

Caracterização de revestimento hidrofóbico obtidos por dip-coating em solução sol-gel¹Daiana Guerra Sacilotto, ²Jane Zoppas Ferreira**Abstract**

Hydrophobic surfaces have been attracted the attention of academic and technological researches due to some properties of these coatings exhibit, highlighting: the self-cleaning, anti-freeze, anti-stick and anti-corrosion. In this work hydrophobic surfaces were developed using stainless steel AISI 204 by dip-coating technique. The sol-gel solution was prepared using water, alcohol and vinyltriethoxysilane (VTES) in the proportions 48:48:4%, respectively. Four systems were studied combining the roughness of the substrate and the silane hydrolysis time in sol-gel solution. The samples were characterized by contact angle technique (CA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), salt spray and humid room tests. Through of the contact angle analysis, the sample coated with the silane solution hydrolyzed per 24 h using the rough substrate had lower wettability (130°). The impedance technique proved that lower wettability of the sample increase the corrosion protection. The use of dip-coating technique and the VTES silane in sol-gel solution was efficient for development of hydrophobic films.

Keywords: Hydrophobic film, Contact angle, Corrosion, Dip-coating.**Resumo**

Superfícies hidrofóbicas tem despertado a atenção de muitas pesquisas acadêmicas e também tecnológicas devido a algumas propriedades que estes revestimentos apresentam, se destacando: a auto-limpeza, anti-gelo, anti-aderente e anti-corrosão. Neste trabalho, foram desenvolvidas superfícies hidrofóbicas utilizando o aço inoxidável AISI 204 pela técnica de dip-coating. A solução sol-gel foi preparada utilizando água, álcool e o silano viniltriétoxissilano (VTES) nas proporções de 48:48:4%, respectivamente. Quatro sistemas foram estudados combinando a rugosidade do substrato e o tempo de hidrólise do silano na solução sol-gel. As amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de ângulo de contato (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), ensaio de névoa salina e câmara úmida. Através da análise de ângulo de contato verificou-se que o substrato revestido com a solução de 24 h de hidrólise do silano utilizando o substrato rugoso apresentou menor molhabilidade (130°). O ensaio de impedância afirma que a menor molhabilidade do substrato fornece maior proteção contra corrosão. O emprego da técnica de dip-coating utilizando o silano VTES em solução sol-gel mostrou-se eficiente para o desenvolvimento de filmes hidrofóbicos.

Palavras-chave: Filme hidrofóbico, Ângulo de contato, Corrosão, Dip-coating.¹Doutoranda - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.²Professora Doutora-Docente - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Introdução

Revestimentos hidrofóbicos são caracterizados por repelir a água quando em interação com algum material ou revestimento superficial que apresente esta propriedade. Para um material ser considerado hidrofóbico é necessário que o ângulo de contato formado entre a superfície revestida e uma gota de água seja maior ou igual a 90° , enquanto que uma superfície superhidrofóbica apresenta um ângulo de contato maior ou igual a 150° (1).

Diversos estudos estão sendo realizados para a obtenção de filmes hidrofóbicos sobre peças metálicas utilizando uma ampla variedade de produtos e técnicas para a deposição do revestimento. Substratos de alumínio (2), magnésio (3) e, principalmente aço inoxidável (4, 5) são os mais estudados, obtidos pelas técnicas de imersão em silanos como TEOS, VTES e GPTMS (2,4,5) ou em ácido esteárico (3). A preparação superficial para aumento de rugosidade tem sido estudada para aumentar a ancoragem do revestimento hidrofóbico.

Agentes de reticulação, com o nitrato de cério e bisfenol A (5), adicionados aos silanos também tem sido alvo de pesquisas. A adição do agente de reticulação no filme aumenta a eficiência protetora contra corrosão, pois evita a formação de fissuras e microporos no filme de silano.

Em todos os trabalhos, a determinação do ângulo de contato identifica a superfície hidrofílica, hidrofóbica ou superhidrofóbica.

Neste trabalho foi desenvolvido um revestimento hidrofóbico utilizando uma única imersão do substrato na solução sol-gel, contendo o silano VTES, utilizando a técnica de dip-coating para a deposição do filme. Quatro sistemas foram estudados combinando o tipo de preparação superficial (liso e rugoso) com o tempo de hidrólise do silano na solução sol (2 h e 24 h). A resistência à corrosão, conferida as amostras pelo revestimento desenvolvido, foi verificada utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, névoa salina e câmara úmida correlacionando o desempenho da resistência de cada amostra com o ângulo de contato obtido. Conclui-se que a técnica desenvolvida neste trabalho apresentou-se eficiente para a proteção do substrato contra a corrosão.

Metodologia

Chapas de aço inoxidável AISI 204 (5 cm x 4 cm) foram utilizadas como substrato. O processo de jateamento com partículas de óxido de alumina $50\ \mu\text{m}$ foi realizado, em algumas amostras, para a obtenção da rugosidade superficial utilizando o equipamento Basic Master - Renfert. Após, os substratos foram desengraxados utilizando o desengraxante alcalino comercial Saloclean 667N. Em seguida, as amostras foram imersas na solução sol-gel, a qual foi preparada utilizando o silano viniltrióxido-silano (VTES - Aldrich Chemistry), 4%, água e álcool etílico na proporção 50:50 v/v e ácido acético para o ajuste do pH para 4. Dois tempos de hidrólise do silano VTES foram estudados, 2 h e 24 h, na solução sol. Para a deposição do filme, foi utilizada a técnica de imersão por dip-coating (Elevador de Discos MA 765 Marconi), onde a amostra permaneceu imersa na solução por 2 minutos. Em seguida, o filme foi curado a $150\ ^\circ\text{C}$, em estufa previamente aquecida, por 1 h.

Para a análise do ângulo de contato (CA), gotas de água de 3 μL foram depositadas utilizando o equipamento Drop Shape Analyzer – DSA30 – Krüss. Os resultados apresentados foram obtidos através da média calculada do ângulo de contato de 5 gotas em cada corpo de prova da triplicata.

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e o contra-eletrodo de platina. As medidas foram feitas em potencial de circuito aberto (OCP) em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6,0), a temperatura ambiente, com exposição de uma área de 0,6 cm^2 do eletrodo de trabalho. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV e a faixa de frequência variou de 10^4 a 10^{-2} Hz. As amostras foram monitoradas em 0 h de imersão no eletrólito de NaCl utilizando o software FRA (sendo que 0 h são 0,5 h após a análise em potencial de circuito aberto – OCP). Os ensaios de corrosão acelerada, névoa salina e câmara úmida, foram monitorados durante 3048 h para avaliar a proteção contra a corrosão conferida ao aço inoxidável devido a deposição do filme hidrofóbico. Os resultados foram comparados com substratos de aço inoxidável liso e com jateamento, ambos sem revestimento. O ensaio de névoa salina foi realizado em solução de 50 g/L de NaCl a 35 °C de acordo com as normas ASTM B 117 e o ensaio de câmara úmida foi realizado segundo a norma ASTM D2247 em ambiente 100% úmido à 38 °C.

O esquema da Figura 1, demonstra as nomenclaturas que foram usadas para a identificação das amostras.

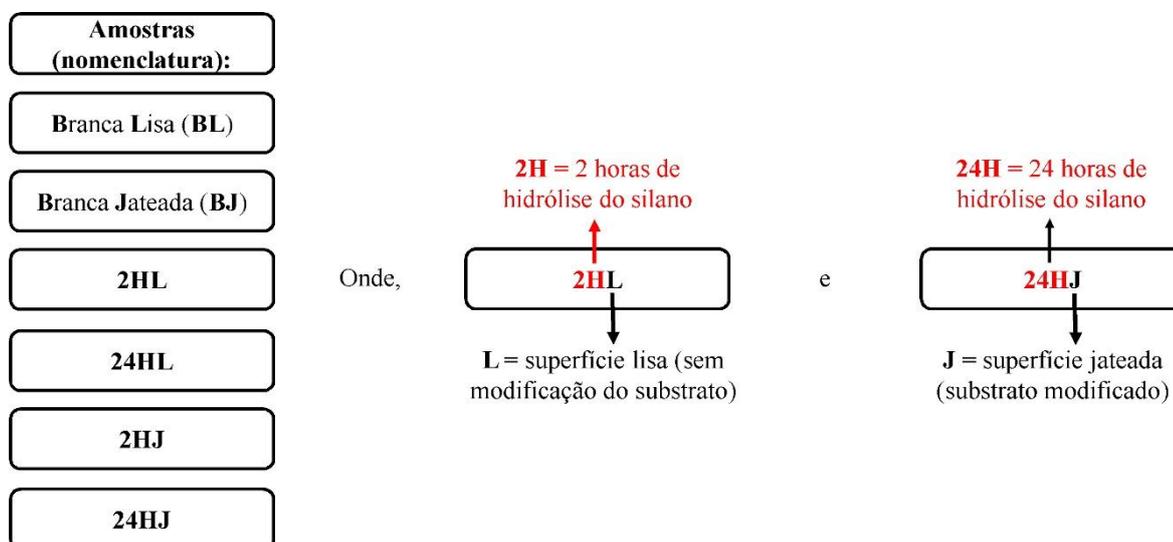


Figura 1. Abreviação da nomenclatura utilizada para as amostras estudadas.

Resultados e discussão

A escolha do aço inoxidável AISI 204 recai sobre o fato de ele ser um aço austenítico, como o AISI 304, porém o teor de Mn é mais elevado que o teor de Ni, tornando o preço mais atrativo. Para aplicações que não exijam esforços mecânicos avantajados, ele pode substituir o aço da série 300. Entretanto, sua resistência à corrosão é inferior. Portanto, um tratamento

superficial que torne a superfície mais hidrofóbica pode ser uma alternativa para melhorar, potencialmente, a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 204.

As amostras lisas (como recebidas) e jateadas foram submetidas a silanização durante 2 minutos de imersão e tempos de hidrólise de 2h e 24h. A medida do ângulo de contato pode ser observada na Figura 2, para os diferentes tempos de hidrólise do silano.

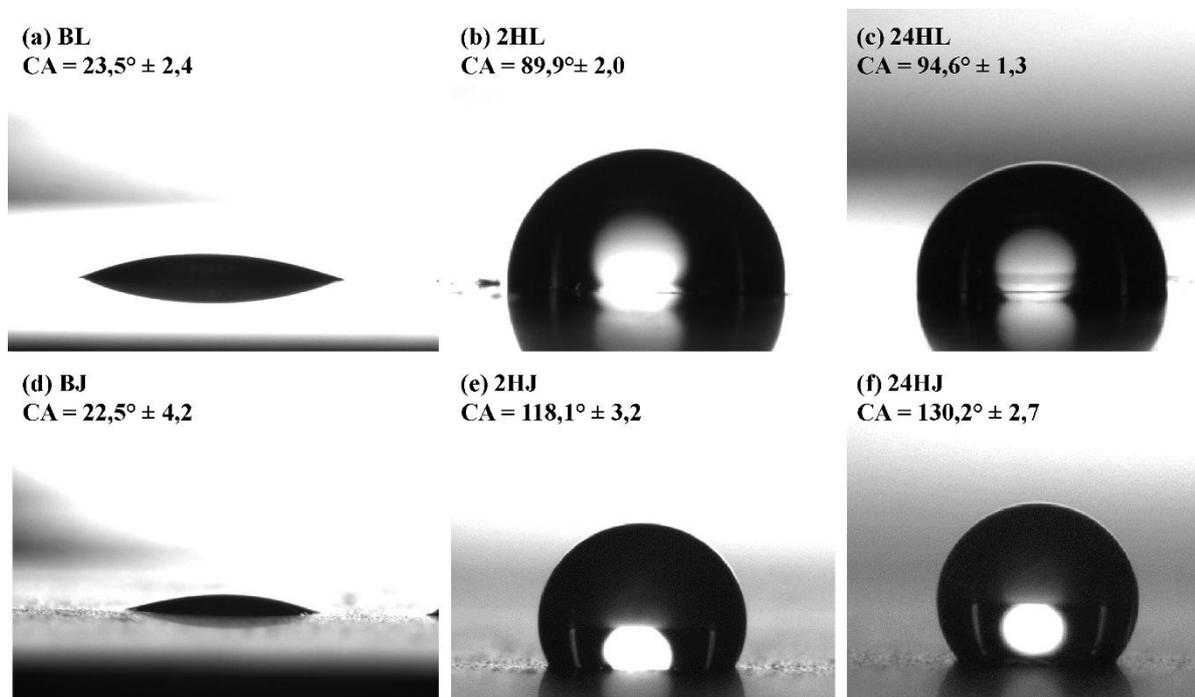


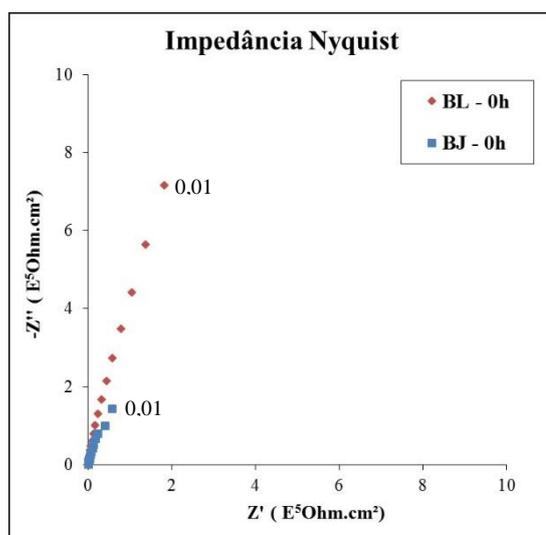
Figura 2. Ângulo de contato das amostras sem revestimento (BL e BJ) e as amostras revestidas com o filme de 2 h de hidrólise (2HL e 2HJ) e com 24 h de hidrólise (24HL e 24HJ).

Comparando as imagens das superfícies sem silano (BL e BJ) com as superfícies silanizadas, observa-se que há uma diferença significativa na molhabilidade da superfície quando da presença de silano. Além disso, a superfície jateada (2HJ e 24HJ) apresentou maior ângulo de contato quando comparada com a superfície lisa (2HL e 24HL) para os dois tempos de hidrólise. Esta influência da rugosidade sobre o ângulo de contato é baseada nas teorias de Wenzel e Cassie-Baxter (6, 7). A teoria de Wenzel menciona que o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, ou seja, a gota preenche todas as cavidades presentes na superfície; enquanto que o modelo de Cassie-Baxter define que a superfície não é completamente molhada pelo líquido devido a presença de ar entre as depressões (picos e vales) da superfície apresentando, assim, maior ângulo de contato. As imagens (a) e (d), que mostram o ângulo de contato formado sobre os substratos sem revestimento, demonstram comportamento de superfícies hidrofílicas com ângulos de $23,5^\circ$ para a superfície lisa e $22,5^\circ$ para a superfície jateada. Entretanto, quando ambas superfícies são revestidas com a solução de 2 h de hidrólise, nota-se uma mudança drástica no comportamento, obtendo-se superfícies hidrofóbicas para ambos os casos. Assim sendo, a amostra (e) apresenta ser muito mais hidrofóbica, ou seja, um ângulo de contato maior em relação ao substrato liso (b) 2HL, apresentando respectivos CA's de $118,1^\circ$ e $89,9^\circ$. Nota-se que a combinação da rugosidade com o revestimento de baixa energia superficial torna-se ideal para o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas (8, 9).

Ressaltando esta definição, quando observa-se as amostras com 24 h de hidrólise, percebe-se um aumento no ângulo de contato, ainda maior, quando comparado com as amostras de 2 h de hidrólise. A amostra (c) 24HL apresentou um CA de $94,6^\circ$, tendo um acréscimo de quase 5° quando comparado com o substrato (b) 2HL. Enquanto que a amostra (f) 24HJ demonstrou a menor molhabilidade (maior ângulo de contato) entre os corpos de prova estudados, apresentado o CA de $130,2^\circ$, ou seja, 12° mais hidrofóbico que a amostra 2HJ e $35,6^\circ$ maior que a amostra 24HL. Através desta análise, conclui-se que a utilização do substrato rugoso com o tempo de hidrólise de 24 h do silano permite a obtenção de filmes mais repelentes a soluções aquosas, estando de acordo com as teorias apresentadas por Cassie-Baxter.

O estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizado para avaliar o desempenho da resistência à corrosão dos revestimentos hidrofóbicos formados sobre o aço inoxidável. A Figura 3 representa os diagramas de Nyquist e Bode comparando, primeiramente, o substrato liso e jateado, ambos sem revestimento. Nota-se que o espectro da amostra BL (branca lisa) apresenta maior resistência total que o corpo de prova com a superfície jateada. Sabe-se que o jateamento de uma superfície metálica torna-a mais ativa, implicando na diminuição da resistência devido a maior reatividade com a solução eletrolítica. Por outro lado, a amostra BL possui a camada de óxido natural do aço inoxidável e uma estrutura superficial mais homogênea e quimicamente estável.

O gráfico de Bode mostra que o ângulo teta (ou ângulo de fase) para a amostra BJ é menor que a BL quando analisados na mesma frequência (1 Hz), indicando que a amostra branca jateada possui propriedades menos capacitiva e uma menor impedância que a amostra BL. Observa-se que as amostras sem revestimento possuem duas constantes de tempo. A constante de tempo em baixa frequência é atribuída à camada de óxido/hidróxido existente no substrato sem revestimento. A segunda constante de tempo, em altas frequências é atribuída à atividade corrosiva. Nesta fase, estudos relatam a existência de uma quantidade significativa de produto de corrosão na superfície do aço inoxidável (5), embora nesses ensaios nenhuma corrosão, visual, foi verificada na superfície das amostras.



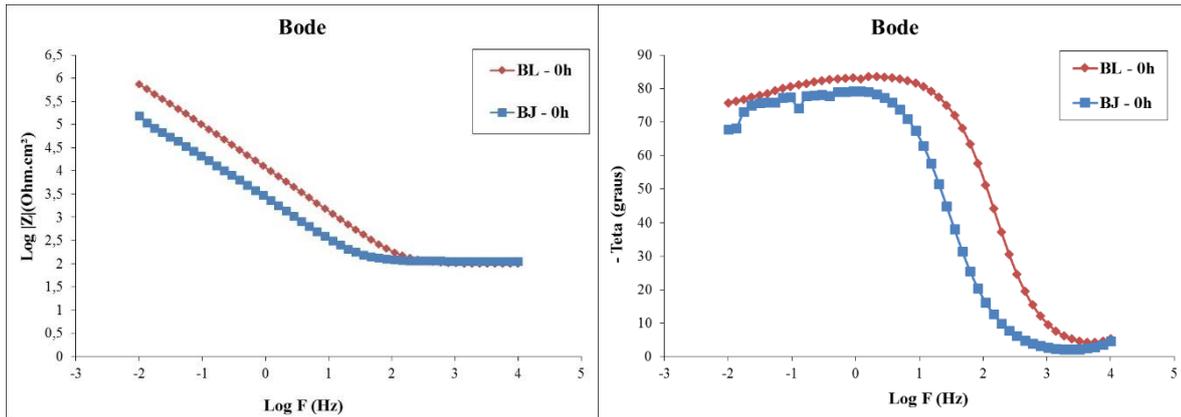


Figura 3 - Gráficos de Nyquist e Bode em 0 h de imersão (após OCP) das amostras sem revestimento com superfície lisa e jateada.

Entretanto, este comportamento muda significativamente quando há a combinação do substrato jateado com o revestimento hidrofóbico, conforme a Fig. 4 (a). Percebe-se que o corpo de prova 24HJ, que apresentou maior ângulo de contato ($130,2^\circ$), apresenta um desempenho muito superior aos demais substratos, sendo seguido pelas amostras 2HJ ($118,1^\circ$), 2HL e 24HL as quais não apresentaram, entre si, uma diferença relevante na molhabilidade. A Figura 4 (b) mostra a amplificação da escala inicial da figura (a). Comparando todos os substratos estudados verifica-se que, em 0 h, qualquer amostra com revestimento hidrofóbico apresenta excelente propriedade anticorrosiva em relação aos substratos sem revestimento, e que esta propriedade aumenta, conforme diminui a molhabilidade do substrato (maior ângulo de contato). Este comportamento é atribuído a presença do filme de silano o qual impede que o eletrólito alcance a superfície reativa do metal, sendo que o maior ângulo de contato implica na melhor barreira formada pelo filme de silano, conseqüentemente, maior resistência será apresentada.

No gráfico de Bode, Figura 4 (d), nota-se que a amostra 24HJ possui um comportamento anômalo aos demais ângulos de fase verificados. Duas constantes de tempo podem ser observadas, em baixas frequências é atribuída à presença do filme de silano e, em altas frequências é devido a um efeito de área onde o revestimento impede o eletrólito de alcançar a superfície reativa do metal (5).

Na amostra 24HJ este aumento do ângulo de fase, em altas frequências, deve-se ao bloqueio de transferência de carga que ocorre entre a solução e o revestimento. Este comportamento, provavelmente, deve-se a maior hidrofobicidade apresentada por esta amostra em relação às demais. O comportamento apresentado em alta frequência das amostras 2HJ, 2HL e 24HL é atribuído à criação de defeitos / rachaduras no revestimento, permitindo que a difusão do eletrólito alcance o substrato mais ligeiramente, como relatado na literatura (5, 10). Nos substratos com a superfície lisa, a diminuição no ângulo de fase ainda pode ser atribuída a maior molhabilidade ou o menor ângulo de contato apresentado por estas amostras.

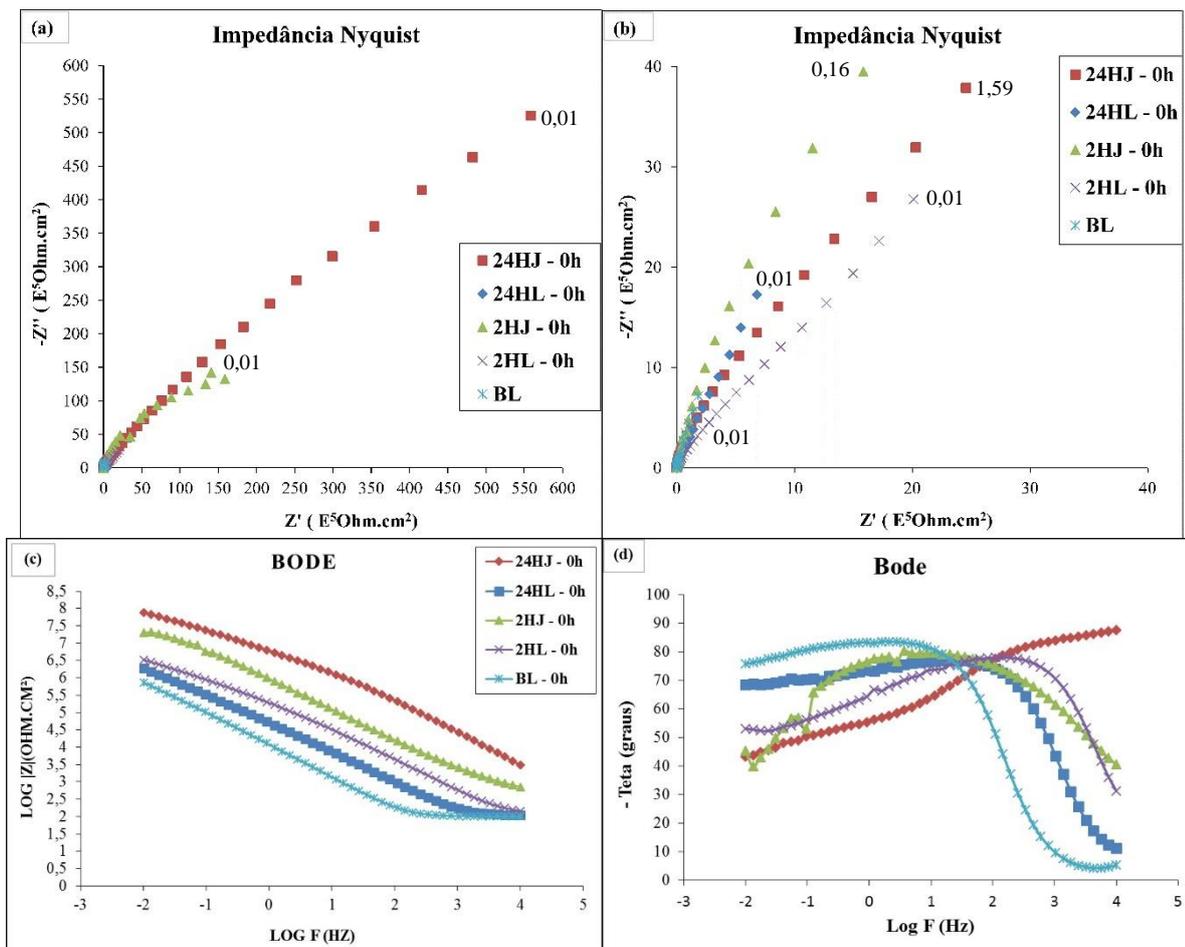


Figura 4 - Gráficos de Nyquist e Bode em 0 h de imersão das amostras em NaCl 0,1 mol/L (a) das amostras revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos, (b) amplificação da escala da imagem (a), (c) e (d) os gráficos de Bode.

As amostras foram ensaiadas em câmara úmida durante 3048 h. As arestas das amostras foram isoladas para evitar qualquer interferência das regiões mais ativas do substrato. Durante este tempo de análise, as amostras estudadas não mostraram qualquer ponto de corrosão, permanecendo com a mesma aparência superficial. Este resultado permite concluir que qualquer substrato em contato com água, durante 3048 h, não irá apresentar corrosão.

A Tabela 1 demonstra os resultados obtidos durante 3048 h em névoa salina. Os parâmetros de avaliação para o grau de corrosão são: V0, V1, V2, V3, V4 e V5, onde V significa corrosão vermelha e, quanto maior o número, maior a intensidade de corrosão.

Nota-se que, em 288 h de ensaio, os substratos sem revestimento (BL e BJ) apresentaram corrosão vermelha, ambos passando para o grau de corrosão V3 em 504 h e para o grau de corrosão V4 em 1392 h de ensaio do substrato sem revestimento jateado. Entretanto, os substratos com revestimento e suas triplicatas mantiveram-se intactas até 1368 h. Observa-se que apenas alguns dos substratos jateados começaram a apresentar pontos de corrosão (24HJ3, 2HJ2 e 24HJ2), enquanto que as demais amostras estudadas não apresentaram corrosão até 3048 h de análise. A presença de corrosão nos substratos jateados é atribuído ao

fissuramento ou não homogeneidade do filme de silano, podendo ser fortemente influenciado pelo preenchimento dos vales de filme de silano enquanto que os picos ficam expostos ou com a presença de filme menos espesso. Isso deve levar à perda da propriedade hidrofóbica, aumentando a molhabilidade do substrato. Conseqüentemente, um tempo maior de interação do eletrólito com o substrato irá existir, pois a gota da solução não deslizará facilmente nestas regiões.

Tabela 1 - Ensaio de Névoa Salina, após 3048 h, das amostras com e sem a superfície modificada.

Tempo (h)	216	288	504	1344	1368	1392	1824	1920	1944	2256	2280	2568	3048
BL	V0	V1	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3
BJ	V0	V1	V3	V3	V3	V4							
2HL1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HL2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HL3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HJ1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HJ2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V3	V3	V4	V4	V4
2HJ3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HL1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HL2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HL3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HJ1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HJ2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V1	V1	V1
24HJ3	V0	V0	V0	V0	V3								

Conclui-se que as amostras com revestimento hidrofóbico fornecem excelente proteção ao substrato AISI 204, aumentando significativamente a durabilidade das amostras quando expostas a ambientes salinos. Entretanto, uma heterogeneidade superficial, como o jateamento irregular (picos-vales indefinidos) e sua relação com a espessura, podem prejudicar a formação de um filme homogêneo e diminuir a resistência à corrosão.

Conclusões

O revestimento hidrofóbico mostrou-se eficiente protetor contra corrosão do substrato de aço inoxidável AISI 204. Uma fácil metodologia foi desenvolvida para a preparação da solução e deposição do filme. A análise de ângulo de contato permite concluir que as amostras sem revestimento, tanto o substrato liso quanto o jateado, demonstram comportamentos de superfícies hidrofílicas, porém, quando ambos substratos são revestidos, uma notável diferença no ângulo de contato pode ser observado. Os substratos rugosos apresentam maior ângulo de contato que os substratos lisos. Entretanto, estão mais sujeitos a falhas na deposição do filme de silano.

Através do ensaio de EIE conclui-se que a utilização do substrato rugoso com a solução de 24h de hidrólise do silano, fornece ao substrato uma maior resistência à corrosão. Esta resistência está associada ao maior ângulo de contato obtido a partir desta combinação. No ensaio de câmara úmida nenhuma das amostras apresentou corrosão, entretanto, os ensaios de névoa salina mostram que os substratos sem revestimento (BL e BJ) apresentaram elevados graus de corrosão em menos de 2 semanas de ensaio, enquanto que as demais amostras avaliadas permaneceram intactas durante todo o ensaio (18 semanas), exceto 3 amostras. Desta forma, conclui-se que o filme hidrofóbico obtido através da utilização do silano VTES,

em solução sol-gel, possui grande potencial para aumentar a resistência corrosiva do substrato de aço inoxidável.

Referências Bibliográficas

- (1) HANSSON, P. **Hydrophobic Surfaces: Effect of surface structure on wetting and interaction forces**. 2012. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2012.
- (2) LIANG, J., HU, Y., WU, Y., CHEN, H. Facile formation of superhydrophobic silica-based surface on aluminum substrate with tetraethylorthosilicate and vinyltriethoxysilane as co-precursor and its corrosion resistant performance in corrosive NaCl aqueous solution. **Surface & Coatings Technology**, V. 240, p. 145 – 153, 2014.
- (3) CUI, X., LIN, X., LIU, C. Liu, et. al. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy. **Corrosion Science**, V. 90, p. 402 – 412, 2015.
- (4) ZAND, Z., VERBEKENB, K., ADRIAENSA, A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. **Progress in Organic Coatings**, V. 72, p. 709 – 715, 2011.
- (5) ZAND, Z., VERBEKENB, K., ADRIAENSA, A. Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol-gel coatings on 304L stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, V. 75, p. 463 – 473, 2012.
- (6) WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, V. 28, p. 988-994, 1936.
- (7) CASSIE, A. B. D., BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**. V. 40, p. 546-551, 1944.
- (8) VANITHAKUMARI, S., GEORGE, R., MUDALI, U. Influence of silanes on the wettability of anodized titanium. **Applied Surface Science**, V. 292, p. 650-657, 2014.
- (9) FENG, L., ZHANG, H., WANG, Z., LIU, Y. Superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure and corrosion resistance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 441, p. 319-325, 2014.
- (10) ZHELUDKEVICH, M. L., SERRA, R., MONTEMOR, M. F., SALVADO, I. M., FERREIRA, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surface & Coatings Technology**, V. 200, p. 3084 – 3094, 2006.