradação prematura dos revestimentos. Os abrasivos são oferecidos no mercado com variedade de composição, dimensão e forma, cabendo ao usuário especificar o melhor abrasivo que irá satisfazer as condições exigidas em esquemas de aplicação de revestimento. O tamanho das partículas está associado ao estado da superfície, do nível de incrustações presentes e perfil de rugosidade pretendido. A composição está relacionada à necessidade de utilizar materiais que gerem o menor nível possível de contaminação, tanto do abrasivo como do substrato (GENTIL, 2007). Os principais tipos de abrasivo estão descritos a seguir:

- ✓ granalha de aço → é usada, quase sempre, em circuitos fechados, a fim de se ter o máximo de reaproveitamento. Só é economicamente viável quando o jateamento é feito em ambiente onde o abrasivo pode ser recuperado e reaproveitado. As granalhas são feitas com um tipo especial de aço, de alta dureza e são apresentadas em dois formatos, esféricas e angulares.
- ✓ areia → a areia é um abrasivo natural, proveniente de rios ou de jazidas. É de baixo custo. Seu uso só é recomendado em campo aberto, pois o impacto contra a superfície provoca a quebra das partículas produzindo poeira. A areia para uso na preparação de superfícies por jateamento deve ser: isenta de sais, de umidade, de argila, de mica, de carvão e isenta de conchas. Como após o primeiro ciclo 70% do abrasivo já se encontra como pó, ele se torna mais caro do que as granalhas.
- ✓ esferas de vidro → usadas apenas para pequenos trabalhos de limpeza e para tratamento mecânico de endurecimento superficial. São materiais de natureza inerte, não tóxico e os seus resíduos não agridem o meio ambiente. Porém, é um material pouco comum em pintura industrial.

- ✓ Óxido de alumínio → é um material de alta dureza e baixa taxa de degradação. Confere uma alta eficiência de limpeza e bons resultados de perfis de rugosidade ao substrato, pode ser usado em substituição à granalha de aço, evitando problemas galvânicos devido a impregnações. Os abrasivos de óxidos de alumínio são conhecidos comercialmente como óxido de alumínio puro, bauxita sinterizada e bauxita desmagnetizada, a diferença entre eles é o teor de alguns elementos.

2.4 – AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX

2.4.1 – Aspectos Básicos

Os aços inoxidáveis super duplex (AISD) tem tido grande aplicação em ambientes altamente agressivos, como nas indústrias químicas e petroquímicas, nas industriais nucleares e em diversos equipamentos utilizados na exploração e produção de petróleo e gás em águas profundas (equipamentos offshore), que tem contato com espécies químicas agressivas como o H_2S , CO_2 e Cl^- presentes nos campos petrolíferos. (Tavares et. al., 2006).

Segundo Bastos et. al. (2007) excelentes propriedades são esperadas para os AISD devido ao tamanho de grão da microestrutura austeno-ferrítica e elementos de liga (Cr, Mo, Ni, W e N). Além disso, o número equivalente de resistência ao pite (PREN), número que avalia a resistência à corrosão de aços austeníticos e austeno-ferríticos, dado pela equação:

$$PREN = \%Cr + 3,3 (\% Mo) + 16 (\% N),$$

é muito elevado para os aços super duplex, eles possuem um PREN superior a 40. Porém, deve-se ressaltar que o PREN não é um valor absoluto de resistência à corrosão e não é aplicável a todos os meios, ele é uma estimativa da resistência ao pite em solução aquosa contendo cloreto. Além do Cr, Mo, N e W, outros elementos atuam na corrosão localizada e na corrosão uniforme, apresentando um mecanismo eletroquímico característico na liga.

De acordo com Alvarez-Armas (2009) e Tavares et. al.(2006), os AISD surgiram da necessidade de se conjugar as qualidades dos aços austeníticos e

ferríticos em uma só liga, e com isso obter uma liga que tivesse alta resistência mecânica, resistência à corrosão e elevada tenacidade, com fração média de cada fase de cerca de 50%. Essas ligas de aço austeno-ferríticas podem ser divididas em três classes e também são conhecidas como aços duplex de terceira geração:

- ✓ lean duplex, com adição de Mo;
- ✓ standard duplex, com 22 % Cr e 3 % Mo;
- ✓ super duplex, com um mínimo de 25 % Cr, 3,5 % Mo e 0,2 % N.

O tipo mais frequente de corrosão nos AISD é a corrosão uniforme, correspondendo a 35 % dos casos. Porém, a complexidade do estudo da corrosão localizada nos AISD é muito superior quando comparada à corrosão uniforme. Em alguns casos, a quantidade de precipitados na microestrutura pode ser crucial na resistência à corrosão do material. Para que se obtenham aços inoxidáveis efetivamente de alto desempenho, é importante o conhecimento do comportamento térmico do aço e do comportamento eletroquímico localizado em escala micro a nanométrica (Charles, apud Alvarez-Armas, 2009).

Os tratamentos termomecânicos geralmente afetam a resistência à corrosão dos AISD, devido à precipitação de fases secundárias, alteração do balanço ferrita/austenita ou alteração de composição química, responsável pela estabilidade eletroquímica entre as fases. A figura 9 mostra os principais tipos de corrosão nos AISD em aplicações industriais.

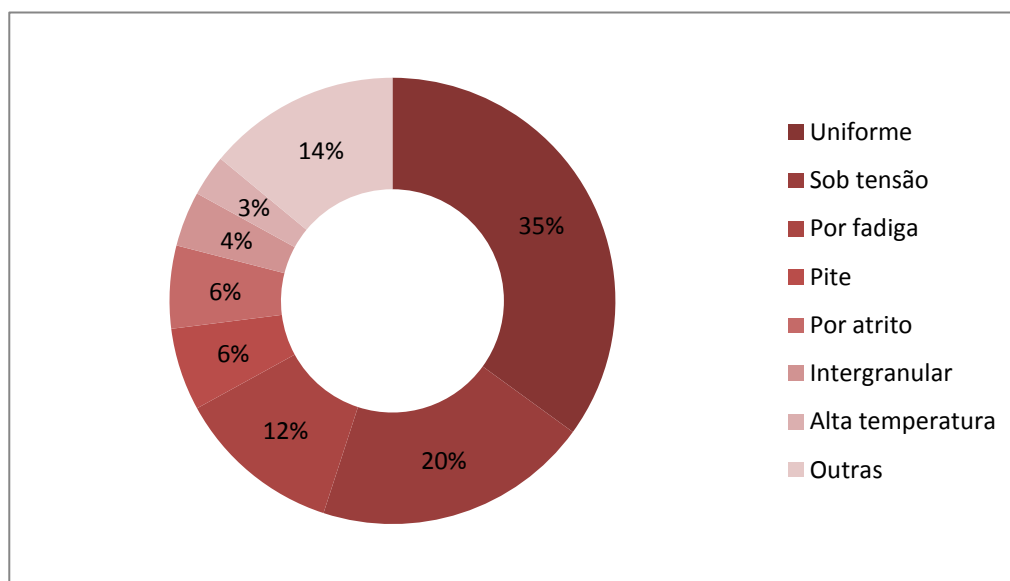


Figura 9 – Mecanismos de corrosão nos AISD quando aplicados em unidades industriais.

Segundo Gironés et. al. (2001), a utilização desses materiais em aplicações em que a temperatura de serviço é elevada, principalmente para as que são associadas com conversão de energia, como turbinas, reatores e trocadores de calor, é necessário que se faça um estudo do comportamento nesta temperatura de serviço. Nesse contexto, ainda há escassez muito grande de trabalhos investigatórios, embora vários equipamentos já tenham sido construídos com esse tipo de material. Esse é exatamente o problema da indústria do petróleo.

2.4 - ANÁLISE TÉRMICA

A Análise Térmica é definida como o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, à medida que esta amostra é aquecida ou resfriada de modo controlado. Esta definição é a usualmente aceita e foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), sendo posteriormente adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM). Segundo Canevarolo (2004), esta definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica, o primeiro critério é que uma propriedade física deve ser medida; o segundo é que a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; e a terceira e última é que a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

A tabela 3 coloca de forma prática as técnicas de análise térmica existentes, suas abreviaturas e as propriedades que cada uma delas mede. Princípios básicos e aplicações dessas técnicas podem ser encontrados em Wendlandt (1974).

Tabela 3: Principais técnicas termoanalíticas.

Técnica	Abreviatura	Propriedade Medida
Termogravimetria	TG ou TGA	Massa
Análise de gás desprendido	EGA	Massa
Detecção de gás desprendido	EGD	Detecção de produtos voláteis
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura (ΔT)
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia
Análise Dinâmico Mecânica	DMA	Propriedades viscoelásticas
Análise Termomecânica	TMA	Características mecânicas
Análise Dinâmico Dielétrica	DEA	Características dielétricas
Termoacustimetria	TS	Propriedades acústicas
Termoptometria	TO	Propriedades ópticas
Termodilatometria	TD	Dimensões
Termomagnetometria	TM	Propriedades magnéticas

No presente trabalho uma das técnicas de análise térmica que será utilizada é o DMA. A técnica de DMA está se tornando cada vez mais comum nos laboratórios de caracterização de materiais. O livro de Menard (2008) é uma das referências mais completas sobre esta técnica.

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura (Canevarolo, 2004).

Um dos principais objetivos do DMA é relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. A análise de DMA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa (Lucas *et. al.*, 2001), ou seja, informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material quando sujeito a uma solicitação dinâmica.

2.5 – A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS

Revestimentos orgânicos poliméricos podem ser aplicados sobre diversos tipos de superfícies com várias finalidades diferentes, por isso, eles devem ser testados para esses vários propósitos. Determinar o melhor revestimento para um determinado ambiente, controlar sua qualidade, estudar suas propriedades fundamentais e seu modo de proteção, desenvolver novos materiais protetores são exigências constantes no meio industrial.

De acordo com Amirudin (1995), para estudar revestimentos os ensaios podem ser físicos (testam suas propriedades primárias), acelerados (aumentando a temperatura e/ou a concentração de espécies corrosivas), atmosféricos (exposição dos revestimentos em diferentes localizações geográficas) ou eletroquímicos (pois metais são sujeitos à corrosão eletroquímica, mesmo quando estão revestidos). Essa abordagem do autor não é completa, mas sugere a importância de sempre se avaliar revestimentos com um elenco de ensaios.

A técnica de impedância eletroquímica vem sendo amplamente empregada no estudo de revestimentos orgânicos há várias décadas. Princípios básicos da aplicação de impedância em revestimentos orgânicos, assim como, uma revisão crítica sobre a potencialidade desta técnica pode ser encontrada em Margarit (1987, 1997).

2.5.1 – Ciclo Térmico e envelhecimento acelerado

O estudo de ensaios acelerados que simulem o envelhecimento espontâneo e/ou operacional dos revestimentos para estimar o tempo de vida útil dos mesmos vem ganhando cada vez mais importância no meio industrial e acadêmico. Para estudar as propriedades protetoras de revestimentos orgânicos sobre aço, mediante variações de temperatura, Bierwagen (2000) usou a técnica de Impedância Eletroquímica (EIS) associada a variações cíclicas de temperatura. Segundo o autor, o ensaio de aceleração da degradação de revestimento orgânico anticorrosivo, imerso em eletrólito, devido a variações de temperatura é importante, pois o aumento da temperatura reduz suas propriedades de barreira, isso porque a taxa de difusão do eletrólito no revestimento aumenta. Quando o aumento na temperatura excede a T_g do revestimento ocorre um decréscimo abrupto nas suas propriedades de barreira. Se ocorrer dano irreversível do revestimento, ou seja, dano que permanece após o seu resfriamento, este dano se dá pelo rearranjo das moléculas do polímero devido ao

aumento da mobilidade térmica somado com os efeitos de entrada e saída de água oriundos da variação de temperatura e, também, algum dano químico causado pela quebra das ligações covalentes por hidrólise ou oxidação local.

Miszczyk (2003) também estudou as propriedades dos revestimentos orgânicos através do uso da técnica de EIS. Variações na temperatura induzem o desenvolvimento de estresses higrotérmicos, térmicos e mecânicos no revestimento, em condições úmidas, secas e abaixo de zero. À medida que a força de adesão diminui, devido ao envelhecimento do revestimento, ela se aproxima do valor crítico de estresse coesivo local e causa falha na aderência. Isso contribui para a degradação do revestimento através de caminhos condutores, tais como trincas cheias com o eletrólito e/ou delaminação local. Qualquer mudança de temperatura pode causar propagação dos defeitos e seu acúmulo ao longo do tempo. Falhas macroscópicas ocorrem quando um limite específico de danos é alcançado. Geralmente, as variações de temperatura ambiente no revestimento protetor tem efeito negativo. Nesse contexto, ensaios envolvendo variação de temperatura são capazes de acelerar a degradação do revestimento.

Nas referências citadas na Tabela 4 foram utilizados ensaios que submeteram amostras imersas em solução aquosa salina a variações cíclicas de temperatura. A principal técnica usada para avaliação dos revestimentos foi EIS. Os ensaios consistiram de imersão em solução aquosa e testes de aderência. Os substratos metálicos utilizados foram majoritariamente o aço carbono, aço galvanizado e alumínio. Os revestimentos usados foram à base de resinas epóxi, poliuretano, éster-vinílico, acrílico, polivinílico e poliéster.

Tabela 4 - Substratos e revestimentos usados nas referências.

		Referências
Substratos	aço carbono	• Li et al.; (1998) • Miszczyk et al. (2001); • Miszczyk et al. (2003); • Touzain et al.; (2005) • Valentinelli et al. (2005)
	aço galvanizado	• Fedrizzi et al. (2006)
	alumínio	• Bierwagen et al. (2000)
Revestimentos	epóxi	• Bierwagen et al.; (2000) • Li et al.; (1998) • Miszczyk et al. (2001); • Miszczyk et al. (2003); • Touzain et al.; (2005) • Valentinelli et al.; (2005)
	poliuretano	• Valentinelli et al. (2005)
	éster-vinílico	• Touzain et al.; (2005) • Miszczyk et al. (1998)
	acrílico	• Valentinelli et al. (2005)
	polivinílico	• Miszczyk et al. (2001); • Miszczyk et al. (2003)
	poliéster	• Fedrizzi et al. (2006)

Na maioria dos trabalhos um dos parâmetros abordados foi a temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo da T_g , as cadeias do polímero amorfo estão fixas por efeitos cinéticos e estruturais que geram um estado vítreo rígido que influencia diretamente as propriedades elétricas, mecânicas e de transporte do polímero. Acima da T_g , o polímero apresenta-se num estado viscoelástico com o aumento da mobilidade molecular e do volume livre. Acima da T_g , as propriedades de transporte do revestimento, tais como condutividade e difusão no polímero sofrem um aumento acentuado. Tais propriedades são de grande interesse no estudo de revestimentos orgânicos anticorrosivos, pois estão relacionadas com sua durabilidade e com suas condições de uso (Li, 1998).

O ciclo térmico mostrou-se útil na degradação acelerada de revestimentos poliméricos. Os sistemas cíclicos que atingem ou ultrapassam a T_g dos revestimentos

produziram maiores danos no polímero do que aqueles que operaram em temperatura constante. A degradação do revestimento foi relacionada com a permeação de água que causou danos na estrutura molecular do revestimento e favoreceu a perda de aderência ao substrato causando delaminação, inchamento ou bolhas (Fedrizzi, 2003; Touzain, 2005).

A velocidade de envelhecimento de revestimentos orgânicos está relacionada com a variação de temperatura e umidade ambiente. Medidas de EIS foram usadas para avaliação da resistência de revestimentos ao choque térmico, que foi apontado como causa da delaminação e da porosidade no revestimento (Miszczyk, 1998 e 2001). Esses autores mostraram também que múltiplos choques térmicos, aplicados a metais revestidos, podem acelerar o envelhecimento do sistema protetor.

A seguir são apresentados alguns esquemas de ciclo térmico que foram usados nos trabalhos anteriormente mencionados. A proposta de Bierwagen (2000) é mostrada na figura 10, onde ele propõe o uso de EIS em conjunto com o método do ciclo térmico, para avaliação quantitativa e rápida da resistência à corrosão dos revestimentos estudados. Um ciclo completo incluiu três corridas seguidas por três dias de imersão, em temperatura ambiente. O tempo total de teste foi de uma semana. A impedância eletroquímica foi medida a partir da temperatura ambiente até 85 °C na seguinte ordem: aumento na temperatura a partir da temperatura ambiente ($T_{amb.} = 23^{\circ}\text{C}$) até 35, 55, 75 e 85 °C; posteriormente seguiu-se com o resfriamento a partir de 85°C para 75, 55, 35 até retornar a temperatura ambiente de 23°C.

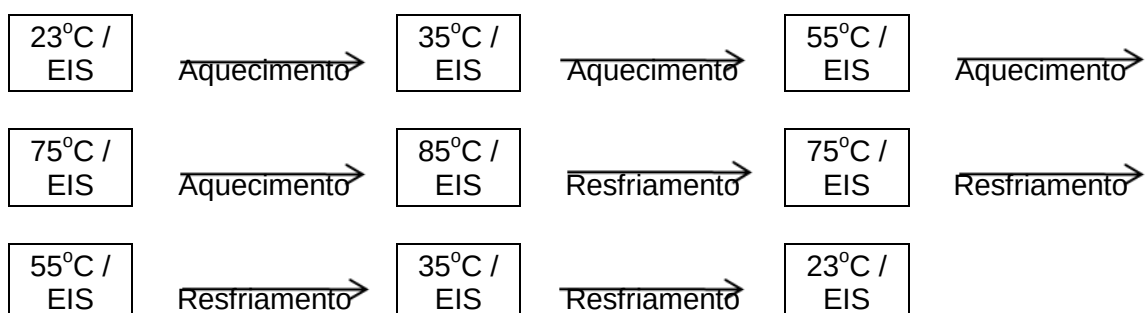


Figura 10 - Protocolo esquemático do teste de ciclo térmico (Bierwagen, 2000)

Em muitos casos, há uma relação linear do $\log|Z|$, em baixas frequências, com $1/T_{absoluta}$, onde T é a temperatura em Kelvin. Após aquecer acima da T_g , o volume livre do revestimento aumentou significativamente causando decréscimo na impedância devido à maior quantidade de água e alta permeabilidade de íons. Medidas de EIS

puderam então ser usadas para obter a T_g úmida das amostras. Através de medidas de EIS em conjunto com o ciclo térmico, pôde-se observar que a T_g úmida é aquela correspondente à mudança de inclinação na curva do gráfico $\log|Z|$ vs. $1/T_{\text{absoluta}}$ e este valor é menor que a T_g do revestimento seco, que pode ser determinada por DSC.

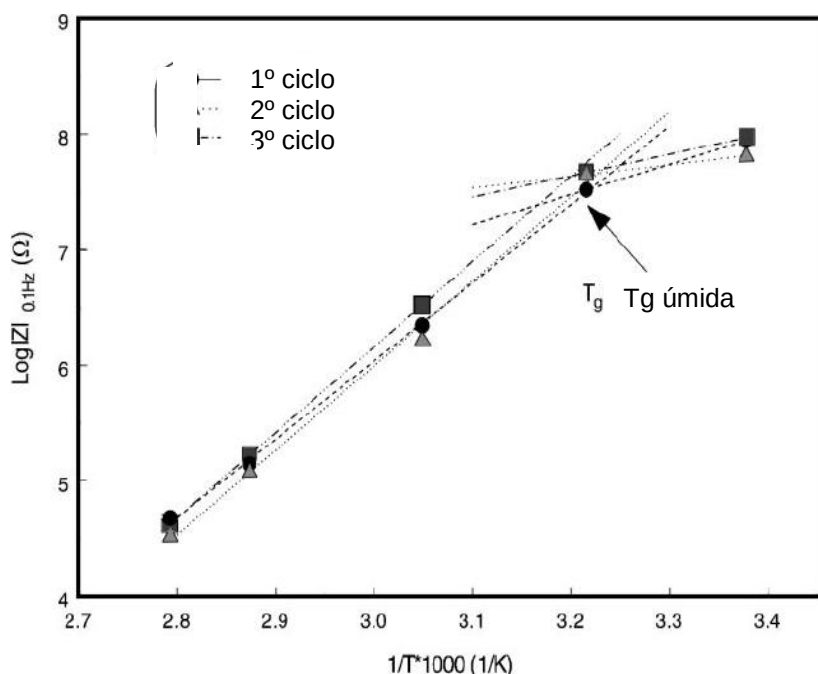


Figura 11 - Exemplo do $\log|Z|$ vs. $(1/T) \times 1000$ oriundo do teste de ciclo térmico, onde a mudança de inclinação indica a passagem da amostra por sua T_g úmida (Bierwagen, 2000)

Outra proposta de ciclo térmico analisada foi feita por Fedrizzi (2003), onde ele promoveu o envelhecimento de amostras em condições úmidas (o eletrólito permaneceu sempre em contato com o revestimento orgânico) e usou diferentes tipos de tratamento térmico, cíclicos ou contínuos, em diferentes temperaturas. Os ciclos que consistiram na repetição de sequencias de exposições diárias estão esquematizados no quadro abaixo.

Tabela 5: Esquemas dos ciclos térmico propostos.

Ciclos	Sequencia
ATL	Aquecimento desde a temperatura ambiente até 95 °C, permanecendo por 4 h a 95 °C. Resfriamento lento até a temperatura ambiente (cerca de 150 min. no forno). O restante do tempo até completar 24 h, permaneceu na temperatura ambiente.
ATV	Sequencia anterior, porém com resfriamento rápido até a temperatura ambiente (cerca de 50 min. no freezer).
BTL	Aquecimento desde a temperatura ambiente até 45 °C, permanecendo por 6 h a 45 °C. Resfriamento lento até temperatura ambiente (cerca de 90 min. no forno). O restante do tempo até completar 24 h, permaneceu na temperatura ambiente.

Tabela 6: Principais características das amostras estudadas.

Amostras	Zpol	Zpvdf	Spol
Substrato	Aço galvanizado	Aço galvanizado	Aço carbono
Primer	Poliéster	PVDF	Poliéster
Acabamento	Poliéster	PVDF	Poliéster
Espessura (mm)	27 ± 2	25 ± 2	27 ± 2
T _g (°C)	38	40	36

Três diferentes tipos de produtos foram estudados. Todos esses materiais foram produzidos seguindo um sistema de pintura industrial e suas principais características estão na tabela 6 acima. Os ensaios de EIS foram realizados com cilindros de vidro colados na superfície e preenchidos com solução de Na₂SO₄ 0,3 % p/p antes das medidas. A área de teste foi de 20 cm².

Os pesquisadores fizeram suposições de que o aumento da capacitância do revestimento está relacionado com a absorção de água, envolvendo o acúmulo de água, ambos na estrutura do polímero e em todas as interfaces possíveis, tais como polímero/pigmento, mas, principalmente, revestimento/substrato. Para produzir acúmulo de água no substrato metálico, as forças de aderência do revestimento devem ser menores em relação ao estresse induzido pela entrada de água, durante o ciclo térmico. Visando explicar o comportamento observado na figura 12, eles puderam supor que a aderência do sistema PVDF no substrato de aço galvanizado é comparável com a do revestimento de poliéster no substrato de aço carbono. Além

disso, é possível também, que as propriedades de barreira do acabamento PVDF, em teste de alta temperatura, sejam melhores que as propriedades do poliéster. Com o envelhecimento térmico foi possível classificar os diferentes comportamentos dos sistemas analisados. O artigo mostrou também que as propriedades de proteção do sistema poliéster dependem estritamente do tipo de substrato metálico no qual ele vai ser aplicado.

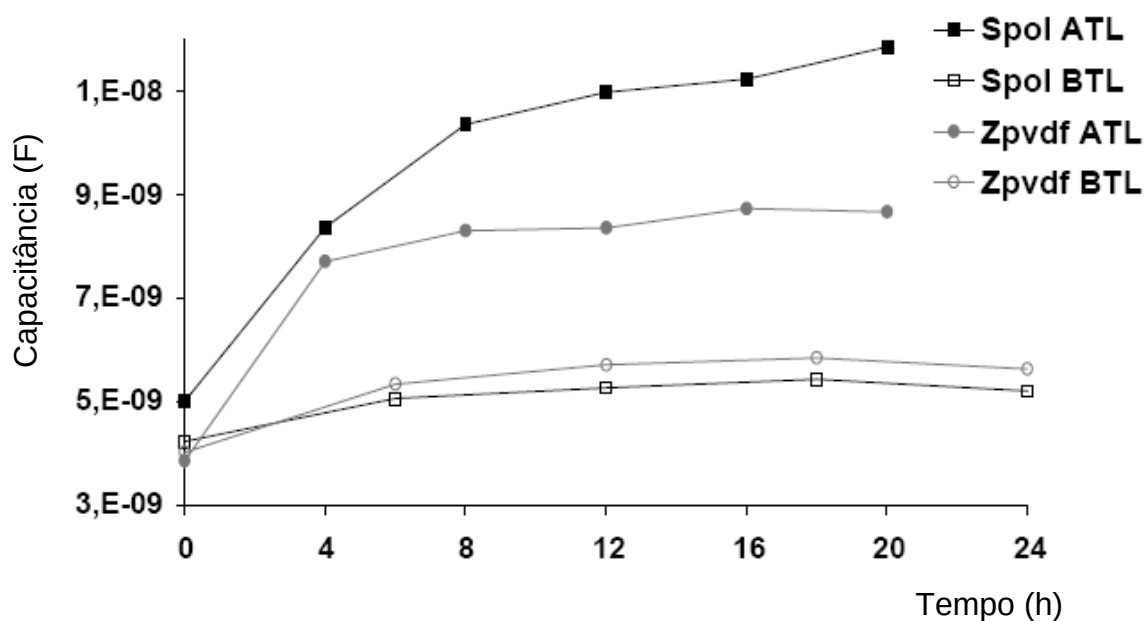


Figura 12 - Capacitância do revestimento vs. tempo para amostras ZpvdF e Spol, após ciclo térmico seguindo o ciclo ATL ($T_{\text{máx}}$ 95 °C) ou BTL ($T_{\text{máx}}$ 45 °C) (Fedrizzi, 2003)

Miszczyk *et. al.* (2003) estudou o efeito da variação de temperatura ambiente sobre as propriedades protetoras e sobre a integridade mecânica de revestimentos epóxi, vinílico e acrílico. Ele propôs um programa em que as amostras foram aquecidas e posteriormente resfriadas de acordo com o curso programado entre 20 e 55 °C. No caso das amostras epóxi, o aço revestido foi imerso no eletrólito e exposto às variações de temperatura de acordo com a figura 13. As amostras foram mantidas a 20 °C em solução de NaCl 3 %, durante 2 semanas, antes do tratamento térmico, para alcançar o estado estável do sistema estudado. Medidas de EIS foram feitas na faixa de 100-1 kHz a cada 2 min. durante a variação dinâmica de temperatura, de onde foram obtidos os parâmetros elétricos dos revestimentos.

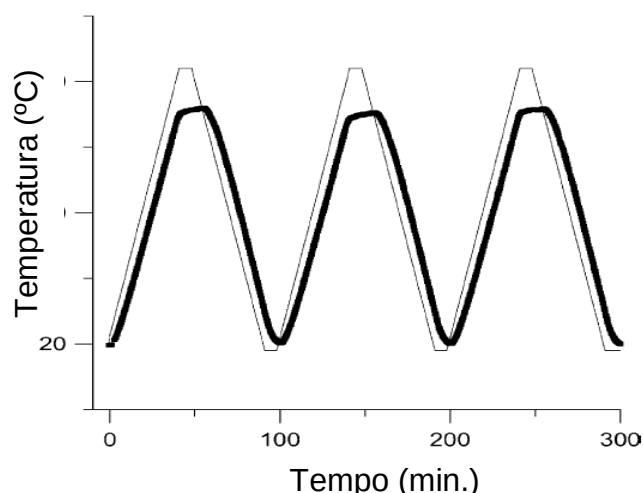


Figura 13 - Curso da mudança de temperatura das amostras com um revestimento epóxi (Miszczyk et. al, 2003)

Esses experimentos foram feitos com o objetivo de isolar a contribuição da variação de temperatura na degradação do revestimento em presença de solução aquosa. Na figura 14, os valores de resistência de polarização (R_p) e de capacitância (Y) foram dispostos em função de $1/T$, sendo T a temperatura na escala Kelvin, e mostram curvas em forma de espiral. Pode-se observar o comportamento irreversível, pois cada ciclo de temperatura causa uma pequena mudança nos parâmetros eletroquímicos do revestimento, o que caracteriza sua degradação. Provavelmente a irreversibilidade é devido ao fato de haver diferentes quantidades de água dentro do revestimento em diferentes temperaturas. A água absorvida na temperatura mais elevada não pode ser dessorvida na temperatura mais baixa, durante a diminuição dinâmica de temperatura. Como resultado pode haver microfissuras, microvazios e delaminação local, para acomodar o excesso de água. Os ciclos térmicos seguintes repetem esse fenômeno, partindo da maior quantidade de água (indicada pelos valores de Y) e danos por microfissuras (indicados pelos valores de R_p do revestimento).

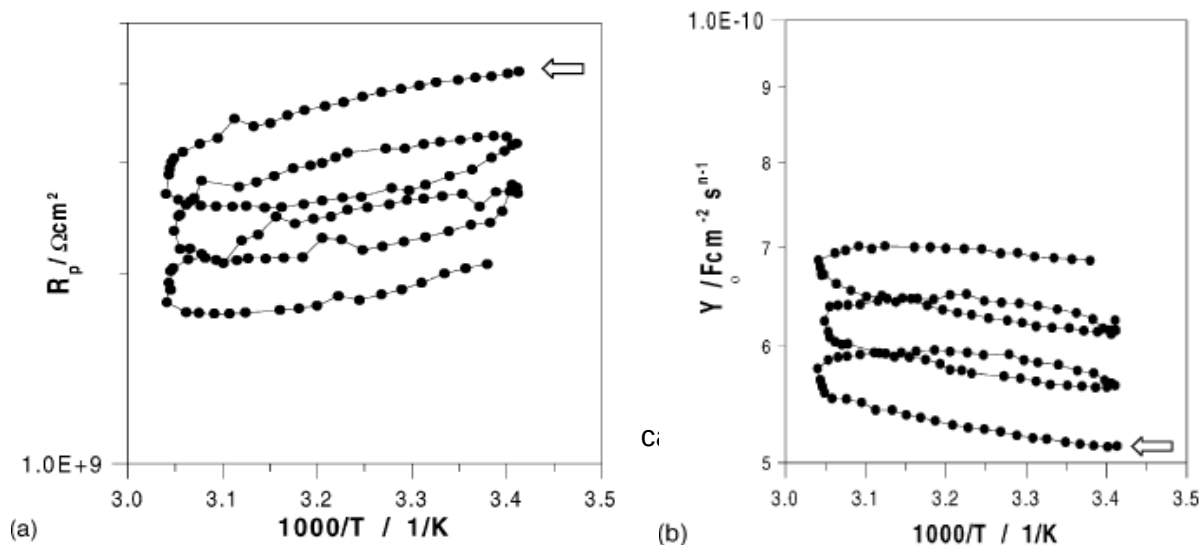


Figura 14 - Variação da resistência R_p (a) e capacitância Y (b) para revestimento epóxi sobre aço (Miszczyk et. al., 2003)

No trabalho de Touzain *et. al.* (2005), foram estudados dois revestimentos epóxi sobre aço carbono, o revestimento A, que é um filme epóxi-vinílico bicamada e o revestimento B, que é uma resina epóxi sem solvente. As amostras foram envelhecidas em água do mar sintética, sob diferentes condições de temperatura. Foi utilizada uma célula onde um volume de 5 L foi mantido em circulação por uma bomba, com uma vazão de 1 L/min., assegurando fluxo laminar na superfície das amostras. A figura 15 mostra o esquema do ciclo térmico empregado no trabalho. Neste esquema a temperatura foi primeiramente mantida a 25 °C por 2 h. Então ela foi progressivamente aumentada a patamares iguais a 45, 65 e 85 °C, com a taxa de 1 °C/min. e posteriormente diminuída a 65, 45 até 25 °C. A temperatura foi mantida em cada nível por 2h antes de passar para o patamar seguinte. Após alcançar o último nível, a 25 °C, a temperatura foi mantida constante por 10 h, antes de se fazer um novo ciclo térmico. Cada ciclo teve uma duração total de 24 h e medidas de EIS foram feitas no início de cada ciclo (com o fluxo do eletrólito interrompido).

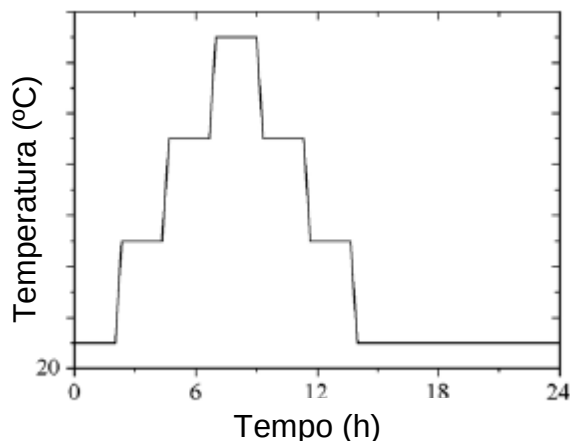


Figura 15 - Procedimento do ciclo térmico (Touzain et. al., 2005)

As medidas de EIS nos revestimentos foram feitas antes destes serem submetidos ao ciclo térmico e, em seguida, entre um ciclo e outro, em cada temperatura. Como pode ser visto na figura 16, o módulo da impedância diminuiu quando a temperatura aumentou e isso pode ser explicado pelo aumento do processo de difusão dentro do revestimento polimérico. Quando as amostras do revestimento B foram resfriadas, o módulo da impedância apresentou valores similares aos iniciais. Como já foi mencionado anteriormente, de acordo com Bierwagen (2000), se os valores do módulo da impedância voltam aos valores iniciais de antes da aplicação do ciclo, significa que há um comportamento reversível, e que o revestimento apresenta boa propriedade de barreira e é considerado excelente, como é observado no revestimento B. Ao contrário, quando revestimentos são pouco protetores e apresentam degradação, há comportamento irreversível. A partir desses resultados, o revestimento A parece bastante afetado pelo primeiro ciclo térmico, o que significa que ele é mais sensível à temperatura que o revestimento B.

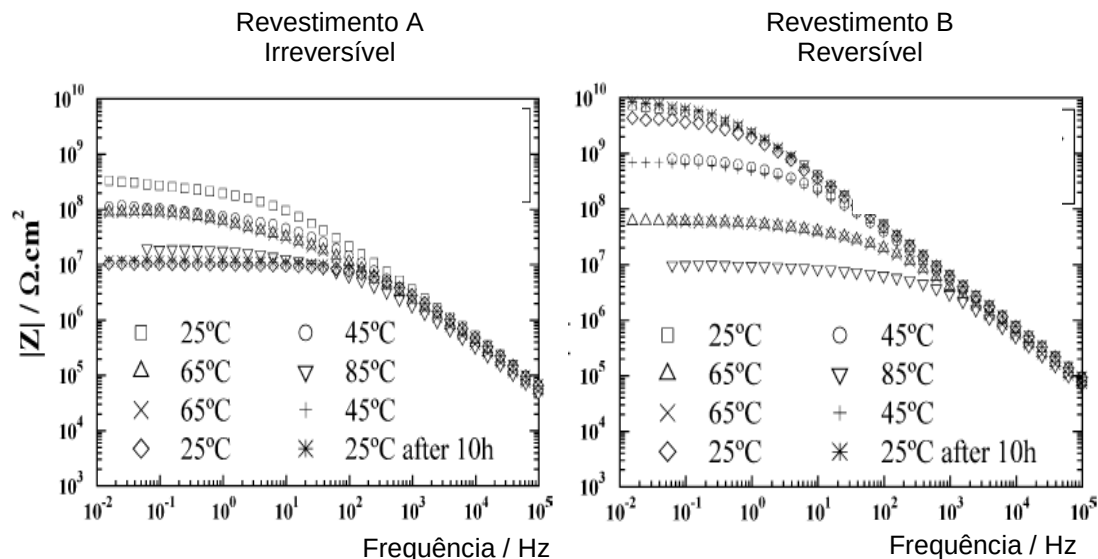


Figura 16 - Resultados de EIS para amostras imersas em diferentes estágios do ciclo térmico. (Touzain, 2005)

Na figura 17, pode se notar que a T_g do revestimento A é próxima de 50 °C, enquanto um valor de 35 °C foi encontrado para o revestimento B. O valor da T_g para os revestimentos secos, antes da imersão, foi determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e foram 80 e 58 °C para os revestimentos A e B, respectivamente. O decréscimo na T_g para ambos os revestimentos, é verificado quando as amostras são imersas. Uma diferença na T_g de 30 °C foi encontrada para o revestimento A, enquanto outra de 23 °C foi calculada para o revestimento B. Além disso, pode ser visto que há superposição das curvas para o revestimento B, mostrando que o polímero não foi afetado durante o teste. Esse não é o caso para o revestimento A, onde o decréscimo no módulo da impedância é observado entre o primeiro e o segundo ciclo. Mais uma vez, o revestimento A mostra-se mais sensível à água, o que está coerente com os resultados anteriores.

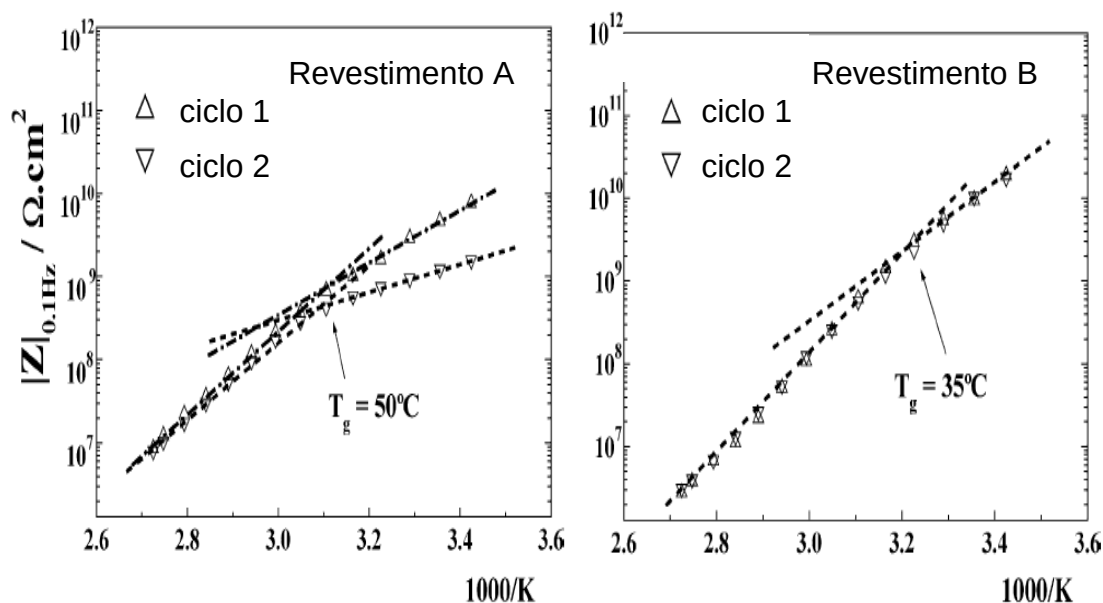


Figura 17 - Evolução do $\log|Z|$ vs. $1/T$ e determinação da T_g úmida. (Touzain, 2005)

Neste trabalho também foram confeccionadas amostras com defeito e observou-se que a 45°C a degradação do revestimento é duas vezes mais rápida, na presença de um defeito, do que na temperatura ambiente. Além disso, constataram que ciclos térmicos permitem reduzir consideravelmente a duração do teste e, em poucos dias, detectar falha no revestimento.

Valentinelli (2002) fez dois tipos de teste, um dedicado a avaliar a aderência revestimento/metal e outro com estresse térmico para investigar as propriedades de barreira dos revestimentos. O primeiro procedimento foi o *Norsok M 501*, teste norueguês de envelhecimento padronizado feito para testar os materiais que operam sob condições ambientais agressivas. Neste teste cíclico, o revestimento sobre o metal é riscado e submetido a sessões de exposição ao UV com umidade, névoa salina, e a um tempo de condicionamento, em temperatura ambiente, como parte seca do ciclo. Embora esse método seja considerado acelerado, é necessário um longo período de tempo para qualificar a proteção anticorrosiva do material. O teste *Norsok* é basicamente planejado para durar 25 semanas (25 ciclos), totalizando 4200 horas, que vai depender do tipo de revestimento, substrato, etc. Além dele, foram feitos ensaios de ciclo térmico em diferentes temperaturas, em amostras metálicas revestidas. Vários tipos de materiais foram estudados nestes ensaios.

As células foram preenchidas com o eletrólito três dias antes do início da primeira medida e deixadas na temperatura ambiente para que o revestimento pudesse alcançar as condições de saturação, antes da primeira aquisição de dados. As medidas de EIS foram feitas diariamente ao longo de 5 dias. Os registros foram

feitos em três temperaturas: 23, 55 e 85°C, deixando que o revestimento estabilizasse na temperatura alcançada por algumas horas, antes de executar as medições. A temperatura foi variada deixando as amostras no forno termostático para que todo o sistema, constituído pelo substrato metálico e revestimento orgânico, pudesse ser considerado no estado homogêneo, sem qualquer gradiente de temperatura na estrutura.

A figura 18 mostra o comportamento da impedância e a extensão da reversibilidade do sistema A. Todas as curvas, em cada temperatura, parecem se superpor ao longo de toda a faixa de frequência. Isso significa que não há dano cumulativo introduzido por esse ciclo térmico.

Ao contrário, a figura 19 mostra o sistema B num comportamento irreversível, onde os valores de impedância, após o ciclo térmico, apresentam variações a cada ciclo e uma deterioração progressiva. A irreversibilidade foi novamente correlacionada com a deterioração introduzida pelo ciclo térmico natural nos revestimentos orgânicos, durante sua vida útil, com o acúmulo de eletrólito dentro do filme, com a perda de aderência e com os envelhecimentos químico e físico.

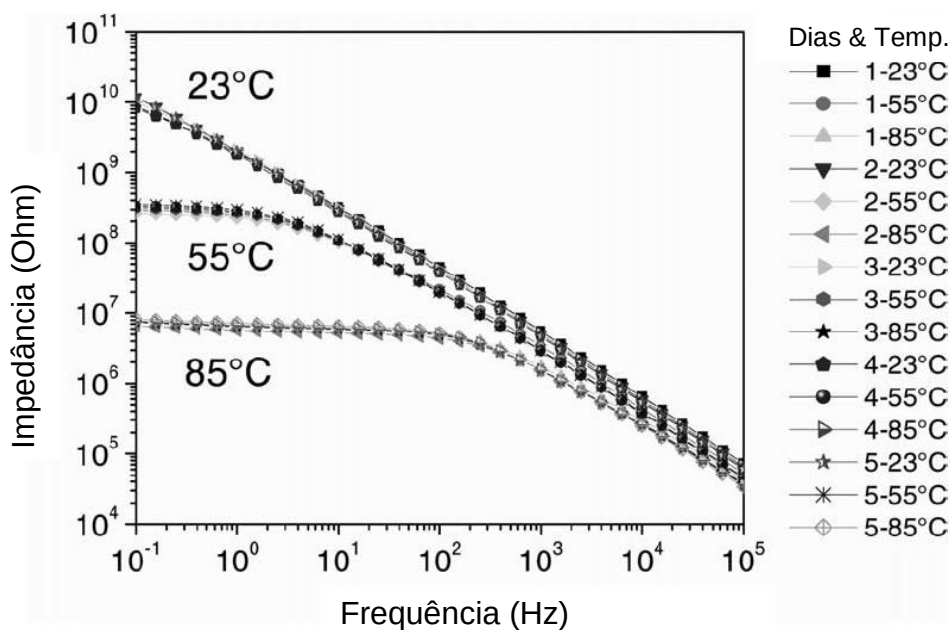


Figura 18 - Espectro EIS do sistema A. (Valentinelli, 2002)

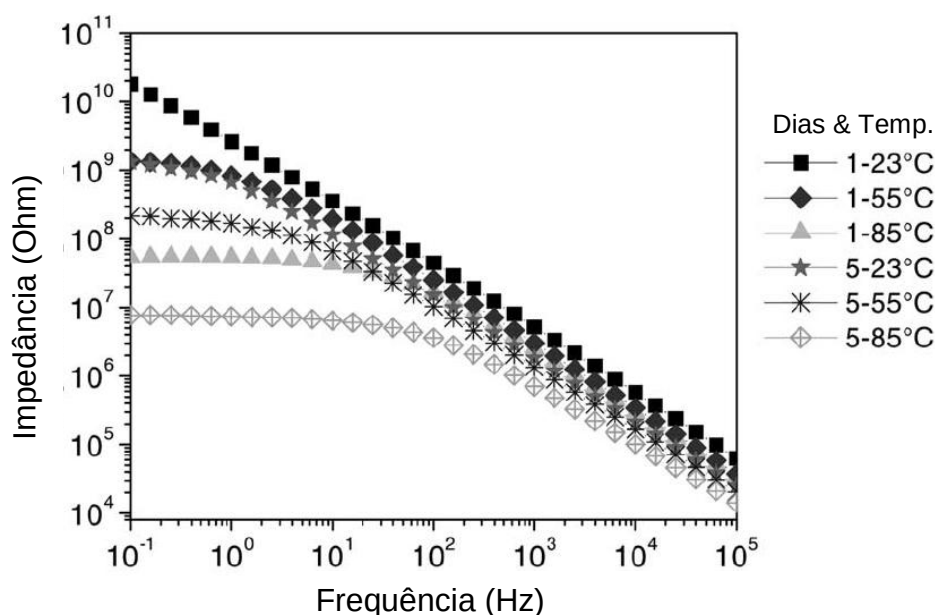


Figura 19 - Espectro EIS do sistema B. (Valentinelli, 2002)

Através dos dados de impedância foi encontrado que, mesmo para os sistemas conhecidos como reversíveis (como o sistema A), a capacitância tende a certo grau de irreversibilidade: em cada caso a capacitância aumenta com a temperatura e com o tempo. O comportamento da capacitância é mostrado na figura 20. Sistemas como o revestimento B mostram uma alta tendência de aumento da capacitância ciclo a ciclo, enquanto o sistema C (que tem comportamento reversível) cresce de forma menos pronunciada. Para cada ciclo a capacitância máxima está relacionada com a temperatura máxima. Com o decréscimo da temperatura a capacitância retorna a faixa de valores baixos. Entende-se que formas distintas de absorção e dessorção de água com a temperatura podem causar um dano estrutural cumulativo no material polimérico.

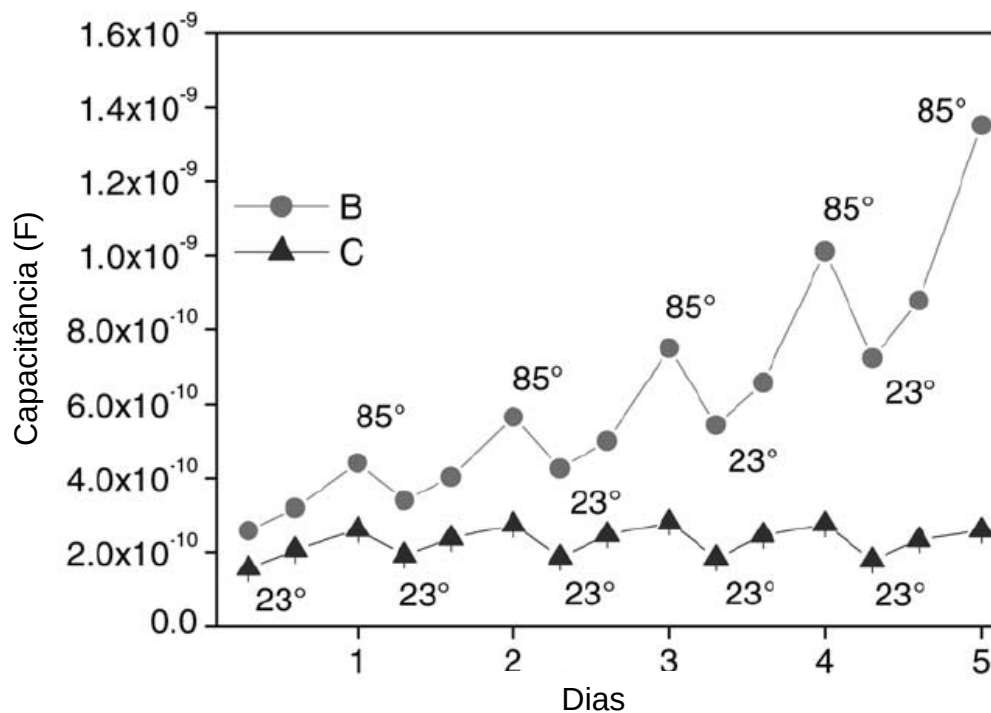


Figura 20 - Curso da capacitância dos sistemas B e C durante o ciclo térmico. (Valentinelli, 2002)

Angeles et al (2012) aplicou ciclos de temperatura a revestimentos epóxi sobre aço AISI 1001, fazendo um envelhecimento à seco em estufa, ou seja, sem imersão em solução aquosa e, por isso, esse foi o trabalho que fez um ciclo com a temperatura mais alta. A figura 21 mostra os esquemas de ciclos térmicos empregados neste trabalho. As placas revestidas sofreram ciclos que se iniciavam em 25°C e chegavam a 65, 85 e 100°C, permanecendo constante em cada uma destas temperaturas por 24h, até completarem 10 dias.

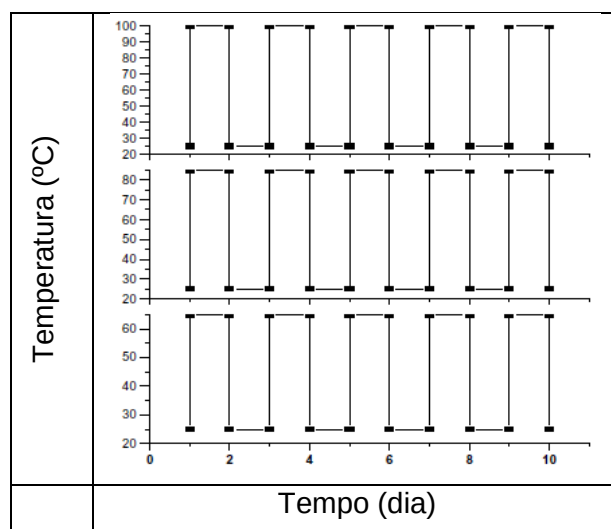


Figura 21 – Ciclos de aquecimento à seco do substrato revestido. (Angeles et al, 2012)

O desempenho dos filmes era monitorado diariamente por EIS ao final de cada ciclo. Depois de ciclos de 24 horas de duração a uma temperatura constante, se observou que para um período de 10 dias de aplicação desses ciclos, o módulo de impedância não apresentou um dano notório do revestimento epóxi na sua capacidade de proteção, pois observando a figura 22, nota-se que do primeiro dia até o décimo, se manteve praticamente a mesma queda no módulo de impedância, uma diminuição de cerca de 5 ordens de grandezas, passando de 10^{11} para $10^6 \Omega\text{cm}^2$.

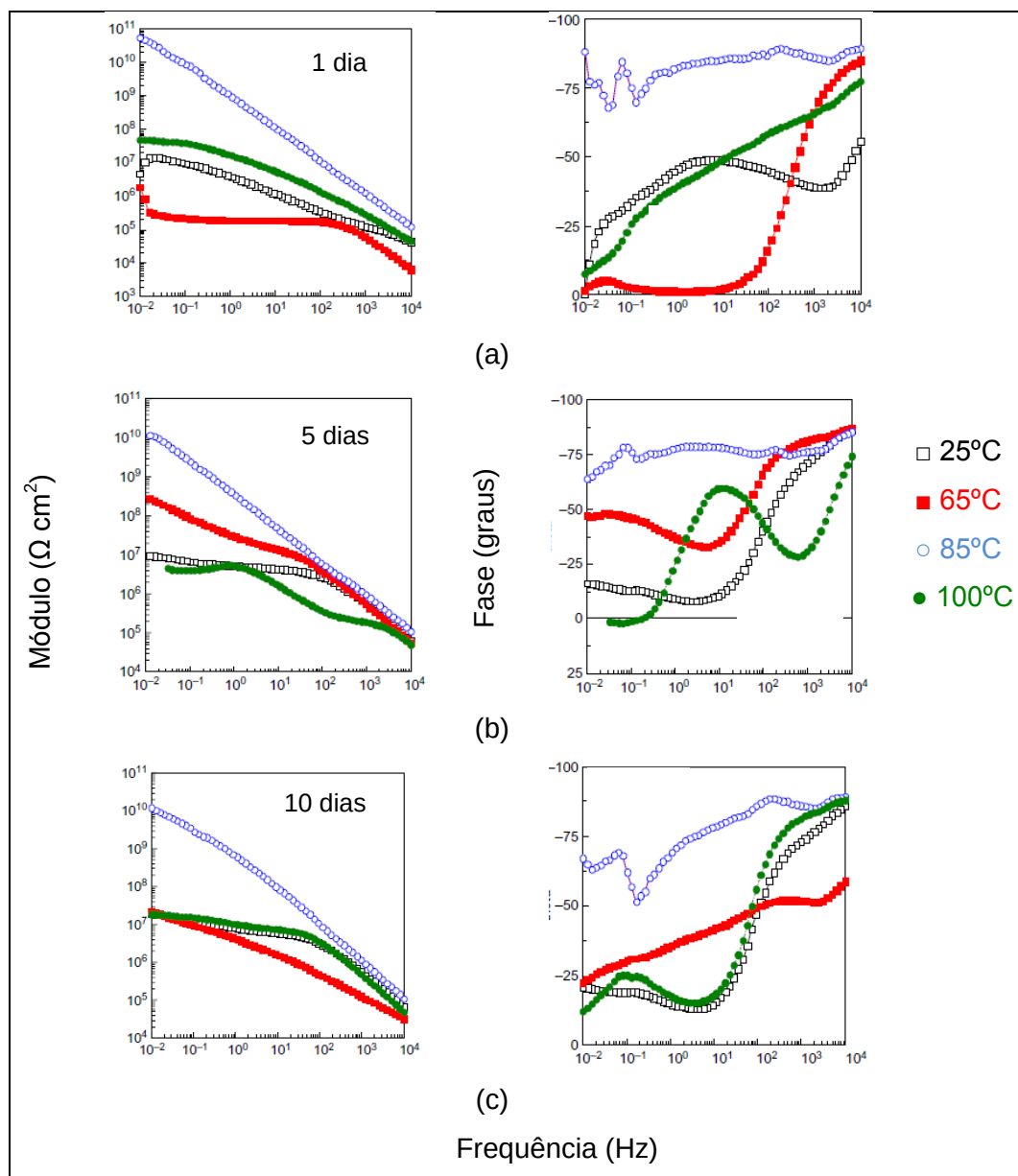


Figura 22 – Diagrama de Bode do ciclo térmico feito em estufa após: (a) 1 dia de ciclo, (b) 5 dias de ciclo e (c) 10 dias de ciclo. (Angeles et al, 2012)

Ao observar os trabalhos aqui expostos, nota-se que todos eles utilizam os ensaios clássicos para avaliar o desempenho de revestimentos orgânicos, o que significa que nenhum deles simula as condições operacionais reais das plantas industriais, nas quais esses revestimentos poderiam ser aplicados. A maioria realiza os seus ensaios numa temperatura máxima de 85°C, que é uma temperatura muito inferior à temperatura operacional da maioria dos processos industriais das plantas petroquímicas e das refinarias de petróleo. No entanto, o objetivo era entender porque ocorre degradação dos revestimentos orgânicos e como ciclos de temperatura podem abreviar o tempo de ensaio, por exemplo, para um processo de seleção.

Neste trabalho os revestimentos orgânicos serão testados em ensaios de longa duração, simulando algumas condições operacionais presentes na etapa de processamento primário do petróleo. Para isso, são feitos ensaios de imersão em autoclaves, com altas temperaturas e meios de alta agressividade. No caso desta tese o prazo máximo deste ensaio foi de um ano. Este ensaio em autoclave já foi anteriormente realizado por Malik et al. (2002) para levantamento do desempenho de revestimento, porém em baixa temperatura e com curta duração (48h). Os resultados obtidos no ensaio de corrosão serão complementados com medidas de permeabilidade ao vapor d'água, determinação das temperaturas de transição vítrea dos revestimentos por DSC e DMA, assim como, medidas de impedância de filmes livres submetidos a ciclos de temperatura. Com esses ensaios complementares, espera-se justificar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos no ensaio de imersão em autoclave.

No próximo capítulo é feita a descrição dos materiais e metodologias adotadas na parte experimental desta dissertação.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 – MATERIAIS

Este capítulo destina-se à apresentação da metodologia experimental utilizada na presente pesquisa. Para este trabalho foram selecionados seis revestimentos orgânicos comerciais com propostas de alto desempenho em condições agressivas e para altas temperaturas. Todos os produtos foram aplicados de acordo com as recomendações dos seus respectivos boletins técnicos em chapas de dois tipos de aços diferentes. Posteriormente, essas chapas pintadas foram submetidas a ensaios de corrosão, monitorados com medidas de impedância, para avaliar o desempenho destes revestimentos.

3.1.1 - Substratos metálicos

Os substratos metálicos utilizados no presente trabalho foram:

- ✓ Aço carbono A 516 Gr60 (C-0,169%; Mn-0,780%; P-0,016%; S-0,015%; Si-0,178%)
- ✓ Aço inoxidável super duplex UNS S 32760 (Cr-24,45%; Mo-3,74%; Ni-7,06%; Mn-0,55%; Cu-0,53%; N-0,20%)

As dimensões das amostras para revestimento foram de 140 mm de altura por 90 mm de largura e espessuras de 6 mm para o aço carbono e 5 mm para o aço super duplex.

3.1.2 - Tratamento da superfície

A superfície dos corpos de prova de ambos os aços foram desengraxadas com xileno e posteriormente jateadas com granalha de aço tipo G-25 até o padrão Sa 3. O perfil de rugosidade atingido variou entre 80-100 μm para o aço carbono e 40–70 μm

para o aço super duplex, embora as condições de jateamento tenham sido idênticas. O esperado era que ambos os aços atingissem o mesmo perfil de rugosidade, mas isso não foi conseguido, talvez devido à elevada dureza do super duplex.

3.1.3 – Revestimentos

Os revestimentos orgânicos foram selecionados de acordo com as suas propostas de desempenho frente a condições altamente agressivas a que estes vão estar expostos, ou seja, altas temperaturas, presença de H_2S e CO_2 durante imersão em solução com alto grau de salinidade. Na tabela 7 estão listados os seis revestimentos utilizados na pesquisa, com algumas informações técnicas obtidas de seus respectivos boletins ou através de seus fabricantes, assim como, os códigos adotados para referência no texto subsequente.

A forma de aplicação dos revestimentos A, B, C, E e F foi pelo método espatulado, somente o revestimento D foi aplicado com trincha. Todos os corpos de prova receberam um revestimento adicional nas bordas, a fim de evitar o aparecimento antecipado de falhas nesta região.

Após o tempo de cura estipulado nos boletins técnicos, as amostras foram selecionadas por inspeção visual e de acordo com suas espessuras secas, as quais foram medidas no aparelho ELCOMETER 456 em nove pontos distribuídos uniformemente em cada face das amostras. A escolha foi feita de acordo com espessura média e coeficiente de variação máximo de 20% entre as medidas de uma mesma face. A espessura seca total de cada revestimento ficou dentro da faixa estipulada na Tabela 7.

Tabela 7: Revestimentos, informações técnicas códigos para referência.

Revestimento	Composição	Indicação de uso	Espessura e cura
A	Composto de Polímero/Cerâmica 100% sólidos. Resina epóxi modificada de dois componentes em reação com um agente de cura cicloalifático de amina com reforços de cerâmicas.	Imersão contínua em soluções aquosas a temperaturas elevadas na faixa de pH 2-14; Trocadores de calor, separadores de óleo/gás e óleo/água e tanques de condensado.	Esp. Total: 750-1000 µm, em 1 ou 2 camadas. Cura total: 48 horas a 25°C.
B	Revestimento composto de resina fenólica epóxi novolac, reforçado com carbetto inorgânico e sílica amorfa. Curado com cicloexanodiamina.	Imersão em água, hidrocarbonetos, soluções aquosas e vapor pressurizado até uma temperatura de 185°C. Separadores de óleo/gás e óleo/água e autoclaves.	Esp. Total: 650-850 µm. Cura total: 24 horas a 18°C.
C	Revestimento polímero – metálico.	Proteção contra erosão, abrasão, cavitação ou corrosão. Resistente à tensão causada por agentes tais como ácidos, soluções cáusticas, solventes, sais, gases, etc.	Esp. Total: 1000 µm. Cura total: 24 horas a 20°C.
D	Revestimento com resina epóxi novolac reforçado com flocos de vidro.	Separadores de óleo/água, trocadores de calor, condensadores, evaporadores e bombas de água quente.	Esp. Total: 500-800 µm Cura total: 08 horas ao ambiente, mais 05 horas a 150°C, com uso de ar quente.
E	Revestimento com resina epóxi novolac reforçado com carga cerâmica.	Separadores de óleo/água, trocadores de calor, condensadores, evaporadores e bombas de água quente.	Esp. Total: 500-800 µm Cura total: 08 horas ao ambiente, mais 05 horas a 150°C, com uso de ar quente.
F	Revestimento com resina epóxi novolac reforçado com fibra de vidro.	Separadores de óleo/água, trocadores de calor, condensadores, evaporadores e bombas de água quente.	Esp. Total: 1000-1500 µm Cura a temperatura ambiente.

3.2 – ENSAIOS DE LABORATÓRIO

3.2.1 – Ensaio em autoclave – Imersão contínua em água de formação sintética

O ensaio de imersão contínua em água de formação sintética, solução aquosa com substâncias presentes no processo de extração do petróleo, foi realizado em autoclave da CORTEST com agitação mecânica constante em duas temperaturas

diferentes. A figura 23 mostra a autoclave recebendo os corpos de prova para o ensaio de imersão em alta temperatura.

As condições operacionais e a composição da solução utilizada neste ensaio são dadas abaixo.

- ✓ Teor de cloretos: 70.000 ppm
- ✓ Teor de acetato de sódio (tri-hidratado): 21 g/L
- ✓ pH inicial: 5 (ajuste com HCl 37%)
- ✓ Meio desaerado (injeção de N_2)
- ✓ Saturação com mistura gasosa: 96% CO_2 + 4% H_2S (borbulhamento contínuo)
- ✓ Temperaturas: 150 e 180° C
- ✓ Pressão: 70 e 130 psi (pressão de vapor da água nas respectivas temperaturas de ensaio.)

A cada quatro meses eram retiradas amostras em duplicata das autoclaves para avaliação de desempenho. O procedimento após a retirada consistia em lavar as amostras com água corrente e colocá-las em imersão numa solução de ferricianeto de potássio durante 12 horas. O objetivo deste procedimento era detectar pontos localizados de falha do revestimento que pudessem ocasionar corrosão do metal de base. Como o produto de corrosão na solução das autoclaves é iônico, o ferricianeto é um indicador que na presença de Fe^{2+} , forma um complexo de coloração azul intensa.

Em seguida as amostras eram novamente lavadas em água corrente, colocadas em imersão por 24 horas na solução de teste sem a presença dos gases e suas impedâncias eram medidas. Depois as amostras eram novamente lavadas e secavam no ambiente do laboratório por 24 horas, quando eram colados *dollies* para medidas de aderência.

A duração deste ensaio foi:

- 12 meses para os revestimentos A, B e C
- 12 meses para os revestimentos D, E e F a 150°C
- 8 meses para os revestimentos D, E e F a 180°C

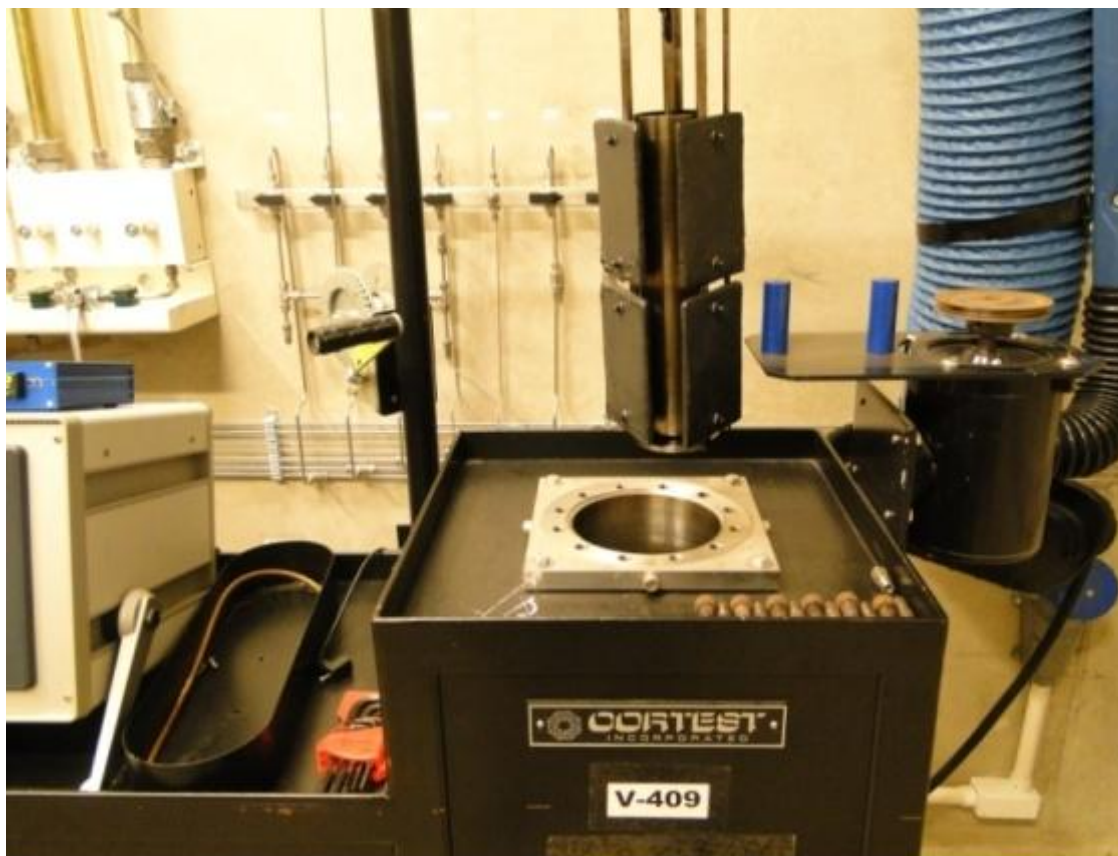


Figura 23 - Autoclave recebendo o carrossel com seis corpos de prova revestidos para ensaio de imersão em alta temperatura.

3.2.2 – Ensaio em amostras com defeito proposital

A metodologia experimental para introdução do defeito foi adaptada da norma ASTM G8-96(2003)e1, ou seja, foi feito um furo de diâmetro igual a 6,35 mm nos revestimentos expondo o substrato. Como esses revestimentos são muito duros e difíceis de serem riscados, utilizou-se uma broca para introduzir uma falha circular e medir o avanço da corrosão pelo diâmetro descolado em torno do furo. Como nem sempre a área de descolamento é circular, mede-se a área total e depois se calcula um diâmetro chamado equivalente (ECD) para representar essa área, descontando a área do furo introduzido propositalmente nas amostras.

Este ensaio com defeito proposital visa avaliar o avanço da corrosão no caso de danos mecânicos e tentar evidenciar alguma influência do substrato neste aspecto.

A duração desse ensaio foi de 30 dias nas condições descritas no item 3.2.1 a 150°C.

3.2.3 – Ensaio de imersão contínua em NaCl 3,5%

O objetivo deste ensaio é servir de comparação com os resultados dos ensaios em autoclave. As condições de ensaio foram:

- ✓ Solução: NaCl 3,5% p/p
- ✓ Temperatura ambiente

A cada 4 meses foram retiradas amostras para avaliação de desempenho por inspeção visual, medidas de impedância e aderência.

3.2.4 – Ensaio complementares

3.2.4.1 - Permeabilidade ao vapor d'água

O ensaio de permeabilidade ao vapor d'água foi feito em filmes livres dos revestimentos estudados com o objetivo de caracterizar as propriedades de barreira de cada produto. Este ensaio consiste essencialmente na determinação da massa de vapor d'água que atravessa o revestimento em condições bem definidas de temperatura e umidade relativa em função do tempo.

Os filmes foram preparados por aplicação da tinta líquida em placas de teflon com extensor. Foram aplicadas pelo menos duas demãos de revestimento até obtenção da espessura desejada. Após a cura, os filmes eram destacados manualmente do teflon e armazenados no ambiente do laboratório até o momento das medidas.

A permeabilidade ao vapor d'água foi medida de acordo com a norma ASTM D1653-03. Devido à evaporação da água através do filme de tinta, a tendência é a perda de massa (Δm) aumentar com o tempo. A figura 24 mostra uma célula de permeação.

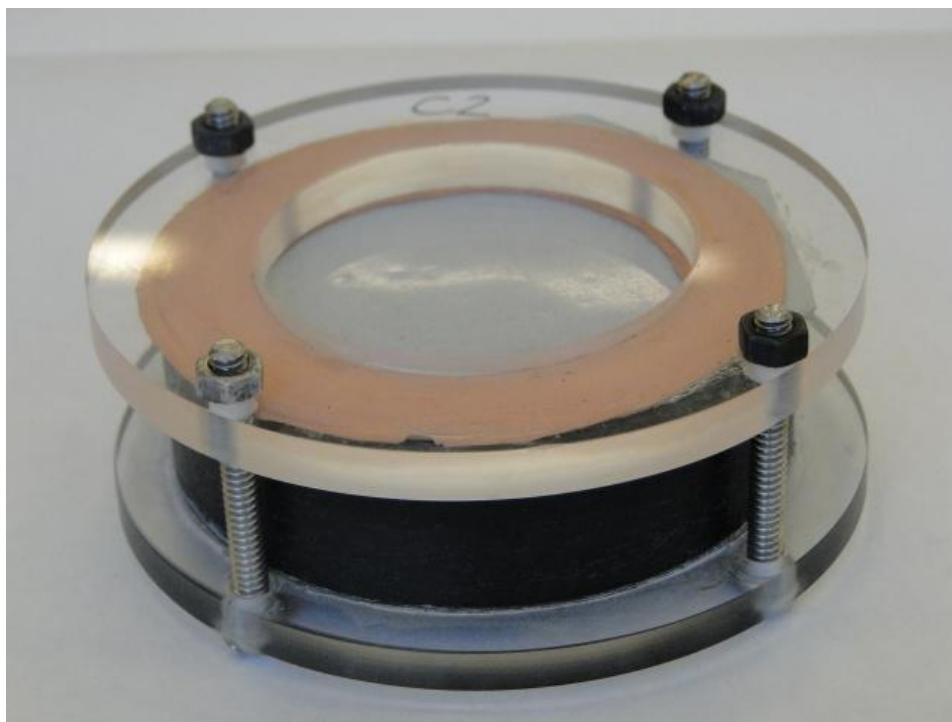


Figura 24 – Célula usada no ensaio de permeação ao vapor d'água.

3.2.4.2 – Análises Térmicas por TGA, DSC e DMA

A temperatura de transição vítrea, designada por T_g , é a temperatura na qual a cadeia polimérica passa do estado vítreo para o estado viscoso. Não é desejável que revestimentos orgânicos anticorrosivos operem em temperaturas acima da T_g porque nessa condição eles se tornam mais complacentes à permeação por agentes corrosivos.

É sabido que a T_g é influenciada pela umidade a qual está presente na maioria dos meios corrosivos. No entanto, a técnica clássica mais utilizada para determinação de T_g , a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), não leva esse aspecto em consideração. Além disso, o reconhecimento da T_g em materiais complexos como são os revestimentos anticorrosivos compósitos, nem sempre é tarefa fácil por DSC.

Como já foi mencionado anteriormente, uma técnica alternativa é a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). Esta técnica vem se mostrando muito mais prática e eficiente do que a de DSC para medidas de T_g . Além disso, equipamentos modernos possibilitam que sejam feitas medidas com os corpos de prova submersos em água ou alguma solução de interesse. Esses equipamentos contam com câmaras que geram diferentes taxas de umidade para se verificar sua influência sobre os resultados de DMA, inclusive a T_g .

Iniciou-se as análises térmicas pela técnica de termogravimetria (TGA). Foram realizados ensaios de TGA de todos os revestimentos a fim de definir a temperatura em que se iniciava a decomposição térmica de cada um deles. Isto foi feito para garantir que não haveria decomposição nas temperaturas de ensaio em autoclave e também definir a temperatura máxima para os ensaios de DMA sem risco de contaminação da câmara por decomposição dos revestimentos.

O procedimento utilizado na TGA foi o modo dinâmico, onde a amostra é submetida a uma razão de aquecimento ou resfriamento controlada, e a variação de massa é monitorada em função da temperatura. As condições de análise estão relacionadas abaixo:

- ✓ Equipamento: TGA Q500 V6, TA Instruments
- ✓ Faixa de temperatura: 10 – 700°C
- ✓ Razão de aquecimento: 10°C/min
- ✓ Massa: $\approx$ 20 mg
- ✓ Atmosfera: N₂
- ✓ Cadinho: platina

Posteriormente foram feitos ensaios de Calorimetria Diferencial (DSC). O objetivo desta análise era medir os valores de T_g dos revestimentos e compará-los com os obtidos dos ensaios de DMA. As condições de operação utilizadas para as medidas de DSC encontram-se relacionadas a seguir:

- ✓ Equipamento: DSC Q1000 V9, TA Instruments
- ✓ Faixa de temperatura: -30 a 120°C
- ✓ Razão de aquecimento: 10°C/min
- ✓ Massa: $\approx$ 25 mg
- ✓ Atmosfera: N₂
- ✓ Cadinho: alumínio

A determinação de T_g por DMA foi realizada de acordo com procedimento sugerido pela norma ASTM D7028-07e1. As condições de operação utilizadas nas medidas de DMA estão relacionadas a seguir:

- ✓ Equipamento: DMA 8000, Perkin-Elmer
- ✓ Faixa de temperatura: 25 a 180°C
- ✓ Razão de aquecimento: 5°C/min
- ✓ Massa: $\approx$ 15 mg
- ✓ Dimensões: $\approx$ 25 mm(altura) x 7 mm(largura) x 2 mm (espessura)
- ✓ Garra: dual cantilever

O parâmetro mais conservativo para se medir a T_g a partir do resultado de DMA foi o módulo de armazenamento, medido com perturbação termo-mecânica de 1Hz. O ponto onde as tangentes à curva do módulo se encontram corresponde à T_g .

3.2.5 – Avaliação de Desempenho

3.2.5.1 - Avaliação visual

Foi avaliada a presença de empolamento e corrosão nas amostras. O grau de empolamento foi classificado segundo a norma ASTM D714-02. A inspeção visual foi feita após cada retirada de amostras dos ensaios de imersão em autoclave, conforme descrito no item 3.2.1.

3.2.5.2 - Medidas de Impedância Eletroquímica

Nas placas revestidas foram realizadas medidas de impedância eletroquímica inicial, ou seja, em amostras tal como preparadas e nas retiradas periodicamente dos ensaios de corrosão. O procedimento consistia em lavar, colocar as placas numa célula *sanduíche*, onde somente uma área central das amostras de aproximadamente 20 cm² ficava em contato com eletrólito para medir a impedância, após 24 horas. Após esse período, procedia-se à medida de impedância em caixa de Faraday, com célula clássica de três eletrodos. O eletrodo de calomelano saturado foi usado como referência e uma tela de platina foi usada como contra-eletrodo. A figura 25 mostra o esquema completo para a realização da medida de impedância com a célula *sanduíche*. As medidas foram feitas com controle potencioestático no potencial de circuito aberto de cada amostra. A faixa de frequências selecionada foi de 40 kHz até 4 MHz e a amplitude da perturbação em potencial foi de 20 mV. O equipamento utilizado foi um potencioestado FEMTOSTAT FAS2 da GAMRY Instruments Inc, controlado pelo programa PHE200 da mesma empresa.

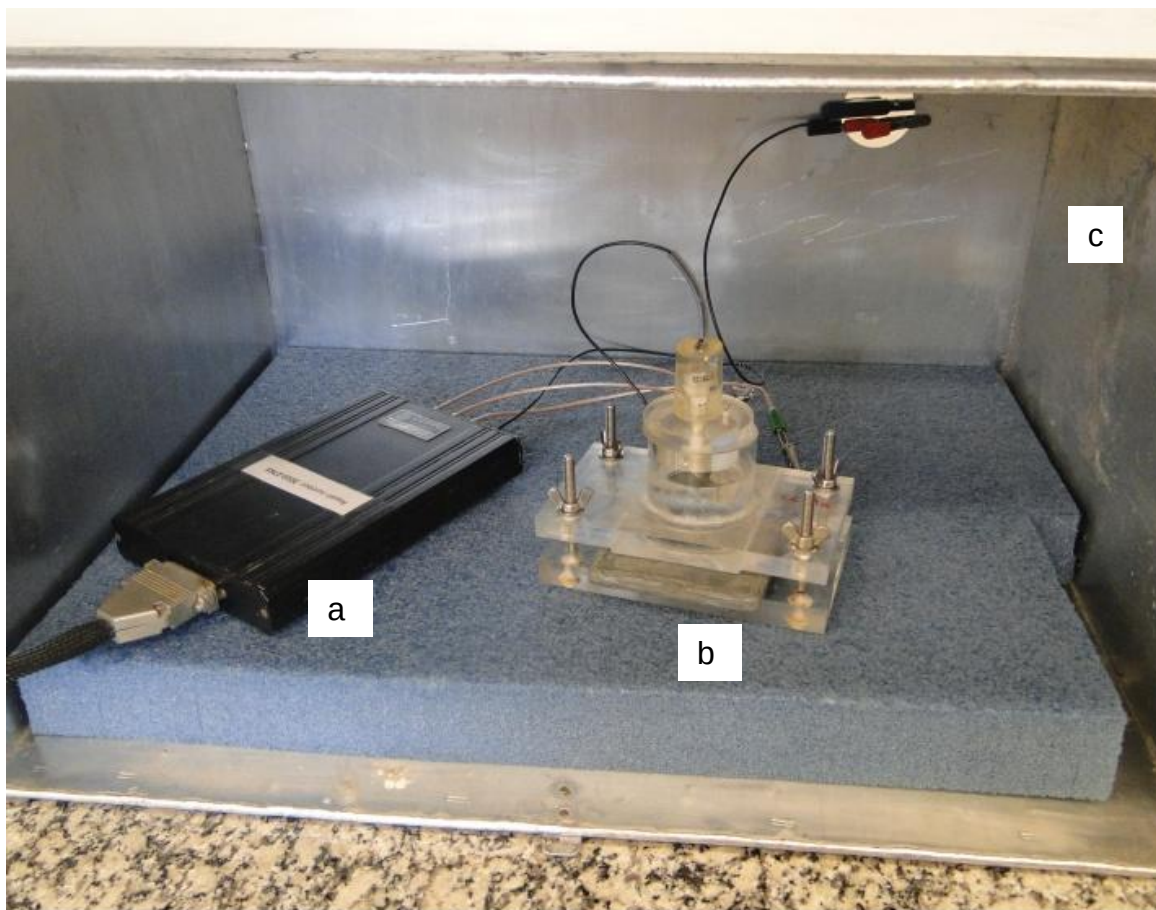


Figura 25 – Conjunto para medida de impedância: (a) potenciostato (FEMTOSTAT FAS2 da GAMRY), (b) célula *sanduche* e (c) gaiola de Faraday.

Os resultados são apresentados na forma de diagramas de Bode em função do tempo de ensaio com o objetivo de comparar a cinética de deterioração dos revestimentos.

As medidas de impedância eletroquímica também foram realizadas em filmes livres dos revestimentos seguindo a seguinte sequencia:

- i) Os filmes eram colocados como separação entre dois compartimentos de uma célula eletroquímica de vidro termostatzada. A célula era preenchida com solução de NaCl 3,5% e o processo de encharcamento do filme pelo eletrólito era monitorado com impedância até que esta atingisse o estado estacionário. Essas medidas foram realizadas com dois eletrodos de platina.
- ii) Após o encharcamento dos filmes, as células eram submetidas a ciclos de temperatura, com patamares em 25°C, 45°C, 65°C e 85°C. Esses patamares de temperatura foram adotados tanto na etapa de aquecimento quanto na etapa de resfriamento. Em cada patamar a impedância era medida.

Essas medidas de impedância com ciclos de temperatura foram feitas com o objetivo de avaliar a influência da umidade sobre a T_g dos revestimentos e caracterizar as propriedades eletroquímicas dos revestimentos em temperaturas acima e abaixo da T_g . A célula de vidro é mostrada na figura 26.



Figura 26 – (a) Célula de vidro para medir impedância de filmes em diferentes temperaturas, (b) detalhe do filme livre entre os compartimentos de vidro.

3.2.5.3 - Medidas de Aderência

As medidas de aderência foram feitas de acordo com a norma ASTM D4541-02. O grau de aderência de cada revestimento, inicial e a cada retirada de amostras, foi medido com equipamento PATTI 110 Coatings and Adhesive Tester, pistão F8. Como a maioria dos revestimentos apresentava pouca tendência ao nivelamento durante a aplicação, o fato de alguns deles terem sido aplicados com espátula e outros com trincha, resultou em superfícies irregulares. Por isso, foi necessário uniformizar essa superfície antes de colar os *dollies*. A preparação consistiu de nivelar qualquer irregularidade superficial com polimento, lavar a superfície com água e secar. Os *dollies* foram jateados com microesfera de vidro e limpos em banho de álcool etílico no ultra-som, pelo tempo de 20 minutos. Depois de secos em ar frio, os *dollies* eram colados com adesivo RENGEL SW 404 BR (Resina Epóxi Bisfenol A) e aguardava-se 72 horas para a completa cura do adesivo.

Os resultados são apresentados considerando o tipo de arrancamento e força aplicada ao *dolly*. As falhas na cola com tensão de arrancamento inferior a 10 MPa não foram consideradas na estatística dos resultados.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 8 e 9 mostram a relação dos revestimentos e substratos metálicos com os respectivos códigos adotados para apresentação e discussão dos resultados.

Tabela 8: Códigos dos revestimentos e temperaturas de ensaio.

1ª letra Revestimento	Temperatura de Ensaio (°C)
A	150
B	180
C	150 e 180
D	150 e 180
E	150 e 180
F	150 e 180

Tabela 9: Códigos dos substratos metálicos.

2ª letra	Substrato
C	Aço A 516 Gr 60
S	Aço Inoxidável Super Duplex UNS S 32760

Como exemplo, a amostra identificada como AC05 significa que é a placa de número 05 cujo substrato é o aço carbono com revestimento A.

4.1 – ENSAIO EM AUTOCLAVE

4.1.1 – Ensaio a 150°C

4.1.1.1 – Avaliação Visual

Não houve corrosão aparente em nenhuma das amostras durante todo o período de ensaio. A utilização de ferricianeto de potássio como indicador da presença de íons ferrosos não revelou nenhum ponto de corrosão emergindo na superfície das amostras revestidas. Por outro lado, foi detectado empolamento na maioria das amostras após 12 meses de ensaio. O grau de empolamento foi classificado segundo a Norma ASTM D714. A Tabela 10 mostra o resultado desta classificação. Após 12 meses de ensaio somente as amostras CC estavam isentas de empolamento. O aparecimento mais precoce deste tipo de falha foi detectado para amostras DC aos 8

meses de ensaio. Também foi o revestimento D que apresentou a maior densidade de empolamento ao final do ensaio. Esse comportamento foi verificado tanto para o aço carbono quanto para o super duplex. Os revestimentos A e F apresentaram o mesmo grau de empolamento nos dois substratos. C não apresentou empolamento no aço carbono, mas apresentou no super duplex. E teve empolamento mais importante no aço carbono. Portanto, não existe resultado conclusivo sobre a influência do substrato metálico nesse aspecto.

Numa tentativa de classificação poder-se-ia dizer que A e C têm menor tendência a empolar que D, E ou F. No entanto, considerando que o objetivo da aplicação desses revestimentos é aumentar a vida útil dos equipamentos, mais importante que classificar os revestimentos quanto à tendência de empolamento, é a verificação de que após 12 meses de ensaio todos os revestimentos já apresentavam algum tipo de falha. Isso aponta a necessidade de pesquisa e desenvolvimento nesta área.

A figura 27 mostra fotografias representativas do aspecto das amostras após o ensaio em autoclave a 150°C.

Tabela 10 - Inspeção visual dos revestimentos A, C, D, E e F em aço carbono e em aço super duplex, após 4, 8 e 12 meses de ensaio em autoclave a 150°C. Classificação de empolamento de acordo com a Norma ASTM D714 (E: Empolamento, A: Ausência de empolamento).

Revestimento	Tempo de ensaio (meses)			Revestimento	Tempo de ensaio (meses)		
	4	8	12		4	8	12
AC	A	A	E(4P)	AS	A	A	E(4P)
CC	A	A	A	CS	A	A	E(2P)
DC	A ¹	E(4P) ¹	E(2PD) ¹	DS	A ¹	A ¹	E(4D) ¹
EC	A	A	E(2M)	ES	A	A	E(6P)
FC	A	A	E(4M)	FS	A	A	E(4M)

1- Essas amostras perderam a cor.

2- De acordo com a Norma ASTM D714 o tamanho das bolhas é classificado por números entre 0 e 10, quanto maior o número, menor é a bolha, e pela densidade de bolhas em P-pouca, PD-pouco densa, M-média, D-densa.

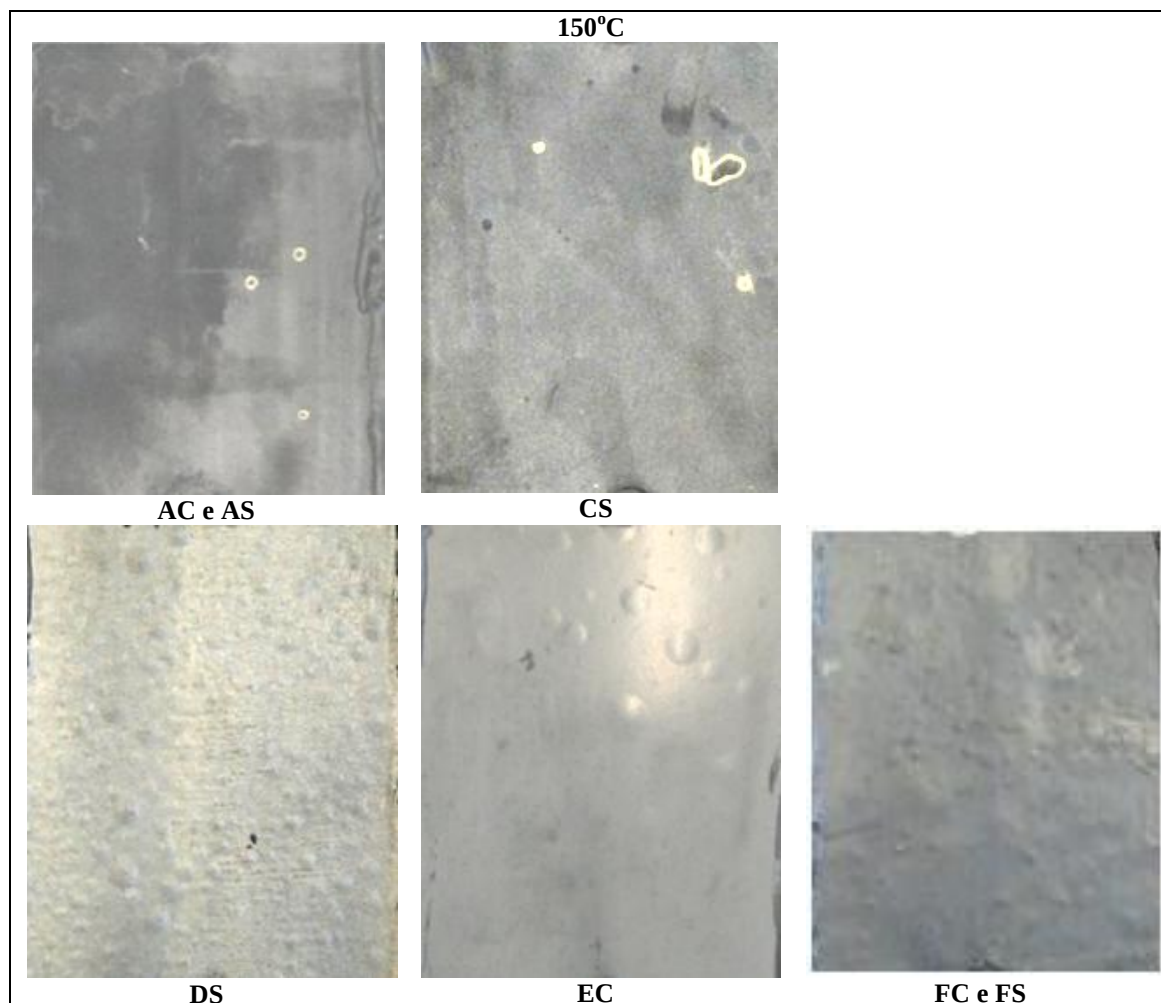


Figura 27 – Aspecto representativo das amostras após 12 meses de ensaio em autoclave a 150°C.

4.1.1.2 – Impedância Eletroquímica

Nas figuras 28, 29 e 30 estão as impedâncias dos revestimentos A, C, D, E e F relativas ao ensaio a 150°C. As medidas foram feitas antes do ensaio para caracterizar o comportamento inicial de cada revestimento. Essas medidas estão identificadas na legenda das figuras como relativas a 0m. Depois que o ensaio começou, foram feitas retiradas de corpos de prova em duplicata a cada quatro meses de ensaio. Portanto, as figuras mostram medidas para 4 meses (4m), 8 meses (8m) e 12 meses (12m).

As medidas iniciais (0m) de todos os revestimentos se caracterizam por impedâncias maiores que $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Os revestimentos A, D, E e F apresentam comportamento puramente capacitivo nessa ocasião. Essa característica se revela nos diagramas de fase por retas quase paralelas ao eixo x, com ordenada de

aproximadamente -90^0 . O revestimento C é o único que apresenta comportamento RC na medida inicial.

Com o início do ensaio de imersão em autoclave a 150^0C , todos os revestimentos passam a ter comportamento RC, como pode ser verificado já para as amostras retiradas após 4 meses de ensaio. O número de constantes de tempo e a diminuição dos módulos de impedância variam para cada revestimento.

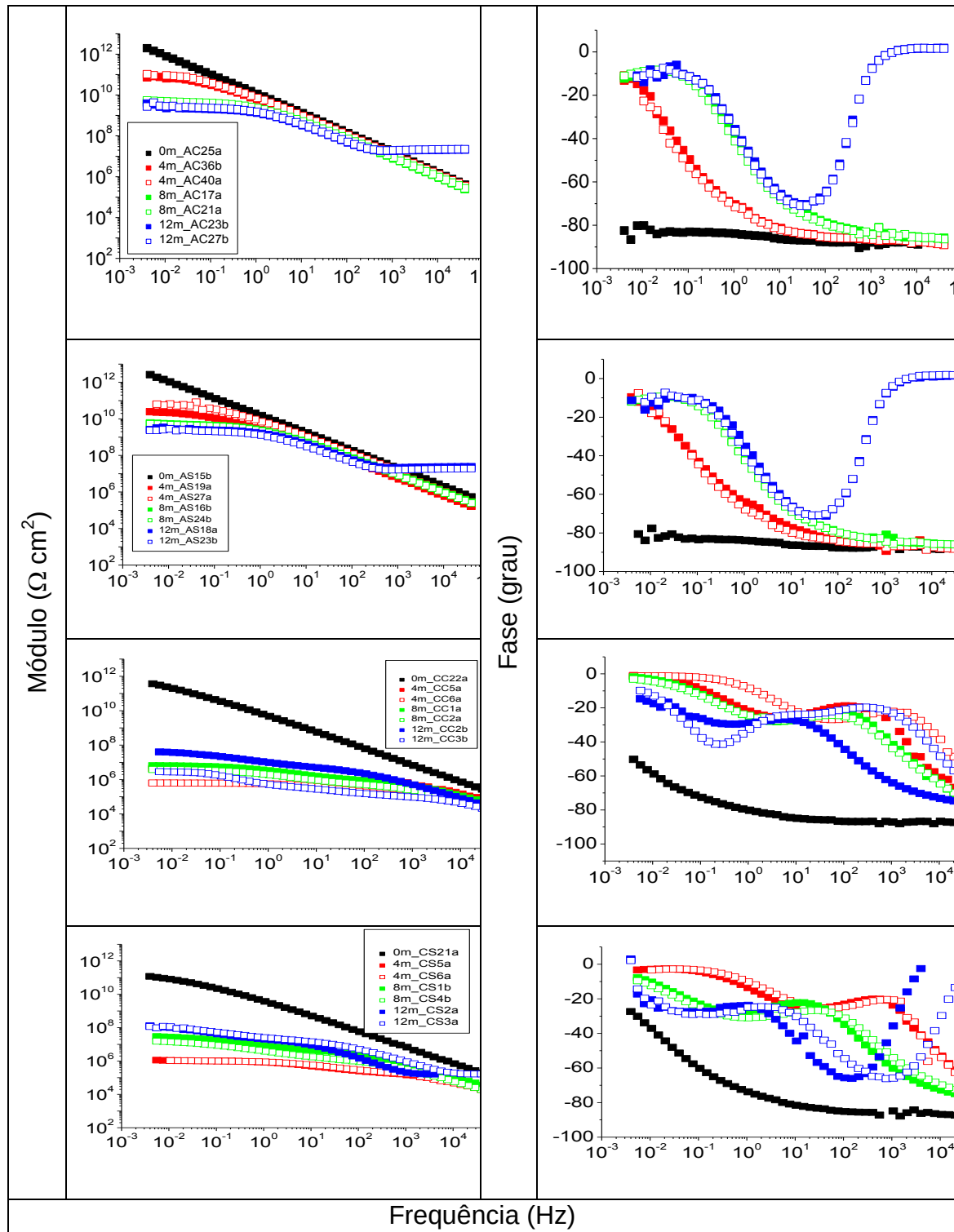


Figura 28 - Diagramas de Bode dos revestimentos A e C em aço carbono e em aço superduplex após ensaio a 150°C.

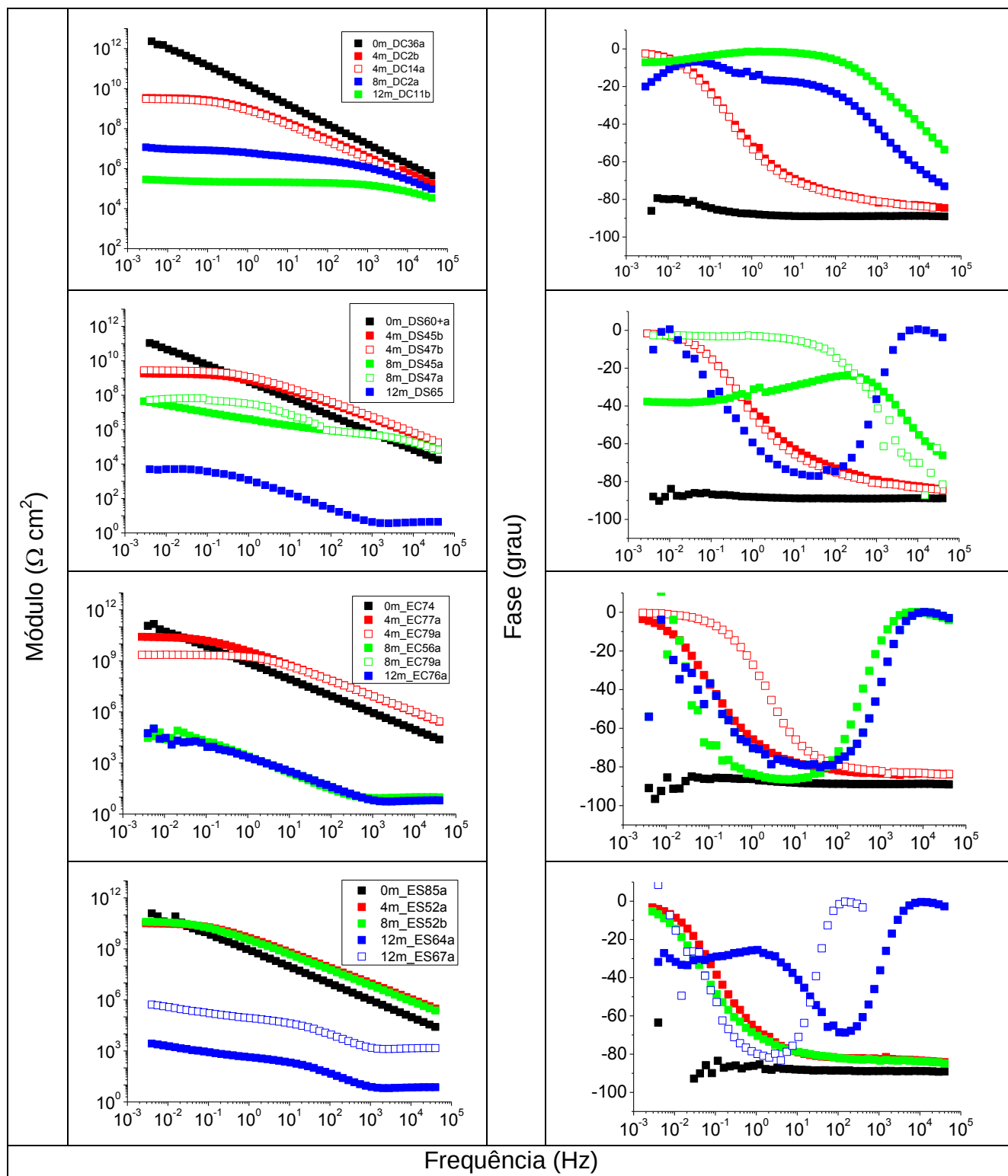


Figura 29 - Diagramas de Bode dos revestimentos D e E em aço carbono e em aço superduplex após ensaio a 150°C.

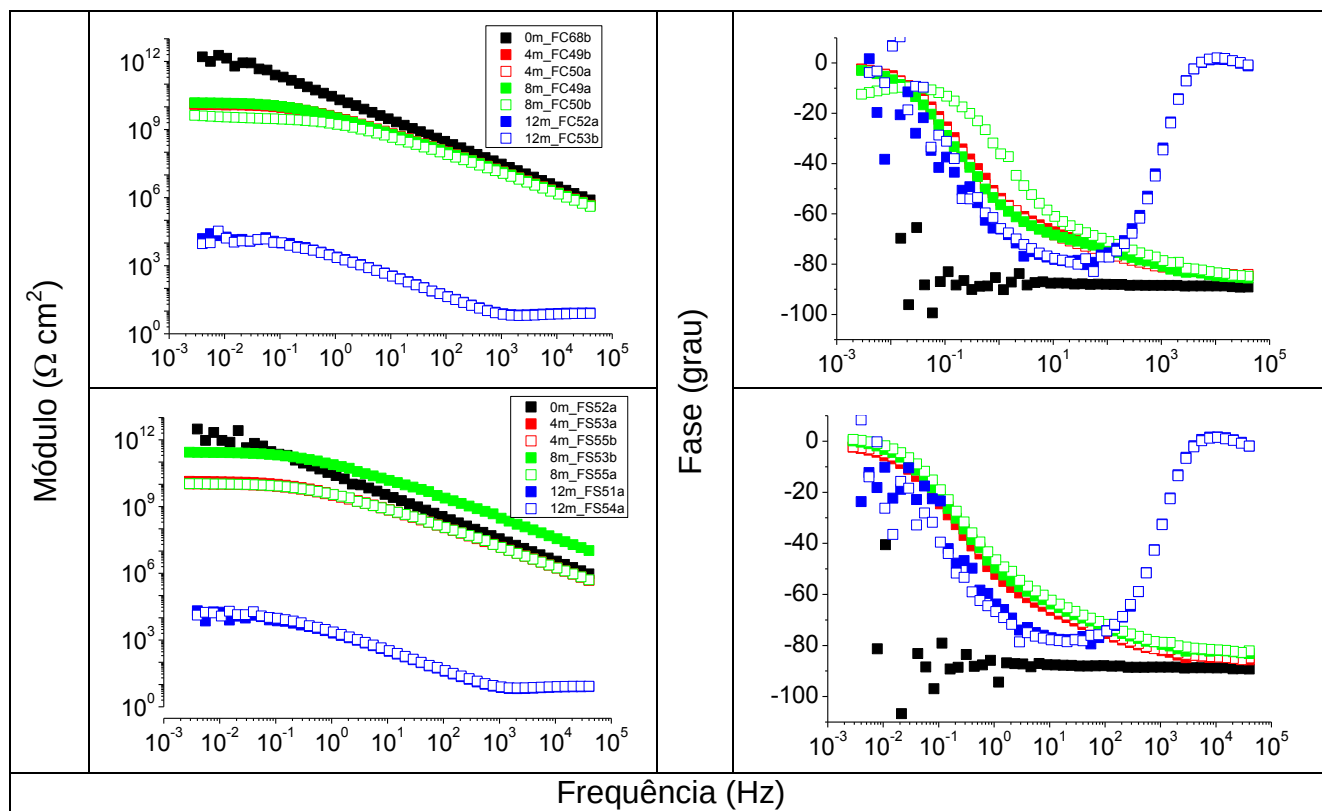


Figura 30 - Diagramas de Bode do revestimento F em aço carbono e em aço superduplex após ensaio a 150°C.

O revestimento A é aquele que permanece com as impedâncias mais altas durante todo o ensaio. Os revestimentos D, E e F têm cinética de diminuição das impedâncias muito semelhante e bastante acelerada em relação aos demais revestimentos. Ao final do ensaio são esses revestimentos que apresentam as menores impedâncias. O revestimento C apresentou comportamento distinto com uma diminuição aos 4 meses de ensaio e depois houve aumento da impedância.

Quando o mecanismo de proteção oferecido pelo revestimento é exclusivamente por barreira é usual que a impedância diminua com o tempo de ensaio devido à absorção de eletrólito pelo revestimento. Essa absorção cria caminhos de contato com o metal base de mais baixa resistência e aumenta a constante dielétrica do material, já que a constante dielétrica da água é maior que a constante dielétrica do polímero. Portanto, para revestimentos que protegem por barreira, a componente resistiva da impedância tende a diminuir com o aumento do tempo de ensaio e a componente capacitiva tende a aumentar (Margarit, 1987). Quando existe algum tipo de pigmentação inibidora de corrosão no revestimento, o comportamento pode ser diferente. Se o pigmento passivar o substrato metálico, ao ser lixiviado do revestimento para a interface com o metal, pode-se observar diminuição da impedância pelo processo de lixiviação e depois, quando a passivação ocorrer, a

impedância pode aumentar. Porém, essas variações da impedância devido à atuação de pigmentos dependem das mudanças estruturais que ocorrem na camada e dos processos na interface com o metal. Nesses casos, a impedância e sua variação com o tempo estão associadas ao mecanismo de atuação do pigmento. Não se pode classificar desempenho de revestimentos que tenham mecanismos de proteção distintos somente por comparação das medidas de impedância. É absolutamente necessário usar técnicas complementares. A medida de impedância, por si só, não pode ser interpretada corretamente se não houver respaldo de ensaios de corrosão para caracterização do desempenho do revestimento. Estudos sistemáticos sobre o mecanismo de atuação de inibidores em revestimentos com impedância podem ser encontrados na literatura, Vasconcelos (2001), Margarit-Mattos (1993).

Com relação aos resultados mostrados nas Figuras 28-30, verifica-se que os revestimentos D, E e F que apresentaram os piores resultados na inspeção visual, também são aqueles que se caracterizaram pelas impedâncias mais baixas ao final do ensaio em autoclave a 150°C. O revestimento C, devido ao comportamento diferenciado da impedância deve ter mecanismo adicional de proteção que não só por barreira. Com efeito, sua impedância ao final do ensaio é inferior a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, enquanto a impedância do revestimento A se manteve superior a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ por todo o ensaio. De acordo com a inspeção visual, esses dois revestimentos, A e C, tiveram desempenhos comparáveis no ensaio a 150°C.

4.1.1.3 – Medidas de aderência

Na figura 31 estão os resultados das medidas de aderência pelo método de tração de acordo com a norma ASTM D4541. Os resultados foram obtidos para todos os revestimentos aplicados em aço carbono e em aço super duplex. Em cada gráfico são apresentados os resultados de aderência inicial e após ensaio em autoclave a 150°C. O número de medidas e o número de amostras utilizadas no cálculo da barra de erro encontram-se no eixo horizontal, por exemplo, quando se lê neste eixo AC Inicial_6/2, significa que foram feitas seis medidas de aderência em duas amostras de aço carbono, na condição inicial, pintadas com o revestimento A.

De acordo com a Norma ASTM D4541 os resultados devem ser expressos pela força de arrancamento do *dolly* e pelo tipo de falha observado. As diferentes camadas são representadas por letras de A até Z, sendo A o substrato metálico, B a X as camadas de revestimento, Y o adesivo utilizado para colar o *dolly* na última camada de

revestimento e Z o *dolly*. Assim, se ocorrer arrancamento na interface entre o adesivo e o *dolly*, ela será do tipo Y/Z. Se ocorrer arrancamento entre a primeira camada de revestimento, expondo o substrato metálico, ela será classificada como falha de aderência, sendo representada pelo código A/B. Esse é o tipo de falha mais grave. Pode ser também que as falhas não ocorram em interfaces, mas revelem perda de coesão em alguma das camadas do revestimento. Por exemplo, se houver falha coesiva na primeira camada de revestimento, ela será do tipo B. Além disso, depois das letras que mostram onde foi a falha, deve-se colocar a porcentagem de área do *dolly* em que ela ocorreu. Por exemplo, ao se arrancar um *dolly* pode-se ter 40% de falha de aderência A/B e 60% de falha coesiva B.

Observando os gráficos da Figura 31 é notada uma falha do tipo A/B na medida inicial do revestimento A em super duplex com aproximadamente 20 MPa, provavelmente devido aos problemas encontrados no tratamento superficial deste aço. O revestimento C, após 8 meses de ensaio, já apresentava forças de coesão inferiores a 10 MPa, já o revestimento F só apresentou forças de coesão menores que 10 MPa após 12 meses de ensaio. Nos resultados do revestimento E verificou-se que após 4 meses de ensaio o mesmo já apresentava falhas A/B. Todos os casos em que foram detectadas falhas por aderência (A/B) estão destacados no gráfico, em vermelho.

Numa avaliação de desempenho as medidas de perda de aderência são complementares às medidas de propriedades do revestimento propriamente ditas. Um revestimento que apresente excelentes propriedades de barreira não apresenta necessariamente boas propriedades de aderência. No entanto, ambas as propriedades são importantes para o desempenho do revestimento.

A aderência é uma propriedade da interface revestimento-metal que não apresenta relação direta com a impedância do revestimento. Um trabalho criterioso abordando esse aspecto foi realizado por Spengler (1993). Nessa dissertação isso se confirma pela comparação dos resultados da Figura 31 com aqueles discutidos nas Figuras 28-30. Por exemplo, as impedâncias dos revestimentos D, E e F foram comparáveis. No entanto, o revestimento E foi o único que apresentou graves falhas do tipo A/B desde os 4 meses de ensaio.

Considerando os resultados de inspeção visual, impedância e aderência, pode-se afirmar que os revestimentos D, E e F apresentaram os piores desempenhos. Entre os revestimentos A e C, o revestimento A se mostrou mais suscetível a falhas de aderência se não houver rigoroso controle de qualidade no tratamento superficial do aço. Por outro lado, o revestimento C apresentou perda de coesão mais significativa do que A. Devido a essa perda seu desempenho pode ficar mais comprometido se

houver algum tipo de abrasão no equipamento. Esse aspecto é bastante relevante no processamento primário do petróleo, sobretudo para óleos com BSW alto.

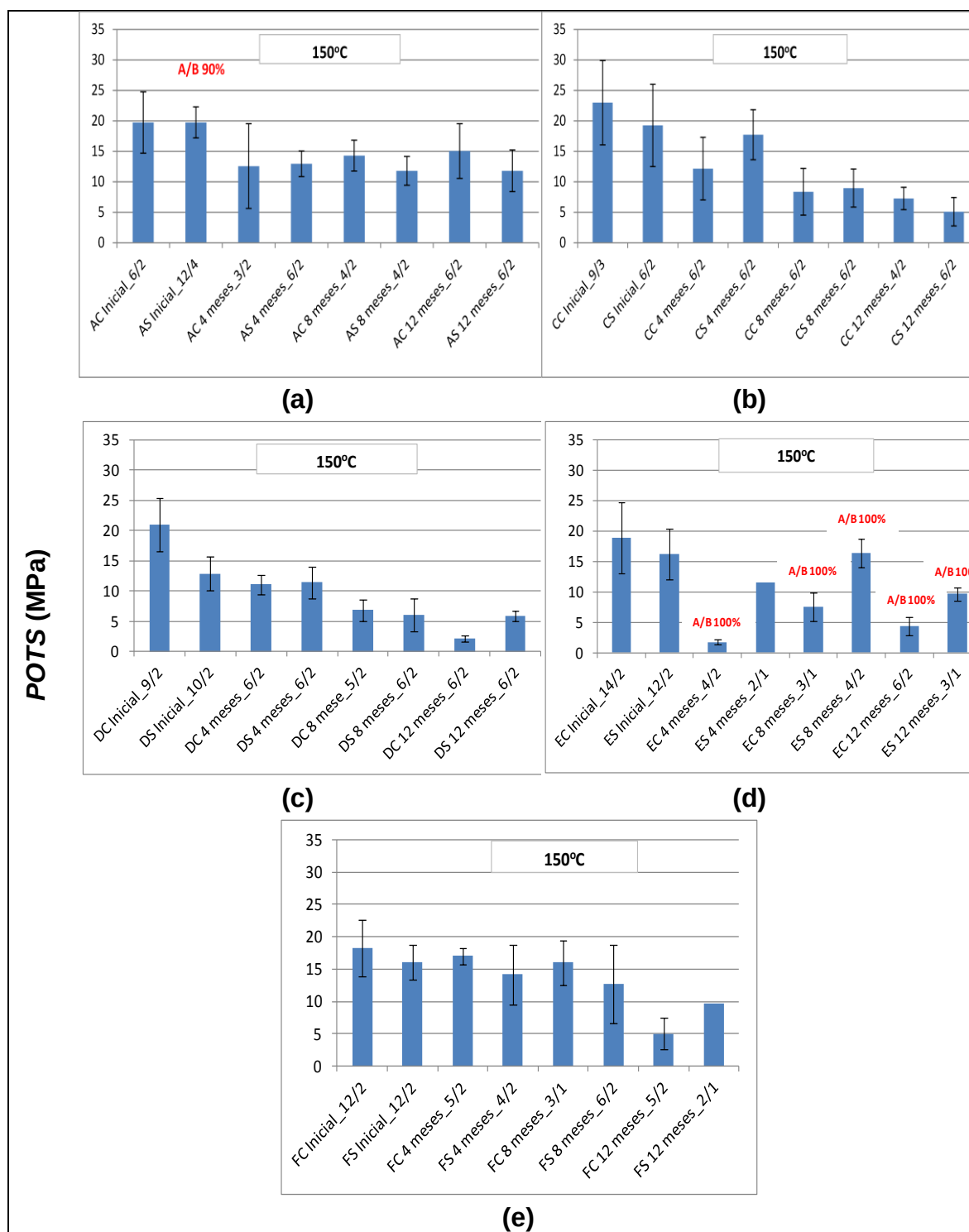


Figura 31 - Medidas de aderência para A (a), C (b), D (c), E (d) e F (e) em aços carbono e inoxidável super duplex: medidas iniciais e após 4, 8 e 12 meses de ensaio em autoclave a 150°C. Pull-off Tensile Strength (POTS).

4.1.2 – Ensaio a 180°C

4.1.2.1 – Avaliação Visual

Não foi detectada corrosão aparente em nenhuma amostra. A classificação quanto ao grau de empolamento está mostrada na Tabela 11. Comparando os resultados desta tabela com aqueles obtidos a 150°C, verifica-se o efeito nocivo do aumento de temperatura sobre o desempenho dos revestimentos C, D, E e F. Com apenas 4 meses de ensaio já se observou empolamento nessas amostras. No caso dos revestimentos D, E e F o ensaio foi interrompido aos 8 meses de ensaio devido ao avançado estágio de deterioração desses revestimentos.

No caso do revestimento B que só foi ensaiado nesta temperatura, após 4 meses de ensaio, foi verificada uma alta densidade de pontos com formação de produto sólido branco na matriz do revestimento. Para tempos maiores de ensaio, a presença do produto branco na superfície e na matriz do revestimento B persistiu. Esse produto branco está associado à formação de grumos na película, sugerindo reação de algum componente da tinta com o meio corrosivo.

Nesse ensaio houve casos de empolamento mais significativo no aço super duplex do que no aço carbono. O exemplo mais significativo foi com o revestimento C.

A figura 32 mostra algumas fotografias desses revestimentos após ensaio a 180°C.

Tabela 11 - Inspeção visual dos revestimentos B, C, D, E e F em aço carbono e em aço super duplex, após 4, 8 e 12 meses de ensaio em autoclave a 180°C. (E: Empolamento, A: Ausência de empolamento).

Revestimento	Tempo de ensaio (meses)			Revestimento	Tempo de ensaio (meses)		
	4	8	12		4	8	12
BC	E(6M) ¹	E(4P) ¹	E(6P) ¹	BS	E(6M) ¹	E(4P) ^{1,2}	E(6P) ¹
CC	A	A	A	CS	E(2P) ¹	E(2P) ¹	E(2P) ¹
DC	E(2D) ³	E(2M) ³	*	DS	E(2D) ³	E(2D) ³	*
EC	E(4P)	A ⁴	*	ES	E(0) ²	E(2P)	*
FC	E(2P)	E(2M)	*	FS	E(2P)	E(1MD)	*

1- Presença de pontos com produto sólido de cor branca.

2- Uma amostra BS e outra ES apresentaram descolamento total devido a falha no isolamento de borda.

3- Essas amostras perderam a cor.

4- Manchas na amostra.

*Ensaio interrompido.

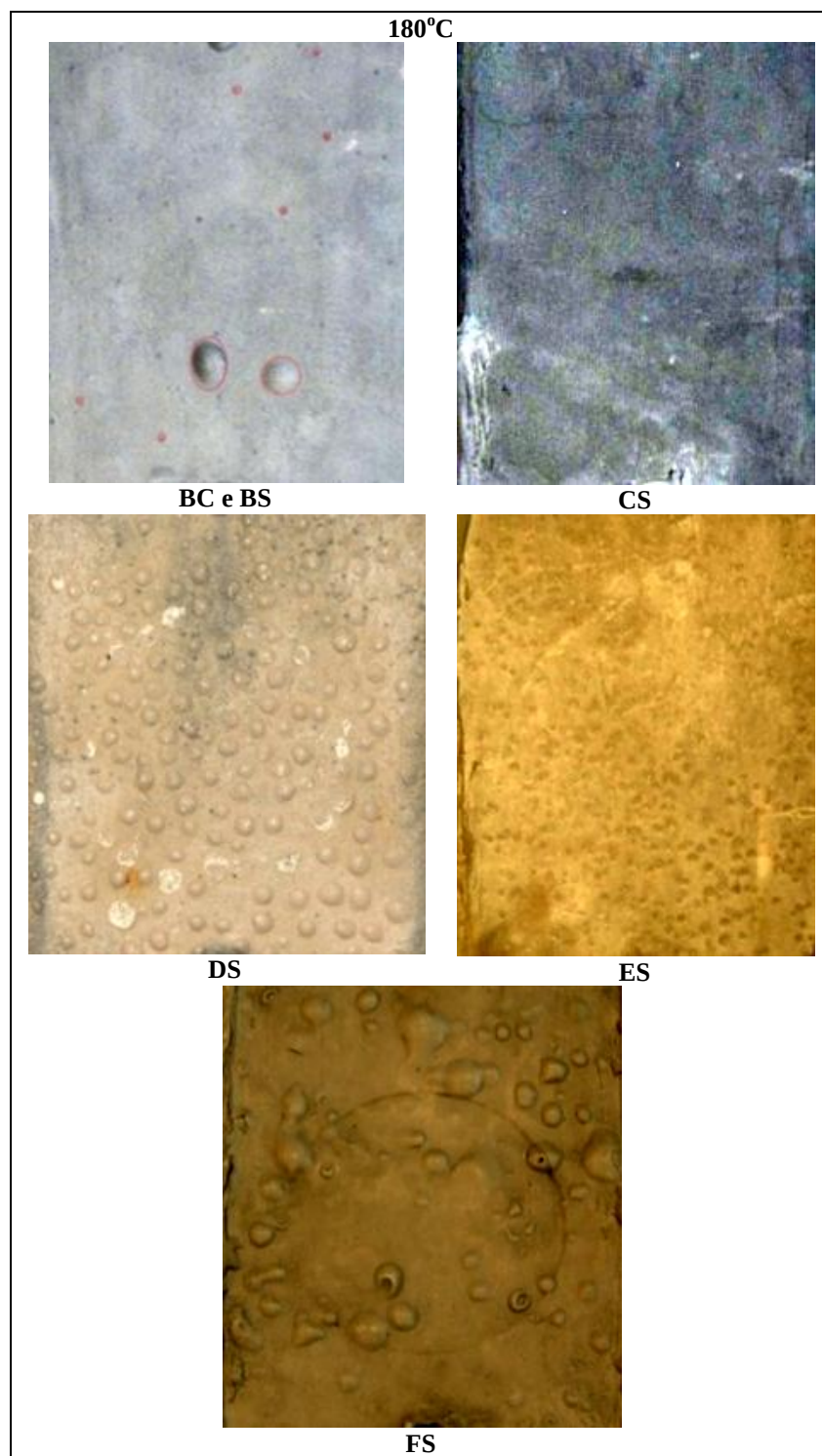


Figura 32 - Fotos de amostras ensaiadas em autoclave a 180°C. B e C após 12 meses de ensaio. D, E e F após 8 meses de ensaio.

4.1.2.2 – Impedância Eletroquímica

Nas figuras 33, 34 e 35 estão algumas medidas de impedâncias dos revestimentos B, C, D, E e F, obtidas ao longo do ensaio a 180°C. Os revestimentos D, E e F apresentaram queda no módulo de impedância muito mais rápida do que a 150°C. O revestimento F apresentou um grau de empolamento tão alto com 8 meses de ensaio, que devido a esse fato, não foi possível realizar medidas de impedância do mesmo nesta retirada. A impedância do revestimento B diminuiu de aproximadamente cinco ordens de grandeza já aos 4 meses de ensaio. O revestimento C apresentou um comportamento de difícil interpretação. Quando aplicado em aço carbono suas impedâncias foram até maiores do que no ensaio a 150 °C. Quando aplicado em super duplex sua impedância sequer exibiu o aumento verificado para as demais condições. Portanto, esse resultado necessita confirmação.

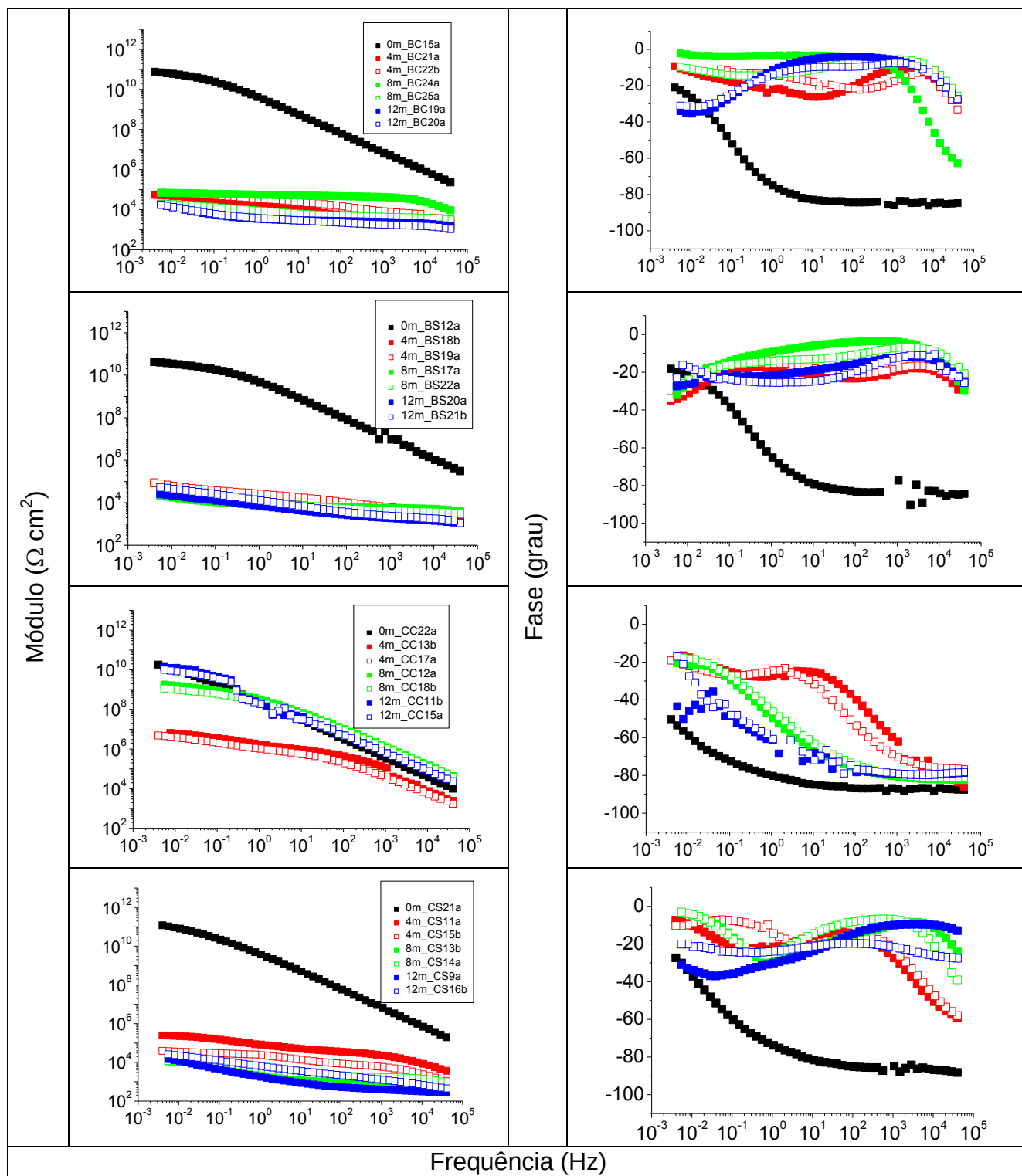


Figura 33 - Diagramas de Bode dos revestimentos B e C em aço carbono e em aço superduplex após ensaio a 180°C.

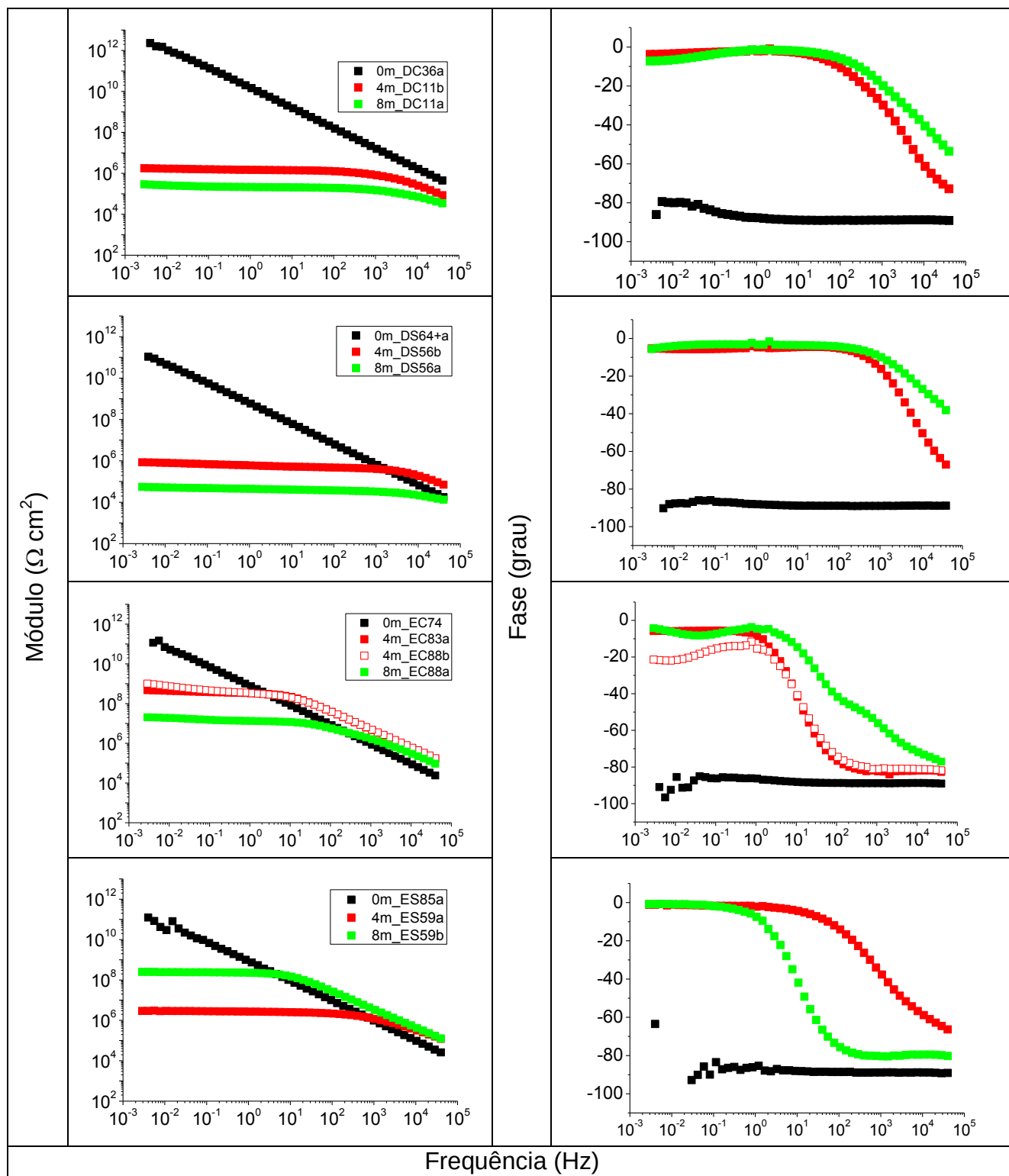


Figura 34 - Diagramas de Bode dos revestimentos D e E em aço carbono e em aço superduplex após ensaio a 180°C.

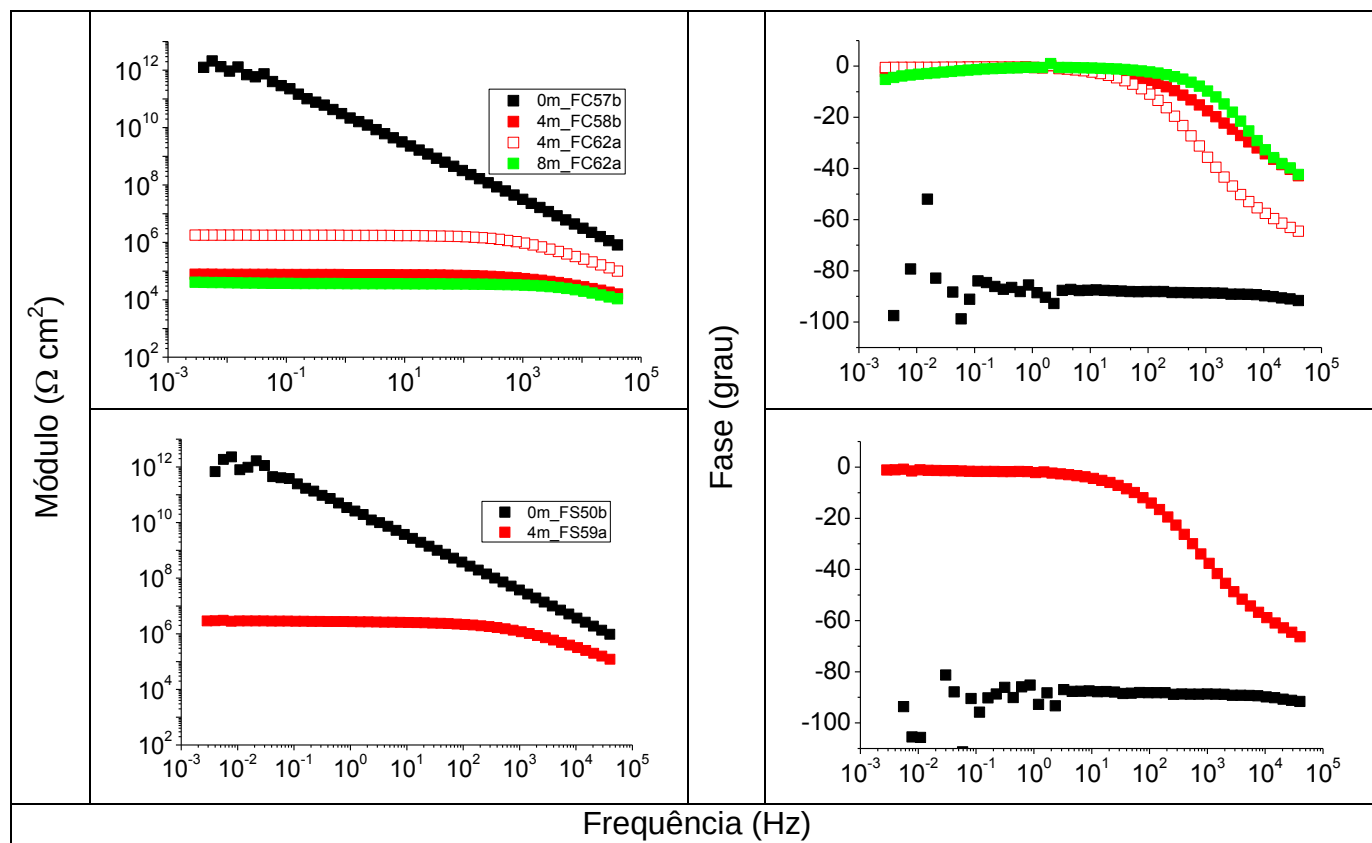


Figura 35 - Diagramas de Bode do revestimento F em aço carbono e em aço superduplex após ensaio a 180°C.

4.1.2.3 – Medidas de Aderência

Na figura 36 estão os resultados das medidas de aderência para os revestimentos B, C, D, E e F aplicados em aço carbono e em aço super duplex. Em cada gráfico são apresentados os resultados de aderência inicial e após retiradas das autoclaves a 180°C.

Analisando os gráficos da figura 36 é notado que a aderência dos revestimentos D, E e F ficou muito comprometida sugerindo inadequação desses revestimentos para essa condição de uso.

O revestimento B finalizou o ensaio com falha coesiva em tensões inferiores a 5 MPa. No revestimento C, além da maioria dos valores de tensão estar abaixo de 5 MPa, no decurso do ensaio, houve amostras CC com falha do tipo A/B.

Considerando os resultados de avaliação visual, impedância e aderência, os revestimentos D, E e F apresentaram os piores desempenhos. Embora os revestimentos B e C tenham apresentado melhor desempenho, a deterioração

caracterizada com apenas um ano de ensaio permite afirmar que eles também não poderiam ser utilizados nessas condições.

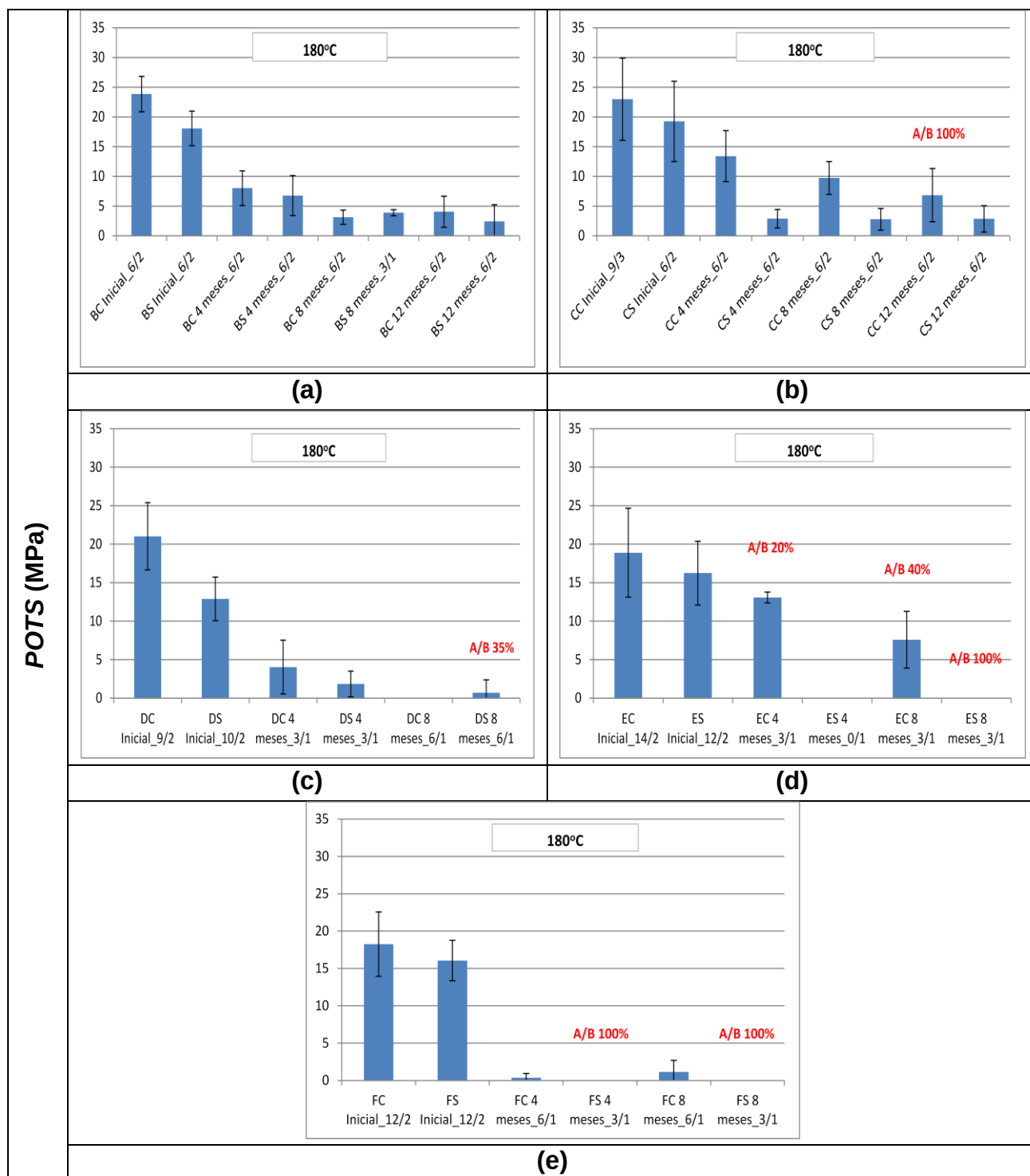


Figura 36 - Aderência dos revestimentos B (a), C (b), D (c), E (d) e F (e) em aço carbono e super duplex. Medidas iniciais e após 4, 8 e 12 meses de ensaio em autoclave a 180°C. Pull-off Tensile Strength (POTS).

Em seguida são apresentados resultados obtidos com ensaios complementares cujo objetivo é auxiliar na interpretação dos diferentes desempenhos observados nos ensaios de autoclave.

4.2 - ENSAIOS EM AMOSTRAS COM DEFEITO PROPOSITAL

O objetivo do ensaio em amostras com defeito proposital foi avaliar o efeito do substrato no avanço da corrosão a partir de um dano circular no revestimento. Esses ensaios tiveram duração de 1 mês em autoclave a 150°C.

Os valores de diâmetro equivalente da área de avanço da corrosão (ECD) estão mostrados na Tabela 12 e na figura 37.

Os revestimentos D e F não apresentaram nenhum avanço de corrosão. Nos revestimentos A, C e E o avanço foi maior no aço inoxidável super duplex. Sendo que o avanço em E foi mais importante, mostrando que esse revestimento não tem capacidade de conter a corrosão em áreas de falha. Somente o revestimento B apresentou maior avanço no aço carbono.

Os baixos valores de avanço encontrados não permitiram caracterização precisa da influência do substrato. Se o ensaio tivesse maior duração, talvez se conseguisse resultados mais significativos.

Tabela 12 - Avanço de corrosão em torno de falha circular nos revestimentos A, B, C, D, E e F, em aço carbono e em aço super duplex, após 1 mês de ensaio em autoclave a 150°C.

Amostra	ECD (mm)	Média (mm)
AC1	0,0	0,0
AC2	0,0	
AS1	2,8	4,6
AS2	6,4	
BC1	4,0	4,0
BC2	4,0	
BS1	0,0	0,0
BS2	0,0	
CC1	0,0	0,0
CC2	0,0	
CS1	4,0	4,0
CS2	4,0	
DC1	0,0	0,0
DC2	0,0	
DS1	0,0	0,0
DS2	0,0	
EC1	2,0	2,95
EC2	3,9	
ES1	15,9	17,1
ES2	18,3	
FC1	0,0	0,0
FC2	0,0	
FS1	0,0	0,0
FS2	0,0	

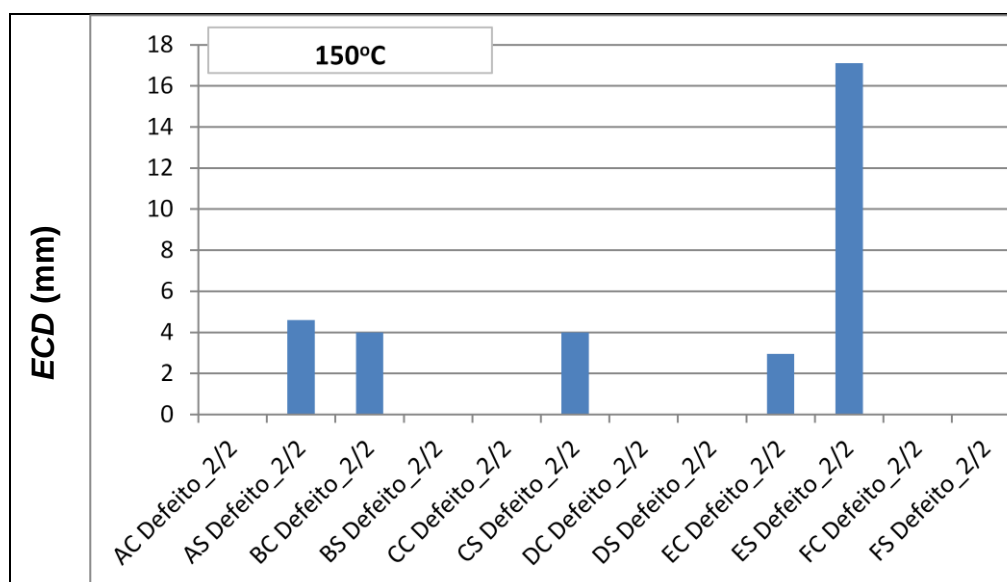


Figura 37 - Avanço de corrosão em torno de falha circular nos revestimentos A, B, C, D, E e F, em aço carbono e em aço super duplex após 1 mês de ensaio em autoclave a 150°C.

4.3 – ENSAIO DE IMERSÃO EM NaCl 3,5%

O objetivo deste ensaio foi fornecer resultados para avaliação da aceleração do envelhecimento nos ensaios de autoclave comparativamente a uma simples imersão em solução de cloreto a temperatura ambiente. Serão avaliados resultados obtidos até 8 meses de ensaio para os revestimentos estudados.

4.3.1 - Avaliação Visual

Não foi detectado empolamento nem corrosão aparente em nenhuma das amostras dentro do tempo de ensaio.

4.3.2 – Impedância Eletroquímica

Nas figuras 38 e 39 estão os resultados de impedância inicial dos revestimentos e após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%, respectivamente. Analisando o comportamento de cada revestimento nessa figura, observa-se que os revestimentos A, D, E e F que têm comportamento puramente capacitivo com impedâncias de aproximadamente $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ nas medidas iniciais, após 8 meses de ensaio começam a definir comportamento RC, porém as impedâncias permanecem ainda muito altas.

Os revestimentos B e C se caracterizaram por comportamento RC desde as medidas iniciais com impedâncias mais baixas de aproximadamente $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Após 8 meses de ensaio as impedâncias desses revestimentos diminuem também cerca de uma ordem de grandeza. Portanto, comprova-se o efeito extremamente agressivo das condições adotadas para o ensaio em autoclave sobre o desempenho dos revestimentos avaliados nesta tese.

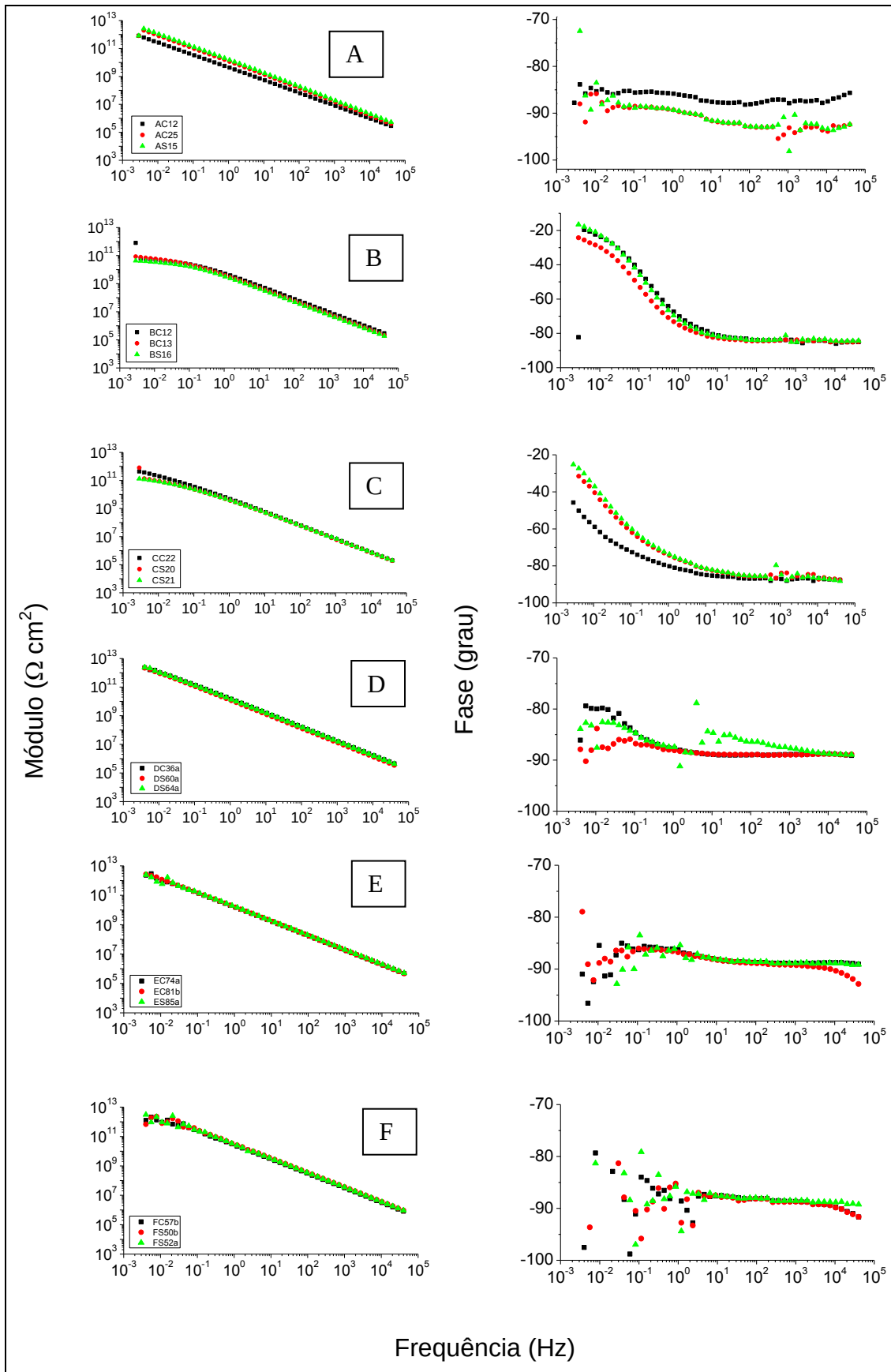


Figura 38 - Impedância inicial dos revestimentos.

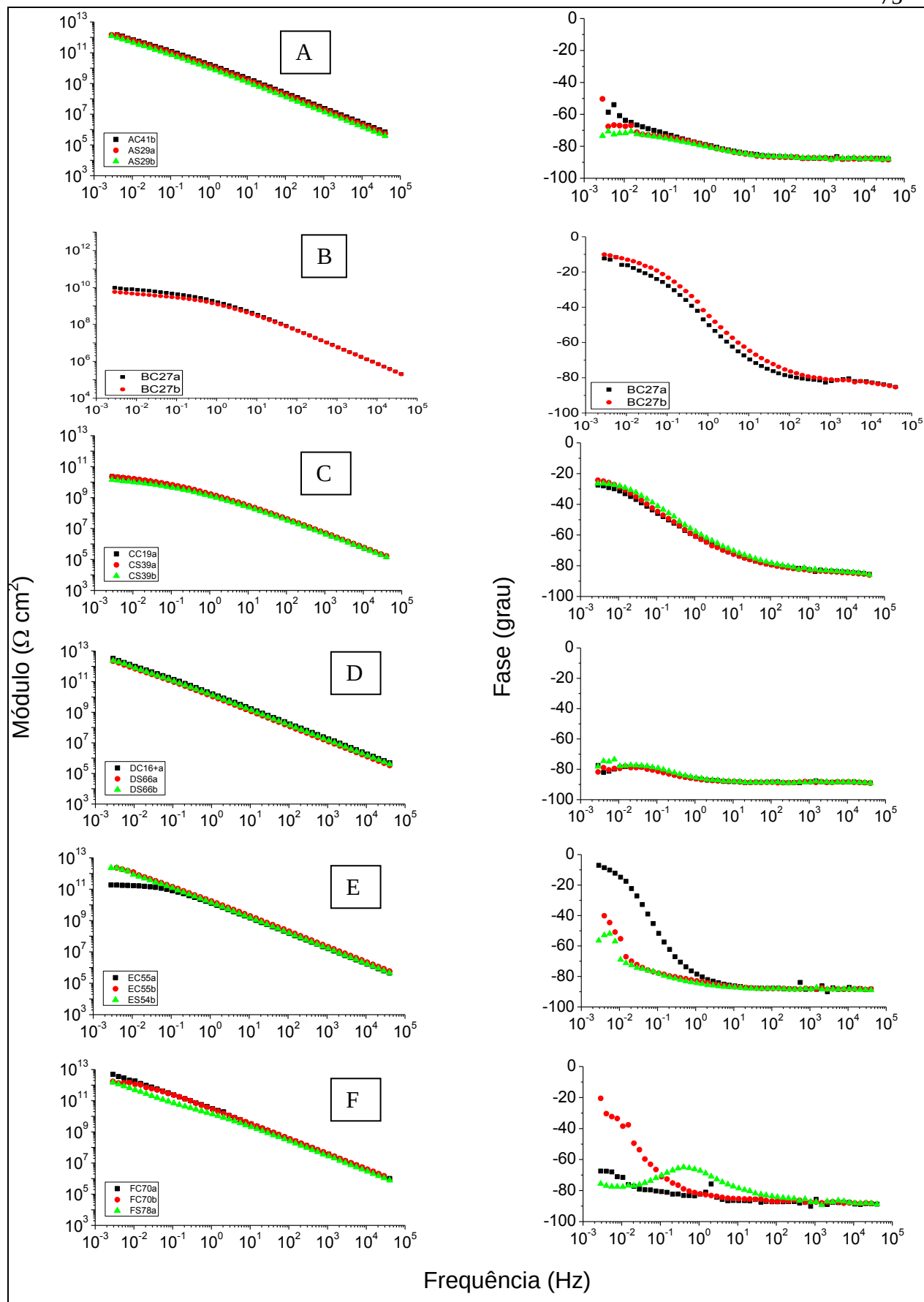


Figura 39 - Impedância dos revestimentos após 8 meses de imersão em NaCl 3,5%.

4.3.3 – Medidas de Aderência

Na figura 40 estão os resultados das medidas de aderência. Nessa figura observa-se que essa condição de ensaio foi a que melhor evidenciou a influência do substrato na aderência dos revestimentos. As falhas A/B foram detectadas majoritariamente em amostras de aço super duplex. Coerente com os resultados de ensaio em autoclave, o revestimento E foi aquele que apresentou as piores propriedades de aderência. Sempre que houve falha do tipo A/B em ambos os substratos, as menores tensões de ruptura ocorreram para o aço super duplex. Essa foi a principal influência do substrato metálico sobre o desempenho dos revestimentos detectada nesta dissertação, sugerindo que deve ser dada atenção especial ao tratamento superficial deste material.

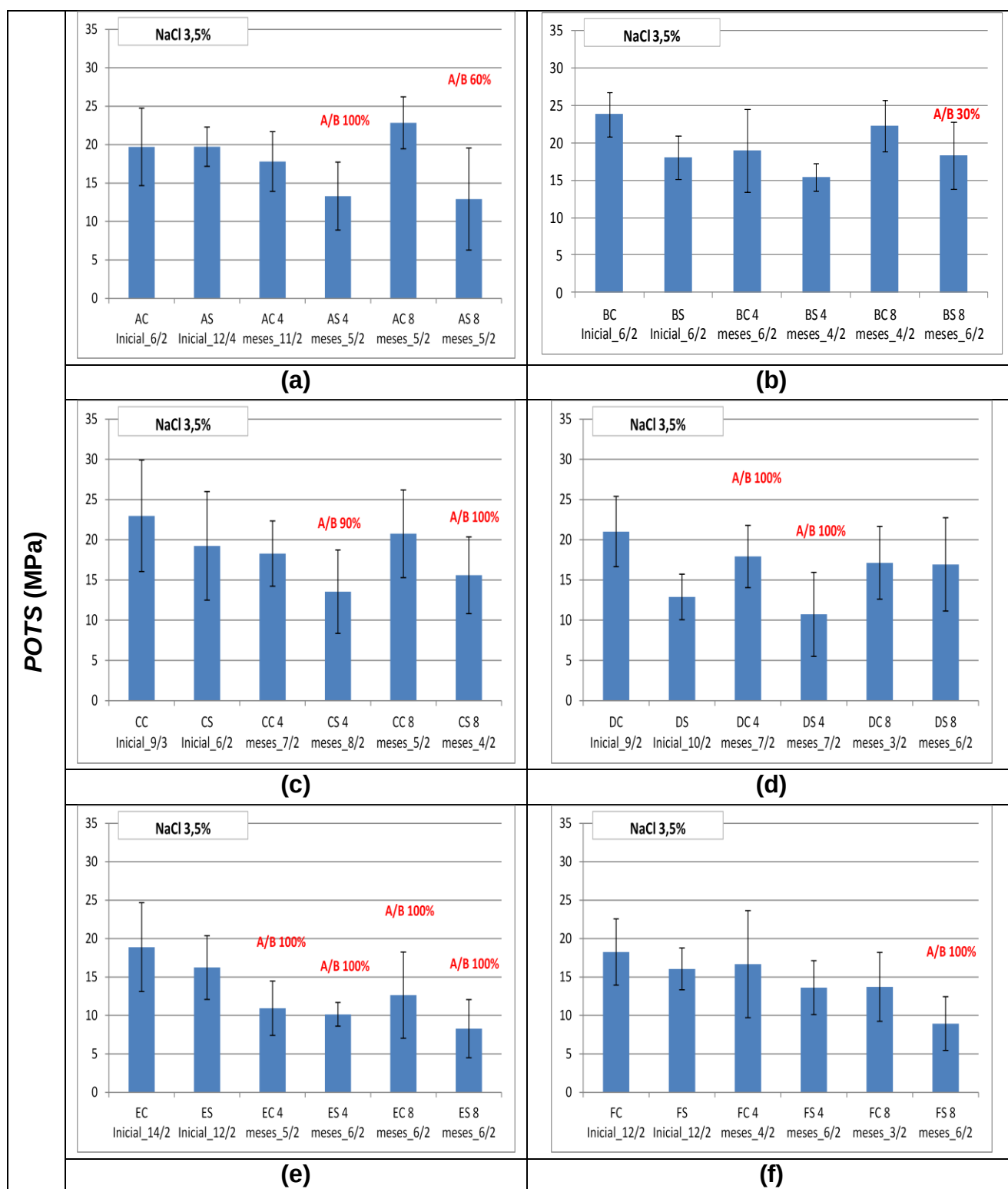


Figura 40 - Medidas de aderência para os revestimentos A (a), B (b), C (c), D (d), E (e) e F (f) em aço carbono e em aço super duplex. Medidas iniciais, após 4 e 8 meses de imersão em NaCl 3,5%. Pull-off Tensile Strength (POTS).

4.4 – PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

Na figura 41 são apresentados os resultados de medida de permeabilidade ao vapor d'água de todos os revestimentos avaliados neste trabalho. As medidas de perda de massa foram realizadas em três amostras de cada revestimento. As espessuras dos filmes preparados para este ensaio foram as mesmas indicadas pelos boletins técnicos para aplicação aos substratos. Os valores entre parênteses na legenda representam a espessura média dos filmes ensaiados.

Em geral a reprodutibilidade das medidas de permeabilidade é muito boa, ficando na faixa de 10% de variação. No entanto, foi muito difícil preparar filmes com esses revestimentos compósitos. Eles são muito viscosos e muito rígidos. Isso justifica a grande variação acusada pelas barras de erro em grande parte das medidas. Apesar dessa variação, comparando as curvas obtidas para os filmes de A e C, que têm aproximadamente a mesma espessura, verifica-se na figura 41 curvas de permeabilidade muito próximas para esses dois revestimentos. Isso sugere que suas propriedades de barreira são semelhantes, embora a impedância de C tenha sido menor que a impedância de A desde as medidas iniciais. O revestimento B que também apresentou impedância inicial mais baixa comparativamente a A, D, E e F, tem a menor permeabilidade entre todos os revestimentos. Portanto, as menores impedâncias que caracterizam B e C podem ser consequência de algum componente em suas fórmulas que possui constante dielétrica mais alta. Com efeito, de acordo com a Tabela 7, o revestimento C possui pigmentação metálica. Com relação a B não se conseguiu informação se ele também tem algum metal em sua formulação. Esse fato experimental mostra a importância dos ensaios complementares na interpretação das medidas de impedância de revestimentos orgânicos.

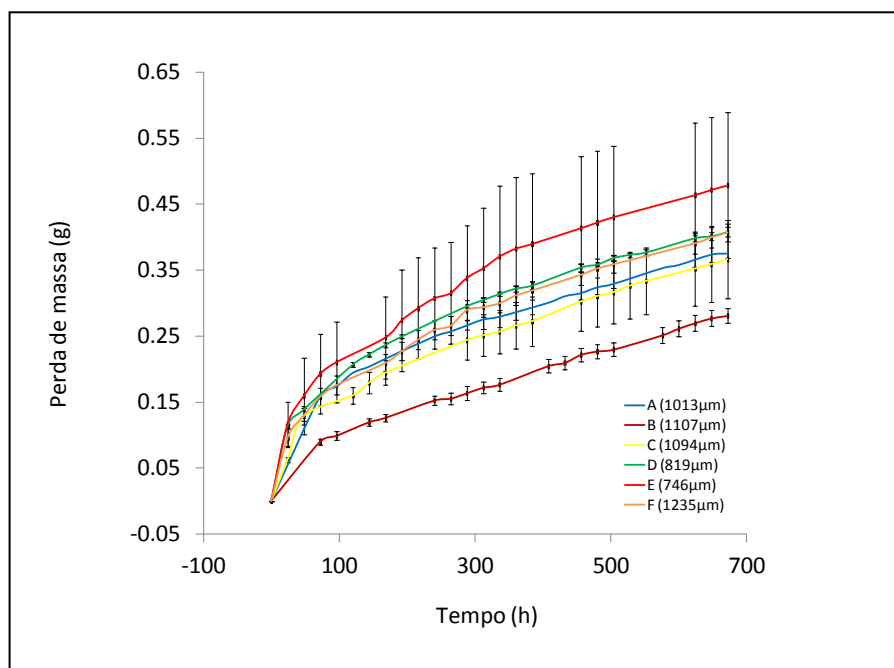


Figura 41 - Permeabilidade ao vapor d'água em filmes livres dos revestimentos A, B, C, D, E e F. Valores entre parênteses na legenda representam a espessura média dos filmes utilizados neste experimento.

4.5 – ENSAIOS DE ANÁLISE TÉRMICA

Foram realizadas três tipos de análise térmica nos revestimentos, a saber: termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial (DSC) e análise termo mecânica (DMA).

O objetivo das medidas de TGA foi verificar a partir de que temperatura ocorria degradação térmica dos revestimentos. Com isso, foi possível garantir que durante os ensaios em autoclave não haveria decomposição dos revestimentos contaminando os equipamentos e comprometendo seu funcionamento. Esses resultados também foram utilizados com o mesmo objetivo para evitar contaminação da câmara e dos sensores no equipamento de DMA. Adicionalmente foi possível obter informação sobre o teor de compostos minerais na formulação de cada revestimento.

O gráfico de TGA mostrado na figura 42 representa o comportamento típico dos revestimentos estudados. A primeira derivada da curva de perda de massa em função da temperatura permite visualizar melhor os picos de temperatura onde ocorrem decomposições importantes nos revestimentos.

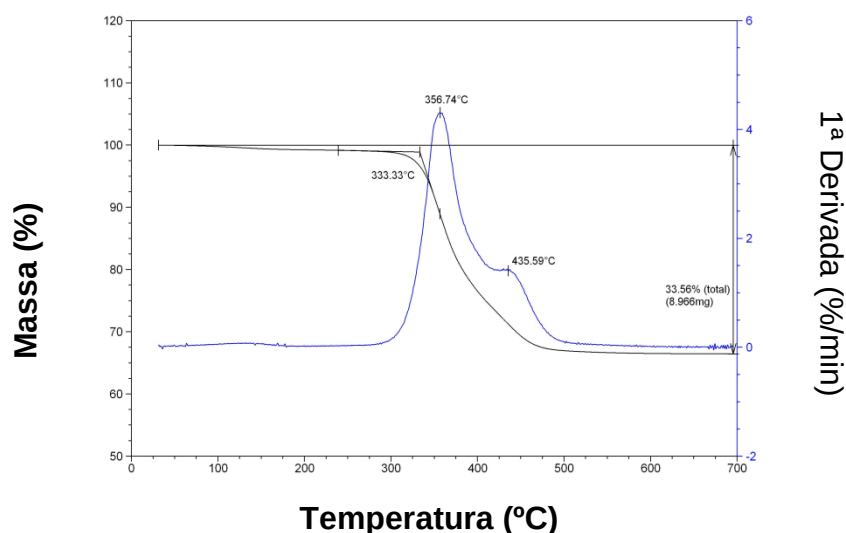


Figura 42 – Curvas de TGA do revestimento A.

A Tabela 13 mostra os valores da menor temperatura onde se observa variação de massa mais acentuada e o percentual de resíduo sólido após o término da degradação. Como pode ser observado, as temperaturas de decomposição de todos os revestimentos são superiores a 300°C. Portanto, o processo de deterioração observado nos ensaios de autoclave deve-se às interações entre os componentes do meio corrosivo e os revestimentos, interações estas exacerbadas pela temperatura, mas não a decomposição térmica propriamente dita.

Ainda na Tabela 13, observa-se que os revestimentos A, B e C possuem os maiores percentuais de resíduos sólidos após a degradação térmica do material orgânico, esse percentual pode dar a estes revestimentos uma melhor resistência à abrasão. Essa é uma propriedade muito importante quando se leva em conta que o presente estudo visa à aplicação destes revestimentos no setor de processamento primário do petróleo, que vem com uma grande carga de areia. No entanto, esse aspecto não foi abordado nesta dissertação e fica como sugestão à continuação deste trabalho.

Tabela 13: Temperatura de decomposição térmica com grandes perdas de massa (T_i) e porcentagem de resíduos sólidos ao final do ensaio de TGA (%RS).

Revestimento	$T_i(^{\circ}\text{C})$	%RS*
A	333,33	66,44
B	329,74	75,44
C	322,26	71,38
D	333,36	42,11
E	330,63	33,09
F	335,80	47,18

*Percentual de resíduo sólido.

Conforme já foi explicado no Capítulo 3, as medidas de DSC e DMA foram feitas com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea dos revestimentos. As duas técnicas foram utilizadas com o objetivo de comparar os resultados já que as propriedades medidas são diferentes em cada técnica. Com DSC mede-se o fluxo de calor em função da temperatura. Com DMA mede-se a mudança nas propriedades viscoelásticas do material em função da temperatura e da frequência da perturbação mecânica. Em geral, essas medidas são muito mais sensíveis do que as medidas por DSC.

A comparação dos resultados de T_g obtidos por DSC e por diferentes parâmetros obtidos das medidas por DMA permite que se conheça toda a faixa de T_g s possíveis para cada um dos revestimentos e se utilize essa informação para uma interpretação mais consistente dos resultados.

Nas Figuras 43 estão as curvas de DSC obtidas para cada revestimento. Na Figura 44 estão as curvas de DMA. A diferença de sensibilidade das duas técnicas na determinação da T_g pode ser comprovada, por exemplo, comparando os resultados de DSC e DMA para o revestimento B nas respectivas figuras. A técnica de DSC não conseguiu nem detectar a sua T_g , enquanto que pela técnica de DMA é clara a queda brusca no módulo de armazenamento (E') quando este passa pela T_g . Segundo Lucas (2001) e Menard (2008) existem diversas maneiras diferentes de se encontrar o valor de T_g através da curva obtida pelo DMA.

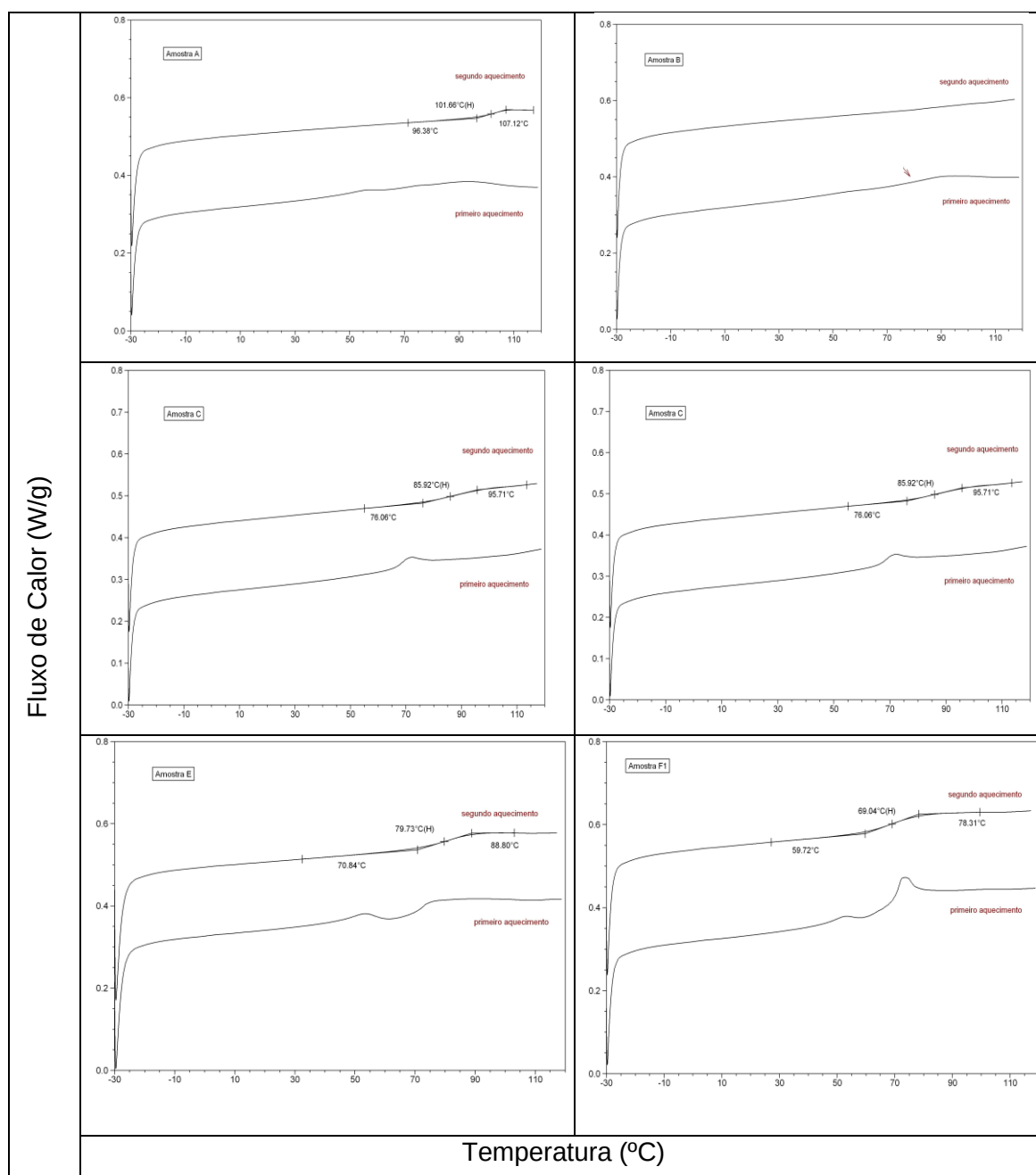


Figura 43 – Curvas de DSC obtidas para os revestimentos A, B, C, D, E e F.

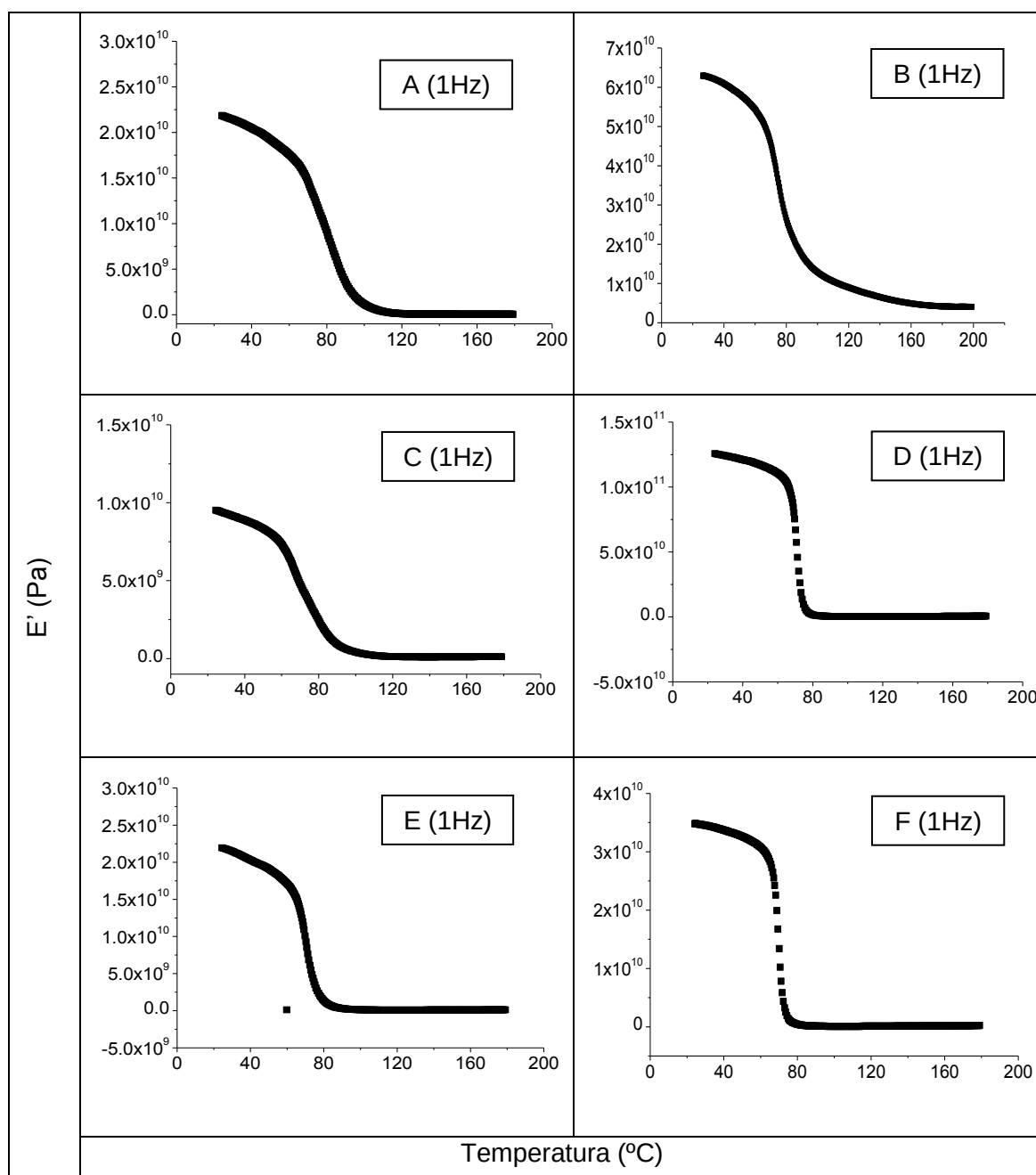


Figura 44 – Curvas de DMA obtidas para os revestimentos A, B, C, D, E e F.

Na Tabela 14 estão as temperaturas de transição vítrea determinadas para cada revestimento por DSC e DMA de acordo com critérios sugeridos pela Norma ASTM D7028.

Tabela 14 - Valores de Tg obtidos por DSC e DMA para os revestimentos A, B, C, D, E e F.

Revestimento	T _g (°C)						
	DSC	DMA (E')			DMA (tan δ)		
		1Hz	5Hz	10Hz	1Hz	5Hz	10Hz
A	101,66	63,29	66,46	66,80	112,3	118,6	121,8
B	*	64,43	67,11	67,53	102,1	109,6	115,4
C	85,92	57,30	57,76	58,18	92,3	99,3	110,9
D	67,43	67,43	67,82	68,02	80,8	84,4	88,1
E	79,73	63,70	64,20	64,52	85,6	91,7	95,4
F	69,04	65,05	66,58	66,85	79,9	83,6	85,3

*Valor não detectado pela técnica.

A Tabela 14 mostra que realmente existe diferença entre as temperaturas obtidas por cada técnica. A norma ASTM D7028-07e1 recomenda que a Tg seja determinada pelo módulo de armazenamento (E'). Observando-se os valores de Tg por DMA na Tabela 14, nota-se que estes são os valores mais conservativos. Outra observação é que o aumento da frequência, desloca todas as curvas para a direita. Com isso, o valor de Tg aumenta com o aumento da frequência, sendo o mais conservativo o determinado a 1Hz, que é a frequência indicada na norma.

Embora haja diferenças entre os dados fornecidos por cada técnica, verifica-se que todas as Tgs são inferiores a 150°C, menor temperatura de ensaio em autoclave. Sendo assim, as medidas em temperatura ambiente refletem consequências da exposição em alta temperatura, mas não representam as propriedades reais de cada revestimento durante o ensaio. Daí sentiu-se a necessidade de averiguar como as impedâncias dos revestimentos variam com a temperatura. Esse aspecto é abordado no próximo item.

4.6 – ENSAIO DE IMPEDÂNCIA DE FILMES LIVRES COM CICLOS TÉRMICOS

Este ensaio foi realizado com o objetivo de averiguar como as propriedades eletroquímicas dos revestimentos variam com a temperatura. Foram feitas medidas de impedância em filmes livres submetidos a ciclos de temperatura entre 25°C e 85°C. A primeira etapa das medidas foi feita com uma rampa ascendente de temperatura (25°C → 85°C) e um incremento de 20°C entre as temperaturas, a segunda etapa de medidas foi efetuada no mesmo filme com uma rampa descendente de temperaturas

(85°C → 25°C). Os ciclos foram efetuados a fim de verificar como varia a impedância dos revestimentos, uma vez que sua Tg seja ultrapassada e buscar relação desse comportamento com o desempenho dos ensaios em alta temperatura em autoclave.

Esse estudo foi efetuado com solução de mais fácil manipulação, NaCl 3,5%. Esse procedimento já foi utilizado por Bierwagen et al. (2000) e também por Touzain et al. (2005), porém ambos com revestimentos aplicados a substratos metálicos, no presente trabalho o procedimento foi feito em filmes livres dos revestimentos a fim de descartar a contribuição do substrato no resultado do ensaio.

Na figura 45 estão diagramas de Bode obtidos para os revestimentos A, B, C, D, E e F nas temperaturas de 25°C, 45°C, 65°C e 85°C. Observa-se que em altas frequências, até cerca de 100 Hz, as tintas não apresentam sensibilidade à variação de temperatura. Em frequências mais baixas ocorre separação do módulo e da fase para cada temperatura. A fim de melhor comparar a suscetibilidade desses revestimentos às variações de temperatura, escolheu-se a frequência de 0,1 Hz e colocou-se o módulo da impedância medido nesta frequência em função do inverso da temperatura. Esses gráficos estão na figura 46 e todos eles, com exceção do revestimento B que não apresentou nenhuma inflexão na curva, indicaram valores de Tg entre 45°C e 65°C, o que é bastante coerente quando comparado com os valores determinados por DMA.

Pode-se notar que é significativa a diminuição da impedância em temperaturas superiores à Tg, mas os revestimentos avaliados apresentam diferentes suscetibilidades às variações de temperatura. Os revestimentos A, B e C se mostraram os menos suscetíveis. Suas impedâncias diminuíram duas ordens de grandeza. Por outro lado, os revestimentos D, E e F tiveram diminuições da impedância mais importantes quando a faixa de suas Tgs é ultrapassada. Esse resultado está muito relacionado com o desempenho dos revestimentos em altas temperaturas descrito anteriormente, onde D, E e F foram aqueles que apresentaram pior desempenho.

Quando se compara os resultados desse ensaio com os de imersão em NaCl 3,5%, fica bem evidente a influência da temperatura no desempenho dos revestimentos. Em imersão a temperatura ambiente, todas as tintas conseguem manter um alto módulo de impedância mesmo após 8 meses de ensaio. Com o aumento da temperatura a impedância cai bruscamente. As propriedades de barreira desses revestimentos mantidos em temperaturas acima da Tg são completamente distintas daquelas a temperatura ambiente.

Essa metodologia de ensaio mostra-se muito interessante na seleção de revestimentos a serem utilizados em temperaturas elevadas. Portanto, fica como

sugestão desta tese, a inclusão dessa metodologia em protocolos de ensaios de grandes usuários.

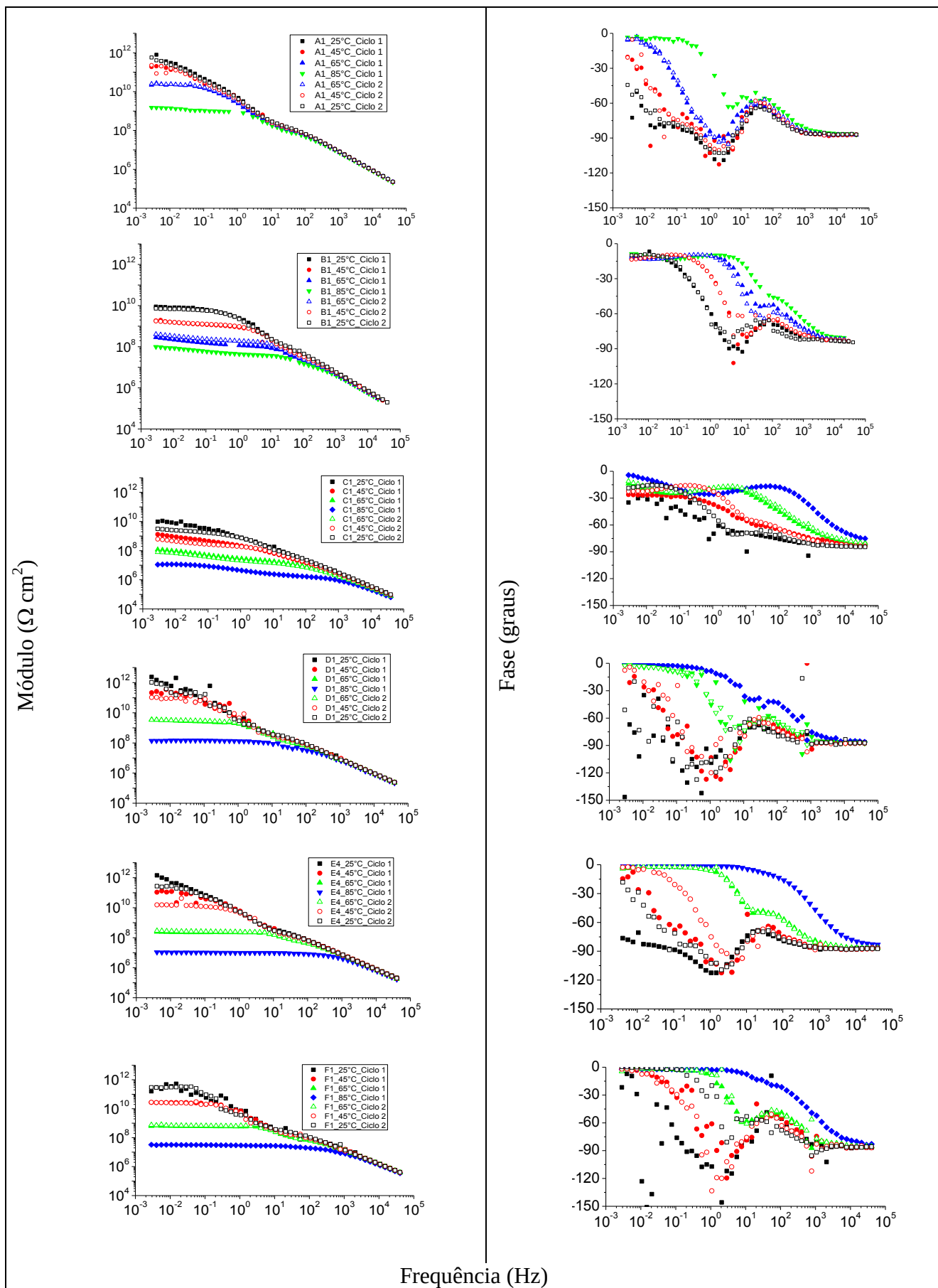


Figura 45 - Diagramas de Bode dos revestimentos A, B, C, D, E e F em ciclos de temperatura.

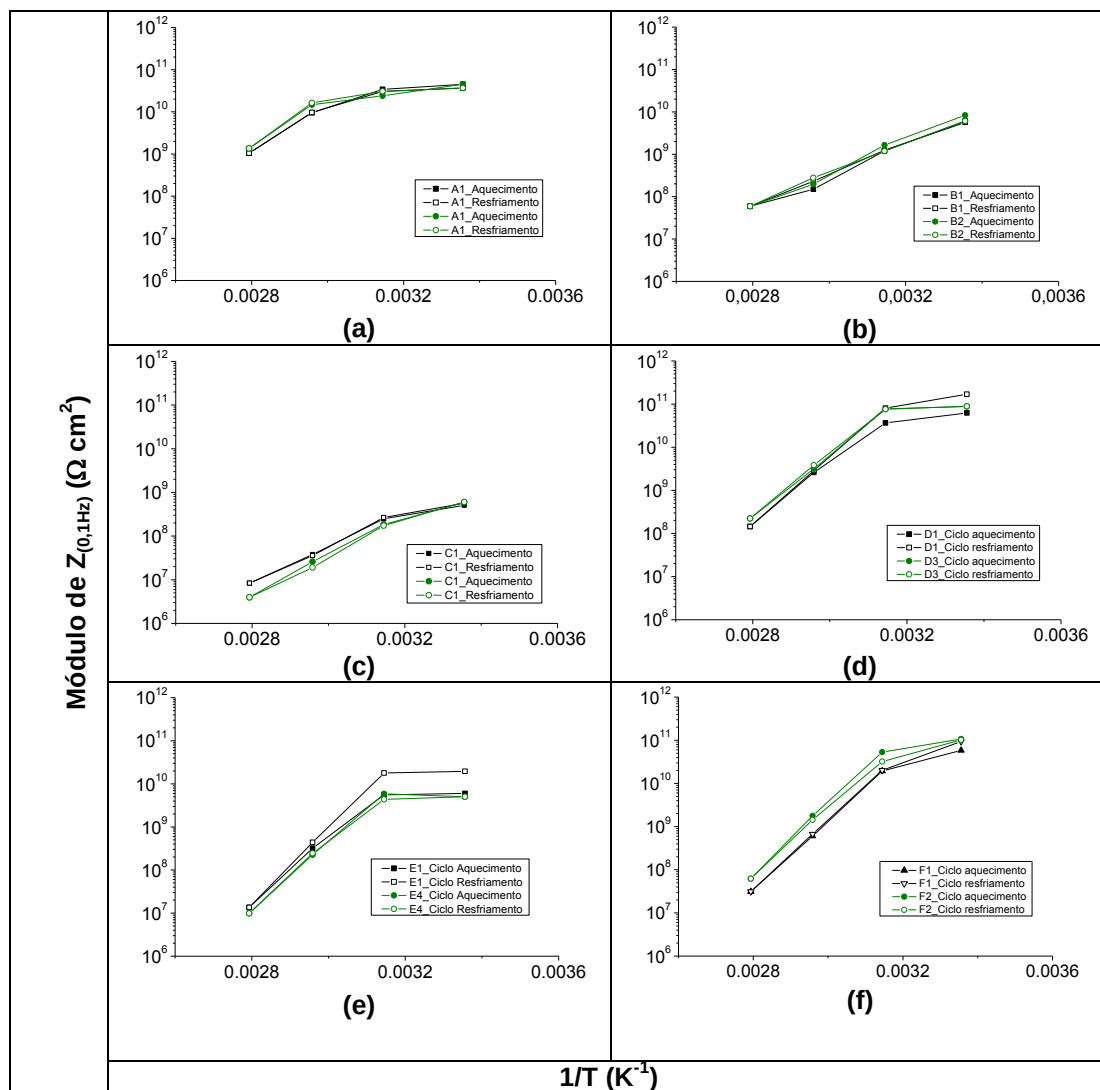


Figura 46 - Módulo da impedância medida a 0,1 Hz para os revestimentos A (a), B (b), C (c), D (d), E (e) e F (f) submetidos a ciclos de temperatura.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Nenhum resultado obtido no presente trabalho mostra que revestimento orgânico anticorrosivo tem melhor desempenho quando aplicado em aço super duplex UNS S 32760 em comparação ao aço carbono C-Mn A 516 Gr 60. Ao contrário, foi verificado que existe tendência à diminuição da aderência dos revestimentos se não houver investimento para definição criteriosa do tratamento superficial do aço super duplex. Medidas de avanço de corrosão em torno de falhas propositalmente durante ensaio em autoclave e medidas de aderência em ensaios de simples imersão a temperatura ambiente ilustram bem esse aspecto.

A temperatura de transição vítrea dos revestimentos está entre 60°C e 82°C. Portanto, todas as propriedades medidas a temperatura ambiente devem ser consideradas com restrição em processos de seleção para operação em temperaturas superiores às T_{gs}. Medidas de impedância em célula termostaticada dos revestimentos, submetidos a ciclos de temperatura, mostram que a mudança nas propriedades do revestimento é muito significativa. Essas medidas foram feitas em filmes livres com temperaturas abaixo de 100°C, mas serviram para mostrar diferenças de comportamento entre os revestimentos que, posteriormente poderão ajudar nas avaliações de desempenho.

A comparação das medidas de impedância dos revestimentos deve considerar a presença de material condutor em suas formulações. Impedâncias mais baixas dos revestimentos B e C não podem ser relacionadas com propriedades de barreira piores. O ensaio de permeabilidade ao vapor d'água mostrou que tanto B quanto C possuem boas propriedades de barreira em comparação com os demais revestimentos. Uma vez mais este ensaio mostra-se indispensável no auxílio da interpretação dos ensaios eletroquímicos com revestimentos orgânicos.

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

desempenhos bem semelhantes, chegando a valores de ruptura nas medidas de aderência em torno de 5MPa e um grau de empolamento médio ao final de 12 meses. A impedância de C sofreu influência da presença da carga metálica em sua composição.

- ✓ Autoclave a 180°C com H₂S/CO₂: Com base nos resultados de inspeção visual, aderência e impedância foi possível observar que o aumento da temperatura para 180°C teve efeito significativo no processo de deterioração dos revestimentos C, D, E e F. Com relação aos revestimentos D, E e F, os resultados até 8 meses de ensaio mostram que eles não são adequados para utilização nesta temperatura, devido a isso, não foi necessário prosseguir com o ensaio até 12 meses. Os revestimentos B e C também apresentaram falhas importantes. O aparecimento de porosidades em B e perda significativa de aderência em C sugerem que esses revestimentos também não podem ser utilizados nesta temperatura.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S., **Duplex Stainless Steels**, John Wiley & Sons, 2009.

AMIRUDIN, A.; THIERRY, D., "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals", **Progress in Organic Coatings**, v. 26, (1995), pp. 1-28.

ANGELES, M. E., RODRÍGUEZ, F., MAGAÑA, C., "Effect of heating on the performance of anticorrosive coatings", **Pigment & Resin Technology**, v. 41, (2012), pp. 42-48.

BASTOS, Ivan N.; TAVARES, Sergio S. M.; DALARD, Francis; NOGUEIRA, Ricardo P., "Effect of microstructure on corrosion behavior of super duplex stainless steel at critical environment conditions", **Scripta Materialia**, v. 57, (2007), pp. 913-916.

BERGO, A.; FEDRIZZI, L., "Thermal aging of painted galvanized steel after mechanical deformation", **Progress in Organic Coatings**, v. 52, (2005), pp. 328-338.

BIERWAGEN, GORDON P.; HE, L.; LI, J.; ELLINGSON, L.; TALLMAN, D. E., "Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance – thermal cycling testing", **Progress in Organic Coatings**, v. 39, (2000), pp. 67-78.

CANEVAROLO, Sebastião, **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 1ed. – São Paulo, Artliber Editora, 2004.

COSTA, Michelle L., **Apostila de Introdução a Análise Térmica**, São Paulo, SR Grupo, 2010.

FEDRIZZI, L.; BERGO, A.; FANICCHIA, M., "Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanised steels by EIS", **Electrochimica Acta**, v. 51, (2006), pp. 1864-1872.

FEDRIZZI, L.; BERGO, A.; DEFLORIAN, F.; VALENTINELLI, L., "Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling", **Progress in Organic Coatings**, v. 48, (2003), pp. 271-280.

GENTIL, Vicente, **Corrosão**, 5 ed. – Rio de Janeiro, LTC, 2007.

GIRONÈS, A.; MATEO, A.; LLANES, L.; ANGLADA, M., “Influencia de la temperatura en las propiedades a tracción de un acero inoxidable superdúplex”, **Revista de Metalurgia**, v. 37, (2001), pp. 150-154.

GNECCO, Celso; MARIANO Roberto; FERNANDES, Fernando, **Tratamento de Superfície e Pintura**, 1ed. – Rio de Janeiro, Centro Brasileiro de Construção em Aço, 2003.

LI, J.; JEFFCOATE, C. S.; BIERWAGEN, G. P.; MILLS, D. J.; TALLMAN, D. E., “Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 – Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings”, **Corrosion Science**, v. 54, (1998), pp. 763-771.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth, **Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, 1ed. – Rio de Janeiro, E-papers, 2001.

MALIK, A. U., ANDIJANI, I., AHMED, S., AL-MUALI, F., “Corrosion and mechanical behavior of fusion bonded epoxy (FBE) in aqueous media”, **Desalination**, v. 150, (2002), pp. 247-254.

MARGARIT, I. C. P., Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a Forma de Filmes Livres e sobre Aço Carbono, Tese M.Sc., PEMM, COPPE, UFRJ, 1987.

MARGARIT, I. C. P., Sobre o Uso de Revestimentos e Proteção Catódica, Tese D.Sc., PEMM, COPPE, UFRJ, 1997.

MARGARIT-MATTOS, I. C. P, FRAGATA, F L ; MOULIN, C. F. ; MUSSOI, C. R. S. ; MATTOS, O R, “Influence of Extender Pigments on the Performance of Ethyl Silicate Zinc-Rich Paints”, **Journal of Coatings Technology**, v. 65, (1993), n.816, pp. 103-109.

MENARD, K. P., **Dynamic Mechanical Analysis, A Pratical Introduction**, 2ed. CRC Press, 2008.

MISZCZYK, A.; DAROWICKI, K., "Effect of environmental temperature variations on protective properties of organic coatings", **Progress in Organic Coatings**, v. 46, (2003), pp. 49-54.

MISZCZYK, A., DAROWICKI, K., "Accelerated ageing of organic systems by thermal treatment", **Corrosion Science**, v. 43, (2001), pp. 1337-1343.

MISZCZYK, A., DAROWICKI, K., "Use of impedance spectroscopy to evaluate the durability of protective coatings after thermal shock", **Corrosion Science**, v. 40, (1998), pp. 663-672.

NUNES, L. P., LOBO, A. C. O., **Pintura Industrial Na Proteção Anticorrosiva**, 1ed. – Rio de Janeiro, LTC, 1990.

PASCAULT, J. P., WILLIAMS, R. J. J., **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations**, 1ed. – Alemanha, Wiley-VCH, 2010.

SILVA, S. D., **Pintura Industrial com tintas líquidas**, Rev. 3 – São Paulo, WEG, 2009

MARGARIT-MATTOS, I.C.P., SPENGLER, E., MATTOS, O R , "On the Relation between Adherence of a Paint Film and Corrosion Protection", **Electrochimica Acta**, v. 38, (1993), pp. 1999-2003.

TAVARES, S.S.M.; PARDAL, J. M.; LIMA L. D.; BASTOS, I. N.; NASCIMENTO, A. M.; SOUZA, J. A., "Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of super duplex stainless steel UNS S32750", **Materials Characterization**, v. 58, (2007), pp. 610-616.

TOUZAIN, S., LE THU, Q., BONNET, G., "Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests", **Progress in Organic Coatings**, v. 52, (2005), pp. 311-319.

VALENTINELLI, L., VOGELSANG, H., OCHS, H., FEDRIZZI, L., "Evaluation of barrier coatings by cycling testing", **Progress in Organic Coatings**, v.45, (2005), pp. 405-413.

VASCONCELOS, L ; MARGARIT, I.C.P. ; MATTOS, O. R. ; FRAGATA, F L ;
SOMBRA, A. S. B., "Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy paintings",
Corrosion Science, v. 43, (2001), pp. 2291-2303.

WENDLANDT, W. W., **Thermal methods of analysis**, 2 ed, Wiley-Interscience, New York, 1974.

WICKS,Z. W., JONES, F. N., PAPPAS, S. P., **Organic Coating: Science and Technology**, 3 ed. – New Jersey, John Wiley & Sons, 2007.