



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA COM ALTO TEOR
DE ZINCO QUANTO À PROTEÇÃO OFERECIDA A
SUBSTRATO DE AÇO CARBONO DURANTE IMERSÃO
EM MEIOS AQUOSOS**

PEDRO HENRIQUE LOPES GARCIA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientadora:
Dra. Isolda Costa

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA COM ALTO TEOR DE
ZINCO QUANTO À PROTEÇÃO OFERECIDA A SUBSTRATO DE
AÇO CARBONO DURANTE IMERSÃO EM MEIOS AQUOSOS**

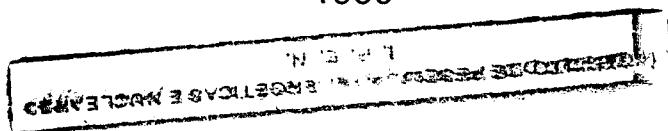
PEDRO HENRIQUE LOPES GARCIA



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear**

**Orientadora:
Dra. Isolda Costa**

**SÃO PAULO
1999**



**Aos meus pais,
À minha avó, Juliana Garcia (in memorium),
Ao meu avô, Miguel Lopes Fernandes,
Às minhas irmãs, Magali e Magna.**

"Bem-aventurado o homem que encontra sabedoria, e o homem que adquire conhecimento, pois ela é mais proveitosa do que a prata e dá mais lucro do que o ouro"

Provérbios 3:13-14



AGRADECIMENTOS

À Dra. Isolda Costa, pela orientação, apoio, confiança e incentivo durante a execução desta pesquisa.

Ao Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan, pelo apoio e incentivo durante a execução desta pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP, à Diretoria de Materiais e ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar os seus laboratórios.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq, pelo apoio financeiro concedido durante parte deste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca “Terezine Arantes Ferraz” do IPEN/SP, pela constante atenção e eficiência.

Ao Dr. Luís Filipe Carvalho P. de Lima, pelas discussões e sugestões.

Ao técnico e amigo Olandir Vercino Correa, pelo acompanhamento, discussões, sugestões e incentivos durante toda execução deste trabalho.

À amiga e colega Clarice Terui Kuniishi, pela amizade, constante cooperação e troca de informações, muito importantes para a conclusão deste trabalho.

À amiga Luzinete Pereira Barbosa, pela amizade e incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Eletrólise de Sais Fundidos, em nome da Dra. Elisabete Jorge Pessine, Célia Aparecida Lino dos Santos, Gerhard Ett, Cristiane Dias e Damaris Fernandes, pelo companheirismo, apoio e amizade, além do empréstimo de vários equipamentos e materiais e

a sempre pronta disposição em cooperar com os trabalhos desenvolvidos em nossos laboratórios.

Às minhas primas, Izilda Ruiz, Lena, Rita, Ana e Aninha Neto, pelo incentivo, companheirismo, paciência e amor dedicado à minha pessoa, durante todo este percurso.

À Pilar de Mendonça, pela paciência e amor.

Às minhas irmãs, Magali e Magna Lopes Garcia, pelo apoio, amizade, companheirismo e muita paciência.

À empresa Zinga, pelo fornecimento de materiais, sem os quais não seria possível o desenvolvimento da parte experimental desse trabalho.

À Dra. Sílvia Selmo, pelo fornecimento de material.

À FAPESP, pelo auxílio financeiro destinado à compra de equipamentos.

Ao técnico Celso Vieira de Moraes, que nos auxiliou nas análises por microscopia eletrônica de varredura.

À Dra. Mitiko Saiki, pela ajuda prestada nas análises pelo método de ativação com nêutrons.

À secretária Marlene Marcelino, pelo apoio e incentivo.

Aos meus sobrinhos, Athus e Aury de Mendonça, pelas alegrias e compensações, sem as quais eu não teria conseguido concluir este trabalho.

Aos meus pais e familiares, pelo constante incentivo.

À todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA COM ALTO TEOR DE ZINCO QUANTO À PROTEÇÃO OFERECIDA A SUBSTRATO DE AÇO CARBONO DURANTE IMERSÃO EM MEIOS AQUOSOS

PEDRO HENRIQUE LOPES GARCIA

RESUMO

Os revestimentos à base de zinco vêm sendo estudados e utilizados desde a década de 20, devido, principalmente, ao efeito de proteção catódica conferido aos substratos de aço carbono. Estes revestimentos são obtidos por várias técnicas de aplicação, destacando-se a eletrodeposição, a galvanização por imersão a quente, e as tintas com alta concentração de zinco.

Neste trabalho, a proteção de um aço carbono por uma tinta com alto teor de zinco foi investigada. A duração da proteção catódica conferida por esta tinta foi comparada com a de outros revestimentos à base de zinco, a saber, zinco eletrodepositado, camada obtida por galvanização a quente, e outra tinta comercial contendo partículas de zinco.

Os efeitos da razão entre área catódica/ área anódica, do meio corrosivo, da espessura da película seca e do acabamento superficial do substrato de aço, no comportamento de proteção foram também estudados.

A duração do período de proteção catódica foi estimada através de medidas de potencial galvânico utilizando-se um sistema aço carbono (catodo) - aço carbono com revestimento à base de zinco (anodo). As densidades de corrente galvânica entre o catodo e o anodo também foram medidas, utilizando-se a técnica de amperimetria de resistência nula.

A tinta com alto teor de zinco proporcionou um maior período de proteção catódica e maior formação de produtos de corrosão de zinco, em relação à tinta com menor teor de zinco. Os produtos de corrosão do zinco ofereceram proteção adicional, após o término do período de proteção catódica,

ao serem depositados sobre a superfície catódica. Os revestimentos à base de zinco obtidos por eletrodeposição e por galvanização a quente, mostraram-se bem superiores às tintas com partículas de zinco, tanto quanto à duração do período de proteção catódica como quanto à proteção devido ao mecanismo de inibição/barreira.

Observou-se uma dependência entre a densidade de corrente galvânica em relação à área anódica e a razão (R) entre a área catódica/área anódica. Por sua vez, a densidade de corrente galvânica em relação à área catódica foi independente da razão R, demonstrando que a reação catódica foi controlada pela difusão de oxigênio para a interface metal/meio.

O período de proteção catódica aumentou com a concentração de cloreto de sódio no meio de ensaio o que foi atribuído ao aumento na condutividade do meio.

Em meios cuja composição foi típica da atmosfera urbana de São Paulo, em concentrações mais elevadas, não se observou proteção catódica do substrato pelo revestimento de tinta com alto teor de zinco, independentemente do pH deste meio na faixa entre 3,5 e 6,5. Em meios ácidos ($\text{pH} \leq 4,5$), os produtos de corrosão do zinco não formaram precipitados sobre a superfície do aço.

O estudo do efeito do acabamento superficial do substrato de aço mostrou que a tinta com alto teor de zinco pode ser aplicada à superfícies com oxidação superficial leve.

O período de proteção catódica e por inibição/barreira, aumentou significativamente com o aumento na espessura da camada de tinta de 30 para 80 μm . Um aumento adicional na espessura de 80 para 120 μm , causou um aumento menor na proteção. Este resultado sugeriu que existe um balanço ótimo entre aumento no custo e na proteção oferecida, quando a espessura da tinta é aumentada, o qual deve ser considerado em aplicações industriais.

CHARACTERIZATION OF THE PROTECTION PROVIDED BY A ZINC RICH PAINT TO A CARBON STEEL SUBSTRATE DURING AQUEOUS IMMERSION

Pedro Henrique Lopes Garcia

ABSTRACT

Zinc based coatings have been used since the 1920's, due mainly to the cathodic protection offered to carbon steel substrates. These types of coatings may be obtained by various methods, such as electrodeposition and hot dip galvanizing, they can also be applied as paints containing zinc particles.

In this study, the corrosion protection of a carbon steel substrate, by a zinc rich paint, has been investigated. The period of cathodic protection provided by this paint has been compared with that offered by other zinc based coatings, specifically, electrodeposited zinc, hot dip galvanized layer and another commercial zinc containing paint.

The effects of cathodic to anodic area ratio, corrosive medium, dry paint thickness and surface finish of the substrate have also been studied.

The cathodic protection period was estimated from galvanic potential measurements using a galvanic couple which consisted of a bare carbon steel cathode and a zinc coated carbon steel anode. The galvanic current densities between the cathode and the anode were also measured with a zero resistance ammeter.

The paint with the highest zinc content provided cathodic protection for long period and also produced the largest volume of corrosion products when compared with coatings with lower zinc content. Deposition of zinc corrosion products on the cathodic surface prolonged protection, even after the cathodic protection period had ended. The zinc based coatings obtained by

electrodeposition and hot dip galvanizing were far superior to the paints, both in terms of cathodic protection and inhibition/barrier effects.

The galvanic current density relative to the anodic area was dependent on the ratio (R) between the cathodic and the anodic areas, whereas the galvanic current density relative to the cathodic area was independent of the ratio (R). This indicated that the cathodic reaction was controlled by diffusion of oxygen to the metal/environment interface.

The cathodic protection period increased with the sodium chloride concentration in the medium, and this has been attributed to increase in conductivity of the medium.

The zinc rich paint did not cathodically protect a carbon steel substrate in a medium typical of the atmosphere of São Paulo city (a solution one thousand times more concentrated, independent of pH and in a range from 3.5 to 6.5 was used). In acidic media, zinc corrosion products were not found deposited on the steel surface, since they were soluble.

Investigation of the effect of the substrate's surface finish on corrosion protection indicated that the zinc rich paint could be applied on slightly corroded surfaces.

The protection period provided by either mechanism, galvanic protection or inhibition/barrier, increased significantly with increase in coating thickness from 30 to 80 μm . Further increase in paint thickness, from 80 to 120 μm , did not result in a corresponding increment in the time of protection. This result suggests that a compromise may be found in the relationship between cost and protection, when coating thickness is considered. This is an important consideration for industrial applications.

SUMÁRIO

Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
Sumário	i
Índice de figuras	iv
Índice de tabelas	viii
1 Introdução e objetivos	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	3
2 Fundamentos teóricos	4
2.1 Corrosão galvânica	4
2.2 Proteção catódica	5
2.2.1 Principais reações de eletrodo	6
2.2.1.1 Reações no catodo	6
2.2.1.2 Reações no anodo	7
3 Revestimentos à base de zinco	8
3.1 Galvanização por imersão a quente	8
3.2 Eletrodeposição	9
3.3 “Sheradização”	10
3.4 Aspersão térmica	10
3.5 Processo de recobrimento mecânico	11
3.6 Revestimentos à base de tintas ricas em zinco	11
4 Revisão bibliográfica	12

4.1 Tintas ricas em zinco	12
4.1.1 Características das tintas ricas em zinco	12
4.1.2 Ligantes utilizados nas tintas ricas em zinco	14
4.1.3 Mecanismos de proteção	15
4.2 Fatores que influenciam a proteção de sistemas galvânicos	19
4.2.1 Efeito do oxigênio	19
4.2.2 Efeito da relação entre áreas anódica e catódica	20
4.2.3 Efeito do meio corrosivo	24
4.2.4 Efeito da preparação da superfície do substrato	25
5 Procedimento experimental	26
5.1 Medidas de potencial e corrente galvânica	26
Amperímetro de resistência nula	27
5.2 Materiais utilizados como anodo e catodo	28
5.2.1 Acabamento superficial	29
5.2.2 Revestimentos à base de zinco	30
Espessuras dos revestimentos	30
5.3 Soluções	32
5.4 Caracterização do revestimento	33
Análise superficial da camada do revestimento	33
5.5 Análise das soluções	34
5.6 Determinação da variação de massa com o tempo de ensaio	34
5.7 Difração de raios-X	35
6 Resultados e discussão	37
6.1 Comparação do comportamento de proteção de vários revestimentos à base de zinco	37

6.2 Efeito da razão entre área catódica e área anódica (R)	49
6.3 Efeito do meio corrosivo	57
6.3.1 Solução de NaCl	57
6.3.2 Solução simuladora da chuva da cidade de São Paulo	63
6.4 Efeito do acabamento da superfície do substrato	69
6.5 Efeito da espessura do revestimento	72
7 Conclusões	75
8 Referências bibliográficas	77
Sugestões para trabalhos futuros	82

Índice de Figuras

Figura 1	Esquema ilustrativo do diagrama de Evans, para o sistema galvânico ferro/zinco.	5
Figura 2	Diagrama E (potencial) vs pH do sistema Fe-H ₂ O, ilustrando o processo de proteção catódica do ferro.	6
Figura 3	Efeito do teor de oxigênio na densidade de corrente limite.	20
Figura 4	(a) Ilustração da proteção catódica do metal M ₂ pelo metal M ₁ , através de curvas de polarização e (b) efeito da área nas curvas de polarização.	22
Figura 5	Esquema ilustrativo do arranjo experimental utilizado.	26
Figura 6	Esquema básico de um circuito de um amperímetro de resistência nula.	27
Figura 7	Esquema de um circuito de um amperímetro de resistência nula, utilizando um amplificador operacional.	28
Figura 8	Etapas de preparação das amostras para caracterização por MEV e EDS.	33
Figura 9	Figura 9. Esquema experimental do ensaio de variação de massa. (A) Amostra totalmente revestida com a tinta com alto teor de zinco e (B) amostra com área exposta de aço, correspondente a uma razão de área catódica/área anódica igual a R.	35
Figura 10	Potencial do par galvânico, em meio de 3,5% em peso de NaCl, em função do tempo de exposição.	38
Figura 11	Micrografias por MEV da camada das duas tintas, antes do ensaio de imersão: (a) tinta com baixo teor de zinco e (b) tinta com alto teor de zinco.	39
Figura 12	Produtos de corrosão do zinco sobre o eletrodo de aço, no par galvânico zinco eletrodepositado/aço.	40
Figura 13	Espectro dos produtos de corrosão do zinco, obtido por difração de raios-X.	41

Figura 14	Produtos de corrosão do aço sobre o eletrodo de aço, no par galvânico tinta com baixo teor de zinco/aço.	42
Figura 15	Densidade de corrente galvânica em função do tempo de exposição, para os revestimentos estudados, em meio 3,5% de NaCl.	42
Figura 16	Densidade de corrente galvânica (i_g) em função do tempo de exposição ao meio de 3,5% em peso de NaCl, para os pares galvânicos com as tintas contendo zinco.	43
Figura 17	Análise química do zinco na solução 3,5% em peso de NaCl, após ensaio de imersão.	44
Figura 18	Medidas de pH em função do tempo de ensaio.	45
Figura 19	Medidas de condutividade eletrolítica em função do tempo de ensaio, para as soluções em contato com as tintas de baixo e alto teor de zinco.	47
Figura 20	Medidas de condutividade eletrolítica em função do tempo de ensaio, para as soluções em contato com o zinco eletrodepositado e o galvanizado por imersão a quente.	47
Figura 21	Deslocamento do potencial galvânico em função do tempo de ensaio, para várias razões (R) entre área catódica e área anódica.	49
Figura 22	Densidades de corrente galvânica em relação à área do catodo ($i_g^{aço}$), nos primeiros 10 dias de ensaio, para as várias razões R adotadas.	50
Figura 23	Densidade de corrente galvânica em relação à área do catodo ($i_g^{aço}$), para as várias razões R adotadas.	52
Figura 24	Densidade de corrente galvânica em relação à área do anodo (i_g^{Zn}), para as várias razões R adotadas, nos 10 primeiros dias de ensaio.	54
Figura 25	Resultados dos ensaios de perda de massa para a amostra totalmente revestida e para a amostra com uma razão entre as áreas catódica e anódica de 0,4.	55

Figura 26	Produtos de corrosão do zinco e do aço na superfície do aço exposta ao meio corrosivo, correspondente a amostra submetida ao ensaio de perda de massa, com razão entre a área catódica e a área anódica (R) de 0,4.	56
Figura 27	Medidas de potencial galvânico em função do tempo de exposição, para os pares galvânicos expostos às soluções com diferentes teores (em peso) de NaCl.	57
Figura 28	Período de proteção catódica em função dos teores de NaCl nas soluções.	58
Figura 29	Condutividade eletrolítica em função do tempo de ensaio, para as várias soluções de NaCl usadas como meio de ensaio.	59
Figura 30	Análise do teor de zinco em solução, obtida por ativação neutrônica.	60
Figura 31	Densidade de corrente galvânica para as três soluções de NaCl investigadas, em função do tempo de ensaio.	61
Figura 32	Micrografias obtidas por MEV da seção transversal (a) da camada inicial da tinta com alto teor de zinco, (b) da camada da tinta após ensaio em solução 2% em peso de NaCl e (c) da camada da tinta após ensaio em solução 3,5% em peso de NaCl.	62
Figura 33	Potencial galvânico nos primeiros minutos de ensaio, para as amostras ensaiadas na solução simuladora da chuva de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com pH ajustado para diferentes valores.	63
Figura 34	Potencial galvânico em função do tempo de proteção, para as amostras ensaiadas em solução simuladora da chuva de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com diversos valores de pH.	64
Figura 35	Superfície do eletrodo de aço após exposição à solução simuladora da chuva da cidade de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com pH inicial de 3,5.	65
Figura 36	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das amostras imersas na solução simuladora da chuva de São Paulo, com diversos pHs: (a) 3,5; (b) 4,5; (c) 5,5 e (d) 6,5.	66

Figura 37	Teor de zinco nas soluções simuladoras da chuva da cidade de São Paulo, em função do pH do meio.	67
Figura 38	Potencial galvânico em função do tempo de ensaio, para os pares galvânicos com diferentes acabamentos superficiais.	69
Figura 39	Densidade de corrente galvânica em função do tempo de proteção, para os pares galvânicos com diferentes acabamentos da superfície do eletrodo (anodo).	70
Figura 40	Potencial galvânico para as amostras com diferentes espessuras, em função do tempo de ensaio.	72
Figura 41	Período de proteção catódica em função da espessura do revestimento.	73
Figura 42	Densidade de corrente galvânica para os pares com amostras de diferentes espessuras de revestimentos, em função do tempo de ensaio.	74

Índice de Tabelas

Tabela 1	Composição da chapa de aço utilizado (% em peso).	28
Tabela 2	Áreas adotadas neste estudo.	28
Tabela 3	Revestimentos investigados e respectivas espessuras.	30
Tabela 4	Espessura da tinta utilizada no estudo do efeito da razão entre área catódica e área anódica.	31
Tabela 5	Espessura da tinta utilizada na investigação do efeito do meio corrosivo.	31
Tabela 6	Espessura da tinta utilizada no estudo do efeito do acabamento superficial do substrato de aço.	32
Tabela 7	Espessura da tinta utilizada no estudo do efeito da espessura do revestimento.	32
Tabela 8	Composição média da chuva da cidade de São Paulo (1000 vezes concentrada).	32
Tabela 9	Análise dos elementos dispersos nas tintas, obtida por EDS.	39
Tabela 10	Análise das camadas de zinco obtidas por galvanização a quente e por eletrodeposição.	40
Tabela 11	Medidas de condutividade dos meios.	68

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Um dos métodos mais utilizados para a proteção de materiais contra a corrosão, consiste na aplicação de revestimentos protetores. Esses revestimentos reduzem, ou eliminam, a corrosão por um ou mais mecanismos, que podem ser de proteção por barreira, inibição ou sacrificial⁽¹⁾.

Entre os vários tipos de revestimentos, pode-se citar os orgânicos, os de conversão, os cerâmicos e os metálicos. Entre estes revestimentos encontram-se os que protegem o substrato por um mecanismo de proteção catódica. Um exemplo de material protegido catodicamente pelo revestimento é o caso dos aços com revestimento à base de zinco.

O acoplamento galvânico de aços carbono com zinco é uma maneira efetiva para se combater a corrosão do aço. Por este motivo, o uso de revestimentos à base de zinco tem aumentado, estimulado principalmente pelas indústrias automobilística, naval e civil, entre outras^(1,2). O campo de aplicação destes revestimentos é bastante vasto, sendo utilizados para a proteção de grandes estruturas de aço, navios, maquinários, postes de iluminação, “guard-rails” em rodovias, juntas soldadas, abrigos de pontos de ônibus, além de várias outras aplicações.

Os revestimentos à base de zinco podem ser de diversos tipos, como o eletrodepositado, o galvanizado, ou mesmo as tintas contendo partículas de zinco. A vantagem das tintas com alto teor de zinco, em relação a outros revestimentos à base de zinco, como os galvanizados e os eletrodepositados, reside na sua maior facilidade de aplicação. A utilização de tintas ricas em zinco permite que reparos de estruturas metálicas possam ser efetuados em campo, em situações onde o revestimento necessita ser reforçado e/ou renovado.

Quando aços comuns são galvanicamente acoplados aos revestimentos com alto teor de zinco, e são expostos a um meio corrosivo e condutor (eletrólito), a significativa diferença de potencial entre o aço e o zinco, gera uma força eletromotriz, que leva à corrosão preferencial do zinco, com conseqüente proteção do substrato de aço. Isto significa que uma corrente galvânica flui entre o aço e o revestimento, que devem estar eletricamente conectados. Dessa forma, no caso das tintas ricas em zinco, é necessário que se tenha um teor mínimo de zinco no revestimento, para que haja contato elétrico entre as partículas de zinco, e entre estas e o substrato^(3,4).

Os revestimentos conhecidos como tintas ricas em zinco, contêm cerca de 85 a 95% em peso de pó de zinco metálico, e o ligante utilizado pode ser orgânico, como epóxi ou borracha clorada, ou inorgânico, como o etil silicato^(5,6). Estas tintas encontram aplicações na proteção de aços comuns em meios marítimos e industriais⁽⁷⁾.

Devido à grande diferença entre os potenciais de eletrodo do zinco e do aço, o zinco corrói com uma velocidade muito rápida. Pode-se dizer, portanto, que o zinco apresenta uma reatividade eletroquímica muito elevada, em aplicações práticas⁽⁸⁾. O acúmulo de produtos de corrosão do zinco, que possuem baixa condutividade elétrica, promove a perda de contato elétrico entre as partículas e a diminuição da área superficial ativa. Assim, posteriormente a ação galvânica torna-se menos efetiva⁽⁹⁾.

Nos últimos anos, o desenvolvimento nesta área levou ao aparecimento de tintas com teor mais elevado de zinco no revestimento seco, o que deveria ser responsável por maiores períodos de proteção catódica, em relação a outras tintas comerciais de mais baixo conteúdo de zinco.

A caracterização destas tintas quanto à proteção conferida e a comparação com outros revestimentos comerciais à base de zinco é importante com o objetivo de investigar a possibilidade de substituição de revestimentos de mais difícil aplicação pelas tintas.

1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento frente à corrosão de uma tinta com elevado teor de zinco, sobre substrato de aço carbono, e comparar o comportamento, quanto à proteção galvânica, desta tinta com outros revestimentos comerciais à base de zinco, a saber, galvanizado, eletrodepositado e tinta com partículas de zinco, quando acoplados galvanicamente ao aço carbono.

Objetivou-se, também, investigar os seguintes efeitos:

- (a) razão entre área catódica (aço carbono) e anódica (tinta com alto teor de zinco);
- (b) meio corrosivo, para o qual foram utilizados dois meios, um simulando a atmosfera marítima e outro simulando uma atmosfera urbana;
- (c) acabamento superficial do substrato de aço carbono;
- (d) espessura da camada de tinta com alto teor de zinco;

no comportamento de proteção contra a corrosão conferida ao aço carbono (substrato), pela tinta com alto teor de zinco.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão teórica dos principais mecanismos de proteção verificados nos revestimentos à base de zinco, quando aplicados a um substrato de aço ou ferro, e imersos em um meio corrosivo.

2.1 CORROSÃO GALVÂNICA

Quando o zinco e o ferro são conectados eletricamente, em presença de um eletrólito, o zinco corrói preferencialmente, protegendo catodicamente o ferro, devido à diferença de potencial entre os dois metais. Os elétrons produzidos, na superfície da área anódica, pela reação de dissolução do zinco, são consumidos na área catódica do ferro, pela reação de evolução de hidrogênio, no caso de meios ácidos de-aerados. Esta proteção ocorre quando são utilizados anodos de sacrifício, ou revestimentos de zinco com defeitos, como poros, cortes ou riscos, de forma a expor a superfície do substrato (ferro).

O mecanismo de proteção, descrito acima, pode ser representado através do diagrama de Evans (figura 1), para uma situação onde o anodo (zinco) e o catodo (ferro) de mesma área, são acoplados galvanicamente e imersos em uma solução ácida⁽¹⁰⁾. Conforme este diagrama, quando o ferro e o zinco não estão conectados eletricamente, o zinco apresenta um potencial de corrosão, $E_{corr,Zn}$, e densidade de corrente de corrosão, $i_{corr,Zn}$, e o ferro, potencial de corrosão, $E_{corr,Fe}$, e densidade de corrente de corrosão, $i_{corr,Fe}$. Quando os dois metais são conectados, o fluxo de elétrons é modificado, passando a ser representado pela soma das curvas das reações anódicas e catódicas. A intersecção destas curvas define o potencial misto, ou potencial galvânico (E_{gal}). Os pontos onde a reta, paralela ao eixo x, que passa pelo potencial E_{gal} , cruza as curvas correspondentes às reações de oxidação do ferro e do zinco, isolados, determinam a taxa de corrosão do

ferro e do zinco, no par galvânico. Verifica-se, portanto, que a taxa de corrosão do zinco aumenta de $i_{corr,Zn}$ para $i_{acoplamento,Zn}$ e no caso do ferro, verifica-se uma diminuição de $i_{corr,Fe}$ para $i_{acoplamento,Fe}$. Esta diminuição é a responsável pelo que se define como **proteção catódica** do ferro pelo zinco.

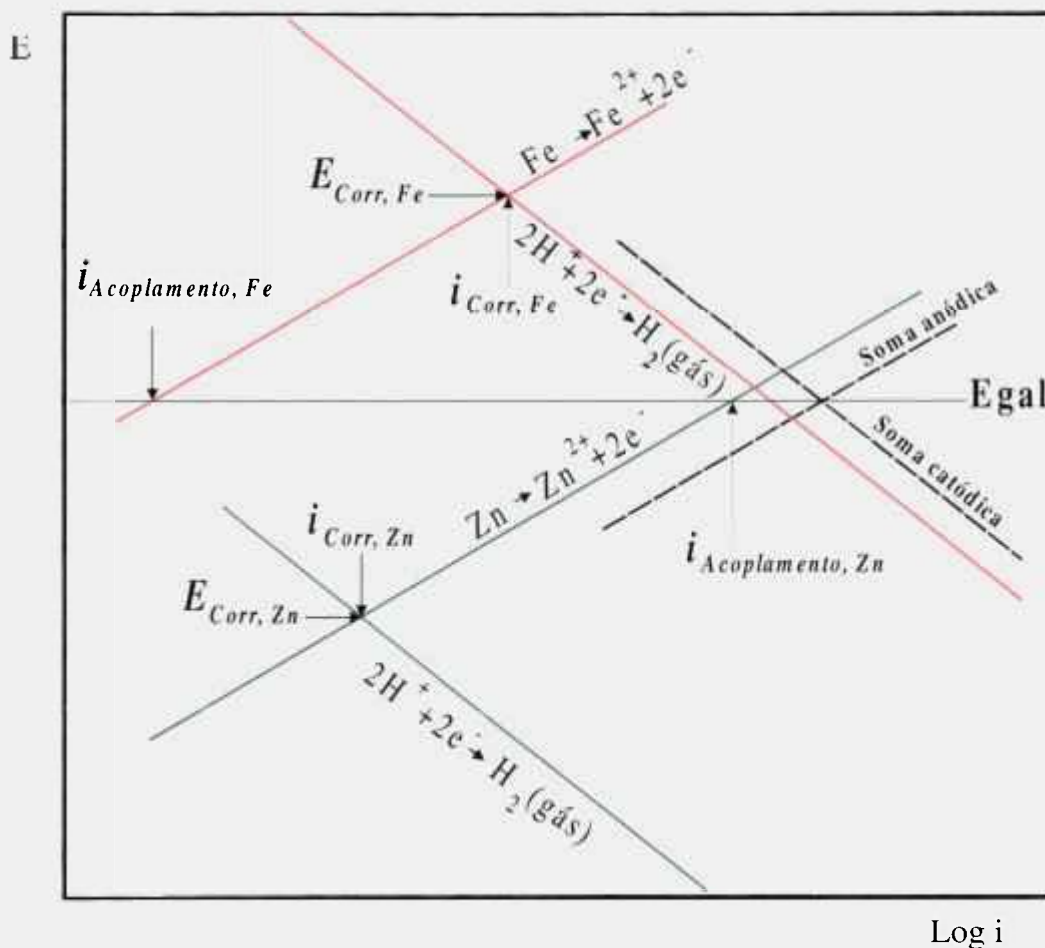


Figura 1. Esquema ilustrativo do diagrama de Evans, para o sistema galvânico ferro/zinco⁽¹⁰⁾.

2.2 PROTEÇÃO CATÓDICA

A proteção catódica pode ser definida como um método de controle de corrosão, que consiste em transformar a estrutura que se deseja proteger em um catodo de uma célula eletroquímica, deslocando a área anódica desta estrutura para uma nova superfície concebida para este fim⁽¹¹⁾. Outra forma de impor o mecanismo de proteção catódica, é através da aplicação de uma densidade de corrente à estrutura, conhecida como corrente impressa⁽¹¹⁾.

O mecanismo de proteção catódica pode ser representado num diagrama de Pourbaix (E vs pH), no qual, proteger catodicamente significa polarizar a estrutura até que o seu potencial atinja uma região de imunidade, isto é, onde o potencial é menor que o potencial de equilíbrio. A figura 2 ⁽¹¹⁾ ilustra a aplicação da proteção catódica para o ferro, através do diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O. Se inicialmente o ferro está sofrendo corrosão ativa, em um potencial representado pelo ponto 1, a proteção catódica implica no deslocamento do potencial para uma região de imunidade, por exemplo, para o ponto 2. Porém, como ocorre elevação do pH, em virtude das reações na superfície do catodo, decorrente da formação de hidroxilas e/ou redução de íons H⁺, as condições finais do sistema podem ser representadas pelo ponto 3.

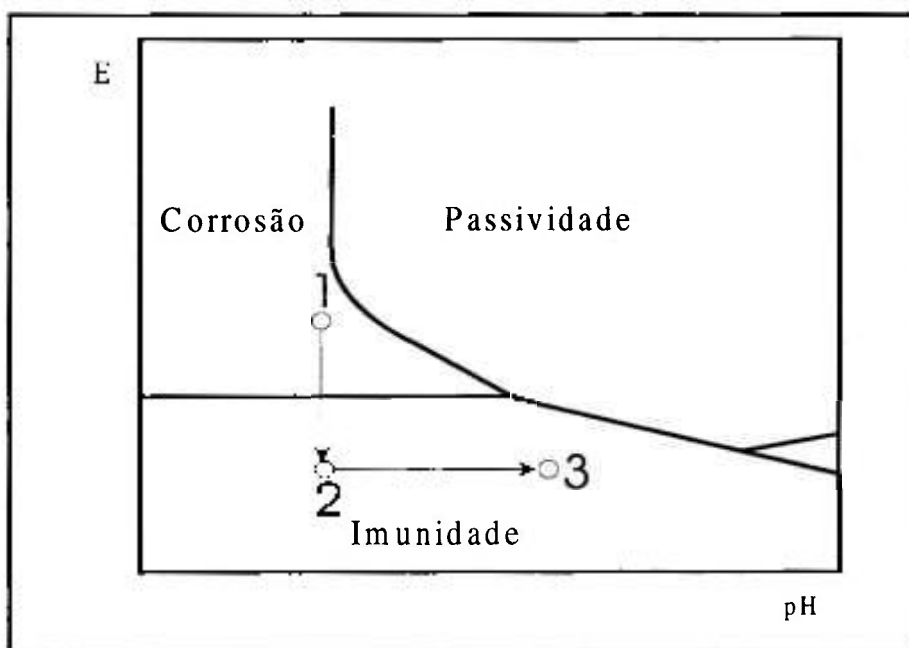


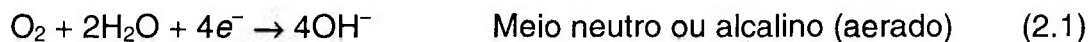
Figura 2. Diagrama E (potencial) vs pH do sistema Fe-H₂O, ilustrando o processo de proteção catódica do ferro ⁽¹¹⁾.

2.2.1 PRINCIPAIS REAÇÕES DE ELETRODO

2.2.1.1 REAÇÕES NO CATODO

A aplicação da proteção catódica transforma a superfície da estrutura a ser protegida numa superfície unipotencial, na qual apenas reações de

natureza catódica ocorrem. As possíveis reações catódicas que podem ocorrer na superfície são^(10,11,12):

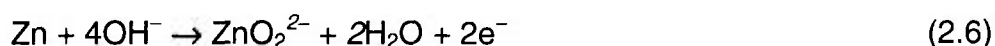


2.2.1.2 REAÇÕES NO ANODO

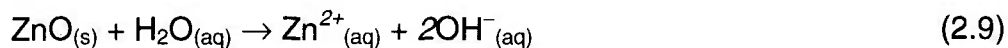
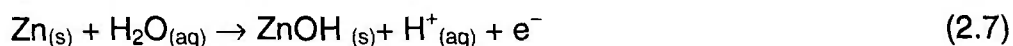
No caso particular do zinco, a principal reação no anodo é a de dissolução do metal, segundo:



Em meios fortemente alcalinos, a oxidação pode ser representada por:



Johnson et al.⁽¹³⁾ propuseram, para a dissolução anódica do zinco, a seguinte sequência de reações:



Sendo estas reações propostas a partir de um estudo do valor do declive de Tafel, obtido em ensaios eletroquímicos conduzidos em soluções contendo sulfato, com variações do pH de 6 a 8.

CAPÍTULO 3

3 REVESTIMENTOS À BASE DE ZINCO

Neste capítulo é apresentado um resumo sobre os principais revestimentos metálicos à base de zinco.

As características dos revestimentos à base de zinco estão, intrinsecamente, ligadas ao seu processo de obtenção. Dentre estes processos, pode-se citar os mais conhecidos: galvanização por imersão a quente, eletrodeposição, aspensão térmica, sheradização, recobrimento mecânico e pintura com tintas que contêm zinco.

3.1 GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE

A galvanização por imersão a quente, para obtenção de camada de zinco sobre o aço carbono, é um dos processos mais utilizados para produzir revestimentos metálicos, sendo conhecido há mais de 100 anos⁽¹⁷⁾. A técnica consiste na aplicação de um revestimento, a um substrato metálico (aço ou ferro fundido), através de imersão em um banho metálico de zinco, a uma temperatura entre 430-460°C^(18,19). A espessura média dos revestimentos obtidos por este processo é de 100 µm⁽¹⁸⁾. Embora este processo de revestimento apresente mais de um século de aplicação, a primeira linha contínua para produção de chapas de aços galvanizadas entrou em funcionamento nos Estados Unidos, somente em 1936. Em 1985, a estimativa de uso dos aços galvanizados, nos Estados Unidos, foi de 6,5 milhões de toneladas, sendo que quase ¼ do total de zinco, foi importado de outros países⁽¹⁸⁾.

A camada do galvanizado por imersão a quente consiste em um revestimento de fases⁽¹⁸⁾. Da superfície da camada até o substrato, pode-se apresentar cinco fases distintas:

η ($\leq 0,03\%$ Fe), τ (5-6% Fe), δ_{1p} (7-12% Fe), δ_{1k} (7-12% Fe), Γ (21-28 % Fe)

Nem todas estas fases podem estar presentes na camada do galvanizado, porque a formação destas camadas depende da composição química do aço e dos fatores que controlam o processo de galvanização por imersão a quente, tais como velocidade de imersão, temperatura do banho e elementos de liga⁽¹⁸⁾.

Normalmente, são adicionados ao banho metálico de zinco, elementos de liga como alumínio, titânio, antimônio e chumbo, com o intuito de melhorar as propriedades físicas do revestimento, ou as condições do processo de fabricação. O alumínio (0,1-0,2% em peso) ajuda a aumentar a fluidez do banho, diminuir o tamanho de grão, além de melhorar propriedades como ductilidade e resistência à corrosão. O titânio e o antimônio são adicionados para fins decorativos, conferindo uma aparência brilhante à superfície da camada. O chumbo (1% em peso), apesar de promover a diminuição da tensão superficial do banho em 40%, quando comparada à do banho de zinco puro, nem sempre é muito desejável, pois pode provocar a formação de fases eutéticas, que podem diminuir a resistência à corrosão do revestimento⁽²⁰⁾.

3.2 ELETRODEPOSIÇÃO

Revestimentos de zinco eletrodepositado apresentam aplicação limitada na indústria, devido ao seu alto custo de fabricação, quando comparado com os galvanizados por imersão a quente⁽²¹⁾.

O processo de obtenção do eletrodepósito de zinco consiste na imersão da superfície metálica (aço ou ferro fundido), em uma solução de sais de zinco. Existem três tipos de banhos que são utilizados :

(1) Alcalino (com cianeto)

Estes banhos consistem em uma solução de óxido de zinco, cianeto de sódio e hidróxido de sódio. A temperatura do banho geralmente varia entre 30-50°C. A densidade de corrente utilizada é de 1-5 A/dm² e os anodos são de zinco fundido⁽¹⁸⁾.

(2) Alcalino (sem cianeto)

Estes banhos foram desenvolvidos para diminuir o custo e o desperdício característicos dos banhos que utilizam cianeto. Embora estes banhos sejam definidos como sendo sem cianeto, normalmente é adicionada uma pequena quantidade de cianeto de sódio ao banho. O banho consiste essencialmente de uma solução alcalina de hidróxido de sódio, óxido de zinco e carbonato de sódio. A temperatura do banho é de 20-50°C, a densidade de corrente é de 1-5 A/dm² e os anodos são de zinco fundido⁽¹⁸⁾.

(3) Ácido

Estes banhos podem ser à base de cloreto ou sulfato de zinco. A temperatura desses banhos é de 25-35°C, a densidade de corrente utilizada geralmente varia entre 1 e 3 A/dm² e os anodos são de zinco fundido.

O eletrodepósito de zinco é constituído somente da fase α , sendo normalmente aplicadas espessuras entre 4 e 13 μm (20-90 g/m²)⁽¹⁹⁾. Quando a resistência à corrosão do revestimento de zinco eletrodepositado é comparada com a do galvanizado por imersão a quente, ambos com espessuras similares, pelo ensaio de névoa salina, verifica-se que a resistência à corrosão do eletrodepositado é superior à do galvanizado por imersão a quente⁽²²⁾.

3.3 SHERADIZAÇÃO

O processo de sheradização é um dos mais antigos processos de cementação utilizados para a obtenção de camadas de zinco sobre uma superfície metálica. O processo consiste, basicamente, em colocar a peça (aço ou ferro fundido) junto com pó de zinco no interior de um tambor em rotação à 370°C, por várias horas, até que se forme, por difusão, uma camada com 90-92% de zinco com espessuras da ordem de 50 a 100 μm ⁽¹⁹⁾.

3.4 ASPERSÃO TÉRMICA

A aspensão térmica é realizada a partir de arames ou pós metálicos que, através de uma chama de acetileno, são fundidos ou semi-fundidos e

pulverizados sobre a superfície do substrato. Este método é muito utilizado em grandes estruturas metálicas, confeccionadas em campo, sendo normalmente aplicadas camadas com espessuras de até 100 μm . Como este tipo de revestimento apresenta muita porosidade, é geralmente utilizado em conjunto com um revestimento orgânico de acabamento^(17,23,24).

A deposição em pequenas peças, geralmente, é realizada em câmaras fechadas, com pressão reduzida ou gás inerte, com o objetivo de reduzir o perigo de inalação de gases tóxicos e minimizar a oxidação do revestimento⁽²³⁾.

3.5 PROCESSO DE RECOBRIMENTO MECÂNICO

Os recobrimentos mecânicos são aplicados na superfície do metal, em sucessivas camadas, como uma soldagem a frio. O processo é geralmente realizado sob turbilhonamento com uma solução aquosa contendo as peças metálicas, pó de zinco e esferas de vidro. São geralmente aplicados em pequenas peças fabricadas em aços de alta resistência, como zíperes e acessórios para máquinas. O uso deste tipo de revestimento se faz necessário quando o material perde suas propriedades mecânicas com o aumento da temperatura, ou pode sofrer fragilização por hidrogênio, efeitos impossíveis de serem evitados nos processos de galvanização por imersão a quente e eletrodeposição.

3.6 REVESTIMENTOS À BASE DE TINTAS RICAS EM ZINCO

Tintas ricas em zinco são revestimentos normalmente aplicados a substratos de aço e ferro fundido, que são formuladas de modo a apresentarem características comparáveis às dos revestimentos de zinco obtidos por outros processos mencionados anteriormente. Suas propriedades, bem como sua utilização, serão apresentadas, em maiores detalhes, na revisão bibliográfica do capítulo 4.

CAPÍTULO 4

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 TINTAS RICAS EM ZINCO

Tintas com alto teor de zinco, para proteção contra a corrosão, vêm sendo utilizadas desde a década de 30^(25,26). A aplicação de revestimentos à base dessas tintas ricas em zinco, porém, teve uma demanda significativamente maior, a partir da década de 70, impulsionada principalmente pela indústria automobilística, que procurava produzi-los com características similares aos obtidos pelos processos tradicionais, como o galvanizado e o eletrodepositado^(2,27).

4.1.1 CARACTERÍSTICAS DAS TINTAS RICAS EM ZINCO

As tintas ricas em zinco são produtos que contêm partículas de zinco, unidas e fixadas à superfície do aço, por uma quantidade mínima de resina orgânica ou inorgânica. Segundo Leclercq⁽²⁴⁾, as partículas de zinco devem possuir um grau de pureza entre 96,5 à 98% de zinco. Normalmente é verificada a presença de impurezas tais como o ferro, chumbo e cádmio. As quantidades máximas destes elementos, normalmente aceitas nas partículas, em peso, limitam-se à 0,01% de Pb, 0,02% de Fe e 0,01 de Cd⁽²⁸⁾.

Estes revestimentos devem apresentar, como principal característica, uma alta condutividade elétrica. A condutividade elétrica depende do contato entre as partículas de zinco e destas com o substrato. Quando imersos em meios aquosos, estes revestimentos devem desenvolver um potencial de eletrodo o mais próximo possível ao do zinco metálico⁽²⁸⁾. Devido às melhores condições de obtenção de partículas com morfologia esférica, vários pesquisadores^(18,27,29,30) propõem que, para um bom contato elétrico entre as partículas de zinco, estas devem apresentar esta morfologia. Entretanto, esta morfologia nem sempre propicia uma melhor taxa de sedimentação no veículo ligante e o melhor contato elétrico. Segundo Klimenko⁽²⁹⁾, a melhor taxa de sedimentação das partículas é verificada

quando estas apresentam morfologias mistas, entre esféricas, em forma de flocos e tridimensionais. Apesar de apresentar esta vantagem, o processo de obtenção destas partículas de morfologia mista é extremamente caro, o que desfavorece sua utilização comercial.

Outro fator importante é o tamanho médio das partículas de zinco. Estudos realizados com essas tintas, em água do mar, mostram que o melhor tamanho médio das partículas de zinco está na faixa de 2-10 μm de raio de partícula ⁽²⁹⁾.

Ross⁽³¹⁾ apresentou um estudo similar, para partículas com tamanho de 7,7; 6,0 e 2,5 μm , em um veículo de borracha clorada. Seus resultados mostraram que, quanto menor a partícula, ou seja, para a partícula de 2,5 μm , o potencial do sistema (revestimento/substrato) foi o que mais se aproximou do potencial do zinco puro, e a taxa de corrosão do zinco apresentou maiores valores durante o período de ensaio.

Asbeck et al.⁽³²⁾ postularam o conceito de concentração crítica de pigmentos por volume (CCPV), como sendo um ponto de transição no qual são verificadas as melhores propriedades físicas do revestimento. Nas tintas com alto teor de zinco, a concentração crítica de pigmentos está vinculada às propriedades de condutividade elétrica entre as partículas de zinco, e destas com o substrato⁽³³⁾. Theiler⁽³⁴⁾, utilizando este conceito, estudou três concentrações de zinco em um revestimento, e a melhor condição foi verificada quando a densidade de corrente na superfície do revestimento, promoveu um longo período de proteção catódica, além de estimular a formação de produtos de corrosão insolúveis, na superfície do revestimento.

Ross⁽³⁵⁾, investigando as propriedades anti-corrosivas de tintas ricas em zinco em meio de NaCl, verificou que tintas com baixa concentração de pigmentos por volume (30-50% CPV de zinco), apresentam um potencial de -700 mV vs ECS e a formação de "ferrugem" nos poros do revestimento, logo após a imersão. Nas tintas com concentração de 63-72% CPV de zinco, o potencial manteve-se entre -1000 e -1050 mV vs. ECS, por um período de 3 meses, sendo observada a formação de produtos de corrosão do zinco

nos poros do revestimento. Através deste trabalho, concluiu-se que a permeabilidade do revestimento ao meio corrosivo depende da concentração de pigmentos. Quanto maior a permeabilidade do revestimento ao meio, menor a resistência à corrosão.

Na tentativa de verificar a mínima quantidade de zinco necessária para uma boa proteção ao substrato, Ross e Pedram⁽³⁶⁾ investigaram, sob um fluxo contínuo de NaCl, uma tinta com ligante de borracha clorada, com concentrações que variaram de 50-90% em peso de partículas de zinco. Estabeleceram, então, que somente é verificada a formação de produtos de corrosão, insolúveis e protetores, em uma concentração mínima de 80% em peso de zinco.

Nos últimos anos, devido ao maior desenvolvimento das tintas ricas em zinco, as concentrações mínimas de partículas de zinco metálico, na película seca, são estimadas entre 92-95% em peso de zinco^(18,20).

4.1.2 LIGANTES UTILIZADOS NAS TINTAS RICAS EM ZINCO

Como mencionado anteriormente, os veículos ligantes utilizados na formulação das tintas ricas em zinco podem ser orgânicos ou inorgânicos. Um dos primeiros ligantes orgânicos utilizados em tintas com alto teor de zinco, consistiu de uma resina de poliestireno, a qual foi utilizada nos experimentos de Mayne, para caracterizar os mecanismos de proteção desses revestimentos⁽²⁹⁾. Outros ligantes orgânicos usados nestas tintas são as resinas de borracha clorada, epóxi/poliamida e as resinas fenólicas. Dentre estas, as resinas epóxi/poliamida são as mais utilizadas, por apresentarem excelente aderência ao substrato e boas propriedades impermeabilizantes^(37,38). Normalmente a espessura destes revestimentos é de aproximadamente 50 µm, devido à baixa coesão interna entre a grande quantidade de partículas de zinco e a resina epóxi⁽²⁷⁾.

Entretanto, as resinas mais utilizadas como ligantes nas tintas ricas em zinco são as resinas inorgânicas. As primeiras resinas inorgânicas utilizadas com zinco, foram à base de silicato de zinco⁽³⁹⁾. Atualmente, as

principais resinas à base de silicatos utilizadas são os silicatos alcalinos, dissolvidos em água, e os silicatos alquídicos, dissolvidos em álcool^(40,41).

No grupo dos silicatos alcalinos, os mais utilizados são os de lítio, os de sódio e os de potássio. Entre as resinas à base de silicatos alquídicos, as mais comuns são as de etil.

Lindqvist et al.^(42,43) demonstraram em seus trabalhos, que tintas ricas em zinco à base de resinas de etil silicato, são mais resistentes à corrosão em ambientes simuladores de atmosferas marítimas. Este comportamento foi verificado tanto no período de proteção catódica, como no período de inibição e barreira, devido à maior quantidade de produtos de corrosão formados na superfície do revestimento. Estes mesmos resultados foram confirmados por diversos outros pesquisadores^(6,27,44), utilizando a técnica de impedância eletroquímica.

As tintas ricas em zinco com resina à base de silicato, são fornecidas com seus dois componentes separados, ou seja, o pó de zinco e a resina são misturados antes da aplicação, devido à reatividade entre eles. Os silicatos alcalinos podem sofrer um processo de cura, devido à evaporação da água e ao processo subsequente de reação com o gás carbônico anidro do ar atmosférico, resultando na sílica como produto final. No caso dos silicatos alquídicos, a fase inicial de formação da película consiste na evaporação do solvente (normalmente um álcool), seguido de uma reação de hidrólise entre o revestimento e o substrato, resultando na sílica como produto final. Para a cura das resinas epóxi das tintas ricas em zinco, é misturado um catalizador à base de poliamida, sendo que as partículas de zinco já estão incorporadas à resina.

4.1.3 MECANISMOS DE PROTEÇÃO

A princípio, as tintas ricas em zinco tinham como finalidades básicas, conter a maior quantidade de partículas de zinco na película seca e apresentar maior capacidade de recobrimento da superfície do substrato. Além destas, outras características foram introduzidas na qualificação das tintas com alto teor de zinco, como o período de proteção catódica e a

possibilidade de formar, em grande proporção, produtos de corrosão do zinco com ação selante dos poros e de defeitos superficiais.

Os mecanismos pelos quais as tintas ricas em zinco protegem o aço, foram inicialmente propostos por Mayne, na década de 40⁽³¹⁾. Todavia, os primeiros experimentos para comprovar suas teorias, são da década de 60. Mayne⁽⁴⁵⁾ estabeleceu que, em tintas com elevados teores de zinco (93% em peso de partícula sólida na resina seca), o contato eletrolítico entre as partículas metálicas do revestimento e o aço, era estabelecido imediatamente após a imersão no eletrólito. Conseqüentemente, qualquer dissolução do zinco resultaria na proteção catódica das regiões expostas do aço (substrato). Entretanto, observou-se 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, os quais eram precipitados nas regiões do substrato expostas ao meio. Desde então, vários outros pesquisadores^(3,4,6,34,35,43,46-52) estudaram as propriedades protetoras das tintas ricas em zinco, e suas observações confirmaram a existência de um primeiro estágio de proteção catódica, seguido por um segundo estágio de proteção por inibição ou barreira.

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⁽³⁵⁾, conforme havia sido proposto por Mayne. O segundo mecanismo propõe que os produtos de corrosão do zinco obstruem os poros dos revestimentos, atuando como uma barreira física, e protegendo o substrato^(6,34).

Devido à microporosidade apresentada pelo revestimento, agentes corrosivos, tais como água, oxigênio, sais e poluentes, podem facilmente se infiltrar e promover a ligação elétrica entre o revestimento e o substrato, formando uma célula galvânica. Isto provoca a corrosão do zinco, que atua como anodo, e a proteção do ferro/aço, que atua como catodo. O processo de corrosão do zinco origina a formação de produtos de corrosão,

especialmente os carbonatos, hidróxidos, óxidos e óxidos clorados, dependendo da composição química do meio. Estes produtos têm, como característica, a capacidade de preencher completamente as microporosidades do revestimento, resultando na formação de uma película impermeável aos agentes corrosivos⁽²⁷⁾. Diversos estudos^(13,53,54) indicam que esta película de óxido, formada na superfície do catodo, é de natureza isolante, sendo que a solubilidade dos produtos de corrosão depende da natureza do meio agressivo.

Straumanis e Wang⁽⁵⁵⁾ observaram a presença de produtos de corrosão do zinco, de coloração acinzentada, sobre a superfície anódica. Utilizando a técnica de difração de raios-X, eles verificaram que o filme consistia de óxidos e/ou hidróxidos, impregnados com pequenas partículas de zinco metálico, em baixas quantidades. Eles também verificaram que, com o passar do tempo, em meio aquoso, estes óxidos gradualmente tornavam-se brancos.

Johnson e Ross⁽³⁾, analisando a formação dos produtos de corrosão em tintas com alto teor de zinco, em meios turbulentos, sugeriram que, no estágio inicial de proteção catódica, a presença das partículas metálicas de zinco, anteriormente discutidas como sendo óxidos de coloração cinza, origina uma maior proteção do substrato de aço, embora este período de proteção seja de curta duração.

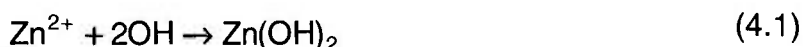
Suzuki⁽⁵³⁾ verificou o óxido de zinco formado inicialmente poroso, tornando-se mais compacto e aderente com o tempo em meio de NaCl. Segundo Suzuki, estes produtos podem recobrir de tal maneira o anodo, de forma a provocarem inversão de polaridade em um par galvânico ferro/zinco.

Perkins e Bornholdt⁽⁵⁶⁾ investigaram a morfologia desses produtos de corrosão, combinando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e polarização potencioestática. Segundo estes pesquisadores, em meio marítimo, a película de óxido formada apresenta um reticulado tridimensional poroso, de lamelas monocristalinas discretas de ZnO, com um diâmetro de

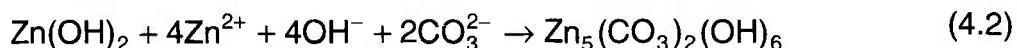
10 a 100 μm , com 10^{-6} lamelas/ cm^2 . Muitas destas lamelas apresentam uma forma extremamente regular.

Normalmente, os produtos de corrosão do zinco são definidos como sendo à base de óxidos e hidróxidos de zinco. Em meios com alta concentração de cloretos, como os ambientes marítimos, verifica-se a formação de hidrocloreto e hidrocarbonatos de zinco⁽⁵⁰⁾.

Bernard et al.⁽⁴⁸⁾ descreveram uma seqüência de reações para a formação dos produtos de corrosão do zinco, em ambiente marítimo, formados na interface e na superfície de uma tinta cataforética. A técnica utilizada foi espectroscopia Raman, sendo confirmada pelas técnicas de análise de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Auger (AES). Esses pesquisadores observaram inicialmente a formação de um produto amorfo de hidróxido de zinco, decorrente da seguinte reação:

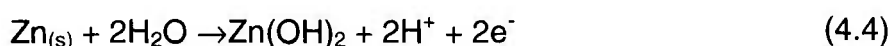


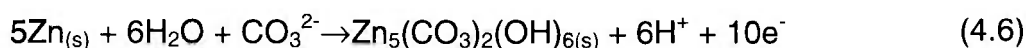
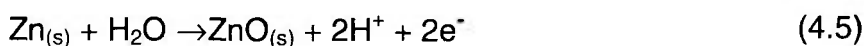
sendo que este hidróxido detém uma certa instabilidade, podendo se transformar em óxido de zinco (ZnO). Dependendo da concentração de carbonato no meio, verificaram que, na região de interface entre o revestimento e o substrato, ocorria a formação de hidrocarbonatos de zinco, sendo sugerida a seguinte reação:



A formação de hidrocloreto de zinco foi somente observada na região superficial do revestimento.

A formação do hidrocarbonato de zinco foi verificada, também, por Rangel e Cruz⁽⁵¹⁾, em água potável, através da técnica de voltametria cíclica. Eles sugeriram que para a formação deste produto de corrosão, ocorreria a seguinte seqüência de reações:





sendo que a formação do complexo $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ depende do pH e concentração de carbonatos do meio.

Nos últimos anos, Odnevall e Westdahl^(57,58) caracterizaram dois novos produtos de corrosão do zinco, em meios marítimos e industriais, através de uma cooperação entre centros de pesquisa europeus, utilizando testes em campo e de laboratório. Através dos resultados obtidos, chegaram às seguintes composições químicas: $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para o produto de corrosão encontrado em ambientes marítimos, e $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em ambientes industriais com altos teores de cloreto. Embora o processo de crescimento destes produtos de corrosão do zinco esteja praticamente estabelecido, sua formação depende da concentração de SO_4^{2-} livres no meio, que, por sua vez, pode ser derivada da quantidade de enxofre existente no meio.

4.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A PROTEÇÃO DE SISTEMAS GALVÂNICOS

No acoplamento galvânico de metais dissimilares, uma série de fatores influenciam a proteção catódica.

A seguir, alguns fatores como o efeito da concentração de oxigênio e relação entre área anódica e catódica, serão apresentados, para uma melhor compreensão do sistema galvânico ferro/zinco.

4.2.1 EFEITO DO OXIGÊNIO

As condições para obtenção da proteção de estruturas conectadas galvanicamente, em meio aerado, são fortemente dependentes do teor de oxigênio presente na interface metal/eletrólito. Quanto maior o teor de oxigênio, maior a necessidade de elétrons para a redução de acordo com as reações 2.1 e 2.2. Se a reação catódica consistir somente da redução de oxigênio, este deverá ser suprido para a superfície do metal, o que

geralmente resulta em uma diferença de concentração entre o meio e as regiões adjacentes à superfície do metal através de difusão. A figura 3⁽¹⁰⁾ apresenta três exemplos do efeito do teor de oxigênio nas curvas de polarização catódica, onde verifica-se que o aumento do teor de O_2 , produz um deslocamento da densidade de corrente limite (i_L), para valores maiores. À medida que a densidade de corrente limite, da reação catódica de redução do oxigênio, aumenta, a camada de difusão entre o metal e o eletrólito diminui, até a situação onde a etapa controladora da reação não é mais a difusão.

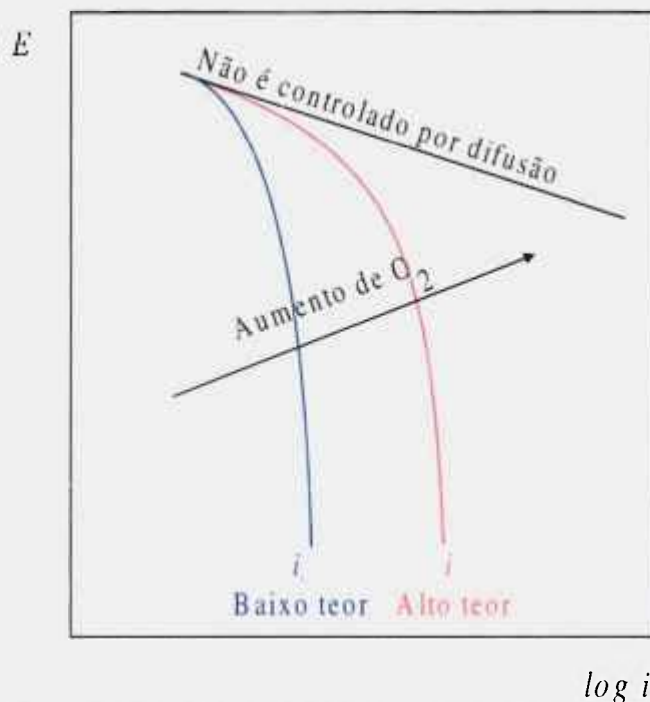


Figura 3. Efeito do teor de oxigênio na densidade de corrente limite⁽¹⁰⁾.

Em um sistema acoplado galvanicamente, como no caso do ferro e do zinco, o aumento da densidade de corrente limite, provocado pelo aumento de moléculas de oxigênio na superfície do metal, induz a um aumento proporcional na taxa de corrosão do zinco, produzindo maior consumo do zinco.

4.3.2 EFEITO DA RELAÇÃO ENTRE ÁREAS ANÓDICA E CATÓDICA

A proteção catódica de um metal, por meio de anodos de sacrifício, pode ser explicada com o auxílio das curvas de polarização. Por exemplo, dois metais (M_1 e M_2), onde M_1 é mais nobre que M_2 , imersos em um

eletrólito, onde o processo de corrosão é controlado pela reação catódica de redução do oxigênio. Esta situação normalmente ocorre em meios aproximadamente neutros e aerados, como por exemplo, em água do mar ou de rios. Nestas condições, o potencial e a densidade de corrente de corrosão dos dois metais, podem ser obtidos como na figura 4(a), onde $i_{M_1}^a$, $i_{M_1}^c$ e $i_{M_2}^a$, $i_{M_2}^c$ são as densidades de corrente anódica e catódica de M_1 e M_2 , respectivamente⁽¹⁴⁾. Verifica-se, na figura 4, que a curva catódica apresenta polarização por concentração, como normalmente ocorre nos processos controlados pela reação de redução do oxigênio. Neste caso, as densidades de corrente catódica para os dois metais $i_{M_1}^c$ e $i_{M_2}^c$, são coincidentes. Nota-se, também que as densidades de corrente de corrosão ($i_{corr(M_1)}$ e $i_{corr(M_2)}$), são determinadas pela densidade de corrente limite catódica ($i_L^{O_2}$), uma vez que as curvas anódicas correspondentes, cortam a curva catódica de redução do oxigênio, na região de controle por difusão. Os potenciais de corrosão dos dois metais, $E_{corr(M_1)}$ e $E_{corr(M_2)}$, são também obtidos da intersecção das curvas catódica e anódica.

Após a conexão dos dois metais, o potencial assumido é o do par galvânico, pois os dois metais passam a comportar-se como um único metal, e portanto, o potencial de corrosão será dado por E_{gal} .

Considerando que as áreas dos dois metais expostos ao eletrólito são diferentes, ou seja, a área do metal M_1 é menor que a do metal M_2 , tem-se que $f_{M_1} < f_{M_2}$, onde f_{M_1} e f_{M_2} são as frações de área dos dois metais, de forma que $f_{M_1} + f_{M_2} = 1$. O potencial do par galvânico, E_{gal} , depende das contribuições relativas de cada componente do par, e da soma dos dois componentes. As contribuições relativas de cada componente, por sua vez, dependem das suas frações de área, expostas ao eletrólito, o que se obtém pela multiplicação das curvas de polarização dos metais isolados pelas respectivas frações de área. Desta forma, as novas curvas de polarização anódica, correspondentes aos metais M_1 e M_2 , serão $i_{M_1}^a f_{M_1}$ e $i_{M_2}^a f_{M_2}$, e

a curva de polarização anódica total será dada por $i_{M_1}^a f_{M_1} + i_{M_2}^a f_{M_2}$. Da mesma forma, a curva de polarização catódica total será $i_{M_1}^c f_{M_1} + i_{M_2}^c f_{M_2}$. As curvas, anódicas e catódicas, são mostradas na figura 4(b). O potencial do par galvânico, bem como a densidade de corrente galvânica, são dados pela intersecção das curvas soma, anódica e catódica.

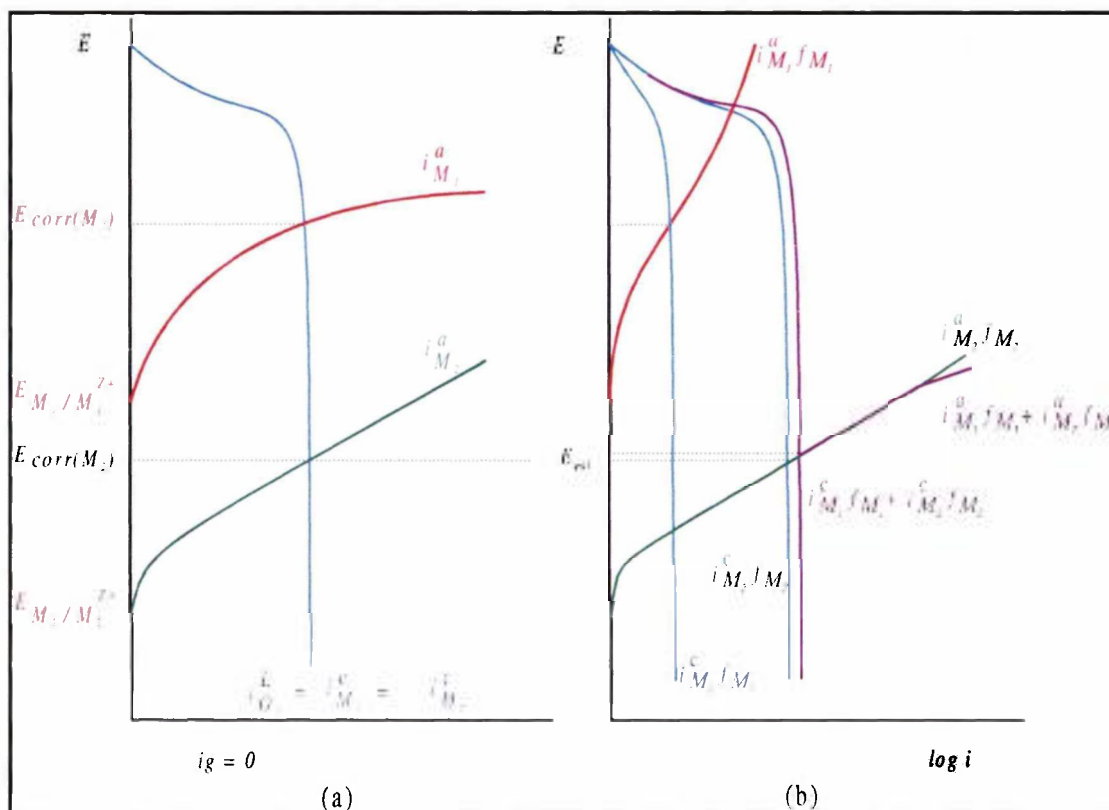


Figura 4. (a) Ilustração da proteção catódica do metal M_2 pelo metal M_1 , através de curvas de polarização e (b) efeito da área nas curvas de polarização⁽¹¹⁾.

Comparando-se as figuras 4(a) e (b), verifica-se que o acoplamento galvânico causou uma redução no potencial do metal M_1 , de $E_{corr(M_1)}$ para E_{gal} . Neste caso, o E_{gal} é inferior ao potencial de equilíbrio do metal M_1 ($E_{M_1/M_1^{2+}}$). Isto significa que o metal M_1 passou para uma região de imunidade, e sua taxa de corrosão tornou-se insignificante. Por sua vez, o metal M_2 , teve um aumento de seu potencial, bem como da sua densidade de corrente de corrosão. Se a fração de área do metal M_1 , exposta ao eletrólito aumentar, e

se nesta nova situação, E_{gal} for maior que o potencial de equilíbrio do metal $M_1 (E_{M_1/M_1^{Z+}})$, então a proteção catódica será apenas parcial.

A razão entre as áreas do catodo e do anodo (R), tem efeito significativo nos valores de densidade de corrente galvânica (i_{gal}), que é a corrente fornecida pelo anodo ao catodo, durante a proteção catódica. R também afeta a densidade de corrente anódica $i_{M_2}^a$, isto é, a velocidade de dissolução do anodo, durante o processo, devido exclusivamente à ação do par, ou seja, excluindo a corrosão devido a células de ação local, ou mesmo outros fatores⁽¹⁴⁾.

A relação entre a corrente galvânica, I_{gal} , e a densidade de corrente anódica, $i_{M_2}^a$, é dada por:

$$i_{M_2}^a = \frac{I_{gal}}{A^a} \quad (4.7)$$

onde A^a , é a área do anodo.

Segundo Mansfeld^(15,16), nos casos em que o controle da reação catódica ocorre por difusão do oxigênio, conforme ilustrado na figura 4(b), a dependência entre $i_{M_2}^a$ e a relação entre as áreas, A^c / A^a , é dada por:

$$i_{M_2}^a = i_{L}^{O_2} \left(\frac{A^c}{A^a} \right) \quad (4.8)$$

onde, $i_{L}^{O_2}$ é a densidade de corrente limite para difusão do oxigênio.

Segundo a equação (4.8), a velocidade de dissolução do anodo num par, é diretamente proporcional a área do catodo, (A^c).

Por sua vez, a densidade de corrente catódica, ou seja, a densidade de corrente fornecida ao catodo, por unidade de área, durante a proteção catódica, independe da razão entre as áreas, uma vez que:

$$i_{M_1}^c = \frac{I_{gal}}{A^c} = i_L^{O_2} \quad (4.9)$$

onde A^c é a área do metal que atua como catodo no par.

Rearranjando a equação (4.9), tem-se:

$$I_{gal} = i_L^{O_2} \times A^c \quad (4.10)$$

Esta é a corrente galvânica necessária para proteger catodicamente uma estrutura em um meio, onde ocorre o controle da corrosão por difusão do oxigênio.

Mansfeld⁽¹⁶⁾, porém, chama a atenção para as equações (4.9) e (4.10). Elas são válidas para o metal sem a presença de películas passivas ou produtos de corrosão na superfície, através dos quais o oxigênio teria dificuldade de difundir, antes de ser reduzido na superfície do catodo. Após a formação de produtos de corrosão sobre os componentes do par (M_1 e M_2), as taxas de redução do oxigênio no catodo e anodo não seriam mais iguais.

4.2.3 EFEITO DO MEIO CORROSIVO

Uma das maneiras de estudar o comportamento de revestimentos de zinco, em relação a substratos de aço, é através de simulações de atmosferas corrosivas. Em cidades industrializadas, a chuva normalmente é bastante ácida, em consequência da queima de combustíveis fósseis⁽⁵⁹⁾ que gera compostos de enxofre, nitrogênio e carbono (hidrocarbonetos). Dessa forma, grande interesse tem sido despertado quanto ao efeito da chuva ácida, no comportamento de corrosão de metais e na degradação dos revestimentos protetores.

Em soluções com pH inferiores a 4,5, o zinco reage com íons hidrogênio, produzindo íons de zinco e gás hidrogênio. Em soluções neutras, ou aproximadamente neutras, o processo de corrosão eletroquímica do zinco é acompanhado pela deposição de produtos de corrosão do zinco. Estes produtos podem ser atacados por ácidos ou álcalis fortes, causando evolução de hidrogênio e formação de produtos solúveis. Todavia, em meios

com pH na faixa entre 6 e 12,5, um filme estável e uma baixa taxa de corrosão do zinco têm sido verificados⁽⁶⁰⁾.

Os ânions cloretos são considerados um dos agentes mais corrosivos para o zinco em soluções aquosas. Sua atuação é grande, tanto em baixas concentrações como em altas concentrações⁽⁶¹⁾. Tsujino e Miyase⁽⁶²⁾ relataram em um trabalho, utilizando aço carbono acoplado galvanicamente com eletrodos de menor potencial eletroquímico, que a taxa de corrosão galvânica aumenta significativamente até 1% de NaCl, sendo que acima deste valor, a taxa de corrosão galvânica não é mais influenciada pela adição de NaCl.

4.2.4 EFEITO DA PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

Para um melhor contato elétrico das partículas de zinco com o substrato, a superfície do substrato deve estar livre de qualquer tipo de contaminante, e com uma rugosidade suficiente que permita boa ancoragem da tinta. Qualquer tipo de contaminante pode prejudicar a aderência e atuar com o agente isolante, diminuindo a condutividade elétrica entre o substrato e o revestimento⁽⁶³⁾. No caso de tintas que protegem o substrato pelo mecanismo de proteção catódica, a preparação da superfície pode implicar em um melhor contato elétrico entre a superfície do substrato e o revestimento, de forma a melhorar as propriedades de proteção catódica.

Inicialmente, as tintas ricas em zinco foram desenvolvidas com a finalidade de proteger superfícies que apresentavam produtos de corrosão na superfície do substrato⁽²⁹⁾. Como na época do desenvolvimento destas tintas, não existiam normas que estabelecessem o grau de corrosão de superfícies metálicas, como a presença de ferrugem nos aços, não foram realizados estudos referentes à aplicação de revestimentos nessas superfícies. Posteriormente, normas, como a SIS 05 5900-67⁽⁶⁵⁾, foram elaboradas e possibilitaram o estudo de tintas com alto teor de zinco aplicadas em superfícies enferrujadas⁽²⁰⁾.

CAPÍTULO 5

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 MEDIDAS DE POTENCIAL E CORRENTE GALVÂNICA

A metodologia empregada para caracterizar os revestimentos consistiu em se conectar galvanicamente o aço carbono, com revestimento de proteção sacrificial, a um aço carbono, sem revestimento e com área exposta ao meio correspondente a $0,3 \text{ cm}^2$. Os dois aços, com e sem revestimento, foram conectados através de um amperímetro de resistência muito baixa (ZRA). A figura 5 apresenta um esquema da célula galvânica utilizada para o estudo.

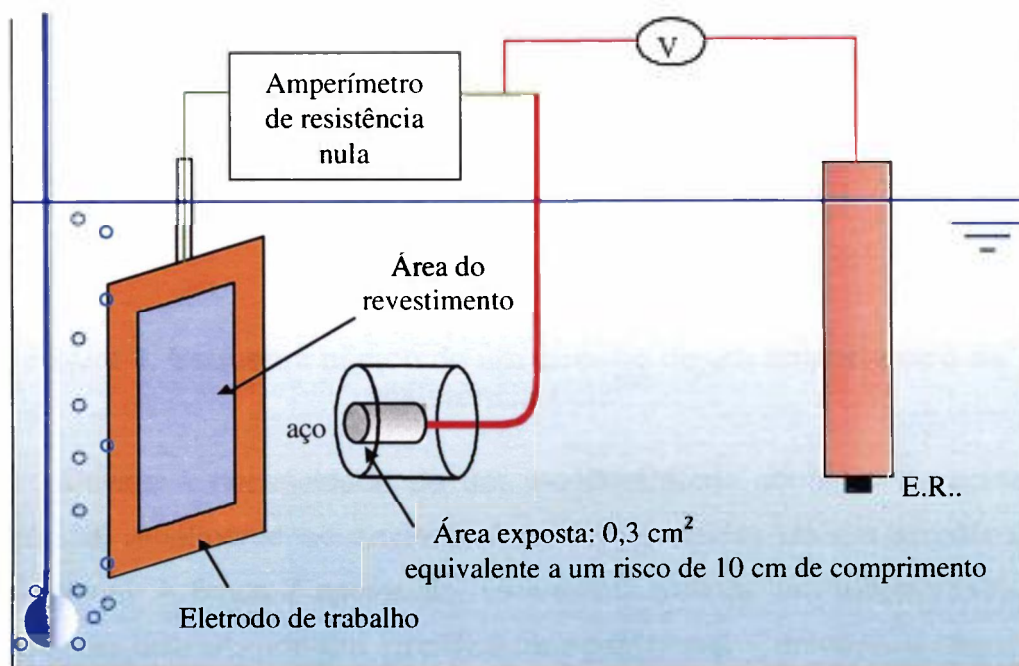


Figura 5. Esquema ilustrativo do arranjo experimental utilizado.

Após os dois eletrodos, com e sem revestimento, serem conectados, as medidas de corrente galvânica e potencial galvânico foram realizadas pelo amperímetro de resistência nula e pelo voltímetro acoplado internamente ao ZRA.

AMPERÍMETRO DE RESISTÊNCIA NULA

O amperímetro de resistência nula permite a medida de corrente galvânica entre os dois eletrodos, quando estes são conectados eletricamente. O conceito básico do circuito de um amperímetro de resistência nula está representado esquematicamente na figura 6⁽⁶⁴⁾, onde a corrente galvânica é medida por um amperímetro (A), através do ajuste da voltagem (E) ou da resistência (R), até que a diferença de potencial entre o catodo e o anodo, indicada por um eletrômetro (V), seja zero.

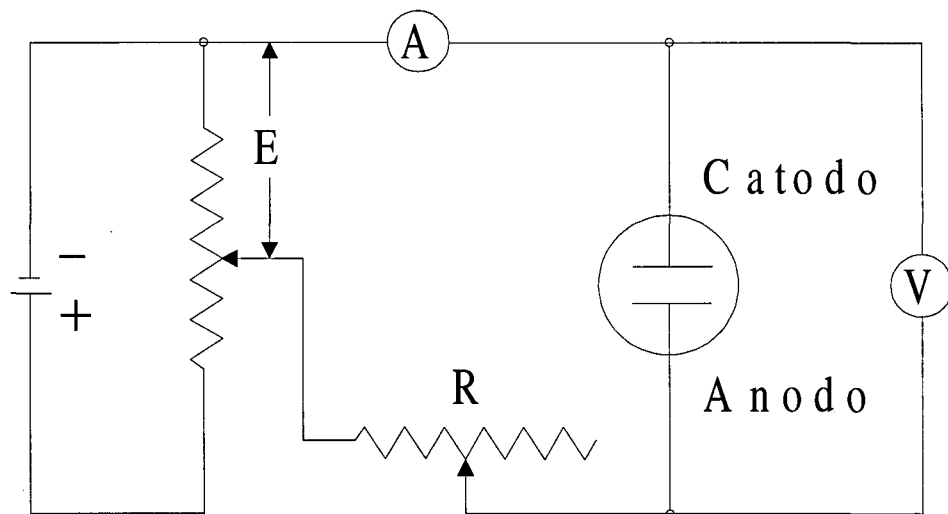


Figura 6. Esquema básico de um circuito de um amperímetro de resistência nula⁽⁶⁴⁾.

Devido à necessidade de um monitoramento contínuo da corrente galvânica, atualmente os amperímetros vêm munidos de um amplificador operacional. A figura 7 apresenta, esquematicamente, um amperímetro de resistência nula usando um amplificador operacional. Conforme o esquema da figura 7, o *eletrodo 1* é conectado na entrada positiva do amplificador e o *eletrodo 2*, na negativa de alto ganho do amplificador. Ambos os *eletrodos 1* e *2*, são mantidos à uma diferença de potencial zero, e a corrente galvânica é derivada de V_o (voltagem de saída do amplificador) e de R_m (resistência de alta voltagem). Este arranjo permite a medida de corrente e potencial galvânico para eletrólitos de alta resistividade⁽⁶⁴⁾.

O potencial do par galvânico foi medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.

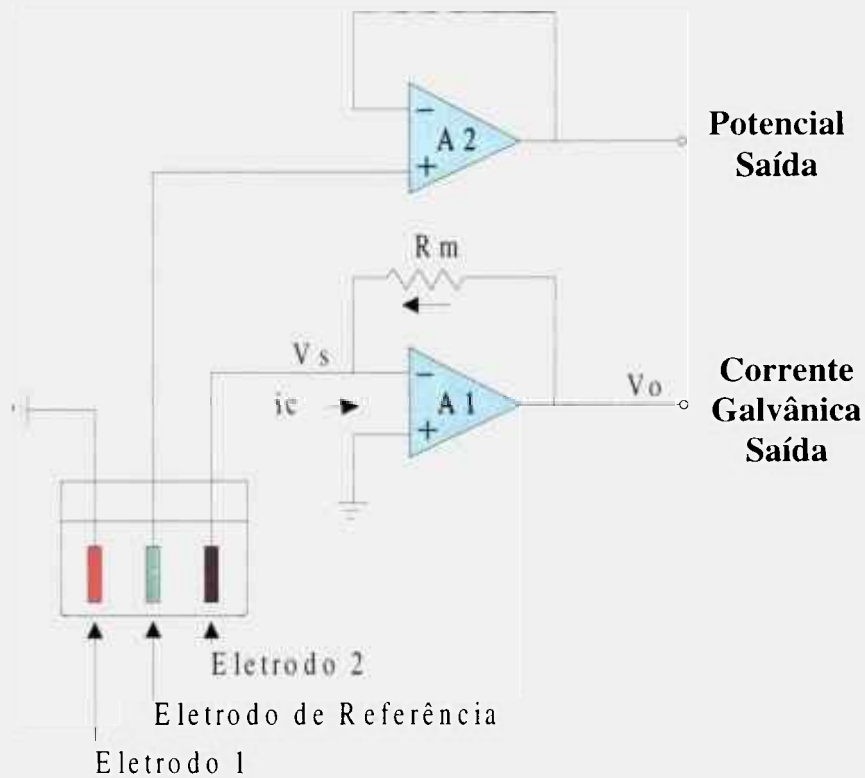


Figura 7. Esquema de um circuito de um amperímetro de resistência nula utilizando um amplificador operacional⁽⁶⁴⁾.

O amperímetro utilizado no estudo foi da marca “ACM – Instruments”, com medidas de voltagem máxima de 14 V.

5.2 MATERIAIS UTILIZADOS COMO ANODO E CATODO

O material utilizado como anodo, consistiu de uma chapa de aço carbono comum, fabricada pela British Steel, cuja composição foi obtida por espectroscopia de emissão e é apresentada na tabela 1. Este aço foi recoberto com os diversos tipos de revestimentos contendo zinco investigados.

Tabela 1. Composição da chapa de aço utilizado (% em peso).

C	Mn	S	P	Cu	Fe
0,20	0,67	0,03	0,01	0,01	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, com dupla camada de isolamento. Após o aço ser soldado, este foi embutido em resina “epofix”, deixando apenas a área de uma das superfícies para exposição ao eletrólito, conforme ilustra a figura 5. A área do anodo, exposta ao eletrólito foi de 0,302 cm², o que corresponde à um risco de 10 cm de comprimento, simulando um defeito na superfície do revestimento.

O anodo também foi conectado a um fio de cobre, sendo em seguida isolado, em toda região da superfície não destinada ao contato com o meio corrosivo, com uma mistura de resina e cera de abelha, deixando somente a área determinada para estudo, exposta à solução corrosiva. Para o estudo do efeito da razão entre área catódica e área anódica, foram adotadas as seguintes áreas anódicas indicadas na tabela 2.

Tabela 2. Áreas adotadas neste estudo.

Área do anodo (cm ²)
0,302
0,9
9
90

5.2.1 ACABAMENTO SUPERFICIAL

As superfícies das amostras para aplicação das tintas foram jateadas até um acabamento Sa 2.5 (ISO 8501-1:1988, SIS 05 5900-67)⁽⁶⁵⁾. Além deste acabamento superficial, foram utilizados outros dois tipos de acabamento superficial, um com grau de enferrujamento B (ISO 8501-1:1988, SIS 05 5900-67) e outro sem qualquer tipo de preparação (como recebido) em duas das amostras estudadas.

O objetivo foi o de investigar o efeito do acabamento superficial no comportamento de proteção, conferido pela tinta rica em zinco.

5.2.2 REVESTIMENTOS À BASE DE ZINCO

Neste trabalho, além das tintas contendo zinco, foram utilizados, para efeito comparativo, dois tipos de revestimentos à base de zinco, o zinco eletrodepositado e o galvanizado por imersão a quente.

O zinco eletrodepositado e o galvanizado por imersão a quente foram obtidos de duas diferentes empresas, sendo que a preparação de suas superfícies seguiram a estabelecida pelo fabricante. A tinta com maior concentração de zinco é constituída de uma resina de poliestireno, e a de menor concentração de zinco é constituída de uma resina à base de etil silicato, conforme informações dos fabricantes.

ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS

A tabela 3 apresenta os tipos de revestimentos utilizados e suas respectivas espessuras. A espessura dos revestimentos foi medida com o auxílio de uma sonda Elcometer 300.

Tabela 3. Revestimentos investigados e respectivas espessuras.

Tipos de revestimentos	Espessura (μm)
Zinco eletrodepositado $1\text{g}/\text{dm}^2$	$23,9 \pm 3$
Galvanizado por imersão a quente $4\text{g}/\text{dm}^2$	$63,1 \pm 4$
Tinta com baixo teor de zinco (75% em peso de zinco)	$115,0 \pm 3$
Tinta com alto teor de zinco (95% em peso de zinco)	$121,0 \pm 9$

Entre os revestimentos apresentados na tabela 3, a tinta com alto teor de zinco foi utilizada para o estudo das variáveis como, razão entre área catódica e área anódica, meio corrosivo, acabamento superficial e espessura do revestimento

As tabelas 4 a 7 mostram as espessuras das tintas nas amostras utilizadas nos estudos dos efeitos da razão entre área catódica e anódica, do

meio corrosivo, do acabamento superficial do substrato, e da espessura do revestimento, respectivamente.

Tabela 4. Espessura da tinta utilizada no estudo do efeito da razão entre área catódica e anódica.

A_C/A_A	Espessura (μm)
1	114,0 \pm 4
0,34	121,0 \pm 9
0,034	111,0 \pm 11
0,0034	116,0 \pm 15

Tabela 5. Espessura da tinta utilizada na investigação do efeito do meio corrosivo.

Meio	Espessura (μm)
• NaCl	
3,5% em peso de NaCl	121,0 \pm 9
2,0% em peso de NaCl	108,0 \pm 7
0,5% em peso de NaCl	107,0 \pm 6
• Chuva da cidade de São Paulo 1000X concentrada – pH	
3,5	93,1 \pm 9
4,5	112,0 \pm 8
5,5	112,0 \pm 14
6,5	135,0 \pm 13

Tabela 6. Espessura da tinta utilizada no estudo do efeito do acabamento superficial do substrato de aço.

Acabamento	Espessura (μm)
Jateado	$32,1 \pm 2$
Como recebido	$45,9 \pm 3$
Enferrujado	34 ± 4

Tabela 7. Espessura da tinta utilizada no estudo do efeito da espessura do revestimento.

Espessura (μm)	Número de Demãos
$32,1 \pm 2$	1
$88,2 \pm 9$	2
$121,0 \pm 9$	3

5.3 SOLUÇÕES

Para a caracterização dos revestimentos, foram utilizados dois tipos de meios corrosivos. O primeiro deles foi uma solução de NaCl com as seguintes concentrações: 0,5; 2 e 3,5% em peso, com pH inicial de 5,5.

O segundo consistiu de uma solução simuladora da chuva da cidade de São Paulo (1000 x concentrada), variando-se o pH, cuja composição é dada na tabela 8.

Tabela 8. Composição média da chuva da cidade de São Paulo (1000 vezes concentrada)⁽⁶⁶⁾.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$14,5 \times 10^{-3} \text{M}$
H_2SO_4	$8,5 \times 10^{-3} \text{M}$
HNO_3	$10 \times 10^{-3} \text{M}$
NaNO_3	$10 \times 10^{-3} \text{M}$
NaCl	$8,7 \times 10^{-3} \text{M}$

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

ANÁLISE SUPERFICIAL DA CAMADA DO REVESTIMENTO

Para caracterizar os revestimentos, antes e após ensaio, utilizou-se a análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para determinação dos elementos químicos dispersos na camada, e a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da camada do revestimento.

Para estas análises, cada amostra foi submetida a um corte na região em contato com o meio agressivo, conforme esquema ilustrado na figura 8. Após corte, cada amostra foi embutida em resina “epofix”, seguida de uma sequência de lixamentos, em lixas de grana de 80 à 600, e polimento em lixa 1000, em alumina de $5\mu\text{m}$ e em pasta de diamante de $1\mu\text{m}$.

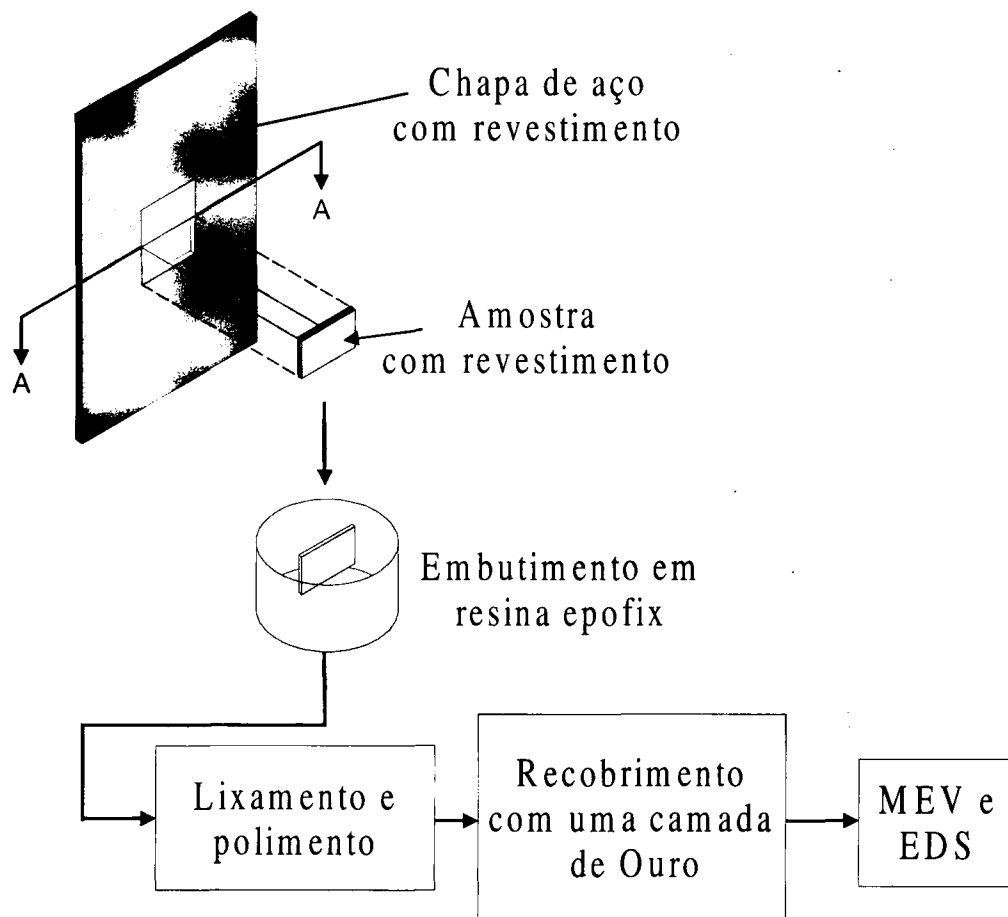


Figura 8. Etapas de preparação das amostras para caracterização por MEV e EDS.

Após o polimento, os corpos de prova embutidos foram recobertos com uma fina camada de ouro (\AA), pelo processo de vaporização, sendo encaminhadas para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado nesta caracterização foi um microscópio Philips XL-30.

5.5 ANÁLISE DAS SOLUÇÕES

Algumas soluções utilizadas nos ensaios de corrosão, foram analisadas pelo método de ativação com nêutrons, para determinação da concentração de zinco, após o término do ensaio.

De cada solução foi retirada uma amostragem inicial de 25 ml, sendo que destes 25 ml, 500 microlitros foram pipetados e transferidos para cápsulas de poliestireno de alta pureza e secados. Estas amostragens foram submetidas à irradiação no reator IEA-R1, juntamente com o padrão de zinco. A exposição à radiações foi realizada por um período de 16h, sob um fluxo de nêutrons de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As medidas das taxas de contagens foram realizadas no detetor de Ge hiper puro, após um período de decaimento de 7 dias. Os resultados dos espectros gama foram processados utilizando o programa de computação VISPECT2. A identificação dos radioisótopos foram realizadas por energia dos raios gama e meia vida. A concentração dos elementos foi calculada pelo método comparativo, entre o padrão e a amostragem.

5.6 DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA COM O TEMPO DE ENSAIO

Para o estudo da variação de massa em função do tempo de imersão, foram preparadas duas amostras diferentes, sendo uma totalmente revestida com a tinta com alto teor de zinco (tinta com 95% de zinco), e outra com uma área exposta de aço (catódica) correspondente a uma razão (R) de 0,4, em relação a área da tinta de zinco (anódica). Ambas as amostras foram imersas separadamente, em uma solução 3,5% em peso de NaCl, sob aeração contínua.

As medidas foram realizadas em uma balança eletrônica analítica Shimadzu Libror AEL – 40 SM, série D400100439, com precisão de 10 μg .

A figura 9 apresenta um esquema ilustrativo do arranjo experimental das amostras, quando imersas em solução de NaCl.

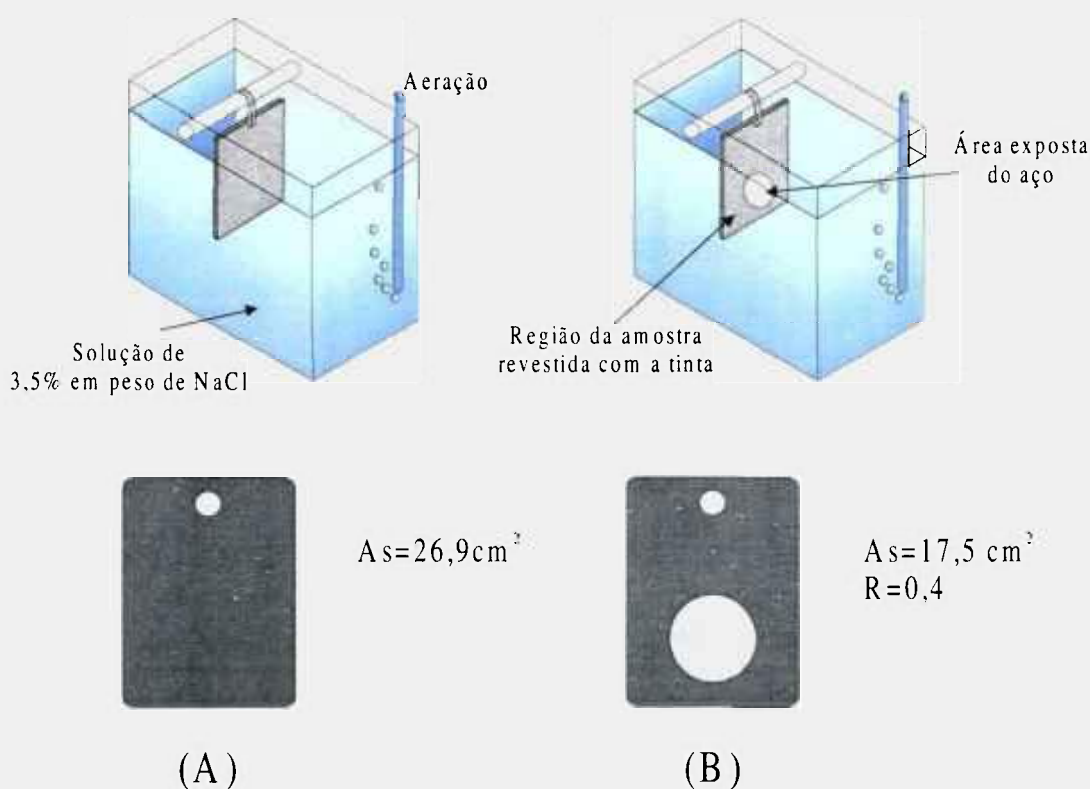


Figura 9. Esquema experimental do ensaio de variação de massa. (A) Amostra totalmente revestida com a tinta com alto teor de zinco e (B) amostra com área exposta de aço, correspondente a uma razão de área catódica/área anódica igual a R.

A_s = área superficial do revestimento, m_{total} = massa total da amostra, m_i = massa inicial sem revestimento, R = razão entre a área do aço e a área do revestimento.

5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para caracterizar os produtos de corrosão do zinco formados, estes foram retirados da superfície de um eletrodo revestido com tinta com alto teor de zinco, após o ensaio de imersão, com uma escova de cerdas macias.

Estes produtos foram aglomerados em uma cola e colocados em um porta amostra para análise. O equipamento utilizado foi o REGAKU DENKI, com tubo de $\text{CrK}\alpha$.

CAPÍTULO 6

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados e discutidos na seguinte ordem: 1) comparação do comportamento de vários revestimentos à base de zinco, 2) efeito da razão entre áreas anódica e catódica, 3) efeito do meio corrosivo, 4) efeito do acabamento superficial do substrato e 5) efeito da espessura do revestimento.

6.1 COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE PROTEÇÃO DE VÁRIOS REVESTIMENTOS À BASE DE ZINCO

Quando aço carbono comum é acoplado galvanicamente ao zinco, verifica-se que, imediatamente após a imersão, o potencial do par galvânico adquire valores típicos do zinco. Com o tempo de imersão, entretanto, o potencial galvânico se desloca para valores característicos do ferro ativo. O potencial de proteção catódica conferido pelo zinco ao aço, em meios marítimos, acima do qual ocorre a perda de proteção, é normalizado e seu valor é de -775 mV vs. ECS^(46,67,68). Desta forma, é possível obter-se uma indicação da duração do período de proteção catódica, a partir da curva do potencial galvânico em função do tempo. As densidades de corrente galvânica requeridas para proteção catódica, em meios marítimos, geralmente não excedem 0,05 mA/cm² ^(67,68).

A figura 10 apresenta o potencial do par galvânico em função do tempo de exposição, para todos os sistemas de revestimentos estudados, em meio correspondente a 3,5% em peso de NaCl. Verifica-se, nesta figura, que a tinta com 77% em peso de zinco conferiu proteção catódica por um período menor, sendo este de aproximadamente 5 dias, sendo seguida pela tinta com 95% em peso de zinco (≈16 dias), e esta por sua vez pelo galvanizado por imersão a quente (≈143 dias). Finalmente, o revestimento correspondente ao zinco eletrodepositado apresentou tempo de proteção catódica superior ao de duração do ensaio (150 dias).

O menor período de proteção observado para as tintas deveu-se provavelmente à presença do veículo orgânico, que causa isolamento entre algumas partículas, e de algumas destas com o substrato.

O fato da tinta com menor teor de zinco apresentar menor período de proteção catódica, era esperado, sendo explicado pelo menor contato entre as partículas e o substrato, em relação às tintas com maior quantidade de zinco.

Os resultados, apresentados na figura 10, indicam que o teor de zinco no revestimento tem influência significativa na duração do período de proteção catódica. É importante notar que as espessuras das tintas foram maiores do que as dos revestimentos estudados (galvanizado e eletrodepositado).

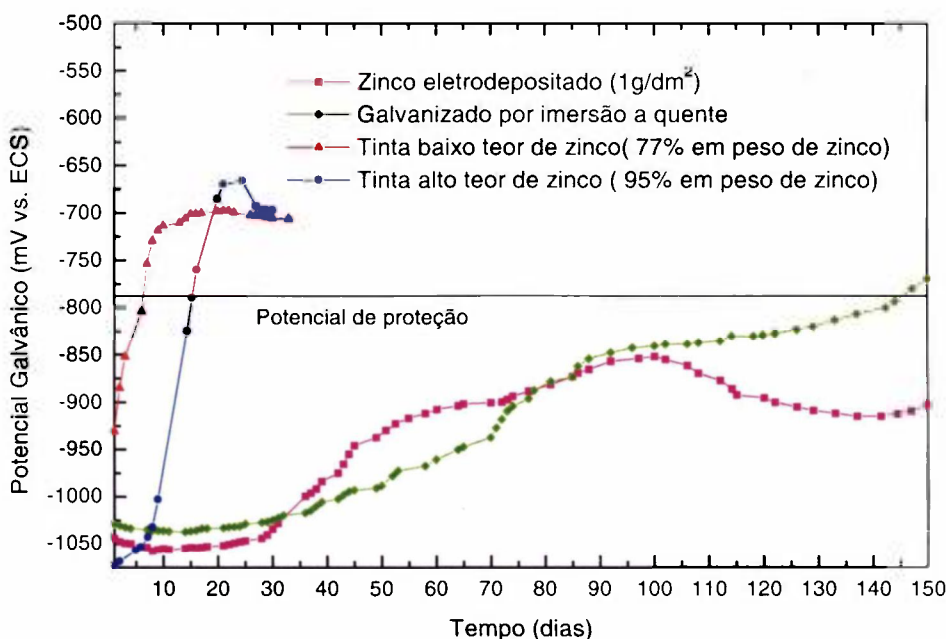


Figura 10. Potencial do par galvânico, em meio de 3,5% em peso de NaCl, em função do tempo de exposição.

A tabela 9 mostra os resultados dos teores dos elementos químicos encontrados nas partículas dispersas nas tintas, obtidos por análise por espectroscopia de energia dispersiva.

A presença de zinco no revestimento, pode ser também observada na figura 11 (a) e (b), onde nota-se que a tinta com alto teor de zinco apresenta

maior quantidade de partículas interconectadas dispersas na camada do revestimento. Quanto maior a quantidade de partículas interconectadas, maior a condutividade elétrica do revestimento, devido ao maior contato entre elas e delas com o substrato⁽²⁷⁾.

Tabela 9. Análise dos elementos dispersos nas tintas, obtida por EDS.

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

A diferença observada no período de proteção catódica entre o sistema aço/zinco eletrodepositado e o aço/galvanizado por imersão a quente, pode ser também relacionada ao teor de zinco, já que o zinco eletrodepositado é constituído basicamente de zinco puro, enquanto que o galvanizado apresenta uma porcentagem de zinco que diminui com a espessura a partir da superfície. A quantidade de zinco, presente na camada dos revestimentos galvanizado e eletrodepositado, é apresentada na tabela 10.

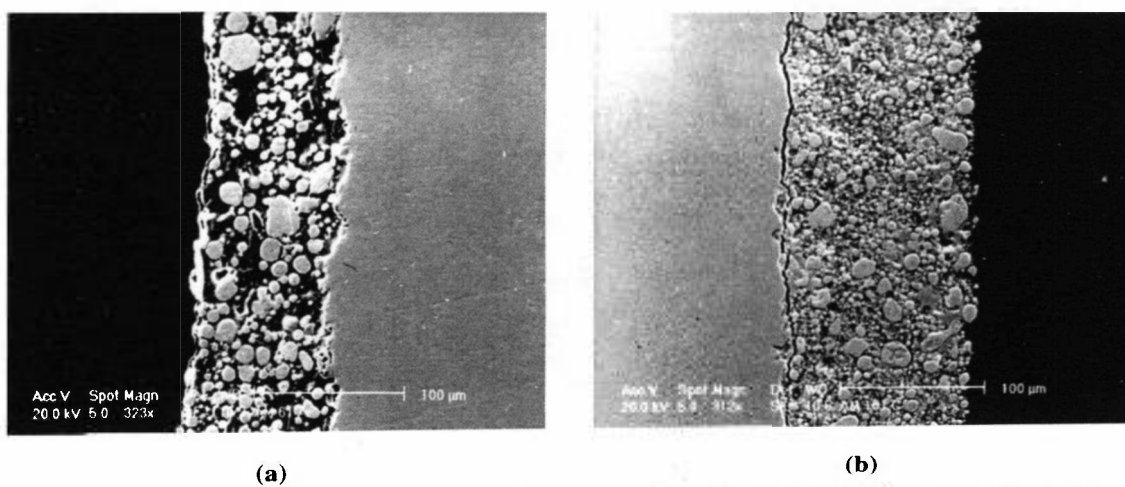


Figura 11. Micrografias por MEV da camada das duas tintas, antes do ensaio de imersão: (a) tinta com baixo teor de zinco e (b) tinta com alto teor de zinco.

Tabela 10. Análise das camadas de zinco obtidas por galvanização a quente e por eletrodeposição.

Revestimentos	% em peso		
	<i>Interface</i>	<i>Centro</i>	<i>Superfície</i>
Zinco galvanizado por imersão a quente	0,82	93,5	99,7
Zinco eletrodepositado 1g/dm ²	99,1		

Após o término do período de proteção catódica, observou-se, ainda, proteção quanto à corrosão, sendo este segundo estágio atribuído, pelo menos parcialmente, ao efeito inibidor dos produtos de corrosão do zinco, de coloração branca. A figura 12 apresenta um exemplo de depósito dos produtos de corrosão do zinco, formado após 26 dias de ensaio, sobre o eletrodo correspondente ao substrato de aço, para o par galvânico aço/zinco eletrodepositado.

No final desse segundo estágio de proteção, verificou-se a formação de produtos de corrosão do aço sobre o eletrodo correspondente ao substrato, para ambos os pares galvânicos, tinta com baixo teor de zinco/aço e tinta com alto teor de zinco/aço.

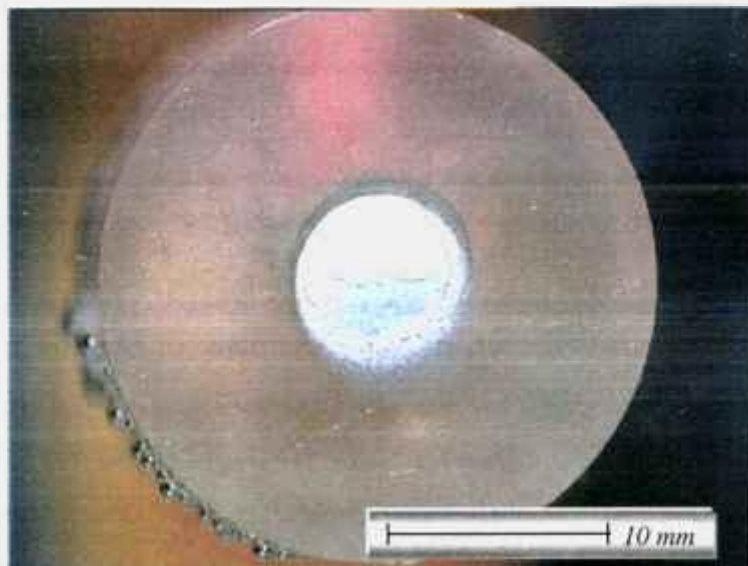


Figura 12. Produtos de corrosão do zinco sobre o eletrodo de aço, no par galvânico zinco eletrodepositado/aço.

Os produtos de corrosão, formados sobre a superfície do par galvânico aço/tinta com alto teor de zinco, foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X. A figura 13 apresenta o espectro obtido. A análise do espectro mostrou que o composto principal formado, é provavelmente o $Zn_5(CO)_2(OH)_6$ ⁽⁶⁹⁾, não sendo possível identificar com segurança outros produtos de corrosão do zinco. Segundo Rangel e Cruz⁽⁵¹⁾ este hidrocarbonato de zinco pode ser formado ou pela hidrólise do zinco, segundo a sequência de reações (4.3-4.6), descrita no capítulo 4, ou pela reação 4.2, descrita por Bernard et al.⁽⁴⁸⁾.

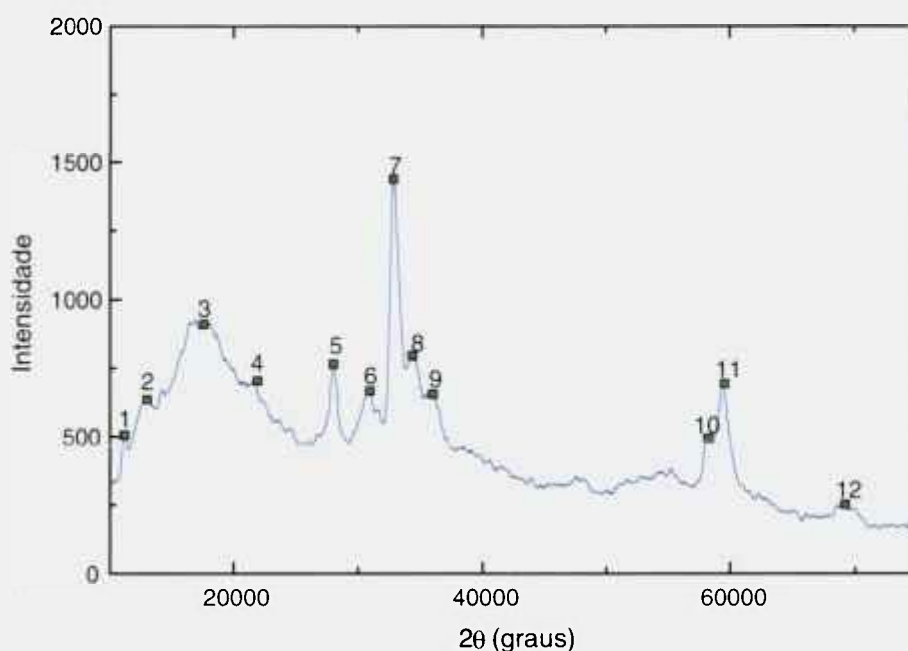


Figura 13. Espectro dos produtos de corrosão do zinco obtido por difração de raios-X.

A figura 14 apresenta o eletrodo do aço correspondente ao catodo no par galvânico, para o par envolvendo a tinta com baixo teor de zinco, onde foi verificado, após 6 dias de ensaio, a formação de produtos de corrosão do aço.

A figura 15 mostra as densidades de corrente galvânica para todos os revestimentos estudados.

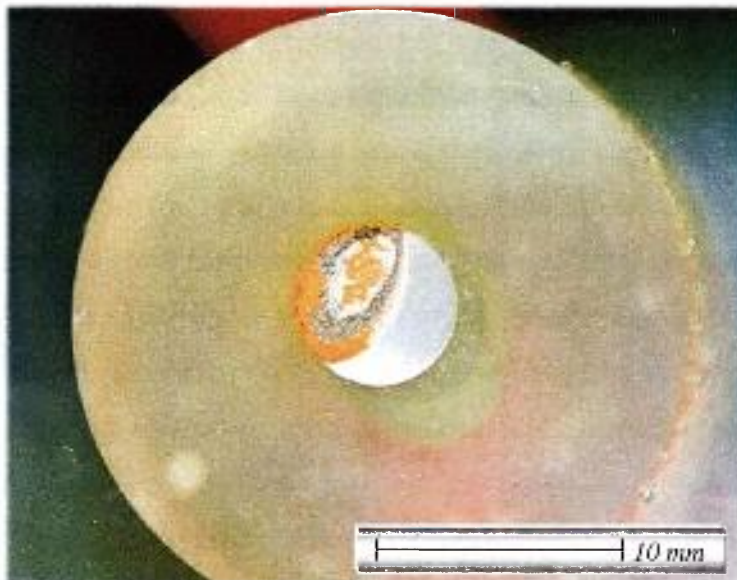


Figura 14. Produtos de corrosão do aço sobre o eletrodo de aço, no par galvânico tinta com baixo teor de zinco/aço.

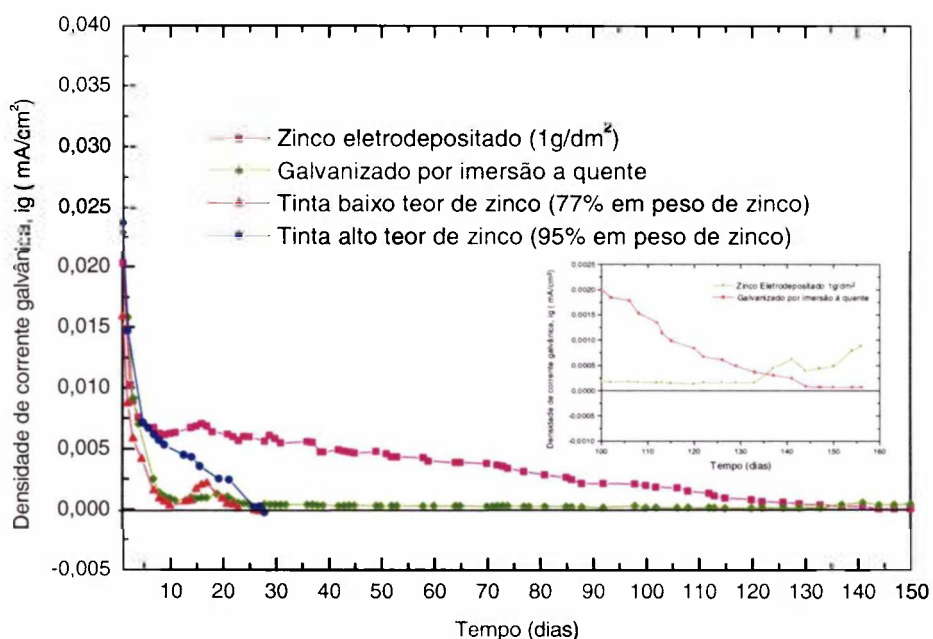


Figura 15. Densidade de corrente galvânica em função do tempo de exposição, para os revestimentos estudados, em meio 3,5% em peso de NaCl.

A figura 16 mostra a variação da densidade de corrente galvânica para os pares com as duas tintas estudadas, em função do tempo, para melhor visualização do desenvolvimento da densidade de corrente galvânica com o tempo de imersão. Verifica-se, nesta figura, que as densidades de corrente galvânica associadas à tinta com alto teor de zinco, foram superiores às associadas à tinta com baixo teor de zinco. Esta diminuiu com

o andamento do ensaio, até ocorrer a inversão da polaridade no vigésimo sétimo dia de ensaio. Embora a densidade de corrente galvânica, correspondente ao par aço/tinta com baixo teor de zinco, tenha diminuído para patamares bem inferiores ao da tinta com alto teor de zinco, logo nos primeiros dias de ensaio, observou-se um pequeno aumento na densidade de corrente galvânica após cerca de 10 dias. Este efeito pode ser explicado pela diminuição da área não protegida (eletrodo simulador do substrato de aço), devido ao recobrimento parcial com produtos de corrosão, pois quanto menor a relação entre área, catódica pela anódica, maior a densidade de corrente do sistema^(31,36). A inversão de polaridade no par galvânico aço/tinta com 77% de zinco ocorreu após 23 dias de ensaio. Após a inversão de polaridade, verificou-se a presença de produtos de corrosão do ferro no eletrodo de aço, correspondente ao catodo no par galvânico aço/tinta com baixo teor de zinco.

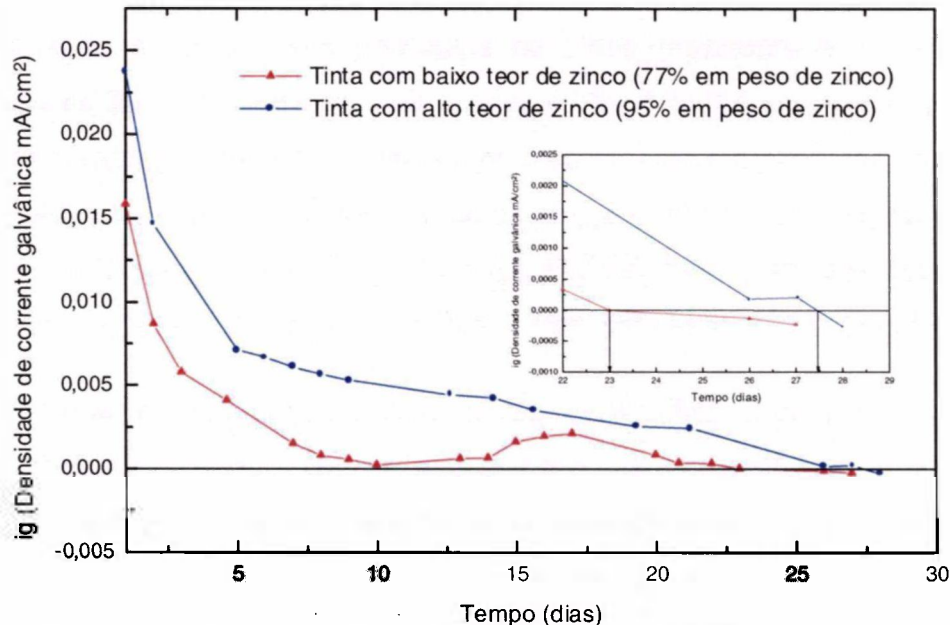


Figura 16. Densidade de corrente galvânica (i_g) em função do tempo de exposição ao meio de NaCl, para os pares galvânicos com as tintas contendo zinco.

O meio utilizado nos ensaios foi analisado quimicamente quanto ao teor de zinco em solução, e os resultados são apresentados na figura 17.

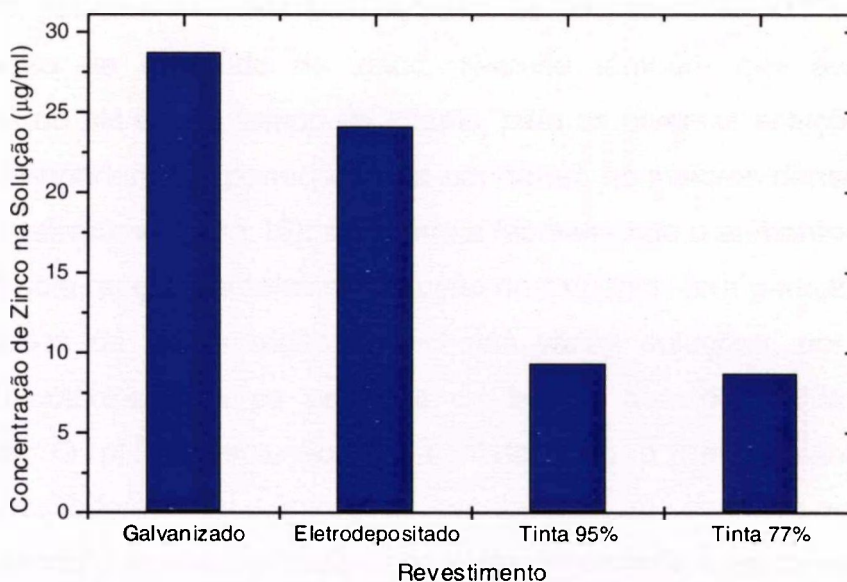


Figura 17. Análise química do zinco na solução 3,5% em peso de NaCl, após ensaio de imersão.

Verifica-se que os teores de zinco em solução foram bem superiores, para os revestimentos galvanizado e eletrodepositado (acima de 20 µg/ml), em relação às tintas com partículas de zinco (inferiores a 10 µg/ml). É importante lembrar, todavia, que o tempo de duração do ensaio para os revestimentos galvanizado e eletrodepositado foi bem superior ao das tintas, uma vez que a proteção dos primeiros foi bem maior. O elevado teor de zinco em solução deve ter sido responsável pela não observação de inversão de polaridade, nos pares galvânicos com estes revestimentos.

Durante o ensaio, foram ainda realizadas medidas de pH e condutividade eletrolítica das soluções, sendo os resultados das medidas de pH apresentados na figura 18 e os de condutividade eletrolítica, nas figuras 19 e 20. Verifica-se, na figura 18, que o pH das soluções aumentou para todas as amostras ensaiadas, podendo esta variação ser explicada pela reação catódica de redução do oxigênio, com formação de íons hidroxila (OH^-)^(28,51,70). O aumento de pH favorece a formação de produtos de corrosão estáveis, como óxidos e hidróxidos de zinco, na superfície do defeito e do revestimento⁽³⁴⁾.

A diminuição da condutividade eletrolítica (figura 19 e 20), por sua vez, pode ter sido causada pela retirada de íons da solução⁽⁴⁴⁾, devido à precipitação de hidróxido de zinco. Nota-se também que as maiores variações de pH com o tempo de ensaio, para as diversas soluções (figura 18), corresponderam a períodos onde ocorreram as maiores densidades de corrente galvânica (figura 15), apoiando a hipótese que o aumento de pH foi causado pela reação catódica de redução do oxigênio, com geração de OH^- . Os períodos de estabilização do pH das várias soluções, por sua vez parecem coincidir com os períodos de baixas densidades de corrente galvânica. O pH da solução em contato com o par galvânico zinco eletrodepositado/aço, foi o único a apresentar aumento contínuo ao longo do ensaio, sendo o revestimento de zinco eletrodepositado o responsável pelas mais altas densidades de corrente galvânica (figura 15).

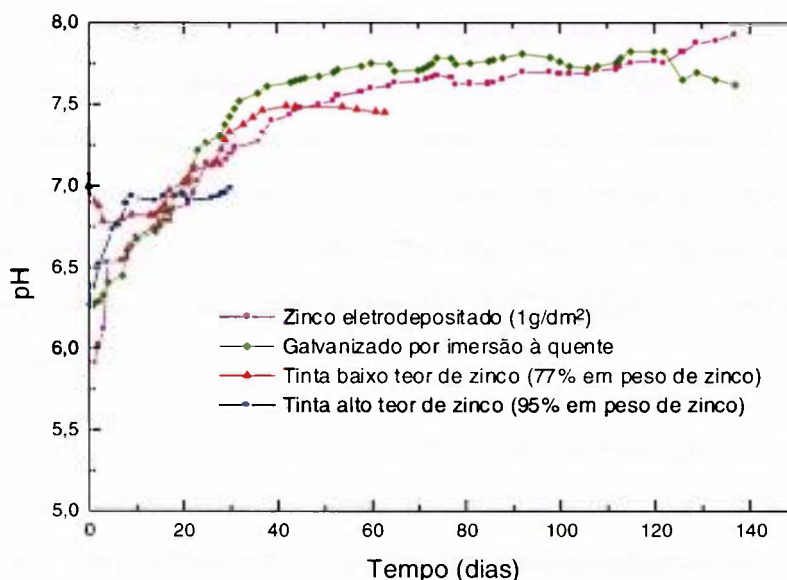


Figura 18. Medidas de pH em função do tempo de ensaio.

As figuras 19 e 20 mostram o desenvolvimento da condutividade eletrolítica da solução ao longo do ensaio. Observa-se que a condutividade do meio, em contato com o par galvânico tinta com baixo teor de zinco/aço, praticamente não sofreu alteração, durante o período de teste (figura 19). Esta estabilização na condutividade deve ter ocorrido devido à menor disponibilidade de íons de zinco (reação anódica) e, conseqüentemente, de íons hidroxila (reação catódica) em solução. A variação do pH, associada a

esta solução, pode ser explicada pela maior sensibilidade desta medida (pH) ao teor de íons hidroxila no meio, uma vez que o pH apresenta uma dependência logarítmica com a concentração de íons hidroxila. Uma outra explicação para o aumento de pH, verificado após 20 dias de ensaio, do par galvânico tinta com baixo teor de zinco/aço, poderia ser a reação de corrosão do aço após o término do período de inibição (23 dias), com a produção de íons hidroxila.

Para as demais soluções em contato com os outros revestimentos testados (tinta com alto teor de zinco, eletrodepositado e galvanizado), foi verificada uma diminuição na condutividade após um período inicial de estabilização. Este período inicial poderia estar relacionado com o acúmulo de produtos de corrosão solúveis, insuficientes para causar uma variação sensível na condutividade, até atingir-se o limite de solubilidade de alguns hidróxidos, principalmente o hidróxido de zinco (Zn(OH)_2), de coloração branca, com remoção de quantidade significativa de íons hidroxila e de íons de zinco do meio, estes responsáveis por uma parcela representativa da condutividade total do meio, o que causaria uma diminuição desta propriedade. A dissolução de mais íons de zinco resultaria também na remoção de mais íons hidroxila, uma vez que no limite de solubilidade, um equilíbrio dinâmico, segundo a reação $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_2$ (4.1), teria sido atingido.

As soluções em contato com os revestimentos eletrodepositado e galvanizado apresentaram valores de condutividade e variações destes bem similares. Estes assumiram valores de aproximadamente 45 mS/cm, nos primeiros 30 dias, período após o qual observou-se uma diminuição gradativa na condutividade até valores da ordem de 32 mS/cm, após 90 dias de teste. A proximidade dos valores de condutividade para as duas soluções parece indicar que um limite de solubilidade foi atingido, a partir do qual as condutividades são bastantes próximas.

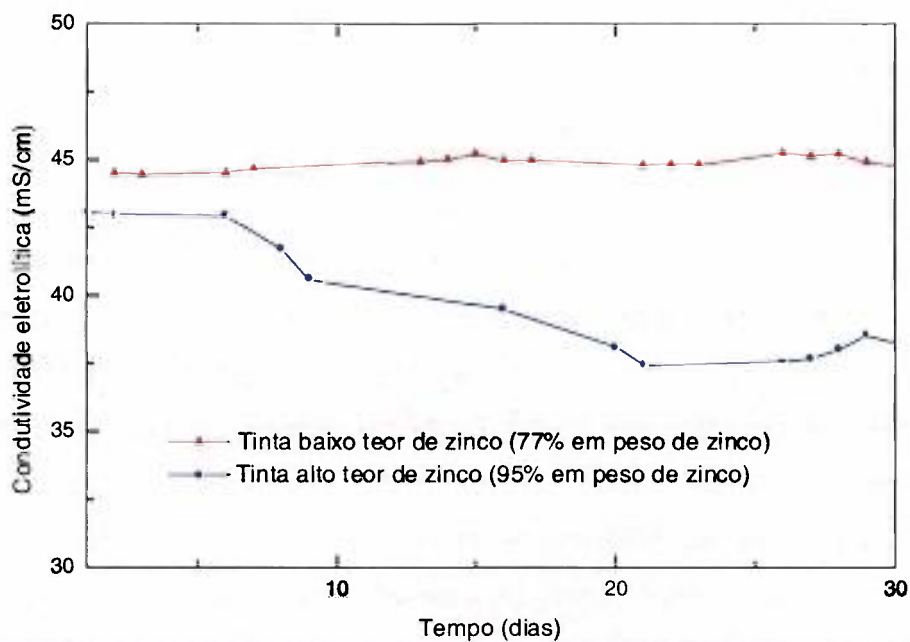


Figura 19. Medidas de condutividade eletrolítica em função do tempo de ensaio, para as soluções em contato com as tintas de baixo e alto teor de zinco.

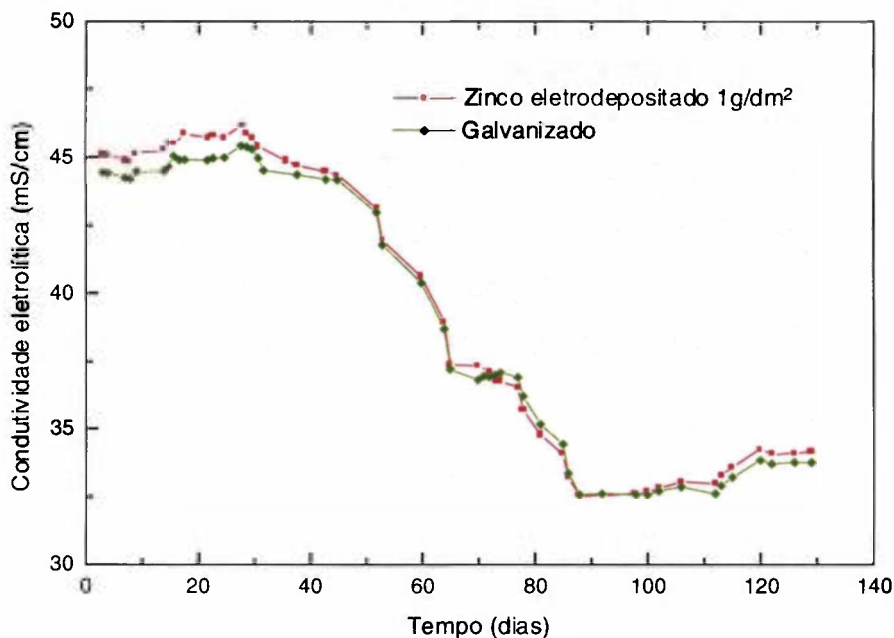


Figura 20. Medidas de condutividade eletrolítica em função do tempo de ensaio, para as soluções em contato com o zinco eletrodepositado e o galvanizado por imersão a quente.

A comparação entre as figuras 19 e 20 permite observar que o período de diminuição na condutividade dos meios, coincidiu com os períodos de estabilização do pH (figura 18), sugerindo que a precipitação de

produtos insolúveis deve ter sido a responsável pela redução na condutividade.

A seguinte hipótese é proposta para as observações apresentadas. Íons de zinco são acumulados em solução devido ao processo de proteção catódica. Estes são insuficientes para causar uma variação significativa na condutividade. Entretanto, a geração de íons hidroxila, pela reação de redução de oxigênio (reação catódica), causa um aumento no pH do meio, uma vez que o pH apresenta dependência logarítmica da concentração de íons hidroxila. Após atingir-se o limite de solubilidade de produtos como o hidróxido de zinco ou hidrocarbonato de zinco, estes passam a precipitar, removendo da solução mais íons hidroxila, em relação à quantidade de íons Zn^{2+} formados. Isto causa uma diminuição na condutividade do meio. Todavia, uma vez que o equilíbrio dinâmico é estabelecido, a concentração de íons no meio, com o passar do tempo, não se altera mais, chegando-se a uma situação onde a condutividade se mantém praticamente constante.

6.2 EFEITO DA RAZÃO ENTRE ÁREA CATÓDICA E ÁREA ANÓDICA (R)

Para o estudo desta variável, utilizou-se somente a tinta com alto teor de zinco. As razões entre as áreas catódica e anódica (R) testadas foram 1; 0,34; 0,034 e 0,0034. Foram realizadas medidas de potencial galvânico e corrente galvânica em função do tempo. A área do eletrodo correspondente ao catodo foi mantida fixa, sendo preparados eletrodos com tinta de alto teor de zinco (anodo) com áreas diferentes.

A figura 21 apresenta os resultados de potencial galvânico (E_g) em função do tempo, para as várias razões R adotadas, onde pode-se verificar a dependência entre a razão de área ($R=A^C/A^A$) e o período de proteção catódica. Para razões R correspondentes a 1 e 0,34, quanto menor a razão R, maior o período de proteção catódica. Para as razões R correspondentes a 0,034 e 0,0034, não foi possível determinar a duração do período de proteção catódica, pois este foi superior a duração do ensaio (120 dias). Verificou-se, porém, que o deslocamento do potencial do par galvânico em direções a potenciais mais elevados, foi maior e mais rápido para o par com $R = 0,034$.

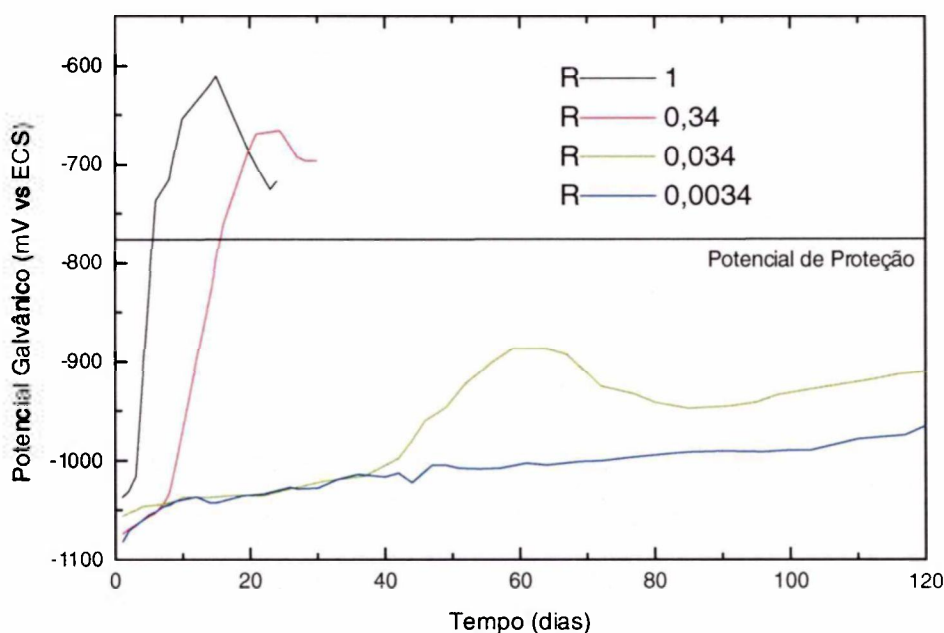


Figura 21. Deslocamento do potencial galvânico em função do tempo de ensaio, para várias razões (R) entre área catódica e área anódica.

As densidades de corrente galvânica em relação à área catódica ($i_g^{ac'o}$) e em relação à área anódica (i_g^{Zn}) foram determinadas para as várias razões de área (R) adotadas, e estas são apresentadas nas figuras 22 a 24.

Observa-se, na figura 22, que nos primeiros 10 dias de ensaio $i_g^{ac'o}$ parece ser independente da razão de área R. Isto se deve provavelmente à difusão do oxigênio ser a etapa controladora da reação de corrosão, isto é, a densidade de corrente galvânica em relação à área catódica ser aproximadamente a densidade de corrente limite para a difusão de oxigênio ($i_{O_2}^L$). Valores da ordem dos obtidos neste trabalho (entre 20 e 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), para a densidade de corrente galvânica em relação à área do catodo, foram também observados por Mansfeld⁽¹⁵⁾, para pares galvânicos completamente diferentes, no mesmo meio adotado neste estudo (3,5% em peso de NaCl).

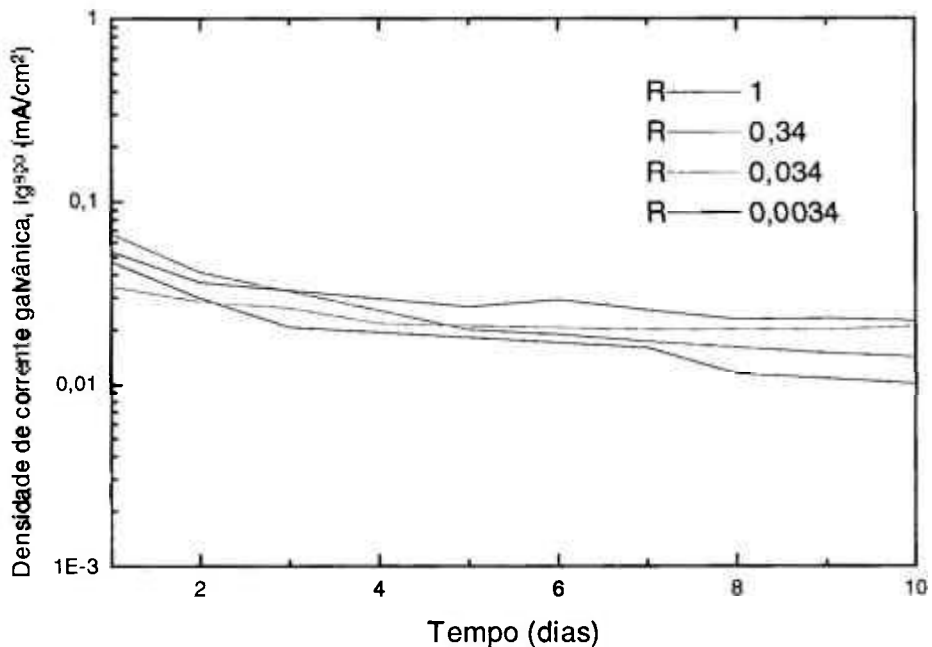


Figura 22. Densidades de corrente galvânica em relação à área do catodo ($i_g^{ac'o}$), nos primeiros 10 dias de ensaio, para as várias razões R adotadas.

Segundo Mansfeld⁽¹⁵⁾, a corrente galvânica para uma reação controlada por difusão é dada por:

$$I_g = I_c^C = i_c^C A^C = i_{O_2}^L A^C \quad (6.1)$$

ou

$$\frac{I_g}{A^C} = i_g^C = i_{O_2}^L \quad (6.2)$$

onde:

$i_g^C =$ Densidade de corrente galvânica em relação à área catódica;

I_c^C e $i_c^C =$ Corrente e densidade de corrente catódica, em relação à área catódica (A^C);

I_a^A e $i_a^A =$ Corrente e densidade de corrente anódica, em relação à área anódica (A^A);

$i_{O_2}^L =$ Densidade de corrente limite para a difusão do oxigênio.

uma vez que as reações anódicas que ocorrem no catodo, no potencial galvânico são desprezíveis.

As equações acima explicam a independência entre a densidade de corrente galvânica em relação à área do catodo (i_g^{acv}) e a razão R.

A figura 23 mostra i_g^{acv} correspondente às várias razões R adotadas, para tempos mais longos de ensaio (até 120 dias). Verifica-se, nesta figura, que as densidades de corrente galvânica (i_g^{acv}) tendem a zero para todas as razões R, todavia, a velocidade de redução em i_g^{acv} é tanto maior quanto maior a razão R. As maiores razões R, implicam em menores áreas anódicas, uma vez que a área do catodo foi mantida fixa. Menores áreas anódicas, por sua vez, implicam em um esgotamento mais rápido da capacidade de proteção galvânica, e esta é a provável explicação para a redução mais rápida em i_g^{acv} , para maiores valores de R.

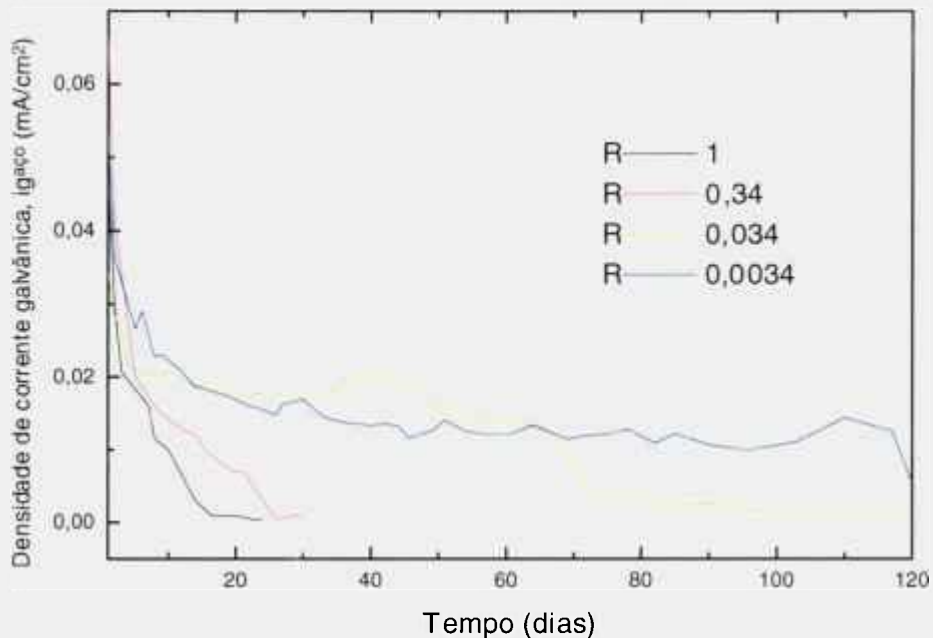


Figura 23. Densidade de corrente galvânica em relação à área do catodo (i_g^{aco}), para as várias razões R adotadas.

As figuras 24(a) e (b) mostram a dependência entre a densidade de corrente galvânica em relação à área anódica (i_g^{zn}) e a razão R, para os primeiros 10 dias de ensaio, observando-se uma boa relação proporcional entre ambas, i_g^{zn} e R.

A corrente galvânica em um par galvânico para o qual a reação catódica é controlada pela difusão do oxigênio, é igual à diferença entre as correntes anódicas e catódicas para o anodo, no potencial do par galvânico (E_g), e igual à corrente catódica no catodo em (I_g), segundo^(15,16):

$$I_g = I_a^A - |I_c^A| = |I_c^C| \quad (6.3)$$

$$i_g^A A^A = i_a^A A^A - i_c^A A^A = i_c^C A^C \quad (6.4)$$

onde:

$i_g^A =$ Densidade de corrente galvânica em relação à área anódica;

I_c^C e $i_c^C =$ Corrente e densidade de corrente catódica em relação à área catódica (A^C);

I_a^A e $i_a^A =$ Corrente e densidade de corrente anódica em relação à área anódica (A^A);

I_c^A e $i_c^A =$ Corrente e densidade de corrente catódica em relação à área anódica (A^A);

uma vez que a reação catódica é controlada pela difusão do oxigênio,

$i_c^A = i_c^C = i_{O_2}^L$, então:

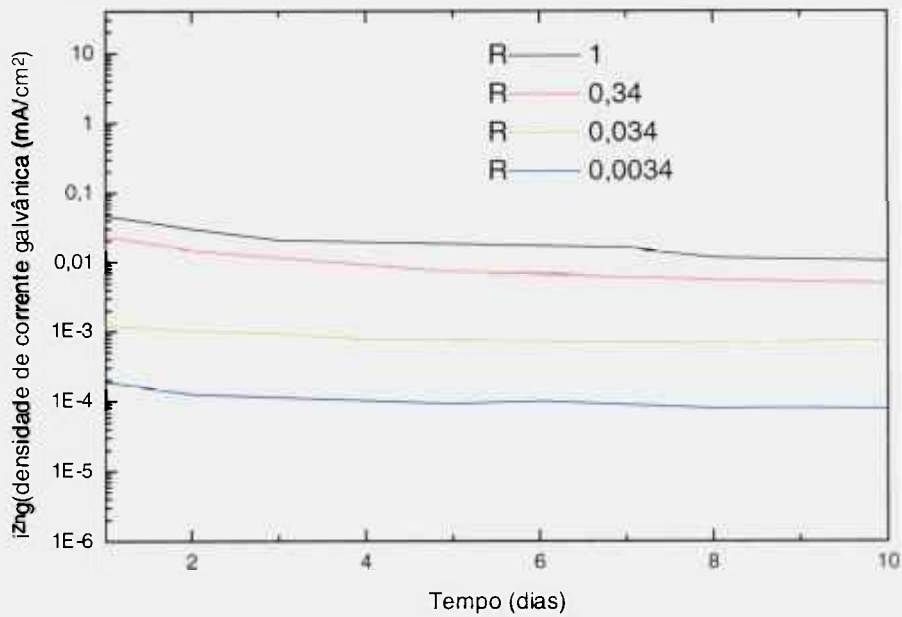
$$i_g^A = i_a^A - i_{O_2}^L = i_{O_2}^L \times \frac{A^C}{A^A} \quad (6.5)$$

A equação acima mostra que, de fato, a densidade de corrente galvânica em relação à área do anodo é diretamente proporcional à razão R ($R = A^C / A^A$).

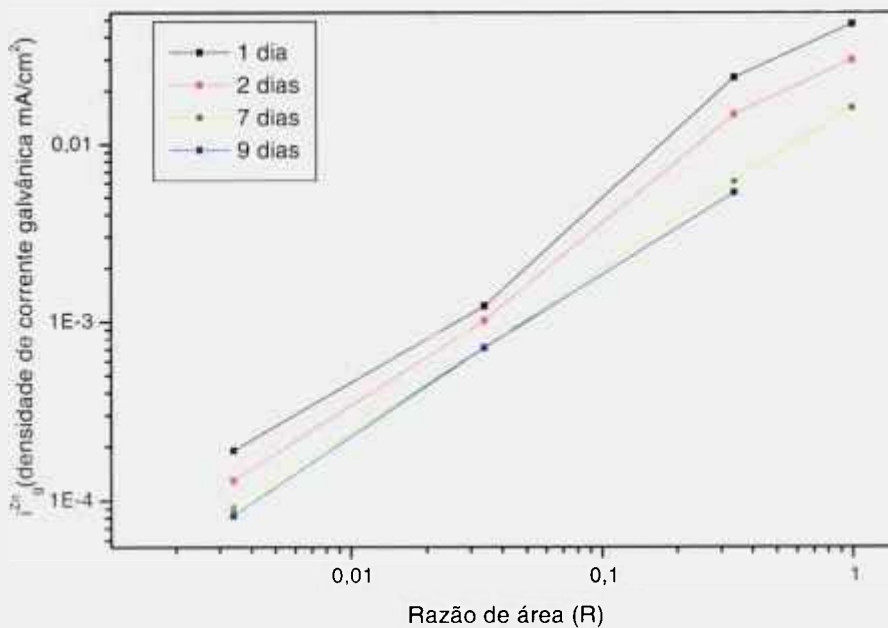
Ensaio gravimétrico foi realizado utilizando-se duas amostras, sendo uma com razão entre a área catódica e a área anódica R igual a 0,4, e outra totalmente revestida com tinta rica em zinco, conforme ilustrado na figura 9. Os resultados do ensaio gravimétrico são apresentados na figura 25, onde pode-se verificar que ocorreu uma perda de massa nos primeiros 10 dias de ensaio.

Verifica-se, também, na figura 25 que a perda de massa foi dependente da área anódica nos 11 primeiros dias de imersão. Observar que as áreas anódicas utilizadas nos dois tipos de amostra foram diferentes. Nota-se, também, que a partir de cerca de 11 dias de imersão ocorreu ganho de massa crescente na amostra com razão R igual 0,4. Na amostra totalmente revestida o ganho de massa se deu a partir de cerca de 13 dias de imersão. Um período de proteção catódica desta ordem (16 dias) foi observado para o par galvânico com razão de área R de aproximadamente 0,34. Esta observação sugere que a perda de massa inicial, seguida por

estabilização, do início do ensaio até cerca de 12 dias, deveu-se ao período de proteção catódica. A partir deste período, verificou-se um ganho de massa. Este ganho de massa foi provavelmente causado pelo acúmulo de produtos de corrosão nos poros da tinta. Os produtos de corrosão que não apresentaram aderência à superfície, foram removidos antes da pesagem utilizando-se uma escova de cerdas macias.



(a)



(b)

Figura 24. Densidade de corrente galvânica em relação à área do anodo (i_g^{Zn}), para as várias razões R adotadas, nos 10 primeiros dias de ensaio.

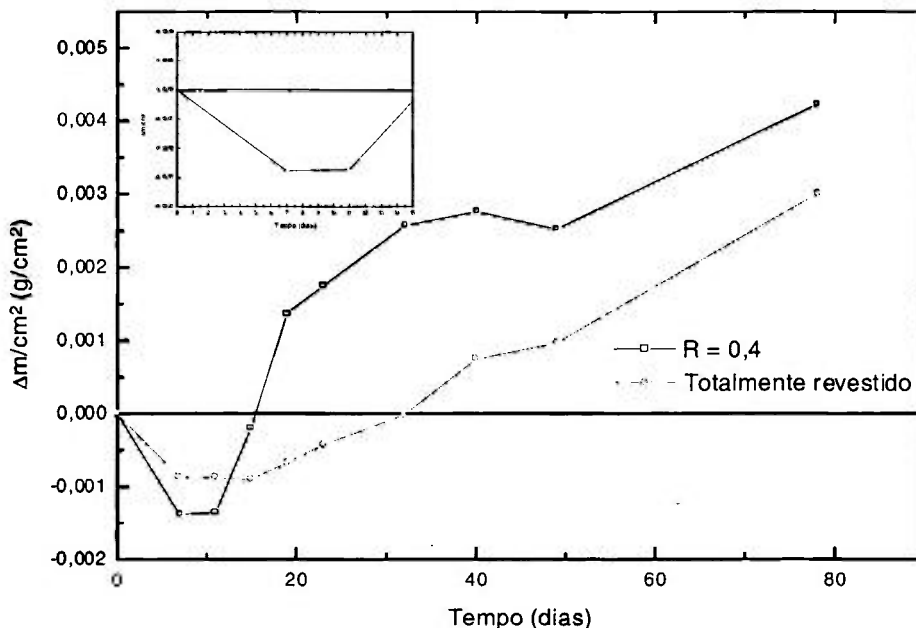


Figura 25. Resultados do ensaios de perda de massa para as amostras totalmente revestida e para a amostra com uma razão entre as áreas catódica e anódica de 0,4.

Entre cerca de 12 e 70 dias de ensaio ocorreu uma diferenciação nos valores de Δm das duas amostras, verificando-se que o ganho de massa da amostra com o aço exposto foi bem superior à da amostra inteiramente recoberta. Isto pode ter ocorrido devido à despolarização da reação catódica na superfície do aço diretamente exposto ao meio, consequentemente causando uma maior formação de produtos de corrosão nos poros da tinta. A figura 26 apresenta uma fotografia, onde pode-se verificar a formação dos produtos de corrosão do zinco sobre a superfície do aço exposto, e alguns pontos de corrosão do ferro, na região próxima à interface entre revestimento/aço, para a amostra com razão $R=0,4$.

Os resultados apresentados mostraram que a razão entre a área catódica e a área anódica em um par galvânico tem efeito importante na duração do período de proteção catódica. A densidade de corrente galvânica em relação à área anódica foi diretamente proporcional à razão R , enquanto que a densidade de corrente galvânica em relação à área catódica não apresentou dependência de R , indicando que a reação catódica foi controlada pela difusão do oxigênio.

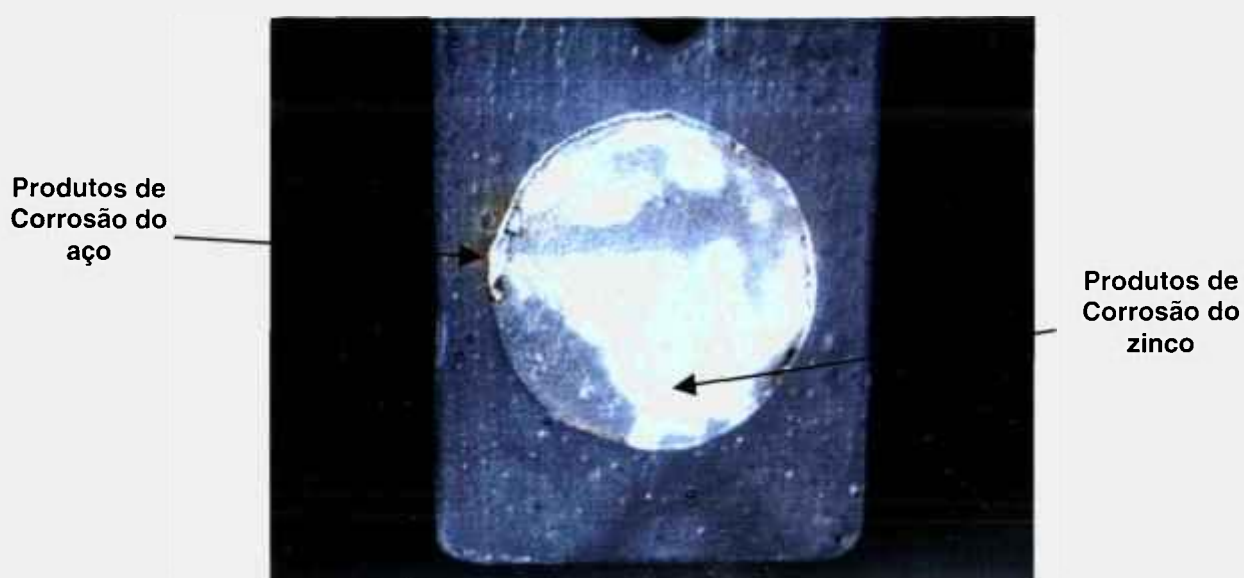


Figura 26. Produtos de corrosão do zinco e do aço na superfície do aço exposta ao meio corrosivo, correspondente a amostra submetida ao ensaio de perda de massa, com razão entre a área catódica e a área anódica (R) de 0,4.

6.3 EFEITO DO MEIO CORROSIVO

A caracterização quanto à proteção em diferentes meios corrosivos, para a tinta com alto teor de zinco, foi realizada em duas etapas. Na primeira, utilizou-se soluções com diferentes concentrações de NaCl, e na segunda, uma solução simuladora da chuva da cidade de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com diferentes valores de pH.

6.3.1 SOLUÇÃO DE NaCl

A figura 27 apresenta os valores do potencial galvânico, para as soluções com diferentes concentrações de NaCl, em função do tempo de exposição.

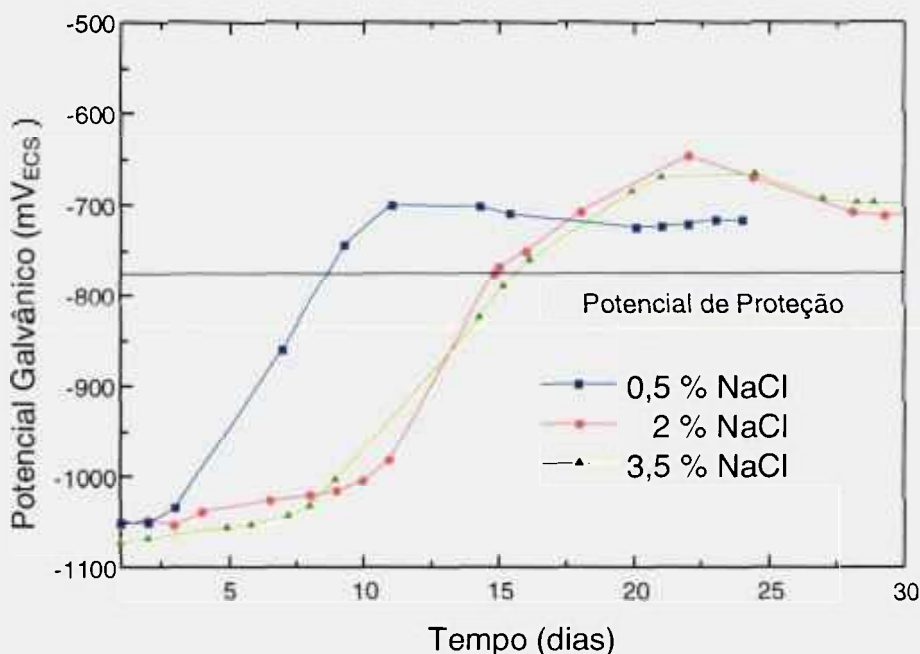


Figura 27. Medidas de potencial galvânico em função do tempo de exposição, para os pares galvânicos expostos à soluções com diferentes teores (em peso) de NaCl.

A partir dos resultados mostrados na figura 27, foi possível classificar a influência da concentração do sal no meio corrosivo, em função do período de proteção catódica. A duração deste período foi de 9, 15 e 16 dias, para as concentrações de 0,5; 2 e 3,5% em peso de NaCl, respectivamente. Observa-se que a partir de 2% em peso de NaCl na solução, o período de proteção não apresenta um aumento proporcional à variação da

concentração. Este comportamento pode ser melhor visualizado na figura 28, onde verifica-se que o aumento de 0,5 para 2% em peso de NaCl na solução, causou um aumento elevado no período de proteção catódica, enquanto que o aumento de 2 para 3,5% em peso de NaCl, não resultou em uma grande variação na duração do período de proteção.

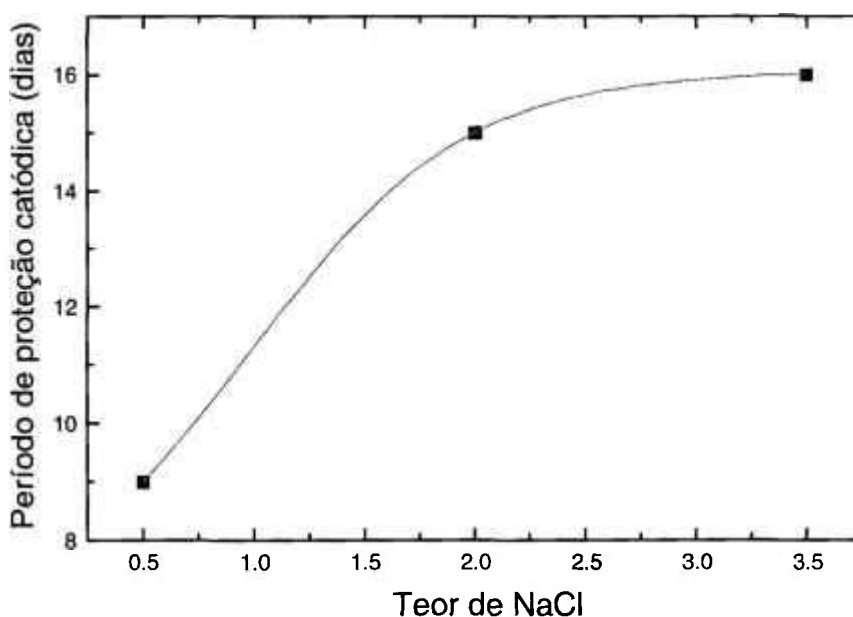


Figura 28. Período de proteção catódica em função dos teores de NaCl nas soluções.

A condutividade eletrolítica das diversas soluções, foi medida ao longo do ensaio, e os resultados são apresentados na figura 29. Pode ser observado que quanto maior a concentração em sal da solução, maior a condutividade desta, como seria esperado. A condutividade do meio, todavia, não apresentou variação significativa ao longo do período de ensaio.

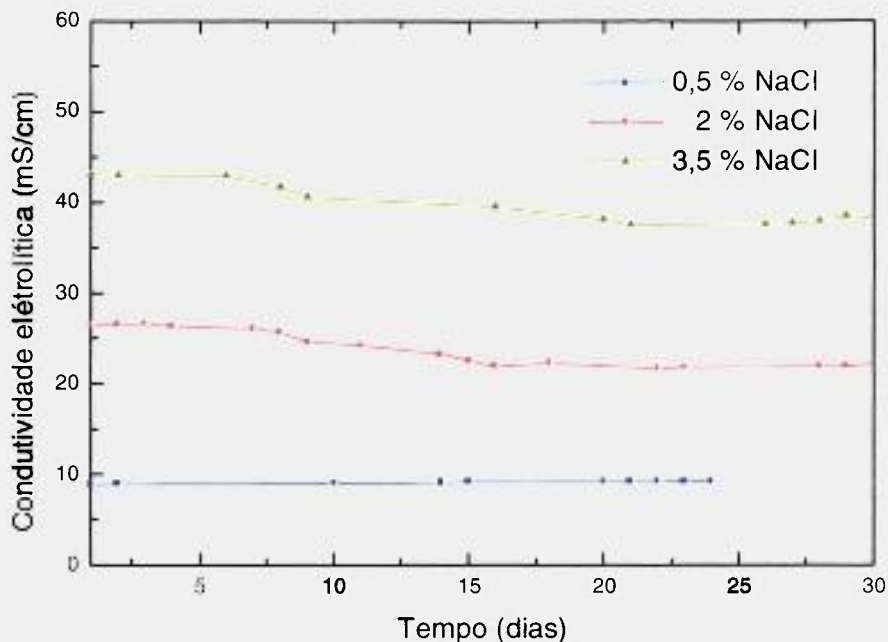


Figura 29. Condutividade eletrolítica em função do tempo de ensaio, para as várias soluções de NaCl usadas como meio de ensaio.

O menor período de proteção catódica associado à solução 0,5% em peso de NaCl, pode ser resultado da menor condutividade eletrolítica desta solução, em relação às demais. Além disso, a agressividade dos dois meios (2% e 3,5% em peso de NaCl) em relação ao zinco deve ter sido equivalente. A literatura⁽⁷¹⁾ confirma esta hipótese, verificando-se taxas de corrosão do ferro bem próximas, nestas concentrações de NaCl, em soluções aeradas. Assumindo-se que a agressividade destes dois meios, em relação ao zinco, é equivalente, o ataque do material anódico deve ser também equivalente, resultando em períodos de proteção catódica similares. A análise química da solução, quanto ao teor de zinco, por ativação com neutrons, figura 30, confirmou esta hipótese. Verifica-se, nesta figura, que o teor de zinco dissolvido aumentou significativamente (3,5 vezes) da solução 0,5% em peso de NaCl (2 $\mu\text{g/ml}$) para a solução 2% em peso de NaCl (7 $\mu\text{g/ml}$), enquanto este aumento foi bem inferior da solução 2% em peso de NaCl para a solução 3,5% em peso de NaCl (~9,5 $\mu\text{g/ml}$).

A figura 31 apresenta os valores de densidades de corrente galvânica (i_g), para as três soluções investigadas, em função do tempo de ensaio.

Como pode-se verificar, a densidade de corrente dos pares galvânicos apresentou comportamento similar nas três soluções, ocorrendo a maior queda nos primeiros dias de imersão e inversão de polaridade após um período de ensaio. Esses resultados mostram que o período de proteção total, desde o início do ensaio até a inversão de polaridade, foi menor também para a solução 0,5% em peso de NaCl, em relação às outras soluções. Uma vez que a proteção catódica teve duração de 9 dias, para esta última solução, entre o nono e até cerca do vigésimo segundo dia, ocorreu um segundo mecanismo de proteção, provavelmente causado pelo efeito inibidor dos produtos de corrosão. Uma menor quantidade de produtos de corrosão, deve ter sido formada na solução 0,5% em peso de NaCl, considerando-se que este é o meio menos agressivo e, portanto, um menor teor de zinco foi dissolvido, resultando o menor período de proteção por inibição associado a esta solução.

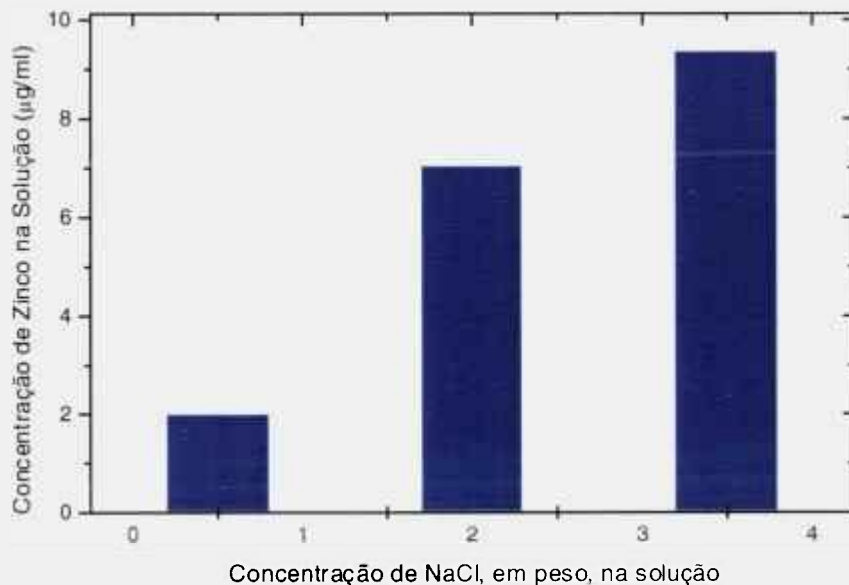


Figura 30. Análise do teor de zinco em solução, obtida por ativação neutrônica.

A figura 32 mostra as micrografias, obtidas por MEV, (a) da camada da tinta com alto teor de zinco antes do ensaio de imersão, (b) e (c) das camadas esta tinta após ensaio de imersão em solução 2 e 3,5% em peso de NaCl, respectivamente. Pode-se observar um consumo das partículas internas do revestimento de zinco, o que fica evidente comparando-se as

figuras 32 (b) e (c) com a figura 32 (a), pela redução de número de partículas de zinco. Isto demonstra a ocorrência da penetração do eletrólito, seguida pela dissolução de zinco e posterior perda do contato elétrico entre as partículas.

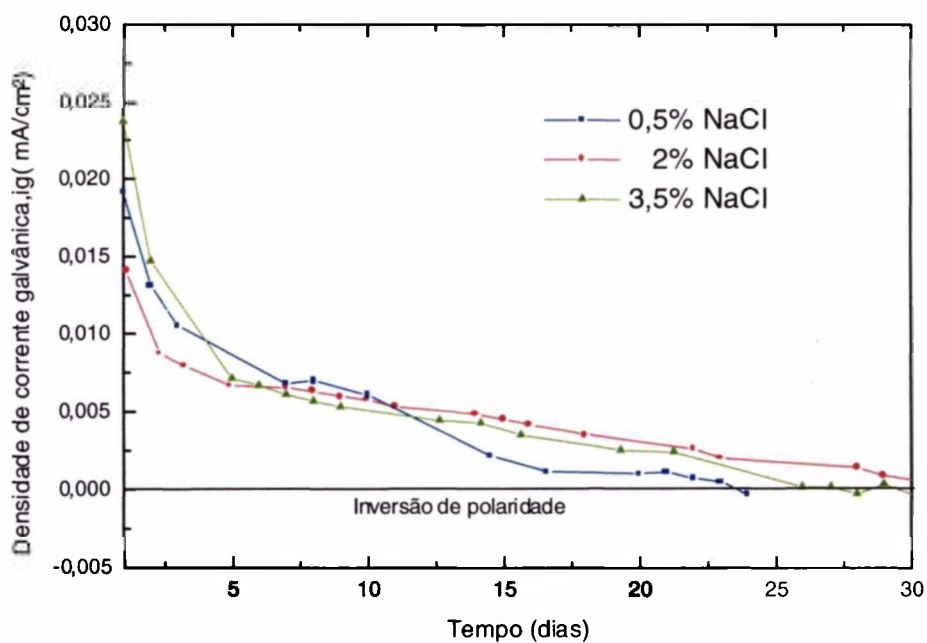


Figura 31. Densidade de corrente galvânica para as três soluções de NaCl investigadas, em função do tempo de ensaio.

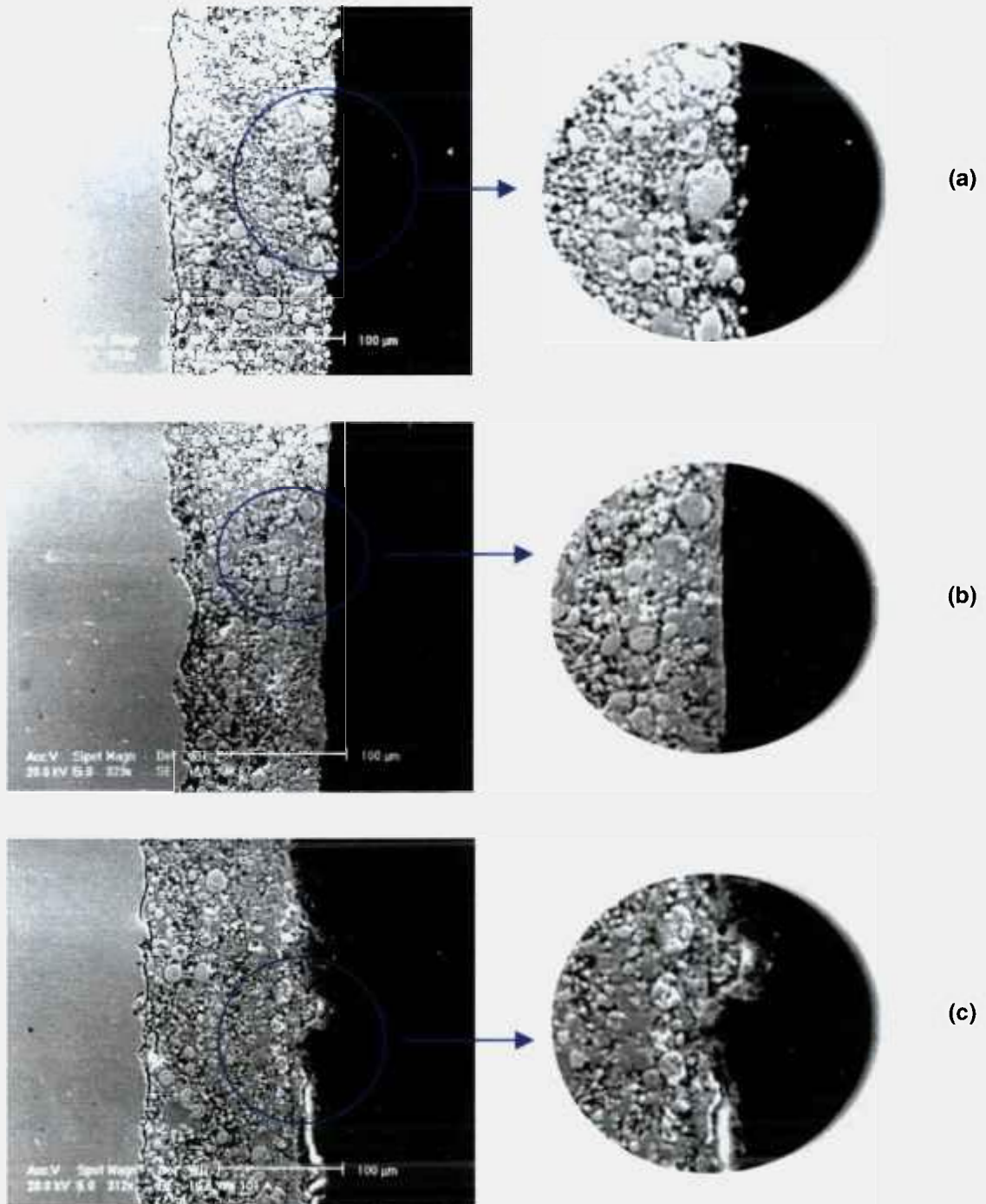


Figura 32. Micrografias obtidas por MEV da secção transversal (a) da camada inicial da tinta com alto teor de zinco, (b) da camada da tinta após ensaio em solução 2% em peso de NaCl e (c) da camada da tinta após ensaio em solução 3,5% em peso de NaCl.

6.3.2 SOLUÇÃO SIMULADORA DA CHUVA DA CIDADE DE SÃO PAULO

A figura 33 apresenta os resultados obtidos das medidas de potencial galvânico em função do tempo de imersão, correspondentes ao par galvânico tinta com alto teor de zinco/aço, nos primeiros minutos de ensaio, em solução simuladora da chuva ácida da cidade de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com diferentes valores iniciais de pH. Pode-se verificar que os potenciais galvânicos apresentaram comportamentos similares, inicialmente assumindo valores da ordem de -850 a -900 mV vs. ECS, os quais diminuíram após cerca de 1 hora de imersão, assumindo valores de aproximadamente -930 mV (vs. ECS).

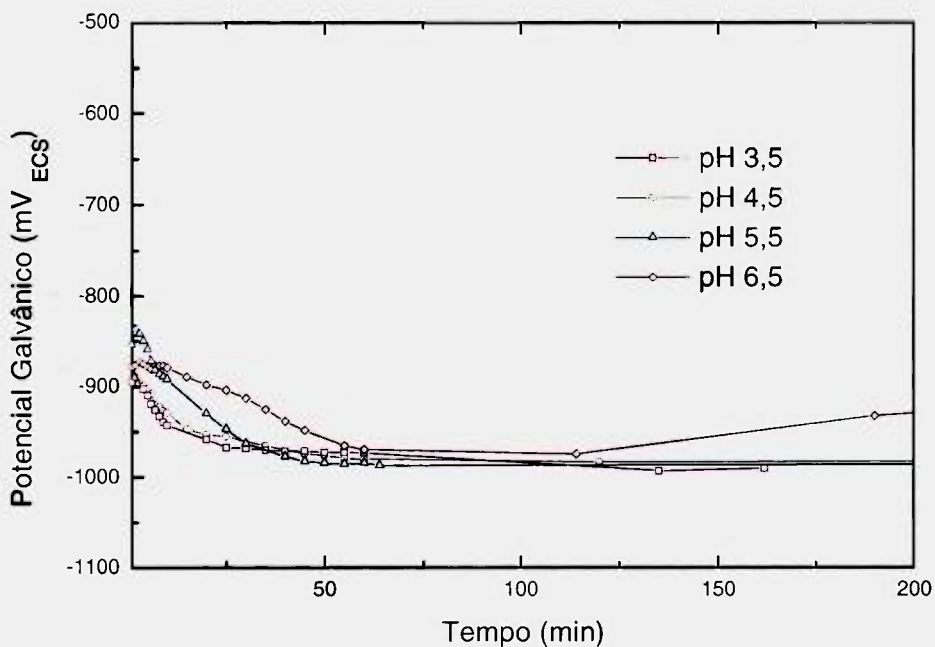


Figura 33. Potencial galvânico nos primeiros minutos de ensaio, para as amostras ensaiadas na solução simuladora da chuva de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com pH ajustado para valores diferentes.

Os valores iniciais de E_g bem superiores aos típicos do zinco em soluções de NaCl, parecem indicar uma maior dificuldade no estabelecimento do contato inicial entre as partículas de zinco, o que seria explicado pela menor condutividade elétrica deste meio.

O pH do meio parece ter tido influência na velocidade de decaimento do potencial para os valores característicos do zinco, verificando-se uma queda mais lenta para o maior valor de pH.

A figura 34 apresenta os resultados das medidas de potencial galvânico para a solução simuladora da chuva da cidade de São Paulo, em função do tempo, para 10 dias de ensaio. Se o mesmo valor de potencial de proteção em meios marítimos fosse assumido para meios simuladores da chuva de São Paulo, a figura 34 indicaria períodos muito curtos de proteção catódica, que ocorreria apenas para as soluções de pH correspondentes a 3,5 e 4,5. Após 1 dia de imersão, os eletrodos de aço sem revestimento apresentavam produtos de corrosão do aço na superfície, em todas as soluções investigadas, indicando que o aço não estava mais sendo protegido por quaisquer dos mecanismos de proteção, catódica ou inibição. A figura 35 apresenta a superfície do eletrodo de aço após 3 dias, para a amostra imersa em solução com pH 3,5.

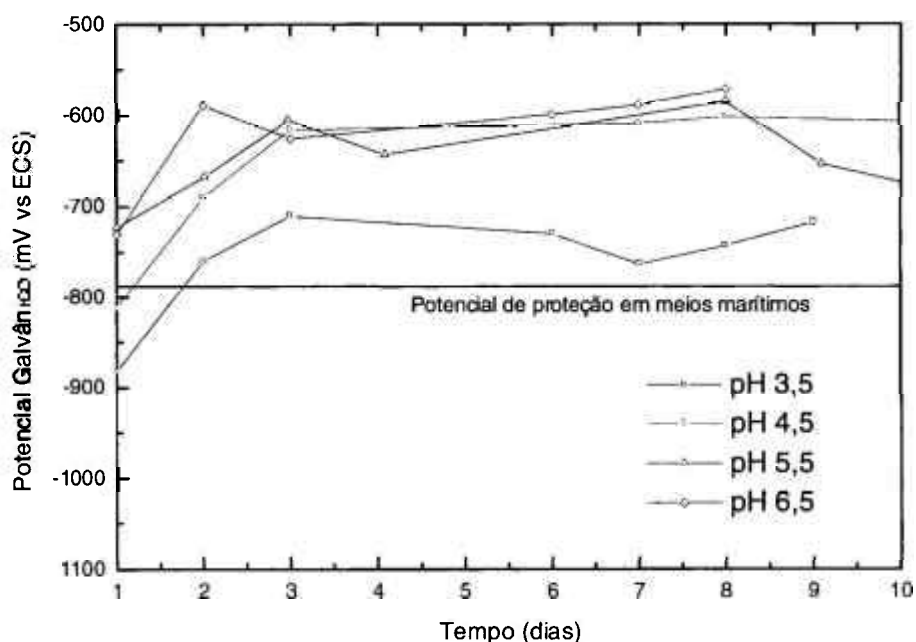


Figura 34. Potencial galvânico em função do tempo de proteção, para as amostras ensaiadas em solução simuladora da chuva de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com diversos valores de pH.

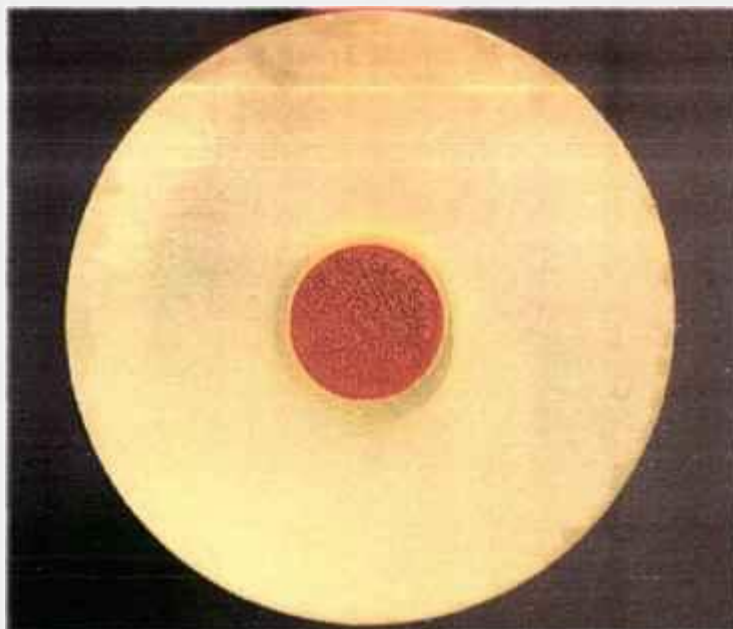


Figura 35. Superfície do eletrodo de aço após exposição à solução simuladora da chuva da cidade de São Paulo (1000 vezes mais concentrada), com pH inicial de 3,5.

A figura 34 também mostra que os valores de potencial galvânico nestas soluções foram mais próximos aos do aço, em soluções aproximadamente neutras, do que os do zinco, indicando, de fato, a corrosão do aço.

A observação da secção transversal das amostras, após o ensaio por microscopia eletrônica de varredura, figura 36 (a) – (d), permitiu observar o consumo das partículas de zinco no revestimento, sendo este maior para a solução com pH inicial de 3,5. Para as soluções com valores de pH correspondentes a 4,5 e 5,5, observou-se, também, um alto consumo de partículas de zinco, indicando que este consumo pode ter ocorrido muito rapidamente após o estabelecimento do contato elétrico, devido à elevada agressividade dos meios ácidos para o zinco, o que resultou em praticamente ausência de proteção catódica. Na solução com pH 6,5, não se tem mais um meio ácido, e sim, um meio praticamente neutro. Esta solução mostrou pouca agressividade às partículas de zinco, como mostra a figura 36(d), não sendo observado ataque das partículas de zinco. Esta deve ter sido a razão para a ausência de proteção catódica verificada nesta solução.

Estas observações foram comprovadas pela análise química dos meios, quanto ao teor de zinco, após o término do período de imersão. A figura 37 mostra os resultados de análise química por ativação com neutrons, quanto ao teor de zinco em solução. Nota-se uma diminuição no teor de zinco com o aumento do pH da solução, até a quase inexistência de zinco detectado no meio de pH=6,5. A agressividade das soluções ácidas em relação ao zinco também foi comprovada pelos resultados desta análise.

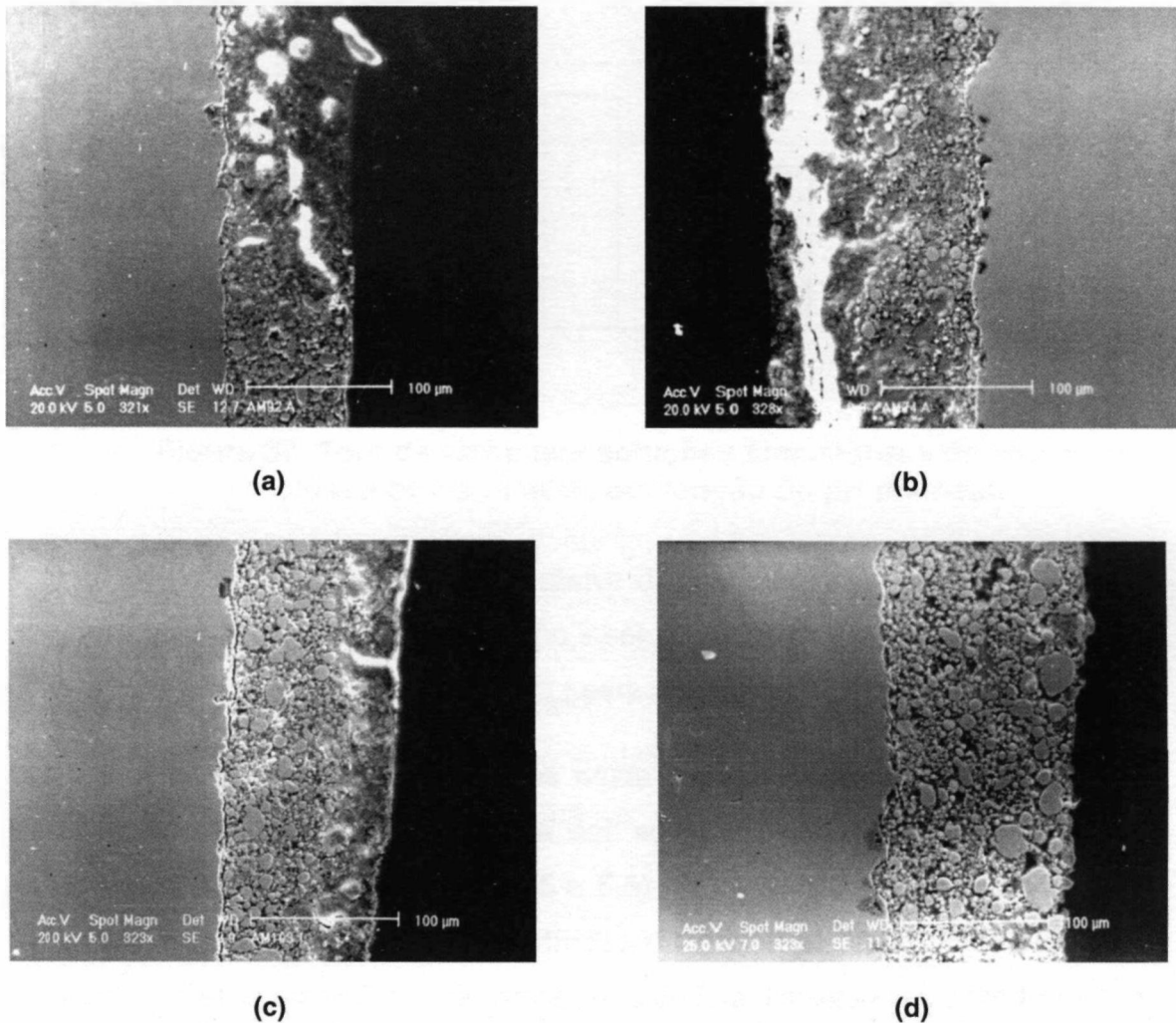


Figura 36. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal das amostras imersas na solução simuladora da chuva de São Paulo, com diversos pHs: (a) 3,5, (b) 4,5, (c) 5,5 e (d) 6,5.

6.4 EFEITO DO ACABAMENTO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

Para o estudo do efeito do acabamento da superfície, foram utilizadas três chapas de aço carbono, cujas superfícies foram classificadas da seguinte maneira:

1. Jateada com esferas de vidro, com acabamento Sa 2.5;
2. Como recebida (chapa de aço laminada a frio, sem produtos de corrosão e sem qualquer preparação superficial);
3. Enferrujada (grau de enferrujamento B).

Posteriormente, as amostras foram pintadas com a tinta de alto teor de zinco, e acopladas galvanicamente ao eletrodo de aço. Dessa forma, foi possível medir o potencial galvânico e a corrente galvânica em função do tempo de ensaio.

A figura 38 apresenta os resultados de potencial galvânico, para as amostras com diferentes acabamentos superficiais, em função do tempo de exposição ao meio correspondente a 3,5% em peso de NaCl.

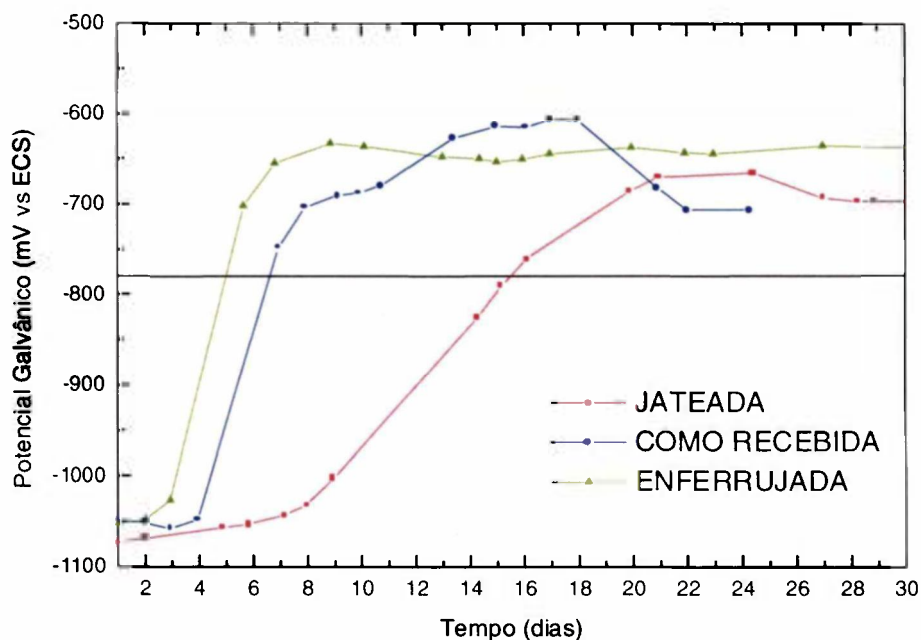


Figura 38. Potencial galvânico em função do tempo de ensaio, para os pares galvânicos com diferentes acabamentos superficiais.

destas, resultando no isolamento das partículas de zinco. As condutividades dos meios utilizados nestes estudo são apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Medidas de condutividade dos meios.

Meio		Condutividade (mS/cm)
NaCl 3,5% em peso de NaCl		51,9
Chuva da cidade de São Paulo (1000 X concentrada)	pH 3,5	8,2
	pH 4,5	8,1
	pH 5,5	8,2
	pH 6,5	8,7

Verifica-se, através da tabela acima, que a condutividade do meio com NaCl foi cerca de 6 a 6,5 superior às associadas à chuva da cidade de São Paulo. De fato, como foi verificado na figura 36 (d), as partículas de zinco mantêm-se intactas após o período de ensaio.

Estes resultados indicam, portanto, que se a agressividade do meio for muito elevada, ocorrerá um consumo rápido das partículas responsáveis pela proteção catódica, e esta terá duração muito curta. Por outro lado, se a agressividade e condutividade do meio forem muito baixas, não ocorrerá o ataque efetivo das partículas responsáveis pela proteção. Em ambas as situações, a proteção catódica praticamente não ocorre.

6.4 EFEITO DO ACABAMENTO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

Para o estudo do efeito do acabamento da superfície, foram utilizadas três chapas de aço carbono, cujas superfícies foram classificadas da seguinte maneira:

1. Jateada com esferas de vidro, com acabamento Sa 2.5;
2. Como recebida (chapa de aço laminada a frio, sem produtos de corrosão e sem qualquer preparação superficial);
3. Enferrujada (grau de enferrujamento B).

Posteriormente, as amostras foram pintadas com a tinta de alto teor de zinco, e acopladas galvanicamente ao eletrodo de aço. Dessa forma, foi possível medir o potencial galvânico e a corrente galvânica em função do tempo de ensaio.

A figura 38 apresenta os resultados de potencial galvânico, para as amostras com diferentes acabamentos superficiais, em função do tempo de exposição ao meio correspondente a 3,5% em peso de NaCl.

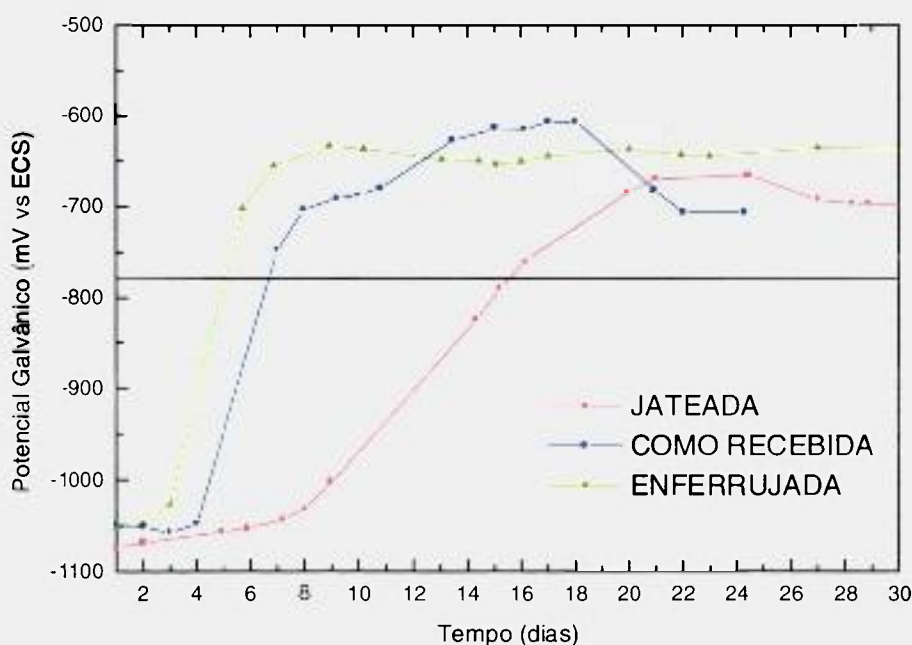


Figura 38. Potencial galvânico em função do tempo de ensaio, para os pares galvânicos com diferentes acabamentos superficiais.

A partir destes resultados, foi possível classificar o efeito do acabamento da superfície quanto ao período de proteção catódica. Este correspondeu a dezesseis dias para a amostra com a superfície jateada, sete dias para a superfície como recebida e cinco dias para a amostra com superfície enferrujada.

Verifica-se que o acabamento da superfície tem efeito significativo na duração do período de proteção catódica.

O menor período de proteção catódica observado para o material com a superfície enferrujada foi, provavelmente, devido aos produtos de corrosão do aço entre o substrato e a tinta, causando a diminuição do contato elétrico entre estes e, portanto, da área protegida, após a imersão na solução de ensaio. Isto pode ser melhor ilustrado na figura 39, onde estão apresentados os dados de densidade de corrente em função do tempo de ensaio. Observa-se que a densidade de corrente associada ao eletrodo com acabamento da superfície correspondente a enferrujamento, apresentou os menores valores durante o período de proteção catódica e até cerca de 9 dias de ensaio, quando comparada às das demais superfícies, apoiando a suposição de menor contato elétrico entre as partículas.

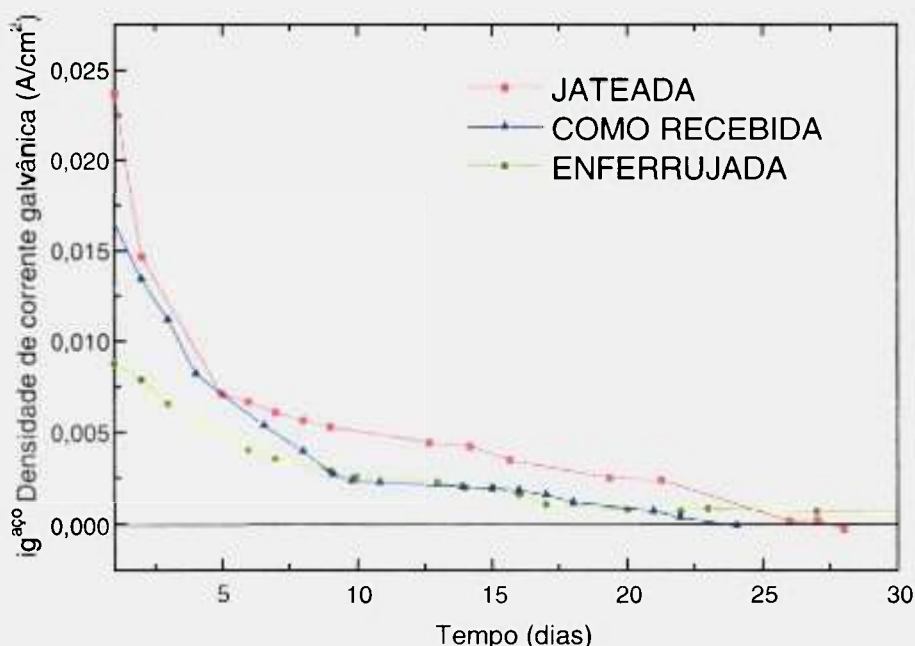


Figura 39. Densidade de corrente galvânica em função do tempo de proteção, para os pares galvânicos com diferentes acabamentos da superfície do eletrodo (anodo).

O substrato como recebido, embora tenha apresentado uma baixa aderência à tinta com alto teor de zinco, o par galvânico com este tipo de amostra apresentou valores de densidade de corrente superiores ao par galvânico com eletrodo de substrato enferrujado, com os valores se aproximando após cerca de 9 dias de ensaio. Os maiores valores de densidade de corrente galvânica foram associados à superfície jateada (Sa 2.5). Isto era esperado, considerando-se que esta superfície oferecia melhores condições de contato elétrico entre substrato e partículas de zinco do revestimento, além de esta superfície oferecer melhor ancoragem para a tinta.

Apesar do menor período de proteção catódica associado à amostra com acabamento correspondente a enferrujamento (grau B), o par galvânico envolvendo esta amostra não apresentou inversão de polaridade nos 30 dias de ensaio. Inversões de polaridade ocorreram a 24 e 27 dias para os pares galvânicos com eletrodos de acabamento classificado como recebido e jateado, respectivamente (figura 39). Isto significa que o segundo período de proteção por inibição/barreira foi maior para a amostra com superfície enferrujada, antes da aplicação da tinta. Isto deve ter ocorrido pelo menor consumo de partículas de zinco associado a esta amostra. Estes resultados indicam que a tinta com alto teor de zinco, utilizada neste estudo, pode ser aplicada sobre superfícies com grau de enferrujamento leve.

6.5 EFEITO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO

O estudo desta variável teve como objetivo verificar a espessura de tinta necessária à proteção do substrato de aço, caso este sofresse algum tipo de dano que o expusesse ao meio corrosivo (3,5% em peso de NaCl). Desta maneira, três espessuras foram propostas (30, 80 e 120 μm), tendo sido obtidas as espessuras dadas na tabela 7. O efeito da espessura na duração da proteção catódica, pode ser verificado através das medidas do potencial galvânico em função do tempo de ensaio (figura 40).

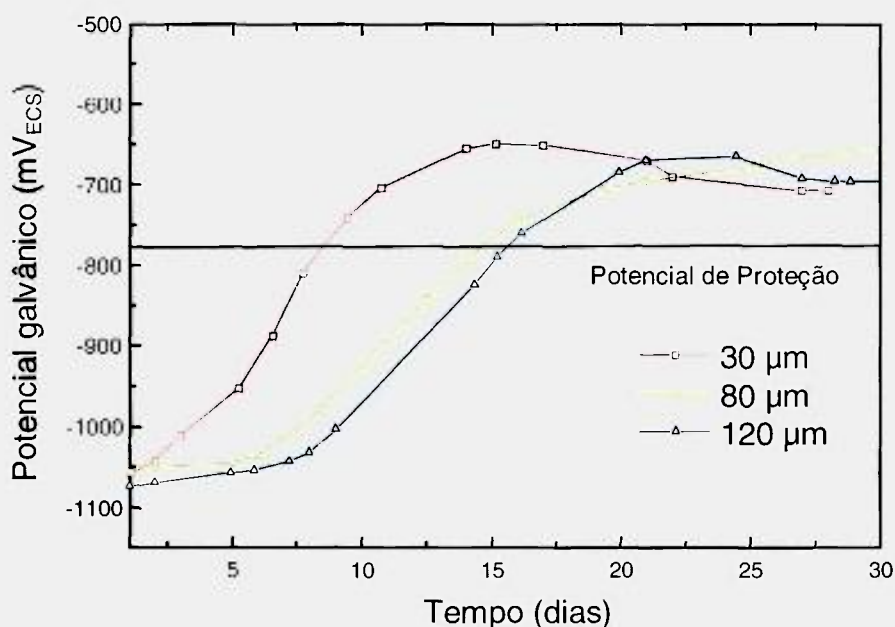


Figura 40. Potencial galvânico para as amostras com diferentes espessuras, em função do tempo de ensaio.

Através dos resultados apresentados na figura 40, foi possível determinar o período de proteção catódica para as diversas espessuras testadas, os quais corresponderam a 16, 14 e 7 dias para as amostras cujos revestimentos de tinta foram de aproximadamente 120, 80 e 30 μm , respectivamente.

A partir desta classificação, foi possível traçar um gráfico (figura 41) do período de proteção catódica em função da espessura do revestimento. Pode-se verificar que para valores de espessura entre 30 e 80 μm , o aumento do período de proteção catódica foi bem superior àquele

correspondente ao aumento de espessura de 80 para 120 μm , indicando que deve haver uma espessura ideal, acima da qual o acréscimo no período de proteção catódica não é muito significativo para justificar o aumento no custo da tinta.

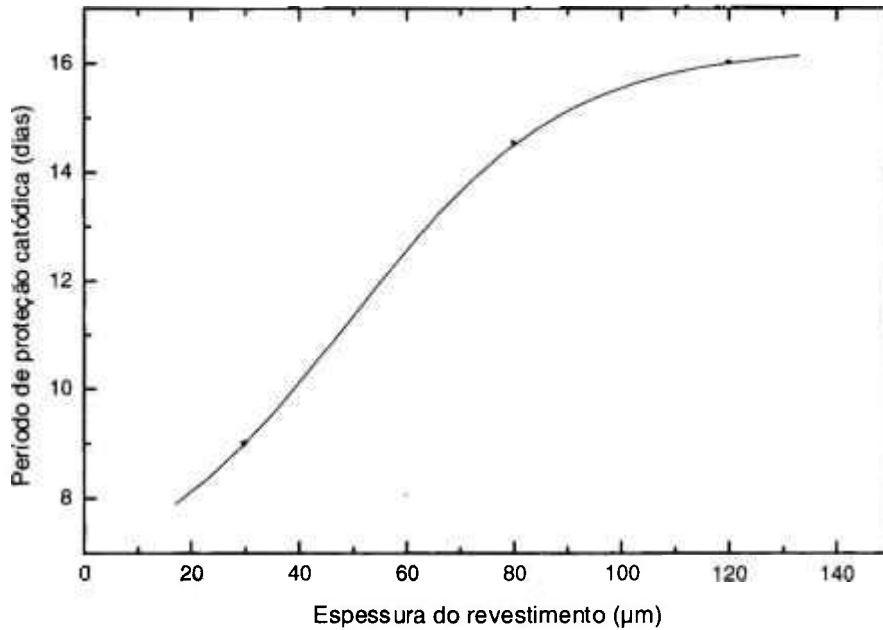


Figura 41. Período de proteção catódica em função da espessura do revestimento.

A figura 42 apresenta os resultados de densidade de corrente galvânica, para as amostras com diferentes espessuras, em função do período de proteção. Verifica-se que o par galvânico com o eletrodo revestido com tinta de 80 μm de espessura foi o único a não apresentar inversão de polaridade durante os 30 dias de ensaio. Esta inversão ocorreu após cerca de 24 e 27 dias para os pares com as tintas de 30 e 120 μm de espessura, respectivamente. Nota-se, também, que a densidade de corrente galvânica associada ao par com a tinta de 120 μm de espessura, foi bem superior às dos demais pares. Verificou-se, também, que para o par com a tinta de maior espessura, a inversão de polaridade ocorreu várias vezes. Estas inversões foram associadas com períodos de acúmulo e desprendimento de produtos de corrosão brancos na superfície do catodo. Isto é explicado pelas mais altas densidades de corrente galvânicas

associadas a este par, o que causou uma maior concentração de zinco em solução.

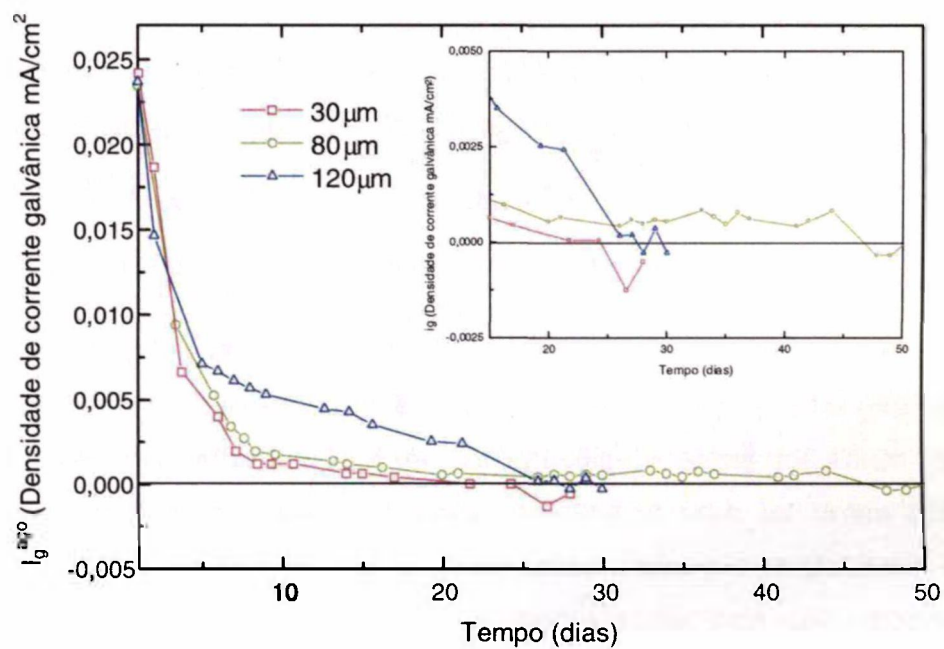


Figura 42. Densidade de corrente galvânica para os pares com amostras de diferentes espessuras de revestimentos, em função do tempo de ensaio.

CAPÍTULO 7

7 CONCLUSÕES

1. Os revestimentos à base de zinco, comparados neste estudo, apresentaram a seguinte classificação quanto à duração do período de proteção catódica:

Tinta com baixo teor de zinco (77% em peso) < Tinta com alto teor de zinco (95% em peso) < Galvanizado < Zinco eletrodepositado.

2. Dois períodos de proteção, sendo o primeiro devido à proteção catódica e o segundo atribuído à proteção por inibição e/ou por efeito barreira, foram observados para os pares galvânicos com as tintas contendo partículas de zinco e com o galvanizado. Para o par galvânico com o revestimento eletrodepositado, o período de proteção catódica foi superior à duração do ensaio (150 dias).
3. A razão entre área catódica e área anódica teve efeito significativo no comportamento dos pares galvânicos, tanto na duração da proteção catódica quanto na densidade de corrente galvânica. Quanto maior a razão entre área catódica e área anódica, menor o período de proteção catódica e mais rápido o decréscimo na densidade de corrente galvânica.
4. Aumento na concentração de sal (NaCl) no meio de 0,5% para 2,0% em peso resultou em aumento no período de proteção catódica, o que foi atribuído à maior condutividade do meio de maior concentração. Um aumento adicional na concentração do meio, para 3,5% em peso, todavia, não resultou em acréscimo correspondente no período de proteção, devido provavelmente à agressividade equivalente das duas soluções (2,0 e 3,5 % em peso).
5. Proteção catódica não foi praticamente observada para os pares galvânicos testados em meio simulador da chuva da cidade de São Paulo, independentemente do pH do meio, tendo-se verificado ausência

de proteção desde o meio ácido (pH=3,5) até o meio aproximadamente neutro (pH=6,5).

6. Acabamento da superfície demonstrou ter influência na duração do período de proteção catódica. Quanto mais livre de produtos de corrosão/oxidação, maior foi o período de proteção catódica. O segundo período de proteção (inibição/barreira), todavia, não apresentou a mesma dependência da presença de produtos de corrosão na superfície. O maior período de proteção foi associado ao par com amostra cujo acabamento correspondeu a grau leve de enferrujamento. Este resultado indicou que a tinta com alto teor de zinco pode ser aplicada em superfícies levemente enferrujadas.
7. Aumentos de espessura da tinta rica em zinco de cerca de 30 para aproximadamente 80 μm resultaram em aumentos significativos nos períodos de proteção catódica e de inibição/barreira. Todavia, aumentos de espessura acima de cerca de 80 μm (de 80 para 120 μm) não produziram acréscimos correspondentes na duração da proteção, indicando que deve existir uma espessura máxima, acima da qual o aumento no período de proteção não é justificado pelo acréscimo no custo do revestimento.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **P.S. Litzinger**, Protective coatings, *Process Industries Corrosion - Theory and Practice*, p. 603, 1986.
- [2] **K. Kösters**, Present state and future trends in surface coated steel sheets for automotive application, 21st International Conference, *Century steel industry of Russia and CIS.*, Vol. V, p. 09, 1994.
- [3] **B.V. Johnson, 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*, Vol. 18, p. 511, 1978.
- [4] **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.*, Vol. XVIII, Nº 2-6, p. 254, 1987.
- [5] **B.R. Pearson and P.A. Brook**, The synthesis of electrode polarisation curves, *Corrosion Science*, Vol. 32, Nº 04, p. 387, 1991.
- [6] **S. Feliu, J.M. Bastidas, M. Morcillo**, Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy - II. Barrier stage, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 61, Nº 775, p. 71, 1989.
- [7] **A.J. Vazquez, J.J. de Damborenea**, Corrosion resistance of galvanised coatings in rural environments: Retrospective evaluation, *British Corrosion Journal*, Vol. 27, Nº 04, p. 310, 1992.
- [8] **W. Kautek**, The galvanic corrosion of steel coatings: Aluminium in comparison to cadmium and zinc, *Corrosion Science*, Vol. 28, Nº 02, p. 173, 1988.
- [9] **V.F. Vetere, R. Romagnoli**, Study of complexation equilibria using polarized metallic electrodes, *Analyst 116*, Vol. 9, p. 937, 1991.
- [10] **H.P. Hack**, Galvanic, Corrosion tests and standards- Application and interpretation, ASTM, p. 186, 1995
- [11] **P.F. Miranda**, Estudo da proteção catódica do aço carbono com anodos de sacrificio de zinco, *Tese de mestrado em engenharia*, Escola Politécnica da USP, 1990.
- [12] **J.R. Scully**, Electrochemical, Corrosion tests and standards - application and interpretation, ASTM, p. 75, 1995.
- [13] **J.W. Johnson, J.J. Willian, M.E. Straumanis**, Anodic disintegration of metals undergoing electrolysis in aqueous salt solutions, *Corrosion*, Vol. 23, Nº 01, p.15, 1967.
- [14] **J.M. West**, Electrochemical corrosion, Electrodeposition and corrosion processes, D.V. An Nostrand Company Limited, p. 63, London, 1965.
- [15] **F. Mansfeld, J.V. Kenkel**, Galvanic corrosion of Al Alloys-III. The effect of area ratio, *Corrosion Science*, Vol. 15, p. 239, 1975.

- [16] **F. Mansfeld**, Area relationships in galvanic corrosion, *Corrosion*, Vol. 27, N^o 10, p. 436, 1971.
- [17] **J.H. Payne**, Sealed sprayed metal coatings for economic corrosion prevention, National Corrosion Conference, London, p. 25, 1982.
- [18] **J. Mazia, D.S. Lashmore**, Hot dip galvanising by the batch process, Hot dip coatings, *Metals Handbook*, 9 ed., Vol. 13, p. 361, 1982.
- [19] **T.C. Simpson, H.E. Townsend**, Metallic Coatings, *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, p. 433, 1995.
- [20] **D.C.H. Nevison**, Corrosion of zinc, *Metals Handbook*, 9 ed., Vol. 13, p. 760, 1982.
- [21] **D.J. Bologna**, Corrosion resistant materials and body paint systems for automotive applications, Conference in proceedings of the automotive corrosion and prevention, *Society of Automotive Engineers*, SAE 862015, P-188, p. 69, 1986.
- [22] **R.J. Neville, K.M. de Souza**, Electro galvanised or hot dip galvanised, Conference in proceedings of the automotive corrosion and prevention, *Society of Automotive Engineers*, SAE 862010, P-188, p.31, 1986.
- [23] **J.H. Clare, D.E. Crawmer**, Surface cleaning, finishing and coating, *Metals Handbook*, 9 ed., Vol. 05, p. 361, 1982.
- [24] **A.R. Parks**, Metal sprayed coating systems on board U.S. navy ships, Processes and applications long beach, *American Society for Metals*, p. 65, 1984.
- [25] **D. Pereira, J.D. Scantlebury, M.G.S. Ferreira, M.E. Almeida**, The application of electrochemical measurements to study and behaviour of zinc-rich coatings, *Corrosion Science*, Vol. 30, N^o 11, p 1135, 1990.
- [26] **S. Feliu, J.M. Bastidas, M. Morcillo**, Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. I. Galvanic Stage. *Journal of Coatings Technology*, Vol. 61, N^o 775, p. 63, 1989.
- [27] **SPANISH ISSN 0026-0991**, La protección anticorrosiva del acero mediante la aplicación de pinturas ricas en zinc (Zinc coatings for anticorrosive protection of steel), Spain journal article 58, *Metalurgia y Electricidad*, Vol. 57, N^o 651, p. 60, 1993.
- [28] **D.J. Ashby**, Department of mechanical and production engineering, City of Birmingham Polytechnic, *Electroplating for Engineering Technicians*, 1982.
- [29] **V.L. Klimenko**, Quality of zinc powders used for primers and paints, Non-ferrous metals serp., *Soviet Journal*, Vol. 25, N^o 09, p.34, 1984.
- [30] **M. Leclercq**, Production of zinc and zinc-alloyed dusts by fine-atomisation, *Journal of Oil Colour Chemistry Association- JOCCA*, Vol. 70, N^o 10, 1987.
- [31] **T.K. Ross, H.H. Chua, B.V. Johnson**, 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*, Vol. 18, p. 505, 1978.
- [32] **W.K. Asbeck, M. Van Loo**, Critical pigment volume relationships, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 41, p. 1470, 1949.

- [33] **G.P. Bierwagen**, Critical pigment volume concentration (CPVC) - As a transition point in the properties of coatings, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 64, N^o 806, p. 71, 1992.
- [34] **F. Theiler**, The rust preventing mechanism of zinc dust paints, *Corrosion Science*, Vol. 14, p. 405, 1974.
- [35] **T.K. Ross, J. Wolstenholme**, Anti-corrosive properties of zinc dust paints, *Corrosion Science*, Vol. 17, p. 341, 1977.
- [36] **T.K. Ross, R. Pedram**, 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*, Vol. 18, p. 519, 1978.
- [37] **D. Pereira, E. Almeida**, Some aspects of protection by zinc rich primers, *Eurocorr 91*, Vol. 02, p. 593, 1991.
- [38] **E. Almeida, D. Pereira, O. Figueiredo**, The degradation of zinc coatings in salty atmospheres, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 17, N^o 2, p. 175, 1989.
- [39] **C.G. Munger**, Corrosion prevention by organic coatings, *NACE*, 1984.
- [40] **R. Romagnoli, V.F. Vetere**, The mechanism of the anti-corrosive action of zinc ethyl silicate paints, *Journal of Oil Colour Chemistry Association-JOCCA*, Vol. 05, p. 208, 1993.
- [41] **R. Romagnoli, V.F. Vetere, R.A. Armas**, Influence of the composition of zinc-ethyl silicate paints on electrochemical properties, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24, p.1013, 1994.
- [42] **S.A. Lindqvist, L. Mészáros, L. Svensson**, Comments on the galvanic action of zinc-rich paint, *Journal of Oil Colour Chemistry Association-JOCCA*, Vol. 68, N^o 02, p.34, 1985.
- [43] **S.A. Lindqvist, L. Mészáros, L. Svensson**, Aspects of galvanic action of zinc-rich paints. Electrochemical investigation of eight commercial primers, *Journal of Oil Colour Chemistry Association-JOCCA*, Vol. 68, N^o 01, p.10, 1985.
- [44] **R.A. Armas, C.A. Gervasi, A.D. Sarli, S.G. Real, J.R. Vilche**, Zinc-rich paints on steels in artificial seawater by electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion*, Vol. 48, N^o 05, p. 379, 1992.
- [45] **R. Evans, J.E.O. Mayne**, Protection by paints richly pigmented with zinc dust, *Soc. Chem. Ind. J.*, Vol. 22, p. 109, 1944.
- [46] **M.K. Budinski, B.E. Wile**, An electrochemical criterion for the development of galvanic coating alloy for steel, *Corrosion*, vol. 43, N^o 1, p. 60, 1987.
- [47] **C. Deslouis, M. Duprat, Chr. Tournillon**, The kinetics of zinc dissolution in aerated sodium sulphate solutions. A measurement of the corrosion rate by impedance techniques, *Corrosion Science*, Vol. 29, N^o 01, p. 13, 1989.
- [48] **M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, D. Massinon, N. Phillips**, Under paint corrosion of zinc-coated steel sheet studies by in situ Raman Spectroscopy, *Corrosion Science*, Vol. 35, N^o 5-8, p. 1339, 1993.

- [49] **D. Abayarathna, E.B. Hale, T.J. O'Keefe, Y.M. Wang, D. Radovic**, Effects of sample orientation on the corrosion of zinc in ammonium sulfate and sodium hydroxide solutions, *Corrosion Science*, Vol. 32, N^o 7, p. 775, 1991.
- [50] **M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry, M.C. Arevalo**, The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions, *Corrosion Science*, Vol. 33, N^o 8, p. 1243, 1992.
- [51] **C.M. Rangel, L.F. Cruz**, Zinc dissolution in Lisbon tap water, *Corrosion Science*, Vol. 33, N^o 9, p. 1479, 1992.
- [52] **J.H. Payer, B. Thautman, D. Gervasio, I. Song**, Role of coating/oxide/steel interfaces on cathodic disbonding of pipeline coatings, *Materials Research Society*, Vol. 304, p. 21, 1993.
- [53] **I. Suzuki**, The behavior of corrosion products on zinc in sodium chloride solution, *Corrosion Science*, Vol. 25, N^o 11, p. 1029, 1985.
- [54] **D.E. Daves, M.M. Lotlikar**, Passivation and pitting characteristics of zinc, *Journal of British Corrosion*, Vol. 01, N^o 01, p. 149, 1966.
- [55] **M.E. Straumanis, Y. Wang**, The attack of zinc monocrystals by strong acids and surface disintegration of the dissolving metals, Technical Report, N^o 13, 1965.
- [56] **J. Perkins, R.A. Bornholdt**, The corrosion products morphology found on sacrificial zinc anodes, *Corrosion Science*, Vol. 17, p. 377, 1977.
- [57] **I. Odnevall, M. Westdahl**, Zinc chlorohydroxosulfates: Newly-discovered corrosion products on zinc structure determination of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and X-ray study of $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Corrosion Science*, Vol. 34, N^o 08, p. 1231, 1993.
- [58] **I. Odnevall, M. Westdahl**, Formation of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in marine atmosphere, *Corrosion Science*, Vol. 34, N^o 08, p. 1213, 1993.
- [59] **F.L. Laque**, Introduction to corrosion, *N.A.C.E.*, Ed. 06, Cp. 02, p. 11, 1975.
- [60] **Building research establishment digest**, Zinc-coated steel building research establishment digest, *ISBN CI/SIB 1976*, N^o 305, p. 01, 1986.
- [61] **F.E. Goodwin**, Zinc corrosion tests and standards, application and interpretation, Philadelphia, *ASTM*, p. 433, 1995.
- [62] **B. Tsujino, S. Miyase**, The galvanic corrosion of steel in sodium chloride solution, *Corrosion*, Vol. 38, N^o 04, p. 226, 1982.
- [63] **C. Gnecco**, Pintura de manutenção industrial, *Manual de Pintura de Manutenção Industrial-IPT*, 3 ed., 1989.
- [64] **R. Baboian**, Electrochemical techniques for predicting galvanic corrosion, Two symposia presented at the 1974 materials engineering congress, *American Society for Testing and Materials-ASTM*, p. 05, Detroit, USA, 1974.
- [65] **NORMA ISO 8501-1:1988, SIS 05 5900-67.**

- [66] **A. Fornaro**, Caracterização química de amostras integradas e sequenciais de deposição úmida, Tese de mestrado, Instituto de Química - USP, 1991.
- [67] **N.A.C.E.**, RP-01-69, RP-05-75, RP-06-75, RP-01-76, U.S.A.
- [68] **BRITISH STANDARD** CP 1021:73.
- [69] **J.L. Jambor**, *CAN. Mineral*, Vol. 8, p. 385, 1965.
- [70] **D.L. Jordan**, Galvanic interactions between corrosion products and their bare metal precursors: a contribution to the theory of under film corrosion, Proceedings of the symposium on 'Advances in corrosion protection by organic coatings', *The Electrochemical Society*, Vol. 89 - 13, p. 30, 1989.
- [71] **G. Wranglen**, An introduction to corrosion and protection of metals, Chapman and Hall, p. 81.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Investigar o comportamento frente à corrosão da tinta com alto teor de zinco, por meio de ensaios acelerados, para simulação da corrosão atmosférica, tais como, névoa salina (ASTM B117), Prohesion e ensaio de névoa salina com ciclos de umidificação e secagem, com névoa de composição similar à da chuva da cidade de São Paulo e comparar os resultados com o de revestimentos obtidos por galvanização.

- 2) Verificar o efeito da espessura do revestimento e do acabamento da superfície no comportamento de proteção, através de ensaios que simulem a corrosão atmosférica, e comparar os resultados obtidos com os do ensaio por imersão apresentados neste trabalho.