

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Obtenção de superfícies super-hidrofóbicas em ligas de alumínio 5052 visando aumento da resistência à corrosão

Rodrigo F. da Silva^a; Magda R. S. Vieira^b; Edval G. de Araújo^c; Luma R. R. B. de Vasconcelos^d, Maria I. C. Malta^e, Oscar O. de Araújo Filho^f; Severino Leopoldino Urtiga Filho^g

Abstract

This study aims to develop and to characterize the AA5052 alloy surfaces chemically modified aiming to obtain superhydrophobic surfaces (SHP) with corrosion resistance. Two methods of surface modification were tested: the first with chemical attack with Beck solution, followed by passivation permanganate potassium and lately modification of surface with stearic acid, and the second was proceed without the passivation agent (KMnO₄). The morphology and composition of coatings were analyzed by SEM and EDS. The contact angle was measured by goniometer and electrochemical linear polarization tests in NaCl solution (35 g/L) were conducted to investigate the resistance to corrosion of the surfaces. Repellents water surfaces were obtained with less than 150° contact angle; it cannot be classified as SHP. The chemical modification of the surface with passivation and stearic acid was the less efficient in relation to the corrosion protection, when compared to the not passivated alloy. Improvements on the technical obtainment of SHP surface with passivation by KMnO₄ are necessary, in order to achieve contact angles higher than 150° and a higher performance on the anticorrosive properties in relation to the not chemically modified alloy.

Keywords: Aluminum Alloy, AA5052, Superhydrophobic Surfaces; Corrosion.

^a Estudante de Engenharia de Materiais – UFPE;

^b Doutora, Professora/Pesquisadora do Departamento de Engenharia Mecânica - UFPE

^c Doutor, Professor/Pesquisador do Departamento de Engenharia Mecânica – UFPE

^d Mestranda em Engenharia Mecânica – UFPE

^e Estudante de Engenharia Mecânica– UFPE;

^f Doutor, Professor/Pesquisador do Departamento de Engenharia Mecânica - UFPE

^g Doutor, Professor/Pesquisador do Departamento de Engenharia Mecânica - UFPE

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar superfícies da liga AA5052 modificadas quimicamente visando à obtenção de superfícies super-hidrofóbicas (SHF) com resistência à corrosão. Foram testados dois métodos de modificação superficial: o primeiro, atacado por solução de Beck, seguido da passivação com permanganato de potássio e modificação superficial com ácido esteárico, e o segundo, sem o agente passivante (KMnO_4). A morfologia e composição dos revestimentos foram analisadas, respectivamente por MEV e EDS. O ângulo de contato foi medido por meio de goniômetro. Ensaio eletroquímico de polarização linear, em solução de NaCl (35 g/L) foram realizados visando investigar a resistência à corrosão das superfícies. Foram obtidas superfícies repelentes à água com ângulo de contato inferior a 150° , não podendo ser classificadas como SHFs. A modificação química superficial com passivação e ácido esteárico mostrou-se menos eficiente quanto à proteção anticorrosiva, quando comparada à liga não passivada. Aprimoramentos na técnica de obtenção de superfícies SHF com passivação por KMnO_4 são necessários, visando ângulos de contato superiores a 150° e melhor desempenho nas propriedades anticorrosivas em relação à liga não modificada quimicamente.

Palavras-chave: Ligas de alumínio, AA5052, Superfícies Super-hidrofóbicas, Corrosão.

Introdução

Alumínio e suas ligas têm aplicações nos mais variados seguimentos, como na indústria aeronáutica, aeroespacial e construção civil, devido às suas excelentes propriedades mecânicas associadas ao baixo peso. Outra propriedade de grande potencial tecnológico do alumínio é a sua resistência à corrosão, que está associada à fina e compacta camada de alumina (Al_2O_3), aderente e de alta resistividade. Porém, na presença de cloretos, esta camada sofre ataque localizado e é dissolvida, expondo o substrato de alumínio (1,2). Dessa forma, torna-se bastante relevante o desenvolvimento de revestimentos que protejam essas superfícies, aumentando sua durabilidade.

A molhabilidade é definida pelo modo como um líquido se espalha quando é depositado sobre uma superfície. O líquido é composto por moléculas que podem se mover livremente, procurando ocupar a posição de menor energia potencial, ou seja, o lugar onde a soma das forças, tanto atrativas quanto repulsivas, seja minimizada (3). O processo de corrosão ocorre mediante a existência de uma região anódica, uma região catódica, o contato entre elas e a presença de uma solução condutora (eletrólito) (4,5). A presença de um filme de eletrólito sobre a superfície metálica tende a criar pilhas de ação local, levando à deterioração do metal. Sendo assim, o controle da molhabilidade, na tentativa de reduzir ou impedir o espalhamento do eletrólito sobre a superfície surge como uma forma de controlar o processo de corrosão.

A super-hidrofobicidade (SHF), conhecida como efeito Lótus, e presente em sistemas naturais como plantas e insetos, é um fenômeno que vem recebendo grande interesse de pesquisadores devido ao seu potencial tecnológico. Superfícies super-hidrofóbicas apresentam um comportamento de molhabilidade para água onde o ângulo de contato (AC) é $\geq 150^\circ$, e o ângulo de deslizamento é inferior a 10° (6). Estudos mostram que é possível alterar quimicamente a superfície do alumínio e suas ligas, obtendo-se uma estrutura micrométrica e uma subestrutura nanométrica, que podem promover a modificação na rugosidade e energia

de superfície. Essas modificações propiciam a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, que apresentam propriedades de autolimpeza e proteção anticorrosiva superior ao metal não modificado (7-10).

O presente trabalho teve como objetivos desenvolver e caracterizar superfícies da liga de alumínio 5052, modificadas quimicamente visando à obtenção de superfícies super-hidrofóbicas (SHF) com resistência à corrosão, por meio do processo de ataque ácido, uma com passivação em KMnO_4 , seguida de tratamento com ácido esteárico e a outra, apenas pelo tratamento com o ácido esteárico.

Metodologia

Materials

Foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 20 mm x 20 mm x 3 mm, a partir da liga AA5052, cuja composição é de Alumínio e Magnésio (2,5%). As soluções utilizadas foram: solução de Beck; solução aquosa de KMnO_4 (0,1 M); solução etanólica de Ácido Esteárico (28mM) e solução aquosa de NaCl (35g/L).

Obtenção de superfícies super-hidrofóbicas

Inicialmente as amostras de 20 mm x 20 mm x 3 mm foram lixadas até granulometria #1200 e submetidas a um processo de limpeza em acetona e água destilada, ambos em ultrassom, e secas com ar quente. Em seguida, as amostras passaram por um ataque químico em solução de Beck por 15 s, foram lavadas com água destilada e secas ao ar quente. Posteriormente, as amostras foram divididas em dois grupos, um para imersão em solução de KMnO_4 por 3 h e secagem com ar por 30 min, seguindo-se a imersão em solução etanólica de ácido esteárico por 90 min à temperatura ambiente; e outro para imersão apenas em ácido esteárico por 90 min.

Caracterização

Os ângulos de contato da água nas superfícies foram medidos por meio de um equipamento de medição de ângulo de contato (KSV- CAM 200 Optical Contact Angle Meter) à temperatura ambiente. Foi adotado como valor de ângulo de contato a média de 5 medidas, em diferentes posições na amostra como ângulo de contato. As morfologias das superfícies da liga após ataque ácido, processo de passivação e recobrimento com ácido esteárico foram observados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV; Hitachi TM 3000). A composição química da superfície antes e após processo de passivação com KMnO_4 foi analisada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A resistência à corrosão das superfícies SHFs foi avaliada em solução de NaCl (35 g/L) por polarização linear. Foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 302N - interface NOVA) a temperatura ambiente e uma célula eletroquímica de três eletrodos composta por uma amostra com área de teste de 1 cm^2 como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo referência de Calomelano Saturado. As amostras foram imersas na solução de NaCl por 1 h para o sistema atingir estabilização. As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de varredura de 1 mV/s e uma faixa de potencial de -1800 mV a 600 mV . Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata.

Resultados e discussão

Morfologia da superfície em função do tempo de ataque ácido

Nesse trabalho foram avaliados dois procedimentos de modificação de superfície na liga AA5052 (sem e com passivação com KMnO_4 , e posterior redução de energia de superfície com ácido esteárico), onde em ambos, foi realizado previamente ataque ácido com solução de Beck por 15s, para obtenção de uma superfície com micro rugosidade. As Figuras 01 (a) e (b) mostram, respectivamente, as imagens de MEV para a liga lixada e a liga após ataque ácido.

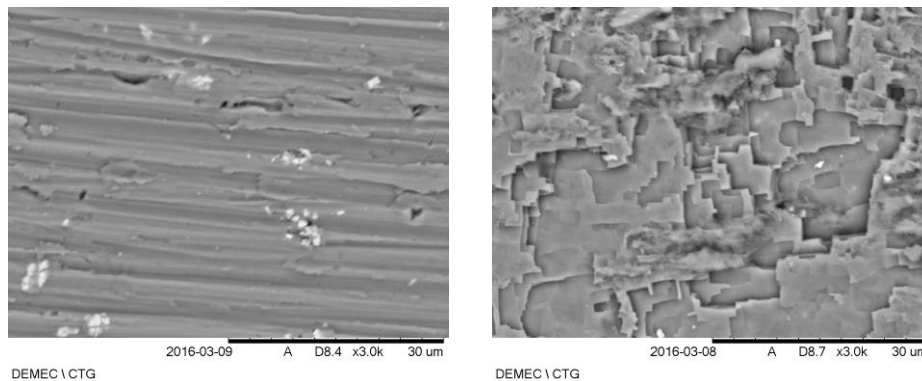
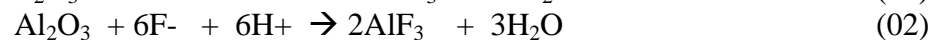
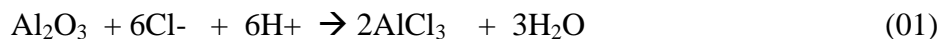


Figura 01- Imagem de MEV da superfície da liga de alumínio 5052: (a) após lixamento e (b) 15 s de ataque em solução de Beck.

A Figura 01(a) mostra a condição da superfície antes do ataque, onde são observados os riscos provenientes do lixamento. Na Figura 01(b), tem-se a amostra após ataque ácido no tempo de 15 s, onde é possível observar a presença de sulcos em toda extensão da superfície e não mais se identificam as marcas de lixamento. Observa-se o aumento da rugosidade na superfície atacada, com escavações de estrutura côncavo-convexa interligadas ao longo de toda a superfície.

A solução de Beck promove na superfície das ligas de alumínio as seguintes reações, representadas nas Equações 01 e 02 (9):



A perda de massa percentual calculada foi baixa, obtendo-se o valor de $0,79\% \pm 0,06\%$. O valor de perda de massa foi considerado satisfatório, pois ataques ácidos que promovam perda excessiva de material são inviáveis tecnicamente, e tempos longos podem acarretar ataques localizados e profundos, levando à geração de pites no material.

Morfologia e composição das superfícies

A propriedade de SHF da liga de alumínio é alcançada por meio da morfologia e composição adequadas dos revestimentos obtidos. As Figuras 02 (a) e (b) mostram os resultados de EDS obtidos, respectivamente, para a liga AA5052 apenas lixada, e após passivação com KMnO_4 , etapa que antecedeu o tratamento com ácido esteárico.

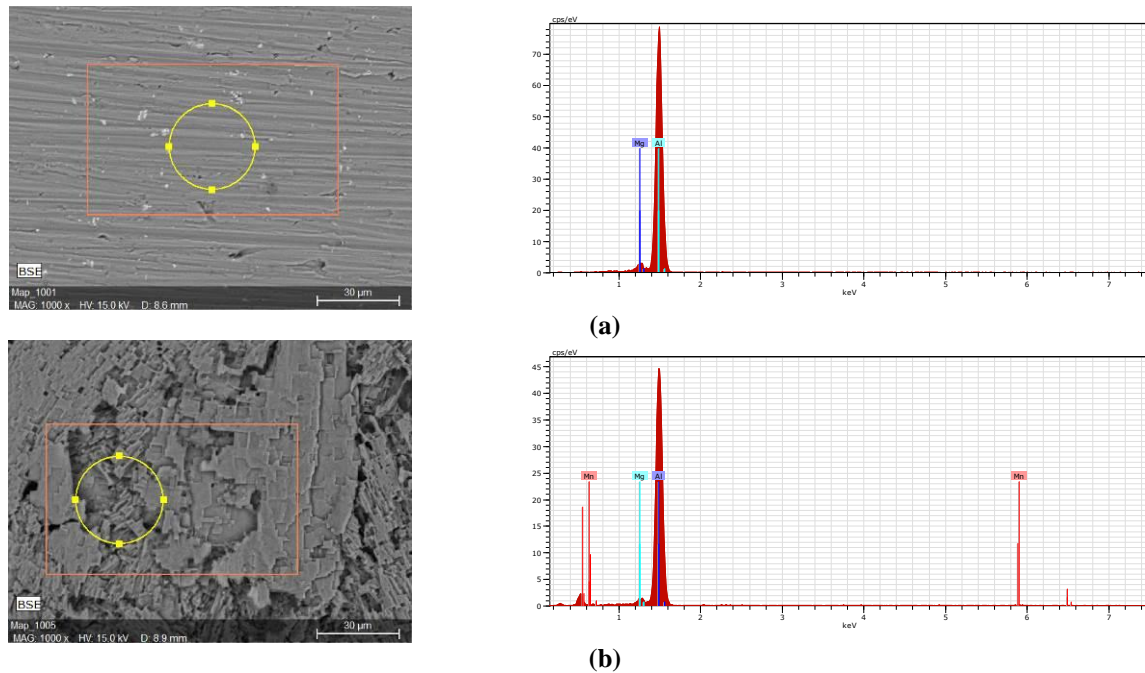
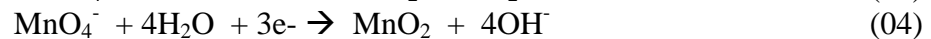
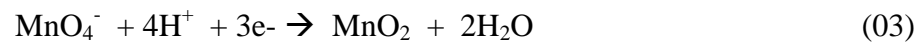


Figura 02 – EDS obtidos para a liga de alumínio 5052: (a) apenas lixada e (b) atacada 15 s em solução de Beck e tratada com KMnO_4 .

Na Figura 02(a) observam-se apenas picos de alumínio (Al) e magnésio, que são característicos da liga investigada. A Figura 02(b) além dos picos de Al e Mg, são observados picos relativos ao manganês (Mn), que sugere a deposição de óxidos de manganês sobre a superfície da liga de alumínio. O elemento manganês participa no processo de passivação da liga de alumínio por meio da formação de óxidos de manganês, cujas reações correspondem às equações 03 e 04, a seguir (9):



A Figura 03 apresenta as condições das superfícies da liga de alumínio atacadas em solução de Beck por 15s, (a) após tratamento com KMnO_4 , (b) após passivação com KMnO_4 seguido de ácido esteárico e (c) apenas ácido esteárico.

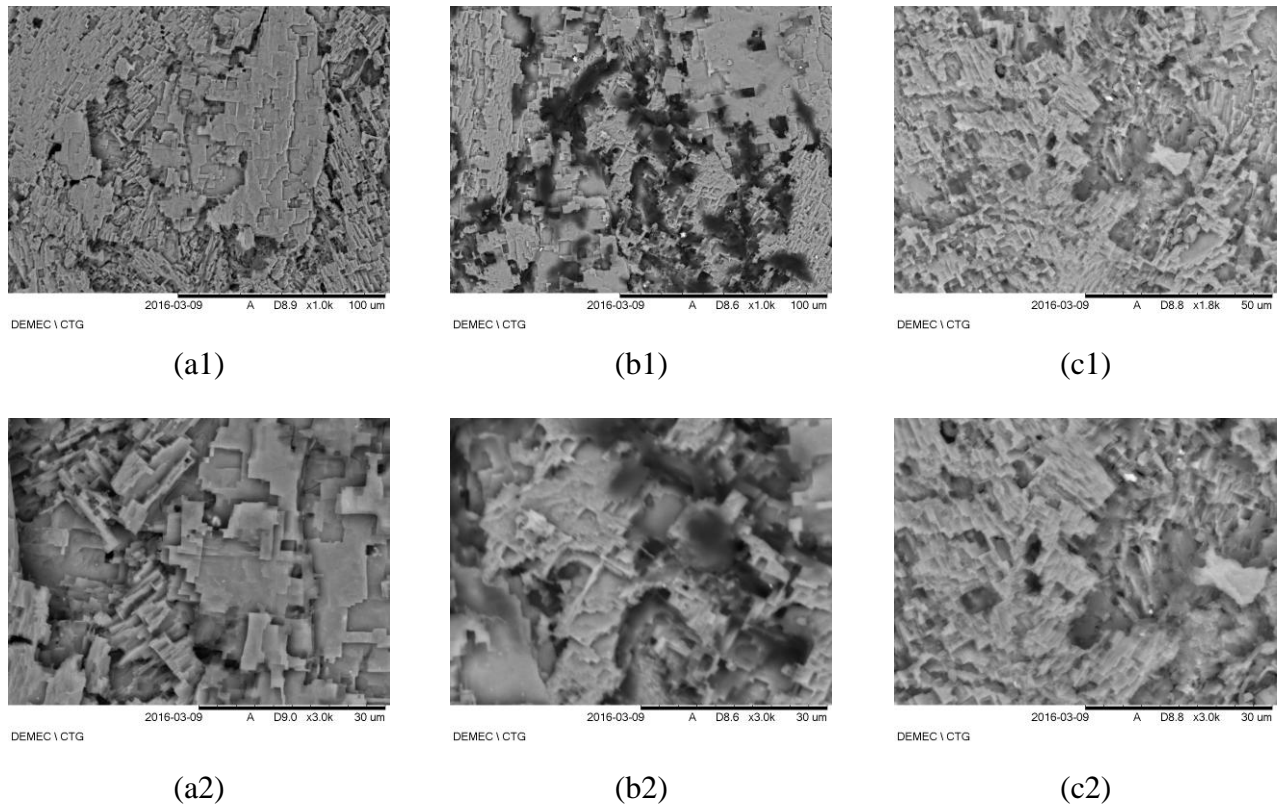


Figura 3- Imagens de MEV da liga de alumínio atacada 15s na solução de Beck: (a1 e a2) após tratamento com KMnO_4 ; (b1 e b2) após KMnO_4 e ácido esteárico e (c1 e c2) após ácido esteárico
(Onde 2 corresponde ao aumento de uma região da fotografia 1).

Estudos para obtenção de superfícies SHF, realizado por Li et al (11) relatam o uso do KMnO_4 como agente de passivação associado a agente redutor de energia de superfície do tipo silano, resultando numa superfície mais estável em termos de resistência à corrosão, que por meio da associação do agente passivante KMnO_4 sobre a liga de alumínio 5052 e recobrimento com silano, foram obtidas superfícies SHF com ângulos de contato, $AC = 153^\circ$, para um tempo de passivação de 180 min.

No presente trabalho a superfície da liga de alumínio foi tratada com KMnO_4 , para passivação da superfície durante o mesmo tempo indicado por Li et al. (11). Contudo, visando testar um agente redutor de superfície de menor custo, foi investigado o efeito do ácido esteárico.

Li et al (9) relata a obtenção de revestimentos floculentos, após tratamentos com silano aplicado sobre a superfície passivada. No presente trabalho, obteve-se uma camada de revestimento compacto e pouco espesso, de modo que pequenas quantidades de ácido esteárico foram adsorvidas sobre a superfície do substrato. Resultado similar foi obtido para a condição de superfície não passivada com KMnO_4 , onde se fez a deposição de ácido esteárico na superfície previamente atacada com solução de Beck.

As condições de tratamento de superfície investigadas apresentaram eficiente repelência à água e ângulos de contato bastante superiores ao metal sem modificação química superficial.

O ácido esteárico corresponde a um ácido carboxílico de cadeia longa (ácido octadecanóico – 18 carbonos), cujo grupamento polar (grupo carboxila - COOH) irá interagir com a superfície passivada com MnO_2 ou com a superfície não passivada que foi atacada com a solução de Beck. A cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, direciona-se de forma oposta, proporcionando uma redução da energia de superfície e conseqüente, repelência à água. A

propriedade de SHF é alcançada pela associação correta da rugosidade em escala micronanométrica e composição química obtida pelo processo de modificação superficial. A Figura 04 mostra as imagens das gotas de água sobre a superfície da liga de alumínio: (a) apenas lixada; e após modificação química de superfície – (b) passivação com KMnO_4 e tratamento com ácido esteárico; e em (c) apenas tratada com ácido esteárico.

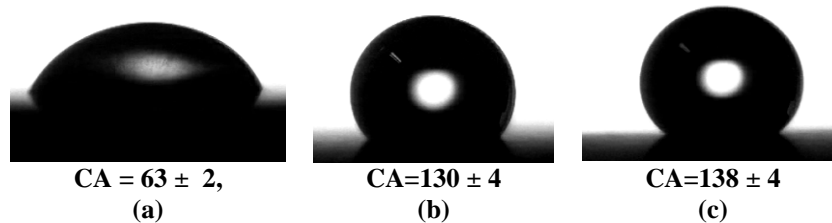


Figura 04- Imagens das Gotas – (a) Superfície Lixada; (b) Passivação e Ácido Esteárico e (c) Ácido Esteárico.

Conforme pode ser visto na Figura 04, houve um aumento apreciável do ângulo de contato das superfícies modificadas quimicamente quando comparadas à liga apenas lixada.

Li et al (11) associa o aumento do ângulo de contato à eficiente interação do substrato passivado com o silano, como agente redutor de superfície. Óxidos de metais apresentam elevada energia de superfície e grupos hidroxila reativos, de modo que, a depender do metal, podem ocorrer diferentes processos de recobrimento e interação com o silano ou outros agentes redutores de energia de superfície.

Comparando-se os resultados obtidos por Li et al (11) e os alcançados nesse trabalho, sugere-se que houve uma interação menos efetiva, entre a superfície passivada e o agente redutor de superfície investigado, quando comparado a estudos efetuados com silanos. Possivelmente, a passivação da superfície de alumínio com KMnO_4 , gerando óxido de manganês, não promoveu uma interação suficientemente forte com o ácido esteárico para gerar um recobrimento com maior concentração deste agente redutor de superfície. Foi alcançado maior ângulo de contato para a superfície não passivada com KMnO_4 .

Para avaliação da resistência à corrosão das superfícies, foram obtidas curvas de polarização potenciostática em NaCl 35g/L. A Figura 05 mostra as curvas de polarização para a liga 5052 lixada e após processos de modificação químicas: passivada e tratada com ácido esteárico, e apenas modificada com ácido esteárico. A curva de polarização para a liga de alumínio apenas lixada apresentou valor de potencial de corrosão superior ao das superfícies quimicamente modificadas.

As três condições de superfície tiveram um comportamento típico de materiais passiváveis. Inicialmente observa-se uma redução da densidade de corrente anódica, seguido de um aumento que é associado ao processo de corrosão localizada.

Pela análise das curvas de polarização, constata-se que a interação do ácido esteárico tanto com o metal passivado, quanto com o metal após ataque com solução de Beck, não foi eficiente em termos de proteção anticorrosiva, visto que o metal não tratado quimicamente apresentou curvas de polarização praticamente idênticas às curvas obtidas para o metal com modificações superficiais.

Uma vez que o ácido esteárico foi depositado na superfície em pequenas quantidades, a ação hidrofóbica da cadeia carbônica desse composto foi insuficiente para impedir a ação do íon cloreto na superfície dos corpos de prova modificados quimicamente.

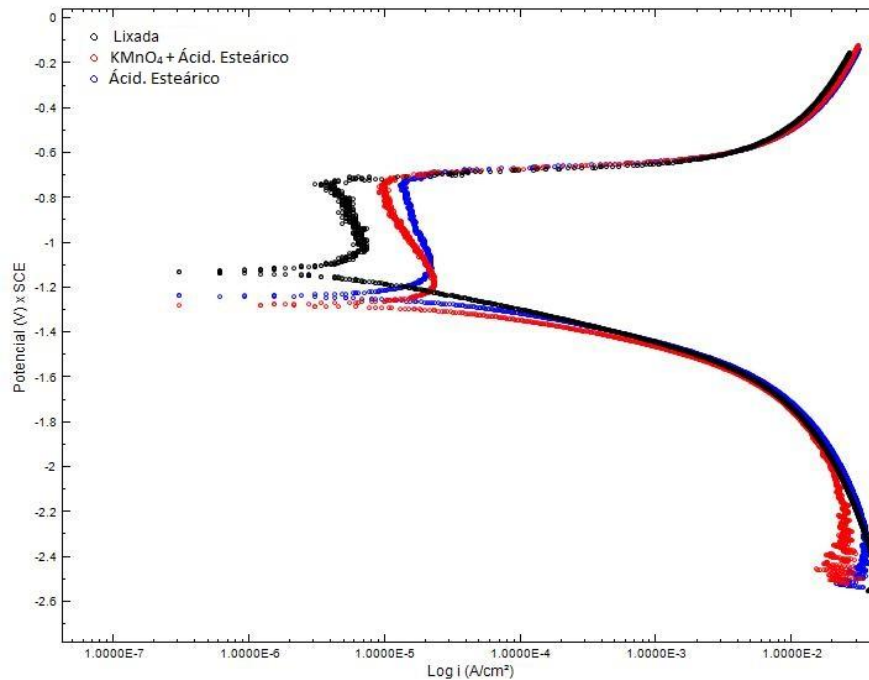


Figura 05: Curvas de Polarização Potenciodinâmica para a liga de alumínio 5052 com diferentes condições de superfície.

Conclusões

- Foram obtidas superfícies da liga de alumínio 5052 repelentes à água por meio de modificação química com ataque ácido, seguida de passivação com KMnO_4 e tratamento com ácido esteárico, ou sem processo de passivação;
- As superfícies modificadas quimicamente apresentaram ângulo de contato muito superior ao obtido para a liga apenas lixada;
- As imagens de MEV mostraram que pouca quantidade de ácido esteárico foi depositada sobre a superfície, justificando assim a propriedade de SHF não ter sido atingida nessas superfícies;
- As curvas de polarização para as ligas de alumínio com e sem modificação química não apresentaram modificações significativas em termos de resistência à corrosão.

Referências

- 1- DAVIS, J. R. (Ed). Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. Published by ASM International, 1999, 313 p.
- 2- AHAMAD, Z. (Ed). Aluminium Alloys: New Trends in Fabrication and Applications. Published by InTech, 2012, 359 p.
- 3- OLIVEIRA, L. R. Modelagem bidimensional de hidrofobicidade e superhidrofobicidade em superfícies de pilares. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, RS. 2010.
- 4- GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. 183 p.
- 5- GENTIL, V. Corrosão. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2011, 392 p.
- 6- CRICK, C. R.; PARKIN, I. P. Preparation and Characterization of Super-Hydrophobic Surfaces. *Chemistry: A European Journal*, p. 3568-3588, 2010.
- 7- LIU, L.; ZHAO, J.; ZHANG, Y.; ZHAO, F.; ZHANG, Y. *Fabrication of superhydrophobic surface by hierarchical growth of lotus-leaf-like boehmite on aluminum foil*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 358, p. 277–283, 2011.
- 8- LIU, L.; XU, F.; YU, Z.; DONG, P. *Facile fabrication of non-sticking superhydrophobic boehmite film on Al foil*. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 8928–8933, 2012.
- 9- BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*. *Planta*, v. 202, p. 1-8.
- 10- DAOUD, W. A. (Ed). *Self-cleaning Materials and Surfaces—A nanotechnology approach*. Wiley, 2013, 352p.
- 11- LI, X.; ZHANG, Q.; GUO, Z.; YU, J.; TANG, M.; HUANG, X. Low-cost and large-scale fabrication of a superhydrophobic 5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance. *Royal Society of Chemistry*, v. 5, p. 29639–29646, 2015.