

Comparação do comportamento de proteção de duas tintas comerciais contendo partículas de zinco

P. H. L. Garcia e I. Costa

IPEN/CNEN-SP

Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo-SP

E-mail : icoستا@net.ipen.br

phgarcia@net.ipen.br

Resumo

Neste estudo o comportamento de proteção de duas tintas comerciais contendo partículas de zinco é comparado em um meio agressivo simulador de uma atmosfera marítima. O teor de zinco na película seca das duas tintas utilizadas correspondeu a 77% e 95% em peso. A duração do período de proteção catódica foi avaliada por meio de medidas do potencial galvânico e de densidade de corrente galvânica em função do tempo de exposição ao meio corrosivo. Para as medidas de potencial e corrente galvânicos foi assumido um par representando a amostra de aço com o revestimento de zinco e uma área descoberta do aço. Os resultados mostraram que a tinta com teor mais elevado de zinco conferiu proteção catódica ao substrato por um período mais longo. Além disso, a densidade de corrente galvânica associada ao par galvânico contendo a tinta com maior teor de zinco foi superior e apresentou uma diminuição mais lenta em comparação ao outro par galvânico avaliado. Após o término do período de proteção catódica, verificou-se que a superfície exposta do substrato ficou protegida por um período adicional, atribuído ao um mecanismo de inibição e /ou barreira, devido aos produtos de corrosão do zinco.

Palavras-chave: Tintas ricas em zinco, Proteção catódica, inibidores de corrosão

Abstract

In this study, the protection behaviour of two commercial paints has been compared containing zinc particles in an aggressive environment which simulates a marine atmosphere. The zinc content in the dry coating of the two paints used corresponded to 77 and 95 (wt) %. The cathodic protection period was evaluated by means of galvanic potential and galvanic current density measurements, as a function of time of exposure to the corrosive environment. A galvanic couple representing the coated steel and an exposed area of the substrate was used for the measurements of galvanic potential and galvanic current density. The results showed that the cathodic protection period associated to the couple including the paint of higher zinc content had a longer duration, comparatively to the other galvanic couple studied. Besides, the galvanic current density related to the couple with the high zinc paint was larger and its decrease with time was slower than that of the other evaluated couple. After the cathodic protection period was concluded, the bare steel was still protected for an additional period, which was attributed to an inhibition and or barrier mechanism due to the corrosion products of zinc.

Keywords: zinc based coatings, , cathodic protection, inhibitors

Introdução

Nos últimos anos, verificou-se um aumento crescente na concentração de pigmentos em tintas, principalmente as que contêm zinco, com a finalidade de aumentar o período de proteção catódica do revestimento, devido ao maior contato elétrico entre as partículas de zinco do revestimento e estas com o substrato ⁽¹⁻⁵⁾.

Os revestimentos conhecidos como tintas ricas em zinco, contêm cerca de 75 a 95% em peso de pós de zinco metálico e o ligante utilizado pode ser orgânico, como por exemplo epóxi, epóxi/poliamida, fenólica/poliamida, borracha clorada, ou inorgânico como resinas alquídica e silicato de etila ⁽⁶⁻⁸⁾. Estes tipos de revestimentos encontram aplicações na proteção de aços comuns em meios marítimos e industriais ^(9,10).

Uma das principais características práticas da utilização das tintas com alto teor de zinco, está relacionada com sua aplicação ao substrato de aço, que é mais fácil em relação a outros revestimentos à base de zinco, tais como zinco eletrodepositado ou o galvanizado por imersão à quente. Os revestimentos eletrodepositado e galvanizado por imersão à quente requerem processos dispendiosos e altamente insalubres quando aplicados à superfície do substrato. Já as tintas apresentam maior facilidade na aplicação, principalmente em situações de manutenção e reparo.

Os mecanismos pelos quais as tintas ricas em zinco protegem o aço foram inicialmente propostos por Mayne na década de 40 ⁽⁴⁾. Todavia, os primeiros experimentos para comprovar suas teorias são da década de 60. Mayne ^(4,11,12) estabeleceu que em tintas com elevados teores de zinco, o contato elétrico entre as partículas metálicas do revestimento e no aço, era realizado logo após a imersão no eletrólito. Consequentemente, qualquer dissolução do zinco resultaria na proteção catódica das regiões expostas do aço (substrato). Observou-se, infelizmente, que este mecanismo era de curta duração devido à perda de contato elétrico entre as partículas de zinco e o aço. Mayne também sugeriu que após um curto período de ação galvânica, a proteção do aço era mantida pelo efeito inibidor dos sais de zinco que eram precipitados nas regiões descobertas do substrato. Desde então, vários outros pesquisadores ^(1-3,5,7,13-20) estudaram as propriedades protetoras das tintas ricas em zinco e suas observações confirmaram a existência de um estágio de proteção catódica, seguido por um segundo estágio de proteção destes revestimentos.

Existem dois mecanismos principais propostos na literatura para explicar este segundo estágio de proteção. O primeiro estabelece que os sais básicos de zinco, que são depositados durante o estágio de proteção catódica, atuam como inibidores químicos ⁽²⁾, conforme havia sido proposto por Mayne. O segundo mecanismo propõe que os produtos de corrosão do zinco obstruem os poros dos revestimentos, e portanto, reduzem o transporte iônico através do revestimento ^(3,7).

O objetivo deste trabalho foi o de comparar o comportamento de proteção conferido por duas tintas comerciais contendo partículas de zinco, uma de elevado teor (em peso) na película seca (95 %) e outra com um teor mais baixo (77 %).

Materiais e Métodos

Medidas de potencial e corrente galvânica

A metodologia empregada para caracterizar o período de proteção catódica dos revestimentos consistiu em se conectar o aço carbono com revestimento para proteção sacrificial, de $0,9 \text{ cm}^2$ de área exposta (área anódica) a um aço carbono (área catódica), com área exposta de $30,2 \text{ mm}^2$. A área de $0,302 \text{ cm}^2$ corresponde a um risco de aproximadamente 10 cm de comprimento, que expõe o substrato, como mostra a figura 1.

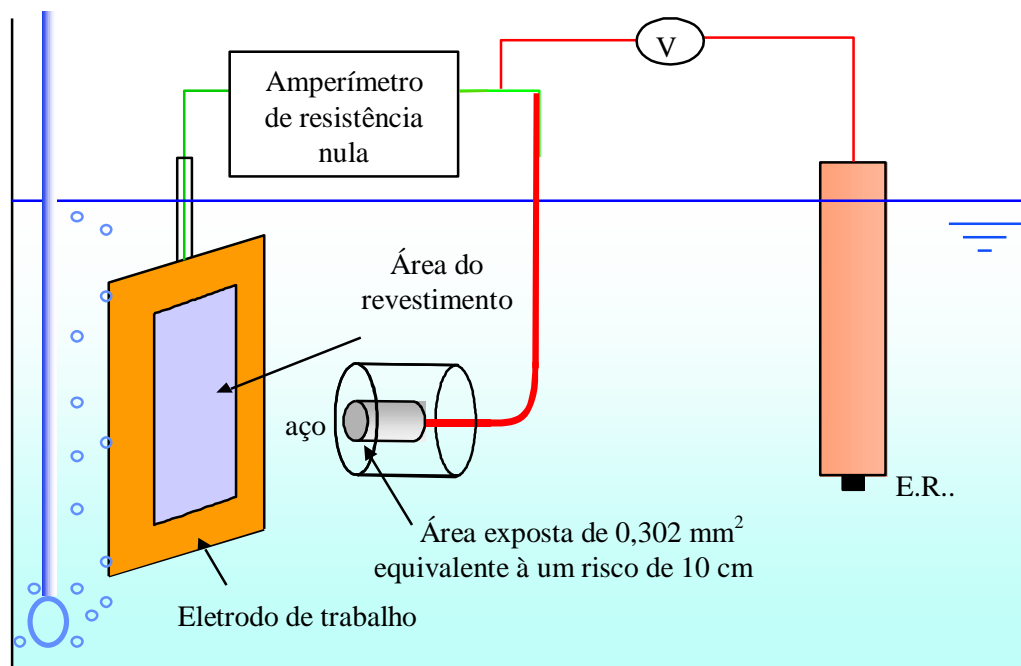


Figura 1 - Esquema ilustrativo do arranjo experimental utilizado.

Após os dois eletrodos, com e sem revestimento, serem conectados, a medida de corrente galvânica, em uma solução 3,5% em peso de NaCl, pôde ser facilmente realizada através da utilização de um amperímetro de resistência nula.

Caracterização do revestimento

Para caracterizar a camada do revestimento antes e após o ensaio de imersão, realizou-se análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A morfologia das camadas dos revestimentos foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

O material utilizado como anodo consistiu de amostras de uma chapa de aço carbono comum, cuja composição nominal é dada na tabela 1, revestidas com as tintas contendo zinco.

A superfície das amostras para aplicação das tintas foi jateada até um acabamento Sa 2.5 (ISO 8501-1:1988, SIS 05 5900)⁽²¹⁾.

Tabela 1 - Composição nominal da chapa de aço utilizada (% em peso).

C	Mn	S	P	Fe
0,17 - 0,23	0,60 - 0,90	0,05 máx	0,04 máx	balanço

Como catodo foi utilizada uma barra cilíndrica de aço carbono comum, com 6,2 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, sendo esta soldada a um fio de cobre, de 2,5 de diâmetro e com dupla camada de isolamento. Após o catodo ser soldado, este foi embutido em resina “epofix”, deixando apenas uma área correspondente à $0,302 \text{ mm}^2$, para exposição ao eletrólito, conforme ilustra a figura 1.

O anodo também foi conectado a um fio de cobre, sendo em seguida isolado, em toda região da superfície que não deveria entrar em contato com o meio corrosivo, com uma mistura de resina e cêra de abelha, deixando somente uma área de $0,9 \text{ cm}^2$ para ser exposta à solução corrosiva.

Revestimentos

Neste estudo foram comparadas duas tintas comerciais com teor correspondente a 77% e 95% em peso de zinco. A tabela 2 apresenta os resultados da análise química, por EDS, dos elementos dispersos nas tintas estudadas. A tinta com 77% em peso de zinco correspondeu a uma tinta bicomponente cuja resina é a base de silicato de zinco, e a de 95% em peso de zinco corresponde a uma tinta monocomponente.

Tabela 2. Análise por EDS dos elementos dispersos nas tintas.

Revestimentos	% em peso			
	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
Tinta com baixo teor de zinco (75% de Zinco em peso)	9,3	11,9	1,2	77,4
Tinta com alto teor de zinco (95% de Zinco em peso)	-	-	-	95,4

Após aplicação e secagem das tintas, a espessura da película seca do revestimento foi medida com o auxílio de uma sonda Elcometer 300, e os resultados estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Revestimentos investigados e respectivas espessuras.

Tipos de revestimentos	Espessura (μm)
Tinta com baixo teor de zinco (77% de Zinco em peso)	$115,0 \pm 3$
Tinta com alto teor de zinco (95% de Zinco em peso)	$121,0 \pm 9$

O meio do ensaio consistiu de uma solução 3,5% em peso de NaCl.

Resultados e discussão

Em meios marítimos, o potencial limite de proteção galvânica entre o zinco e o aço é de -775 mV ECS^(22,23), sendo possível obter-se uma indicação da duração do período de proteção catódica a partir da curva do potencial galvânico em função do tempo. A figura 2 apresenta os valores de potencial galvânico em função dos primeiros minutos de ensaio. O par galvânico, logo após imersão na solução de ensaio (3,5% em peso de NaCl), adquiriu valores de potencial próximos ao do zinco. Com o tempo de imersão, entretanto, o potencial se desloca para valores característicos do ferro. O par galvânico aço e aço revestido com a tinta 77% de zinco, apresentou inicialmente valores inferiores ao par galvânico aço / aço revestido com a tinta 95% de zinco.

Os valores comparativamente elevados do par galvânico aço-aço revestido com tinta 95% de zinco, seguido pelo deslocamento para valores típicos do zinco, pode estar indicando o tempo de penetração do eletrólito no revestimento e consequentemente, molhamento das partículas de zinco.

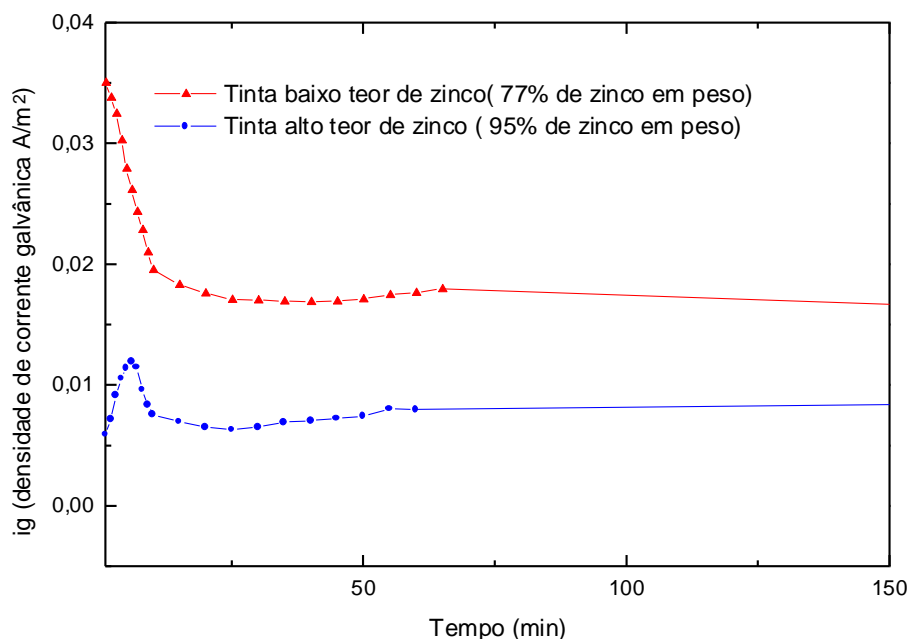


Figura 2. Potencial do par galvânico nos primeiros minutos de ensaio.

A figura 3 apresenta os valores de potencial galvânico para maiores tempos de ensaio, correspondentes aos dois pares galvânicos estudados. Com base no potencial de proteção catódica para o zinco em meios marítimos, verificou-se que a tinta com 77% de zinco apresentou menor período de proteção catódica, sendo possível quantificar o período de proteção catódica em 7 dias para a tinta com 77% de zinco e 15 dias para a tinta com 95% de zinco.

O fato das tintas com menor teor de zinco apresentarem menor período de proteção catódica, pode ser explicado pela diferença do teor de zinco no revestimento e pela quantidade de partículas interconectadas⁽⁴⁾.

A figura 4 apresenta a secção transversal da camada dos revestimentos estudados, antes das amostras serem ensaiadas. Pode-se verificar que a tinta com 77% de zinco apresenta partículas de maior tamanho em relação à tinta com 95% de zinco, e menor contato entre elas.

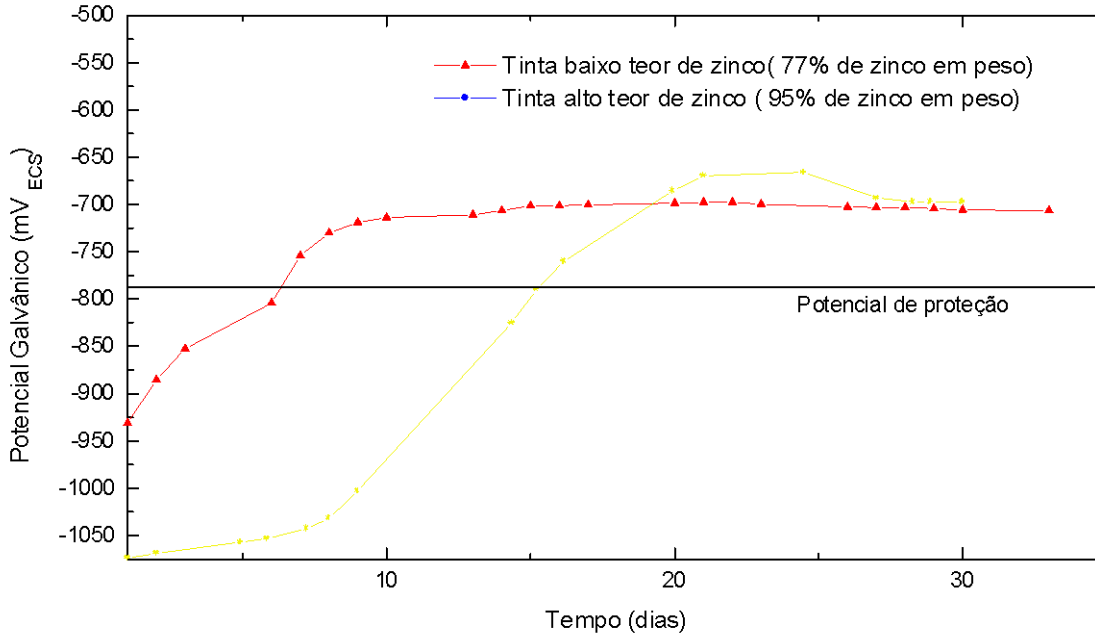
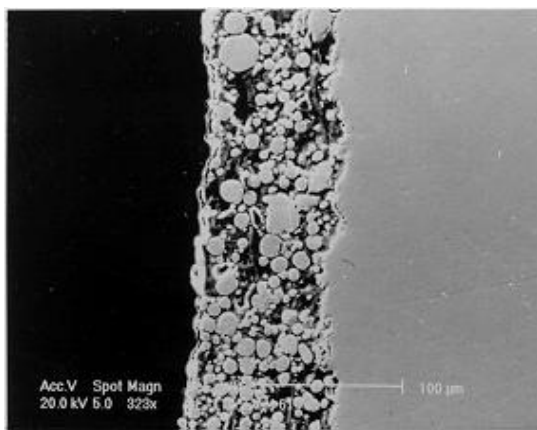
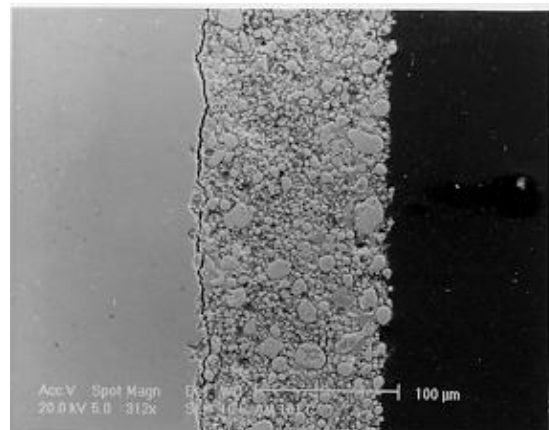


Figura 3. Potencial do par galvânico em função do tempo de exposição.

Logo após o término do período de proteção catódica, (figura 3), não foi observado a presença de produtos de corrosão sobre o eletrodo simulador do substrato de aço não se observou a presença de produtos de corrosão, devido a formação de um fino filme protetor de produtos de corrosão do zinco na superfície do aço.



(a)



(b)

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da camada das duas tintas estudadas antes do ensaio de imersão. (a) Tinta com baixo teor de zinco, (b) tinta com alto teor de zinco.

Alguns autores^(4,24) observaram que quanto menor a quantidade de partículas interconectadas, maior o potencial galvânico, e menor a densidade de corrente. A figura 5 mostra os resultados de densidade de corrente galvânica em função do tempo de ensaio. Pode-se verificar que a densidade de corrente foi maior para a tinta com 95 % de zinco ao longo do ensaio, ocorrendo a inversão de polaridade da densidade de corrente no 27^o dia de ensaio. Já a tinta com 77 % de zinco apresentou inversão de polaridade no 23^o dia de ensaio. Após a inversão de polaridade, verificou-se a presença de produtos de corrosão do ferro no eletrodo de aço sem revestimento.

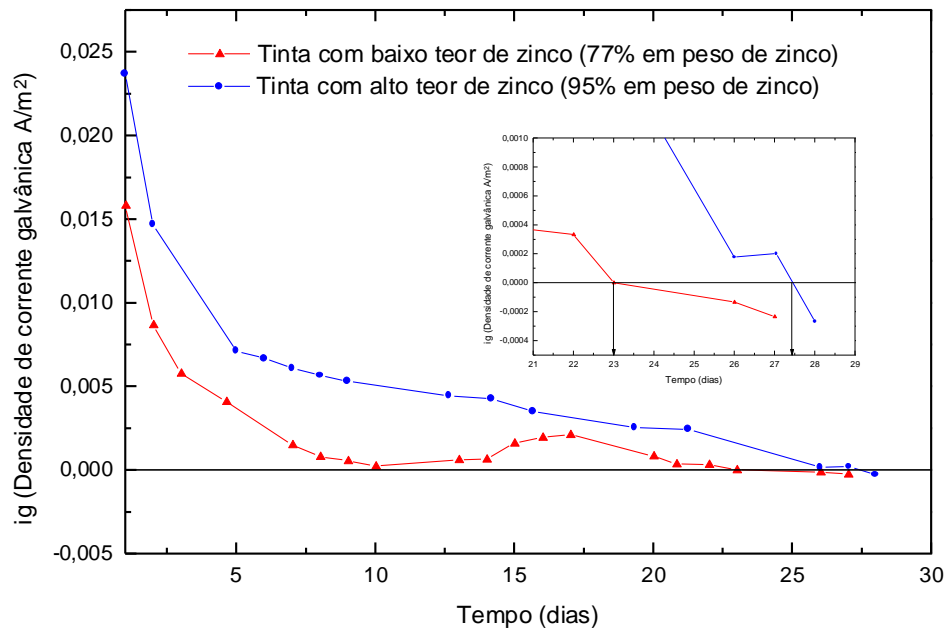


Figura 5. Densidade de corrente galvânica em função tempo de ensaio. Quadro em detalhe mostra quando houve inversão de polaridade.

A tinta com maior teor de zinco foi portanto a que proporcionou um maior período de proteção após o término da proteção catódica, como pode ser verificado nas medidas de densidade de corrente galvânica no quadro em detalhe da figura 5. Este segundo período de proteção, pode ter ocorrido por um mecanismo de inibição ou por barreira, foi devido aos produtos de corrosão do zinco.

As figuras 6 e 7 apresentam, respectivamente, os valores de pH e de condutividade eletrolítica, para a solução 3,5% de NaCl, em função do tempo de ensaio, correspondentes aos pares galvânicos estudados. A solução na qual foi imerso o par galvânico contendo a tinta com 77% de zinco, apresentou pouca alteração nos valores de pH e condutividade eletrolítica no decorrer do ensaio, possivelmente devido à menor quantidade de produtos de corrosão formados. Já o meio ao qual ficou imerso o par galvânico correspondente à tinta 95% de zinco, mostrou um aumento significativo nos valores de pH, principalmente no período de proteção catódica. Este aumento de pH deve ter ocorrido por uma maior formação de produtos de corrosão do zinco. Esta observação é apoiada pelas medidas de condutividade (figura 7), observando-se uma diminuição que deve ter ocorrido pela remoção de íons da solução, pela formação de produtos de corrosão do zinco.

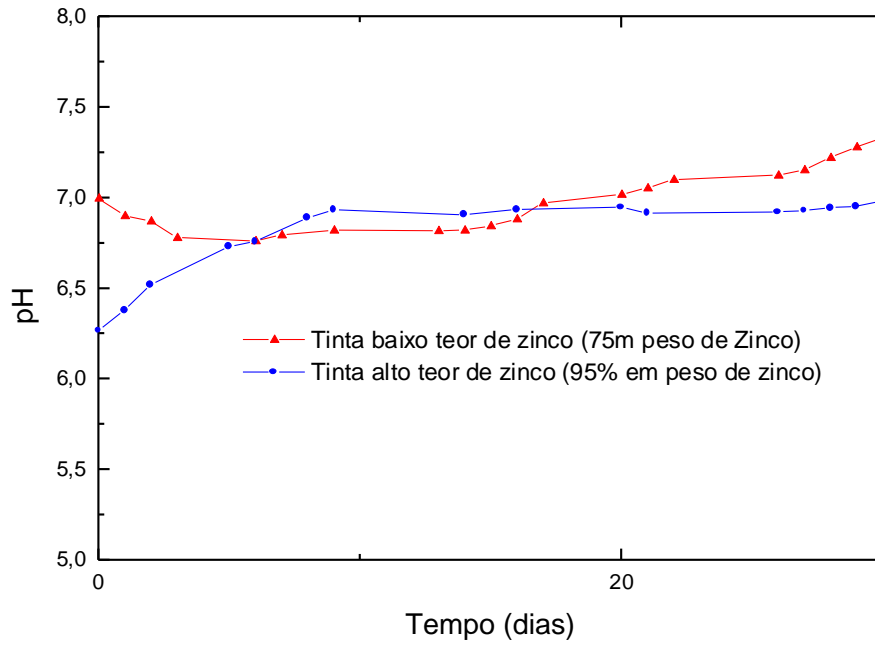


Figura 6. Medidas de pH em função do tempo de ensaio.

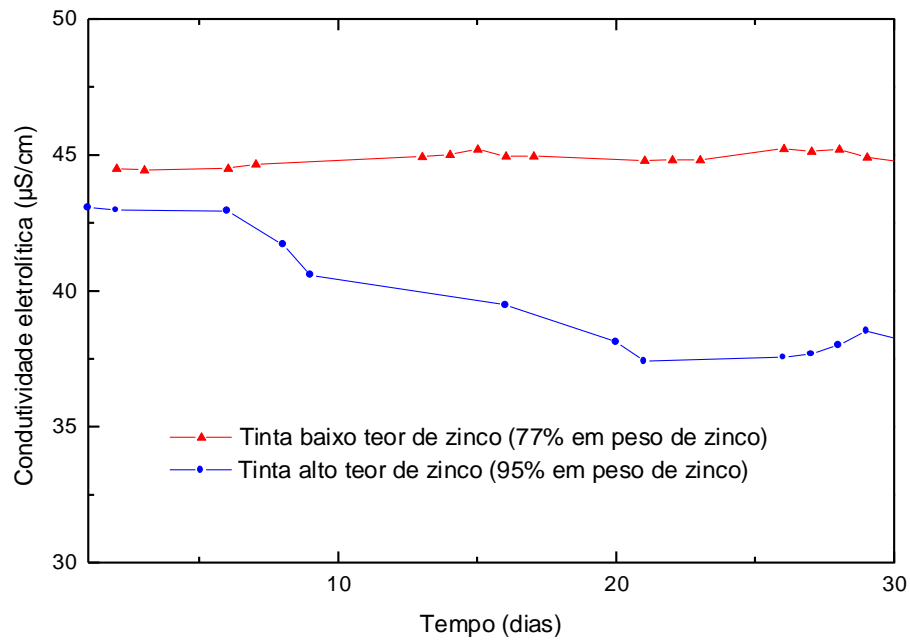


Figura 7. Medidas de condutividade eletrolítica em função do tempo de ensaio

Conclusões

1. A tinta com 95% de zinco ofereceu um maior período de proteção catódica do aço em relação à tinta com menor teor de zinco, devido à maior quantidade de partículas interconectadas.
2. A densidade de corrente galvânica foi maior para o par galvânico com a tinta contendo 95% de zinco, em todo o período de ensaio.
3. Após o término período de proteção catódica, verificou-se um segundo período de proteção, por um mecanismo de inibição e/ou barreira, o qual teve maior duração para o par compreendendo a tinta com 95% de zinco, em relação ao outro par galvânico investigado.

Referências Bibliográficas

- [1] R.A. Armas, C.A. Gervasi, A. Di Sarli, S.G. Real and J.R. Vilche; Zinc-Rich paints on steels in artificial seawater by electrochemical impedance spectroscopy; *Corrosion-NACE*; v. 48; N^o. 05; p.379;1992.
- [2] T.K. Ross and J. Wolstenholme; Anti-corrosive properties of zinc dust paints; *Corrosion Science*; v. 17; p.341; 1977.
- [3] Franz Theiler; The rust preventing mechanism of zinc dust paints; *Corrosion Science* ; v. 14; p.405; 1974.
- [4] H.H. Chua, B.V. Johnson and T.K. Ross; The protection of mild steel by zinc-rich paint in flowing aerated 0.5 M NaCl solutions . - I (the effect of zinc particle size); *Corrosion science* ;v. 18; p. 505; 1978.
- [5] H.H. Chua, B.V. Johnson and T.K. Ross; The protection of mild steel by zinc-rich paint in flowing aerated 0.5 M NaCl solutions . - II (the effect of exposed area ratio); *Corrosion science*, v .18; p. 505; 1978.
- [6] R. Romagnoli and V. Vetere; Centro de investigacion y desarrollo en tecnologia de pinturas; *Anales*; La Plata; 1991.
- [7] S. Feliu, J.M. Bastidas, and M. Morcillo; Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. II. Barrier Stage ; *Jornal of coatings technology*; v. 61; N^o 775; p 71; 1989.
- [8] D. Pereira and E. Almeida; Some aspects of corrosion protection by zinc rich primers; *EUROCORR 91*; v. 2; p. 593; 1991.
- [9] C.G. Munger; Good painting practice; *Steel structures painting council*; v. 1; p. 125; 1992
- [10] T. Szauer and A. Brandt; Impedance measurement on zinc rich paint; *J. oil colour chem. assoc.*; v.67; N^o 01 ; p. 13; 1984.
- [11] U.R. Evans and J.E.O Mayne; Protection by paints richly pigmented with zinc dust.; *Soc. chem. Ind. J.*; v. 22; p.109; 1944.
- [12] J.E.O. Mayne; *Soc. chem. Ind. J.*; v. 66; p.93; 1944.
- [13] C. Deslouis, M. Duprat and Chr. Tournillon; The kinetics of zinc dissolution in

- aerated sodium sulphate solutions. A measurement of the corrosion rate by impedance techniques; *Corrosion Science*; v. 29, N^o. 01; p.13; 1989.
- [14] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, D. Massinon and N. Phillips; Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studies by in situ Raman Spectroscopy; *Corrosion Science*; v. 35; N^o. 5-8; p. 1339; 1993.
- [15] D. Abayarathna, E.B. Hale, T.J. O'Keefe, Y.M. Wang and D. Radovic; Effects of sample orientation on the corrosion of zinc in ammonium sulfate and sodium hydroxide solutions; *Corrosion Science*; v. 32; N^o 7; p. 775; 1991.
- [16] M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry and M.C. Arevalo; The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions; *Corrosion Science*; v. 33, N^o 08; p. 1243; 1992.
- [17] C.M. Rangel and L.F. Cruz; Zinc dissolution in Lisbon tap water; *Corrosion Science*; v. 33; N^o 09; p. 1479; 1992.
- [18] J.H. Payer, B. Thautman, D. Gervasio, and I. Song; Role of coating oxide steel interfaces on cathodic disbonding of pipeline coatings; *Materials research society*; v. 304, p. 21, 1993.
- [19] R. Barajas, J.M. Bastidas, M. Morcillo y S. Feliu; Estudio del comportamiento de una pintura rica en cinc mediante medidas de impedancia; *Rev.Iber.Corros y Prot*; v. XVIII; N^o 2-6; p. 254; 1987.
- [20] S.À. Lindqvist, L. Mészáros and L. Svenson; Aspects of galvanic action of zinc-rich paints. Electrochemical investigation of eight commercial primers; *Journal of oil colour chemistry association-JOCCA*; v. 68, N^o. 01, p.10; 1985.
- [21] NORMA SIS 05 5900-67
- [22] N.A.C.E., RP-01-69, RP-05-75, RP-06-75, RP-01-76, U.S.A
- [23] BRITISH STANDARD CP 1021:73
- [24] R. Pedram and T.K. Ross; The protection of mild steel by zinc-rich paint in flowing aerated 0.5 M NaCl solutions . - III (the effect of zinc content); *Corrosion science*; v.18; p. 519; 1978.