

Valutazione dell'effetto dell'aggiunta di argilla sull'effetto barriera di rivestimenti epossidici per la protezione dalla corrosione

M. Cabrini, D. Asperti, A. Carrozza, S. Lorenzi, G. Rosace, L. Gritti, A. Omrani² T. Pastore

L'articolo è volto allo studio dell'impiego dell'argilla commerciale Cloisite30B® per lo sviluppo di rivestimenti a matrice polimerica con doti migliori di protezione dalla corrosione, in grado di incrementare la vita di servizio delle strutture in acciaio al carbonio. Si sono valutate aggiunte fino al 5 % sulle proprietà barriera di un sistema a base epossidica. Le prove sono state eseguite su provini rivestiti con la tecnica hand lay up, a basso spessore (35-55 μm). Sono state effettuate analisi preliminari di rugosità della superficie e di spettroscopia IR per valutare l'effetto delle particelle sulla reticolazione della matrice polimerica. Sono state effettuate prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) in soluzione di cloruro di sodio aerata dopo diversi tempi di immersione, da 2 a 1000 h di esposizione, per evidenziare l'evoluzione delle proprietà di barriera. I risultati dimostrano un effetto positivo di aggiunte di 1% di Cloisite 30B®.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE, PROTEZIONE, RIVESTIMENTI A MATRICE POLIMERICA, PROPRIETÀ BARRIERA

INTRODUZIONE

I rivestimenti protettivi a matrice polimerica rappresentano uno dei metodi più utilizzati per la protezione dalla corrosione di materiali metallici. Tali rivestimenti sono prodotti complessi costituiti da un legante polimerico, cui è demandata in primo luogo la funzione di adesione, e da aggiunte di varie sostanze, tra cui cariche e pigmenti, necessarie per conseguire particolari proprietà. Perera [1] classifica le cariche e i pigmenti secondo la loro natura e l'effetto che apportano alle caratteristiche del rivestimento. Riguardo alla protezione dalla corrosione, il loro effetto è riconducibile a un'azione inibitoria sul processo anodico o catodico e alla capacità di aumentare le proprietà di barriera del rivestimento [2]. La capacità protettiva e il suo mantenimento nel tempo è definito in primo luogo dal grado di adesione all'interfaccia con il metallo e dalla presenza di difetti come porosità, inclusioni o zone a bassa densità che producono percorsi preferenziali per la diffusione di acqua e ossigeno [3]. Negli ultimi anni, l'innovazione nel campo dei rivestimenti organici si è concentrata soprattutto sull'azione barriera, con la ricerca di nuovi pigmenti e cariche che, in un'ottica di

M. Cabrini, D. Asperti, A. Carrozza,
S. Lorenzi, G. Rosace,
L. Gritti, T. Pastore

Università degli Studi di Bergamo
Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate

A. Omrani

University of Mazandaran, Iran

sostenibilità, permettano un'estensione della vita utile del rivestimento, riducendo così i costi del ciclo di vita (LCC). Di recente, Deflorian [4] ha sottolineato l'interesse verso i nano-pigmenti e nano-filler. Queste sostanze, grazie alle ridotte dimensioni delle particelle, possono disperdersi in maniera più uniforme all'interno della matrice polimerica e permettono di aumentare il contributo della zona di contatto filler-legante, determinando così un maggiore ostacolo alla penetrazione delle molecole di ossigeno e acqua [5]. Gli studi sono stati condotti su diverse tipologie di sostanze, sia di natura organica sia inorganica. Li et al. [6] hanno studiato l'efficacia di nano-filler realizzati con ossido di alluminio e poliuretano ottenendo un buon effetto barriera. Shi et al. [7] hanno confermato che l'utilizzo di nano-particelle di ossido di silicio o di ossido di ferro permettono non solo di incrementare le proprietà protettive del rivestimento, ma anche le sue proprietà meccaniche. Un rivestimento con eccellenti proprietà barriera è stato ottenuto da Gonzalez-Guzman [8] con l'aggiunta di scaglie nanometriche di vetro, disperse in una resina epossidica. Negli ultimi anni la ricerca, nel campo dei filler nanodimensionati ha dimostrato l'esistenza di molteplici soluzioni efficaci, tra cui si pongono le nano-argille, particolarmente interessanti per il loro basso costo e la facile reperibilità [3]. L'efficacia della loro aggiunta sulle prestazioni, in termini di protezione dalla corrosione e di proprietà meccaniche del rivestimento, è stata studiata e dimostrata da molti gruppi di ricerca [9], [10]. Tra le argille, quelle appartenenti alla famiglia delle Montmorilloniti presentano buone capacità di scambio cationico (CEC - Cation Exchange Capacity), dalle quali deriva la capacità di dispersione efficace nella matrice. Il loro utilizzo in forma nanometrica aumenta l'area superficiale di interazione tra le due fasi (legante e filler), rendendo così possibile l'incremento dell'effetto barriera del rivestimento già con piccole quantità di nanoparticelle, meno del 5% in peso [3], [11]. Scopo del presente lavoro è lo studio sperimentale dell'effetto dell'aggiunta di diverse concentrazioni di Cloisite 30B®, una montmorillonite modificata organicamente, sulle capacità protettive di un rivestimento a base epossidica. La capacità protettiva è stata valutata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) su provini rivestiti, immersi in una soluzione di cloruro di sodio aerata

fino a 1000 ore di esposizione. I rivestimenti sono stati caratterizzati mediante misure di spessore sul fresco e dopo reticolazione e, al fine di valutare l'effetto delle aggiunte sulla reticolazione del polimero, mediante spettroscopia IR.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Il rivestimento è stato realizzato con una resina epossidica commerciale DLVE18® e l'indurente DEH4911® della Olin Corporation, con 3 diverse concentrazioni di nano-argilla, pari a 1%, 3% e 5% in peso. L'argilla nanodimensionata utilizzata è stata fornita dalla Southern Clay Products, Inc. (USA) con il nome commerciale di Cloisite 30B®. Secondo il produttore, si tratta di montmorillonite modificata organicamente mediante gruppi alchil ammonio contenenti il 65% di C18, il 30% di C16 e il 5% di C14 [12]. La caratterizzazione del prodotto effettuata tramite microscopia elettronica a emissione di campo (FESEM) ha evidenziato come il prodotto sia costituito da particelle tra i 60 e i 600 nm aggregate in macro-cluster. L'analisi tramite granulometria laser ha evidenziato la seguente distribuzione delle particelle aggregate: D(10) 3µm, D(50) 14µm, D(90) 35µm. La dispersione all'interno della resina è stata ottenuta con tempi di miscelazione di 1 h; dopo l'aggiunta dell'indurente si è proceduto a una miscelazione accurata, dapprima con un agitatore meccanico per circa 5 minuti e, infine, in un bagno a ultrasuoni, per circa 30 minuti. Data l'alta viscosità della resina non è stato possibile verificare se il procedimento adottato ha portato alla disgregazione dei cluster e alla dispersione uniforme delle nanoparticelle. L'applicazione del rivestimento è stata realizzata con la tecnica hand lay up, posizionando una sufficiente quantità di resina a una estremità del provino, distribuendola poi sulla superficie del provino tramite una barra stendi-film sagomata per ottenere lo spessore voluto. La reticolazione è avvenuta in aria a temperatura ambiente. I provini sono costituiti da lastre di acciaio al carbonio, con composizione riportata in Tab. 1, di dimensione 60 mm x 90 mm x 1.5 mm. Prima dell'applicazione del rivestimento, i campioni sono stati puliti tramite decapaggio in HCl al 37%. La rugosità superficiale è stata misurata mediante un profilometro confocale-interferometrico. Lo spessore del rivestimento è stato misurato a umido, durante l'applicazione,

mediante uno spessimetro a pettine, e a secco, dopo la reticolazione, tramite uno spessimetro magnetico. Prove di spettroscopia infrarossa (FT-IR) sono state condotte dopo una settimana dall'applicazione del rivestimento, a temperatura ambiente. Le prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) sono state condotte secondo la normativa UNI EN ISO 16773-2:2016, in celle di PMMA, in una soluzione di NaCl 3.5%, con un'area esposta

di 10 cm². Si sono impiegati un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE) e un contro-elettrodo in titanio attivato. Gli spettri sono stati ottenuti nell'intervallo di frequenza da 0.01 Hz a 400 kHz, su provini rivestiti con e senza nano-argilla, dopo tempi di immersione di: 2 h, 70 h, 135 h, 235 h, 330 h, 615 h e 1000 h. Tutte le prove sono state eseguite in doppio.

Tab.1 - Composizione dell'acciaio utilizzato per le prove sperimentali / Composition of the steel used in the experiment.

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Al
0.051	0.010	0.332	0.010	0.014	0.033

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione dei rivestimenti

Inizialmente, sono state eseguite analisi preliminari volte a verificare la rugosità superficiale dei provini, lo spessore del rivestimento a umido e a secco e l'influenza del contenuto di Cloisite 30B® sulla reticolazione della resina. La rugosità (Fig. 1) è caratterizzata da una altezza massima dei picchi (Sz) di 23 µm, in accordo alla ISO 25178, ben inferiore allo spessore del rivestimento applicato su ciascun

campione. Lo spessore a umido e secco dei rivestimenti è riportato nella successiva Tab. 2. Il rivestimento è stato applicato con uno spessore nominale dello strato umido intorno a 75 µm; ne è risultato uno strato a secco normalmente compreso tra 45 e 55 µm, salvo uno dei campioni con Cloisite 30B® al 3% su cui lo spessore è di soli 39 µm.

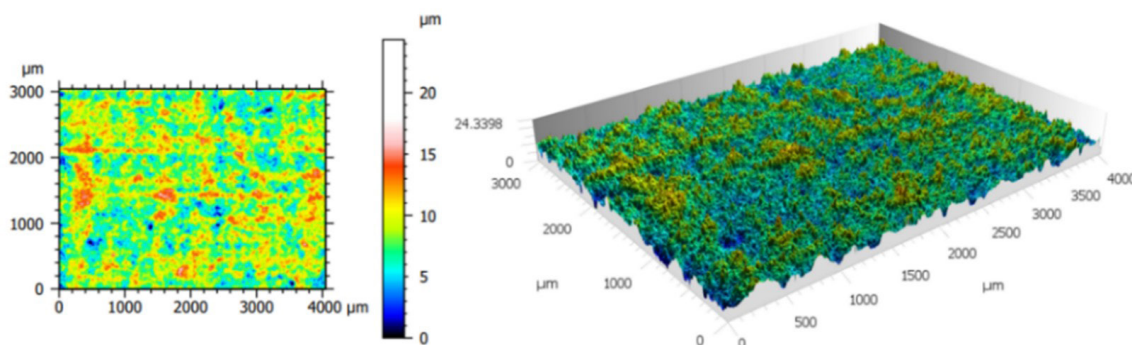


Fig.1 - Analisi della superficie del provino non rivestito / Surface analysis of the uncoated specimen.

Tab.1 - Composizione dell'acciaio utilizzato per le prove sperimentali / Composition of the steel used in the experiment.

	CONDIZIONI DI PROVA							
	0		1		3		5	
Cloisite 30B® [% in peso]								
PROVINO	a	b	a	b	a	b	a	b
SPESSORE A UMIDO [µm]	75-100	75-100	75-100	75-100	50-75	75-100	75-100	50-75
SPESSORE A SECCO [µm]	55±3	52±3	55±8	56±6	39±7	52±5	55±9	44±3

Le bande di assorbimento a 2965 cm^{-1} (stretching asimmetrico del legame C-H), 1244 cm^{-1} (ring breathing) e 907 cm^{-1} (deformazione asimmetrica dell'anello) assegnate all'anello epossidico sono state analizzate per monitorare la reazione chimica delle funzionalità epossidiche nella formazione del reticolo. Come si può notare negli spettri

FT-IR dei film reticolati (Fig. 2), queste bande diminuiscono la loro intensità in funzione della presenza di Cloisite 30B®, il che indica una certa influenza del filler nell'apertura degli anelli epossidici promuovendo la formazione del reticolo.

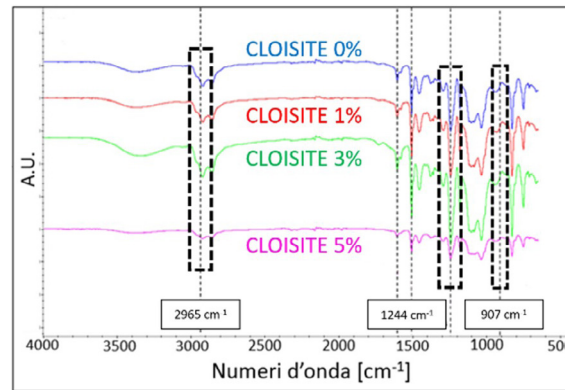


Fig.2 - Spettri FT-IR dei rivestimenti studiati / FT-IR spectra of coatings studied.

L'aggiunta di queste nanoparticelle all'interno del rivestimento non altera l'aspetto estetico del componente verniciato.

EIS

La Fig. 3 mostra la progressiva variazione dello spettro di impedenza rilevato su un campione senza aggiunta di nano argilla, in funzione del tempo di immersione nella soluzione di prova. Variazioni simili sono state rilevate su tutti i provini seppure con modificazioni insorte a diffe-

renti tempi di esposizione. L'evoluzione dello spettro EIS è visibile alle frequenze inferiori a 10 Hz, soprattutto nel diagramma di Bode del modulo. Nella Fig. 3, la diminuzione è di oltre un ordine di grandezza fra il primo spettro, ottenuto dopo 2 h di immersione, e l'ultimo, dopo 1000 h. Tale variazione è riportata anche da altri ricercatori. Le Thu et al. [13] l'abbinano al degrado del rivestimento.

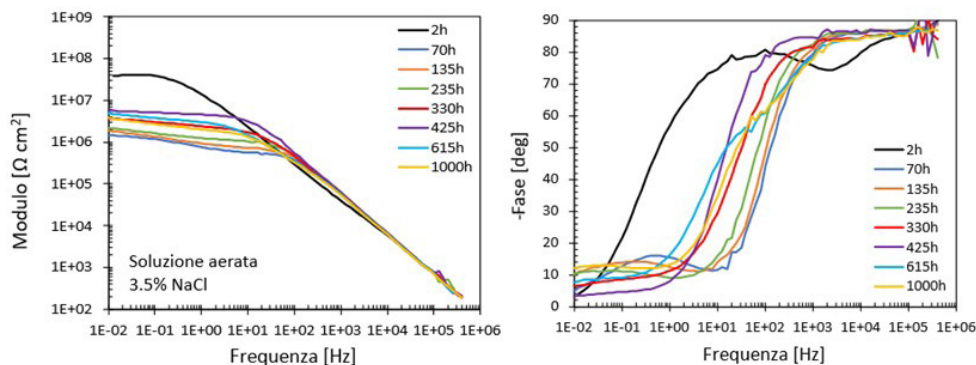


Fig.3 - Effetto del tempo di immersione sullo spettro EIS (diagrammi di Bode) rilevato sul campione senza aggiunta di Cloisite 30B® / Effect of immersion time on the EIS spectrum (Bode plots) measured on the sample without addition of Cloisite 30B®.

La Fig. 4 evidenzia l'andamento nel tempo del modulo dell'impedenza a bassa frequenza, assunto quale indice del degrado.

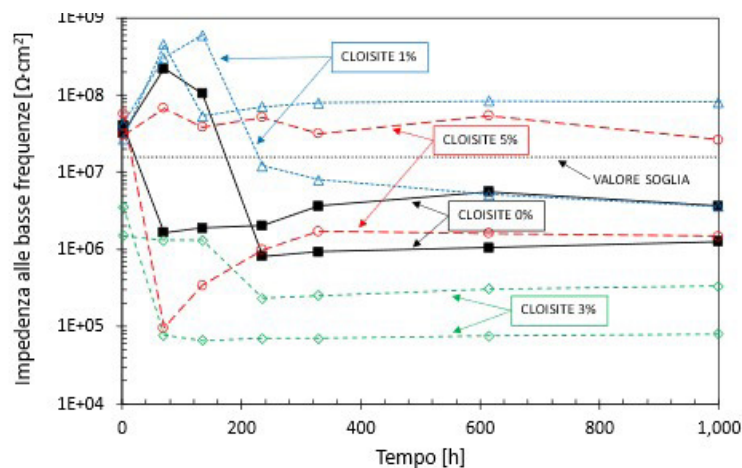


Fig.4 - Andamento dell'impedenza alle basse frequenze / Performance of low-frequency impedance.

Tutti i provini mostrano valori simili del modulo nella prima rilevazione dello spettro EIS, in media tra $3.8 \cdot 10^7 \pm 1.6 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, tranne i due provini rivestiti con aggiunta di 3% di Cloisite 30B® che fin dalla prima rilevazione mostrano un modulo nettamente inferiore, subendo poi un ulteriore decadimento. L'osservazione visiva al termine del periodo di esposizione conferma, per questi provini, l'insorgenza di attacchi molto accentuati su aree molto ristrette della loro superficie, presumibilmente innescatisi fin dalle prime ore, in corrispondenza di difetti nel rivestimento (Fig. 5). La presenza di tali difetti determina il basso modulo iniziale. Gli altri provini, da valori inizialmente elevati, mostrano una riduzione significativa dell'impedenza con il prolungarsi del tempo di esposizione. A tale variazione è sempre abbinata la comparsa di segni di degrado sulla superficie (Fig. 5). Si è assunto, quindi, come durata della protezione del rivestimento il momento in cui il valore del modulo scende in modo significativo sotto il valore medio di tutte le prime rilevazioni, assumendo così, quale valore soglia, il valore medio ridotto di due volte la standard deviation (Fig. 4).

I due provini rivestiti senza nano filler subiscono, tra 70 e 200 h, un decadimento a valori nettamente inferiori al valore soglia, al quale corrisponde una alterazione ben visibile, per la trasparenza del rivestimento, all'interfaccia con la superficie metallica (Fig. 5). L'alterazione è distribuita su gran parte della superficie, con insorgenza dei primi segni di blistering. I provini con l'1% di nano argilla mostrano un migliore comportamento: su uno dei due provini, il modulo dell'impedenza alle basse frequenze scende

sotto la soglia dopo un tempo di esposizione superiore alle 200 h, mentre sull'altro provino, il modulo permane ai valori iniziali per tutto il periodo di immersione di 1000 h (Fig. 4). Sul primo provino, il decadimento del modulo è conseguente all'insorgenza di un attacco molto circoscritto, a carattere puntuale come descritto per i provini con 3% di aggiunta, ma di entità di molto inferiore. Per l'altro provino, il mantenimento di un valore di modulo inalterato si abbina all'assenza di un attacco localizzato o di qualsiasi alterazione visibile all'interfaccia. Alla massima aggiunta di nano-filler (5% in peso del rivestimento), entrambi i provini mostrano una variazione dell'impedenza nel tempo. Il primo provino subisce un rapido degrado delle proprietà barriera già dopo 70 h di immersione, assestandosi attorno a valori paragonabili ai provini con rivestimento senza nano argilla, mentre il secondo mostra una diminuzione poco marcata, con valori che rimangono poco superiori al valore soglia (Fig. 4). L'analisi visiva conferma: nel primo caso, la presenza di un attacco localizzato di media entità, accompagnato da una vasta zona di alterazione all'interfaccia. Per il secondo provino, invece, si osserva un attacco corrosivo molto modesto (Fig. 5).

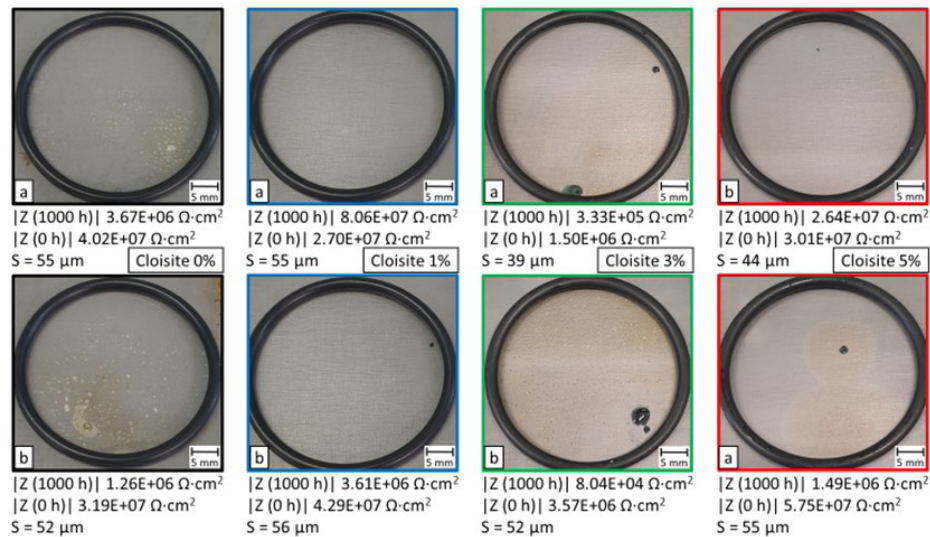


Fig.5 - Superfici dei campioni dopo 1000 h di esposizione / Sample surfaces after 1000 h of exposure.

Nel complesso, i risultati evidenziano un effetto positivo sul rivestimento, ma con una variabilità di comportamento. X. Wang and Z. Lin [14] attribuiscono l'effetto migliorativo all'idrofilicità delle nano-argille che, assorbendo l'acqua, ne possono impedire la diffusione nel rivestimento, incrementandone così le doti di barriera [14]. Per potersi sviluppare, l'azione richiede un'elevata ed efficace dispersione delle nano-particelle che solo così possono agire in modo omogeneo in tutto lo strato protettivo. Viceversa, la loro azione è resa vana da un'insufficiente dispersione e dalla mancata disgregazione dei macro-cluster, per la formazione di cammini preferenziali responsabili di un precoce decadimento. Da questo deriva la variabilità di comportamento osservata nei provini con aggiunta di nano-argilla. L'agglomerarsi delle particelle può creare ponti attraverso lo strato protettivo, rilevanti soprattutto in strati sottili, conducendo a un accesso prematuro delle specie coinvolte nella corrosione del substrato. A questo aspetto può farsi risalire il comportamento tendenzialmente peggiore osservato sui provini con maggiori aggiunte di nano-cariche (3% e 5%); infatti, è ragionevole assumere che la percentuale di agglomerati di grandi dimensioni aumenti statisticamente con la concentrazione delle nano particelle. Il comportamento variabile osservato soprattutto per le aggiunte più elevate risente così di due effetti contrastanti: da un lato l'azione positiva dovuta alla maggiore quantità di nano cariche disperse, dall'altro la presenza dei macro-cluster.

CONCLUSIONI

I risultati evidenziano l'effetto dell'aggiunta di nano-particelle di argilla Cloisite 30B® sull'azione protettiva di barriera di un rivestimento epossidico a basso spessore. L'aggiunta di nano particelle ha prolungato la durata del rivestimento durante prove di esposizione in condizione di immersione in soluzione di cloruro di sodio al 3%.

Il miglioramento è significativo già per aggiunte molto contenute, pari all'1%, ma è condizionata dalla dispersione efficace delle nano particelle.

Per maggiori aggiunte, la variabilità del comportamento risente di due effetti contrastanti: la presenza di macro-cluster di particelle non disgregate durante la dispersione nella resina che cresce all'aumentare della concentrazione e promuove il rapido decadimento locale del rivestimento e l'aumento dell'azione di barriera dovuta alla maggiore quantità di nano cariche disperse.

I risultati delle prove EIS confermano la possibilità di utilizzare il modulo dell'impedenza a bassa frequenza quale indice per il monitoraggio dello stato di danneggiamento dei rivestimenti protettivi a base polimerica in prove di esposizione in immersione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Y. Perera, "Effect of pigmentation on organic coating characteristics," *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, no. 4, pp. 247–262, Sep. 2004. doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.03.002.
- [2] S. B. Lyon, R. Bingham, and D. J. Mills, "Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know," *Progress in Organic Coatings*, vol. 102, Elsevier B.V., pp. 2–7, Jan. 01, 2017. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.030.
- [3] E. Huttunen-Saarivirta, G. V. Vaganov, V. E. Yudin, and J. Vuorinen, "Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays," *Prog Org Coat*, vol. 76, no. 4, pp. 757–767, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.01.005.
- [4] F. Deflorian, "Special issue: 'Advances in organic coatings 2018,'" *Coatings*, vol. 10, no. 6, MDPI AG, Jun. 01, 2020. doi: 10.3390/COATINGS10060555.
- [5] N. Fedullo, E. Sorlier, M. Sclavons, C. Bailly, J. M. Lefebvre, and J. Devaux, "Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives," *Prog Org Coat*, vol. 58, no. 2–3, pp. 87–95, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.09.028.
- [6] Y. Si and Z. Guo, "Superhydrophobic nanocoatings: From materials to fabrications and to applications," *Nanoscale*, vol. 7, no. 14, pp. 5922–5946, Apr. 2015, doi: 10.1039/c4nr07554d.
- [7] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating," *Surf Coat Technol*, vol. 204, no. 3, pp. 237–245, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.06.048.
- [8] J. González-Guzmán, J. J. Santana, S. González, and R. M. Souto, "Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes," *Prog Org Coat*, vol. 68, no. 3, pp. 240–243, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.01.005.
- [9] S. P. Tambe, R. S. Naik, S. K. Singh, M. Patri, and D. Kumar, "Studies on effect of nanoclay on the properties of thermally sprayable EVA and EVAI coatings," *Prog Org Coat*, vol. 65, no. 4, pp. 484–489, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2009.04.003.
- [10] T. T. X. Hang, T. A. Truc, M. G. Olivier, C. Vanderliers, N. Guérit, and N. Pébre, "Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay," *Prog Org Coat*, vol. 69, no. 4, pp. 410–416, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.08.004.
- [11] D. Piazza, N. P. Lorandi, C. I. Pasqual, L. C. Scienza, and A. J. Zattera, "Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-based powder coating," *Materials Science and Engineering A*, vol. 528, no. 22–23, pp. 6769–6775, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.05.062.
- [12] G. Sodeifian, H. R. Nikooamal, and A. A. Yousefi, "Molecular dynamics study of epoxy/clay nanocomposites: Rheology and molecular confinement," *Journal of Polymer Research*, vol. 19, no. 6, Jun. 2012, doi: 10.1007/s10965-012-9897-2.
- [13] Q. Le Thu, H. Takenouti, and S. Touzain, "EIS characterization of thick flawed organic coatings aged under cathodic protection in seawater," *Electrochim Acta*, vol. 51, no. 12, pp. 2491–2502, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.ELECTACTA.2005.07.049.
- [14] X. Wang and Z. Lin, "Robust, hydrophobic anti-corrosion coating prepared by PDMS modified epoxy composite with graphite nanoplatelets/nano-silica hybrid nanofillers," *Surf Coat Technol*, vol. 421, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127440.

Evaluation of barrier effect for corrosion protection of nanoclay filler for epoxy-based coatings

The paper deals with the study on Cloisite30B® nano-clay addition for enhancing corrosion protection properties of polymer matrix coatings to improve service life of carbon steel structures. The effect of additions up to 5 % Cloisite 30B® on the barrier properties of an epoxy-based system was evaluated. Different tests were performed on low-thickness specimens (35-55 µm) coated by hand lay-up technique. Preliminary test was conducted for measuring surface roughness and by IR analysis to verify the effects of filler on the cross-linking of the polymer matrix. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were carried out in aerated sodium chloride solution up to 2 to 1000 h exposure. The results show a positive effect for additions of 1% Cloisite 30B®.

KEYWORDS: CORROSION, PROTECTION, POLYMER MATRIX COATINGS, BARRIER PROPERTIES

[TORNA ALL'INDICE >](#)