

# Efeito da incorporação de partículas de *silica* em revestimentos de Zn

*The effect of the incorporation of silica particles on Zn coating*

## Resumo

Por Célia R. T. dos S. Catuogno

### Co-autores:

Cecília I. Elsner,  
Alejandro R. Di Sarli e Isolda Costa

Neste trabalho, o efeito da incorporação de partículas de sílica em revestimentos de zinco na morfologia, composição química, resistência à corrosão e aderência a revestimento polimérico poliuretânico de baixo teor de solvente foi investigado. A resistência à corrosão do revestimento de zinco, com e sem o filme polimérico, foi investigada por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução 0,05 mol/L de NaCl. As propriedades do filme polimérico foram avaliadas, determinando-se os parâmetros de aderência ao revestimento de zinco, porosidade, grau de corrosão e empolamento. As partículas de sílica incorporadas ao revestimento de zinco promoveram boa aderência com filme polimérico. A combinação dos dois tipos de revestimento, zinco com partícula de sílica e camada polimérica, proporcionou boa resistência à corrosão do substrato de aço AISI 1010, mostrando que esta pode ser uma alternativa para proteção de aços carbono em ambientes de média agressividade.

## Abstract

*In this work, the effect of the incorporation of silica particles on the morphology, chemical composition, corrosion resistance and adhesion to a polymeric coating obtained from a polyurethane emulsion with low solvent content was investigated. The corrosion resistance of the zinc coating, either with or without the polyurethane film, was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy in a 0.05 mol/L NaCl solution.*

*The characteristics of the polymeric film such as adhesion to the zinc coating, porosity, degrees of rusting and blistering were investigated. The incorporation of silica particles in the zinc coating promoted good adhesion to the polymeric coating. The combination of the two types of coatings, zinc with silica particles and polymeric layer, provided good corrosion resistance to the AISI 1010 steel substrate showing that this could be an alternative coating for the protection of steels in environments of mild corrosiveness.*

## Introdução

A partir dos anos 80, houve um aumento significativo no uso industrial de chapas eletrozincadas. Todavia, aspectos relacionados ao desempenho frente à corrosão não atendiam completamente aos requisitos de durabilidade. Com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão, uma camada de passivação à base de íons cromo hexavalente vinha sendo aplicada sobre o revestimento metálico<sup>1</sup>. Recentemente, as chapas eletrozincadas passivadas passaram a ser revestidas com uma camada de tinta, o que conferiu proteção anticorrosiva adicional<sup>2-4</sup>.

No Brasil e no mundo, existe atualmente uma grande preocupação em eliminar o íon cromo hexavalente dos banhos de eletrodeposição e passivação, devido à sua toxicidade. Para isso, tem sido fundamental a busca por alternativas que não sejam danosas ao meio ambiente<sup>5,6</sup>.

Em relação à proteção oriunda de filmes poliméricos ou tintas anticorrosivas, diretrizes eu-

ropéias, sempre atentas aos aspectos ecológicos, aprovaram limites no emprego e emissão, em atmosfera, de solventes orgânicos voláteis para a maior parte dos setores industriais que efetuam ciclos de pintura. Para atender aos limites estabelecidos de compostos orgânicos voláteis, foram incrementadas algumas tecnologias já existentes, tais como as tintas de altos sólidos, sem solventes e as de base aquosa<sup>7,8</sup>.

Nesse contexto, este trabalho visa caracterizar morfológica e quimicamente, além de avaliar a resistência à corrosão de um revestimento de zinco contendo partículas de sílica, bem como sua aderência a um filme polimérico obtido a partir de uma emulsão poliuretânica com baixo teor de solvente. As propriedades do filme polimérico também foram avaliadas com base nos parâmetros de aderência ao revestimento de zinco com partículas de sílica, porosidade, grau de corrosão e empolamento. A resistência à corrosão do revestimento de zinco, com e sem o filme polimérico, foi investigada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução 0,05 mol/L de NaCl.

## Metodologia

Chapas de aço AISI 1010 nas dimensões de 75 mm x 100 mm x 0,1 mm foram eletrolgalvanizadas industrialmente, a partir de um eletrólito contendo íons zinco e nanopartículas de sílica em matriz polimérica, com densidade de corrente de 2 A/dm<sup>2</sup> e temperatura de (22 ± 3) °C. Essas amostras foram identificadas como ZP.

A preparação da superfície do eletrozincado para aplicação da camada polimérica consistiu de desengraxe com acetona e com álcool seguido de enxágue com água destilada para remover impurezas e óleos presentes na superfície.

Uma emulsão poliuretânica pigmentada com  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e micropartículas de sílica com baixo teor de solvente foi utilizada e aplicada manualmente, com auxílio de pincel, formando um filme polimérico sobre a amostra ZP. O processo de secagem e cura consistiu em deixar as amostras à temperatura ambiente por 24 h e, depois, 2 h em estufa a 80 °C. Essas amostras foram identificadas como ZPP.

As características da tinta poliuretânica foram fornecidas pelo fabricante e estão indicadas na Tabela 1.

A caracterização morfológica da camada de zinco, ZP, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico Philips SEM 505 com sistema ADDAII. A composição semi-

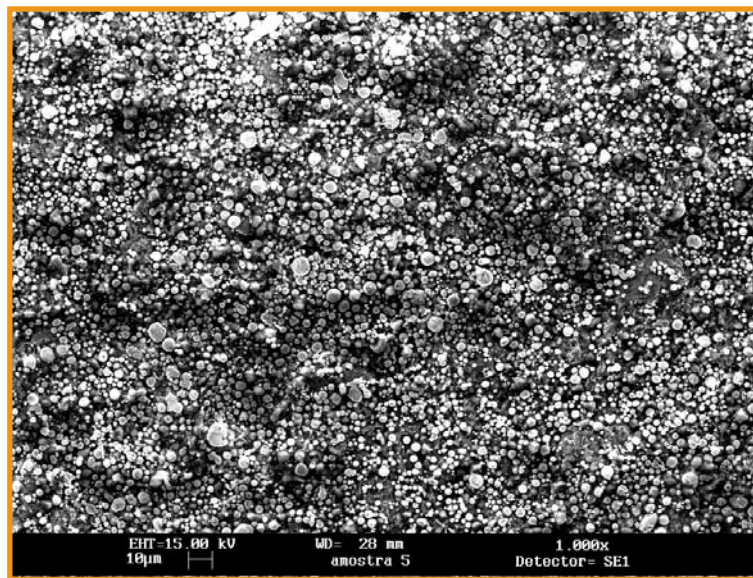


Figura 1 – Micrografia da superfície do revestimento de zinco contendo nanopartículas de sílica dispersas em matriz polimérica (ZP)

quantitativa da camada foi obtida por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) com detector de Si e energia de 20 keV.

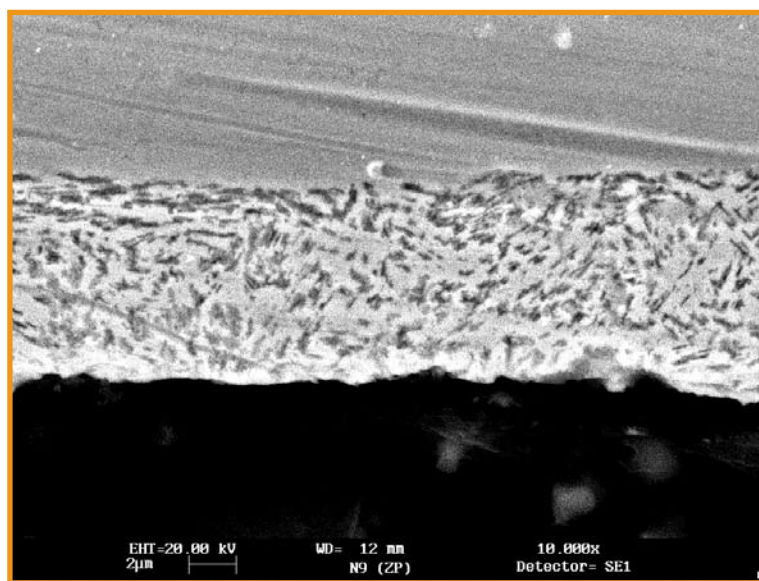
A homogeneidade da camada de zinco (ZP) e a espessura foram avaliadas fraturando a amostra em nitrogênio líquido e observando a seção transversal via MEV, conforme norma ASTM

B487-85(2007) <sup>9</sup>. A espessura do filme polimérico seco (ZPP) foi medida com auxílio do medidor digital Elcometer 300, conforme norma ISO 2808:2007 (método 6A) <sup>10</sup>.

Os ensaios de EIE foram realizados em potencial de circuito aberto, com taxa de aquisição de 10 pontos por década no intervalo de frequência de 105 Hz a

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DA TINTA POLIURETÂNICA UTILIZADA

<i>Características da emulsão poliuretânica HP1001</i>	<i>Unidades</i>
densidade (ASTM D 475)	1,02 g/cm <sup>3</sup>
teor de sólidos (DIN 532 19)	33,6 % v/v
viscosidade a 20 °C (ASTM D-1200)	18
absorção de óleo pelo pigmento $\text{TiO}_2$ (ASTM D 281)	24 g óleo / 100g de pigmento
<i>Composição da tinta obtida em uma dispersora de alta velocidade</i>	<i>Unidades</i>
teor de pigmento	15,25 %
teor de sólidos na emulsão (polímero de poliuretano)	28,47 %
aditivos reológicos	0,30 %
aditivos coalescente	0,11 %
água	q.s.p. 100 cm <sup>3</sup>
<i>Composição da tinta líquida</i>	<i>Unidades</i>
densidade	1,05 g.cm <sup>-3</sup>
teor de sólidos	30,66 % v/v
concentração do volume do pigmento (PVC)	10
rendimento da tinta para obter 100 µm de espessura de camada	3 m <sup>2</sup> .L <sup>-1</sup>
viscosidade Stormer à 20 °C	76
condições de cura	24 h em laboratório à temperatura ambiente + 2 h à 80 °C
método de aplicação	pincel



*Figura 2 – Micrografia da seção transversal da superfície do revestimento de zinco contendo nanopartículas de sílica dispersas em matriz polimérica (ZP)*

$10^{-2}$  Hz, amplitude AC de 8 mV e, com área exposta de  $15,9 \text{ cm}^2$ , à temperatura de  $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Omnimetra PG-19A acoplado a um frequencímetro Solartron 1255, ambos gerenciados pelo programa ZPlot<sup>®</sup>. As medidas foram realizadas em solução 0,05 mol/L de NaCl, à temperatura de  $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), uma rede de Pt-Nb como contra-eletrodo e o material em estudo como eletrodo de trabalho. O potencial de corrosão foi medido após o ensaio de EIE de forma a confirmar que a variação fosse  $\leq 5 \text{ mV}$  em relação ao potencial inicial. Os ensaios foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday minimizando assim qualquer interferência externa.

Nas amostras ZPP foram realizados os seguintes ensaios, antes e após os ensaios de imersão:

- avaliação da adesão do filme polimérico ao revestimento de zinco, conforme ASTM D 3359-09e2<sup>11</sup>;
- avaliação da porosidade, con-

forme ASTM D 5162-08<sup>12</sup> aplicando uma voltagem de 2500 V com um Elcomiter Holiteco, e;

- avaliação visual do grau de corrosão e empolamento, conforme ASTM D610-08<sup>13</sup> e ASTM D714-02(2009)<sup>14</sup>, respectivamente.

## Resultados e discussão

O revestimento de zinco contendo nanopartículas de sílica dispersas em matriz polimérica (identificado como ZP) apresentou-se fosco e com coloração cinza e a espessura da camada de zinco estava na faixa  $(12 \pm 2) \mu\text{m}$ .

A Figura 1 mostra a morfologia da superfície do revestimento de zinco contendo nanopartículas de sílica dispersas em matriz polimérica ZP. Pequenas partículas esféricas com forte tendência em formar aglomerados, são observadas no revestimento. A seção transversal deste revestimento é mostrada na Figura 2. Observa-se uma camada homogênea com partículas inorgânicas incorporadas no revestimento de zinco.

A Figura 3 mostra a morfologia e composição química semi-

quantitativa da superfície das amostras ZP obtidas via MEV/-EDS. Observa-se presença de zinco, partículas de silício e algumas impurezas.

As Figuras 1 a 3 permitem observar que partículas de silício, as quais foram adicionadas ao banho de zinco para melhorar o comportamento tribológico do revestimento, estão dispersas na matriz polimérica.

As Figuras 4 e 5 mostram os espectros de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) para as amostras ZP e ZPP respectivamente, após três dias de imersão em solução 0,05 mol/L de NaCl. Resultados de EIE para tempos maiores de imersão são mostrados na Figura 6.

Na Figura 4(a) observa-se que o valor de módulo de impedância,  $|Z|$ , em baixa frequência, 0,02 Hz, diminui em uma ordem de magnitude entre as horas iniciais e 1 dia de imersão na solução agressiva. Entre 1 e 3 dias, a impedância mostra-se um pequeno aumento, mantendo-se relativamente estável, com valores de  $|Z|$  em torno de  $103 \Omega$ . Estes resultados sugerem o ataque do substrato metálico e a formação de produtos de corrosão insolúveis. Os diagramas de ângulo de fase de Bode (Figura 4(b)) apoiam esta hipótese, ao mostrar modificações ao longo do tempo na região de médias frequências (10 Hz a 103 Hz). Em altas frequências, a razoável estabilização no valor de  $|Z|$  após 1 dia de imersão, sugere que as mudanças que ocorrem na superfície não influenciam na ação protetora do revestimento. A indicação da presença de três constantes de tempo é indicada na Figura 4(b). Esta mostra também que após 1 dia de imersão, uma constante de tempo parece ter desaparecido sugerindo que o revestimento não é compacto. É possível que as partículas de sílica estejam facilitando a penetração

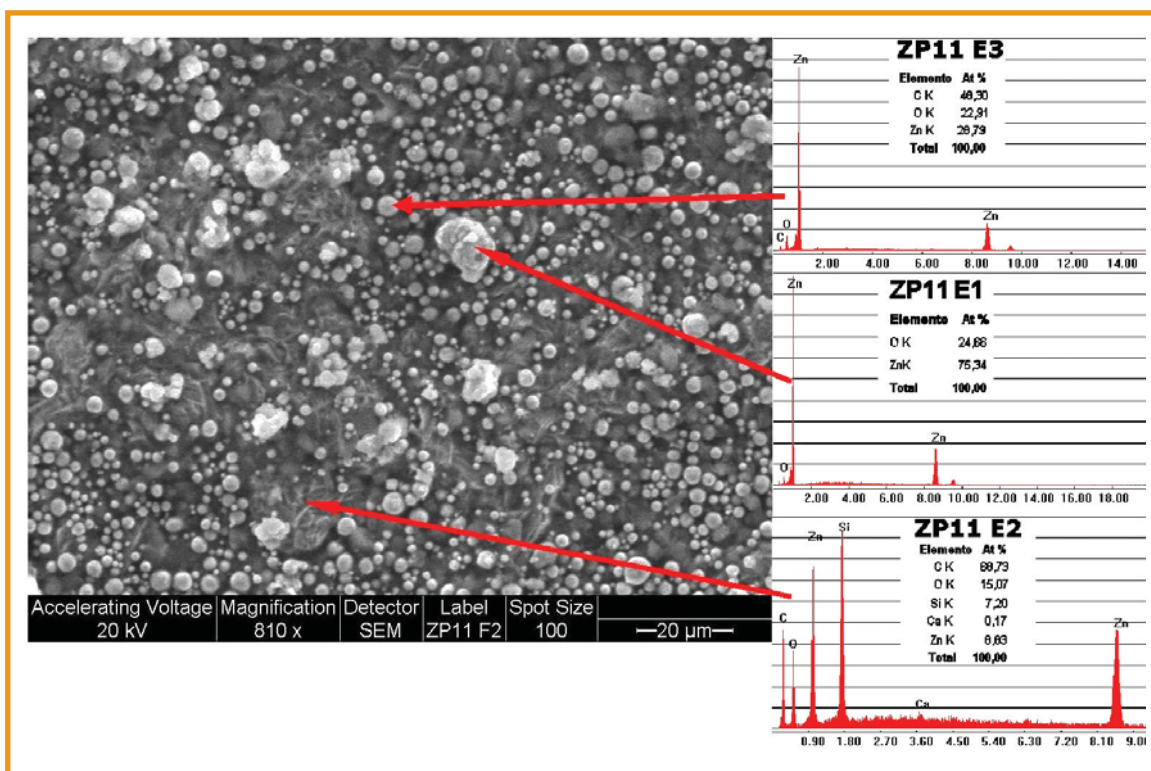


Figura 3 – MEV da superfície da amostra ZP mostrando partículas de silício distribuídas no revestimento e espectros EDS de várias regiões da superfície

do eletrólito no interior do revestimento e instaurando um processo de degradação na interface revestimento/substrato<sup>15</sup>.

As Figuras 5 ((a) e (b)) mostram os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) para a amostra ZPP após 3 dias de imersão em solução 0,05 mol/L de NaCl.

Na Figura 5(a) observam-se linhas retas com declive próximo a 1. O valor de  $|Z|$ , a média frequência, é superior a 105  $\Omega$  e os valores de ângulo de fase permanecem próximo a 90° em toda faixa de frequência investigada (Figura 5(b)). Esses resultados indicam que o revestimento apresenta boas propriedades de barreira e o substrato é protegido contra a corrosão.

O monitoramento do comportamento eletroquímico da amostra ZP foi realizado por EIE até 12 dias de imersão (Figura 6(a)) e, para a amostra ZPP, até 69 dias (Figura 6(b)). O diagrama de Nyquist para a amostra

ZP mostrou duas constantes de tempo claramente separadas, desde os 5 dias de ensaio, mas algumas delas se sobrepõem após 7 dias de exposição. Entretanto, para a amostra ZPP, Figura 6(b), foi observado um comportamento puramente capacitivo, característico de uma película barreira, altamente eficaz, até 16 dias de ensaio. Logo após, um arco capacitivo bem definido foi observado. Com o tempo observa-se a diminuição da impedância. A capacitância dielétrica do filme polimérico aumenta gradualmente devido à permeação da solução do eletrólito e, como resultado, a capacidade de proteção é reduzida.

O arco capacitivo a baixas frequências pode ser associado a reações que ocorrem na superfície do zinco<sup>16</sup>. De acordo com Cachet *et al.*<sup>17,18</sup>, o processo de dissolução de zinco envolve uma etapa reversível com um intermediário de íons Zn(I) adsorvidos na superfície de zinco, segui-

do por sua oxidação para íons Zn(II), solúveis. A extensão da ocorrência destes processos depende do potencial do eletrodo<sup>19</sup>.

As Figuras 6 ((a) e (b)) mostram diagramas de Nyquist para as amostras ZP e ZPP, respectivamente, obtidos em solução 0,05 mol/L de NaCl para tempos maiores que três dias de imersão.

Diferentes estudos têm mostrado que a perda da aderência do filme polimérico coincide com a presença de água na interface metal/revestimento<sup>20-22</sup>. O ensaio de aderência foi realizado com auxílio de uma fita adesiva padronizada para classificar, de 0 a 5, as amostras. O valor zero corresponde a uma adesão fraca e cinco uma adesão forte. O ensaio de aderência foi realizado nas amostras ZPP, antes e depois do ensaio de EIE, de acordo com a norma ASTM D3359-09e2<sup>11</sup>. Ao final, as amostras foram re-inspecionadas e re-classificadas.

Os resultados obtidos foram:

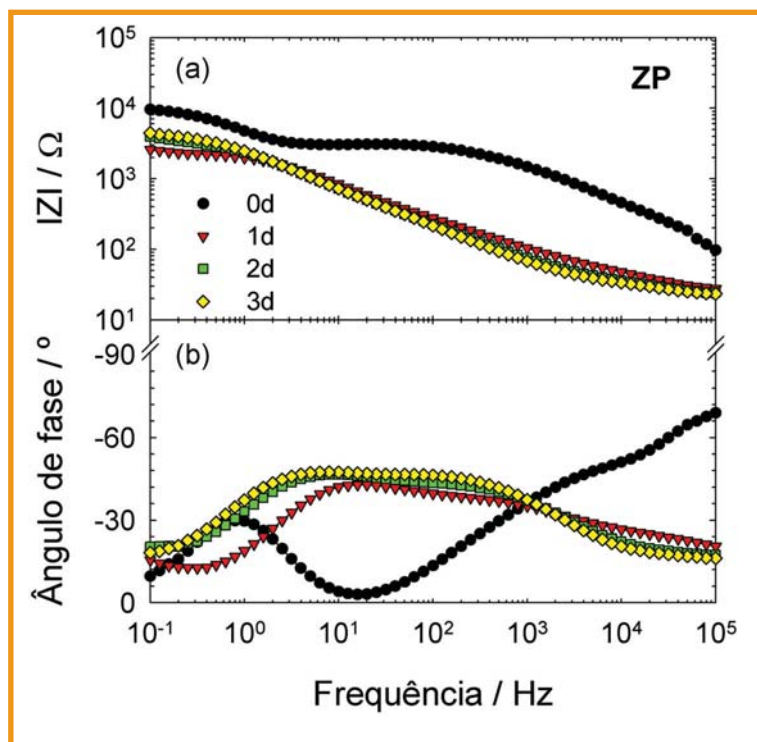


Figura 4 – Diagramas de (a) módulo de  $Z$  vs. log frequência, e (b) ângulo de fase de Bode para a amostra ZP, após 3 dias de imersão em solução 0,05 mol/L de NaCl

- antes da imersão, o valor de aderência foi 5B (porcentagem de área removida = 0);
- depois da imersão, o valor de aderência foi 4B (porcentagem de área removida < 5, dentro e fora da célula).

A diminuição da aderência (delaminação) na interface filme polimérico/revestimento de zinco pode ser atribuída à quebra de ligações químicas entre a camada de polímero e a superfície do revestimento de zinco, efeito conhecido como “aderência úmida”. Esse efeito tem sido relacionado com rearranjos na estrutura do filme devido à pressão da absorção de água<sup>22</sup>, bem como ao caráter fortemente dielétrico da água, que atua como um plastificante e pode modificar as forças intermoleculares coesivas. Este último tipo de plastificação é particularmente muito importante em revestimentos anticorrosivos uma vez que o aumento em oxigênio, água e íons que permeiam o revestimento, dimi-

nui a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Ensaio para determinação de porosidade do revestimento foram realizados, antes e após os ensaios de EIE, de acordo com a norma ASTM D5162-08<sup>12</sup>. Nenhum poro foi detectado a 2500 V. Isto indica que toda a superfície da estrutura polimérica exibe continuidade adequada e esta não foi modificada durante o ensaio de imersão.

Inspecção visual nas chapas eletrozincadas e pintadas (ZPP), antes do ensaio de EIE, não evidenciou nenhum empolamento ou grau de corrosão. Após 69 dias de exposição em solução 0,05 mol/L de NaCl os valores médios de formação de bolhas e grau de corrosão, de acordo com as normas ASTM D714-02(2009)<sup>14</sup> e ASTM D610-08<sup>13</sup>, foram 10 e 10, respectivamente. Esses valores sugerem que a amostra ZPP, após o ensaio de EIE, não apresenta deterioração capaz de ser detectada a olho nu.

## Conclusões

As partículas de sílica presente em uma matriz polimérica e incorporadas ao revestimento de zinco proporcionaram boa aderência do filme polimérico sem a necessidade de camada de passivação sobre o revestimento de zinco. A espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu caracterizar eletroquimicamente os revestimentos de zinco com partículas de sílica (ZP) e este mesmo revestimento com camada polimérica em cima (ZPP) e a evolução deste comportamento com o tempo de ensaio. Os resultados indicaram que a combinação dos dois revestimentos, camada de zinco com partículas de sílica e camada polimérica, adequadamente aplicadas, pode ser uma alternativa para proteção do aço AISI1010 quando submetido a condições de exposição em ambientes razoavelmente corrosivos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) e a Universidad Nacional de La Plata, Argentina, pelo suporte financeiro concedido a essa pesquisa.

## Referências bibliográficas

1. NAKI, N. *Chromate conversion coating for zinc. Metal Finishing*, v. 86, n. 2, p. 75-76, 1988.
2. DEL AMO, B., VÉLEVA, L., ELSNER, C.I., DI SARLI, A.R. *Performance of coated steel systems exposed to different media. Part I: painted galvanized steel. Progress Organic Coating*, v. 50, n. 3, p. 179-192, 2004.
3. ELSNER, C.I., CAVALCANTI, E., FERRAZ, O., DI SARLI, A.R. *Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel, Progress Organic Coating*, v. 48, n. 1, p. 50-62, 2003.
4. ROSALES, B.M., DI SARLI, A.R.,

DE RINCÓN, O., RINCÓN, A., ELSNER, C.I., MARCHISIO, B., FLORES, S., RIVERO, S. *An evaluation of coil coating formulations in aggressive environments*, *Progress Organic Coating*, v. 50, n. 2, p. 105-114, 2004.

5. TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI. *Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanized steel and subjected to chloride containing media*, *Materials Chemical Physics*, v. 119, p. 19029, 2009.
6. TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI. *Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments applied on electrogalvanized steel*, *Journal Coating Technology and Research*, vol. 7, p. 493-502. 2010.
7. MORGAN, R.E. *Zero VOC coating technology - Innovative solutions for old problems*, *Materials Performance*, v. 35, p. 31-36, 1996.
8. KREUTZ, S. *Mudanças e adaptações trazem menor toxicidade ambiental*, *Tintas & Vernizes*, 189 (2000) 24-28.
9. ASTM B487-85(2007) *Measurements of metal and oxide coating thickness by microscopy examination of a cross section*. 4 p., 2007.
10. ISO 2808(2007) (method 6 A), *Paints and Varnishes – determination of film thickness*. 40 p., 2007.
11. ASTM D3359-09e2, *Standard test methods for measuring adhesion by tape test*. 8p., 2009.
12. ASTM D5162-08, *Standard practice for discontinuity (holiday) testing of nonconductive protective coating on metallic substrate*. 5 p., 2008.
13. ASTM D610-08 *Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*. 6 p., 2008.
14. ASTM D714-02(2009), *Standard Test for Evaluating Degree of Blistering of Paints*. 6 p., 2009.
15. MANSFELD, F. *Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings*. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 187-201, 1995.
16. FEDRIZZI, L., CIAGHI, L., BONORA, B.L., FRATESI, R.,

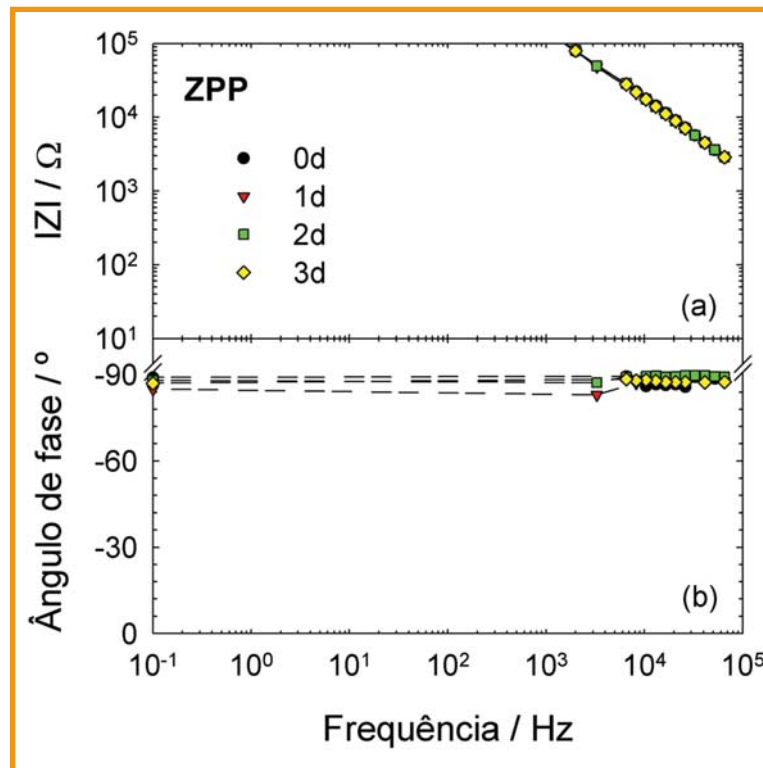


Figura 5 – Diagramas de Bode (a) módulo de Z e (b) ângulo de fase para aço com revestimento de zinco com partículas de sílica e camada polimérica (ZPP), para três dias de imersão em solução 0,05 mol/L de NaCl

- RIVENTI, G., *Corrosion behavior of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by EIS*, *Journal Applied Electrochemistry*, v. 22, n. 3, p. 247-254, 1992.
17. CACHET, C., WIART, R. *The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: impedance measurements and electrode morphology*, *Journal Electroanalytical Chemical*, v. 111, n. 2-3, p. 235-246, 1980.
18. CACHET, C., WIART, R. *Reaction mechanism for zinc dissolution in chloride electrolytes*, *Journal Electroanalytical Chemical*, v. 129, n. 1-2, p. 103-114, 1981.
19. ZHANG, X.G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Plenum Press, 1996.
20. ASTM D 522-93a(2008), *Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings*. 4 p., 2008.
21. LEIDHEISE-Jr, H., FUNKE, W. *Water disbandment and wet adhesion of organic coatings on metal: A review and interpretation*, *J. Oil Col.*

- Chem. Assoc., v. 70, n. 5, p. 121-132, 1987.
22. SCHWENK, W. *Corrosion Control by Organic Coatings*, Leidheiser, H. Jr. ed., NACE, Houston, TX, 1981.

#### Célia R. Tomachuk dos S. Catuogno

Doutora na área de materiais e processos de fabricação pela UNICAMP com pós doutorado realizado na UNICAMP, Università degli Studi di Napoli, "Federico II", e no IPEN. Professor Doutor no Departamento de Ciências Básicas e Ambientais da Escola de Engenharia de Lorena da USP, Lorena, SP.

#### Cecilia I. Elsner

Doutora pela Universidad de Rennes I, França, Pesquisadora do CONICET, Professora Titular da área de eletroquímica na Faculdade de Engenharia de La Plata, UNLP, Vice-diretora Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas – CIDEPINT (CICPBA – CCT CONICET La Plata).

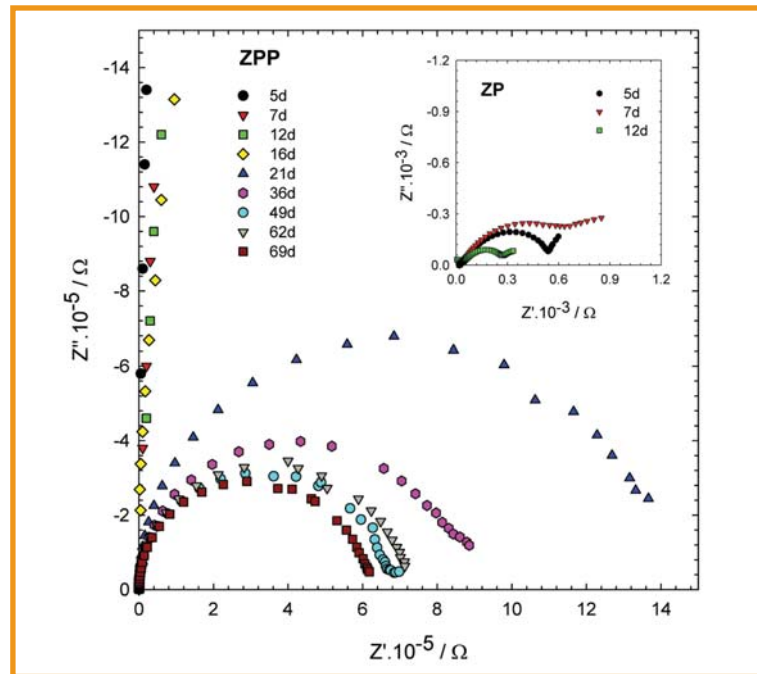


Figura 6 – Evolução do comportamento eletroquímico indicado por diagramas de Nyquist em função do tempo de imersão em solução 0,05 mol/L de NaCl para amostra com revestimento de zinco com partículas de sílica (amostra ZP) (a) e amostra ZP com camada polimérica (ZPP)

**Alejandro R. Di Sarli**

Doutor pela UNLP, Pesquisador Sênior no Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas – CIDEPINT (CICPBA – CCT CONICET La Plata), La Plata, Argentina.

**Isolda Costa**

Doutora pela University of Manchester Institute of Science and Technology, no Corrosion and Protection Centre (UMIST). Pesquisadora na área de corrosão no Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

Contato com a autora:  
celiatomachuk@usp.br

Soluções criativas, inovadoras e tecnicamente superiores para problemas de engenharia de controle de corrosão e integridade de estruturas metálicas.

# ENGECORR

*Inteligência em controle de corrosão*



- Estudos de Corrosão e Projetos de Sistemas de Proteção Catódica
- Inspeções de Integridade de Dutos & ECDA
- Estudos de Interferências Eletromagnéticas
- Instalação e Manutenção de Sistemas de Proteção Catódica
- Instrumentos de Inspeção de Integridade de Dutos
- Eletrodos de Referência Portáteis e Permanentes
- Dispositivos para mitigação AC e proteção de Juntas Isolantes
- Pacotes computacionais e softwares científicos

REPRESENTAÇÕES COMERCIAIS



WEBSITE: [www.engecorr.com.br](http://www.engecorr.com.br) | E-MAIL: [contato@engecorr.com.br](mailto:contato@engecorr.com.br) | FONE: (61) 3046-6700