
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Avaliação da morfologia micro-nanométrica e resistência à corrosão de revestimentos super-hidrofóbicos desenvolvidos em liga de alumínio 5052.

Rafael G. C. da Silva^a, Maria I. C. Malta^b, Wagner D. O. De Araujo^c, Severino L. U. Filho^d, Sara H. de Oliveira^e, Magda R. S. Vieira^f.

Abstract

Aluminum and its alloys present increase important in materials engineering due to their excellent strength-weight ratio, thermal and electrical conductivity, excellent machinability, easy accessibility and corrosion resistance. However, the presence of halide ions, especially Cl⁻, dissolved in water may penetrate the natural oxide layer of the aluminum alloy and destroy the passivity of the metallic material at localized points, and may cause a great environmental impact especially in marine environments. Inspired by the water-repellent effect of lotus leaf, superhydrophobic surfaces have been studied as an alternative to inhibit corrosion. Therefore, it became the aimed of the work to develop and evaluate the best condition for obtaining the 5052 aluminum alloy superhydrophobic coating by acidic attack in HCl (2M) for 5, 10 or 15 minutes and treatment with zinc nitrate in alkaline medium, followed by immersion in ethanolic stearic acid solution at 1% m/V. By to the applied methodology, it was possible to obtain superhydrophobic coatings in all conditions of acid etching time. However, the best results of contact angle (160.90°) and corrosion resistance were obtained for 10 minutes.

Keywords: superhydrophobicity, 5052 aluminum alloy, micro-nanometric morphology, contact angle, corrosion resistance.

Resumo

O alumínio e suas ligas têm apresentado uma crescente importância na engenharia de materiais devido a sua excelente relação força-peso, condutividade térmica e elétrica, excelente usinabilidade, fácil acessibilidade e resistência à corrosão. Contudo, a presença de íons halogenetos, especialmente Cl⁻, dissolvidos em água pode penetrar na camada de óxido natural da liga de alumínio e destruir a passividade do material metálico em pontos localizados, podendo causar um grande impacto ambiental especialmente em meios marinhos. Inspirado no efeito de repelência à água da folha de lótus, as superfícies super-hidrofóbicas têm sido estudadas como alternativa de inibir a corrosão. Logo, tornou-se objetivo do trabalho

^a Mestrando, Engenheiro Químico – Universidade Federal de Pernambuco

^b Mestranda, Engenheira Mecânica – Universidade Federal de Pernambuco

^c Graduando, Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Pernambuco

^d Prof. Doutor, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal de Pernambuco

^e Prof^a. Doutora, Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco

^f Prof^a. Doutora, Química – Universidade Federal de Pernambuco

desenvolver e avaliar a melhor condição de obtenção do revestimento super-hidrofóbico em liga de alumínio 5052 através de ataque ácido em HCl (2M) por 5, 10 ou 15 minutos e tratamento com nitrato de zinco em meio alcalino, seguido de imersão em solução etanólica de ácido esteárico à 1% m/V. Pela metodologia aplicada foi possível obter revestimentos super-hidrofóbicos em todas as condições de tempo de ataque ácidos estudados, entretanto para o tempo de 10 minutos foram obtidos os melhores resultados de ângulo de contato (160.90°) e resistência à corrosão.

Palavras-chave: super-hidrofobicidade, liga de alumínio 5052, morfologia micro-nanométrica, ângulo de contato, resistência à corrosão.

Introdução

O alumínio e suas ligas, têm apresentado uma crescente importância na engenharia de materiais, pois tem sido aplicado cada vez mais na engenharia estrutural e seu uso tem abrangido diversos setores como: estruturas espaciais, revestimentos, pontes, em estruturas situadas em ambiente úmido, indústria de petróleo e na indústria de transportes (1,2,3). Contudo, a presença de íons halogenetos, especialmente Cl^- , dissolvidos em água pode penetrar na camada de óxido natural da liga de alumínio e destruir a passividade do material metálico em pontos localizados (4). Inspirado no efeito de repelência à água da folha de lótus, as superfícies super-hidrofóbicas têm sido estudadas como alternativa de inibir a corrosão, aumentando, assim, as aplicações das ligas de alumínio nos campos da engenharia, como na construção naval e engenharia oceanográfica (5, 6, 7).

Uma superfície é dita super-hidrofóbica (SHF) quando o ângulo de contato é superior a 150° , fazendo com que uma gota de água role e não molhe a superfície. Por conta dessa característica, as superfícies SHF podem apresentar propriedades de anticongelamento, redução de arrasto do fluido, anti-biofouling e de anticorrosão (8). O ângulo de contato é o ângulo (Θ) entre a interface líquido-sólido e a linha tangente no ponto de contato do sólido, líquido e gás. Quando $\Theta < 90^\circ$ a superfície é classificada como hidrofílica, já quando $\Theta > 90^\circ$ a superfície passa a ser classificada como hidrofóbica (9).

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar a melhor condição de obtenção de revestimentos super-hidrofóbicos aplicados sobre a liga de alumínio 5052, por meio da modificação da superfície em três etapas (ataque ácido, tratamento com nitrato de zinco em solução alcalina e aplicação de agente redutor de energia de superfície), visando alcançar uma estrutura morfológica micro-nanométrica e melhores propriedades de resistência à corrosão.

Metodologia

O substrato metálico de estudo foi a liga de alumínio 5052. Foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 20 mm x 20 mm x 3 mm, os quais foram submetidos ao processo de lixamento em lixas d'água na granulometria de #320, #600 e #1200. Após a etapa de preparação da superfície, todas as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool isopropílico e acetona por 5 min cada. Posteriormente, as amostras foram secas ao ar quente por 3 min.

Após o processo de limpeza, os corpos de prova foram imersos em solução de HCl (2M) por 5, 10 ou 15 min. Em seguida foram lavados em ultrassom com água destilada e acetona por 3 min cada. Posteriormente, os respectivos corpos de prova foram imersos em solução de nitrato de zinco hexahidratado (0,1M) com hidróxido de amônio por 3 h à temperatura de 70°C. As amostras foram novamente lavadas em água destilada e submetidas à secagem ao ar ambiente. Para obtenção da superfície super-hidrofóbica, os corpos de prova foram imersos em solução etanólica de ácido esteárico (1% m/V) por 1,5 h à temperatura ambiente. Por fim, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 80 °C durante 2 h.

A morfologia das superfícies foi analisada por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do modelo Hitachi TM 3000. O ângulo de contato foi determinado através de um tensiômetro óptico (Biolin scientific attension), a partir de imagens obtidas pelo software OneAttension 3.0. Para essa medida utilizou-se uma gota de água destilada vertida sobre a superfície do material à temperatura ambiente, com volume de 10 µl. Para determinação do ângulo de contato foi adotado o valor médio de 5 medidas em diferentes localizações da amostra.

As medições eletroquímicas foram realizadas em duplicata em solução de NaCl (3,5%), utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos: um eletrodo de trabalho (de 1cm²), um eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) usado como eletrodo de referência. Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 302N), a partir da interface com o NOVA 1.11. As curvas de polarização foram medidas potenciostaticamente com uma taxa de varredura de 0.001 V/s, e o intervalo de medição, compreendido entre +1,9 V a -1,3 V. A medida foi efetuada após 24 h de exposição da superfície do eletrodo de trabalho ao eletrólito, visando estabelecer uma condição de estabilidade.

Resultados e discussão

A fabricação de superfícies SHF inclui dois passos: primeiro, produção de rugosidade superficial em micro/nanoescala; segundo, modificação da superfície estrutural com substâncias químicas com baixa energia de superfície (10).

Estudando a rugosidade em alumínio, RUIZ-CABELLO *et al.* (2017) também utilizaram HCl, contudo a concentração utilizada pelos pesquisadores foi de 4M (11). No presente estudo foi utilizada uma solução de HCl à 2M em temperatura ambiente. A Figura 1 mostra a morfologia da superfície da liga de alumínio 5052 antes e após ataque ácido para as diferentes condições de tempo investigadas.

Na Figura 1 (a) observa-se a superfície da liga de alumínio 5052 lixada, sendo possível observar marcas na direção vertical decorrentes do processo de lixamento utilizado para uniformizar a superfície e obter uma rugosidade superficial inicial. Na Figura 1 (b), (c) e (d) verifica-se uma superfície modificada após os 5, 10 e 15 min de ataque ácido, respectivamente, pela presença de rugosidade representada pelas escavações em microescala. Assim como encontrado por XIANG *et al.* (2017) em substrato de aço, o aumento do tempo de imersão, tornou maior e mais profunda o número de trincas e escavações, causadas pela corrosão do alumínio na presença do ácido, que pode ser representada pela equação 1 (12,13):

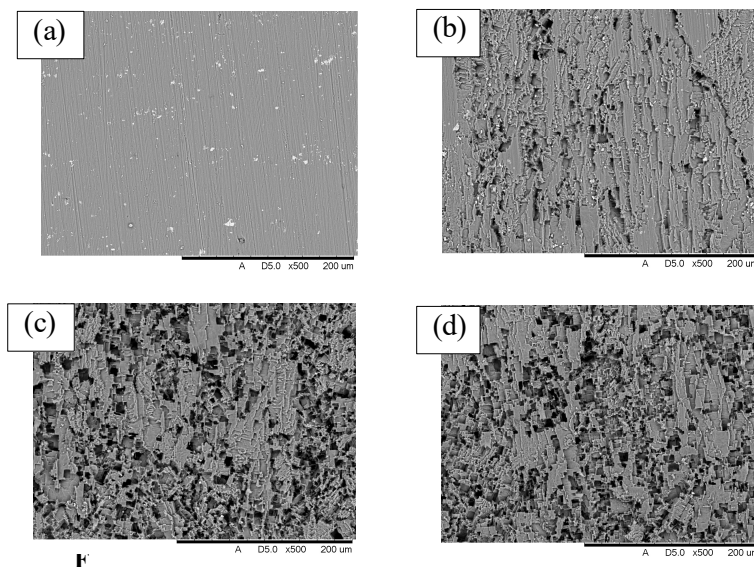
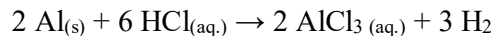


Figura 1 – Imagens de MEV aumentada em 500x da superfície da liga de alumínio 5052 antes e após ataque ácido. (a) lixada; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min.

As amostras que ficaram imersas em HCl (2M) por 5, 10 e 15 min serão identificadas nas etapas seguintes como 5-HCl, 10-HCl e 15-HCl, respectivamente. O gráfico a seguir mostra a perda de massa percentual ($\Delta\text{massa}\%$) dos corpos de prova em função dos tempos de ataque ácido estudados. Ficou constatado uma baixa perda de massa com valores que variaram de 0,33% a 1,05% para os tempos de 5 e 15 min, respectivamente. Valores elevados de perda de massa não são interessantes para aplicação industrial, pois ocasionam perda econômica, proveniente do desperdício de material.

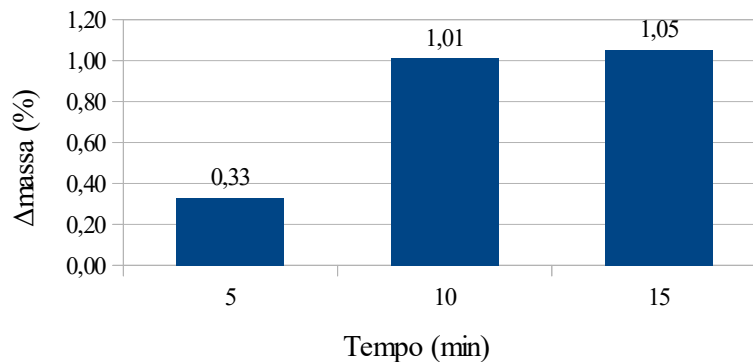


Figura 2 – Perda de massa dos corpos de prova em função do tempo em HCl (2M)

A Figura 3 apresenta as imagens de MEV com aumento de 2500x da superfície após procedimento de modificação química com nitrato de zinco em meio alcalino para todas as condições de tempo estudadas.

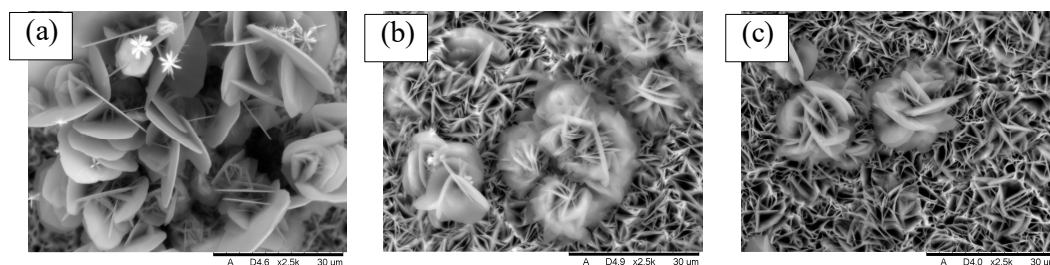


Figura 3 – Superfície da liga de alumínio 5052 após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia. (a) 5-HCl; (b) 10-HCl; (c) 15-HCl.

Como pode ser observado na Figura 3, em todos os substratos há presença de uma camada de revestimento poroso com morfologia de flores de tamanho micrométrico e plaquetas distribuídas ao longo da superfície, com espessura de parede nanométrica. Morfologia semelhante foi obtida por GUO, WANG e WANG (2011), que associaram esses depósitos à formação de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, sendo formados a partir da reação do nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio. As hidrotalcitas são utilizadas como materiais adsorventes e para aumentar a área superficial, sua estrutura é representada por $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2 \cdot (NO_3)_x \cdot yH_2O$ (14,15).

A Figura 4 mostra as imagens de MEV com aumento de 1800x da superfície dos corpos de prova da etapa seguinte, de imersão em ácido esteárico.

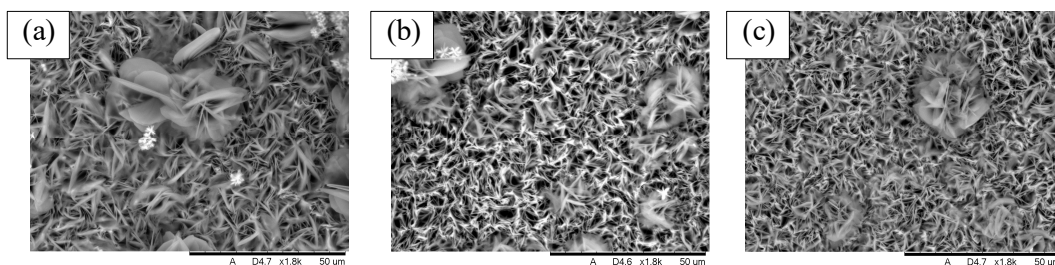


Figura 4 – Superfície da liga de alumínio 5052 após tratamento com ácido esteárico. (a) 5-HCl; (b) 10-HCl; (c) 15-HCl.

Nota-se, em uma resolução menor, que as morfologias de flores e plaquetas da camada porosa continuam distribuídas ao longo da superfície, não havendo uma alteração significativa da morfologia da superfície em todas as amostras, uma vez que a função do ácido esteárico não é realmente de modificar fisicamente a superfície e sim de modificar apenas quimicamente, repelindo a água. O grupamento polar do ácido esteárico (grupo carboxila) interage com a superfície modificada com nitrato de zinco e a cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, direciona-se de forma oposta, para fora da superfície, proporcionando uma redução da energia de superfície conforme pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 5, que mostra a medição do ângulo de contato para diferentes condições de superfície.

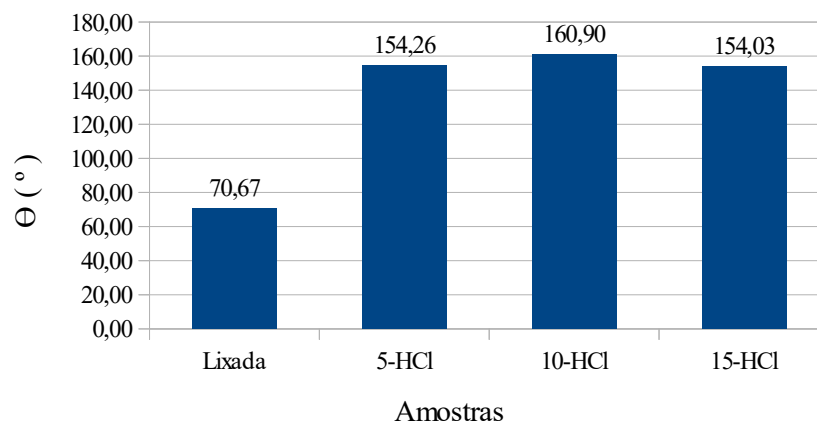


Figura 5 – Evolução do ângulo de contato.

Analisando a Figura 5 é possível constatar que o valor médio do ângulo de contato para a superfície lixada foi menor que 90° e para as demais amostras foi superior a 150° , caracterizando as superfícies como hidrofílica e super-hidrofóbicas, respectivamente. A combinação entre rugosidade e ação do agente redutor de energia de superfície que apresentou o melhor ângulo de contato foi a amostra com tempo de imersão de 10 minutos em HCl (2M), para as amostras 5-HCl e 15-HCl o valor foi praticamente o mesmo. A Figura 6 mostra as imagens mais representativas das medições dos ângulos de contato das superfícies.

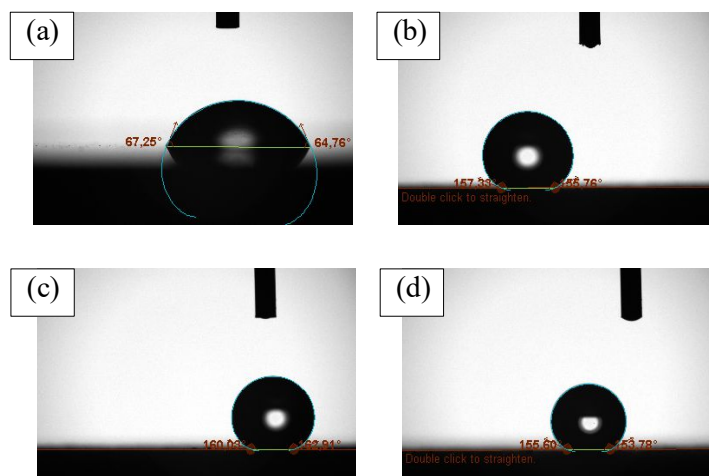


Figura 6 – Imagens mais representativas das medições dos ângulos de contato das superfícies. (a) Lixada; (b) 5-HCl; (c) 10-HCl; (d) 15-HCl.

Após revestir os corpos de prova e caracterizá-los como super-hidrofóbicos, foi avaliado sua propriedade anticorrosiva através da polarização linear em meio salino de NaCl (3,5% m/V). A Figura 7 mostra as curvas de polarização anódica e catódica das amostras SHF comparadas à liga de alumínio 5052, apenas lixada.

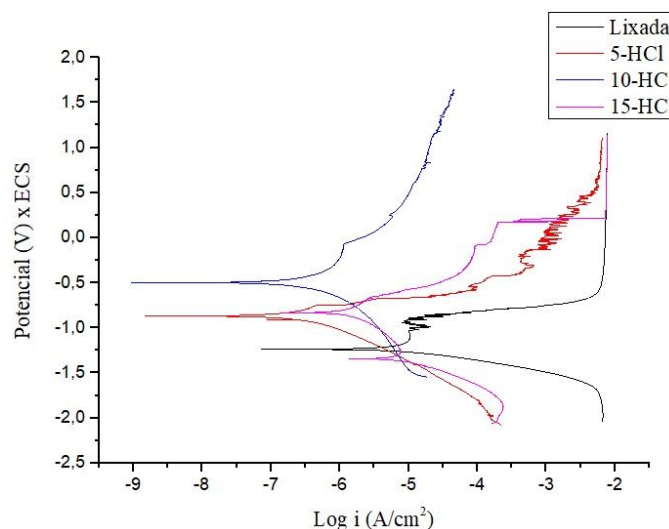


Figura 7 – Curvas de polarização das amostras SHF e da liga de alumínio 5052 lixada

A curva de polarização obtida para o corpo de prova lixada apresentou comportamento típico do alumínio, onde se tem uma pequena zona ativa, seguida por uma zona de passivação e posterior zona de transpassivação, que é associada à ocorrência de corrosão localizada devido à presença dos íons cloretos que conseguem dissolver a camada de óxido natural. As curvas de polarização de todas as amostras super-hidrofóbicas indicaram melhores propriedades de resistência à corrosão na presença de meio salino quando comparada à amostra apenas lixada. Entre as amostras SHF, a 10-HCl apresentou os melhores resultados, sendo obtido potencial de corrosão mais positivo e menor valor de densidade de corrente, conforme o potencial aplicado.

Resultados semelhantes foram relatados por Li *et al.* (2015), que fabricaram superfícies SHF em liga de alumínio 5052 através de ataque ácido com HCl à 4M e utilização do silano como agente redutor de energia de superfície. Os pesquisadores encontraram para o tempo de 5 min de imersão em ácido, o melhor valor de ângulo de contato (153°) e de resistência à corrosão em solução de 3,2% de água do mar estéril (16). Pesquisas realizadas por Lv *et al.* (2015), também relatam o comportamento anticorrosivo de superfícies SHF em solução de NaCl (3,5%). No estudo, foi utilizado alumínio puro modificado por NaClO para gerar a rugosidade superficial e silano como agente redutor de energia de superfície, os pesquisadores conseguiram obter ângulos de contato de $165,4^\circ$ (17). Os silanos atuam como agentes redutores de energia de superfície de forma eficiente, conforme relatado nas pesquisas anteriormente citadas, contudo, o seu custo é muito superior quando comparado ao do ácido esteárico, que foi o composto investigado no presente estudo.

Conclusões

Através da metodologia simples aplicada foi possível obter revestimentos super-hidrofóbicos em todas as amostras da liga de alumínio 5052. Pode-se notar que a rugosidade em micro/nanoescala é um fator relevante para fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos, uma vez que para cada condição de imersão em HCl (2M) combinados com

procedimentos idênticos de modificação química da superfície, foram obtidos resultados diferentes de ângulo de contato e resistência à corrosão. Maior valor de ângulo de contato foi obtido para a amostra que permaneceu 10 minutos em HCl à 2M (10-HCl) para obtenção da rugosidade superficial, alcançando-se valor de ângulo de contato superior a 160°. Também por apresentar a maior repelência a água, a amostra 10-HCl foi a que se mostrou mais resistência à corrosão ao meio salino aquoso. A análise de MEV indicou que a morfologia superficial alcançada foi bastante favorável para a obtenção de superfícies SHF. Escavações em microescala geradas pelo ataque ácido, seguidas de depósitos de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, com morfologia de flores de tamanho micrométrico e plaquetas distribuídas ao longo da superfície com paredes em escala nanométrica, configuraram uma estrutura hierárquica micro-nanométrica que favoreceu a obtenção do fenômeno de super-hidrofobicidade em todas as amostras.

Referências bibliográficas

- (1) FENG, R.; MOU, X.; CHEN, A. Tests of aluminium alloy CHS columns with circular openings. **Thin-Walled Structures**, v.109, p. 113–131, Dec 2016.
- (2) OLAKAMI, E.O.; COCHRANE, R.F.; DALGARNO, K.W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties. **Progress in Materials Science**, v.74, p. 401–477, Oct. 2015.
- (3) SU, M.N.; YOUNG, B. GARDNER, L. The continuous strength method for the design of aluminium alloy structural elements. **Engineering Structures**, v.122, p. 338–348, Sept. 2016.
- (4) GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2011.
- (5) FERRARI, M.; BENEDETTI, A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 291–304, Aug. 2015.
- (6) MOKHTARI, S.; KARIMZADEH, F.; ABBASI, M. H.; RAEISSI, K. Development of super-hydrophobic surface on Al 6061 by anodizing and the evaluation of its corrosion behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 99–105, Sept. 2017.
- (7) RAJ, V.; RAJ, R.M. Self-cleaning performance of superhydrophobic hybrid nanocomposite coatings on Al with excellent corrosion resistance. **Materials Science and Engineering B**, v. 214, p. 87–97, Dec. 2016.
- (8) ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 621–633, 2008.
- (9) YAN, H.; YUANHAO, W.; HONGXING, Y. TEOS/Silane-Coupling Agent Composed Double Layers Structure: A Novel Super-hydrophilic Surface. **Energy Procedia**, v. 75, p. 349–354, Aug. 2015.
- (10) ZHANG, P.; LV, F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. **Energy**, v. 82, p.1068–1087, Mar. 2015.
- (11) Ruiz-Cabello, F.J.M.; Ibáñez-Ibáñez, P.F.; Gómez-Lopera, J.F; Martínez-Aroza, J.; Cabrerizo-Vilchez, M.; Rodríguez-Valverde, M.A. Testing the performance of superhydrophobic aluminum surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 508, p. 129–136, Dec. 2017.
- (12) XIANG, T.; ZHANG, M.; LI, C.; ZHENG, S.; DING, S.; WANG, J.; DONG, C.; YANG, L. A facile method for fabrication of superhydrophobic surface with controllable water adhesion and its applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 704. p.170–179, May 2017.

- (13)ESCOBAR, A.M.; LLORCA-ISERN, N. Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum. *Applied Surface Science*, v. 305, p. 774-782, June 2014.
- (14)GUO, Y; WANG, Q; WANG, T. Facile fabrication of superhydrophobic surface with micro/nanoscale binary structures on aluminum substrate. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 5831-5836, April 2011.
- (15)CARATÓN, A.R.G. **Desenvolvimento de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores na formação de óxidos mistos e suas aplicações em processos catalíticos de reforma de metano com CO₂**. 2011. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2011.
- (16) LI, X.W.; ZHANG, Q.X.; GUO, Z.; YU, J.G.; TANG, M.K.; HUANG, X.J. Low-cost and large-scale fabrication of a superhydrophobic 5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance. **RSC. Adv.**, v. 5, p. 29639-29646, 2015.
- (17)LV, D.; OU, J.; XUE, M.; WANG, F. Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 163-169, April 2015.

* * *