

OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO HIDROFÓBICO SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 204 E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

^aD. G. Sacilotto; ^bJ. Zoppas - Ferreira;

^{a, b} LACOR - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
Avenida Bento Gonçalves, 9500, Bloco IV, Prédio 74, sala 105, Bairro: Agronomia.
CEP: 91501970 - Porto Alegre, RS - Brasil, Telefone: (51) 3308, Ramal: 9425 /
daianasacilotto@gmail.com

RESUMO

Visando o aumento da resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 204, foi desenvolvido um revestimento hidrofóbico a partir de uma solução sol-gel contendo água, etanol e o precursor viniltriétoxissilano nos percentuais de 48:48:4%, respectivamente. Quatro sistemas foram estudados variando dois parâmetros: o tempo de hidrólise do silano na solução sol, em 2 e 24 horas, e a modificação da rugosidade superficial do substrato pelo processo de jateamento, comparando-o com o substrato liso. O aumento da resistência à corrosão conferida ao aço inoxidável pelo filme hidrofóbico foi verificado pelo ensaio de polarização potenciodinâmica e névoa salina. As técnicas de perfilometria e ângulo de contato foram utilizadas para verificar a rugosidade superficial e a hidrofobicidade do filme desenvolvido, respectivamente. Conclui-se que o maior ângulo de contato obtido, utilizando o substrato jateado com a solução de 24 horas de hidrólise do silano, fornece maior proteção ao substrato devido à menor molhabilidade.

Palavras-chave: revestimento hidrofóbico, resistência à corrosão, ângulo de contato, rugosidade superficial.

INTRODUÇÃO

A molhabilidade de uma superfície, geralmente, é classificada em hidrofílica e hidrofóbica. Superfícies com caráter hidrofílico são facilmente molhadas quando em contato com a água ou soluções aquosas devido ao baixo ângulo de contato (CA),

menor que 90° , formado entre a partícula de água e a superfície do substrato. No entanto, superfícies hidrofóbicas apresentam ângulos de contato superiores a 90° , e, conseqüentemente, a água é facilmente repelida da superfície quanto maior o ângulo de contato. Dois parâmetros influenciam no desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas: a rugosidade do substrato e a sua composição química⁽¹⁾⁽²⁾. As propriedades que estes revestimentos proporcionam têm despertado a atenção de muitas pesquisas acadêmicas e industrial. Dentre as principais propriedades, destacam-se: auto-limpeza⁽³⁾⁽⁴⁾, anti-gelo⁽⁵⁾⁽⁶⁾, anti-aderente⁽⁷⁾, anti-corrosão⁽⁸⁾⁽⁹⁾ e separação de água – óleo no tratamento de efluentes⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

Existem dois modelos teóricos que descrevem a influência da rugosidade do substrato em relação à hidrofobicidade de uma superfície: de Wenzel⁽¹²⁾ e Cassie – Baxter⁽¹³⁾. Wenzel menciona que a partícula de água interage entre as ranhuras superficiais proporcionadas pela rugosidade, enquanto que o modelo de Cassie – Baxter menciona que, devido à presença de ar entre os picos e vales, a superfície não é completamente molhada pela água, sendo assim, repelida mais facilmente da superfície. Entretanto, a rugosidade superficial obtida utilizando processos manuais se ausenta da rugosidade regular, ou seja, não há controle eficaz da distância entre os picos e vales e do tamanho destes. Este estado conhecido como Efeito Pétala, ou ainda, como fase de transição entre os modelos de Wenzel e Cassie – Baxter descreve que a gota forma ângulos de contato superiores à 90° , porém possuem alto ângulo de histerese ou de adesão ao substrato. Este efeito deve-se a heterogeneidade da rugosidade que apresenta micro e nanoestruturas, aumentando a impregnação da gota ao substrato⁽¹⁴⁾.

Este trabalho reporta o desenvolvimento de um filme hidrofóbico sobre o substrato de aço inoxidável AISI 204 e a influência da rugosidade superficial no ângulo de contato. Ensaio de névoa salina e polarização potenciodinâmica foram realizados para verificar a eficiência do filme hidrofóbico na proteção do substrato contra à corrosão. Análises de perfilometria ótica e ângulo de contato foram realizados a fim de inspecionar a rugosidade obtida pelo processo de jateamento e a hidrofobicidade conferido pelo filme do silano viniltrióxido (VTES), respectivamente. Os resultados obtidos foram comparados com amostras de aço inoxidável AISI 204 sem revestimento para verificar a eficiência do filme hidrofóbico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Chapas de aço inoxidável AISI 204 foram utilizadas como substrato (5cm x 4cm). O processo de jateamento com partículas de óxido de alumina 50 μm foi realizado, em algumas amostras, para a obtenção da rugosidade superficial utilizando o equipamento Basic Master - Renfert. O processo de desengraxe e ativação dos substratos foram realizados utilizando o desengraxante alcalino comercial Saloclean 667N. A deposição do revestimento foi realizada utilizando a técnica de dip-coating (Elevador de Discos MA 765 Marconi) permanecendo 2 minutos na solução sol. A solução sol - gel foi preparada utilizando o silano viniltriétoxissilano (VTES – Aldrich Chemistry), 4%, água e álcool etílico na proporção 48:48 v/v e ácido acético para o ajuste do pH para 4. Dois tempos de hidrólise do silano VTES foram estudados, 2 horas e 24 horas, na solução sol. A cura do filme foi realizada em estufa a 150°C durante 60 minutos.

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 correspondem à média calculada do ângulo de contato de 5 gotas em cada corpo de prova (CP) da triplicata. A Rugosidade superficial desenvolvida pela técnica de jateamento e do substrato liso foram verificadas utilizando o perfilometro ótico – Bruker. O ensaio de polarização potenciodinâmica 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. Foi utilizada a solução de NaCl 0,1M (pH 6,0) como eletrólito, a temperatura ambiente, com exposição de uma área de 0,6 cm^2 do eletrodo de trabalho. O ensaio de Polarização Potenciodinâmica foi realizado após 5 minutos de potencial em circuito aberto (OCP) para a estabilização do potencial após imersão do substrato na solução. O intervalo de varredura foi de -0,4 V até +0,5 V, com velocidade de varredura de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O ensaio de corrosão acelerada, névoa salina, foi monitorado durante 3048h (4 meses e meio) 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 foi realizado em solução de 50 g/L de NaCl a 35°C de acordo com as normas ASTM B 117 e NBR 8094.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as nomenclaturas atribuídas para a identificação das amostras estudadas.

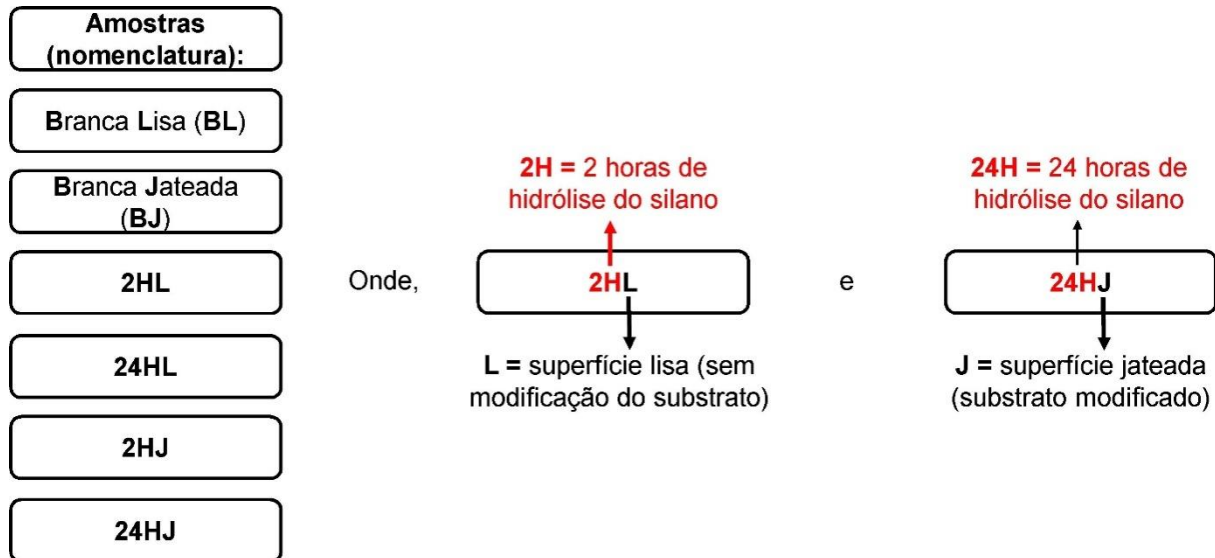


Figura 1. Abreviação da nomenclatura das amostras estudadas.

A Figura 2 mostra o perfil da rugosidade superficial dos substratos liso e jateado do aço inoxidável AISI 204.

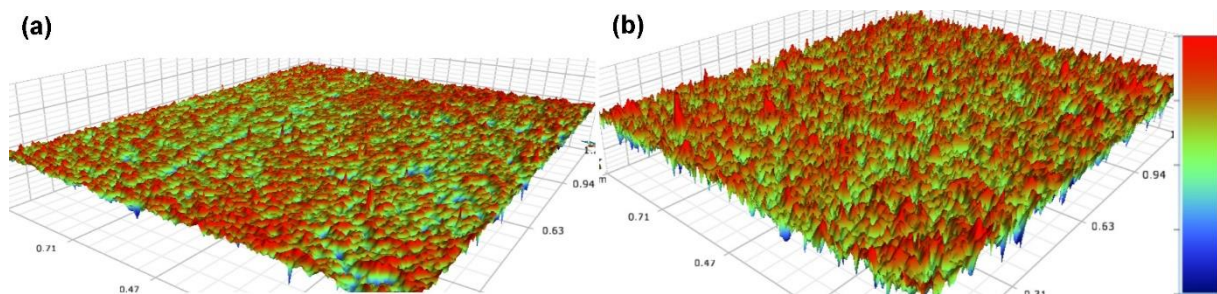


Figura 2. Perfilometria óptica superficial do substrato (a) liso e (b) jateado.

A rugosidade superficial do substrato liso, observada na Figura 2 (a), apresenta maior heterogeneidade segundo a escala de cores, indicando que há regiões que apresentam picos mais acentuados, em vermelho, e regiões com vales, em azul, muito expressivos. Esta irregularidade, de forma heterogênea, entre regiões com alto e baixo relevo interferem no ângulo de contato apresentando como resultado maior molhabilidade do substrato pela água. Entretanto, o processo do jateamento produz uma rugosidade mais homogênea, apresentando picos distribuídos em toda a superfície. Ainda que devido ao processo de jateamento ser realizado

manualmente não haja um controle de distância e o tamanho entre os picos e os vales.

A verificação da influência da morfologia superficial sobre o ângulo de contato pode ser observada na Figura 3, para os diferentes substratos e tempos de hidrólise do silano VTES estudado.

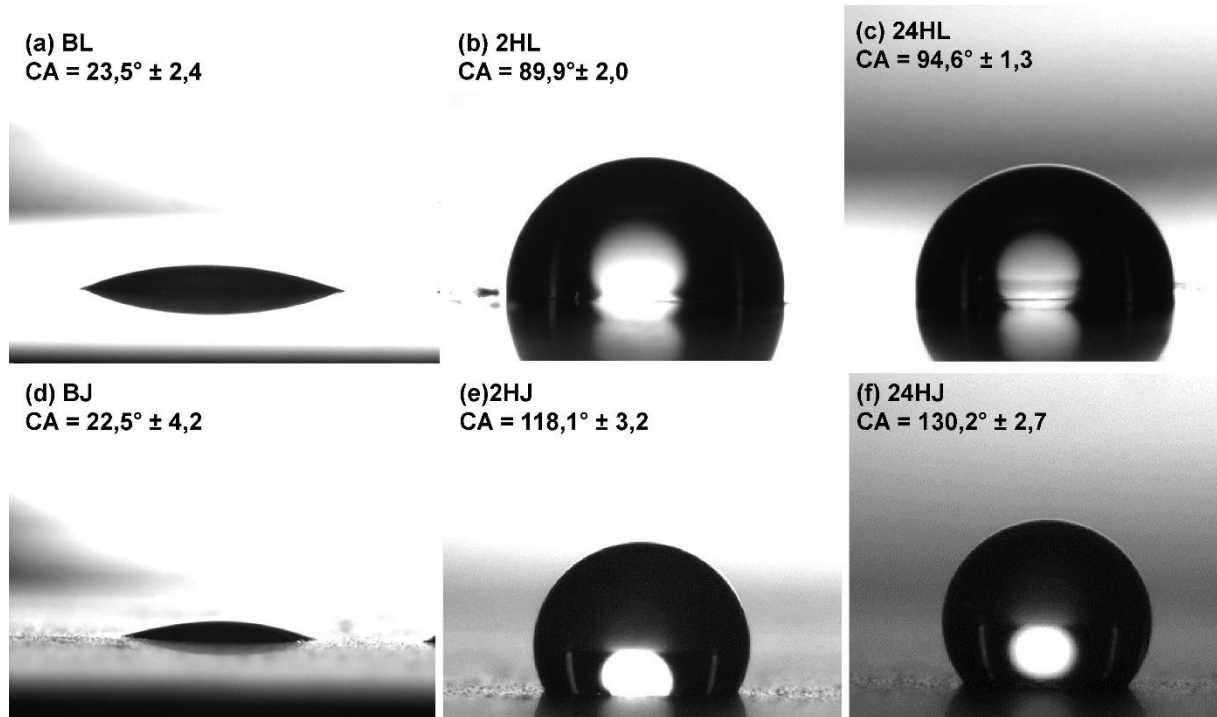


Figura 3. Ângulo de contato das amostras sem revestimento (BL e BJ) e as amostras revestidas com o filme de 2 horas de hidrólise (2HL e 2HJ) e com 24 horas de hidrólise (24HL e 24HJ).

Através da Figura 3, 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) devido à influência da rugosidade superficial como mencionado nas teorias de Wenzel⁽¹²⁾ e Cassie-Baxter⁽¹³⁾. As imagens (a) e (d) mostram o ângulo de contato formado sobre os substratos sem revestimento, demonstrando comportamento de superfícies hidrofílicas com ângulos de 23,5° para a superfície lisa e 22,5° para a superfície jateada. Entretanto, quando ambas superfícies são revestidas com a solução de 2 horas de hidrólise, nota-se uma mudança drástica no comportamento, obtendo-se superfícies hidrofóbicas para ambos os casos. Assim sendo, a amostra (e) apresenta-se muito mais hidrofóbica, ou seja, um ângulo de contato maior em relação ao substrato liso (b) 2HL, apresentando respectivos CA's de 118,1° e 89,9°.

Ressaltando esta definição, quando da análise das amostras com 24 horas de hidrólise, percebe-se um aumento no ângulo de contato, ainda maior, quando comparado com as amostras de 2 horas de hidrólise. A amostra (c) 24HL apresentou um CA de 94,6°, 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°, ou seja, 12° mais hidrofóbico que a amostra 2HJ e 35,6° maior que a amostra 24HL.

A Tabela 1 mostra o ensaio de corrosão acelerado, em névoa salina, avaliado durante 3048h. Para este ensaio, as arestas das amostras foram isoladas para evitar qualquer interferência das regiões mais ativas do substrato. 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.

Tabela I. Ensaio de Névoa Salina, durante 3048h, das amostras com e sem a superfície modificada.

Tempo(h)	216	288	504	1344	1368	1392	1824	1920	1944	2256	2280	2568	3048
BN	V0	V1	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3
BJ	V0	V1	V3	V3	V3	V4	V4	V4	V4	V4	V4	V4	V4
2HN1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HN2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HN3	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
24HN1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HN2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HN3	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	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3

Nota-se que em 288h de ensaio os substratos sem revestimento apresentaram corrosão vermelha (BL e BJ), passando para o grau de corrosão V3 em 504h. Enquanto que os substratos com revestimento e suas triplicatas mantiveram-se intactas até 1368 horas. Observa-se que apenas alguns dos substratos jateados começaram a apresentar pontos de corrosão (24HJ3, 2HJ2 e 24HJ2). A presença de corrosão nestes substratos é atribuída ao fissuramento do filme de silano, a presença de regiões sem a deposição homogênea do revestimento no substrato ou ainda, devido a presença de picos com distâncias heterogêneas, contribuindo que partículas de água permaneçam impregnadas em pontos localizados do

substrato⁽¹⁴⁾. Conseqüentemente, um tempo maior de interação do eletrólito com o substrato irá existir, pois a gota da solução não deslizará facilmente nestas regiões.

O gráfico da Figura 4 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras brancas com superfície lisa e jateada. A amostra BL apresenta menor densidade de corrente de corrosão que a amostra BJ, indicando que a superfície jateada torna o substrato mais ativo. Verifica-se também que o potencial de corrosão da amostra BJ é maior que a amostra BL. Estas análises permitem concluir que o jateamento afeta negativamente na proteção do substrato ao comparar com o substrato sem revestimento de superfície lisa.

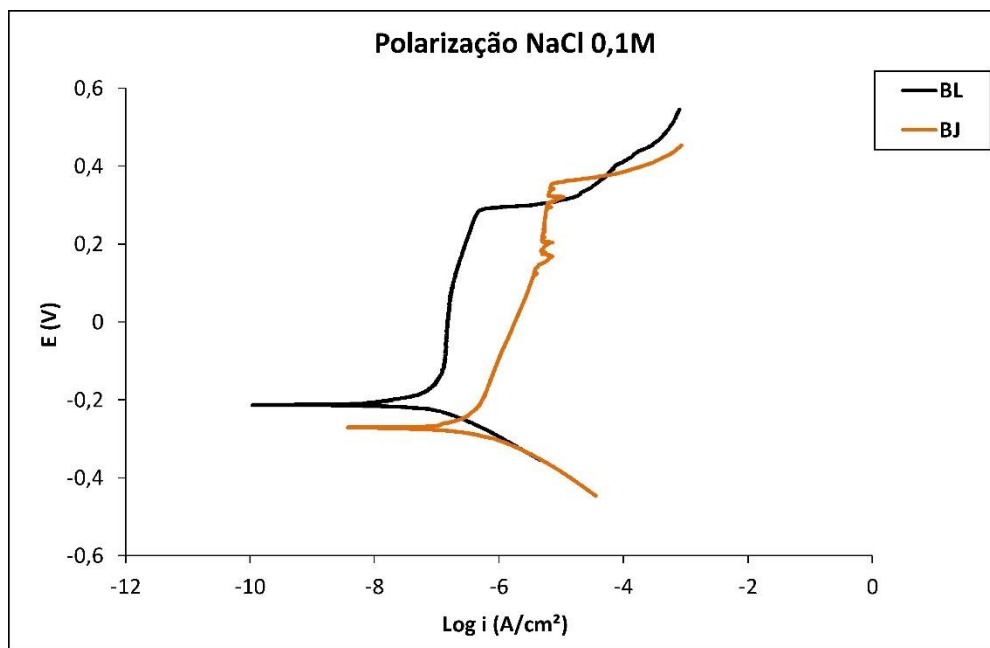


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem revestimento com a superfície lisa e jateada.

A Figura 5 apresenta as curvas de polarização das amostras revestidas com a solução de silano e da amostra BL, uma vez que esta possui melhores propriedades anticorrosivas do que a amostra BJ. Ressalta-se que os ensaios de polarização foram analisados após 144h (7 dias) depois do preparo dos corpos-de-prova.

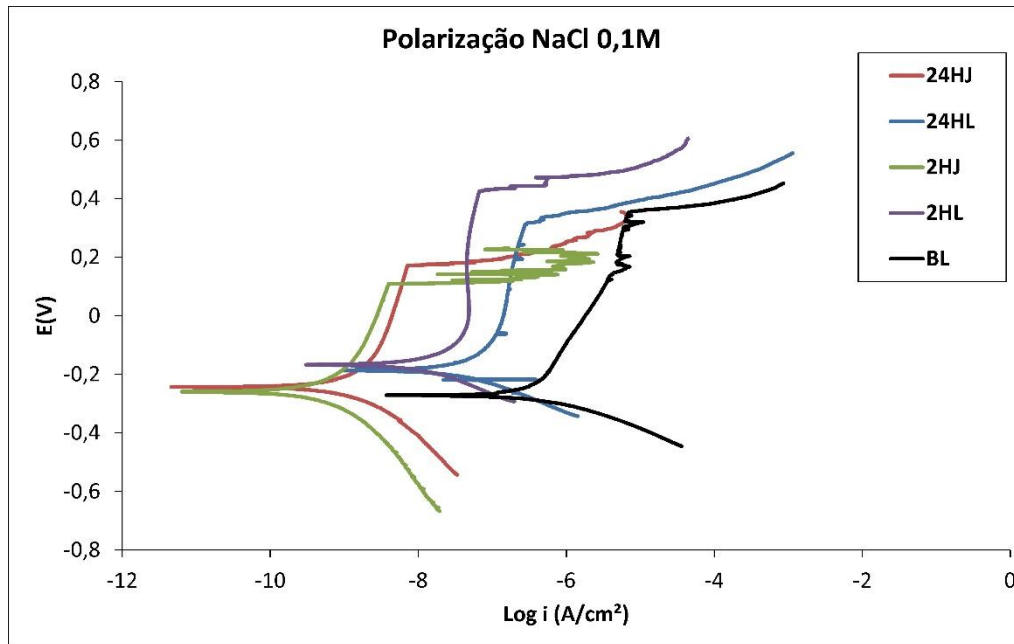


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras revestidas com a solução precursora de 24 horas de hidrólise, 2 horas de hidrólise e a amostra branca com a superfície lisa.

Analisando o gráfico observa-se três comportamentos distintos entre as amostras. Os CP 24HJ e 2HJ, os quais apresentaram maior ângulo de contato, possuem menor densidade de corrente de corrosão do que as amostras com revestimento e superfície lisa. No entanto, o valor do potencial de corrosão apresenta-se semelhante ao substrato sem revestimento. Nota-se que a região anódica passiva das amostras com superfície jateada é menor que as amostras com superfície lisa.

As amostras 24HL e 2HL apresentaram curvas semelhantes, mas a amostra 2HL apresentou menor corrente de corrosão que a amostra 24HL. Entretanto, ambas as curvas de polarização apresentam menores densidades de corrente de corrosão comparando com o substrato sem revestimento. Os potenciais de corrosão destas amostras mostram-se mais anódicas que o substrato sem revestimento, devido ao filme de silano.

Observa-se que todas as amostras apresentam melhores propriedades anticorrosivas que o substrato sem revestimento. Porém, as amostras mais hidrofóbicas (24HJ e 2HJ) possuem menores densidades de corrente de corrosão devido ao melhor bloqueio do ataque da solução eletrolítica proporcionado pelo filme hidrofóbico.

CONCLUSÕES

Observando a análise de ângulo de contato conclui-se que a utilização do substrato rugoso com o tempo de hidrólise de 24 horas do silano permite a obtenção de filmes mais repelentes a soluções aquosas quando comparadas com o substrato liso, estando de acordo com as teorias apresentadas por Cassie-Baxter. Através do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina observa-se que o revestimento hidrofóbico fornece excelente proteção ao aço inoxidável, aumentando drasticamente a durabilidade das amostras quando expostos a ambientes salinos. Entretanto, a não uniformidade do jateamento pode conduzir a regiões onde a deposição do silano não é efetiva e desencadeando uma zona propícia à corrosão.

O ensaio de polarização potenciodinâmica mostrou que o substrato liso, sem revestimento, apresenta menor densidade de corrente de corrosão que a amostra com a superfície jateada. Entretanto, quando da presença do filme de silano, as amostras com maior ângulo de contato (24HJ e 2HJ) apresentaram menores densidades de corrente de corrosão do que os substratos lisos com revestimento (2HL e 24HL). Conclui-se que o revestimento desenvolvido utilizando o silano VTES possui grande potencial para proteção à corrosão do aço inoxidável AISI 204.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES, CNPq e PROPESQ - UFRGS.

REFERÊNCIAS

- (1) Dorrer, C.; Ruhe, J. Some thoughts on superhydrophobic wetting. *Soft Matter*, v.5, n.1, p.51-61, 2009.
- (2) Lafuma, A.; Quere, D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater.*, v.2, p.457-460, 2003.
- (3) Blossey, R.; Self - cleaning surfaces - virtual realities. *Nat. Mater.*, v.2, p.301-306, 2003.
- (4) Yoon, H.; Kim, H.Y.; Latthe, S.; Kim, M.W.; Al-Dey, S.; Yoon, S. A mechanically bendable superhydrophobic steel surface with self-cleaning and corrosion resistant properties. *J. Mater. Chem. A*, v.3, p.11403–11410, 2015.
- (5) Mishchenko, L.; Hatton, B.; Bahadur, V.; Taylor, J.A.; Et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. *ACS Nano.*, v.4, p.7699-7707, 2010.

- (6) Wang, N.; Xiong, D.S.; Deng, Y.L.; Shi, Y.; Wang, K. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability and corrosion resistance properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v.7, p.6260–6272, 2015.
- (7) Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Adv. Mater.*, v.14, p.1857-1860, 2002.
- (8) Chen, Y.; Chen, S.; Yu, F.; Sun, W. Et al. Fabrication and anti-corrosion property of superhydrophobic hybrid film on copper surface and its formation mechanism, *Surf. Interface Anal.*, v.41, p.872-877, 2009.
- (9) Gao, R.; Liu, Q.; Wang, J.; Zhang, X.F.; Yang, W.L.; Liu, J.Y.; Liu, L.H. Fabrication of fibrous szaibelyite with hierarchical structure superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy for corrosion protection. *Chem. Eng. J.*, v.241, p.352–359, 2014.
- (10) Zhang J.; Seeger, S. Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption. *Adv. Funct. Mater.*, v.21, p.4699-4704, 2011.
- (11) Zang, D.L.; Liu, F.; Zhang, M.; Niu, X.G.; Gao, X.G. Et al. Superhydrophobic coating on fiberglass cloth for selective removal of oil from water. *Chem. Eng. J.*, v.262, p.210–216, 2015.
- (12) Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, v.28, p.988–994, 1936.
- (13) Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, v.40, p.546–551, 1944.
- (14) Feng, L.; Zhang, Y.; Xi, J.; Et al. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, v.24, p.4114–4119, 2008.

DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC COATINGS ON STAINLESS STEEL AISI 204 AND EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE

ABSTRACT

Aiming to increase the corrosion resistance of stainless steel AISI 204, a hydrophobic coating was developed from a sol-gel solution containing water, ethanol and vinyltriethoxysilane as precursor in ratios of 48:48:4%, respectively. Four systems

were studied by varying two parameters: Silane hydrolysis time in the sun solution at 2 and 24 hours and modification of surface roughness of the substrate by sandblasting process and it was comparing with the flat substrate. The increase of corrosion resistance afforded by hydrophobic film on stainless steel was checked by potentiodynamic polarization and salt spray test. The profilometry and contact angle techniques were used to check the surface roughness and the hydrophobicity of the developed film, respectively. It follows that the greater the contact angle achieved using the etched substrate with the solution 24 hours of hydrolysis of the silane, provides better protection to the substrate due to lower wettability.

Key-words: hydrophobic coatings, corrosion resistance, contact angle, surface roughness.