

PETRO & QUÍMICA

Ano XXXI - nº 319 - 2009

PETROLEO - GÁS - PETROQUÍMICA - QUÍMICA
www.clube-do-petroleo-e-gas.com.br e www.petroquimica.com.br



Manutenção Industrial

Como os novos paradigmas estão reescrevendo a gestão das plantas industriais

Nesta edição:



Revestimentos anticorrosivos para tanques de armazenamento de petroquímicos

Jeferson L. Oliveira

Químico Industrial – Fundação COPPETEC - UFRJ

Walter Souza

Químico – Fundação COPPETEC - UFRJ

Cosmelina G. da Silva

Pós-doutoranda, Prog. de Eng. Metalúrgica e Materiais – PEMM/COPPE - UFRJ

Isabel C. P. Margarit-Mattos

Doutora, Professora – Dep. de Processos Inorgânicos – Escola de Química UFRJ

Oscar R. Mattos

Doutor, Professor, PEMM/COPPE - UFRJ

Joaquim P. Quintela

Mestre, Eng. Químico – Cenpes / Petrobras

Victor Solymossy

Mestre, Químico – Cenpes / Petrobras

Resumo

Foi avaliado o desempenho anticorrosivo de revestimentos que podem ser usados no interior de tanques de armazenamento de petroquímicos. O objetivo é identificar produtos que possibilitem aumentar o intervalo de tempo entre paradas para manutenção. Nos produtos ensaiados incluem-se compósitos e fórmulas com resinas novolac. Os ensaios realizados foram: delaminação catódica e imersão total em água destilada a 40°C, água de formação sintética a 80°C, NaOH 20%, H₂SO₄ 20%, MIBK, etanol e nafta. A avaliação considerou presença de corrosão, empolamento, perda de aderência e propriedades eletroquímicas. Com base nos resultados são feitas considerações sobre adequação de ensaios e procedimentos para as novas gerações de revestimentos anticorrosivos.

1. Introdução

A vida útil de equipamentos metálicos submetidos a ambientes agressivos depende da proteção de suas superfícies. Por isso, constantes inovações de revestimentos protetores com alto teor de sólidos, resinas novolac e compósitos são comuns em vários setores da indústria. As resinas novolac, se comparadas às resinas convencionais, apresentam maior número de grupos funcionais; enquanto as resinas epóxi bisfenol contêm até dois grupos epóxi por molécula, as resinas epóxi novolac podem ter sete ou mais grupos, produzindo uma estrutura com maior grau de entrecruzamento.

Nas indústrias químicas, petroquímicas, de papel e celulose, e outras onde há grandes estruturas metálicas para armazenagem tais como: reservatórios, tanques e diques, há o agravante de paradas para manutenções preventivas que são dispendiosas. Dessa forma, revestimentos com

proposta de maior durabilidade, tempo de cura abreviado e materiais compósitos ganham importância no setor de anticorrosivos (1-4).

Os revestimentos compósitos são carregados com material cerâmico. Os mais comuns contêm vidro na forma de fibra ou flocos, *glass flake*. Sua durabilidade é definida pela durabilidade dos componentes: fibra (ou flocos) de vidro, matriz polimérica e interface (3). A umidade, por exemplo, pode reduzir a resistência mecânica da fibra de vidro e, na resina, aumentar sua plasticidade, iniciar micro-fissuras ou causar inchamento (5, 6).

As propostas comerciais para revestimentos compósitos garantem maior durabilidade, boa estabilidade dimensional numa alta faixa de temperatura, alta força dielétrica e baixa permeabilidade. Contudo, o desempenho desses revestimentos ainda não está bem caracterizado e nem existem ensaios acelerados consolidados que possam ser utilizados para comparar o comportamento desses compósitos com revestimentos tradicionais. Essas mesmas restrições se aplicam às novas gerações de resinas.

Neste trabalho o objetivo é avaliar revestimentos comerciais considerados de altíssimo desempenho para parte interna de tanques de armazenagem de petroquímicos. Todos os revestimentos selecionados possuem alto teor de sólidos e entre eles encontram-se compósitos e fórmulas com resinas novolac.

2. Materiais e Métodos

2.1 – Características dos Revestimentos

Os produtos foram divididos em dois grupos, a saber: um grupo que possui vidro em sua formulação e o outro grupo que não possui.

Tabela 1. Características dos Revestimentos: tipo de resina, espessura seca, presença ou ausência de vidro.

REVESTIMENTO	TIPO DE RESINA		ESP. SECA (µm)
EP1	EPÓXI	NÃO	570 ± 134
EP2		NÃO	764 ± 289
EP3		NÃO	1180 ± 240
EP4		NÃO	870 ± 136
EP5		SIM	942 ± 256
EPN1	EPÓXI NOVOLAC	NÃO	814 ± 168
EPN2		SIM	1123 ± 294
EPN3		NÃO	732 ± 95
EV1	ÉSTER-VINÍLICA	SIM	750 a 2300
EV2		SIM	2490 a 4340
EVN1	ÉSTER VINÍLICA NOVOLAC	SIM	524 ± 146
EVN2		SIM	3600 a 6830
EVN3		SIM	3200 a 3390
EVN4		SIM	1000 ± 136
OX	OXIRANO	NÃO	1134 ± 348
UR	URETANO	NÃO	1140 ± 495

Os revestimentos EV2, EVN2 e EVN3 são aplicados em camadas: primer, argamassa, manta de fibra de vidro impregnada com resina e acabamento. Os demais produtos são bi-componentes e foram aplicados com rolo ou trincha em pelo menos duas demãos em chapas de aço carbono com 10X15 cm e perfil de ancoragem de 70 µm.

2.2 - Ensaios de Imersão

Os ensaios de imersão foram em: água de formação sintética a 80° C (70.000 ppm de cloreto, 21 g/L de acetato de sódio e ajuste de pH até 5 com HCl), água destilada a 40°C, NaOH 20%, H₂SO₄ 20%, nafta aromática, álcool etílico, metil isobutil cetona (MIBK).

A duração dos ensaios de imersão foi de três meses em água de formação sintética e doze meses nos demais.

2.3 - Descolamento Catódico

O ensaio se baseou na Norma ASTM G8. As amostras foram imersas em solução simuladora de água de formação e polarizadas catodicamente no potencial de -1,378 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). A delaminação foi medida para amostras em triplicata após 1, 2 e 3 meses de ensaio. A área delaminada foi fotografada e medida por

tratamento de imagens utilizando o programa IMAGE-PRO PLUS 4.5.

2.4 - Avaliação de Desempenho

O desempenho dos revestimentos foi avaliado por impedância, perda de aderência (pull-off, ASTM D 4541), corrosão e empolamento (ASTM D 714).

Impedância: As medidas foram feitas com controle potencióstático no potencial de circuito aberto. A faixa de frequências selecionada foi de 40kHz até 4mHz. A amplitude da perturbação em potencial variou entre 10 e 20 mV. O equipamento utilizado foi um FEMTOSTAT FAS2 da GAMRY Instruments Inc..

Perda de Aderência: foram feitas medidas antes e após os ensaios, com equipamento PATTI 110 Coatings and Adhesive Tester, pistão F8.

Corrosão: Os casos de corrosão foram observados nos ensaios de perda de aderência ou após esmerilhamento e ataque químico de uma pequena área do revestimento.

Os resultados de resistência, capacitância e aderência são apresentados na forma de diagramas de barras, sempre comparando as amostras ao final de cada ensaio com as amostras que caracterizaram o estado inicial de cada revestimento.

3. Resultados e Discussões

Com o objetivo de facilitar a visualização dos resultados foi adotado o critério de sombrear com amarelo os dados dos revestimentos sem vidro e sombrear com azul os dados dos revestimentos com vidro.

3.1 - Desempenho em função do meio de imersão:

Na Tabela 2 estão os resultados da inspeção visual das amostras após os ensaios de imersão. Nenhum revestimento apresentou corrosão aparente. Alguns apresentaram empolamento (E) e corrosão no substrato (C). O grau de empolamento está indicado logo abaixo da letra E. Os resultados das medidas de aderência são apresentados na Tabela 3 e Figura 1.

Ensaios com temperatura:

Os ensaios mais agressivos foram aqueles com temperatura mais elevada (imersão em água destilada a 40°C e água produzida a 80°C). Os revestimentos que não apresentaram empolamento, corrosão ou problemas de aderência nesses ensaios foram EPN3 e EV1.

Os revestimentos EPN1 e EVN4 também não apresentaram nem empolamento nem corrosão. No entanto, apresentaram perda de aderência ao final desses ensaios conforme mostrado na Tabela 3. Os valores das tensões de ruptura são em torno de 15 MPa para EPN1 e 10 MPa para EVN4, vide Figura 1.

Tabela 2: Desempenho ao final dos ensaios de imersão.

E: Empolamento; C: Corrosão no substrato

Revestimento	Ensaio										
	Água 40°C	Nafta	Mibk	Etanol	NaOH 20%	H ₂ SO ₄ 20%	Água de formação 80°C				
Grupo de Epoxis											
EP1		C									C
EP2	E 2M	C									
EP3			E 2MD		E 2MD	C				E 2M	
EP4		C	E 2MD	C	E 2MD	C					C
EP5	E 4M	C			E 2M		E 4MD				
Grupo de Epoxis Novolac											
EPN1			E 2F								
EPN2	E 8D	C					E 8D				
EPN3											
Grupo de Éster Vinílicas											
EV1											
EV2		C	E 2F								C
Grupo de Éster Vinílicas Novolac											
EVN1		C									
EVN4											
EVN3					E 4M						C
EVN2							E 2F				C
Grupo de Oxirano											
OX	E 2M										
Grupo de Uretano											
UR		C	X*	X*		C					C

* Amostras retiradas com 5 dias de ensaio. O revestimento não resistiu ao meio.

Tabela 3: Medidas de aderência.

Tipo de Ruptura: C: Coesão; A: Aderência com exposição do substrato; G: Cola

Revestimento	Cond. Iniciais	Água 40°C	Nafta	Mibk	Etanol	NaOH 20%	H ₂ SO ₄ 20%	Água de formação 80°C
Grupo de Epoxis								
EP1	C	A	C	C	C	C	C	A
EP2	A	A	A	A	A	A	A	A
EP3	C	A	C	A	A	G	G	C
EP4	G	A	G	A	A	A	G	A
EP5	C	A	C	C	A	C	C	C
Grupo de Epoxis Novolac								
EPN1	C	G	G	C	A	G	A	A
EPN2	C	A	A	C	C	C	C	C
EPN3	C	C	C	C	C	A	C	C
Grupo de Éster Vinílicas								
EV1	C	C	C	C	C	C	C	C
EV2	C	C	C	C	C	C	C	C
Grupo de Éster Vinílicas Novolac								
EVN1	A	C	A	C	A	A	C	C
EVN4	C	C	C	C	A	C	C	A
EVN3	C	C	C	C	C	C	C	C
EVN2	C	C	C	C	C	C	C	C
Grupo de Oxirano								
OX	A	A	A	A	A	A	A	A
Grupo de Uretano								
UR	C	C	A	*	A	C	G	C

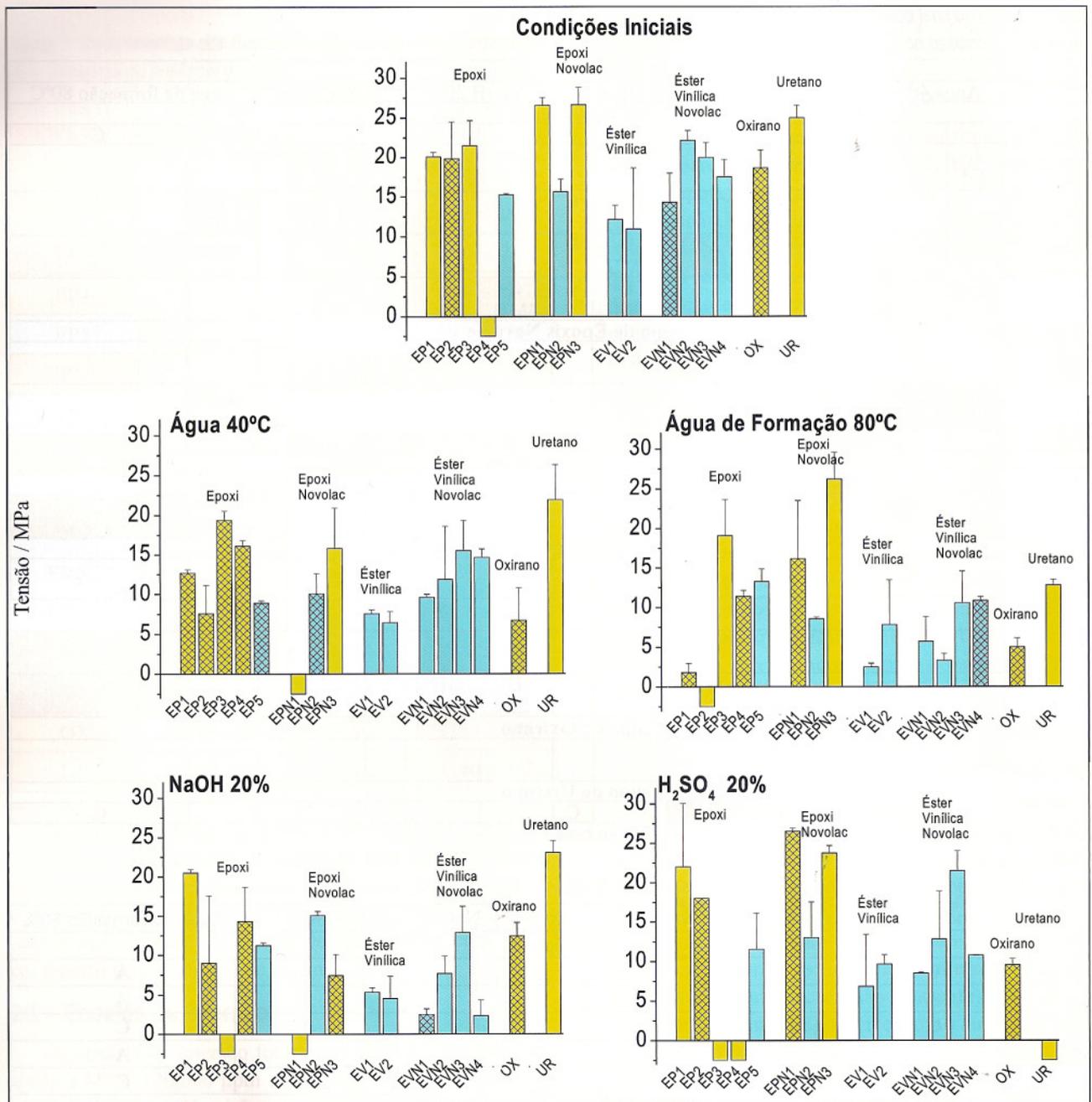
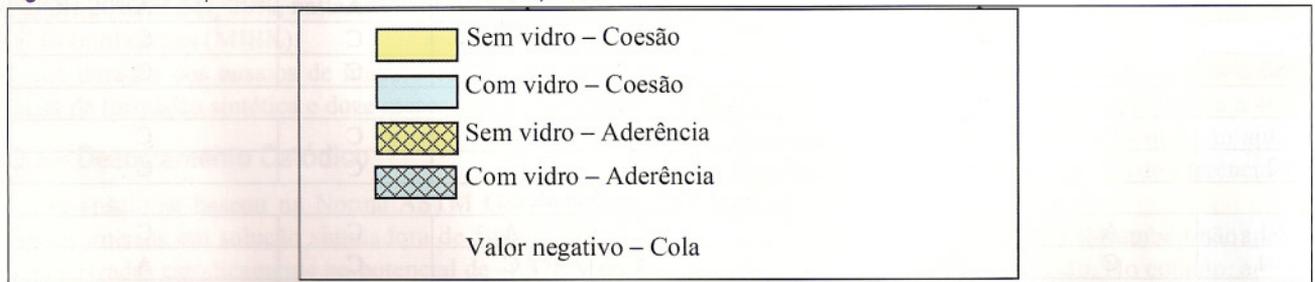


Figura 1: Aderência após ensaios de imersão em meios aquosos.



Na Figura 2 estão as resistências obtidas em amostras não ensaiadas (medida inicial) e após imersão nos meios aquosos (medida final). Na Figura 3 estão os valores de capacitância, vide item 2.4. Inicialmente não se observa nenhuma diferença significativa entre os revestimentos.

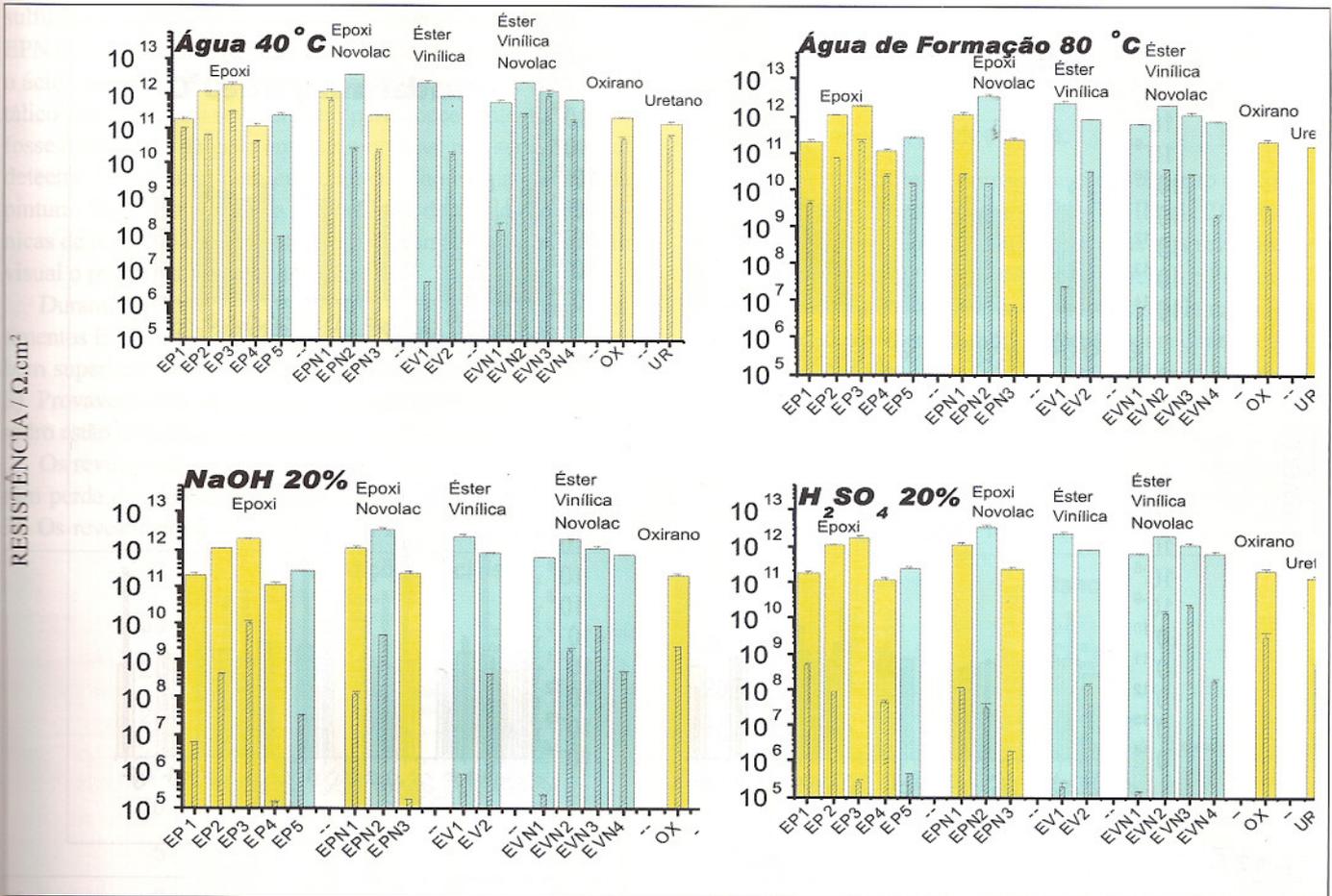
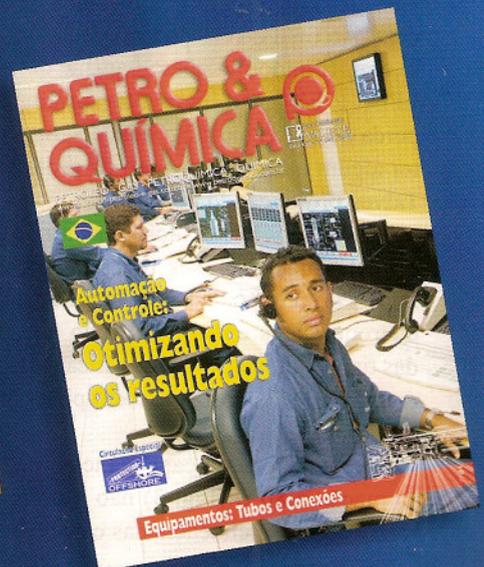
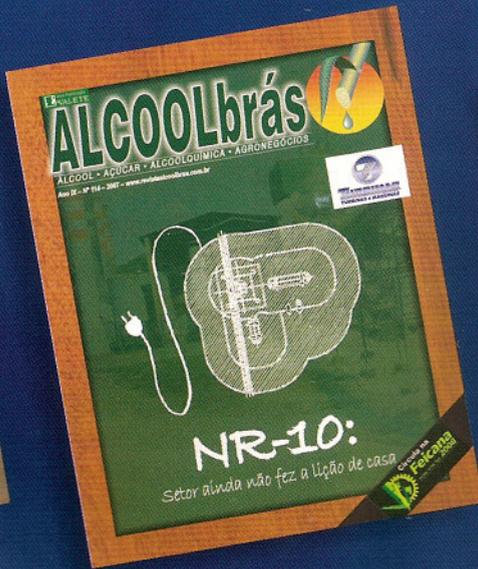


Figura 2: Resistência após ensaios de imersão em meios aquosos.

	Medida inicial sem vidro
	Medida inicial com vidro
	Medida final



... estão cada vez melhores!!!

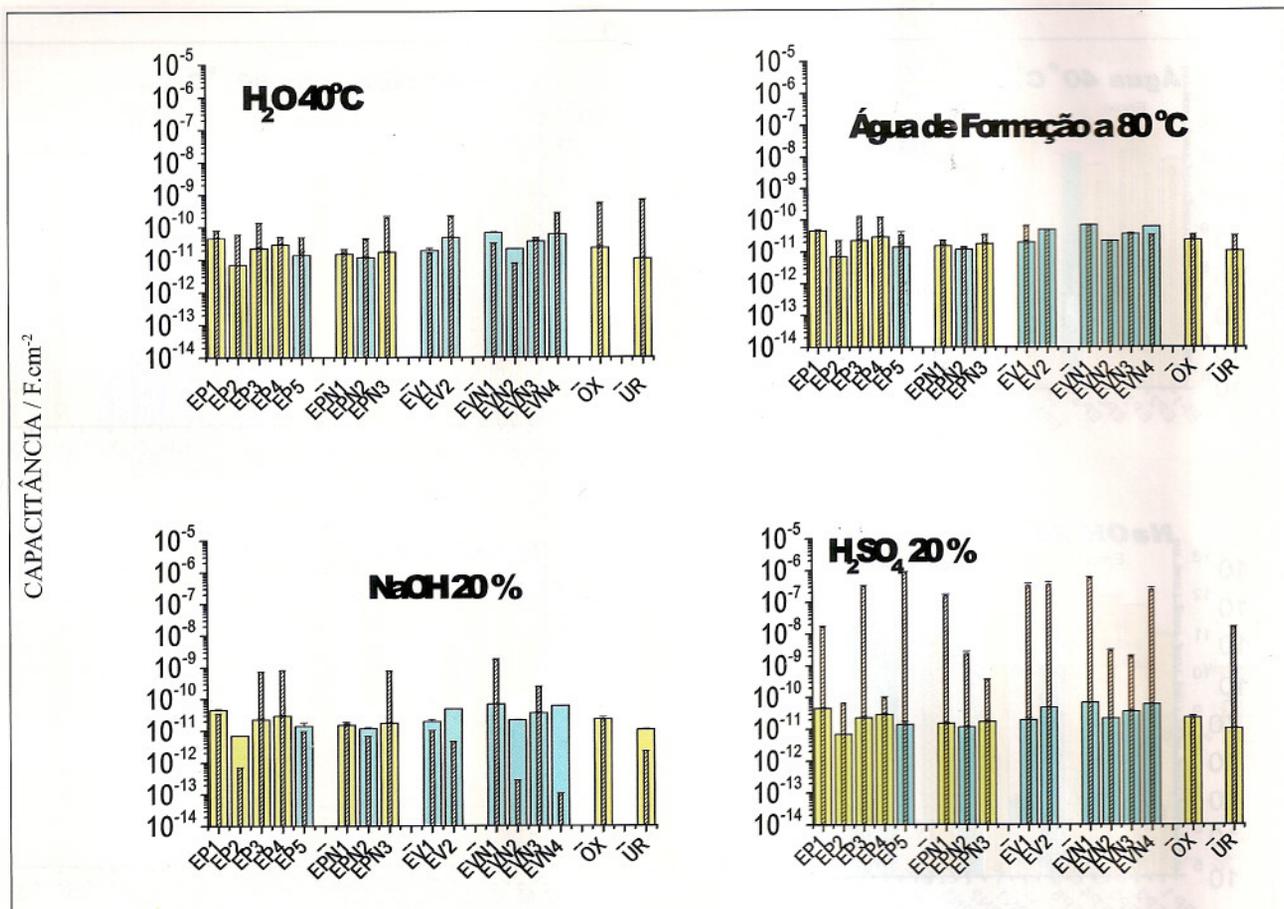
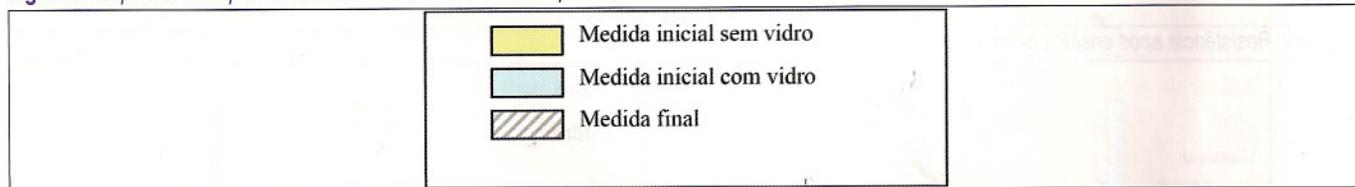


Figura 3: Capacitância após ensaios de imersão em meios aquosos.



Em água de formação, a diminuição de resistência mais acentuada foi para as tintas EPN3, EV1 e EVN1. Com efeito, as resistências iniciais, que estavam entre 10¹¹-10¹² Ω.cm², diminuíram cerca de quatro ordens de grandeza. Ao final do ensaio as resistências estavam entre 10⁶-10⁷ Ω.cm². É importante lembrar que dois desses revestimentos, EPN3 e EV1 não apresentavam empolamento, corrosão ou perda de aderência até o final do ensaio. Portanto, eles devem ter algum outro mecanismo de proteção que não só barreira. Talvez prolongando por mais tempo os ensaios, ou desenvolvendo ensaios acelerados, permitindo o avanço do processo de deterioração desses revestimentos, fosse possível obter relações mais conclusivas entre a variação dos parâmetros eletroquímicos e o desempenho dos revestimentos. Análise das tintas líquidas, com identificação dos pigmentos e ensaios com extratos aquosos também poderiam auxiliar nessa interpretação.

As variações de capacitância em H₂O a 40°C e água de formação a 80°C (Fig. 3) não são da mesma magnitude das resistências. A tendência das capacitâncias é aumentar, o que

geralmente é associado à absorção de eletrólito, com consequente aumento da constante dielétrica. No entanto, a passagem de eletrólito pelo revestimento em direção ao metal pode lixiviar espécies que promovam sua passivação e/ou introduzir mudanças estruturais na película. Nesses casos até mesmo diminuição da capacitância pode ser observada. Após imersão em NaOH, onde provavelmente ocorre passivação, as diminuições de capacitância foram observadas em vários revestimentos, vide Fig. 3.

Ensaio em H₂SO₄ e NaOH:

Não foi observado nenhum caso de corrosão nesses dois meios (Tabela 2). Isso não significa que o eletrólito não atingiu o substrato metálico.

No caso da soda, ela pode passivar o metal e não se observar produtos de corrosão volumosos. Essa passivação pode estar associada às diminuições de capacitância apontadas na Figura 3, para alguns revestimentos.

No caso do ácido, os produtos de corrosão são íons em solução e também não se observam produtos sólidos volumosos.

Com relação ao desempenho desses revestimentos no ácido sulfúrico é importante relatar um fato observado em amostra de EPN1. Houve falha no isolamento de bordas de uma amostra e o ácido penetrou, consumindo completamente o substrato metálico. No entanto, o revestimento permaneceu íntegro. Se não fosse a diferença de peso entre as amostras, não seria possível detectar o problema; nem empolamento houve na camada de pintura. Esse fato ressalta a importância da utilização de técnicas de inspeção instrumentadas, pois numa simples inspeção visual o problema passaria despercebido.

Durante a imersão em soda houve empolamento nos revestimentos EP5, EPN2 e EVN2 (Tabela 2). Esse empolamento foi bem superficial e não implicou em perda de aderência (Tabela 3). Provavelmente, os revestimentos carregados com flocos de vidro estão mais suscetíveis ao ataque químico pela soda.

Os revestimentos OX, EP4, EPN3, EP2 e EVN1 apresentaram perda de aderência no ensaio de imersão em soda (Tabela 3). Os revestimentos OX, EPN1 e EP2 apresentaram perda de

aderência em ácido sulfúrico. Na verdade, os problemas de aderência relatados para OX, EP2 e EVN1 não podem ser atribuídos exclusivamente à ação do meio corrosivo, pois mesmo amostras não ensaiadas já apresentavam problemas neste sentido.

Ensaio em etanol, mibk e nafta:

Nenhum revestimento apresentou empolamento ou corrosão no substrato durante imersão em nafta (Tabela 2). Somente problemas de aderência foram detectados nos revestimentos EP2, EVN1, EPN2, UR e OX (vide Tabela 3 e Figura 4).

As resistências não foram muito afetadas pela nafta (Fig. 5). Na Fig. 6 observa-se diminuição de capacitância para vários revestimentos. Isso também foi verificado em mibk. Conforme comentado anteriormente, esses produtos podem ter reagido com as películas de algumas tintas, gerando mudanças estruturais. Não houve relação direta entre a ocorrência de defeitos e essas variações de capacitância. Em etanol as diminuições de capacitância foram menos frequentes.

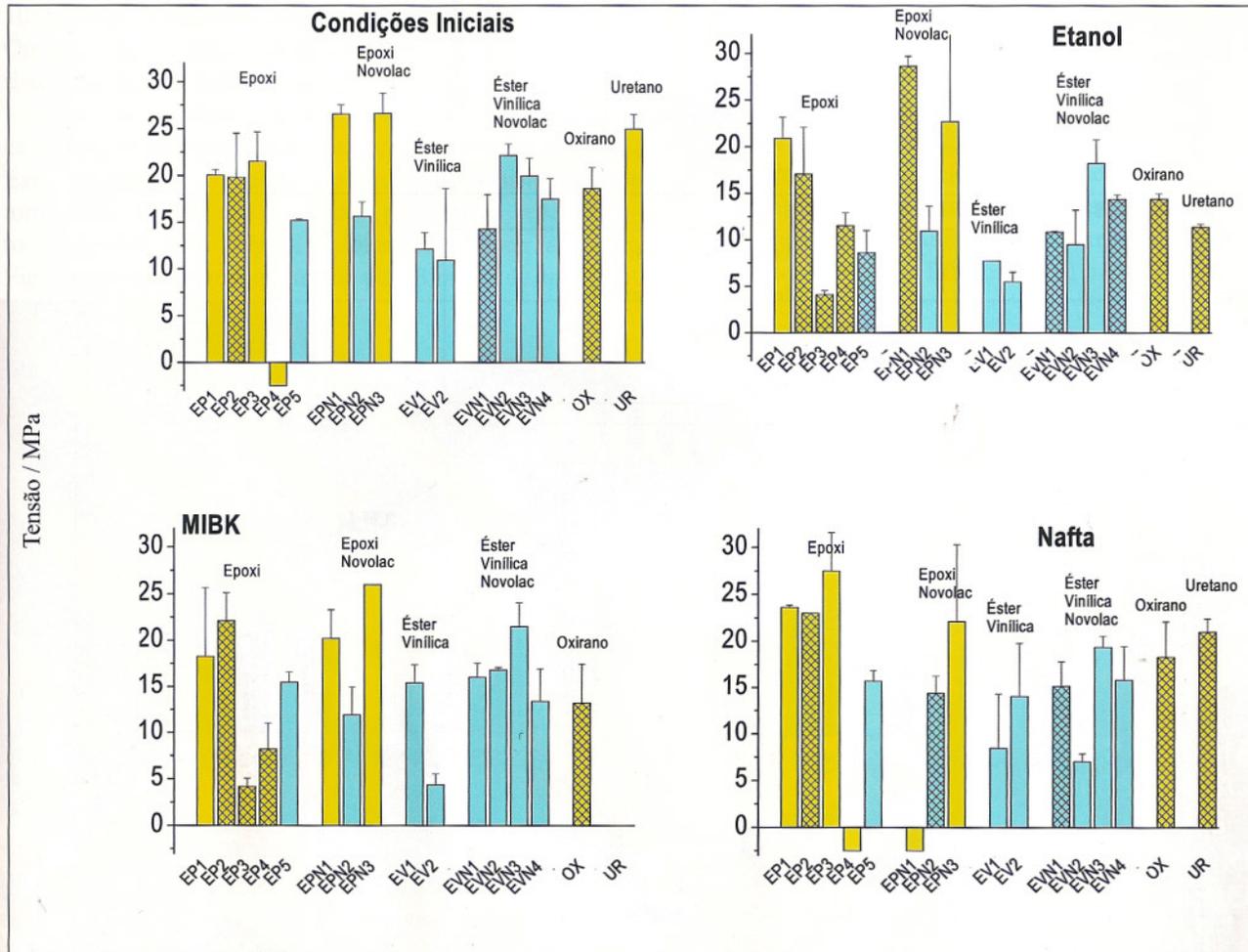
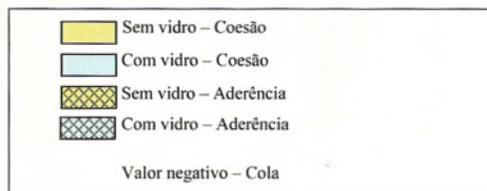


Figura 4: Aderência após ensaios de imersão em meios orgânicos.



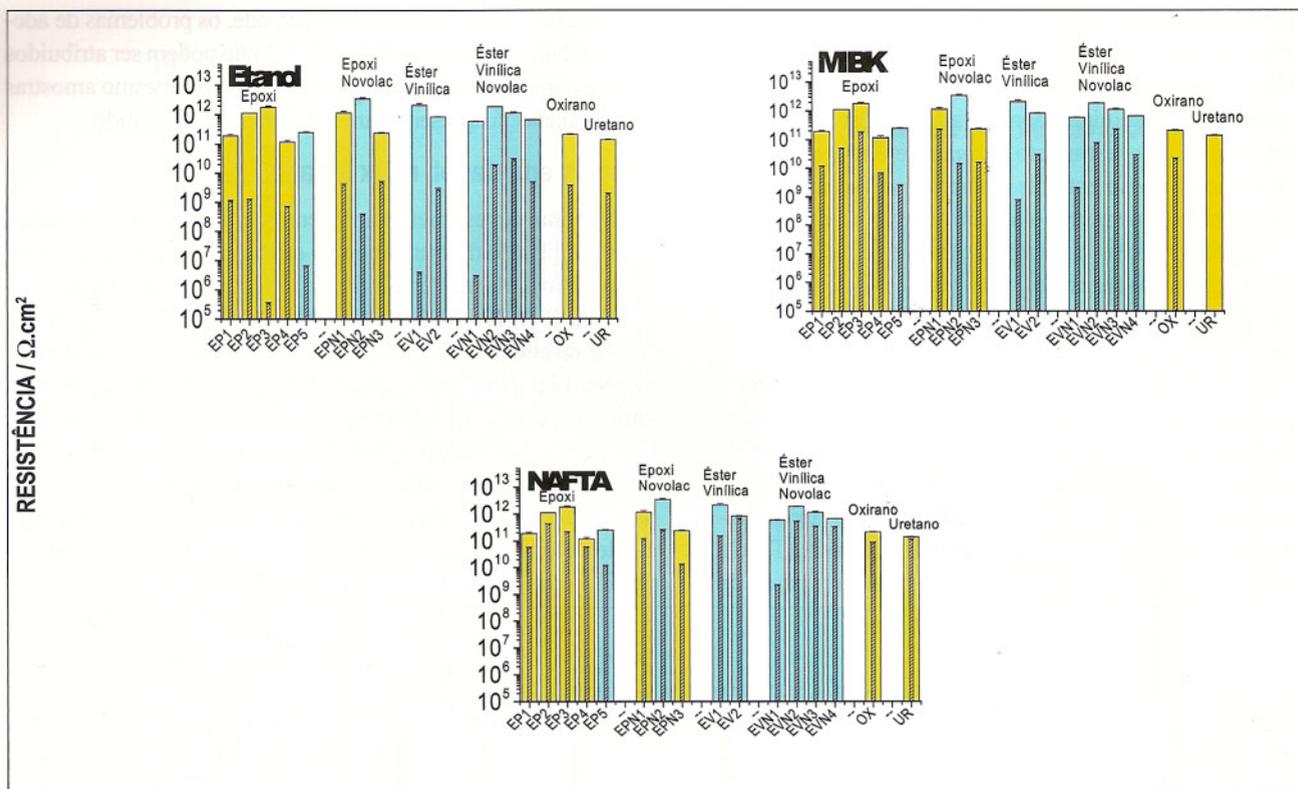


Figura 5: Resistência após ensaios de imersão em meios orgânicos.

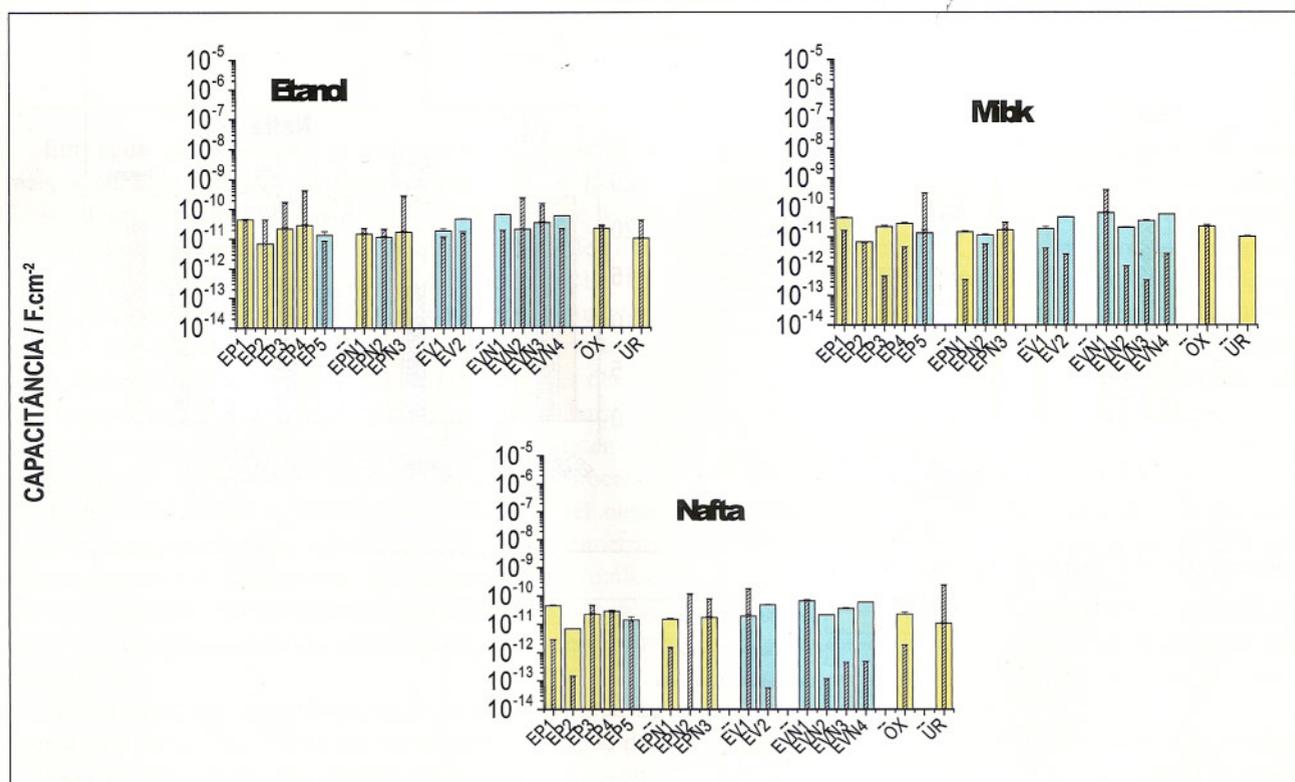
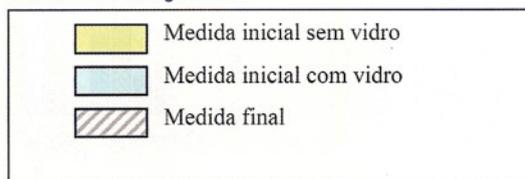


Figura 6: Capacitância após ensaios de imersão em meios orgânicos.

3.2 – Descolamento catódico:

Na Fig. 7 estão os resultados de descolamento catódico. O avanço da delaminação está expresso em diâmetro equivalente (DE). Esse parâmetro foi calculado a partir da área total de delaminação, menos a área do furo introduzido propositalmente nas amostras.

Os revestimentos mais suscetíveis à delaminação catódica foram o OX, UR, EPN1, EP2 e EP4. A Tabela 3 indica que OX e EP2 já apresentavam problemas de aderência desde a aplicação. Portanto, o avanço da delaminação deve ser muito facilitado. O mesmo não ocorreu para EVN1 que também se caracteriza por baixa aderência desde a aplicação. Na verdade, o comportamento de EVN1 se diferencia dos demais em água de formação. A Fig.1 mostra que em condição inicial, a tensão associada à aderência era de 15 MPa. Após o ensaio em água de formação, as forças de coesão baixaram para cerca de 5 MPa. Na Fig.2, verifica-se que enquanto as resistências de OX, EP2, EPN1 e UR se mantinham acima de $10^9 \Omega.cm^2$, a resistência de EVN1 diminuiu para $10^7 \Omega.cm^2$. Ou seja, suas propriedades de barreira diminuíram significativamente durante imersão na água de formação.

O meio alcalino gerado pela polarização catódica também interfere com as propriedades de EVN1. Essa afirmação se baseia no valor de resistência em torno de $10^5 \Omega.cm^2$ medido para este revestimento em NaOH 20% (Fig.2). É interessante notar ainda na Fig.7 que o descolamento medido para 3 meses de ensaio foi

menor que para 1 ou 2 meses. Todos esses dados sugerem reatividade entre EVN1, água de formação e meio alcalino. Essa reatividade inibe o avanço da delaminação catódica.

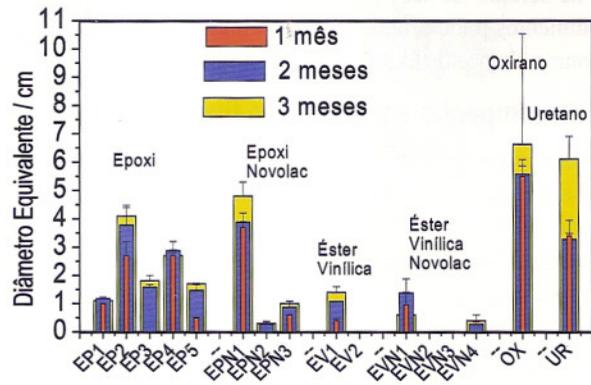


Figura 7: Descolamento catódico em água de formação sintética.

A Norma Petrobras N-2680 aprova revestimentos com descolamento máximo de 1 cm, após 30 dias de ensaio realizado de acordo com a Norma ASTM G8. Na Fig.7, entre os dezesseis revestimentos ensaiados, onze atenderiam à Norma Petrobras com a ressalva de que o eletrólito utilizado foi água de produção sintética. Esse eletrólito reproduz melhor a condição de serviço para o revestimento. Aumentando o tempo de ensaio para 2-3 meses, constata-se que EP3, EP5, EV1 e EVN1 não mais seriam

DIGA NÃO À CORROSÃO!

USE PRODUTOS EM FIBRA DE VIDRO ENMAC

ELETROCALHAS
LEITOS PARA CABOS
PERFILADOS
GRADES DE PISO
ESCADAS E DEGRAUS
BANQUETAS
PERFIS DIVERSOS
PROJETOS ESPECIAIS

GARANTIA ENMAC
100%
QUALIDADE

Tel.: (11) 2489-5200
www.enmac.com.br

ENMAC

aprovados. Esses resultados exemplificam a importância de uma permanente avaliação por parte dos grandes usuários de anticorrosivos sobre a adequação do uso de normas internacionais na etapa de seleção de seus produtos. Uma simples adaptação de procedimentos pode proporcionar resultados mais pertinentes e aumentar a chance de êxito em suas escolhas.

3.3 – Desempenho em função do tipo de resina:

Essa análise deve ser vista com restrição, pois não temos garantia de que é só a natureza química da resina que está variando. Numa tentativa de minimizar a influência de variações nas formulações, vamos comparar produtos de um mesmo fabricante.

Os revestimentos EP4 e EPN3 (epóxi) têm o mesmo fabricante e o primeiro apresentou empolamento e corrosão no substrato para 4 (quatro) dos 7 (sete) meios ensaiados (Tabela 2). Ao passo que EPN3 (epóxi novolac) não apresentou empolamento nem corrosão. Em se tratando de aderência, EPN3 apresentou, novamente, melhor desempenho que EP4, exceto para o meio de NaOH. O melhor desempenho de EPN3 em relação a EP4 em meios com temperatura elevada já era esperado, tendo em vista que este último tem sua temperatura de operação limitada a 50°C, enquanto que EPN3 está limitado a 90°C, segundo informação de seus boletins técnicos. Em água de formação a temperatura ambiente e com substrato polarizado catodicamente, EP4 apresenta menor aderência e, portanto, maior tendência à delaminação catódica do que EPN3 (Fig.7).

EP2 e EPN1 também se diferem por ser o primeiro epóxi e o segundo epóxi novolac. O revestimento com resina novolac apresenta desempenho superior nos ensaios de aderência após ensaios de imersão em meios orgânicos (Fig.2).

Esses resultados sugerem que a resina epóxi novolac melhorou o desempenho dos revestimentos em comparação à resina epóxi simples.

EVN2 (éster vinílico novolac) e EV2 (éster vinílico) que também são de um mesmo fabricante, seguem a mesma tendência citada anteriormente. No ensaio de aderência, EVN2 (novolac) apresentou maiores valores de tensão. Em meio ácido e nos meios orgânicos, o desempenho de EVN2 é superior, de maneira que também para a resina éster vinílica, os resultados sugerem que a fórmula novolac implementa o desempenho dos revestimentos.

3.4 – Desempenho em função da presença de flocos de vidro:

Essa análise também deve ser vista com restrição, pois não é só a presença de flocos de vidro que varia entre as formulações. Contudo, entre dezesseis revestimentos ensaiados, oito possuem flocos de vidro. Em termos de desempenho, não existe uma influência conclusiva. O efeito mais marcante da presença de flocos de vidro está na diminuição das forças de coesão dos revestimentos (vide Figs. 1 e 4).

4. Conclusões e Considerações Finais

De acordo com os resultados apresentados pode-se veri-

ficar que:

- 1) Houve a identificação de três revestimentos que apresentam problemas de aderência desde a etapa de aplicação, são eles: EP2, EVN1 e OX.
- 2) O revestimento UR não pode ser utilizado na presença de MIBK.
- 3) Para armazenamento de hidróxido de sódio deve-se evitar a utilização de revestimentos com flocos de vidro.
- 4) Numa análise entre os produtos ensaiados, resguardadas as diferenças nas formulações dos revestimentos, verificou-se um tendência dos produtos formulados com resinas novolac, tanto epóxi quanto éster vinílica, apresentarem melhor desempenho em comparação às resinas simples.
- 5) Houve tendência de diminuição nas forças coesivas nos revestimentos que contém flocos de vidro, fato que não teve influência conclusiva sobre o desempenho de proteção anticorrosiva nos ensaios realizados neste trabalho. Contudo, sugere-se uma avaliação criteriosa por parte dos fabricantes sobre a influência do teor e tamanho de partícula dos materiais cerâmicos sobre o desempenho anticorrosivo dos revestimentos.

Todas as conclusões em relação a desempenho estão relacionadas com o tempo e o tipo de ensaio. Um trabalho para verificar a progressão das falhas relatadas seria interessante, uma vez que todas se apresentaram em estágio inicial.

É importante enfatizar que as propriedades anticorrosivas de um revestimento dependem não só de sua formulação, mas também de sua adequação às condições de uso. Esse trabalho mostra que existem excelentes produtos disponíveis no mercado, com potencial de atender a necessidade industrial de diminuir paradas para manutenção. No entanto, sua adequação requer avaliação laboratorial. Nesse sentido, existe a necessidade de desenvolvimento de ensaios acelerados para essa nova classe de revestimentos.

As novas gerações de revestimentos com alto teor de sólidos, resinas multifuncionais, adição de compósitos, etc. poderiam ser classificadas como de altíssimo desempenho. Isso porque tais revestimentos facilmente seriam aprovados em critérios convencionais de seleção do tipo resistir a 2000 horas de névoa salina. As altas espessuras, propriedades mecânicas e resistência química desses revestimentos dificultam a detecção de falhas por inspeções visuais. Essas considerações justificam também investimentos em técnicas instrumentadas para inspeção.

5. Referências Bibliográficas

- 1- RAY, B. C., Journal of Applied Polymer Science 100 (3): 2062-2066, May 5 2006.
- 2- CAO Y.; Cameron J., Journal of Reinforced Plastics and Composites 25 (4): 347-359 2006.
- 3- KARBHARI, V. M.; Chin, J. W.; Hunston, D.; Benmokrane, B.; Juska, T.; Morgan, R.; Lesko, J. J.; Sorathia, U.; Reynaud, D., Journal of Composites for Construction 7 (3): 238-247 AUG 2003.
- 4- KAJORNCHAPPUNNGAM, S.; Gupta, R. K.; Gangarao, H. V. S., Journal of Composites for Construction 6 (1): 61-69 FEB 2002.
- 5- GAUTIER, L.; Mortaigne B.; Bellenger V., Composites Science and Technology 59 (16): 2329-2337, 1999.
- 6- SCHUTTE, C. L., Materials Science and Engineering (13) 265-323 Nov 1994.