

1586

COMPORTAMENTO ELETRQUIMICO DE REVESTIMENTOS DE EPOXI CONTENDO ZINCO SBFEE

ACC DOCE (1)

Salah Eddin Faidi (2)

James David Scantlebury (3)

Isolda Costa (4)

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo eletroquímico comparativo entre uma tinta convencional rica em zinco e uma nova tinta contendo zinco. Utilizou-se uma solução 3,5% NaCl como meio agressivo e o potencial e a densidade de corrente foram acompanhados com o tempo de imersão nesta solução. O desempenho de proteção catódica conferida pelas tintas ao substrato foi estudado empregando-se um método baseado em um par galvânico. A tinta rica em zinco ofereceu proteção por um período equivalente a 7 dias, enquanto que para a nova tinta o período de proteção correspondeu a 40 dias. Espectroscopia de impedância eletroquímica foi também utilizada para estudar-se o estado do revestimento com o tempo de exposição. Os resultados indicaram uma menor quantidade de produtos de corrosão sobre as amostras revestidas com a nova tinta.

ABSTRACT

The present work presents a comparative electrochemical study between a conventional zinc rich paint and a novel zinc-containing paint. A 3.5% NaCl solution was used and the current and potential were monitored with the immersion time. The cathodic protection performance of these coatings was assessed by a method based on a galvanic couple. The zinc rich paint offered protection for about 7 days whereas for the new paint the protection period corresponded to 40 days. Electrochemical impedance spectroscopy was also used to study the state of the coating with time. The results indicated that the new paint was covered with a lesser amount of corrosion products.

PALAVRAS-CHAVE

TINTAS RICAS EM ZINCO, COMPORTAMENTO ELETRQUIMICO, ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANÇIA ELETRQUIMICA, PROTEÇÃO CATÓDICA.

- (1) Contribuição técnica a ser apresentada no II Seminário de Pintura Industrial e Naval
- (2) Ph. D. (WIST-Corrosion and Protection Centre, P.O.Box 86, Manchester, U.K.)
- (3) Ph. D. (WIST-Corrosion and Protection Centre, P.O.Box 86, Manchester, U.K.) Professor responsável por grupo de pesquisas em revestimentos de metais
- (4) Ph. D. (FEN-CHEM/SP, Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Carlos, SP, Brasil)

IPEN-DOC- 4580

INTRODUÇÃO

Os revestimentos conhecidos como tintas ricas em zinco contêm cerca de 75 a 95% em peso de pós de zinco metálico, e o veículo utilizado pode ser orgânico (epóxi e borracha clorada) ou inorgânico (etil silicato) (1). Esta classe de tintas encontra vasta aplicação na protecção de aços em água do mar, ou em atmosferas industriais e marítimas(2).

O mecanismo pelo qual tintas ricas em zinco protegem o aço tem sido estudado desde o início dos anos 40(3). Segundo Mayne(3,4) o fator principal no desempenho anti-corrosivo destas tintas é a concentração volumétrica do pigmento. Mayne propôs que para elevados teores de zinco, o contacto metálico entre as partículas no revestimento e o aço substrato era estabelecido imediatamente após imersão no eletrólito. Qualquer dissolução do zinco resultaria portanto na protecção catódica das regiões expostas do substrato (aço). Observou-se entretanto que este mecanismo tinha curta duração, o que foi atribuído à perda de contacto elétrico entre as partículas de zinco e o substrato. Mayne(3,4) sugeriu que após um breve período de ação galvânica, a protecção do aço era mantida principalmente devido à ação inibidora dos sais de zinco que se precipitavam nas regiões expostas do aço. Desde então muitos pesquisadores(5,6) estudaram as características protetoras das tintas ricas em zinco e comprovaram a existência de um estágio de protecção catódica. O segundo mecanismo pelo qual estas tintas continuariam a proteger o substrato, entretanto ainda é objeto de controvérsia.

Duas explicações foram propostas para o segundo mecanismo. A primeira delas concorda com a proposição de Mayne segundo a qual os sais básicos de zinco depositados durante o período de protecção catódica atuam como inibidores químicos(5,6). A segunda explicação propõe que os produtos de corrosão do zinco bloqueiam os poros do revestimento e portanto reduzem o transporte iônico através deste(7,8).

A presença dos sais de zinco, embora benéfica do ponto de vista de protecção anti-corrosiva, pode ser desvantajosa quando se faz necessária a aplicação posterior de revestimentos, seja por razões estéticas ou para redução da taxa de consumo de zinco em meios muito agressivos(9). Nestes casos os produtos de corrosão solúveis devem ser removidos antes da aplicação do revestimento(9).

Este trabalho apresenta o comportamento frente à corrosão de dois sistemas de tinta à base de epóxi, uma tinta convencional e uma nova

tinta contendo zinco desenvolvida especificamente para prolongar a ação de proteção catódica conferida ao substrato.

EXPERIMENTAL

Dois sistemas de tintas à base de epóxi foram estudados:

- (1) uma tinta rica em zinco comercial (TC), e
- (2) uma nova tinta contendo zinco, (NT).

Preparação das amostras

Amostras de aço doce com dimensões de 15 x 15 x 0,1 cm tiveram suas superfícies preparadas por jateamento utilizando alumina até acabamento Sa 3. Em seguida ambas as tintas foram aplicadas sobre a superfície das amostras ("spray"). Após aplicação da tinta esta sofreu um processo de cura por 3 dias e em seguida as áreas não destinadas a exposição ao meio corrosivo foram cobertas com uma mistura de cera de abelha e resina "colophony". A espessura média do revestimento foi de $(65 \pm 10) \mu\text{m}$.

Técnicas utilizadas

Neste estudo foram empregadas as técnicas de amperometria de resistência nula e espectroscopia de impedância eletroquímica. O meio utilizado nos testes consistiu de uma solução 3,5% NaCl sob condições ambientais.

Amperometria de resistência nula

Neste teste as regiões deficituosas do revestimento, ou seja regiões de exposição do substrato, foram simuladas por um segundo eletrodo de aço doce cuja superfície foi polida e ao qual conectou-se a amostra revestida por meio de um amperímetro de resistência nula. A área do eletrodo não revestido foi de 36 mm². Esta área é equivalente a um risco de 12 cm em comprimento total no revestimento de uma amostra, que expõe o substrato. A área do eletrodo revestido foi de aproximadamente 90cm². Medidas de potencial e e densidade de corrente foram obtidas do par galvânico em função do tempo.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para a execução deste teste os dois eletrodos do par galvânico foram desconectados temporariamente e um arranjo de três eletrodos foi utilizado. A amostra revestida atuou como eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (SCE), e o contra eletrodo consistiu de um semi cilindro de grafite com área grande. As medidas de impedância eletroquímica foram obtidas no potencial de repouso utilizando-se um analisador de frequências Solartron 1250. A faixa de frequência analisada foi de 50 KHz a 20 mHz. e a amplitude do sinal aplicado foi de 20 mHz. Após

o término do teste, a amostra revestida foi novamente conectada ao eletrodo sem revestimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas do potencial de corrosão em função do tempo de exposição dão uma indicação da ação galvânica das tintas ricas em zinco. Imediatamente após imersão o potencial de uma amostra com revestimento rico em zinco geralmente adquire valores típicos do zinco. Com o tempo de imersão entretanto o potencial aumenta para valores característicos do ferro ativo. Até o presente momento entretanto não se encontrou nenhuma relação simples entre a variação do potencial de corrosão com o tempo de exposição e a composição do eletrólito ou teor de zinco¹⁶. Todavia possível obter-se uma indicação da duração do período de proteção catódica a partir da curva de potencial de corrosão em função do tempo de exposição.

Várias normas dão o potencial de proteção do aço como sendo de -775 mV versus SCE, ou -850 versus Cu/CuSO₄(1M)¹⁷. Em potenciais de proteção desta ordem ou inferiores, a corrosão do aço é reduzida para aproximadamente zero. Medidas do potencial de corrosão entretanto não fornecem uma estimativa da grandeza da corrente galvânica envolvida ou mesmo informação sobre as propriedades anti-corrosivas do revestimento após o término do período de proteção catódica. O teste adotado neste trabalho, que consistiu no acoplamento das amostras com e sem revestimento, permitiu medir-se simultaneamente o potencial e a densidade de corrente do par galvânico.

A figura 1 apresenta o potencial do par galvânico correspondente aos dois sistemas testados, durante as primeiras horas de imersão. Pode-se observar nesta figura que o potencial do par, eletrodo revestido com tinta rica em zinco convencional (TC)-eletrodo não revestido, assumiu valores de potencial inferiores ao potencial de proteção imediatamente após imersão. A nova tinta contendo zinco (NT) entretanto requereu aproximadamente 5 minutos para polarizar o aço para valores inferiores a -780 mV (SCE). Os potenciais de ambos sistemas testados assumiram valores relativamente estáveis de aproximadamente -1000 mV (SCE) após 1 hora de exposição. O potencial do zinco metálico sob imersão no mesmo eletrólito foi de -1070 mV (SCE).

A figura 2 mostra a densidade de corrente galvânica entre os pares estudados durante as primeiras horas de exposição. Observa-se nesta figura que a densidade de corrente galvânica após imersão para os sistemas correspondentes a TC e NT foi de 3,0 e 0,7 A/m², respectivamente. Uma hora depois as densidades de corrente de ambos os sistemas estudados era da ordem de 0,5 A/m². O valor de densidade de corrente máxima requerida para proteção

catódica efetiva em meios marinhos neutros geralmente não excede 0.5 Amperim. Conclui-se portanto que durante os estágios iniciais de exposição ambos sistemas de tinta estudados forneceram corrente suficiente para protecção do aço.

Os dois sistemas de tinta utilizados começaram a apresentar características diferenciadas após períodos mais longos de imersão, como indicam as figuras 3 e 4. O potencial de ambos sistemas começou a deslocar-se em direcção a potenciais mais positivos após os primeiros dias de imersão, no início lentamente e após aproximadamente 4 dias mais rapidamente. O potencial do par galvânico eletrodo revestido com nova tinta (NT)-eletrodo não revestido, assumiu valores geralmente abaixo do potencial de protecção até aproximadamente 37 dias de exposição, enquanto que o potencial do sistema correspondente à tinta convencional foi sempre superior ao potencial de protecção após 7 dias de imersão. Estes resultados demonstram que a nova tinta apresentou ação de protecção catódica prolongada em relação à tinta rica em zinco comercial.

Uma comparação entre a densidade de corrente dos dois sistemas de tintas estudados, figura 4, indicou que a nova tinta (NT) forneceu sempre densidades de corrente superiores às fornecidas pela tinta convencional. Esta última embora apresentasse potenciais superiores ao de protecção após 7 dias de exposição, permaneceu anódica em relação ao aço até aproximadamente 26 dias de imersão, não se observando corrosão visível sobre o aço durante este período. Uma vez que uma protecção catódica efetiva não teria sido possível no período entre 7 e 26 dias, é provável que o aço tenha sido protegido simultaneamente pela ação inibidora dos sais de zinco depositados sobre a superfície. A mudança de polaridade após 26 dias coincidiu com o aparecimento de ferrugem no aço. A ferrugem foi removida propostadamente, e a polaridade original foi temporariamente recuperada, figura 4, indicando que a ferrugem foi responsável pela formação de células de aeração diferencial.

Os resultados das medidas de impedância eletroquímica após 1 e 40 dias de imersão para os dois sistemas estudados são apresentados nas figuras 5 e 6. A resposta de impedância durante os estágios iniciais de exposição não apresentou características típicas produzidas por tintas convencionais e provavelmente representa a corrosão das partículas de zinco¹³. O diagrama correspondente à tinta convencional, mostrando apenas a região de altas frequências, apresentou um semi-círculo incompleto e uma reta com inclinação de cerca de 45° em relação ao eixo real que posteriormente inclinou-se em

directo ao eixo real, indicando um fenómeno de difusão. Comportamento similar foi observado para a nova tinta, que entretanto produziu um semi-círculo maior, figura 6. Após 40 dias de imersão a impedância total de ambos sistemas aumentou significativamente. A resposta de impedância produzida pela tinta naquele período de exposição correspondeu a um semi-círculo achatado na região de altas frequências, atribuído a uma dispersão na constante de tempo possivelmente devido à presença de heterogeneidades e/ou rugosidade superficiais⁹. As características da resposta de impedância na região de baixas frequências é provavelmente devida ao zinco na tinta.

Utilizando-se um programa de simulação foi possível mostrar-se que o semi-círculo achatado de fato consistia de dois semi-círculos. Os valores dos componentes do circuito equivalente associados ao semi-círculo na região de altas frequências, ou seja, resistor e capacitor em paralelo, são apresentados nas figuras 7 e 8. O resistor representa um processo de transferência de carga envolvendo a corrosão do zinco nos primeiros 7 dias de exposição, figura 7. Subsequentemente, resistências com magnitudes características de tintas convencionais foram obtidas. O aumento na resistência após 15 dias de imersão deve-se provavelmente ao acúmulo de produtos de corrosão do zinco. Inicialmente os valores de capacitância, figura 8, foram típicos da camada dupla eletroquímica, porém com o tempo estes diminuíram para valores representativos de revestimentos orgânicos. Os menores valores de capacitância produzidos pela tinta convencional, podem ter sido uma consequência do espessamento da película devido às maiores quantidades de produtos de corrosão observados sobre aquele revestimento.

Os resultados de impedância eletroquímica embora consistentes com os das medidas galvânicas apresentadas anteriormente, não indicam a ação de protecção catódica prolongada da nova tinta em relação à tinta convencional. É provável que ambas as tintas comportaram-se como electrodos de zinco metálico durante os 7 primeiros dias de imersão. Posteriormente, o acesso do electrolito através do revestimento e subsequente ataque das partículas de zinco ainda em contacto eléctrico com o aço substrato, pode ter sido facilitado no caso da nova tinta em relação à tinta convencional. Uma maior porosidade da camada de produtos de corrosão provável devido às menores quantidades destes produtos sobre a nova tinta facilitaria o acesso do electrolito ao substrato. Os coeficientes de Warburg foram calculados da reta obtida na região de baixas frequências. Os valores dos coeficientes de Warburg para a nova tinta foram inferiores aos da tinta convencional o que

implica em maiores coeficientes de difusão das espécies controladoras da corrosão através do revestimento, e confirma a explicação apresentada acima.

CONCLUSÃO

A ação de protecção catódica de tintas contendo zinco pode ser estudada utilizando-se um método baseado em um par galvânico. No caso da tinta convencional rica em zinco, a protecção catódica efetiva do revestimento teve duração de 7 dias, não se observando entretanto corrosão sobre o aço por um período adicional. Isto pode ter sido atribuído à ação inibidora dos sais depositados sobre a superfície do aço. O segundo estágio de protecção conferida pelas ricas contendo zinco pode portanto ser resultado de uma combinação do bloqueamento dos poros e inibição química dos sais de zinco. Após o aparecimento de ferrugem observou-se uma mudança na polaridade, atribuída à formação de células de aeração diferencial. A nova tinta testada conferiu protecção ao substrato por um período superior ao da tinta convencional, e também resultou em menores quantidades de produto de corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ROMAGNOLI, R., e VETTERE, V., Centro de Investigacion Y Desarrollo en Tecnologia de pinturas, Anales 1991, La Plata, Argentina.
- (2) MÜNGER, C.G., Good Paint Practice, Steel Structures Painting Council, Pittsburg, Vol.1, p.125, 1982.
- (3) MAYNE, J.E.O., e EVANS, U.R., Soc. Chem. Ind. Rev., 22, 109, 1944, London.
- (4) MAYNE, J.E.O., J. Soc. Chem. Ind., 66, 93, 1947.
- (5) ROSS, T.H., e WOLSTENSHOLME, J., Corrosion Science, 17, 341, 1977.
- (6) FAWCETT, N.C., Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Sci., Mat. Sci. Eng., 53, 855, 1985.
- (7) THEILER, F., Corrosion Science, 14, 405, 1974.
- (8) FELIU, S., BAPAÑAS, R., BASTIDAS, J.M., e MORCILLO, M., Journal of Coatings Technology, 61, 775, 71, 1989.
- (9) SZAUER, T., e BRANDT, A., J.O.C.C.A., 67, 13, 1984.
- (10) LINDQVIST, S.A., e MESZAROS, L., e SEVENSON, L., J.O.C.C.A., 68, 10, 1985.
- (11) N.A.C.E. RP-01-69, RP-05-75, RP-06-75, RP-01-76, U.S.A.
- (12) BRITISH STANDARD CP 1021:73

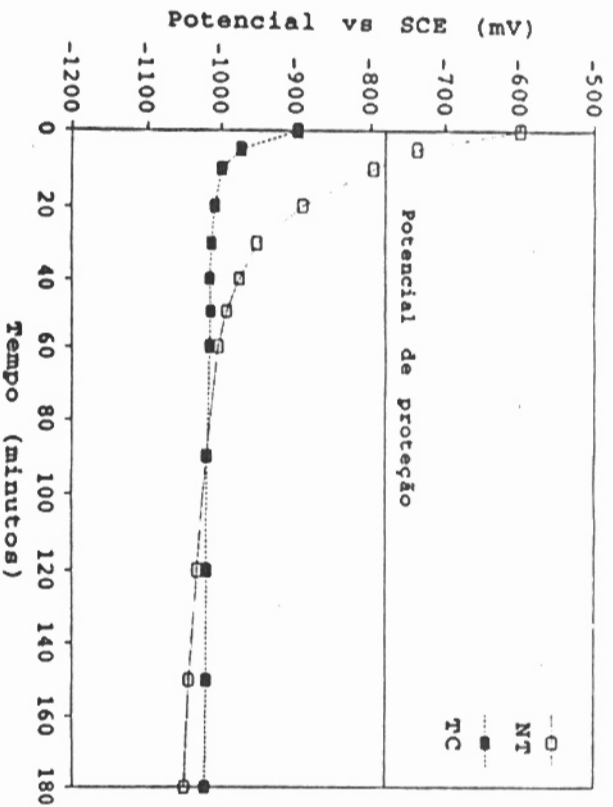


Figura 1 - Variação do potencial do par galvânico correspondente aos dois sistemas de tinta estudados nas primeiras horas de imersão.

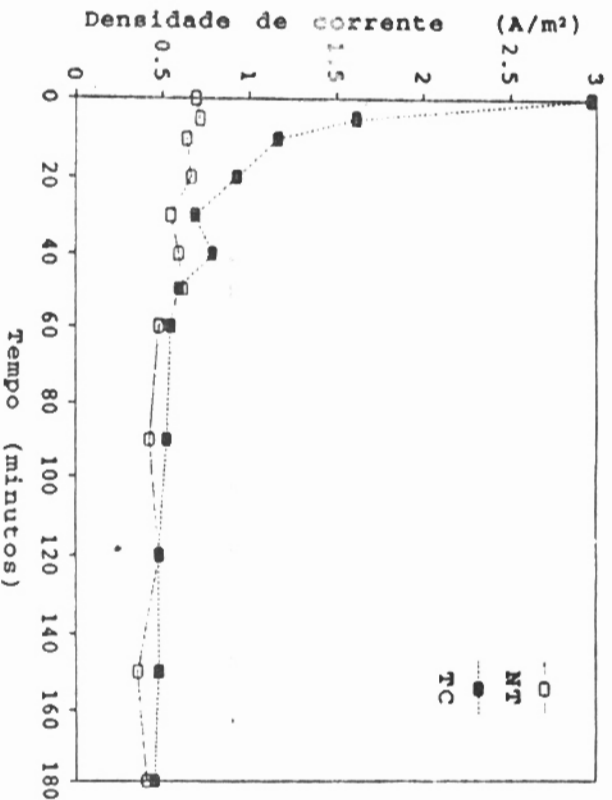


Figura 2 - Densidade de corrente galvânica para sistemas testados durante as primeiras horas de exposição.

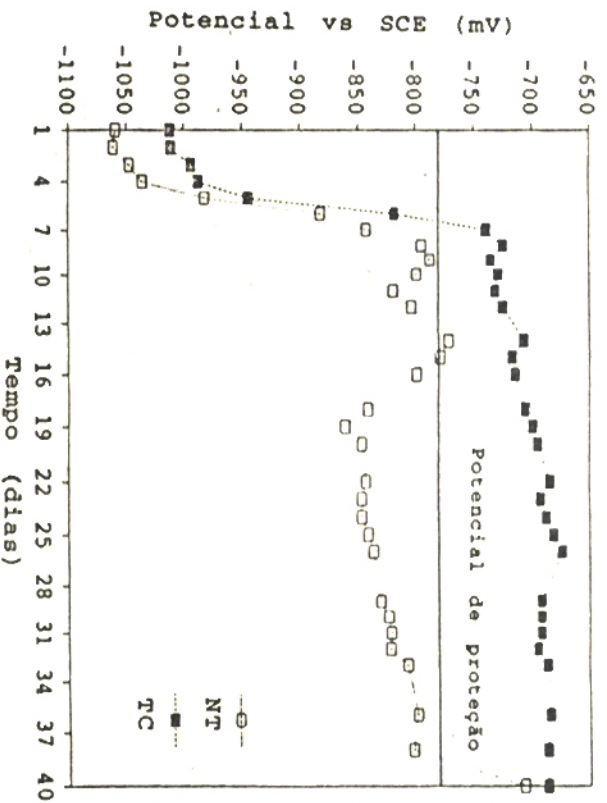


Figura 3 - Variação do potencial dos pares galvânicos testados com o tempo de imersão.

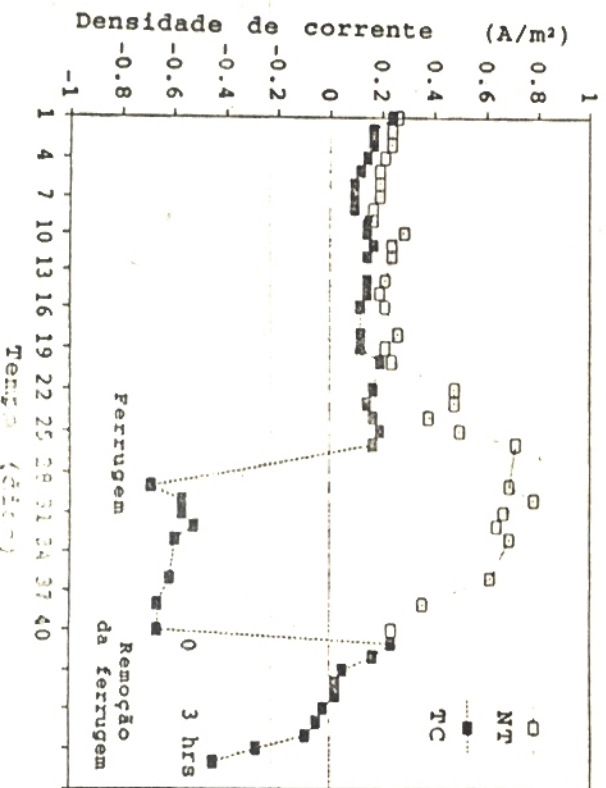


Figura 4 - Densidade de corrente galvânica entre pares testados em função do tempo de exposição.

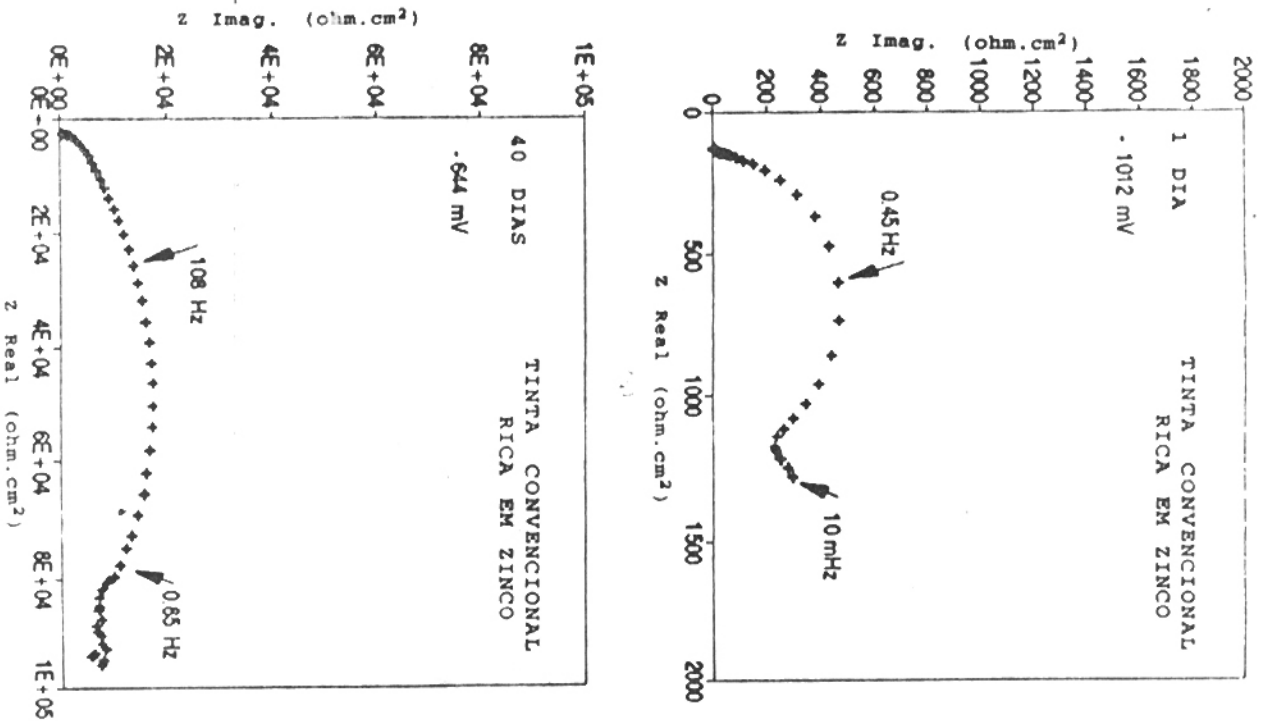


Figura 5 - Resposta de Impedância (disperção e Nyquist) de eletrodo revestido com tinta rica em zinco convencional, após (a) 1 dia e (b) 40 dias.

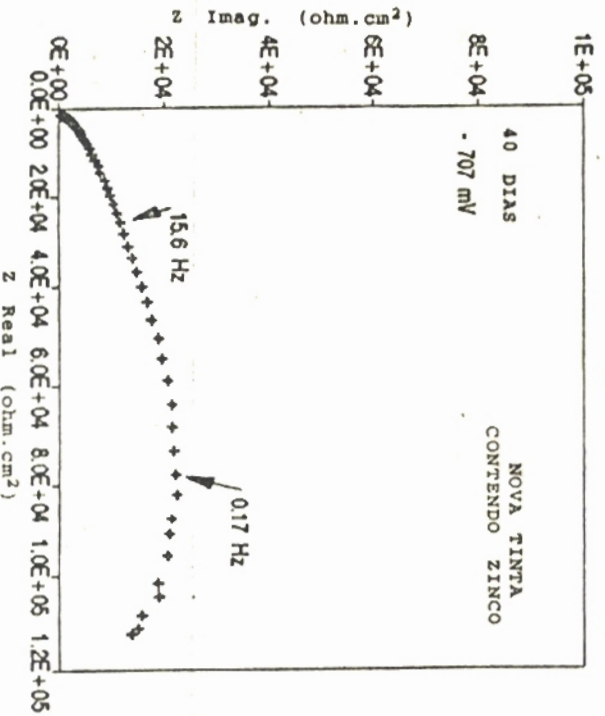
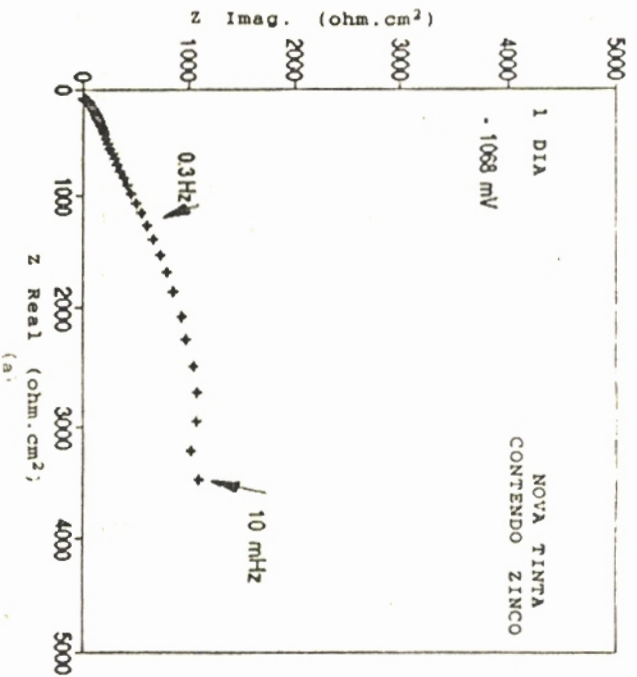


Figura 6 - Diagrama de Nyquist correspondente a eletrolito revestido com nova tinta contendo zinco após (a) 1 dia e (b) 40 dias de exposição.

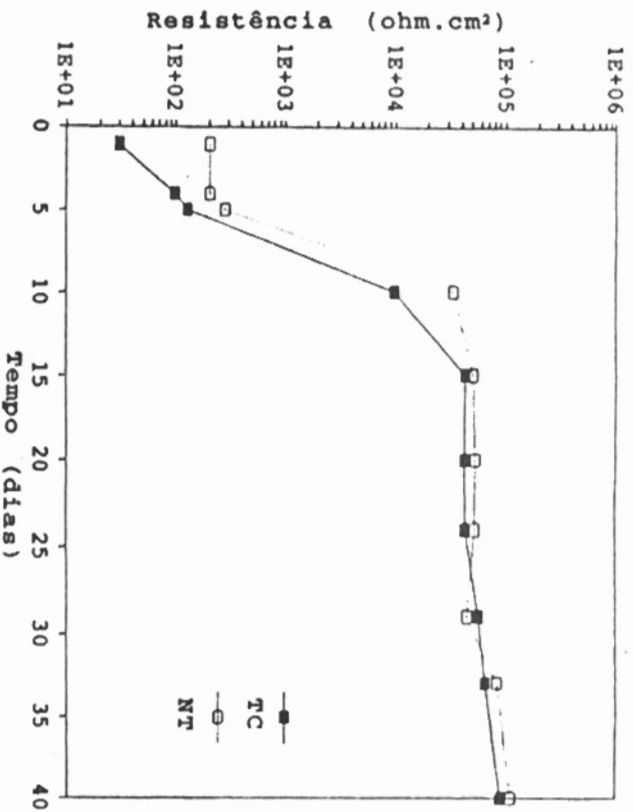


Figura 7 - Variação da resistência do revestimento com o tempo de imersão para ambos sistemas de tinta testados.

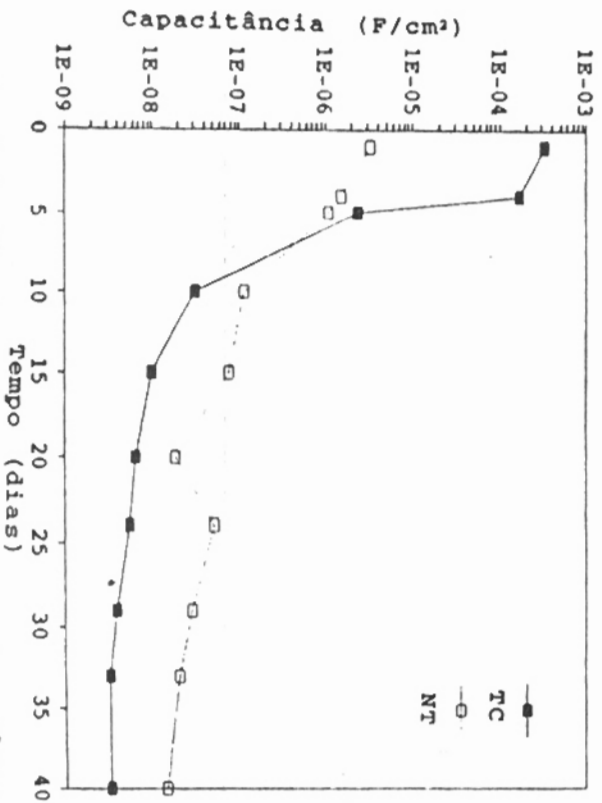


Figura 8 - Capacitância do revestimento em função do tempo de exposição para ambas tintas estudadas.