

CORRELAÇÃO ENTRE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES DE
REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Michelle Cardinale Souza Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO COPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA 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.

Aprovada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D. Sc.

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

Dr^a. Olga Baptista Ferraz, D.Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2006

SILVA, MICHELLE CARDINALE SOUZA

Correlação entre Impedância Eletroquímica e Propriedades de Revestimentos Orgânicos [Rio de Janeiro] 2006

XIV, 65 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Impedância Eletroquímica
2. Tintas alquídica
3. Tintas Poliuretano
4. Revestimentos orgânicos

I. COPPE/ UFRJ II. Título (Série)

“O bom é ser inteligente e não entender. Só que de vez em quando vem a inquietação: quero entender um pouco. Não demais: pelo menos entender que não entendo”.

Clarice Lispector

Dedico esta Dissertação aos meus pais (Williams e Jucileide), simplesmente porque sem eles, nada disso seria possível.

Obrigada

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, por estar sempre comigo e por ter renovado a minha fé todas as vezes que esta foi provada, durante minha caminhada;
- ✓ Aos meus pais (Williams e Jucileide), aos meus irmãos (Williene, Shyrlen e Williams) e ao meu noivo (Jeremias) pelo carinho e amor dedicado e principalmente pelo suporte emocional fornecido mesmo à distância;
- ✓ Aos professores Oscar Rosa Mattos e Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, pela oportunidade, aprendizado, paciência e constante presença durante a realização deste trabalho;
- ✓ Ao Engenheiro Fernando de Loureiro Fragata, ao técnico Marcus Sá e a toda equipe do laboratório de corrosão do Cepel, por ceder gentilmente o espaço para a exposição das amostras e por demonstrarem sempre boa vontade nos favores prestados;
- ✓ A delegação sergipana, especialmente aos amigos Marcelo, Marília e Iranildes, pelo apoio constante e por tudo que vocês são. Vocês sabem que são muito especiais para mim;
- ✓ Às minhas amigas e irmãs em todas as horas: Isabel e Shirleny. Obrigada pelos momentos felizes, pelas horas de choro, pelas horas de estudo e especialmente pela presença essencial de vocês na minha vida;
- ✓ Aos amigos do laboratório de corrosão Prof. Manoel de Castro, principalmente a Ediléa, Susana e Javier, pelo excelente ambiente de trabalho, dicas valiosas e acima de tudo pelas amizades conquistadas;
- ✓ Aos amigos da 5^a IPI, pelas orações e especialmente ao amigo Israel pelo apoio constante.

- ✓ A International e Tecno-Química (Reflex), pelas amostras cedidas.
- ✓ A Faperj e ao CNPq, pelo apoio financeiro.
- ✓ A todos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.
Obrigada.

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

CORRELAÇÃO ENTRE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Michelle Cardinale Souza Silva

Março/ 2006

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Testes de laboratório para prever o desempenho dos revestimentos orgânicos é assunto que vem sendo discutido na literatura durante pelo menos os últimos cinquenta anos. J.E.O. Mayne foi o primeiro a usar a impedância em amostras pintadas. Suas medidas foram feitas em uma frequência constante de 1kHz. Em 1976, Epelboin et al, usaram impedância em uma grande escala de frequência e um circuito equivalente geral foi proposto para interpretar os resultados obtidos para uma amostra de ferro pintado. Desde então, a impedância tem sido aceita como um método poderoso para avaliar pinturas. Entretanto, um único circuito equivalente geral é usado para avaliar o comportamento da impedância de amostras pintadas. Este circuito supõe que para o período inicial do teste de corrosão, as amostras apresentam um comportamento capacitivo ideal. Mais tarde, um arco capacitivo é detectado. Este arco que aparecerá para tempos mais longos da imersão é normalmente associado com processos faradaicos ocorrendo na interface revestimento/metal. Neste trabalho, resultados que não seguem o comportamento clássico acima citado são apresentados. Ver-se-á que para alguns sistemas da pintura a impedância aumenta com o tempo da imersão e para outros a impedância não foi capaz de detectar a corrosão por baixo do filme. Baseado nestes resultados uma discussão geral a respeito da correlação entre a impedância e o comportamento dos revestimentos orgânicos é apresentada.

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

CORRELATION BETWEEN ELETROCHIMICAL IMPEDANCE AND
PROPERTIES ORGANIC COATINGS

Michelle Cardinale Souza Silva

March/ 2006

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Laboratory tests to foresee the organic coatings performance is a subject that has been discussed in the literature during at least the last fifty years. J.E.O. Mayne was the first to use ac impedance to screen painted samples. His measurements were done at a constant frequency of 1kHz. In 1976, Epelboin et al have used impedance in a large frequency range and a general equivalent circuit was proposed to interpret the results obtained for painted iron. Since then, impedance has been accepted as a powerful method to evaluate paints. However, quite a unique equivalent circuit is used to take into account the impedance behaviour of painted samples. This circuit assumes that for earlier times of corrosion tests the samples present an ideal capacitive behaviour. Later, a capacitive loop is detected. For longer immersion time other processes appear normally associated with faradaic reactions at coating-metal interface. In the present paper, results that do not follow the above classical behaviour are presented. It will be seen that for some painting systems the impedance increases with the immersion time and for others the impedance was not able to detect underfilm corrosion. Based on these results a general discussion concerning the correlation between impedance and organic coatings behaviour is presented

INDICE

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIV
I – INTRODUÇÃO	1
II-REVISÃO DE LITERATURA	3
II-1 AVALIAÇÃO DE TINTAS	3
II-2 IMPEDÂNCIA EM TINTAS	12
II-3 COMPORTAMENTO NÃO-CLÁSSICO DE IMPEDÂNCIA EM TINTAS.....	17
III-MATERIAIS E MÉTODOS	25
III-1 MATERIAIS	25
III-2 PREPARAÇÃO E SELEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	26
III-3 – ENSAIOS	26
III-3.1 – ENSAIO DE CAMPO ACELERADO	26
III- 3.2 – ENSAIO DE IMERSÃO TOTAL.....	27
III- 3.3 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	27
III-3.4- ENSAIOS COMPLEMENTARES.....	28
III-3.4.1 – PERMEABILIDADE AO VAPOR D’ ÁGUA.....	28
III-3.4.2- IMPEDÂNCIA DE FILME LIVRE EM SOLUÇÃO DESAERADA... 28	
IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
IV.1- AUMENTO DA RESISTÊNCIA COM O TEMPO (TINTA ALQUÍDICA).....	29
IV.1.1 -ENSAIO DE CAMPO (TINTA ALQUÍDICA).....	32
IV. 1.2 - MEDIDAS DE FILME LIVRE (TINTA ALQUÍDICA)	35
IV.2-CORRELAÇÃO ENTRE ASPECTO VISUAL E AS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	39
IV. 2.1 IMERSÃO TOTAL.....	39
IV. 2.2- ENSAIO DE CAMPO	45
IV. 3 MEDIDA DE PERMEABILIDADE	51
IV- 4 IMPEDÂNCIA EM FILMES LIVRE	54
V-CONCLUSÃO	61
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro de EIS para o sistema A: Grande reversibilidade durante toda a faixa de temperatura, [8].....	6
Figura 2: Comportamento irreversível do sistema B devido ao ciclo térmico,[8]	6
Figura 3: Efeito de diferentes pigmentos no espectro de TSC no revestimento á base de água, (\diamond)sem carga e pigmento, (\square)Revestimento com SrCrO_4 , (O) Revestimento com BaSO_4 , (∇) Revestimento com talco . [16].....	9
Figura 4: Evolução das constantes dielétricas com a temperatura em função da hidratação, a seta indica o sentido do nível de hidratação [17].	10
Figura 5: Circuito equivalente geral, proposto por [21], onde na literatura $Z_f = R_p$	12
Figura 6: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão em solução 1 M de NaCl [22]	13
Figura 7: Evolução ideal da capacitância do revestimento orgânico com o tempo de teste em solução aquosa[24].	14
Figura 8: Variação de R_{HF} e C_{HF} com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,5 M, as curvas significam três medidas independentes [17].	17
Figura 9: Representação esquemática das diferentes etapas na formação de um película à base de água [16]	18
Figura 10: Impedância do revestimento EP: (a) amostra com bolha; (b) amostra com bolha e com furo; (c) amostra com bolha e o furo coberto [7].	20
Figura 11: Impedância do revestimento LE com varias espessuras. (a) 140 μm ; (b) 100 μm ; (c) 50 μm e (d) 15 μm [7].	20
Figura 12 : Medidas de impedância com diferentes arranjos em uma célula com dois compartimentos separados por filmes de revestimentos [32].	21
Figura 13 : Impedância da camada interna e externa de uma amostra revestida depois de 1 dia de imersão, (tinta) [33].	22
Figura 14: Impedância em LF (a) verniz e (b) tinta [33].....	22
Figura 15: LEIM de um defeito local em função do tempo, amostra poliuretano [34]... 244	
Figura 16: Célula para medida de impedância em filme livre.....	27

Figura 17: Célula para teste de permeabilidade.....	28
Figura 18: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica. Teste de imersão total em NaCl 1%. A ₁ IT.....	29
Figura 19: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica. Teste de imersão total em NaCl 1%. A ₂ IT.....	30
Figura 20: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica. Teste de imersão total em NaCl 1%. A ₃ IT.....	30
Figura 21: Substrato atacado, após 15 dias de imersão total em NaCl 1%. Tinta Alquídica. A ₁ IT	31
Figura 22: Triplicata para teste de imersão total em NaCl 1% (a) capacitâncias, (b) resistências. Alquídica.....	31
Figura 23: Diagrama de Nyquist para tinta alquídica exposição em campo.A ₁ ac	32
Figura 24: Diagrama de Nyquist para tinta alquídica exposição em campo.A ₂ ac	32
Figura 25: Diagrama de Nyquist para tinta alquídica exposição em campo.A ₃ ac	33
Figura 26: Amostra exposta em campo, após 240 dias. Não apresenta defeitos aparentes.	33
Figura 27: Corpos de prova depois da remoção da tinta alquídica após 180 dias para A ₁ ac e 240 dias para A ₂ ac e A ₃ ac.....	34
Figura 28: Triplicata para amostras submetidas a ensaio em campo.(a) capacitâncias, (b) resistências. Alquídica.....	34
Figura 29: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta alquídica. A ₁ FL	35
Figura 30: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta alquídica. A ₂ FL	36
Figura 31: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta alquídica. A ₃ FL.	36
Figura 32: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica, curada após 6 meses	36
Figura 33: Diagrama de Nyquist para filme livre da tinta alquídica em meio desaerado (a) e aerado (b).....	37
Figura 34: Diagrama de Nyquist para a tinta epóxi, amostra E ₁ IT. Imersão total em NaCl 1%.	39
Figura 35: Diagrama de Nyquist para a tinta epóxi, amostra E ₂ IT. Imersão total em NaCl 1%.....	40
Figura 36 Diagrama de Nyquist para tinta epóxi, amostra E ₃ IT. Imersão total em NaCl 1%.....	40
Figura 37: Substrato livre de ataque após 21 dias de imersão em NaCl 1%. E ₁ IT.....	40

Figura 38: Triplicata para teste de imersão total em NaCl 1%. (a) capacitâncias, (b) resistências. Epóxi	41
Figura 39: Diagrama de Nyquist para a tinta poliuretano. Imersão total em NaCl 1%. P ₁ IT.....	42
Figura 40: Diagrama de Nyquist para a tinta poliuretano. Imersão total em NaCl 1%. P ₂ IT.....	42
Figura 41: Diagrama de Nyquist para a tinta poliuretano. Imersão total em NaCl 1%. P ₃ IT.....	42
Figura 42: Substrato levemente atacado após 21 dias de imersão total em NaCl 1%. P ₁ IT	43
Figura 43: Triplicata para teste de imersão total em NaCl 1%. (a) capacitâncias, (b) resistências. Poliuretano	43
Figura 44: Diagrama de Nyquist para o verniz de poliuretano. Imersão total em NaCl 1%. V ₁ IT.....	44
Figura 45: Diagrama de Nyquist para o verniz de poliuretano. Imersão total em NaCl 1%. V ₂ IT.....	44
Figura 46: Substrato atacado após 15 dias de imersão total em NaCl 1%	45
Figura 47: Diagrama de Nyquist para tinta poliuretano exposição em campo. P ₁ ac.....	45
Figura 48: Diagrama de Nyquist para tinta poliuretano exposição em campo. P ₂ ac.....	45
Figura 49: Diagrama de Nyquist para tinta poliuretano exposição em campo. P ₃ ac.....	46
Figura 50: Amostra exposta em campo, após 240 dias. Não apresenta defeitos aparentes. Tinta poliuretano	46
Figura 51: Corpos de prova depois da remoção da tinta Poliuretano após 180 dias para P ₁ ac e 240 dias para P ₂ ac e P ₃ ac.....	47
Figura 52: Triplicata para amostras expostas em campo. (a) capacitâncias, (b) resistências. Tinta poliuretano.....	47
Figura 53: Diagrama de Nyquist para o verniz Poliuretano exposição em campo. V ₁ ac.....	48
Figura 54: Diagrama de Nyquist para o verniz poliuretano exposição em campo. V ₂ ac.....	49
Figura 55: Diagrama de Nyquist para o verniz Poliuretano exposição em campo. V ₃ ac.....	49
Figura 56: Amostra exposta em campo, após 240 dias. Não apresenta defeitos aparentes. Verniz	49

Figura 57: Corpos de prova depois da remoção do verniz poliuretano após 180 dias para V_{1ac} e 240 dias para V_{2ac} e V_{3ac}	50
Figura 58: Triplicata para amostras expostas em campo. (a) capacitâncias, (b) resistências. Verniz poliuretano.....	50
Figura 59: Permeabilidade dos revestimentos: Alquídica, epóxi, poliuretano e verniz de poliuretano.....	51
Figura 60: Repetição do ensaio de permeabilidade para a tinta alquídica.....	52
Figura 61: Repetição do ensaio de permeabilidade para a tinta Poliuretano.....	53
Figura 62: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta epóxi. E_1FL	53
Figura 63: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta epóxi. E_2FL	53
Figura 64: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta epóxi. E_3FL	54
Figura 65: Triplicata para os filmes livres da tinta epóxi. (a) capacitâncias. (b) resistências.....	55
Figura 66: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta poliuretano. P_1FL	56
Figura 67: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta Poliuretano. P_2FL	56
Figura 68: Diagrama de Nyquist para o filme livre de Poliuretano. P_3FL	56
Figura 69: Diagrama de Nyquist para o filme livre do verniz Poliuretano. V_1FL	57
Figura 70: Diagrama de Naquist para o filme livre do verniz Poliuretano. V_2FL	57
Figura 71: Diagrama de Nyquist para o filme livre do Verniz Poliuretano. V_3FL	57
Figura 72: Triplicata para os filmes livres da tinta poliuretano. (a) capacitâncias, (b) resistências.....	58
Figura 73: Triplicata para os filmes livres do verniz poliuretano. (a) capacitâncias, (b) resistências.....	58
Figura 74: Simplificação do circuito proposto por Epelboin em 1976.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros do teste cíclico Norsok M 501[8].	5
Tabela 2: Comparação entre as temperaturas de relaxação dielétrica (T_{α}) medidas por TSC em diferentes sistemas [16].	9
Tabela 3: Formulação e características técnicas das tintas.....	25

I – INTRODUÇÃO

No mundo atual o uso de estruturas e equipamentos metálicos é cada vez maior, contudo esses são propensos a ataque de espécies agressivas como água, oxigênio e íons.

Com a vasta utilização destas estruturas e equipamentos, a necessidade de protegê-los contra o desgaste vem se tornando uma tarefa primordial. A busca incessante de alternativa para tal feito atravessa décadas de empenhadas pesquisas, pois a corrosão desses equipamentos e estruturas reflete para a sociedade um custo significativo do ponto de vista econômico e pode ainda ocasionar um número considerável de acidentes muitos deles até fatais.

Revestimentos orgânicos têm se mostrado uma boa alternativa para a proteção contra a corrosão, porque eles podem de uma maneira efetiva controlá-la. O desempenho de um revestimento orgânico depende basicamente de dois fatores principais, uma boa propriedade de barreira para a permeação de água, íons agressivos (como Cl^- ou íons de metais alcalinos) e oxigênio, e o segundo, os pigmentos devem oferecer uma proteção específica ao substrato [1].

É sabido que todos os polímeros são permeáveis a espécies corrosivas. A permeabilidade característica dos revestimentos é determinada por diversas propriedades como a natureza e estrutura do polímero, a existência de poros, a distribuição de pigmentos e aditivos entre outros.

Várias técnicas como, TGA (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria diferencial de varredura) e medidas de capacitância têm sido aplicadas para investigar o comportamento da difusão da água através do filme polimérico. Dentre esses métodos, a capacitância tem sido a mais empregada para o monitoramento do processo da permeação de água no revestimento [2].

A avaliação em relação à qualidade de um revestimento no que diz respeito a sua propriedade de barreira é uma tarefa que está além de submeter os corpos de prova a testes acelerados, obter diagramas de impedância em função do tempo e verificar a diminuição da resistência e aumento da capacitância com o tempo. Embora este seja o comportamento mais relatado na literatura, existem tintas (como por exemplo, tinta alquídica) que apresentam comportamentos “não clássicos”, ou seja, sua impedância aumenta em vez de diminuir com o tempo. Há casos também em que não há correlação

dos resultados de impedância com a inspeção visual (por exemplo, tinta poliuretano).

Por que isso ocorre?

Como saber se o revestimento escolhido realmente atua como uma barreira protetora contra a corrosão?

O objetivo deste trabalho é identificar alguns revestimentos que se caracterizem por respostas “não-clássicas” de impedância e mostrar as limitações da abordagem convencional para a interpretação das medidas e sua relação com o desempenho.

No capítulo II é feito um posicionamento do problema através de uma revisão bibliográfica.

No capítulo III são descritos os métodos utilizados.

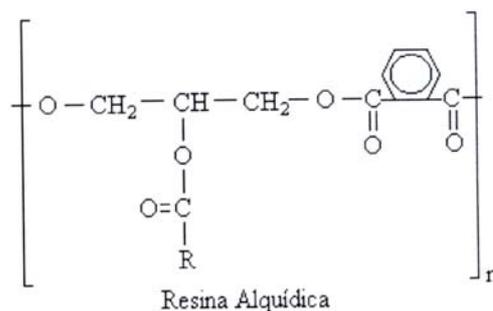
No capítulo IV são apresentados os resultados e discussões e finalmente no capítulo V são feitas as considerações finais.

II-REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura foi dividida em três itens. No item II-1 são abordados os métodos utilizados para a avaliação de uma tinta. Ele inclui os tipos de testes acelerados, assim como os seus objetivos. Neste item ainda são discutidas as técnicas utilizadas para esta avaliação, o que se espera de cada uma delas e a contribuição que cada uma dá na avaliação dos revestimentos orgânicos. O item II-2 mostra o comportamento clássico da impedância em revestimentos, o que ocorre com a capacitância e a resistência nesses sistemas e como isso se relaciona com a cinética de deterioração do revestimento. Finalmente no item II-3 é apresentada uma revisão sobre os casos de comportamento não clássico de revestimentos já relatados na literatura.

II-1 AVALIAÇÃO DE TINTAS

Os constituintes básicos de uma tinta são: o veículo, o solvente e o pigmento. Além destes constituintes, podem aparecer também em uma tinta completa os chamados constituintes eventuais ou aditivos. O veículo constitui-se na parte fundamental da tinta, sendo de modo geral uma resina. É o elemento agregante das partículas formadoras de película de tinta e é o constituinte que mais a caracteriza. Como exemplo pode-se citar a resina alquílica.



O solvente constitui-se na parte volátil da tinta. São compostos capazes de solubilizar as resinas e diminuir a viscosidade, facilitando a aplicação. Os solventes são de um modo geral selecionados em função da natureza do veículo. Os pigmentos são substâncias em geral pulverulentas, adicionadas às tintas para dar cor, encorpar a película, conferir propriedades mecânicas ou anticorrosivas [3]. A proteção oferecida

pelas tintas pode se dar através de três mecanismos básicos: proteção por barreira, proteção anódica e proteção catódica. Neste trabalho o mecanismo de proteção das tintas em estudo ocorre exclusivamente por barreira.

Apesar da pintura ser uma técnica bastante antiga, o grande avanço tecnológico só ocorreu no século XX, em decorrência do desenvolvimento de novos polímeros (resinas). O surgimento constante de novas tintas no mercado torna o processo de seleção cada vez mais difícil, isto porque seus comportamentos não são bem conhecidos e os critérios de avaliação têm que ser cada vez mais abrangentes. Com as restrições impostas pelas leis ambientais os fabricantes têm desenvolvido novas formulações com teores cada vez mais baixos de compostos orgânicos voláteis e teores de sólidos mais altos. Neste campo pode-se mencionar as tintas em pó que além de serem isentas de solventes, apresentam excelentes características de proteção anticorrosiva, e as tintas anticorrosivas solúveis em água, com baixíssimo índice de toxicidade [4].

Verifica-se na literatura uma constante preocupação com o desenvolvimento de métodos que permitam não só uma avaliação rápida do produto como também um aprofundado conhecimento sobre suas propriedades, mecanismos de proteção e/ou degradação. Na avaliação de tintas são muito usados os chamados testes acelerados [5-6]. Nesses testes aumenta-se a incidência dos fatores responsáveis por sua degradação, reduzindo assim o tempo de falha do material. Em acompanhamento aos testes acelerados são realizados os ensaios eletroquímicos. A meta dos testes acelerados é comparar o desempenho de diferentes produtos.

Dentre os testes acelerados encontram-se, por exemplo, os ensaios de névoa salina, câmara de SO₂ e testes cíclicos. É possível também encontrar na literatura propostas para testes com ciclos térmicos como ferramenta para avaliar revestimentos orgânicos. Os ensaios eletroquímicos incluem medidas de potencial, curvas de polarização e medidas de impedância. A técnica de impedância eletroquímica é usada como uma ferramenta para comparar o processo de deterioração das tintas sob cada condição testada. A variação de parâmetros obtidos dos diagramas de impedância em função do tempo de ensaio pode refletir a cinética de deterioração do revestimento. Esse procedimento vem sendo utilizado para comparar revestimentos e para estabelecer metodologias mais adequadas de ensaio [7].

Por exemplo, VALENTINELLI e colaboradores [8], usaram o teste acelerado Norsok M 501, cuja especificação está na tabela 1 e os ciclos térmicos para avaliar a propriedade de barreira de cinco sistemas de tintas. O primeiro teste ressalta a

importância da adesão dos revestimentos e das tintas de fundo ricas em zinco, na proteção de falhas. O segundo teste leva a uma rápida perda de proteção do filme. A figura 1 mostra que o sistema A, apresenta uma diminuição da impedância, na região de baixa frequência. É também possível notar que para esta amostra, as curvas em cada temperatura parecem se sobrepor em toda a faixa de frequência. Isto pode significar que não há dano acumulativo introduzido por este ciclo térmico. Por outro lado, o sistema B, que está representado na figura 2, apresentou variações ciclo por ciclo sugerindo deterioração progressiva não reversível.

De acordo com o autor a irreversibilidade pode ser correlacionada com a deterioração que o ciclo térmico natural pode induzir no revestimento durante seu tempo de serviço, acúmulo de eletrólito no filme, perda de aderência e envelhecimento químico e físico. O ciclo térmico nas amostras imersas mostrou ser um teste realmente drástico para aumentar a degradação do revestimento. O comportamento das amostras pôde ser diferenciado muito rapidamente, graças à monitoração de desempenho via impedância.

Tabela 1: Parâmetros do teste cíclico Norsok M 501[8].

Teste	Duração (h)	Normas
Névoa salina	72	ISO 7253
Secagem ao ar	16	
UV-A 340 nm weatherometer	80	ASTM D4587
Duração total do ciclo	168	

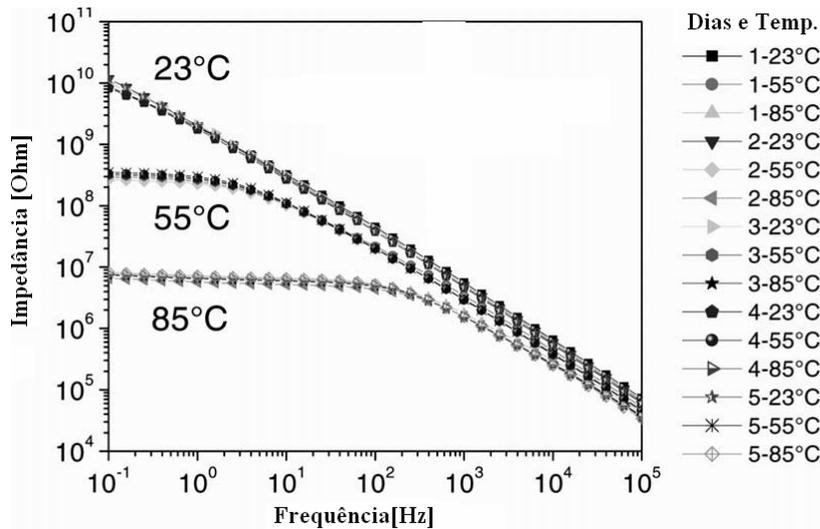


Figura 1: Espectro de EIS para o sistema A: Grande reversibilidade durante toda a faixa de temperatura, [8]

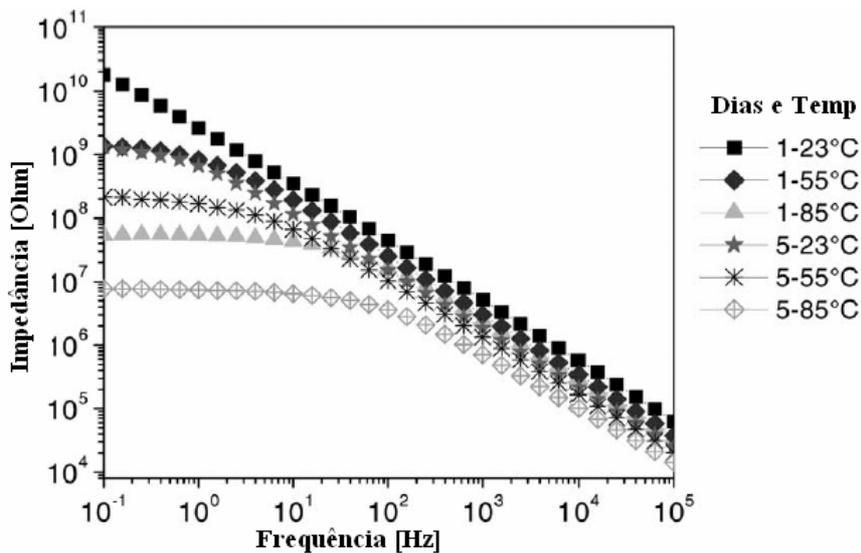


Figura 2: Comportamento irreversível do sistema B devido ao ciclo térmico,[8].

Na avaliação de uma tinta a verificação da sua propriedade de barreira é um ponto importante, já que este é o fator chave na proteção da corrosão nos substratos quando expostos à atmosfera, água, oxigênio e espécies agressivas que são responsáveis pelo início do processo de corrosão [5-9]. Este mecanismo de barreira reflete a capacidade que o revestimento tem de impedir o fluxo de corrente entre as áreas anódicas e catódicas do substrato metálico. Esta propriedade se reflete na resistência do revestimento e pode ser avaliada por medidas de EIS (Espectroscopia de impedância eletroquímica).

PARK et al [10], afirmaram que o processo de degradação do revestimento orgânico é complexo e é afetado por vários fatores. A água do revestimento pode causar inchaço ou solvatação do mesmo, levando assim à degradação. A água também afeta a permeação do oxigênio e outros agentes corrosivos e conseqüentemente há presença destas substâncias na interface revestimento/metal, promovendo corrosão do substrato metálico. Entretanto, a absorção de água pelo revestimento pode ser ou não o fator mais importante na corrosão por baixo do filme.

Varias técnicas como TGA, DSC e medidas de capacitância têm sido aplicadas para investigar o comportamento de difusão da água através do filme polimérico. Dentre esses métodos, as medidas de capacitância têm se mostrado bastante sensíveis para monitorar o processo. Através das medidas de capacitância é possível avaliar o fenômeno de absorção da água ocorrido no revestimento, isto porque a água quando acumulada na cadeia polimérica, mesmo em pequenas quantidades, pode modificar a constante dielétrica do polímero. A capacitância do revestimento é um parâmetro facilmente medido no caso de sistemas com alta impedância [11-12].

A evolução da capacitância de uma tinta com o tempo de imersão freqüentemente apresenta dois estágios: um período inicial onde ocorre um aumento devido à absorção de água e logo após um segundo estágio onde nenhuma variação significativa é notada. Neste estágio o revestimento já está saturado pelo eletrólito. A transição entre ambos os períodos está vinculada ao tempo requerido para saturar a película e depende do tipo da solução [13-14].

Em seu trabalho HU et al [2] determinaram o coeficiente de difusão de espécies corrosivas como H_2O e Cl^- em revestimentos orgânicos. Para isto foi utilizado um revestimento epóxi comercial aplicado sobre liga de alumínio. Foi encontrado que a difusão da água e do oxigênio é rápida, enquanto a difusão do íon Cl^- é relativamente lenta através do revestimento. Quando a água e o oxigênio alcançam a superfície da liga, reações eletroquímicas ocorrem localmente e a liga é corroída. Quando o íon Cl^- alcança a interface revestimento/liga através de um processo de difusão lenta, o Cl^- interage com o produto de corrosão acumulado na interface conforme comentado anteriormente. Foram verificados dois estágios de absorção da água no revestimento epóxi.

CASTELA e SIMÕES [9], afirmaram que para sistemas em imersão, a quantidade de água pode ser determinada por impedância eletroquímica. O princípio é

baseado no fato conhecido que a presença da água aumenta a capacitância do revestimento, contudo isto será melhor discutido no tópico II. 2.

Embora a impedância eletroquímica seja uma excelente ferramenta na avaliação de revestimentos orgânicos, o uso de técnicas auxiliares como DSC (calorimetria diferencial de varredura), SAM (microscopia acústica de varredura), TGA (análise termo gravimétrica), XPS (espectro fotoelétrico de raios-X), SVET (técnica do eletrodo vibratório de varredura) e TSC (corrente termo estimulada) podem complementar a avaliação.

SEKINE e colaboradores [15], em seu trabalho fizeram uma avaliação quantitativa da capacidade anticorrosiva e da degradação de vários revestimentos orgânicos sobre o aço em diferentes circunstâncias ambientais. Para isto eles usaram técnicas de medidas como: EIS e SVET, XPS, SAM. O autor verificou que todos os métodos empregados foram capazes de detectar degradação no estágio inicial de imersão

Como já visto na literatura as propriedades de barreira dos revestimentos orgânicos são notavelmente afetadas pela temperatura. O revestimento torna-se mais permeável e perde proteção devido à abertura da estrutura polimérica, particularmente quando a temperatura de transição vítrea é ultrapassada.

PEN et al [16] estudaram o efeito dos pigmentos sulfato de bário e talco em substituição ao cromato nas propriedades de barreira de revestimentos à base de água. Para caracterizar a propriedade de barreira destes filmes, as análises das interações entre o polímero e os pigmentos foram estudadas por corrente termo-estimulado (TSC) e medidas de impedância eletroquímica. O resultado conjunto dessas técnicas mostra que o efeito de barreira dos filmes está correlacionado com a microestrutura da tinta.

Em caso de revestimentos orgânicos finos o efeito específico de diferentes pigmentos orgânicos sobre o substrato pode ser investigado. A comparação do espectro global de TSC dá informações sobre a influência dos pigmentos na estrutura do revestimento e em adição, esta técnica também foi usada para estudar a influência da hidratação sobre a temperatura de transição vítrea. A figura 3 mostra espectros de TSC obtidos para os diferentes sistemas.

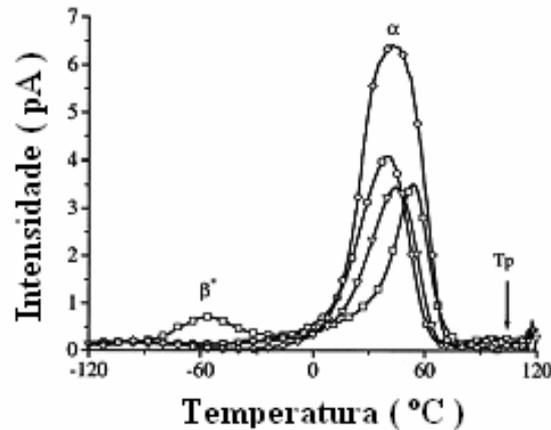


Figura 3: Efeito de diferentes pigmentos no espectro de TSC no revestimento à base de água, (◇)sem carga e pigmento, (□)Revestimento com SrCrO₄, (O) Revestimento com BaSO₄, (∇) Revestimento com talco . [16].

Os autores observaram que somente o espectro do revestimento com cromato apresentou dois módulos de relaxação bem definidos (β e α). O primeiro foi atribuído à relaxação dipolar do cromato e o segundo às manifestações dielétricas da temperatura de transição vítrea (T_g) em acordo com o valor encontrado no espectro de DSC (calorimetria diferencial de varredura). A tabela 2 mostra as temperaturas T_α obtidas dos espectros de TSC. É observado que o pico α do revestimento com cromato foi deslocado para altas temperaturas e nos outros sistemas sem cromato a temperatura era mais baixa.

Tabela 2: Comparação entre as temperaturas de relaxação dielétrica (T_α) medidas por TSC em diferentes sistemas [16].

	$T_\alpha(^{\circ}\text{C})$
Revestimento sem carga	42,7
Revestimento com BaSO₄	39,4
Revestimento com talco	44,7
Revestimento com SrCrO₄	54,1

Isto foi atribuído ao fato que a morfologia dos pigmentos praticamente não tem influência na temperatura de transição vítrea e a mudança no pico α indica uma restrição

da mobilidade superficial da cadeia do filme orgânico. A diminuição da mobilidade é provavelmente devido a interações eletrostáticas específicas entre o cromato e o grupo polar que pode induzir um aumento da permeabilidade do filme. O autor verificou ainda que em sistemas hidratados a T_g diminuía e a propriedade de barreira também.

Em trabalhos mais recentes PEN et al [17], verificaram que a diminuição da T_g refletia uma modificação na estrutura física de um revestimento polimérico. As moléculas de água interagem com o polímero sobre os sítios hidrofílicos que são responsáveis pelo *Cross-linking* do mesmo. Em adição, a diminuição da T_g do polímero plastificado é acompanhada por modificações na relaxação dielétrica causada pelas mesmas entidades. Na figura 4 está a representação da variação da permissividade dielétrica em função da temperatura para amostras em diferentes estados de hidratação (do estado hidratado até estado desidratado).

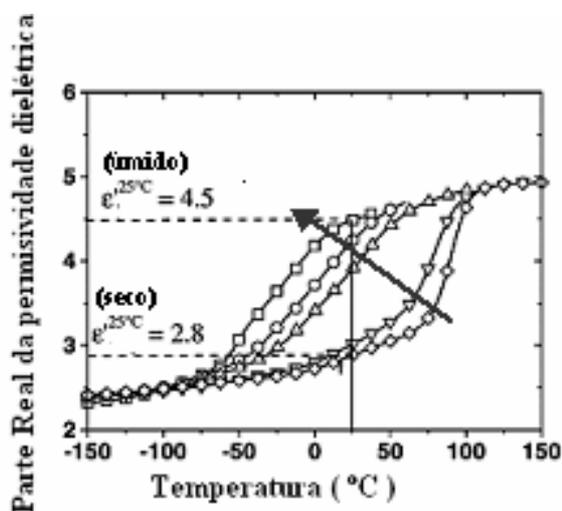


Figura 4: Evolução das constantes dielétricas com a temperatura em função da hidratação, a seta indica o sentido do nível de hidratação [17].

Este comportamento é típico de relaxação dielétrica associada à transição para o estado vítreo. É importante notar que abaixo de T_g não há variação das curvas em função do grau de hidratação. Isso sugere que toda a água absorvida está quimicamente ligada ao polímero; ou seja, não existe água livre na película. O conhecimento de T_g pode ser levado em conta quando o revestimento é sensível à plastificação ou quando a T_g do revestimento é próxima a temperatura ambiente onde as medidas de impedância são realizadas. PEN et al [16], mostraram recentemente que a temperatura de transição vítrea de epóxi, medida pela técnica de corrente termo estimulada (TSC) diminuía significativamente por imersão do filme devido ao forte efeito de plastificação do

mesmo, induzido pela absorção da água. A propriedade de barreira do filme foi vinculada à variação de T_g por absorção de água

II-2 IMPEDÂNCIA EM TINTAS

É sabido que a proteção contra a corrosão não advém somente das propriedades físicas dos filmes de tintas, mas também do seu comportamento elétrico e químico em um meio corrosivo. Inúmeros são os trabalhos que estudam a proteção conferida por tintas em termos de suas propriedades físicas, porém igualmente importante é o estudo do aspecto eletroquímico no mecanismo de proteção.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um dos métodos utilizados para avaliar propriedades protetoras dos revestimentos orgânicos. Este método permite monitorar a degradação da tinta quando esta é exposta em um ambiente agressivo.

BACON et al [18], BRASHER et al [19] e MAYNE [20], foram os pioneiros no uso de técnicas eletroquímicas dc e ac em estudos de revestimentos orgânicos. J. E. O. Mayne foi o primeiro a usar impedância ac. Suas medidas foram feitas para uma frequência constante de 1kHz. Em seus estudos fundamentais, ele mostrou que filmes de tintas apresentavam dois tipos de áreas chamadas D e I. As áreas D são regiões pobres presentes no filme em que o ataque corrosivo acontecerá preferencialmente. Em 1976, EPELBOIN e col [21] usou impedância ac em uma larga região de frequência e propôs um circuito elétrico equivalente geral para a interpretação dos resultados obtidos para o ferro pintado. O circuito proposto por Epelboin, mostrado na figura 5, descreve que C_c e R_c estão relacionados com a tinta e Z_f corresponde à ocorrência dos processos faradâicos na interface revestimento/metal. Segundo o circuito, para tempos iniciais do teste de corrosão a amostra apresenta comportamento de um capacitor perfeito. Ainda de acordo com esse circuito, a capacitância da amostra deve aumentar, enquanto a resistência tende a diminuir, devido à permeação de água e íons agressivos que ao entrarem em contato com a interface metal / revestimento iniciam o processo corrosivo.

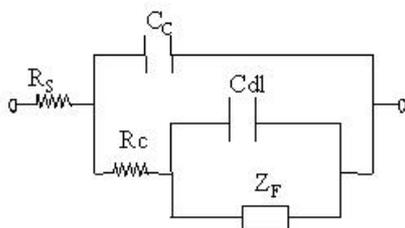


Figura 5: Circuito equivalente geral, proposto por [21], onde na literatura $Z_f = R_p$

O espectro de impedância pode ser dividido em duas partes diferentes: a parte em alta frequência HF que representa as propriedades de barreira do revestimento e a

parte em baixa frequência LF que representa as reações ocorridas nos poros dos revestimentos. Os parâmetros associados à parte de HF são a resistência e a capacitância do filme, R_{HF} e C_{HF} , respectivamente.

Como já mencionado acima, quando uma tinta apresenta uma propriedade de barreira perfeita, ela tem um comportamento igual a um capacitor ideal, ou seja, apresenta uma reta paralela ao eixo Z_{img} . Contudo, com o aumento do tempo de exposição do revestimento em meios corrosivos, espera-se que a tinta comece a se degradar devido à permeação de água e íons agressivos que, ao entrarem em contato com a interface metal/revestimento iniciam o processo corrosivo. Quando isso ocorre, a resposta encontrada no diagrama de impedância engloba diferentes constantes de tempo. Durante a evolução do processo de degradação o esperado é uma diminuição nos valores da impedância do sistema como ilustrado na figura 6.

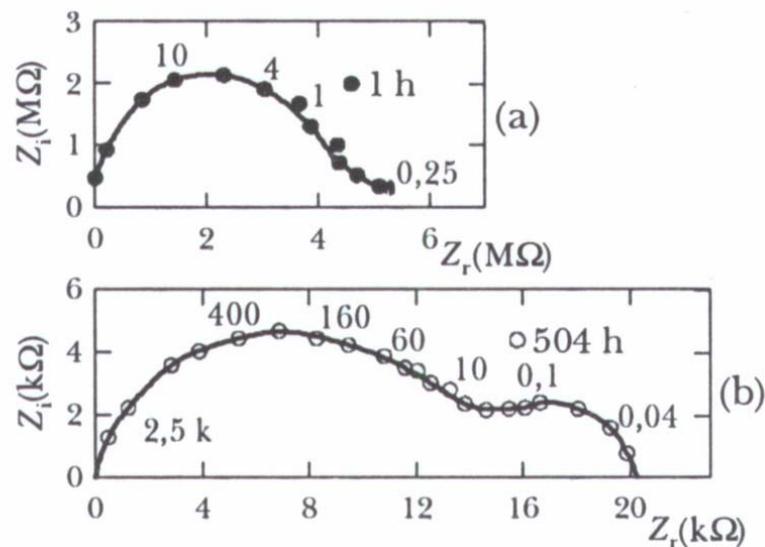


Figura 6: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão em solução 1 M de NaCl [22]

Esses resultados são conhecidos como resultados clássicos de impedância em tintas. Contudo, no tópico II-3, veremos que não é sempre que isto ocorre e que este problema é pouco discutido na literatura.

Como já visto no tópico II-1, o processo de degradação do revestimento orgânico é complexo e envolve vários fatores. Entre estes fatores está a absorção de água. A medida de capacitância é considerada por muitos autores uma técnica sensível para a monitoração do processo de permeação pela água. A presença da água no revestimento implica em um aumento da capacitância do mesmo.

A capacitância é função de:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

Onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm), A é superfície do revestimento, d é a espessura do revestimento e ϵ é a constante dielétrica do revestimento.

A constante dielétrica relativa dos polímeros está tipicamente na faixa de 3-8, e para a água pura é de 78,3 a 25°C, então a água absorvida provocará um aumento na capacitância, como já mencionado acima [9,23].

A constante dielétrica dos materiais depende de sua composição química e estrutura molecular. No caso dos revestimentos orgânicos, suas propriedades dielétricas são determinadas pela polarizabilidade dos grupos do polímero, inclusive das moléculas dissolvidas na matriz, e das interações entre grupos polarizáveis. Aumentando o número de grupos polarizáveis, aumenta a constante dielétrica e conseqüentemente aumenta a capacitância. Raramente um revestimento orgânico exhibe comportamento dielétrico ideal. Os desvios dessa idealidade podem ocorrer por heterogeneidades estruturais entre a água penetrante e os constituintes do revestimento.

DEFLORIAN e colaboradores [24], estudaram casos anômalos de capacitância em revestimentos. De acordo com o modelo mais reconhecido de absorção de água em revestimentos orgânicos é possível definir três fases, conforme mostrado na figura 7.

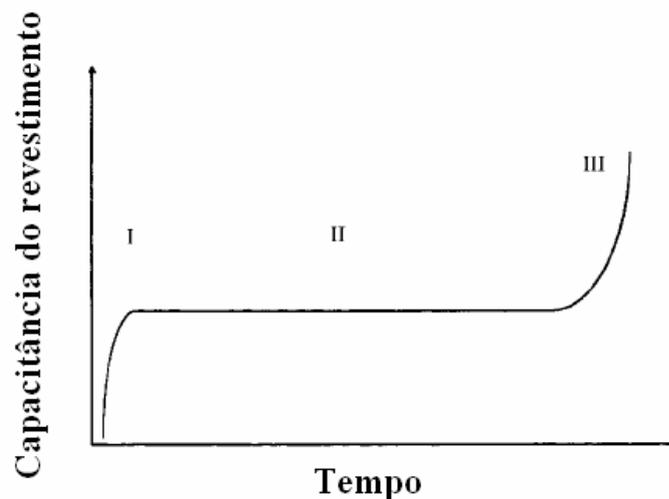


Figura 7: Evolução ideal da capacitância do revestimento orgânico com o tempo de teste em solução aquosa[24].

Inicialmente há uma difusão homogênea de água no revestimento orgânico (fase I). Esta fase em alguns casos pode ser descrita pelas leis de Fick e é o passo mais estudado do mecanismo de absorção. Depois do primeiro passo ocorre a saturação da matriz polimérica com um valor constante de capacitância. Finalmente há um acúmulo de água no revestimento, provavelmente de maneira heterogênea. No entanto [24], observaram revestimentos que fogem desta idealidade. No primeiro caso observa-se uma diminuição na capacitância do revestimento (C_c) na região de saturação. Esta diminuição pode estar associada de acordo com a equação 1, com o aumento de d , devido ao inchamento do revestimento. O segundo caso é a absorção heterogênea de água. Nesta etapa depois que a matriz polimérica se satura, há acúmulo de água em pontos específicos, provocando assim um aumento na capacitância. Ocorre também o caso onde observa-se um aumento inicial na capacitância, mas logo após a capacitância cai. Neste caso não há inchamento, pois o autor não verificou variação na espessura do revestimento antes e depois do teste. A área delaminada era grande e $C_c > C_t$ (capacitância total). Este comportamento pode ser explicado pelo circuito elétrico equivalente proposto nesta mesma referência. Finalmente, há casos onde não se observa a terceira fase, ou seja, não ocorre nem aumento e nem diminuição da capacitância.

A variação da capacitância de um revestimento em função do tempo pode ser obtida diretamente de medidas de impedância eletroquímica por método gráfico ou simulação do diagrama com um circuito elétrico equivalente. Devido ao comportamento não ideal da maioria dos revestimentos, os diagramas de impedância caracterizam-se por arcos achatados.

A resistência está associada com as falhas no revestimento dentro das quais estaria ocorrendo corrosão do metal. Quando a água atinge o substrato como já vimos anteriormente, ocorre um aumento na capacitância e a resistência tende a diminuir pelo aumento de falhas. Isso ocorre, por exemplo, porque os produtos de corrosão formados exercem uma força mecânica sobre a película do revestimento, provocando a sua ruptura e aumentando o número de defeitos, como consequência o valor da resistência diminui.

A impedância eletroquímica é vista como uma valiosa ferramenta para caracterizar sistemas revestidos, porém é importante ressaltar que o uso de técnicas complementares, como as citados no tópico II-1 podem fornecer informações valiosas para uma interpretação mais precisa do comportamento dos revestimentos.

Autores como GONZÁLEZ et al, KITTEL et al e ORDINE et al [25-27] encontraram comportamento em que a capacitância aumenta com o tempo de imersão, conseqüentemente a resistência desses sistemas tende a diminuir. A permeação da água e dos íons agressivos provoca o processo corrosivo no substrato. Este fenômeno é evidenciado com o aparecimento de arcos capacitivos com constantes de tempo definidas no diagrama de impedância. Este tipo de resposta de impedância é bastante comum na literatura, por isso está sendo denominado neste trabalho como resposta clássica de impedância.

II-3 COMPORTAMENTO NÃO-CLÁSSICO DE IMPEDÂNCIA EM TINTAS.

Como já vimos a impedância eletroquímica é uma ferramenta muito poderosa para o estudo das propriedades dos revestimentos orgânicos. Juntamente com técnicas auxiliares é possível caracterizar de uma melhor maneira, sistemas de tintas, no que diz respeito a sua propriedade de barreira. Contudo, com a entrada constante de novos produtos no mercado para atender às restrições ambientais e à alta demanda comercial é preciso compreender melhor o comportamento desses novos revestimentos.

BONNEL et al [28], usaram a impedância eletroquímica e concluíram que as tintas à base de água podem substituir as tintas convencionais (à base de solventes orgânicos) favoravelmente. Entretanto, essas tintas apresentam uma resposta de impedância não-clássica: a resistência associada à parte de alta frequência (R_{HF}) no diagrama de impedância aumenta com o tempo de imersão.

Em um outro trabalho PEN et al [17] estudaram o comportamento de um revestimento epóxi à base de água e analisaram melhor a variação dos parâmetros (resistência e capacitância da tinta R_{HF} e C_{HF} respectivamente).

Na figura 8 está ilustrada a variação de R_{HF} e C_{HF} com o tempo. O valor de R_{HF} aumentou significativamente durante os primeiros dias de imersão, nos cinco dias iniciais a resistência aumentou de 400 até 5000 Ω . Para longos tempos de imersão R_{HF} permanecia constante. Como já mencionado anteriormente, esse resultado não é um resultado clássico de impedância em tintas.

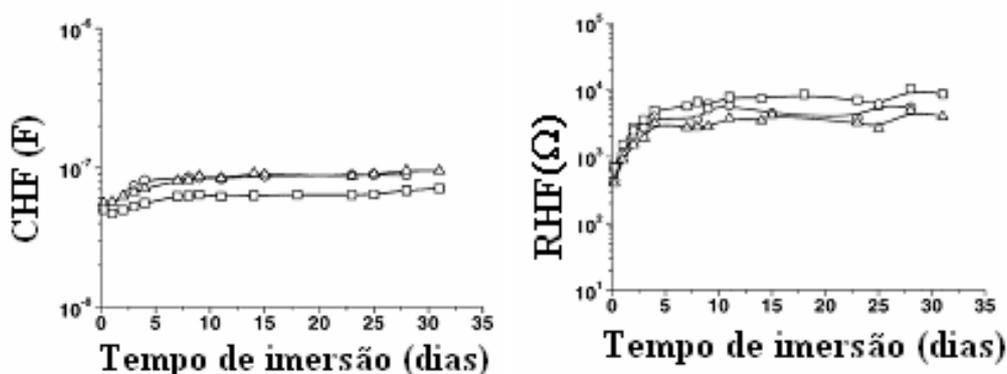


Figura 8: Variação de R_{HF} e C_{HF} com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,5 M, as curvas significam três medidas independentes [17].

SPENGLER et al [7] estudou o comportamento anticorrosivo de um revestimento acrílico à base de água e verificou que a impedância aumentava com o tempo de imersão. Este aumento foi atribuído a um processo complementar da formação do filme, favorecido por uma exposição externa que aumentava a coalescência entre as partículas. Na figura 9 está a representação esquemática das diferentes etapas envolvidas na formação das películas à base de água.

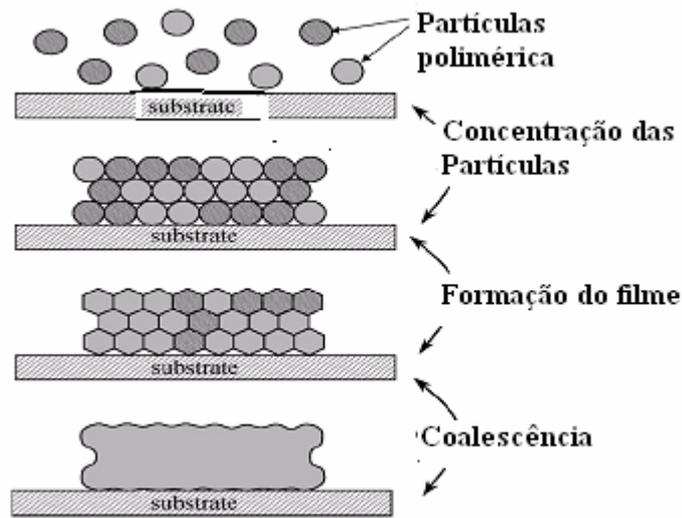


Figura 9: Representação esquemática das diferentes etapas na formação de uma película à base de água [16]

A primeira etapa é a concentração das partículas. A evaporação da água permite uma aproximação entre as partículas poliméricas e as partículas do pigmento até elas entrarem em contato. Esta etapa é finalizada quando todas as partículas estão em contato. A segunda etapa é a formação do filme. O arranjo das partículas é modificado, diminuindo o volume livre. O filme é compactado em estado anidro. Com relação às condições de formação do filme, SPERRY et al [29], concluiu que a água na formação do mesmo não tem um papel muito importante. Por outro lado, LIN e MIER [30] mostraram por estudo de AFM (microscópio de força atômica) sobre a dispersão das nanopartículas, que a formação do filme sob condições úmidas é cerca de 10 vezes mais rápida. A terceira e última etapa é a coalescência pela interpenetração das cadeias poliméricas das partículas adjacentes, quebrando limites e reduzindo assim a área superficial total. A etapa de coalescência do filme pode levar muito tempo. Segundo

HOY [31], embora o filme tenha aparência de seco, a coalescência continua se desenvolvendo por vários dias.

PEN et al [16-17], observaram que, quando a amostra é imersa em uma solução aquosa ocorre a plastificação do polímero com a água, ou seja, as moléculas de água se ligam ao grupo polar do revestimento. Isto aumenta a mobilidade da cadeia polimérica e facilita a coalescência. Com o aceleração desse processo o filme torna-se rapidamente homogêneo, o número de poros é então diminuído, conseqüentemente R_{HF} aumenta. Os autores verificaram ainda que, a variação da capacitância com o tempo de imersão pode ser dividida em duas partes: o efeito da plastificação induzido pela absorção da água (15%) e essencialmente o processo de coalescência (85%). Quando o revestimento é imerso em solução de NaCl, a penetração dos íons Na^+ e Cl^- no mesmo, pode também influenciar a capacitância. Contudo, para uma melhor avaliação da absorção da água pelos dados de impedância, seria necessário esperar a formação completa do filme, mas isto quer dizer cerca de 200 dias.

Além da questão da variação da resistência em determinados revestimentos orgânicos, a perda de aderência e a presença de corrosão no substrato são fatores que embora, muitas vezes presentes no sistema, não são detectados nos diagrama de impedância. Por exemplo, SPENGLER et al [7], observaram que o revestimento epóxi poliuretano (EP) não apresentou boa coerência entre a resposta da impedância e a deterioração da amostra. Empolamento e corrosão por baixo do filme foram detectadas através da inspeção visual depois dos testes de laboratório. Contudo, a impedância não refletia nada. Entretanto quando um pequeno furo foi feito na bolha e a impedância foi novamente medida, um diagrama clássico de amostra corroída foi encontrado. Quando o furo foi novamente coberto, um diagrama sem resposta coerente voltou a ser observado. Isto está ilustrado na figura 10.

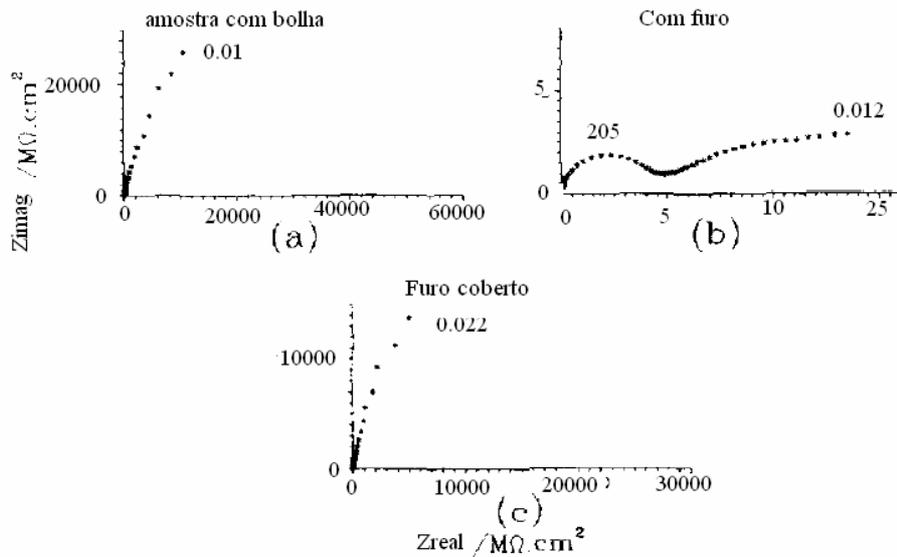


Figura 10: Impedância do revestimento EP: (a) amostra com bolha; (b) amostra com bolha e com furo; (c) amostra com bolha e o furo coberto [7].

Neste mesmo trabalho, amostras que apresentavam corrosão por baixo do filme foram cobertas por diferentes espessuras de um revestimento epóxi (LE). Como mostra a figura 11 somente para filmes finos a impedância apresentava diagramas com mais de uma constante de tempo claramente definida

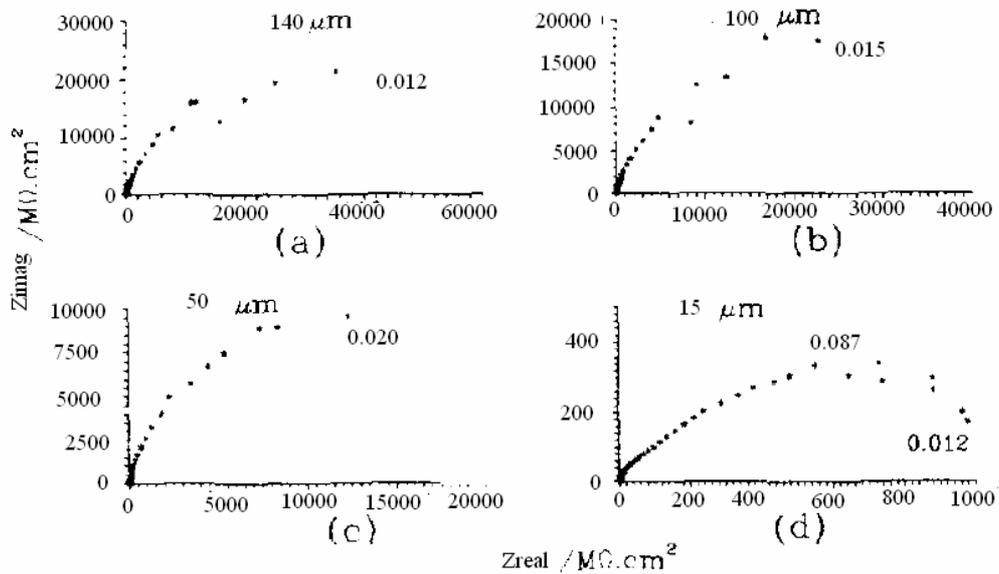


Figura 11: Impedância do revestimento LE com várias espessuras. (a) 140 μm ; (b) 100 μm ; (c) 50 μm e (d) 15 μm [7].

MARGARIT e MATTOS [32], obtiveram um resultado semelhante ao caso acima quando mediram a impedância de dois filmes: um com baixa resistência (A) e o outro com alta resistência (B). Na figura 12 está representado o esquema que possibilitou esta medida. As figuras (a-c) foram obtidas para um filme A e as figuras (d-e) para um filme B. A figura **b** foi obtida com o filme separando o eletrodo auxiliar do eletrodo de trabalho (aço) e do eletrodo de referência. As figuras **a** e **d** são impedâncias medidas em célula clássica de quatro eletrodos, e finalmente as figuras **c** e **e** o eletrodo auxiliar e o de referência são separados do aço por um filme de tinta. Através deste experimento os autores observaram que para o filme de baixa resistência foi possível medir a impedância do filme e do aço. Contudo, para o revestimento de resistência alta, somente a impedância do filme é medida. Assim fica claro que em filme de alta resistência é possível haver ataque no substrato sem que mudanças significativas ocorram nos diagramas de impedância.

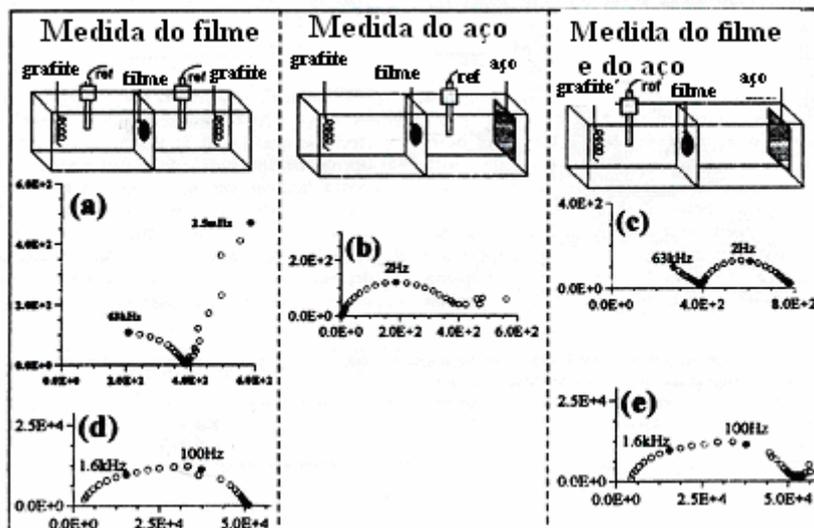


Figura 12 : Medidas de impedância com diferentes arranjos em uma célula com dois compartimentos separados por filmes de revestimentos [32].

KITTEL et al [26,33], sugeriram um método para avaliar a influência da interação revestimento-substrato na proteção à corrosão. Usaram impedância eletroquímica para caracterizar a parte interna e externa do revestimento. O método usava uma grade de níquel embutida na amostra para separar a impedância da camada interna, em contato com o substrato e a camada externa em contato com a solução. A impedância total da amostra foi medida sem a grade de níquel embutida na mesma. Os

revestimentos estudados foram o epóxi pigmentado com dióxido de titânio e sulfato de zinco, o outro revestimento foi um verniz epóxi. Resultados como o mostrado na figura 13 foram encontrados.

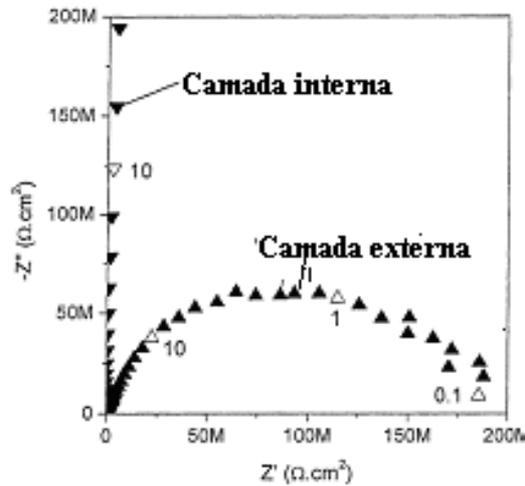


Figura 13 : Impedância da camada interna e externa de uma amostra revestida depois de 1 dia de imersão, (tinta) [33].

Na figura 13, pode ser notado que o comportamento da camada interna da tinta é capacitivo enquanto, a camada externa exibiu um limite finito em baixa frequência (200 $M\Omega cm^2$). Para o verniz foi observado exatamente o contrário. Contudo isto está melhor ilustrado na figura 14.

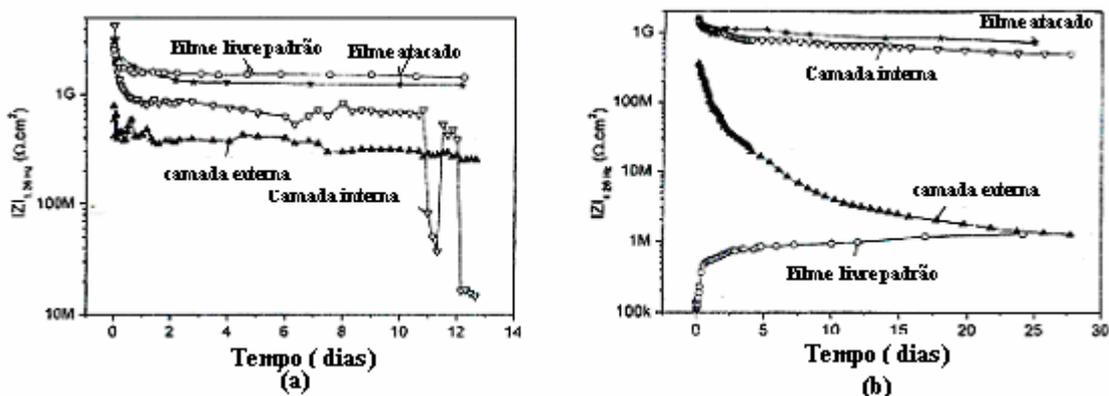


Figura 14: Impedância em LF (a) verniz e (b) tinta [33]

A figura 14 (b) mostra que para o Verniz em curto tempo de imersão, ambas as camadas exibiram valores no módulo de impedância na região de baixa frequência. No

entanto, a camada externa parece ser ligeiramente menor. Esse fato é idêntico ao que acontece para a amostra sem a grade de níquel embutida, ou seja, a corrosão no substrato ocorre depois de poucos dias de imersão. Contudo, este fenômeno de degradação é acompanhado por uma queda no módulo de impedância em LF para a camada interna, enquanto a camada externa não parece ser afetada. A recuperação da alta resistência entre 11 e 12 dias, pode ser induzida pelo o acúmulo de produtos de corrosão que obstrui o defeito inicial. Na figura 14 (a) a camada interna da tinta permanece com altos módulos de impedância em LF, enquanto a camada externa sofre uma diminuição drástica. A tendência geral na proteção de estruturas metálicas por revestimentos, caminha na direção do uso de sistemas espessos com diferentes camadas. Contudo, vimos que as medidas de impedância padrão detectam muito bem, defeito em revestimentos de baixa espessura. Assim, o método proposto por KITTEL et al [33] parece ser um bom artifício para medir impedância global na interface substrato-revestimento. No entanto, Taylor [34], mostrou recentemente que com métodos eletroquímicos mais localizados, como é o caso da espectroscopia de impedância eletroquímica local (LEIS) é possível mapear e detectar sistematicamente o defeito e caracterizá-lo. Em seu trabalho Taylor [34] estudou um revestimento poliuretano composto 100% de poliéster e outro com 50% de poliéster e 50% de isocianato. A figura 15 dá um exemplo de como a LEIS pode mapear o comportamento dos revestimentos.

A figura 15 mostra o comportamento de revestimento poliuretano durante o estágio inicial de imersão. Várias características interessantes são observadas. Uma diminuição inicial na admitância durante as primeiras 24 h de imersão foi observada, seguida por um aumento. Depois é verificada uma diminuição na admitância da bolha vista por uma redução no tamanho do pico, em 48 h. Por fim um rápido aumento no pico, conforme mostrado para 52h. Estas características representam uma evolução de eventos de corrosão por baixo do filme, assumindo que os dados não são corrompidos por artefatos de medidas.

Estudos anteriores de EIS em filmes livres de polímeros, revelaram que a maioria da absorção da água ocorre nas primeiras duas horas de imersão. Esse fato ficou evidente na figura 15 que mostra mudança na altura do pico ocorrendo depois deste tempo. Pode ser notado, entretanto que, mudança na altura do pico nas primeiras 1-2 h de imersão pode muito provavelmente ser afetada por mudanças no revestimento devido à plastificação do polímero. Acredita-se que mudanças na altura do pico da admitância

mostradas na figura 15 são consequência de um evento eletroquímico metaestável associado com o defeito do empolamento.

Embora já existam na literatura comentários sobre respostas não clássicas de impedância associadas com a variação da resistência, perda de aderência e presença de corrosão no substrato [35], ainda não existem trabalhos críticos associando essas respostas à pretensão de explicar comportamentos de revestimentos anticorrosivos com “modelos” de circuitos equivalentes. Esse é o principal objetivo desta dissertação.

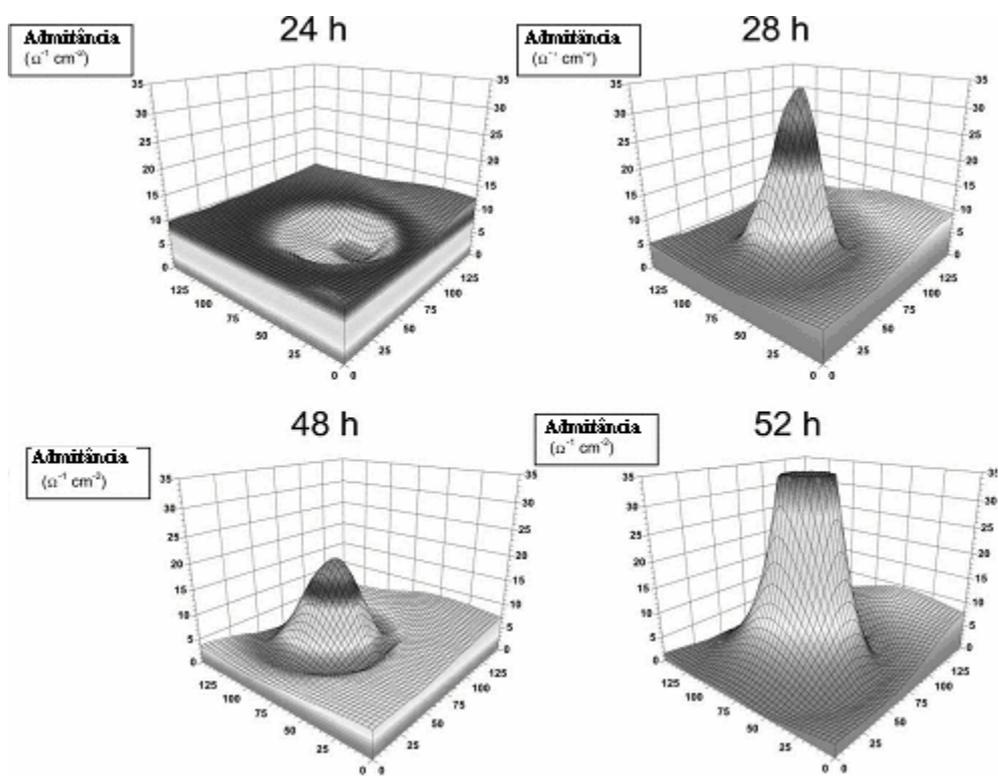


Figura 15: LEIM de um defeito local em função do tempo, amostra poliuretano [34].

III-MATERIAIS E MÉTODOS

III-1 MATERIAIS

Para este trabalho foi avaliado o comportamento de quatro tintas, sendo que dentre estas a tinta epóxi, foi usada como referência e as demais (alquídica, poliuretano e verniz de poliuretano) foram selecionadas por apresentarem comportamentos não clássicos de impedância: A tinta alquídica se caracteriza por um aumento da resistência, e a tinta poliuretano apresenta corrosão por baixo do filme não detectável por impedância.

Para este estudo foi realizada monitoração clássica de impedância nos filmes livres e em chapas pintadas, submetidas a ensaios de corrosão. Para a tinta alquídica além das medidas de monitoração, foram utilizados alguns recursos experimentais a fim de melhor entender o comportamento desta tinta. A tabela 3 mostra as características e formulação de cada tinta. Os dados do verniz não foram cedidos.

Tabela 3: Formulação e características técnicas das tintas.

Amostra	Epóxi Poliamida	Alquídico Brilhante	Poliuretano Alifático
Pigmentos	Dióxido de titânio e cargas inertes (24,30%)	Dióxido de titânio e cargas inertes (31,63%)	Dióxido de titânio Rutilio (22%)
Resinas	Epóxi tipo 1001/1004 + poliamida versamid 115 (37,59%)	Alquídica longa em óleo de soja (32,32%)	38%
Solventes	Aromáticos e oxigenados (38,11%)	Alifático 36,05%	Acetato de etil glicol (80%), aromáticos (10%) e acetato de etila (10%)
Densidade	1.186 kg/l	1.169 Kg/L	--
Sólido por peso	61,89%	63,95%	60,0%
Sólido por volume	48,05%	45,33%	45%
PVC	17,07%	23,26%	13,2%

III-2 PREPARAÇÃO E SELEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As chapas de aço carbono 1010 (15x10 cm²), foram jateadas com micro - esfera de vidro e desengraxadas com tolueno, antes da aplicação dos revestimentos. Todas as amostras foram preparadas nas mesmas condições ambientais de temperatura e umidade. A aplicação das tintas foi com pistola em três demãos. Após um mês de cura as amostras foram selecionadas de acordo com suas espessuras secas, que foram medidas no aparelho MITUTOYO-NEO-DERM, série 179-701, resistência e aparência. As espessuras de todas as amostras são mostradas nos respectivos diagramas de impedâncias.

Todos os corpos de prova receberam um revestimento adicional nas bordas, a fim de evitar o aparecimento antecipado de falhas nesta região.

Filmes livres para medidas de permeabilidade e impedância foram preparados sobre placa de teflon no caso da tinta alquídica e em acetato (transparência) sobre o vidro no caso das demais, com extensor graduado para 390µm de película úmida. As espessuras secas estão indicadas nas figuras.

È importante ressaltar que a dificuldade de se obter filmes sem grades variações de espessuras, em alguns casos refletiu na falta de reprodutibilidade nos ensaios.

III-3 – ENSAIOS

III-3.1 – ENSAIO DE CAMPO ACELERADO

Três amostras de cada tinta sofreram uma incisão na película com o objetivo de verificar a progressão da corrosão a partir de uma falha, provocada intencionalmente. Esta incisão foi feita na posição vertical dois centímetros acima da borda inferior. A ferramenta utilizada para este procedimento é o buril.

Os corpos de prova foram expostos em atmosfera natural e duas vezes por semana as mesmas foram borrifadas com NaCl 1%. A cada mês de exposição os corpos de prova eram retirados para medidas de impedância e realização de inspeção visual a fim de monitorar o processo de deterioração das tintas.

III- 3.2 – ENSAIO DE IMERSÃO TOTAL

As amostras foram submetidas à teste de imersão total em NaCl 1%. A área exposta foi de 20 cm². A duração do ensaio foi de até 50 dias, com inspeções e medidas sendo realizadas periodicamente.

III- 3.3 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Foram realizadas medidas de impedância em chapas pintadas e em filmes livres. A impedância das chapas pintadas foi medida em função do tempo de imersão, com regulação potenciostática no potencial de corrosão. O instrumental empregado constituiu-se de uma célula de três eletrodos, posicionada dentro de uma caixa de Faraday. O equipamento utilizado foi o Gamry instruments Potentiostat / Galvanostat/ZRA. A mesma metodologia foi aplicada às medidas de impedância dos filmes livres, porém a célula utilizada foi de quatro eletrodos e é mostrada na figura 16. Aplicando uma diferença de potencial nula entre os dois compartimentos da célula. A faixa de frequência foi de 40kHz a 2,5mHz. O eletrodo de referência usado foi o de calomelano saturado e um contra eletrodo de platina. A caixa de Faraday foi utilizada afim de uma melhor qualidade da medida. Os resultados obtidos foram apresentados na forma de diagramas de Nyquist, a partir dos valores retirados destes, gráficos de capacitâncias vs. tempo e resistência vs. tempo também foram plotados.

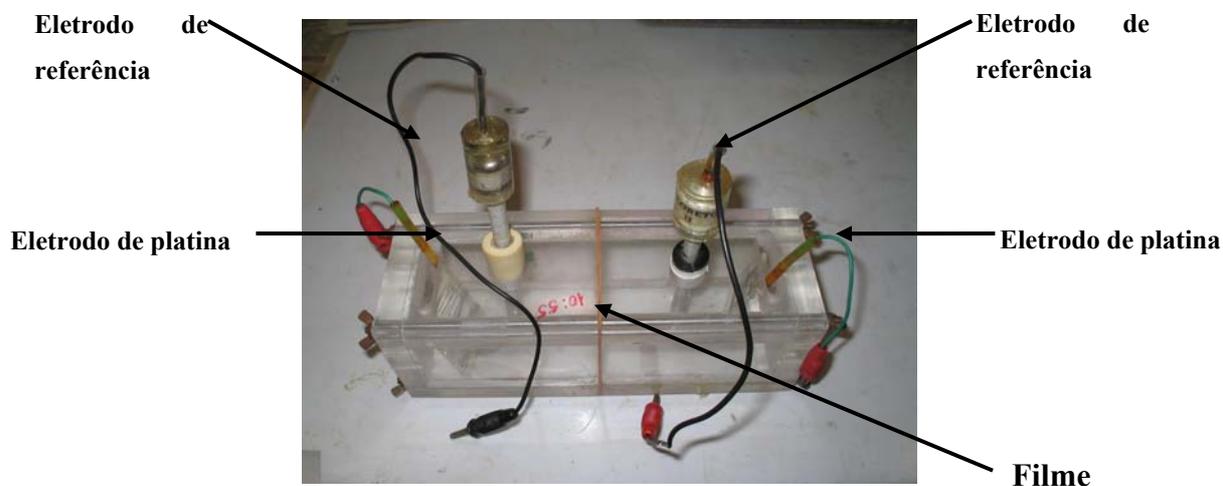


Figura 16: Célula para medida de impedância em filme livre.

III-3.4- ENSAIOS COMPLEMENTARES.

III-3.4.1 – PERMEABILIDADE AO VAPOR D' ÁGUA.

O ensaio de permeabilidade em filmes livres das tintas em estudo consistia essencialmente na determinação do fluxo que atravessa um revestimento em condições bem definidas de temperatura e umidade relativa em função do tempo. Este ensaio é realizado conforme a norma ASTM D1653 [36]. A figura 17 mostra a célula de permeação.

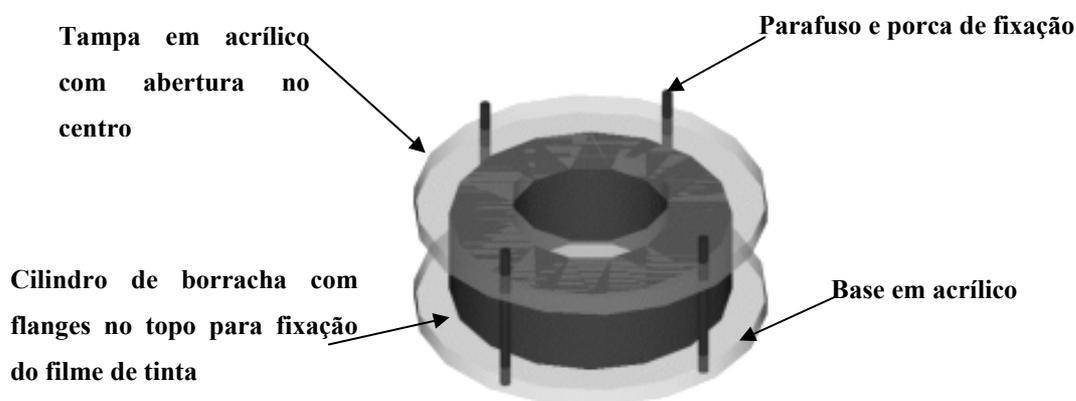


Figura 17: Célula para teste de permeabilidade.

III-3.4.2- IMPEDÂNCIA DE FILME LIVRE EM SOLUÇÃO DESAERADA.

Neste ensaio a única etapa que difere das medidas de impedância em filme livre é que a solução de NaCl 1% foi desaerada por duas horas com nitrogênio, antes de ser transferida para uma célula fechada. Após a transferência da solução, a mesma continuou a ser desaerada durante todo o período de teste. A aparelhagem e a faixa de frequência usada é a mesma das medidas de impedância em filme livre em meio normal (aerada), conforme já mencionado anteriormente.

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico os resultados serão apresentados da seguinte maneira: no tópico IV.1 será abordado o caso anômalo do aumento da impedância para a tinta alquídica. Aqui serão discutidos os resultados de ensaio em imersão total, exposição em campo, impedância de filme livre em meio aerado e desaerado. No tópico IV. 2 o caso anômalo que trata a falta de correlação entre os ensaios de impedância e o aspecto visual das amostras será apresentado. Para este caso, teste de imersão total, exposição em campo e impedância de filme livre, também foram realizados para os revestimentos epóxi, poliuretano, verniz poliuretano. Os ensaios de permeabilidade são apresentados no tópico IV.3 Finalmente no tópico IV.4 as impedâncias de filme livre são apresentadas.

IV.1- AUMENTO DA RESISTÊNCIA COM O TEMPO (TINTA ALQUÍDICA)

As figuras 18-20 mostram os resultados em triplicata da tinta alquídica para o teste de imersão total.

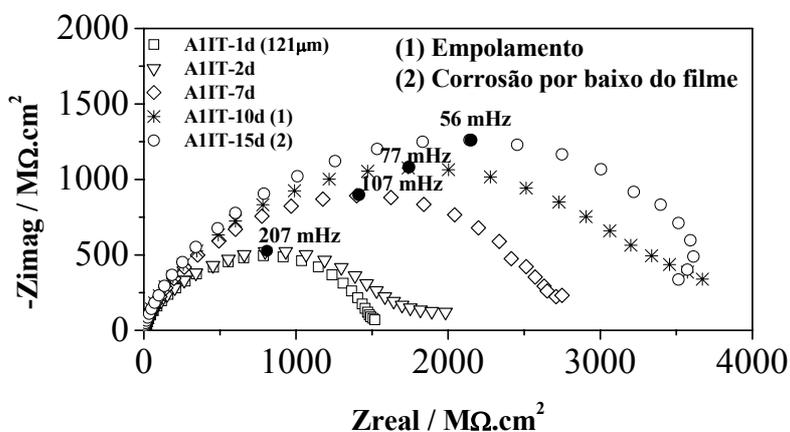


Figura 18: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica. Teste de imersão total em NaCl 1%. A₁IT

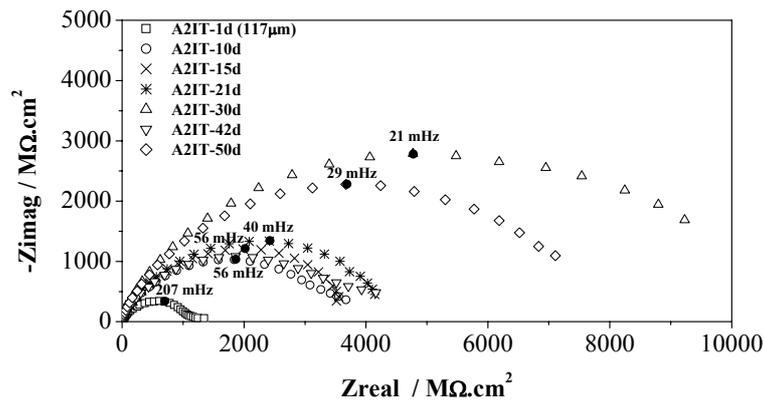


Figura 19: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica. Teste de imersão total em NaCl 1%. A₂IT

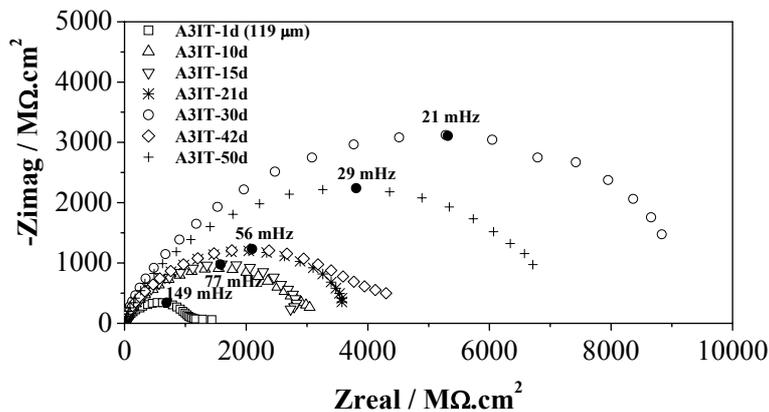


Figura 20: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica. Teste de imersão total em NaCl 1%. A₃IT

Pode-se notar que o comportamento anômalo do aumento da impedância para a tinta alquídica é bastante reprodutível conforme mostram os resultados em triplicata. Os diagramas se caracterizam por um único arco, embora seja importante ressaltar que após 15 dias de imersão o revestimento já apresentava empolamento e corrosão no substrato, conforme ilustrado na figura 21.



Figura 21: Substrato atacado, após 15 dias de imersão total em NaCl 1%. Tinta Alquídica. A₁IT

O aumento da impedância é bem acentuado até os trinta primeiros dias. Após 30 dias de teste a resistência começa a cair, mas um novo aumento é observado no período de 50 dias. Os perfis da resistência e da capacitância são apresentados nas figuras 22 (a-b).

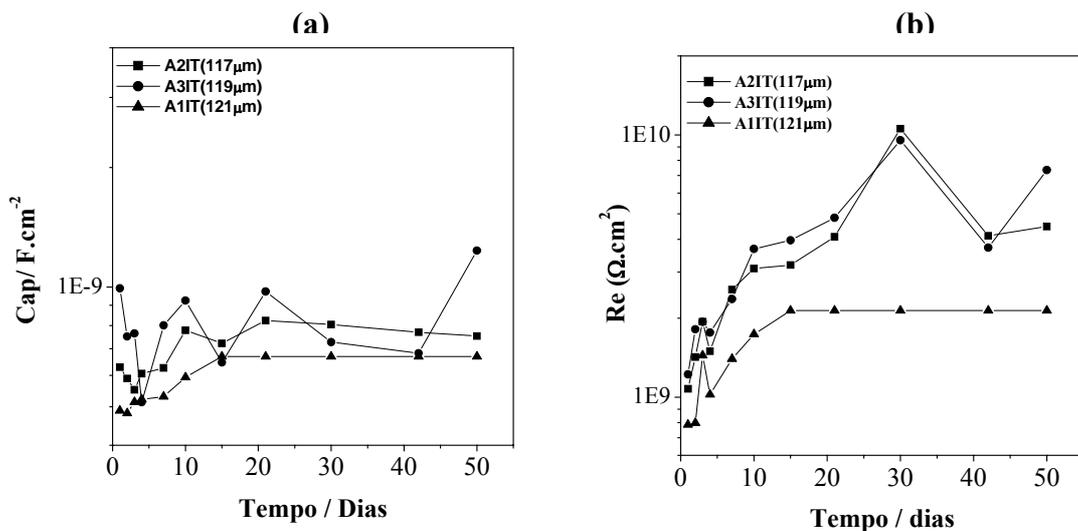


Figura 22: Triplicata para teste de imersão total em NaCl 1% (a) Capacitância, (b) Resistência. Alquídica

A tinta alquídica obedece ao seguinte perfil da capacitância: nos primeiros cinco dias de teste é observada uma queda seguida por um aumento até o décimo dia. Depois desta fase, a capacitância tende a estacionar. Esse mesmo tipo de comportamento foi encontrado para as amostras expostas em campo que são mostradas a seguir.

IV.1.1 -ENSAIO DE CAMPO (TINTA ALQUÍDICA)

A tinta alquídica mostra um aumento contínuo da resistência até o terceiro mês de exposição, essa resistência aumenta cerca de 9 vezes do valor inicial. Depois deste intervalo a resistência começa a cair, ver figuras 23-25. É importante ressaltar que os corpos de prova não mostravam defeitos aparentes, exceto empolamento na região próxima ao risco, isto pode ser observado através da figura 26. As medidas de impedância foram realizadas fora da região da falha e se caracterizam por um único arco capacitivo.

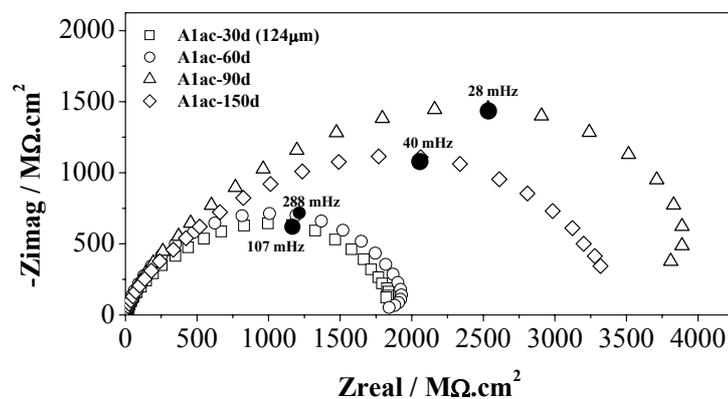


Figura 23: Diagrama de Nyquist para tinta alquídica exposição em campo.A₁ac

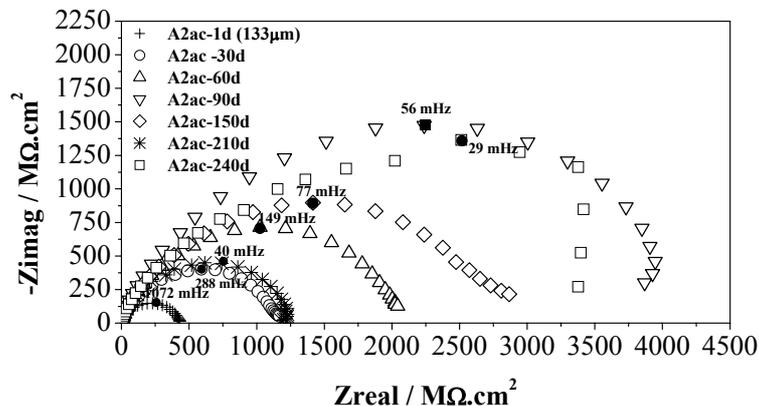


Figura 24: Diagrama de Nyquist para tinta alquídica exposição em campo.A₂ac

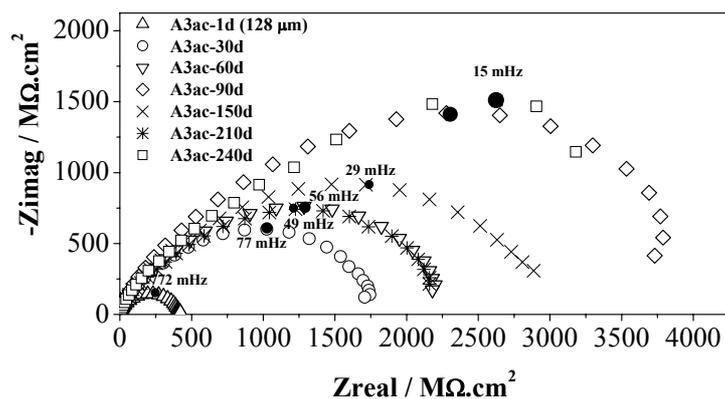


Figura 25: Diagrama de Nyquist para tinta alquídica exposição em campo. A_{3ac}

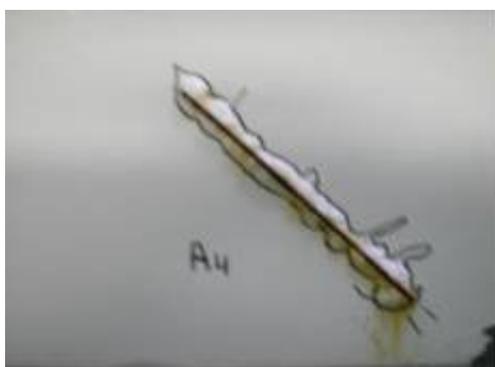


Figura 26: Amostra exposta em campo, após 240 dias. Não apresenta defeitos aparentes.

Na figura 27 está o aspecto do substrato após o filme ser removido com 180 dias para a placa A_{1ac} e 240 dias para as placas A_{2ac} e A_{3ac}. Corrosão por baixo do filme e fora da falha é observada. É interessante notar ainda que a corrosão ao longo da falha não foi muito acentuada.

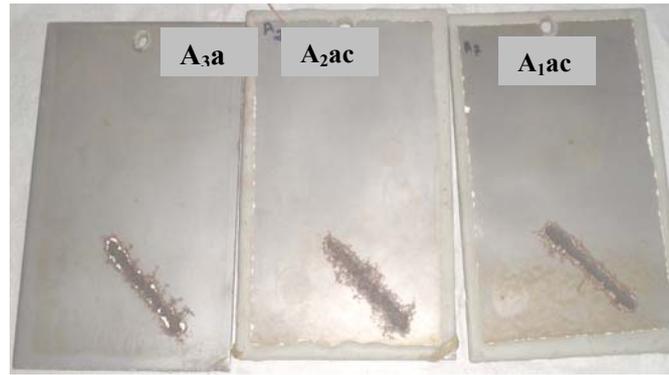


Figura 27: Corpos de prova depois da remoção da tinta alquídica após 180 dias para A_{1ac} e 240 dias para A_{2ac} e A_{3ac}.

Os gráficos das capacitâncias e das resistências para a tinta alquídica expostas em campo são mostrados nas figuras 28 (a-b).

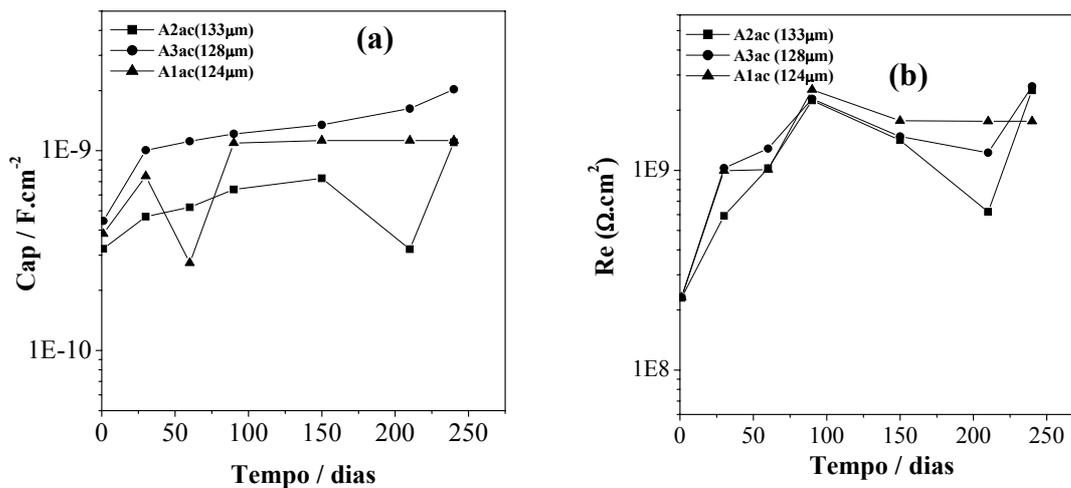


Figura 28: Triplicata para amostras submetidas a ensaio em campo. (a) Capacitância, (b) Resistência. Alquídica

As capacitâncias das amostras expostas em campo mostraram duas fases, um aumento que ocorre no primeiro mês e depois um patamar é atingido. Pelo gráfico da resistência, mais uma vez é possível observar o aumento da mesma até os 100 primeiros dias, apresenta uma queda até 210 dias quando recomeça a aumentar, retornando em 240 dias de exposição ao mesmo valor verificado aos 100 dias.

Então com esse conjunto inicial de resultados, a que se atribui o aumento da resistência observado neste revestimento? A princípio, poder-se-ia pensar no acúmulo de produtos de corrosão na interface metal/tinta. Para confirmar ou não essa hipótese, medidas de filme livres foram realizadas e serão agora apresentadas.

IV. 1.2 - MEDIDAS DE FILME LIVRE (TINTA ALQUÍDICA)

Nas figuras 29-31 apresentam-se os diagramas de Nyquist para os filmes livres da tinta alquídica. Observa-se que as impedâncias dos filmes livres aumentam com o tempo de imersão, assim como as amostras expostas em campo e as submetidas a teste de imersão total. Diante deste fato fica claro que o aumento da resistência está vinculado à natureza do polímero e não a fenômenos ocorrendo na interface metal / revestimento como, por exemplo, acúmulo de produtos de corrosão.

ERICH e col [37], usando espectroscopia Raman e RMN, mostraram que a tinta alquídica apresenta dois estágios de secagem. A primeira etapa é a cura física, onde ocorre a evaporação do solvente e o revestimento contrai diminuindo assim sua massa. Na segunda etapa insaturações reagem com o oxigênio, aumentando as ligações cruzadas na cadeia polimérica. Isto causa uma diminuição na mobilidade da cadeia. Essa etapa mais lenta poderia ser associada com o aumento da impedância, uma vez que o aumento das ligações cruzadas torna o filme mais homogêneo, melhorando assim suas propriedades. No entanto, a figura 32 mostra que o tempo de cura não influi para explicar essa questão, pois uma amostra curada durante seis meses apresenta perfil similar à outra amostra com apenas um mês de cura, figura 19.

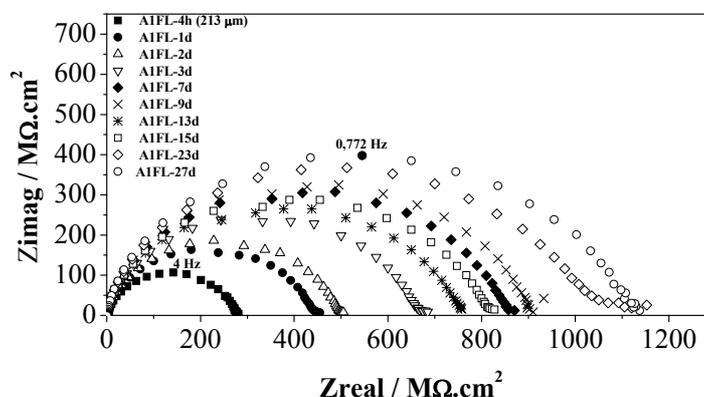


Figura 29: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta alquídica. A₁FL

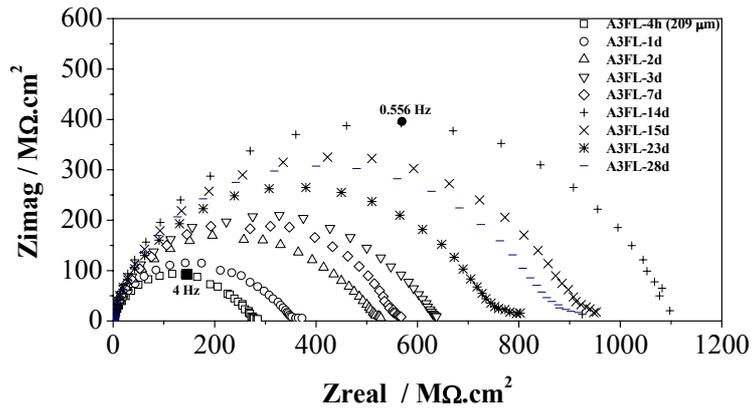


Figura 30: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta alquídica. A₂FL

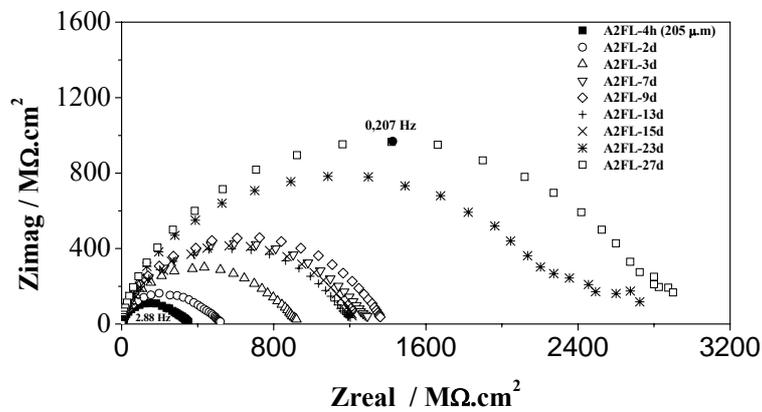


Figura 31: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta alquídica. A₃FL.

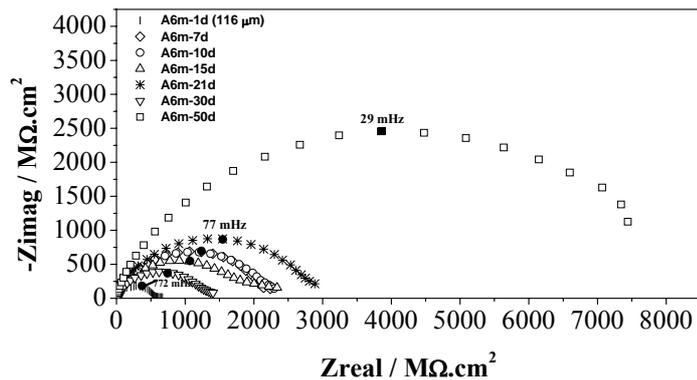
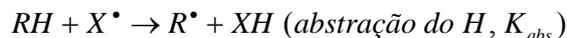


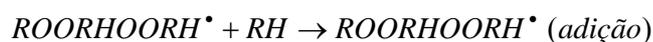
Figura 32: Diagrama de Nyquist para a tinta alquídica, curada após 6 meses

Uma outra questão a ser considerada para justificar o aumento da resistência é a influência do oxigênio no meio. Segundo MUIZEBELT [38], o oxigênio é incorporado durante o processo de cura das tintas. A cura da tinta alquídica envolve oxidação das

insaturações dos ácidos graxos. As ligações cruzadas começam por abstração de um átomo de hidrogênio alílico, este processo resulta em um radical (R^\bullet) que reage com o oxigênio para formar hidroperóxidos (ROOH). Desta forma o mecanismo é o seguinte:



(RH = etil linoléico conjugado)



Para confirmar a influência do oxigênio foram realizadas medidas de impedância em filmes livres em meio desaerado. Os diagramas são mostrados na figura 33a.

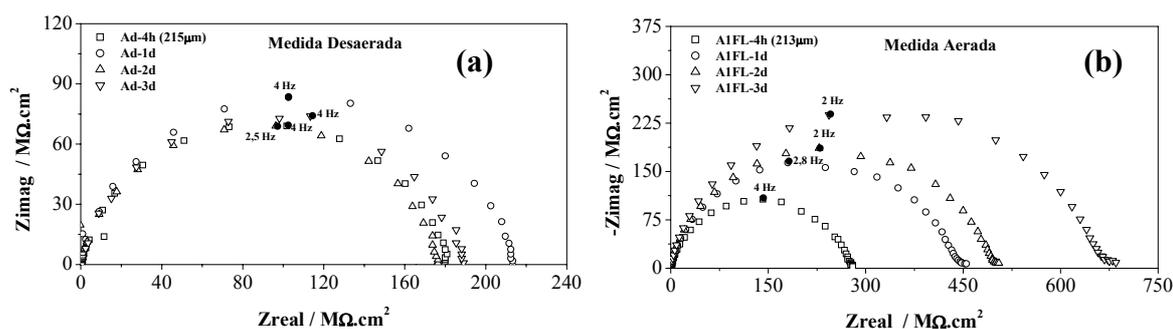


Figura 33: Diagrama de Nyquist para filme livre da tinta alquídica em meio desaerado (a) e aerado (b)

É notório que o oxigênio realmente tem alguma participação para o aumento da resistência neste revestimento. Quando a medida é realizada em meio desaerado a impedância não varia, praticamente permanecendo entre $180 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ a $220 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ durante três dias. Em contra partida nas medidas em meio aerado a impedância cresce de $280 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ para $685 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, no intervalo de 4 horas a 3 dias. Nessas condições de medidas, a resistência chega a duplicar em poucos dias de teste e o aumento com o tempo é bem representativo. Deste modo verifica-se que a influência do oxigênio é notada apenas na presença de eletrólitos, uma vez que não foram observadas mudanças nas impedâncias medidas na placa ensaiada após seis meses e a medida após um mês.

O eletrólito é responsável por transportar o oxigênio para a matriz polimérica, lá ele quebra as duplas ligações e as ligações cruzadas são formadas, como já mencionado anteriormente. Este fato pode estar acarretando no aumento da impedância. Outro aspecto a ser considerado é o levantado por PEN e col [16], os autores notaram que no caso das tintas alquídicas à base de água, durante imersão em solução aquosa, moléculas de água se ligam ao grupo polar do revestimento, aumentando a mobilidade da cadeia polimérica. Em consequência, o processo de coalescência é acelerado e o filme torna-se rapidamente homogêneo. Com a diminuição do número de poros a R_c é então aumentada. No caso da tinta alquídica aqui testada, um processo semelhante pode estar acontecendo.

IV.2-CORRELAÇÃO ENTRE ASPECTO VISUAL E AS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

IV. 2.1 IMERSÃO TOTAL

Um outro comportamento não – clássico da impedância em revestimentos orgânicos aqui abordado é a falta de correlação entre o aspecto visual e as medidas de impedância. Dentro deste comportamento se enquadram os revestimentos poliuretano.

Em complementação, mostraremos também neste item resultados obtidos para uma tinta epóxi. Em geral, esse tipo de tinta apresenta comportamento clássico, ou seja, diminuição das resistências, em função do tempo do aparecimento de pontos frágeis na película, aumento da capacitância devido à absorção de água e diagramas com múltiplas constantes de tempo quando ocorre corrosão no substrato metálico.

As figuras 34 - 36 mostram os diagramas de impedância para o ensaio de imersão total para tinta epóxi em triplicata. As figuras 35 -36 mostram que a impedância tende a diminuir com o tempo de imersão, apresentando oscilações que dificilmente são maiores que o valor inicial. Os diagramas se caracterizam por um único arco capacitivo, coerente com a interpretação clássica da literatura. As amostras não apresentaram empolamento e quando o revestimento foi removido o substrato não apresentava corrosão, conforme mostrado na figura 37.

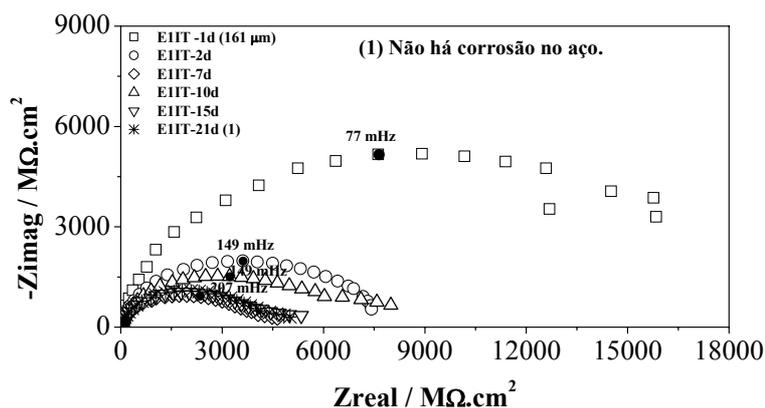


Figura 34: Diagrama de Nyquist para a tinta epóxi, amostra E1IT. Imersão total em NaCl 1%.

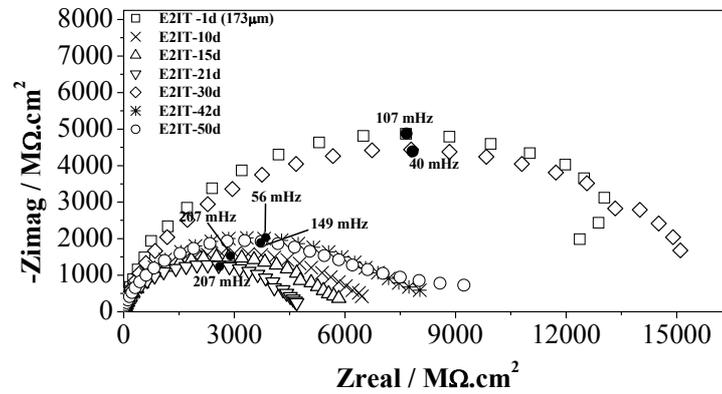


Figura 35: Diagrama de Nyquist para tinta epóxi, amostra E₂IT. Imersão total em NaCl 1%

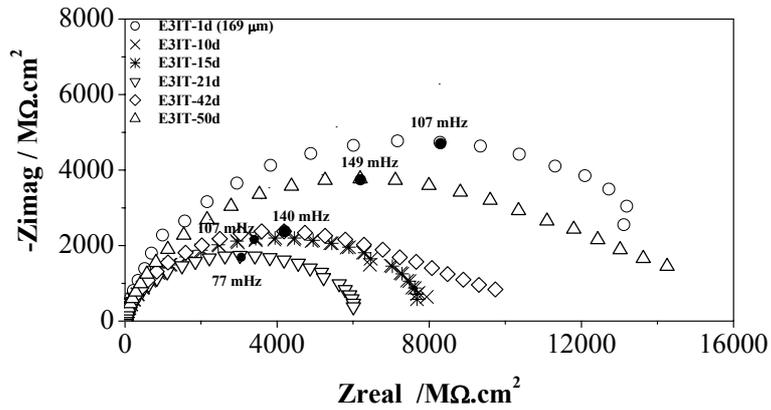


Figura 36 Diagrama de Nyquist para tinta epóxi, amostra E₃IT. Imersão total em NaCl 1%.



Figura 37: Substrato livre de ataque após 21 dias de imersão em NaCl 1%. E₁IT.

Os gráficos de capacitância e resistência em triplicata para o revestimento epóxi são mostrados nas figuras 38 (a-b).

A capacitância aumenta durante os vinte primeiros dias, esta fase se caracteriza pela absorção de eletrólito através do revestimento, depois um patamar é alcançado, provavelmente quando o filme já está saturado pelo eletrólito [24]. A resistência, conforme já discutido quando mostrados os diagramas de Nyquist, diminui durante os 20 primeiros dias de imersão. As oscilações mostradas durante os períodos seguintes não alcançam valores maiores que o inicial, o maior valor mostrado para esses períodos é observado após 30 dias de imersão. É importante observar que a resistência depois de 30 dias volta a cair. Os substratos também não mostraram ataque após 50 dias de imersão o que provavelmente ocorreria posteriormente.

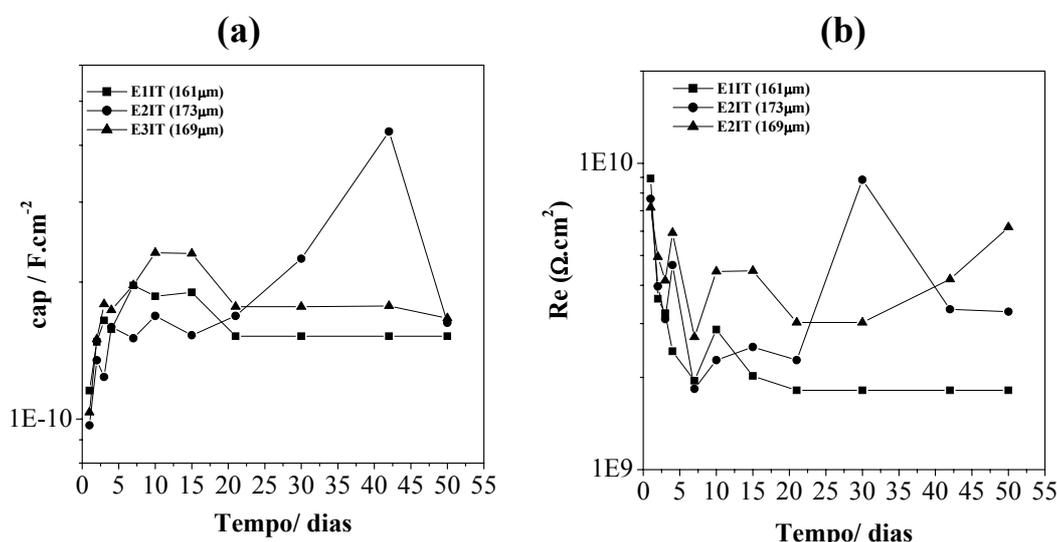


Figura 38: Triplicata para teste de imersão total em NaCl 1%. (a) capacitâncias, (b) resistências. Epóxi

As figuras 39-41 apresentam as medidas em triplicata do ensaio de imersão total para o revestimento poliuretano. De acordo com os diagramas, observa-se que, assim como a tinta epóxi, as impedâncias oscilam. É importante observar que os diagramas se caracterizam por um único arco capacitivo, embora o substrato mostre-se levemente atacado, conforme mostrado na figura 42.

Os gráficos de capacitâncias e resistências são apresentados nas figuras 43 (a-b).

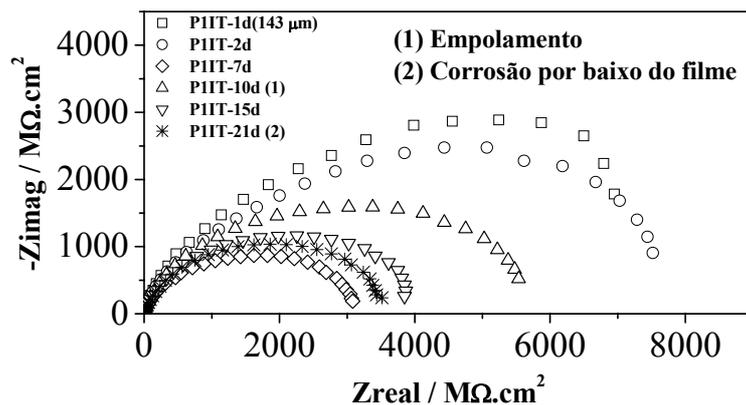


Figura 39: Diagrama de Nyquist para a tinta poliuretano. Imersão total em NaCl 1%.
P₁IT

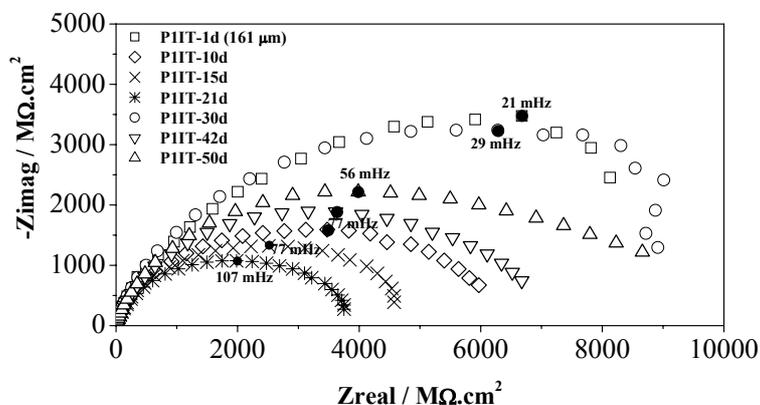


Figura 40: Diagrama de Nyquist para a tinta poliuretano. Imersão total em NaCl 1%.
P₂IT

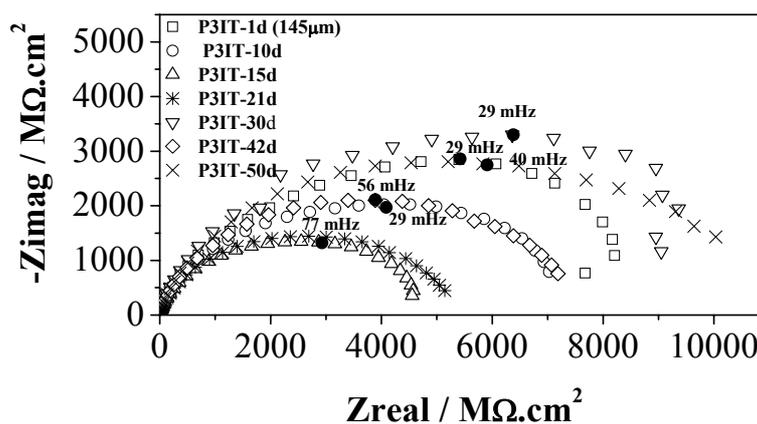


Figura 41: Diagrama de Nyquist para a tinta poliuretano. Imersão total em NaCl 1%.
P₃IT



Figura 42: Substrato levemente atacado após 21 dias de imersão total em NaCl 1%. P₁IT

A capacitância mostra um aumento durante os cinco primeiros dias, depois disto ela cai e tende a se estabilizar. Isto sugere que o revestimento se torna rapidamente saturado pelo eletrólito. As resistências como citado nos diagramas de Nyquist, mostram oscilações durante todo o teste, mas essas oscilações não chegam a exceder de maneira significativa o valor inicial.

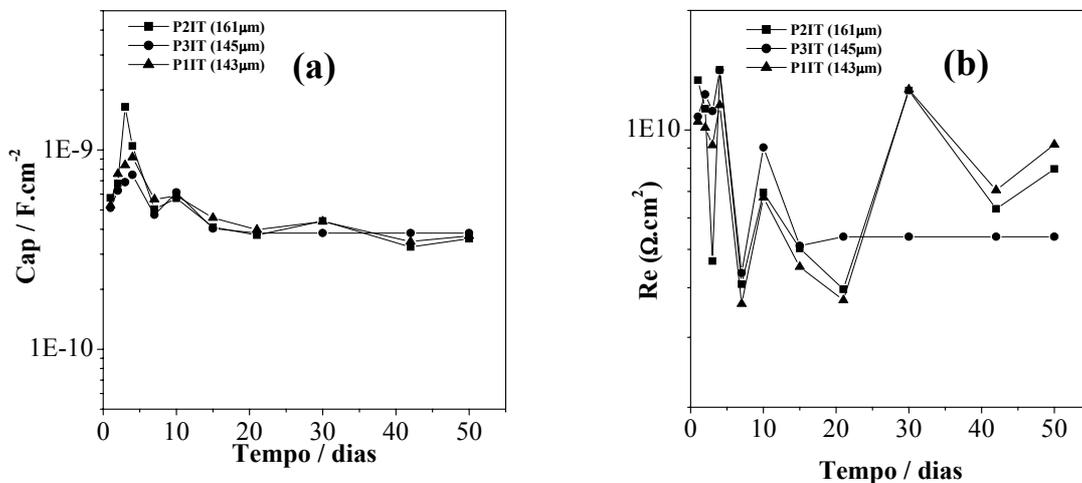


Figura 43: Triplicata para teste de imersão total em NaCl 1%. (a) capacitância, (b) resistência. Poliuretano

Nas figuras 44-45 estão as duplicatas para o ensaio de imersão total referente ao verniz de poliuretano. Para esse ensaio as medidas foram realizadas em duplicata porque uma amostra foi perdida e o tempo de ensaio mais reduzido, somente 15 dias de imersão, se dá porque as amostras logo apresentaram ataque. As impedâncias são muito altas e os diagramas se caracterizam por um único arco que ainda não está completamente fechado, embora o aço esteja severamente atacado, conforme ilustrado na figura 46.

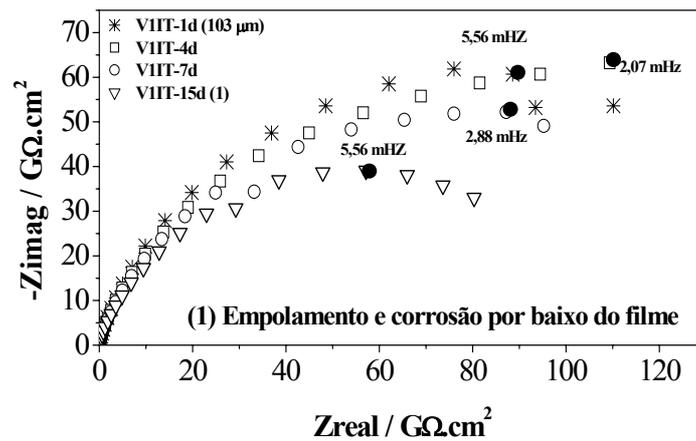


Figura 44: Diagrama de Nyquist para o verniz de poliuretano. Imersão total em NaCl 1%. V₁IT

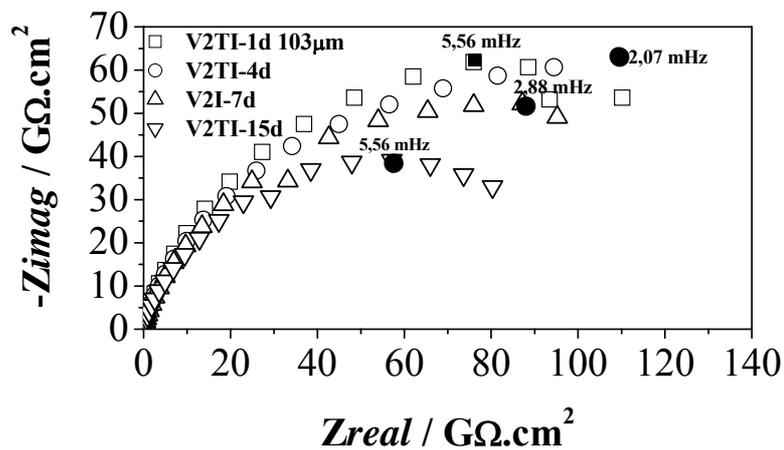


Figura 45: Diagrama de Nyquist para o verniz de poliuretano. Imersão total em NaCl 1%. V₂IT

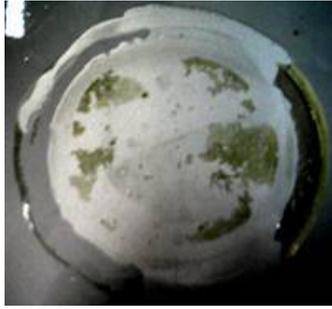


Figura 46: Substrato atacado após 15 dias de imersão total em NaCl 1%

IV. 2.2- ENSAIO DE CAMPO

✓ Tinta Poliuretano

As amostras de poliuretano são agora apresentadas, o comportamento das mesmas para o ensaio de exposição em campo pode ser observado nas figuras 47-49.

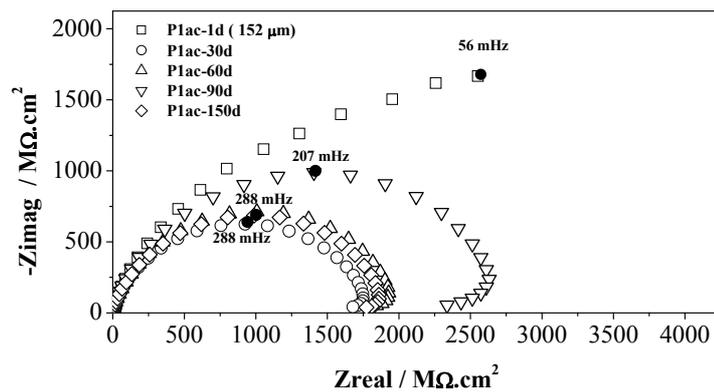


Figura 47: Diagrama de Nyquist para tinta poliuretano exposição em campo. P_{1ac}.

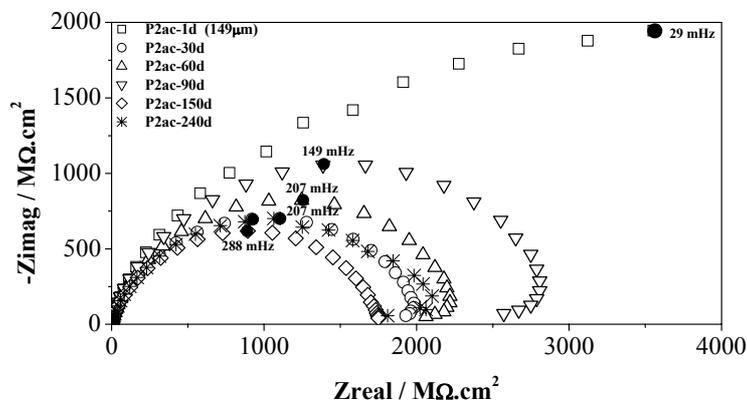


Figura 48: Diagrama de Nyquist para tinta poliuretano exposição em campo. P_{2ac}.

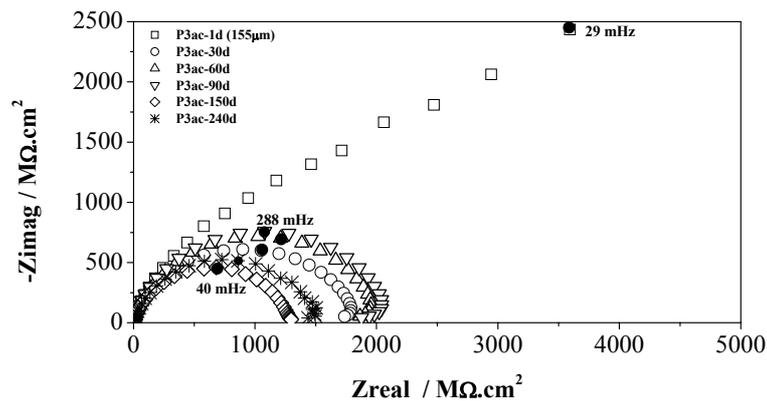


Figura 49: Diagrama de Nyquist para tinta poliuretano exposição em campo. P_{3ac}

Assim como o ensaio de imersão total as amostras apresentaram uma oscilação, mas agora nenhum valor excedeu a valor inicial da impedância. No período de 30 a 90 dias a impedância mostra um crescimento, mas após 150 dias de exposição a resistência diminui. Nenhum defeito aparente foi observado nas amostras, somente na região do risco um grande empolamento foi observado e pode ser conferido na figura 50. Quando o revestimento foi removido das placas, pode-se observar um grande avanço da corrosão por baixo da tinta. As placas são mostradas na figura 51.



Figura 50: Amostra exposta em campo, após 240 dias. Não apresenta defeitos aparentes. Tinta Poliuretano

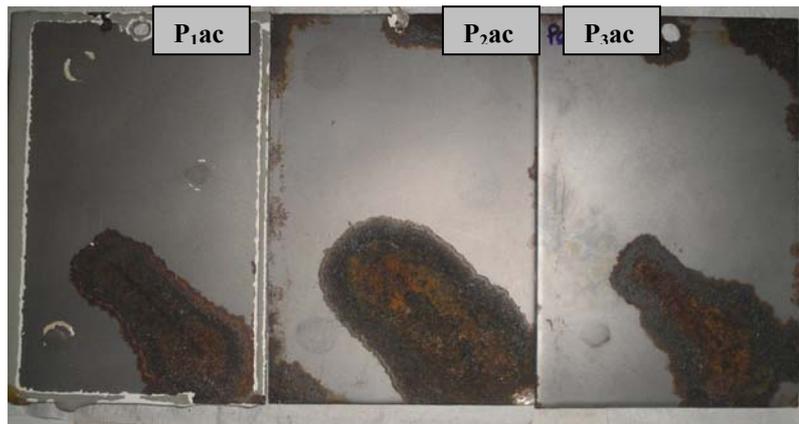


Figura 51: Corpos de prova depois da remoção da tinta Poliuretano após 180 dias para P₁ac e 240 dias para P₂ac e P₃ac.

As capacitâncias e as resistências são mostradas na figura 52 (a-b) respectivamente.

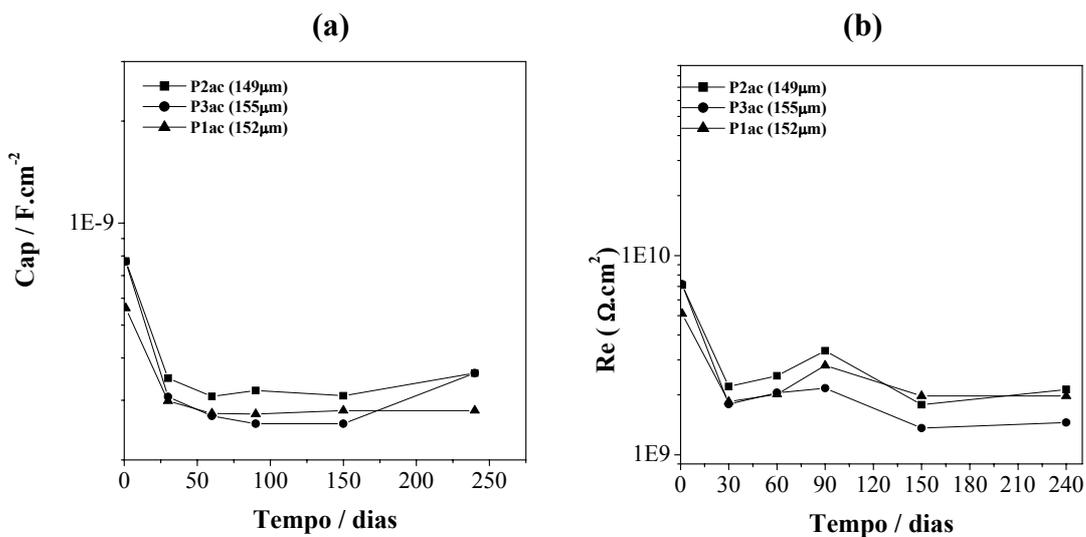


Figura 52: Triplicata para amostras expostas em campo. (a) capacitância, (b) Resistência. Tinta Poliuretano.

A capacitância mostra um decaimento durante os 50 primeiros dias de exposição, depois ela se estabiliza e um aumento é observado depois de 150 dias para as amostras P₂ac e P₃ac.

O perfil descrito pela capacitância deste revestimento mostra uma fase de saturação e depois um acúmulo de água provavelmente de maneira heterogênea.

Através da resistência mais uma vez observa-se oscilações e somente depois de 150 dias de exposição ela tende a se estabilizar. O comportamento das amostras exposto em campo foi similar às ensaiadas em laboratório.

✓ Verniz Poliuretano

Finalmente os diagramas de Nyquist para o verniz de poliuretano referente ao ensaio de exposição em campo são apresentados nas figuras 53-55.

Inicialmente a impedância assume o comportamento de um capacitor quase perfeito, ou seja, a impedância se caracteriza por uma reta quase paralela ao eixo Zimag. Com o tempo de exposição o arco fecha e não se observa o aparecimento de um segundo arco, mesmo sendo observando através da figura 56 o surgimento da corrosão por baixo do filme. Entretanto o comportamento clássico mostrado na literatura é aqui observado. A resistência deste revestimento diminui com o tempo, fugindo a regra somente as impedâncias medidas após 90 dias de exposição. Novamente nenhum defeito aparente foi observado fora da região da falha, mas a existência de corrosão por baixo do filme é observada na figura 57.

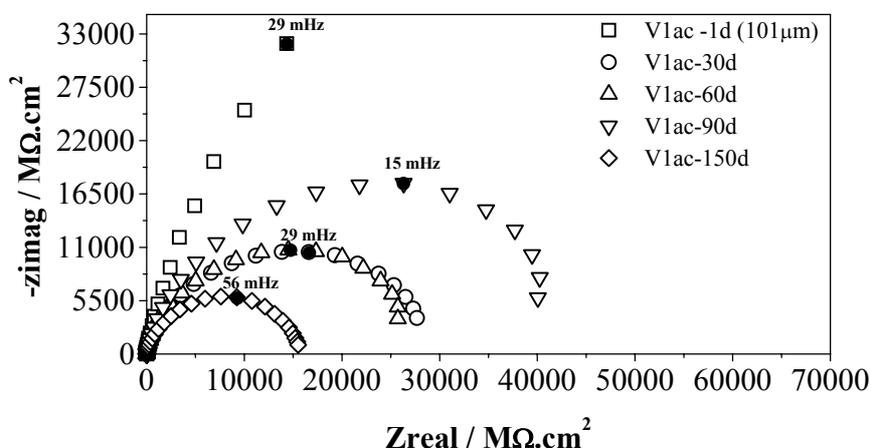


Figura 53: Diagrama de Nyquist para o verniz Poliuretano exposição em campo. V_{1ac}.

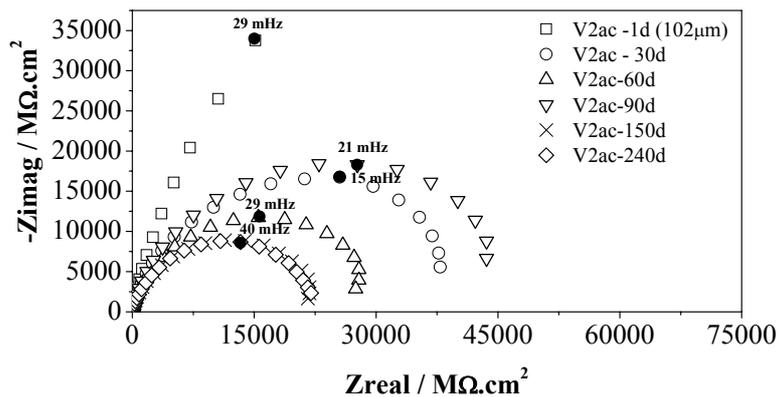


Figura 54: Diagrama de Nyquist para o verniz Poliuretano exposição em campo. V₂ac.

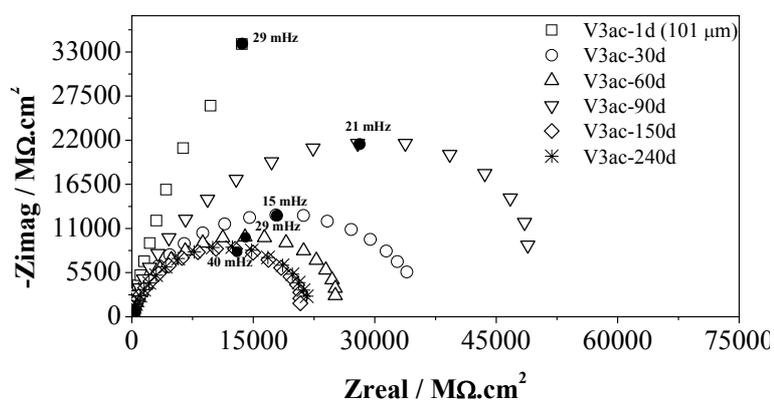


Figura 55: Diagrama de Nyquist para o verniz Poliuretano exposição em campo. V₃ac.



Figura 56: Amostra exposta em campo, após 240 dias. Não apresenta defeitos aparentes. Verniz

As capacitâncias e as resistências das amostras de campo são mostradas na figuras 58 (a-b).

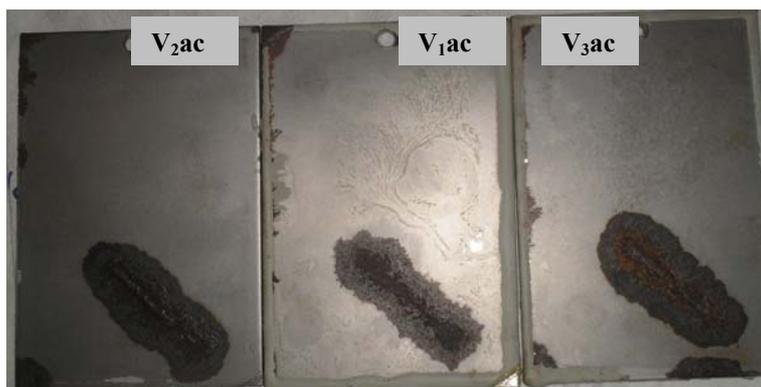


Figura 57: Corpos de prova depois da remoção do verniz poliuretano após 180 dias para V_{1ac} e 240 dias para V_{2ac} e V_{3ac}

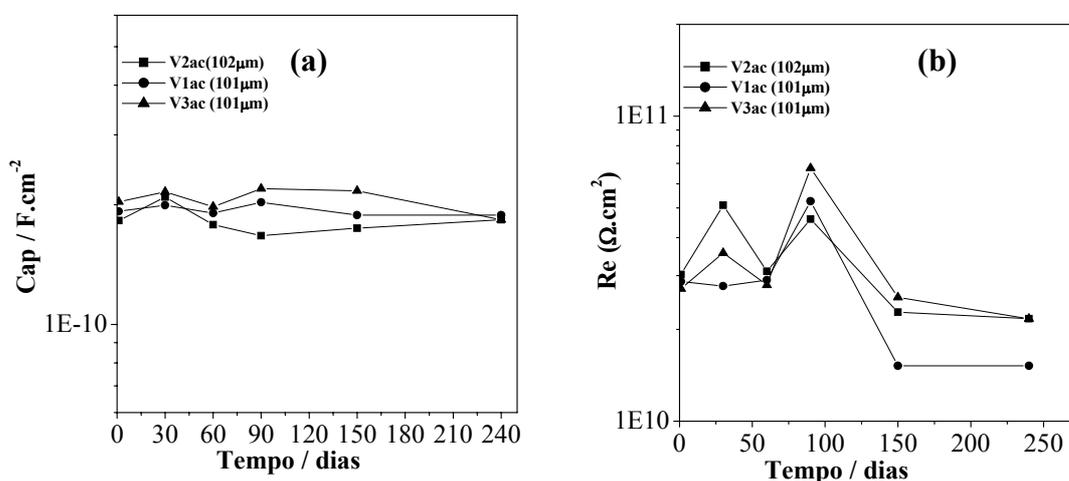


Figura 58: Triplicata para amostras expostas em campo. (a) capacitâncias, (b) resistências. Verniz Poliuretano.

O verniz poliuretano mostrou um perfil de capacitância nas amostras de campo, muito similar às amostras submetidas ao teste de imersão total. A capacitância mostra um pequeno decréscimo durante os primeiros 60 dias e após esta fase ela se estabiliza rapidamente. A resistência, conforme já discutido quando mostrado os diagramas de Nyquist, apresenta uma oscilação também já notada no teste de imersão total, mas após 150 dias ela tende a se estabilizar.

Em resumo analisando os ensaios de campo e de imersão total para os três revestimentos neste tópico discutido (poliuretano, verniz poliuretano, epóxi), observa-se que o mesmo comportamento da falta de correlação entre as medidas de impedância e o

surgimento de defeito nas amostras é observado. **Então o que estaria ocorrendo para justificar este comportamento não clássico de impedância nestas tintas?** Com uma tentativa de explicar essa questão testes de permeabilidade e medidas de impedância em filme livre foram realizadas e serão apresentadas a seguir.

IV. 3 MEDIDA DE PERMEABILIDADE

A figura 59 mostra o ensaio de permeabilidade para todos os revestimentos.

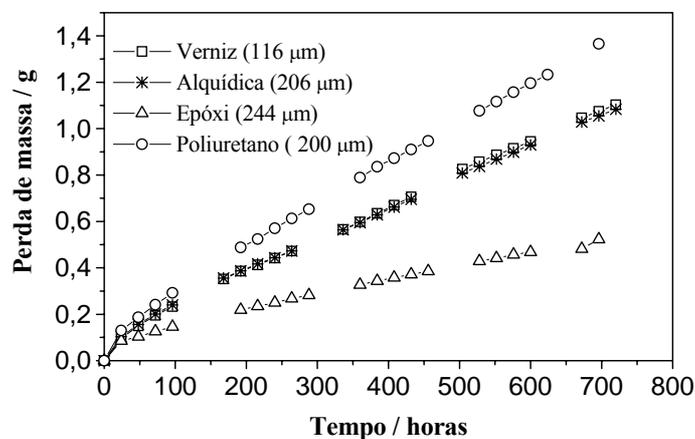


Figura 59: Permeabilidade dos revestimentos: Alquídica, epóxi, poliuretano e verniz de poliuretano.

A tinta poliuretano apresenta a maior perda de massa, seguida pela alquídica e o verniz. A tinta epóxi se mostrou a menos permeável e esse resultado concorda com o seu desempenho.

Xu e col [39] estudaram o comportamento do vapor de água em revestimentos alquídicos e verniz poliuretano, usando para isto micro balança de cristal de quartzo (QCM) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os autores observaram que não há mudanças visíveis na aparência dos revestimentos no período inicial da absorção de água, mas ocorrem mudanças na estrutura que não são reversíveis. As ligações C=O são enfraquecidas pela ligação de H. Quando o revestimento é atacado por mais moléculas de água ou afetado por calor ou luz, o grupo éster pode ser quebrado. Isto futuramente facilitará as moléculas de água a penetrarem no

revestimento. Quando isto ocorrer, o mesmo empolará e a corrosão por baixo do filme ocorrerá. Este fenômeno provavelmente deve estar ocorrendo no caso das tintas aqui em discussão.

Um fato interessante a ser notado é que as mesmas amostras usadas para a realização do teste de permeabilidade, para as tintas poliuretano e alquídica foram guardadas durante cerca de seis meses em dessecador, depois deste período as amostras foram colocadas em imersão durante quinze dias em água destilada e em seguida secas por 24 horas. Após este procedimento o teste de permeabilidade foi repetido e o resultado é mostrado na figura 60 para a tinta alquídica.

Observa-se que as amostras apresentam valores de permeabilidade semelhantes às medidas iniciais. Isto sugere que as moléculas de água absorvidas pelo revestimento e que se ligaram à matriz polimérica, favorecem um processo de coalescência do filme e isto ocorre de forma reversível. Com efeito, após seis meses é possível obter a mesma permeabilidade das amostras iniciais.

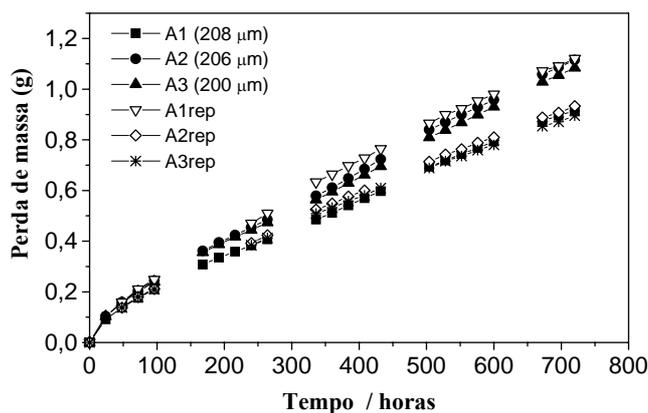


Figura 60: Repetição do ensaio de permeabilidade para a tinta alquídica.

O mesmo comportamento não foi observado para a tinta de poliuretano, fig 61. Após contato com a água a permeabilidade diminui. Isto sugere que o revestimento de poliuretano inicialmente deixa passar eletrólito, mas com o tempo há mudanças estruturais que bloqueiam a passagem/ troca do eletrólito.

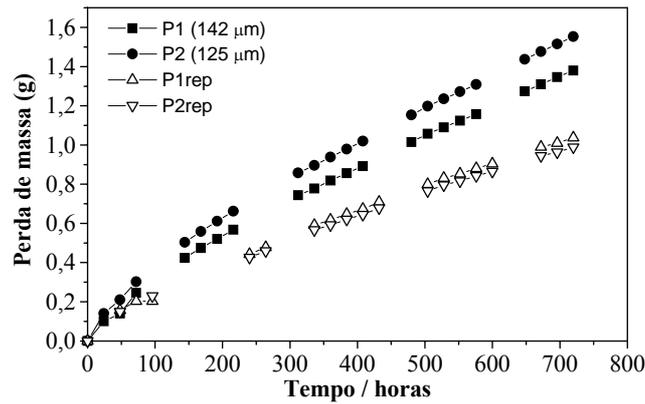


Figura 61: Repetição do ensaio de permeabilidade para a tinta poliuretano.

Este resultado é uma evidência suplementar de que ocorrendo empolamento em áreas específicas, este revestimento uma vez aplicado em amostras de aço, nestes locais passará ocorrer perda de contato entre o eletrólito no interior deste defeito e o seio da solução. Conseqüentemente não há condição para que este tipo de defeito seja detectado pelas impedâncias que estariam medindo um aspecto global da amostra e não estes locais isolados pelo próprio polímero. Isto pode ser evidenciado através das medidas de filme livre, que serão apresentadas no tópico IV-5. Observa-se um leve aumento da resistência seguindo por um comportamento estacionário. Além disso, o aspecto visual do substrato, figura 42, mostra claramente que o ataque se dá por pontos específicos (bolhas), diferentemente do comportamento descrito pela tinta alquídica, onde o aumento da resistência é contínuo e o ataque no substrato é generalizado, figura 21.

IV- 4 IMPEDÂNCIA EM FILMES LIVRE

❖ Tinta Epóxi

As figuras 62-64 mostram os diagramas de impedância para os filmes livres da tinta epóxi.

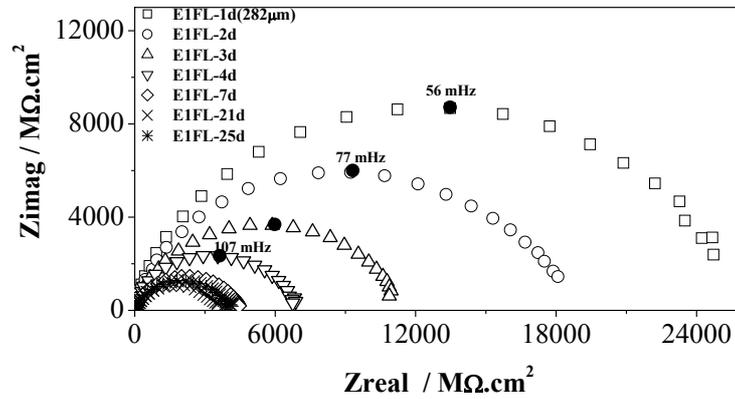


Figura 62: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta epóxi. E₁FL.

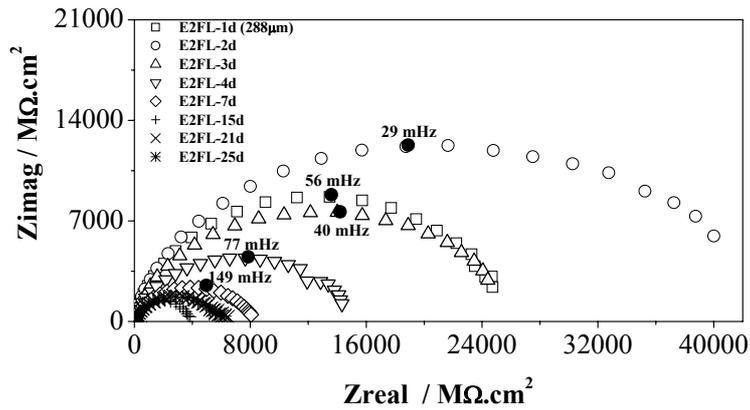


Figura 63: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta epóxi. E₂FL.

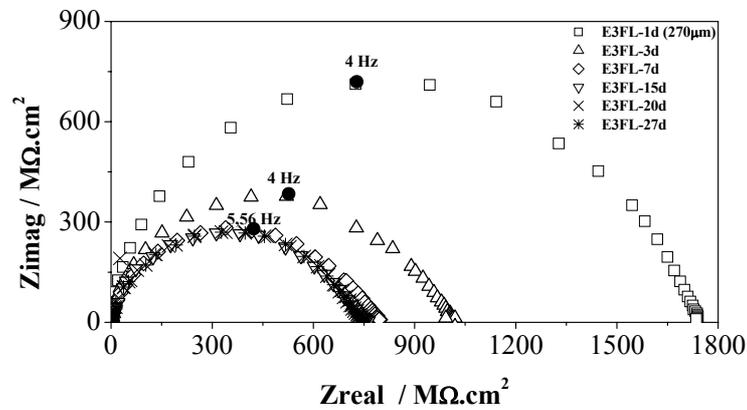


Figura 64: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta epóxi. E₃FL.

Nos filmes livres da tinta epóxi não foram observadas oscilações da impedância como encontrado nos ensaios de imersão total. Portanto, o comportamento descrito por esta tinta no ensaio de imersão está relacionado com a presença do substrato metálico. A figura 65 (a-b) mostra as capacitâncias e as resistências dos filmes livres deste revestimento.

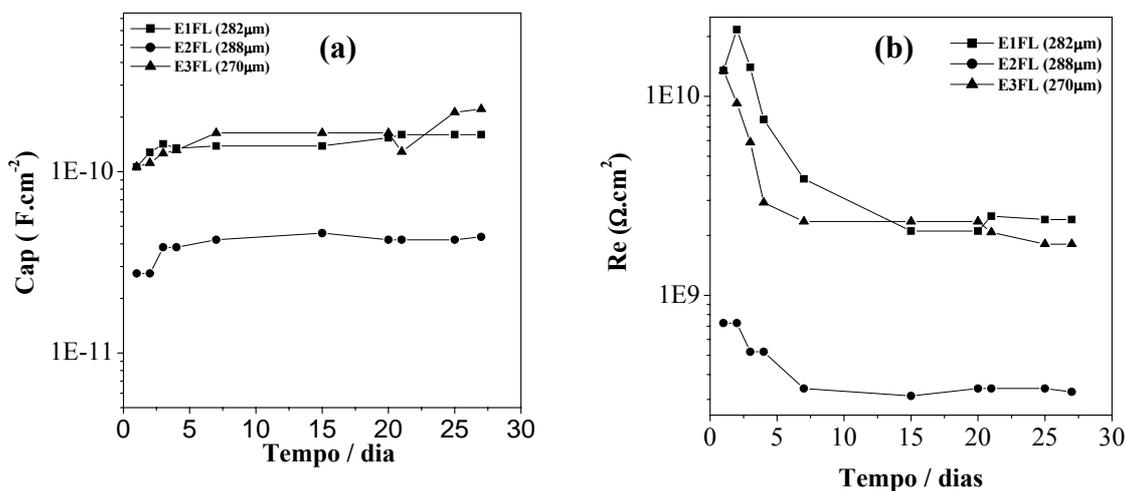


Figura 65: Triplicata para os filmes livres da tinta epóxi. (a) capacitância. (b) Resistência.

O perfil descrito pela capacitância mostra que o filme absorve o eletrólito até os sete primeiros dias de ensaio, enquanto se observa aumento, depois disto a capacitância se mantém praticamente constante. A resistência mostra decréscimo também nos sete primeiros dias e após este período a resistência se estabiliza.

❖ Tinta Poliuretano

As figuras 66-68 mostram os diagramas de impedância para o filme livre da tinta Poliuretano.

O revestimento poliuretano rapidamente atinge um comportamento estacionário. Embora as oscilações observadas nos outros ensaios sejam aqui novamente notadas, é importante observar que os diagramas obtidos sugerem heterogeneidades no filme que tendem a desaparecer com o tempo introduzindo um pequeno aumento na resistência. O rápido comportamento estacionário sugere que a penetração de eletrólito ocorre por pontos muito específicos e que as trocas entre a interface metal/ tinta com o meio externo são muito restritas. Este tipo de comportamento já foi observado por SPENGLER e col [7] e segundo os autores este comportamento se dá especialmente

porque o filme apresenta uma resistência alta. Desta forma as bolhas formadas se constituem em um sistema bastante isolado que não permite a troca do eletrólito ali confinado com o restante da solução. O mesmo fenômeno foi observado no verniz poliuretano, sendo que este atinge um comportamento estacionário ainda mais rápido e as heterogeneidades são menos importantes provavelmente pela ausência de pigmentos. Os diagramas de Nyquist para este revestimento estão representados nas figuras 69-71.

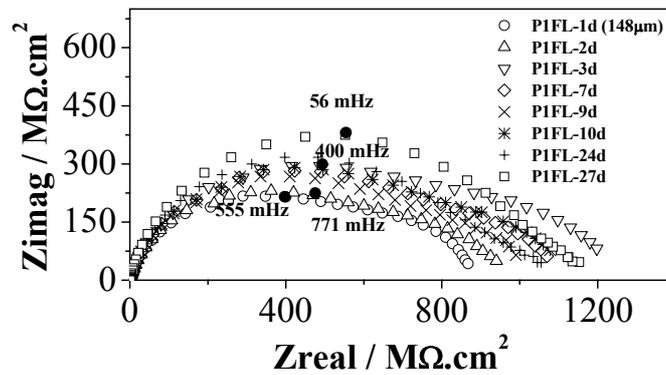


Figura 66: Diagrama de Nyquist para o filme livre da tinta poliuretano. P₁FL

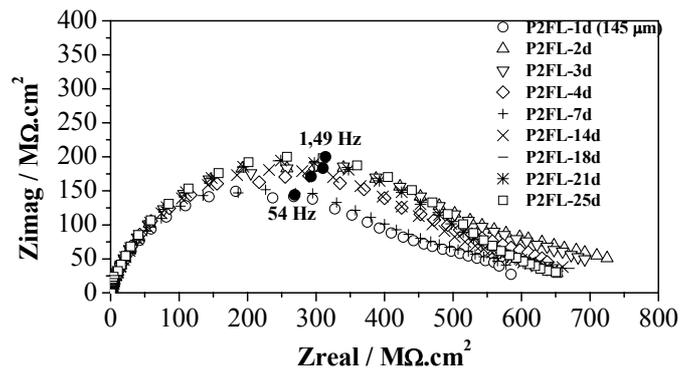


Figura 67: Diagrama de Nyquist para o filme livre de poliuretano. P₂FL

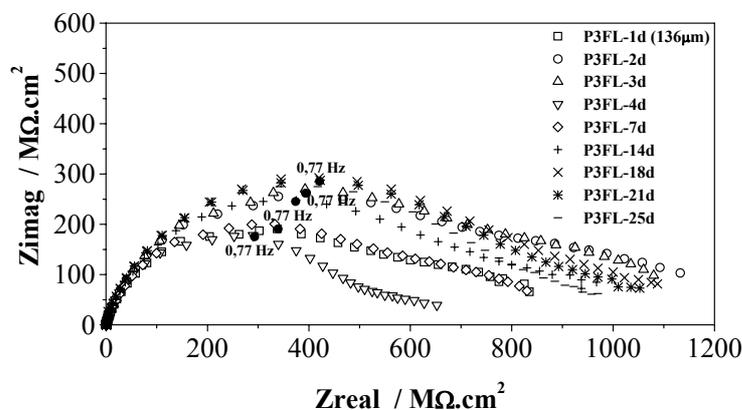


Figura 68: Diagrama de Nyquist para o filme livre de poliuretano. P₃FL

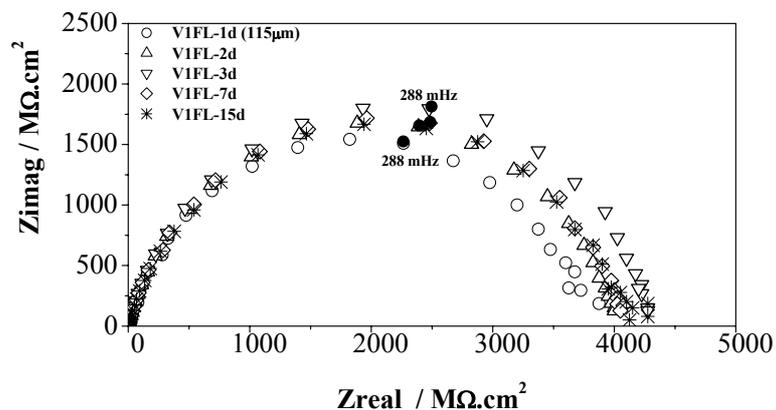


Figura 69: Diagrama de Nyquist para o filme livre do verniz poliuretano. V₁FL.

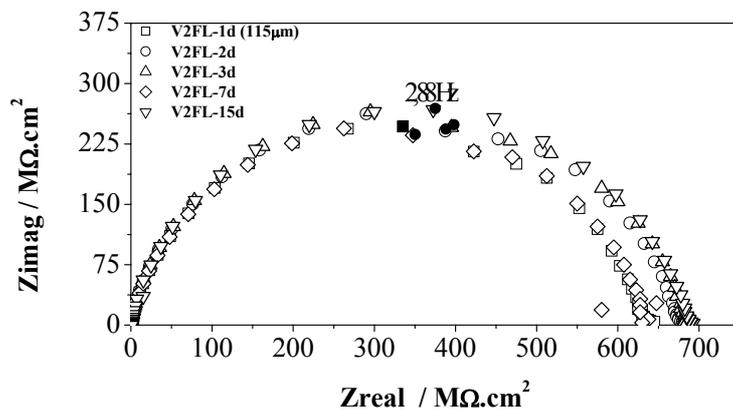


Figura 70: Diagrama de Naquist para o filme livre do verniz poliuretano. V₂FL.

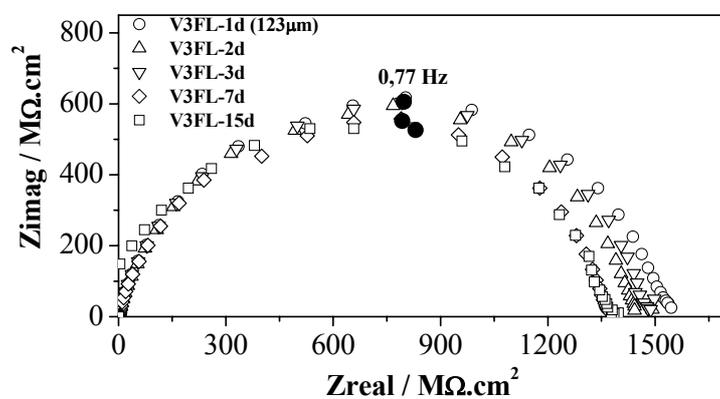


Figura 71: Diagrama de Nyquist para o filme livre do Verniz poliuretano. V₃FL

As figuras 72-73 apresentam as capacitâncias e as resistências dos filmes da tinta poliuretano e verniz poliuretano respectivamente.

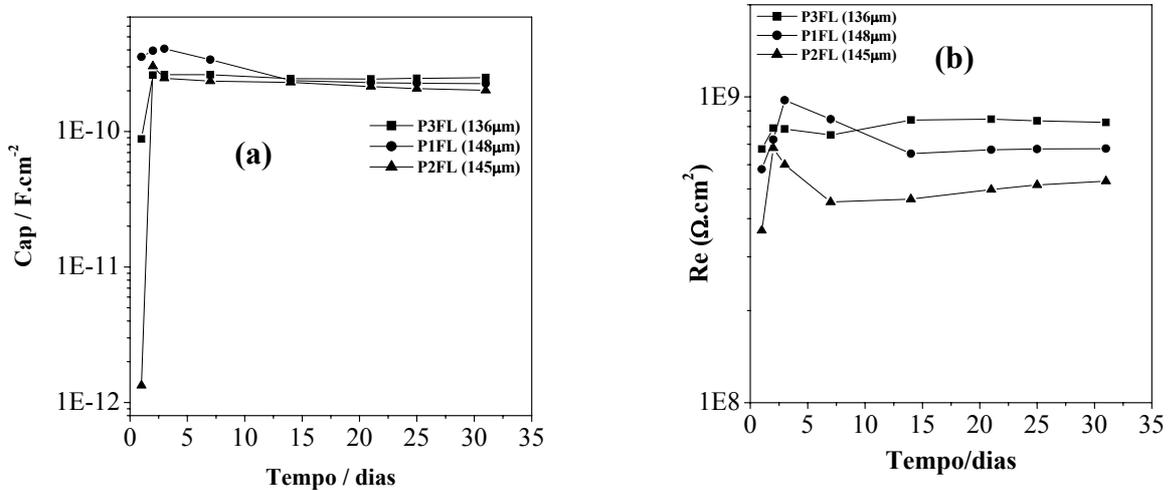


Figura 72: Triplicata para os filmes livres da tinta poliuretano. (a) capacitâncias, (b) resistências.

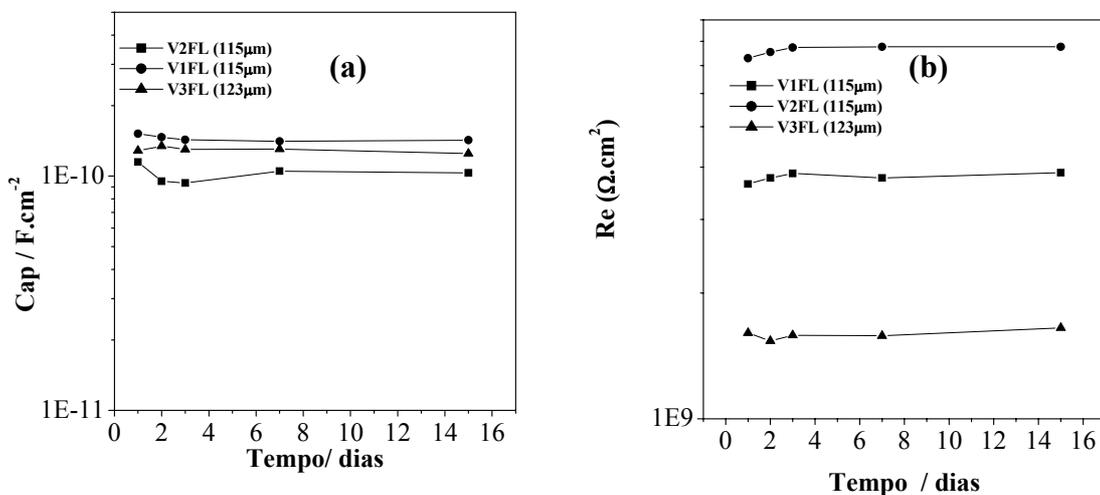


Figura 73: Triplicata para os filmes livres do verniz poliuretano. (a) capacitâncias, (b) resistências.

A capacitância mostra um aumento inicial e logo após esta fase um patamar. A resistência praticamente não varia. Para o verniz a capacitância se mostra estacionária logo no período inicial. A resistência também se mostra bastante estável.

Finalmente, é importante agora fazer uma análise crítica da literatura, principalmente aquele envolvendo impedâncias, na área de tintas.

A grande maioria dos trabalhos de tintas utilizando impedâncias tem como objetivo maior fazer classificação da qualidade, isto é, do desempenho, das diferentes tintas. Para isto, utiliza-se um circuito elétrico como mostrado na figura 74.

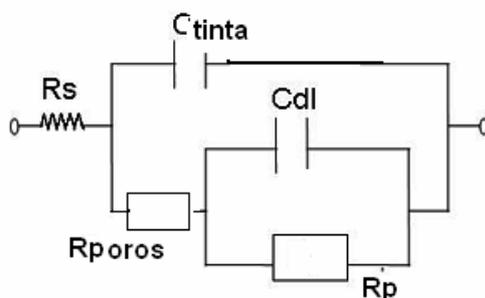


Figura 74: Simplificação do circuito proposto por Epelboin em 1976.

Este circuito é uma simplificação de um outro mais geral primeiramente proposto por Epelboin et al em 1976. Neste circuito C_{tinta} representa a capacitância do filme da tinta, R_{poros} a resistência nos poros desta tinta e em série com ela a capacitância da dupla camada (C_{dl}) e a resistência de polarização R_p . Na realidade está erradamente colocada neste circuito, pois deveria nos conceder R_t , a resistência de transferência de carga, e não R_p .

O objetivo da maioria dos trabalhos é de ajustar (*fitting*) este circuito aos resultados experimentais obtidos com as tintas em função do tempo de imersão. Retira-se desta forma, basicamente, o comportamento de C_{tinta} e R_{poros} em função do tempo de imersão. Normalmente, C_{tinta} aumenta com a absorção de água enquanto que R_{poros} diminui devido a este mesmo processo. Quanto mais lentos forem estes aumento (C_{tinta}) e diminuição (R_{poros}) melhor seria a tinta. Infelizmente esta utilização da impedância para classificar tintas fez com que muito pouco se explorasse para melhor entender os diferentes tipos de tintas anticorrosivas utilizadas tecnologicamente. Em nosso laboratório já foi mencionado em trabalhos anteriores que, este comportamento “clássico” da diminuição de R_{poros} e aumento do C_{tinta} nem sempre é observado [7]. Além disso, não há correlação absoluta entre aparecimento de defeito e diminuição de R_p . Nossos resultados corroboram com esta versão crítica anterior. O polímero de poliuretano mostra que esta correlação nem sempre existe. Além deste aspecto, a tinta alquídica tem um comportamento completamente contrário a esta visão clássica do aumento de C_{tinta} e diminuição do R_{poros} . Com efeito, vimos que C_{tinta} aumenta, assim como o seu R_{poros} . É obvio que não há uma generalidade do comportamento das tintas

que possa ser resumida em um único circuito como o da figura 74. Classificar diferentes tipos de tintas sem maiores estudos envolvendo uma bateria de testes, antes da impedância de amostras em imersão total, é absolutamente necessário para se ter um mínimo de segurança ao se prever o comportamento de um material pintado.

V-CONCLUSÃO.

- ✓ O aumento da resistência da tinta alquídica está vinculado à natureza do polímero e não a fenômenos ocorrendo na interface metal / tinta. A presença do oxigênio é importante, mas depende da presença do eletrólito. As mudanças estruturais introduzidas na película parecem ser reversíveis.
- ✓ Os resultados sugerem que a falta de coerência entre as medidas de impedância e o surgimento de falhas nas amostras revestidas com a tinta poliuretano também está relacionada com mudanças estruturais devido à presença do eletrólito.
- ✓ Os resultados sugerem ainda que, para a tinta poliuretano, pequenas heterogeneidades / pontos frágeis que inicialmente facilitam a penetração do meio corrosivo até o substrato, desaparecem bloqueando o contato entre a interface metal / tinta e o meio externo. As mudanças estruturais introduzidas na película parecem ser irreversíveis.
- ✓ A técnica de impedância eletroquímica é uma excelente ferramenta para monitoração do comportamento de revestimentos orgânicos. Contudo, explicações para a variação dos parâmetros eletroquímicos exigem conhecimentos sobre os processos físico - químicos na película durante exposição.
- ✓ Revestimentos que apresentam comportamentos não-clássicos de impedância não admitem “modelagem” com circuitos equivalentes.
- ✓ O uso de técnicas analíticas complementares é absolutamente indispensável, uma vez, que estas técnicas em conjunto com a impedância eletroquímica, podem oferecer melhores explicações ao comportamento não-clássico destes revestimentos.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMO. B. D, ROMAGNOLI. R, DEYÁ. C et al, “High Performance Water-based Paints with Non-toxic Anticorrosive Pigments”, *Progress in Organic Coatings* v.45, pp 389-397, 2002.
- [2] HU. J. M, ZHANG. J. Q, CAO. C. N, “Determination of water Uptake and Diffusion of Cl⁻ ion in Epoxy Primer on Aluminum Alloys in NaCl Solution by electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Progress in Organic Coatings* v. 46, pp 373-279, 2003.
- [3] NUNES. L. DE. P, LOBO. A.C. O, *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*, ed 1, Brasil, Livros Técnicos e Científicos, 1990
- [4] GENTIL, V. *Corrosão*, Livros técnicos e Científicos. Editora S. ^a, Rio de Janeiro, 1997.
- [5] MARGARIT. I. C. P, *Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a Forma de filmes Livres e aplicadas sobre Aço-Carbono*, Tese de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.
- [6] BIERWAGEN. G, TALLMAN. D, LI. J et al, “EIS Studies of Coated Metals in Accelerated Exposure”, *Progress in Organic Coatings* v. 46, pp 148-157, 2003.
- [7] SPENGLER. E, FRAGATA. F. L, MARGARIT. I. C. P et al, “Corrosion Protection of Low Toxicity Paints”, *Progress in Organic Coatings* v. 30, pp 51-57, 1997.
- [8] VALENTINELLI. L, VOGELSANG. J, OCHS. H et al, “Evaluation of barrier Coatings by Cycling Testing”, *Progress in Organic Coatings* v. 45, pp 405-413, 2002.
- [9] CASTELA. A. S, SIMÕES. A. M, “Assessment of Water Uptake in Coil Coatings by Capacitance Measurements”, *Progress in Organic Coatings* v. 46, pp 55-61, 2003.
- [10] PARK. J. H, LEE. G. D, OOSHIGE. H et al, “Monitoring of water Uptake in Organic Coatings Under Cyclic Wet-Dry Condition”, *Corrosion Science*, v. 45, pp 1881-1894, 2003.
- [11] WESTING. E.P.M.V, FERRARI.G.M, et al, *Corrosion Sci.*v36,pp,1991.
- [12] DEFLORIAN.F, FREDRIZZI.L et al, *Corrosion* v 54,pp 598, 1998.

- [13] PÉREZ. C, COLLAZO. A, IZQUIERDO. M, et al., “Characterization of the barrier properties of different paint systems. Part I. Experimental set – up and ideal Fickian diffusion”, *Progress in organic coatings* ,v 36, pp 102-108 , 1999.
- [14] PÉREZ. C, COLLAZO. A, IZQUIERDO. M, et al., “Characterization of the barrier properties of different paint systems. Part II. Non – ideal diffusion and water uptake kinetics”, *Progress in organic coatings* ,v 37, pp 169-177 ,1999.
- [15] SEKINE. I, YUASA. M, HIROSE. N et al, “Degradation Evaluation of Corrosion Protective Coatings by Electrochemical, Physicochemical and Physical Measurements”, *Progress in Organic Coatings* v.45, 1-13, 2002.
- [16] PEN. C. L, LACABANNE. C, PÉBÈRE. N, “Structure of Waterborne Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy and a Thermostimulated Current Method: Influence of Fillers”, *Progress in Organic Coatings* v.39, pp 167-175, 2000.
- [17] PEN. C. L, LACABANNE. C, PÉBÈRE. N, “Characterisation of Water-based Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Progress in Organic Coatings* v. 46, pp 77-83, 2003.
- [18] BACON. R. C, J.J SMOTH and F. m. RUGG, *Ind.Eng. Chem.*, 1948, 40,16
- [19] F. WORMWELL and D. M. BRASHER, *J. of Iron and Steel Institute*, February, 141, 1950.
- [20] J. E. O. MAYNE, *J. OF the Soc . of Chem. /ind.*,1947,66, 93
- [21] BEAUNIER. L, EPELBOIN, LESTRADE I, J. C. and H. Takenouti, *Surf Technol.*,v 4 (1976) 237.
- [22] WOLYNEC, S., “*Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*”, 1 ed., Brasil, Edusp, 2003.
- [23] MARGARIT. I. C. P, *Sobre o uso de Revestimentos e Proteção Catódica*, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil,1997.
- [24] DEFLORIAN. F, FEDRIZZI. L, ROSSI.S, et al, “Organic Coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends”, *Electrochimica Acta*, v44, pp 4243-4249, 1999.
- [25] GONZÁLEZ. S, ROSCA. I. C. M, SOUTO. R. M, “Investigation of the characteristics of Pigments in Alkyd Coatings on Steel”, *Progress in Organic Coatings* v. 43, pp 282-285, 2001.

- [26] KITTEL. J, CELATI. N, KEDDAM. M et al, “New Methods for the Study of Organic Coatings by EIS New Insights into Attached and Free Films”, *Progress in Organic Coatings* v. 41, pp 93-98, 2001.
- [27] ORDINE. A, ACHETE. C. A, MATTOS. O.R et al, “Magnetron Sputtered SiC Coatings as Corrosion Protection Barriers for Steels”, *surface Coatings e Technology* v. 133-134, pp 583-588, 2000.
- [28] BONNEL. K, PEN. C. L, PÉBÈRE. N, “EIS Characterization of Protective Coatings on Aluminium alloys”, *Electrochim Acta* v. 44, pp 4259-4267, 1999 *apud in* PEN. C. L, LACABANNE. C, PÉBÈRE. N, Characterization of Water-based Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Progress in Organic Coatings* v. 46, pp 77-83, 2003.
- [29] SPERRY. P. R, SNYDER. B. S, O’DOWD. M.L, et al “Role of water in Particle Deformation and Compaction in Latex film Formation”, *Langmuir* v. 10, pp 2619-2628, 1994.
- [30] LIN. F, MEIER. D. J, “A study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 1. A Comparison of Wet and Dry Conditions“, *Langmuir* v 10, pp 2726-2733 ,1995.
- [31] HOY. K. L, “Coalescence and Film Formation from Latexes”.,*The Journal of Coating Technology* v. 68, pp 33-37, 1996.
- [32] MARGARIT. I. C. P, MATTOS. O. R, “About Coatings and Cathodic Protection: Properties of the Coatings Influencing Delamination and Cathodic Protection Criteria”, *Electrochimica Acta* v. 44, pp 363-371, 1998.
- [33] KITTEL. J, CELATI. N, KEDDAM. M et al, “Influence of the Coating-Substrate Interactions on the Corrosion Protection: Characterisation by Impedance Spectroscopy of the Inner and Outer Parts of a Coating”, *Progress in Organic Coating* v. 46, pp 135-147, 2003.
- [34] TAYLOR. S. R, “Incentives for using Local Electrochemical Impedance Methods in the Investigation of Organic Coatings”, *Progress in Organic Coating* v 43, pp 141-148, 2001.
- [35] DESTRERI. M. D. G, VOGELSANG. J,et al, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Progress in Organic Coating* v 37, pp 69-81, 1999.

- [36] ASTM D1653- Standard Test Methods for Methods Vapor Transmission of Organic Coatings Films.
- [37] ERICH. S. J. F, LAVEN. J, et al, "Comparison of NMR and onfocal Raman microscopy as coatings research tools", progress in Organic Coatings, v 52, pp 210-216, 2005.
- [38] MUIZEBELT. W. J, HUBERT. J. C, et al, "Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents", *Progress in Organic Coatings*, v 40, pp 121-130,2000.
- [39] XU. Y, YAN. C, DING. J, et al, "Water Vapour in the Coatings of alkyd and Polyurethane Varnish", *Progress in Organic Coatings*, v 45, pp 331-339, 2002.