

# COMPARAÇÃO ENTRE O COMPORTAMENTO DE PROTEÇÃO CATÓDICA DE REVESTIMENTOS PROTETORES À BASE DE ZINCO

Pedro Henrique Lopes Garcia, Sílvia M. S. Selmo e Isolda Costa  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN,  
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo-S.P.

## RESUMO

*O zinco é um dos metais mais utilizados para a proteção de aços comuns, protegendo o aço por um mecanismo inicial de proteção catódica seguido por um mecanismo de inibição conferida pelos produtos de corrosão do zinco. Revestimentos contendo zinco são aplicados por imersão à quente (galvanização a quente), por eletrodeposição, ou mesmo como partículas dispersas em resinas orgânicas ou inorgânicas (tintas). Neste trabalho, o comportamento de proteção conferida por revestimentos à base de zinco, obtidos por diversos métodos de aplicação é investigado e comparado.*

## INTRODUÇÃO

O acoplamento galvânico de aços substratos com zinco, seja como um ânodo ou como um revestimento rico em zinco, constituiu uma maneira efetiva para se combater a corrosão do aço. Por este motivo o uso de aços galvanizados tem aumentado enormemente, estimulado principalmente pela indústria automobilística<sup>(1)</sup>, indústria naval, indústria da construção civil, entre outras aplicações.

Quando aços comuns são galvanicamente acoplados a revestimentos com alto teor de zinco e estes são expostos a um meio corrosivo condutor (eletrólito), devido à diferença de potencial significativa entre o aço e o zinco, uma força eletromotriz é estabelecida entre os dois metais o que leva à corrosão do zinco com consequente proteção do substrato. Isto significa que uma corrente galvânica flui entre o aço e o revestimento, o qual deve estar eletricamente conectado com o substrato. No caso das tintas ricas em zinco para que haja contacto elétrico entre as partículas de zinco, e entre estas e o substrato é necessário que se tenha um teor mínimo de zinco no revestimento.

Os revestimentos conhecidos como tintas ricas em zinco contêm cerca de 75 a 95% em peso de pós de zinco metálico no revestimento seco, e o ligante utilizado pode ser orgânico, como por exemplo epóxi ou borracha clorada, ou inorgânico, tal como silicato de etila<sup>(2)</sup>. Estes tipos de revestimento encontram vasta aplicação na proteção de aços em água do mar, e em meios industriais e marítimos<sup>(3)</sup>.

Embora os revestimentos de zinco sejam efetivos, eles apresentam algumas deficiências que justificam os esforços realizados no sentido de melhorá-los. Por exemplo, devido às grandes diferenças entre os potenciais de eletrodo do zinco (-1050mV vs SCE) e do aço (-690mV vs SCE), em solução de cloreto de sódio saturada com ar, o zinco corrói com uma velocidade muito rápida para proteger o aço. Pode-se dizer portanto que o zinco apresenta uma reatividade eletroquímica

muito elevada em aplicações práticas<sup>(4)</sup>. O acúmulo de produtos da corrosão do zinco, os quais possuem baixa condutividade elétrica, promove a perda do contacto elétrico entre as partículas e diminui a área superficial ativa do pigmento. Posteriormente a ação galvânica torna-se menos efetiva<sup>(5)</sup>.

O mecanismo pelo qual as tintas ricas em zinco protegem o aço tem sido objeto de controvérsia. Mayne<sup>(6,7)</sup> estabeleceu que para elevados teores de zinco, o contacto elétrico entre as partículas metálicas no revestimento e no aço substrato era realizado logo após imersão no eletrólito. Consequentemente qualquer dissolução do zinco resultaria na proteção catódica das regiões expostas do aço. Observou-se todavia que este mecanismo era de curta duração, o que foi atribuído à perda de contacto elétrico entre as partículas de zinco e o aço. Mayne então 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. Vários outros pesquisadores estudaram as propriedades protetoras das tintas ricas em zinco<sup>(8-14)</sup> e suas observações confirmaram a existência de um estágio de proteção catódica. Entretanto, para o segundo estágio de proteção destes revestimentos, após a proteção catódica haver se encerrado, há dois mecanismos principais propostos na literatura. O primeiro estabelece que os sais básicos de zinco que são depositados durante o estágio de proteção catódica atuam como inibidores químicos<sup>(8)</sup>, conforme proposto por Mayne. O segundo mecanismo propõe que os produtos da corrosão do zinco bloqueiam os poros do revestimento e, portanto, reduzem o transporte iônico através do revestimento<sup>(10,14)</sup>.

Este trabalho compara o comportamento de proteção conferida por revestimentos à base de zinco obtidos por diversos processos de aplicação, a saber, galvanização a quente, eletrodeposição, e duas tintas contendo zinco (75 % e 95% em peso).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### Arranjo experimental

Uma vez que é praticamente impossível medir-se a corrente de proteção galvânica conferida pelo revestimento ao substrato, propôs-se a utilização de um arranjo experimental, ilustrado na figura 1, que consistiu de um eletrodo de aço com área superficial exposta de  $36 \text{ mm}^2$ , conectado ao aço com revestimento contendo zinco, cuja área de exposição foi  $20 \text{ cm}^2$ . A área de  $36 \text{ mm}^2$  corresponde à área de um risco com 12 cm de comprimento. Após serem conectados os dois eletrodos, com e sem revestimento, a corrente galvânica entre eles pode ser facilmente medida. Para estas medidas utilizou-se um amperímetro de resistência nula, que permite medir a corrente galvânica entre dois eletrodos, e o potencial galvânico entre o par galvânico e um eletrodo de referência (E.R.). Medidas de corrente da ordem de décimos de microampère podem ser realizadas devido à resistência deste equipamento ser desprezível.

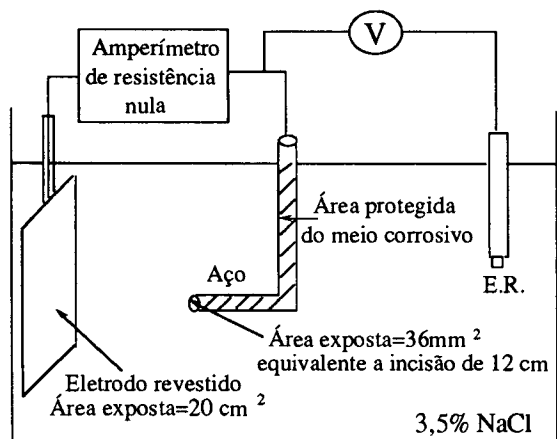


Fig. 1- Arranjo experimental utilizado

### Preparação das amostras

O material utilizado como substrato e como material protegido catódicamente consistiu de aço carbono comum, cuja composição nominal é dada na tabela 1.

Tab. 1 - Composição nominal do aço utilizado.

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

O aço carbono utilizado como cátodo (eletrodo protegido) foi preparado na forma de uma barra cilíndrica com 6 mm de diâmetro, sendo esta deformada para a forma de L. Toda a superfície lateral foi isolada do meio corrosivo, deixando-se apenas uma das extremidades para exposição ao meio de ensaio.

A superfície das amostras para aplicação das

tintas foi preparada com acabamento Sa 2.5. Após preparação da superfície, diversos tipos de revestimento contendo zinco, como indicado na tabela 2, foram aplicados. A tabela 2 também indica a espessura dos revestimentos secos.

Posteriormente, parte da superfície foi protegida com uma mistura de resina e cêra de abelha, deixando-se apenas  $20 \text{ cm}^2$  de área para exposição ao meio agressivo, que consistiu de uma solução aerada 3,5% (peso) de cloreto de sódio.

O período de proteção catódica conferida pelo revestimento de zinco ao aço foi investigado

Tab. 2 - Revestimentos testados e respectivas espessuras.

Tipos de revestimento	espessura ( $\mu\text{m}$ )
Galvanizado por imersão a quente	$72 \pm 6$
Tinta com 95% de zinco	$75 \pm 19$
Tinta com 75% de zinco	$112 \pm 7$
Zinco eletrodepositado ( $1\text{g}/\text{cm}^2$ )	$27 \pm 3$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas do potencial de corrosão em função do tempo de imersão fornecem uma indicação da ação galvânica dos revestimentos ricos em zinco. Imediatamente após imersão, o potencial de uma amostra com revestimento rico em zinco geralmente adquire valores típicos do zinco. Com o tempo de imersão entretanto, o potencial aumenta para valores característicos do ferro ativo. Desta forma, é possível obter-se uma indicação da duração do período de proteção catódica a partir da curva do potencial de corrosão em função do tempo de exposição ao meio corrosivo.

Várias normas<sup>(15,16)</sup> indicam o potencial de proteção catódica como sendo de  $-775 \text{ mV vs SCE}$ . Em potenciais de proteção desta ordem ou inferiores, a corrosão do aço é reduzida para aproximadamente zero. Medidas do potencial de corrosão, entretanto, não fornecem uma estimativa da grandeza da corrente galvânica envolvida, ou mesmo informações sobre as propriedades anti-corrosivas do revestimento após o término do período de proteção catódica. O valor da densidade de corrente máxima requerida para proteção catódica efetiva em meios marítimos neutros, geralmente não excede  $0,5 \text{ A}/\text{m}^2$ .

A figura 2 (a) e (b) mostra o potencial do par galvânico ( $E_g$ ) e a densidade de corrente galvânica ( $i_g$ ), respectivamente, para todos os sistemas testados durante 45 dias de ensaio.

Verifica-se na figura 2 (a) que o período de proteção catódica de menor duração correspondeu ao revestimento de tinta com 75% de zinco, sendo este equivalente a 36 dias de exposição ao meio de ensaio. O revestimento seguinte a apresentar perda de proteção catódica correspondeu à tinta com 95% de zinco, o que

ocorreu após 45 dias de imersão. Os potenciais dos pares galvânicos correspondentes aos outros dois tipos de revestimentos testados, galvanizado por imersão a quente e zinco eletrodepositado, entretanto ainda apresentava valores próximos ao do zinco metálico, após 45 dias de ensaio, o que indica que a proteção catódica ainda era efetiva. A figura 2 (b) mostra que após cerca de 18 dias de ensaio, a densidade de corrente galvânica do par galvânico tinta com 75% de zinco-aço aumentou acentuadamente atingindo valores da ordem de 7 A/m<sup>2</sup> após 31 dias de ensaio. Após este período a densidade de corrente correspondente a este último par galvânico caiu para valores da ordem de 0,4 A/m<sup>2</sup>. Nota-se portanto que a perda de proteção catódica conferida pelo revestimento com 75% de zinco ocorreu após o pico de densidade de corrente galvânica máxima. A densidade de corrente galvânica deste par entretanto não apresentou inversão de sinal após o período de proteção catódica ter terminado, podendo-se concluir que o aço continuou protegido contra a corrosão após o término da proteção catódica.

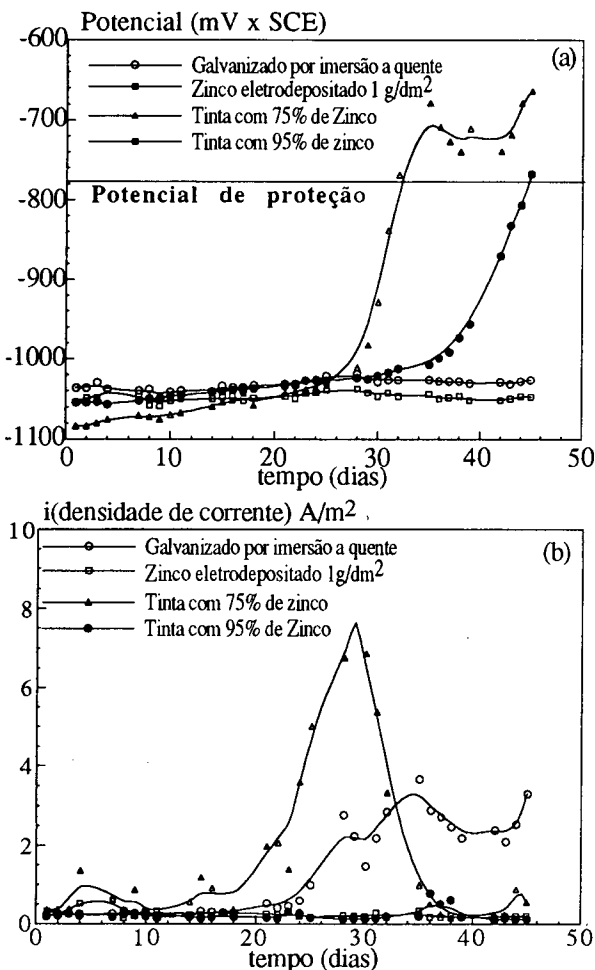


Fig. 2 - (a) Potencial do par galvânico e (b) densidade de corrente galvânica, em função do tempo de exposição.

Com base nos resultados mostrados na figura 2 (a) pode-se dizer que em termos de duração do período de proteção catódica, os diversos revestimentos testados poderiam ser classificados na seguinte ordem: tinta com 75% Zn < tinta com 95% Zn < galvanizado por imersão a quente = zinco eletrodepositado. A figura 2 (b) todavia mostra que a densidade de corrente galvânica correspondente ao par galvanizado por imersão a quente-aço sem revestimento aumentou acentuadamente após cerca de 20 dias de imersão, assumindo valores entre 2 e 4 A/m<sup>2</sup>, valores estes bem superiores aos correspondentes ao revestimento de tinta com 95% de zinco e ao zinco eletrodepositado. Espera-se que se estes valores elevados forem mantidos por períodos mais longos, o revestimento de zinco galvanizado deve ser o próximo a perder a capacidade de proteção catódica conferida ao aço. É interessante notar que embora a tinta contendo 95% de zinco tenha perdido a capacidade de fornecer proteção catódica antes do revestimento de zinco galvanizado, os valores de densidade de corrente galvânica correspondentes à tinta foram sempre inferiores a 1 A/m<sup>2</sup>, variando entre 0,1 e 0,6 A/m<sup>2</sup>, como mostra a figura 3. Na figura 3 são comparadas as densidades de corrente galvânica ( $i_G$ ) dos revestimentos que apresentaram os menores valores de  $i_G$  durante os 45 dias iniciais de imersão.

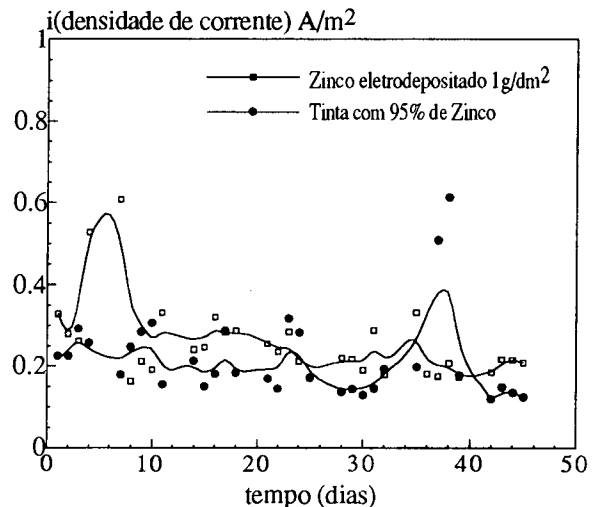


Fig. 3 - Densidades de corrente galvânica correspondentes à tinta com 95% de Zn e ao zinco eletrodepositado.

Observa-se na figura acima que a densidade de corrente galvânica correspondente ao par galvânico zinco eletrodepositado-aço sem revestimento situou-se sempre entre 0,15 A/m<sup>2</sup> e 0,3 A/m<sup>2</sup>. Isto indica que a velocidade de ataque do zinco metálico neste revestimento é lenta em comparação com os outros revestimentos ensaiados, o que provavelmente acarretará em períodos de proteção catódica mais prolongados para este revestimento.

Os ensaios devem continuar até a perda total

das características protetoras dos revestimentos, e até corrosão ser detectada sobre a superfície da barra de aço.

As tintas ricas em zinco comerciais apresentam na maioria das vezes zinco em forma de partículas em teores que variam entre 75 e 85% (peso). O aumento do teor de zinco nas tintas é desejável pois isto resulta em maior número de partículas em contacto elétrico entre si e com o substrato. Todavia o aumento no teor de zinco para valores superiores a 85% (peso), no revestimento seco, não é fácil devido principalmente à característica de pureza das partículas do metal adicionadas à resina. Observou-se que a tinta com teor mais elevado de zinco produziu um período mais prolongado de proteção catódica em relação à outra tinta ensaiada, como era esperado.

Observou-se entretanto que os revestimentos obtidos por galvanização e eletrodeposição apresentaram características de proteção contra a corrosão superiores às tintas. Estes resultados são bem coerentes pois revestimentos mais puros são os obtidos por um processo de eletrodeposição seguido dos obtidos por um processo de galvanização a quente. A vantagem principal das tintas com 95% de zinco, todavia reside na facilidade de aplicação, o que pode ser realizado "on site", possibilitando o reparo de áreas corroídas, sem necessidade de remoção da peça para tanques, onde os processos de galvanização ou eletrodeposição são realizados. O desenvolvimento de tintas com características protetoras cada vez melhores é portanto extremamente importante.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

(1) A ação protetora de revestimentos contendo zinco pode ser estudada utilizando-se o método proposto baseado em um par galvânico, com um dos membros do par consistindo de um eletrodo com revestimento contendo zinco e o outro membro correspondendo a um eletrodo sem revestimento representativo das regiões de exposição do substrato, isto é, regiões defeituosas do revestimento.

(2) Para o período de ensaio abrangido neste trabalho (45 dias), a classificação dos revestimentos estudados, segundo suas características de proteção ocorreu na seguinte ordem:  
zinco eletrodepositado > galvanizado por imersão a quente > tinta com 95% Zn > tinta com 75% de zinco.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro recebido sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

## REFERÊNCIAS

- (1) Budinski, M.K., and Wilde, B.E., *Corrosion*, **43** (1), (1987), 60-62.
- (2) Romagnoli, R., and Vetere, V., Centro de investigacion Y desarrollo en tecnologia de pinturas, *Anales* 1991, La Plata, Argentina
- (3) Munger, C.G., *Good Painting Practice, Steel Structures Painting Council*, Pittsburg, Vol.1, 1982, 125.
- (4) Kautek, W., *Corros. Sci.*, **28**, (1988), 173.
- (5) Armas, R.A., et al *Corrosion*, **48** (5), 1992, 379.
- (6) Mayne, J.E.O. and Evans, U.R., *Soc. Chem., Ind. Rev.*, **22**, 1944, 109.
- (7) Mayne, J.E.O., *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 1947, 93.
- (8) Ross, T.K., e Wolstenholme, J., *Corros. Sci.*, **17**, 1977, 341.
- (9) Newton, D.S., and Sampson, F.G., *J.O.C.C.A.*, **48** (4), 1965, 382.
- (10) Theiler, F., *Corros. Sci.*, **14**, 1974, 405.
- (11) Szauer, T., and Brawd, A., *J.O.C.C.A.*, **67**, 1984, 13.
- (12) Lindqvist, S.A., Meszaros, L., and Severson, L., *J.O.C.C.A.*, **68**, 1985, 10.
- (13) Ross, T.K., and Lingard, J., *Trans. Inst. Metal Finish.*, **40**, 1983, 186.
- (14) Feliu, S., Barajas, R., Bastidas, J.M., and Morillo, M., *J. of Coatings Technology*, **61**, 71, 1989, 775.
- (15) N.A.C.E, RP-01-69, RP-05-75, RP-06-75, RP-01-76, U.S.A.
- (16) British Standard CP 1021:73

## SUMMARY

*Zinc is one of the most used metals for protecting carbon steels. Initially zinc protects the steel substrate by a mechanism of cathodic protection. After the period of sacrificial protection has finished there is a further period of protection when the steel is believed to be protected by the inhibition effect of zinc salts precipitated during the cathodic protection period. Zinc containing coatings can be applied by various application processes, hot dip galvanizing, electrodeposition or as particles dispersed in organic or inorganic resins, (paints). In this work the protection characteristics of zinc containing coatings produced by different application methods are compared.*