

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS CERÂMICAS (TALCO OU BENTONITA) À MATRIZ METÁLICA DE ZINCO¹

João Carlos Brancher Bertoncetto²

Tiago Lemos Menezes³

Jane Zoppas Ferreira⁴

Marlla Costa Vallerius⁵

Célia de Fraga Malfatti⁶

Resumo

Devido ao baixo custo e facilidade de aplicação, revestimentos de zinco são largamente empregados. No entanto, aplicações industriais têm exigido revestimentos de zinco com melhor desempenho. O presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito da incorporação de partículas cerâmicas (talco ou bentonita) à matriz metálica de zinco. Partículas de talco e de bentonita foram utilizadas considerando o baixo custo e o caráter lubrificante das mesmas.

Palavras-chave: Corrosão; Revestimentos compósitos; Eletrodeposição de zinco.

EFFECT OF INCORPORATION OF CERAMICS PARTICLES (TALC OR BENTONITE) METAL MATRIX FOR ZINC

Abstract

Zinc was chosen due to a low cost. However, industry applications have been requiring Zinc coatings, which have a better efficiency at corrosion resistance and wear resistance. There were studied composite coatings obtained by electrodeposition of zinc with the incorporation of ceramic particles to the metallic matrix. Particles of talc and particles of bentonite had been used considering the low cost associated with the same ones, as well as, the lubricative character of the same ones.

Key words: Corrosion; Composite coatings; Electrodeposition of zinc.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Acadêmico – UFRGS*

³ *Doutorando – LACOR – UFRGS*

⁴ *Profª. Drª. –LACOR- UFRGS*

⁵ *Mestranda – UFRGS*

⁶ *Profª. Drª. ELETROCORR - UFRGS*

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo caracterização de revestimentos compósitos elaborados a partir processo de eletrodeposição de zinco com incorporação de partículas cerâmicas de bentonita e talco. Já é sabido que a propriedade técnica de maior importância dos revestimentos de zinco é a de proteger o ferro e o aço contra a corrosão.^(1,2) No entanto, nos últimos anos, aplicações industriais têm exigido que revestimentos à base de zinco, além de proporcionarem proteção contra a corrosão, melhorem o desempenho com relação à resistência ao desgaste do substrato. Nesse sentido, revestimentos de zinco,⁽³⁻⁷⁾ bem como, revestimentos compósitos de zinco^(8,9) têm sido desenvolvidos. Ainda, nos últimos anos, revestimentos compósitos com incorporação de talco têm sido estudados com o objetivo de aplicação na indústria aeronáutica⁽¹⁰⁻¹²⁾ para substituição de revestimentos como o cádmio. Resultados obtidos por outros autores⁽¹²⁾ mostram melhorias quanto ao desempenho mecânico para revestimentos compósitos de Zn-Ni/Talco, comparativamente às ligas Zn-Ni. A incorporação de partículas de talco nessa matriz metálica promoveu o aumento da resistência ao desgaste por adesão do revestimento, pois a presença de talco torna o revestimento auto-lubrificante. Visando o aumento da vida útil e da “confiabilidade” dos conjuntos mecânicos em movimento, surge a necessidade de associar às propriedades de base dos sedimentos metálicos, as propriedades lubrificantes estáveis dentro das condições severas de utilização. Com este fim, este trabalho foi consagrado à elaboração de revestimentos compósitos contendo partículas minerais, como o talco e a bentonita.

O talco é um mineral natural que, depois de uma década, invadiu o domínio dos materiais. Este mineral de textura laminada é constituído de uma superposição de lâminas entre as quais existem fracas ligações, do tipo Van der Waals as quais permitem um deslizamento das lâminas, umas se ligando às outras quando uma força de cisalhamento lhe é aplicada. O talco é uma argila laminar da família dos filossilicatos de fórmula $Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$. Cada lâmina elementar de uma espessura de 0,93 nm é constituída de um plano octaedro $[Mg_3(OH)_2]_n^{2n}$ (tipo brucita) inserido entre dois planos de tetraedro $[Si_2 O_5]_n^{2n}$ (tipo sílica). A coesão entre as partículas é assegurada pelas ligações de Van der Waals.

Geologicamente, bentonita é uma argila montmorilonítica formada pela alteração *in situ* de cinzas vulcânicas ácidas (50% de SiO_2). O termo bentonita tem sido limitado para indicar aquelas argilas altamente plásticas e coloidais encontradas em camadas cretáceas, compostas principalmente de minerais de argila do grupo da esmectita (quase sempre montmorilonita). Comercialmente o termo tem sido usado para qualquer argila plástica, coloidal e expansiva sem qualquer referência a um particular modo de origem.

No presente trabalho, foram estudados revestimentos compósitos obtidos por eletrodeposição de zinco com a incorporação de partículas cerâmicas à matriz metálica. Partículas de talco e de bentonita foram utilizadas visando à otimização das propriedades mecânicas e eletroquímicas desses revestimentos, considerando-se o baixo custo e o caráter lubrificante das mesmas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para elaboração dos revestimentos utilizou-se um eletrólito com a seguinte composição: ZnCl_2 85g.L^{-1} ; KCl 210g.L^{-1} ; H_3BO_3 25g.L^{-1} , 120 g.L^{-1} de partículas de talco, com tamanho médio de $1,3\ \mu\text{m}$, para o elaboração do revestimento compósito de zinco-talco e 20 g.L^{-1} de bentonita, com tamanho médio de $7\ \mu\text{m}$, para o revestimento compósito zinco-bentonita. O sistema utilizado para eletrodeposição dos revestimentos compósitos de zinco foi constituído por uma célula na qual foram imersos dois eletrodos, em um eletrólito contendo partículas cerâmicas em suspensão. Agitação mecânica foi empregada para manter as partículas em suspensão e favorecer o deslocamento das mesmas em direção ao cátodo. A temperatura de operação ficou entre 20°C e 35°C e o pH ficou entre $4,8 - 5,2$. Os revestimentos foram obtidos sobre um substrato de aço 1020 com uma área de $4,52\text{ cm}^2$ e utilizou-se zinco com uma área de 48cm^2 como anodo. A eletrodeposição foi efetuada a uma densidade de corrente de 2 A/dm^2 por 30 minutos, esses parâmetros permitiram que a obtenção de revestimentos com espessura em torno de $20\ \mu\text{m}$. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X e interferometria óptica.

Os ensaios de resistência à corrosão foram realizados utilizando técnicas eletroquímicas, O eletrodo de referência utilizado foi de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina. A técnica de polarização potencioestática foi realizada em solução de NaCl $0,6\text{ M}$ e o intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1.000 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10^{-3} Hz a 10^5 Hz , utilizando-se para isso um equipamento AUTOLAB modelo PGSTAT 302. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV . Todas as medidas foram realizadas em solução aerada de NaCl $0,6\text{ M}$ sendo a área exposta de eletrodo de $0,626\text{ cm}^2$. Os sistemas foram monitorados durante 72 horas. Foram também realizados ensaios de exposição em câmara de névoa salina conforme a norma ASTM B-117-90.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Morfológica

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas no MEV para os revestimentos elaborados. É possível observar que os revestimentos compósitos apresentaram um grande número de partículas incorporadas à matriz metálica (Figura 1C e D) e que a distribuição de partículas ocorre de forma regular em toda a espessura do revestimento (Figura 1 E e F).

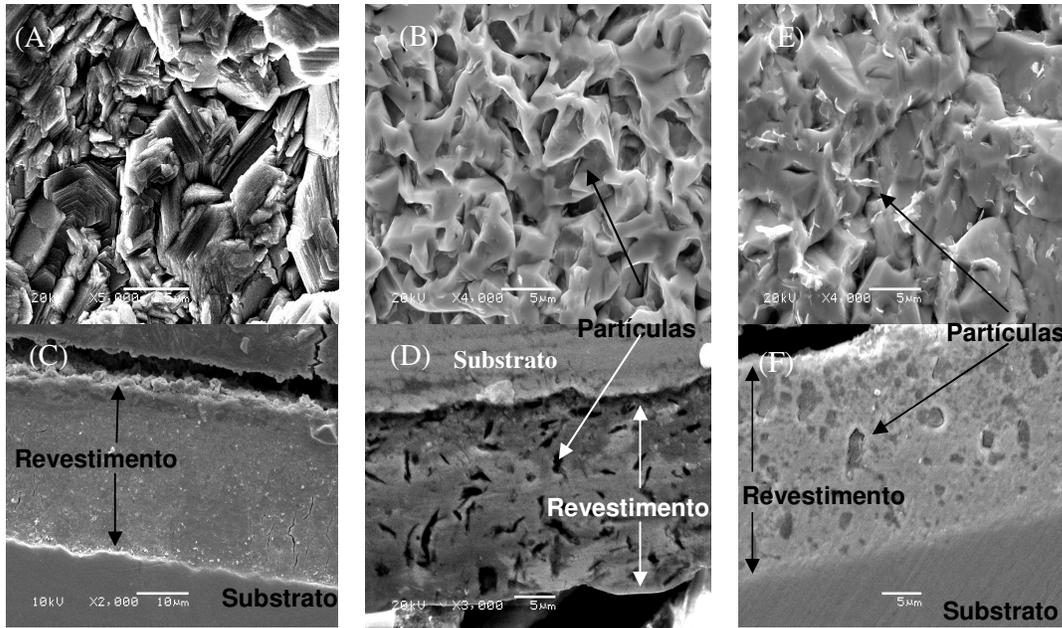


Figura 1: Micrografias obtidas no MEV: (A) revestimento de zinco e (C) revestimento de zinco - corte transversal. (B) revestimento composto zinco-talco. (D) corte transversal do revestimento zinco-talco (E) revestimento composto zinco-bentonita e (F) corte transversal do revestimento zinco-bentonita.

A partir da técnica de interferometria óptica foi possível determinar a rugosidade do revestimento. O parâmetro escolhido foi o Rms, que corresponde à rugosidade calculada a partir da raiz da média quadrática do desvio da linha central do perfil. A **Erro! Auto-referência de indicador não válida.** apresenta um comparativo dos parâmetros escolhidos para determinar a rugosidade dos revestimentos estudados. Os valores obtidos para a rugosidade (**Erro! Auto-referência de indicador não válida.**) confirmam o que foi constatado pela análise morfológica da superfície (Figura 1) onde foi possível observar que a adição de partículas à matriz metálica de zinco diminui a rugosidade do revestimento.

Tabela 1: Rugosidade (Rms) para os revestimentos de zinco, zinco-talco e zinco-bentonita

AMOSTRA	Rugosidade - Rms (μm)
Zinco	$6,917 \pm 0,25$
Zinco-Bentonita	$2,451 \pm 0,2$
Zinco-Talco	$2,272 \pm 0,3$

Os difratogramas obtidos para os revestimentos elaborados mostram a presença de picos de Fe na Figura 2A, indicando a possível presença de porosidade no revestimento de zinco puro. Para os outros revestimentos (Figura 2 B e 2 C) não se observou a presença de picos de Fe.

O difratograma obtido para o revestimento de zinco-talco (Figura 2 B) evidencia a presença de talco incorporado e, além disso, picos de SiO_2 também foram detectados. Para o revestimento de zinco com a incorporação de bentonita foi identificado apenas o pico de Si. Contudo, a análise morfológica por MEV confirmou que, de fato, há a incorporação de partículas de bentonita distribuídas ao longo de toda a espessura do revestimento composto zinco-bentonita (Figura 1 D e 1 F).

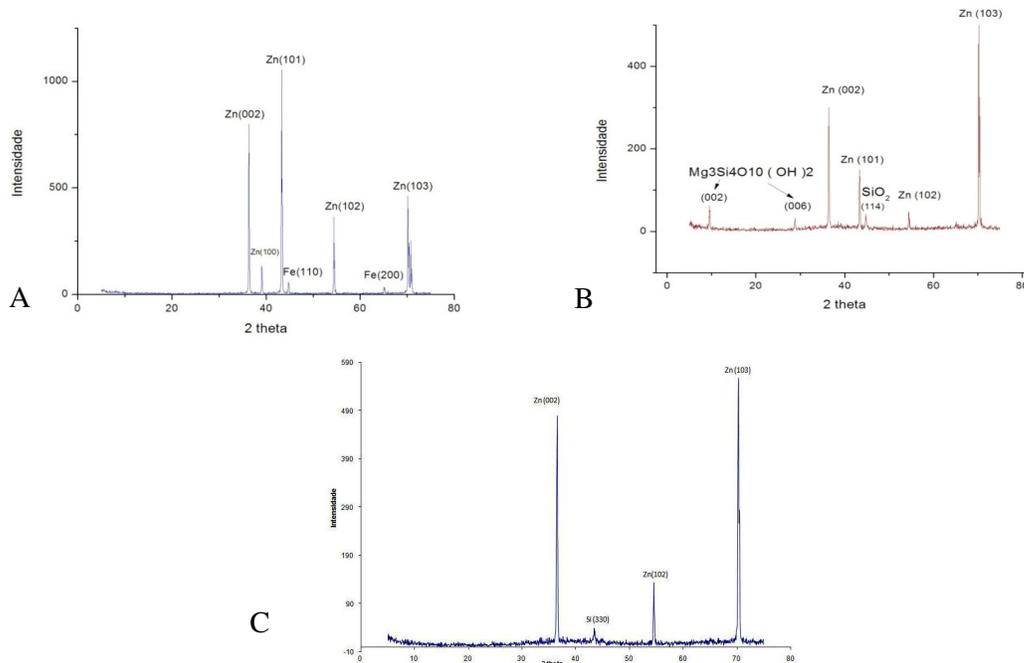


Figura 2:(A) Difratoograma de raios-X para revestimento de zinco, (B) difratoograma de raios-X para revestimento de zinco-talco e (C) difratoograma de raios-X para revestimento de zinco-bentonita.

3.2 Caracterização Eletroquímica

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que os potenciais de corrosão dos revestimentos de zinco puro e zinco compósito ficaram muito próximos, ou seja, em torno de -1.050 mV. A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , dos três revestimentos ficaram também muito próximas, indicando que a incorporação de partículas à matriz metálica de zinco não trouxe prejuízo em relação à resistência a corrosão.

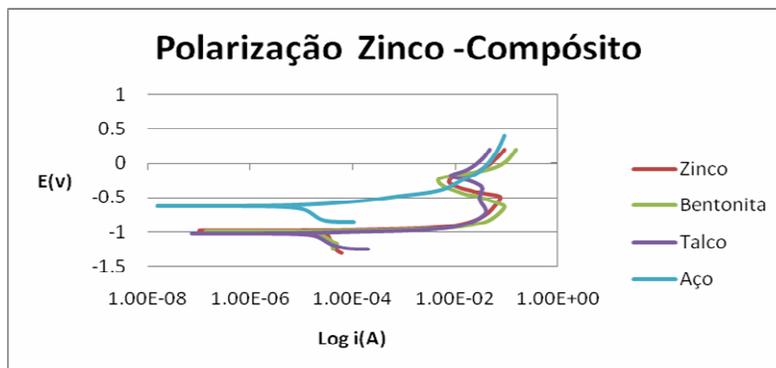


Figura 3: Curvas de polarização potencioestática realizada em solução de NaCl 0,6 M

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de impedância eletroquímica (Figura 4), realizados durante 72 horas de imersão, indicaram a existência de duas constantes de tempo para os revestimentos de zinco com até 4 horas de imersão evoluindo para três constantes de tempo a partir de 24 horas até 72 horas de imersão, concordando com resultados obtidos por outros autores⁽¹³⁾ que associaram esse fenômeno à degradação do zinco. Os revestimentos compósitos zinco-talco e

zincó-bentonita apresentaram duas constantes de tempo do início ao final do ensaio o que indica que a presença de partículas de talco ou bentonita tende a modificar o comportamento eletroquímico comparativamente ao revestimento de zinco puro, melhorando dessa forma a resistência à corrosão.

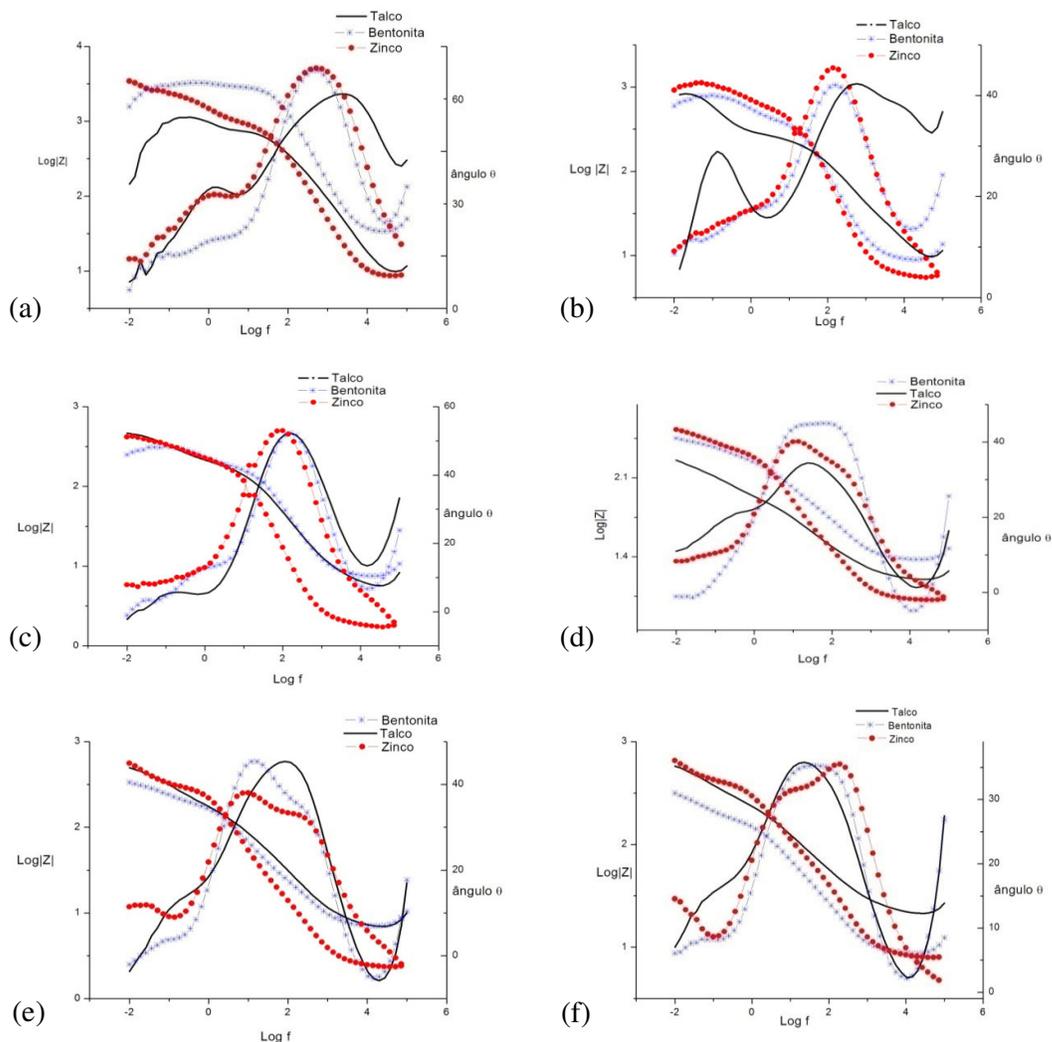


Figura 4: Diagramas de impedância para os revestimentos após: (a) 5 minutos, (b) 1 hora, (c) 4 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 72 horas de imersão em NaCl 0,6M.

Com o objetivo de entender melhor a interface estudada, realizou-se a simulação dos dados experimentais por circuitos equivalentes. O circuito que melhor se adaptou aos resultados está representado na Figura 5.

Manov et al.⁽¹⁴⁾ obtiveram resultado semelhante para revestimento de zinco em meio de cloreto. O semicírculo de alta frequência pode ser atribuído à transferência de carga em combinação com produtos de corrosão. Já o semicírculo de baixa frequência está associado ao processo de difusão por uma camada porosa do produto de corrosão formado na superfície.

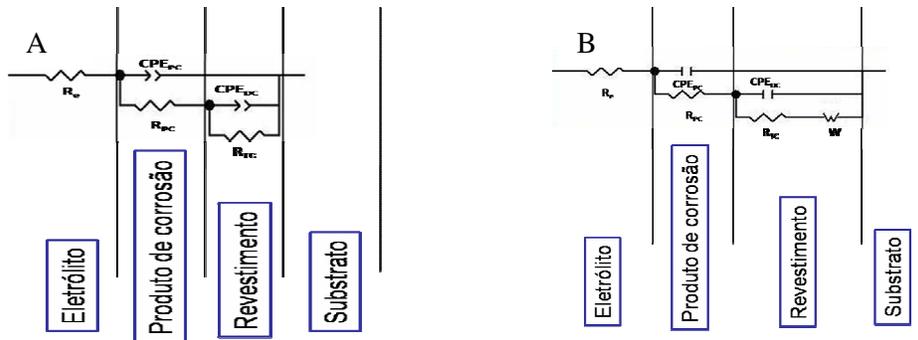


Figura 5: (A) Circuito equivalente para os revestimento de zinco e compósito até 4 horas; (B) Circuito equivalente para os revestimento de zinco e compósito entre 24 e 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M.

A partir da Tabela 2 pode-se observar que os três sistemas apresentaram um aumento da capacitância com o tempo de imersão. De acordo com alguns autores,^(15,16) esse fenômeno pode estar associado à penetração de eletrólito através do revestimento. No entanto, pode-se observar que após 24 h de imersão os revestimentos de zinco apresentaram valores de resistência do revestimento (R_{TC}) menores comparativamente aos revestimentos compósitos Zn-talco e Zn-bentonita, o que indica mais uma vez o efeito benéfico da presença de partículas sobre o comportamento eletroquímico desses sistemas.

No ensaio de imersão em câmara de névoa salina não foi possível observar um efeito da presença de partículas sobre o surgimento da corrosão branca para os revestimentos compósitos comparativamente ao revestimento de zinco. No entanto, as amostras de zinco sem partículas desenvolveram corrosão vermelha a partir de 150 horas de exposição, enquanto as amostras com incorporação de partículas de talco e bentonita desenvolveram corrosão vermelha a partir de 200 horas de exposição. Esses resultados concordam com os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica, ou seja, a presença de partículas retarda o processo de exposição do substrato.

Tabela 2: Elementos do circuito elétricos equivalentes, por simulação para o zinco puro, zinco-talco e zinco-bentonita.

Zinco puro						
Tempo de ensaio	5 minutos	1 hora	4 horas	24 horas	48 horas	72 horas
$R_{el} (\Omega.cm^2)$	8,01	8,75	8,70	10,42	9,94	11,63
$R_{PC} (\Omega.cm^2)$	956	220,2	242,7	35	43	71,60
$CPE_{PC} (\mu F.cm^2)$	$0,79 \times 10^{-5}$	$0,72 \times 10^{-4}$	$0,13 \times 10^{-3}$	$0,49 \times 10^{-3}$	$0,50 \times 10^{-3}$	$0,75 \times 10^{-3}$
n1	0,90	0,84	0,83	0,75	0,77	0,71
$R_{TC} (\Omega.cm^2)$	1439	177,7	193,4	189	197	205,2
$CPE_{TC} (\mu F.cm^2)$	$0,25 \times 10^{-3}$	$0,47 \times 10^{-2}$	$0,72 \times 10^{-2}$	$0,16 \times 10^{-3}$	$0,29 \times 10^{-3}$	$0,15 \times 10^{-3}$
n2	0,78	0,88	0,70	0,81	0,75	0,75
$W (\Omega^{-1})$	*****	*****	*****	$0,31 \times 10^{-1}$	$0,37 \times 10^{-1}$	$0,73 \times 10^{-1}$
E (mV)	-1046	-1059	-1070	-1070	-1064	-1055
Zinco – Talco						
Tempo de ensaio	5 minutos	1 hora	4 horas	24 horas	48 horas	72 horas
$R_{el} (\Omega.cm^2)$	5,97	5,67	5,70	7,11	6,0	8,46
$R_{PC} (\Omega.cm^2)$	737	327	210,8	189	193	50,9
$CPE_{PC} (\mu F.cm^2)$	$0,15 \times 10^{-4}$	$0,33 \times 10^{-3}$	$0,21 \times 10^{-3}$	$0,58 \times 10^{-3}$	$0,50 \times 10^{-3}$	$0,12 \times 10^{-2}$
n1	0,75	0,57	0,69	0,63	0,61	0,84
$R_{TC} (\Omega.cm^2)$	1000	599	446	300	368	305,6
$CPE_{TC} (\mu F.cm^2)$	$0,86 \times 10^{-3}$	$0,40 \times 10^{-2}$	$0,63 \times 10^{-2}$	$0,73 \times 10^{-2}$	$0,76 \times 10^{-3}$	$0,11 \times 10^{-2}$
n2	0,56	0,95	0,58	0,60	0,59	0,53
$W (\Omega^{-1})$	*****	*****	*****	$0,17 \times 10^{-2}$	$0,84 \times 10^{-3}$	$0,35 \times 10^{-2}$
E (mV)	-1035	-1049	-1060	-1090	-1068	-1065
Zinco – Bentonita						
Tempo de ensaio	5 minutos	1 hora	4 horas	24 horas	48 horas	72 horas
$R_{el} (\Omega.cm^2)$	7,75	11	10,26	8,15	6,99	7,72
$R_{PC} (\Omega.cm^2)$	380	433	336	32	24	31,3
$CPE_{PC} (\mu F.cm^2)$	$0,17 \times 10^{-3}$	$0,24 \times 10^{-3}$	$0,15 \times 10^{-3}$	$0,14 \times 10^{-2}$	$0,88 \times 10^{-3}$	$0,21 \times 10^{-2}$
n1	0,87	0,55	0,73	0,46	0,62	0,72
$R_{TC} (\Omega.cm^2)$	291	730	461	295,7	214,7	237,9
$CPE_{TC} (\mu F.cm^2)$	$0,12 \times 10^{-1}$	$0,31 \times 10^{-2}$	$0,68 \times 10^{-2}$	$0,25 \times 10^{-3}$	$0,17 \times 10^{-3}$	$0,88 \times 10^{-3}$
n2	0,54	0,95	0,92	0,74	0,80	0,71
$W (\Omega^{-1})$	*****	*****	*****	$0,56 \times 10^{-3}$	$0,33 \times 10^{-1}$	$0,79 \times 10^{-2}$
E (mV)	-1048	-1056	-1058	-1075	-1067	-1064

Tabela 3: Tempo de início da corrosão branca e corrosão vermelha em névoa salina dos revestimentos de zinco e zinco-partícula.

Revestimento	Início da corrosão branca	Início da corrosão vermelha
Zinco	24 h	150 h
Zinco-bentonita	24 h	200 h
Zinco-talco	24 h	200 h

3.3 Ensaios de Resistência ao Desgaste

A partir do ensaio de resistência ao desgaste por pino-disco (Figura 6), pode-se monitorar o valor do coeficiente de atrito para os revestimentos de zinco-compósito comparativamente ao zinco puro. Observou-se durante os 3.000 ciclos de ensaio que a oscilação do coeficiente de fricção foi mais importante para os revestimentos compósitos zinco-talco e zinco-bentonita. Isso pode ser devido ao fato de que, durante o ensaio, as partículas foram arrancadas junto com o revestimento e dessa forma atuam como lubrificantes em certos momentos reduzindo o coeficiente de atrito.

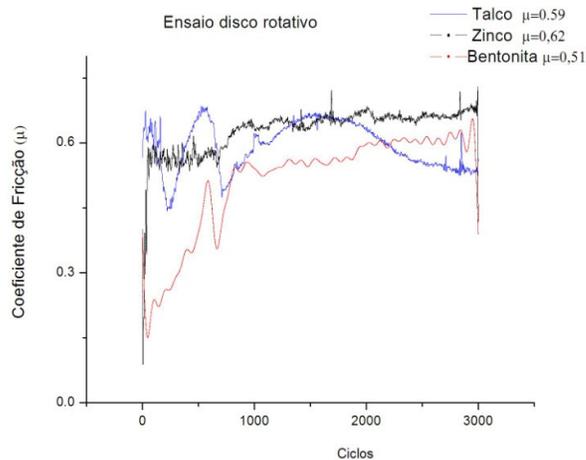


Figura 6: Diagramas dos ensaios pino-disco para os revestimentos de zinco e zinco-compósitos.

5 CONCLUSÃO

Verificou-se que é possível a incorporação de partículas de talco e bentonita em revestimentos de zinco, a partir de um eletrólito zinco ácido.

O comportamento eletroquímico do revestimento de zinco não é prejudicado pela presença de partículas. A presença de partículas contribuiu inclusive para a diminuição de defeitos do revestimento de zinco promovendo um retardamento no tempo necessário para a exposição do substrato, ou seja, surgimento de corrosão vermelha.

A incorporação de partículas à matriz metálica diminuiu a rugosidade do revestimento.

Com relação ao comportamento mecânico a incorporação de partículas à matriz metálica evidencia a associação de um caráter lubrificante ao revestimento de zinco, ainda que reduções importantes do coeficiente de atrito não sejam observadas.

Agradecimentos

O autor agradece a CAPES, ao CNPQ e à empresa Biometal pelo apoio na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coating. *Corrosion Science* v.35, p.1251-1258, 1993
- 2 FOLDES, P. A *Galvanotécnica Prática*. São Paulo: Polígono, Ed da Universidade de São Paulo, p282-293, 1973.
- 3 G. BARCELÓ, J. GARCIA, M. SARRET, C. MULLER, J. PREGONAS. Properties of Zn-Ni Alloy Deposits from Ammonium Baths. *Journal of Applied Electrochemistry*. v.24 p.1249-1255. 1994.
- 4 LOAR, G.W; ROMER, K. R; AOE, T. J. Zinc-alloy electrodeposits for improved corrosion protection. *Plating and Surface Finishing*, East Orange, N. J., EUA, v. 78, n.3, p.74-79, Mar. 1991.

- 5 SPERB, A. L. Caracterização das Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas apartir de Soluções de Cloreto. Porto Alegre. 2001. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS
- 6 BARES P. Elaboration et caractérisation de revêtements electrodeposés de zinc-nickel valorisation industrielle de programmes de recherche. 1999, 196P., These de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, França.
- 7 ALEXIS J. Substitution des traitements de surface des alliges d'aluminium à base de chrome hexavalent en solution: adhérence de revêtements d'alliges Zn-Ni. 2000, 163P., These de Doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, França.
- 8 MULLER C.; SARRET M.; BENDALA M., ZnNi/SiC composites obtained from na alkaline bath Surface and Coatings Technology, v.162, 2002, p. 49-53.
- 9 LARROSE N. Elaborations et caractérisations de revêtements composites a matrice zinc- nickel pour des applications tribologiques et anticorrosives. 2000, 69P., Diplome D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, França.
- 10 GONZALEZ, J. R. Elaboration et caractérisation tribologique de revêtements composites Ni-P/Talc. 2004, 123P., Diplome D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, França.
- 11 DUPUY, J.L. Elaboration et caractérisation de revêtements composites lubrifiants. 2003, 67P., Diplome D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, França.
- 12 SALACRUCH, C. Elaboration et caractérisation de revêtements á matrice zinc-nickel, en vue de la substitution. 2004, 67P., Diplome D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, França.
- 13 TOMACHUK, C.R.; FREIRE, C.M.A.; BALLESTER, M.; FRATESI,R.; BELLUCCI, F. Resistência à corrosão de revestimentos de Zn com diferentes tratamentos de cromatização. Revista Matéria, internet on line, v. 7, n.1, 2002.
- 14 MANOV S. ; LAMAZOUÈRE A.M.; ARIÈS L., Electrochemical study of the corrosion behaviour of zinc treated with a new organic chelating inhibitor. Corrosion Science 42 (2000) 1235±1248.
- 15 BONORA, P.L. ; DEFLORIAN, L. ; FEDRIZZI, L. Electrochimica Acta, 41,7-8,(1996)
- 16 BAJAT, J.B ; MISKOVIC-STANKOVIC V.B. and KACAREVIC-POPOVIC, Z. Progress In Organic Coatings, 47,49 (2003)