



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Trabalho de Formatura

ASPERSAÇÃO TÉRMICA POR CHAMA DE MATERIAL POLIMÉRICO SOBRE ALUMÍNIO

Autor : Fábio Teodoro da Silva

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi

Co-Orientadora: Profa. Dra. Nicole Raymond Demarquette

Dezembro de 1999

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho, e em especial a:

FAPESP, pelo suporte financeiro através da bolsa de iniciação científica;

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi e Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette, que sempre estiveram dispostos a me ajudar a superar os desafios que surgiram;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros, Laboratório de Análises Térmicas, Laboratório de Junção e Laboratório de Cerâmicas, que estiveram presentes durante a realização do trabalho;

Aos meus pais e meus dois irmãos que sempre me apoiaram, desde o primeiro dia em que saí de casa para estudar em São Paulo;

E finalmente a Deus que, tenho certeza, sempre esteve presente em todos os momentos, de tristeza ou alegria, da minha vida.

Índice Geral

ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABELAS.....	6
RESUMO DO PLANO INICIAL.....	7
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
1.1. RECOBRIMENTO POR ASPERSÃO TÉRMICA	8
1.2. PRINCIPAIS MÉTODOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	10
1.2.1. <i>Aspersão por Chama</i>	10
1.2.2. <i>Aspersão por Arco Elétrico</i>	11
1.2.3. <i>Aspersão por Plasma</i>	12
1.3. MECANISMOS DE ADESÃO.....	14
1.3.1. <i>Teoria da Ancoragem Mecânica</i>	14
1.3.2. <i>Teoria de Difusão</i> :.....	14
1.3.3. <i>Teoria Eletrônica</i> :	15
1.3.4. <i>Teoria de Adsorção</i>	15
1.4. REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO COM MATERIAL POLIMÉRICO.....	16
1.5. PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO.....	17
1.5.1. <i>FPL (Forest Products Laboratory)</i>	18
1.5.2. <i>PAA (Phosphoric Acid Anodization)</i>	18
1.5.3. <i>CAA (Chromic Acid Anodization)</i>	19
2. OBJETIVOS.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1. MATERIAIS	22
3.2. PREPARAÇÃO SUPERFICIAL	22
3.3. IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO	25
3.3.1. <i>Espectroscopia Infravermelha</i>	26
3.3.2. <i>Análise Térmica</i>	26
3.3.3. <i>Determinação de Peso Molecular</i>	28
3.3.4. <i>Densidade no Estado Fundido</i>	30
3.4. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	31
3.4.1. <i>Gota Pendente</i>	32
3.4.2. <i>Gota Sessil</i>	33
3.5. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE POR ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS	35
3.6. TRABALHO DE ADESÃO.....	38
3.6.1 <i>Trabalho de Adesão Termodinâmico</i>	38
3.6.2. <i>Trabalho de Adesão Mecânico</i>	39

4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	42
4.1. PREPARAÇÃO SUPERFICIAL	42
4.2. IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO	44
4.2.1. Espectroscopia Infravermelha.....	44
4.2.2. Análise Térmica.....	47
4.2.3. Determinação de Peso Molecular	49
4.2.4. Densidade no Estado Fundido	51
4.3. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	52
4.3.1. Gota Pendente.....	52
4.3.2. Gota Séssil	56
4.4. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE POR ESCA (XPS).....	60
4.5. TRABALHO DE ADESÃO.....	64
4.5.1. Trabalho de Adesão Termodinâmico.....	64
4.5.2. Trabalho de Adesão Mecânico.....	65
5. CONCLUSÕES	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

Índice de Figuras

FIGURA 1. MECANISMO DE SOLIDIFICAÇÃO DE UM MATERIAL ASPERGIDO [2]	9
FIGURA 2. PRINCÍPIO DA ASPERSÃO TÉRMICA POR CHAMA [3]	11
FIGURA 3. PISTOLA DE ASPERSÃO TÉRMICA POR CHAMA [4]	11
FIGURA 4. PRINCÍPIO DA ASPERSÃO TÉRMICA POR ARCO ELÉTRICO [3].....	12
FIGURA 5. PRINCÍPIO DA ASPERSÃO TÉRMICA POR PLASMA [3]	13
FIGURA 6. ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO UM MOLHAMENTO RUIM (A) E UM MOLHAMENTO BOM (B), PARA O ESPALHAMENTO DE UM REVESTIMENTO SOBRE UM SUBSTRATO.....	15
FIGURA 7. DESENHO ISOMÉTRICO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO TRATADA PELO PROCESSO FPL [8].....	18
FIGURA 8. DESENHO ISOMÉTRICO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO TRATADA PELO PROCESSO PAA [8]	19
FIGURA 9. DESENHO ISOMÉTRICO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO TRATADA PELO PROCESSO CAA [8]	19
FIGURA 10. SUPERFÍCIE DE AL TRATADA POR FPL. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO.....	23
FIGURA 11. SUPERFÍCIE DE AL TRATADA POR PAA, MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO	24
FIGURA 12. SUPERFÍCIE DE AL TRATADA POR CAA. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO	25
FIGURA 13. CURVA TEÓRICA DE UMA ANÁLISE DE DSC [11]	27
FIGURA 14. ESQUEMA DO CICLO TÉRMICO UTILIZADO.....	27
FIGURA 15. ILUSTRAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE AS MOLECULAS DE POLÍMERO E PARTÍCULAS DA FASE [13] .	29
FIGURA 16. ESQUEMA DA TÉCNICA DE GPC [13].....	29
FIGURA 17. DILATÔMETRO AO MERCÚRIO, UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE DENSIDADE.....	30
FIGURA 18. GEOMETRIA DE UMA GOT A PENDENTE [15]	32
FIGURA 19. ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NO MÉTODO DA GOT A PENDENTE.....	33
FIGURA 20. EXEMPLO DE UMA GOT A SÉSSIL DE UM LÍQUIDO EM EQUILÍBRIO SOBRE A SUPERFÍCIE DE UM SÓLIDO	34
FIGURA 21. EXEMPLO DO CÁLCULO DO ÂNGULO DE CONTATO PARA A IMAGEM DE UMA GOT A SÉSSIL DIGITALIZADA	35
FIGURA 22. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM ESPECTRÔMETRO DE FOTOEMISSÃO	36
FIGURA 23. EXEMPLO TÍPICO DE UM ESPECTRO DE FOTOEMISSÃO	37
FIGURA 24. CORPO DE PROVA COLADO COM ARALDITE, PARA DETERMINAÇÃO DO TRABALHO DE ADESÃO MECÂNICO	40
FIGURA 25. MICROGRAFIAS DE MEV OBTIDAS PARA AMOSTRA TRATADA PELO PROCESSO FPL	42
FIGURA 26. MICROGRAFIAS DE MEV OBTIDAS PARA AMOSTRA TRATADA PELO PROCESSO PAA	43
FIGURA 27. MICROGRAFIAS DE MEV OBTIDAS PARA AMOSTRA TRATADA PELO PROCESSO CAA.....	43
FIGURA 28. MICROESTRUTURA DO MATERIAL POLIMÉRICO DE REVESTIMENTO PARA ALUMÍNIO COM AUMENTO DE 20 VEZES	44
FIGURA 29. ESPECTROS INFRAVERMELHO PARA: a) RESINA CINZA VIRGEM; b) POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE; c) ÁCIDO ESTEÁRICO	45
FIGURA 30. ESPECTRO INFRAVERMELHO PARA O COMPONENTE SEPARADO ATRAVÉS DA DISSOLUÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO COM THF, A 70°C	46

FIGURA 31. ESPECTRO INFRAVERMELHO PARA O MATERIAL POLIMÉRICO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA.....	47
FIGURA 32. CURVA DE DSC PARA O MATERIAL POLIMÉRICO DE REVESTIMENTO.....	48
FIGURA 33. CURVA DE DSC PARA O COMPONENTE SEPARADO DA MISTURA POR DISSOLUÇÃO EM THF, A 70°C E PARA O ÁCIDO ESTEÁRICO PURO.....	48
FIGURA 34. CROMATOGRAMA PARA A RESINA VIRGEM ANTES DA DEPOSIÇÃO.....	50
FIGURA 35. CROMATOGRAMA PARA O MATERIAL POLIMÉRICO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA POR CHAMA SOBRE SUBSTRATO DE ALUMÍNIO	50
FIGURA 36. DENSIDADE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO	51
FIGURA 37. DENSIDADE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O ÁCIDO ESTEÁRICO.....	51
FIGURA 38. EXEMPLO TÍPICO DE UMA GOTA PENDENTE, APÓS ATINGIDO O EQUILÍBRIO MECÂNICO NA TEMPERATURA DE 130°C, PARA O MATERIAL POLIMÉRICO DE REVESTIMENTO	52
FIGURA 39. EVOLUÇÃO DO CÁLCULO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE PARA O ENSAIO DA GOTA PENDENTE, DE UMA AMOSTRA DO MATERIAL DE REVESTIMENTO	52
FIGURA 40. COMPARAÇÃO DAS ENERGIAS DE SUPERFÍCIE PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO, PARA POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PESO MOLECULAR SEMELHANTE) E ÁCIDO ESTEÁRICO PURO.....	54
FIGURA 41. MIGRAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE ÁCIDO ESTEÁRICO PARA A SUPERFÍCIE DA GOTA	55
FIGURA 42. EVOLUÇÃO DO CONTORNO DA GOTA DE PEBD, DURANTE O ENSAIO.....	55
FIGURA 43. EVOLUÇÃO DA GOTA SÉSSIL NO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO, PARA TEMPERATURA DE 120°C	56
FIGURA 44. EXEMPLO TÍPICO DA GOTA SÉSSIL DO MATERIAL POLIMÉRICO, NA TEMPERATURA DE 140°C, PARA O SUBSTRATO DE ALUMÍNIO (ESQUERDA) E PARA O SUBSTRATO DE ALUMINA (DIREITA)	57
FIGURA 45. VARIAÇÃO DAS ÁREAS SÓLIDO/LÍQUIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO	60
FIGURA 46. ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO, OBTIDO PELO ENSAIO DE ESCA, PARA A AMOSTRA EM PÓ.....	61
FIGURA 47. ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO, OBTIDO PELO ENSAIO DE ESCA, PARA A AMOSTRA DE GOTA PENDENTE A 120 °C	62
FIGURA 48. ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO, OBTIDO PELO ENSAIO DE ESCA, PARA A AMOSTRA DE GOTA PENDENTE A 150 °C	62
FIGURA 49. MIGRAÇÃO DE ÁCIDO ESTEÁRICO NA INTERFACE DE ADESÃO ENTRE O MATERIAL DE REVESTIMENTO E O ALUMÍNIO	64
FIGURA 50. FOTO DO MEV PARA UMA SUPERFÍCIE DO MATERIAL DE REVESTIMENTO QUE SOFREU UMA PREPARAÇÃO QUÍMICA	65

Índice de Tabelas

TABELA 1. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO, LIMPEZA E DESOXIDAÇÃO	23
TABELA 2. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO, ATAQUE QUÍMICO FPL.....	23
TABELA 3. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO, PAA.....	24
TABELA 4. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO, CAA	25
TABELA 5. VALORES DE RUGOSIDADE MÉDIA PARA OS CORPOS DE PROVA QUE FORAM REVESTIDOS PARA ENSAIO DE TRAÇÃO	42
TABELA 6. RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE PESO MOLECULAR	49
TABELA 7. RESULTADOS DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE ATRAVÉS DO MÉTODO DA GOTA PENDENTE, PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO.....	53
TABELA 8. RESULTADOS DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE ATRAVÉS DO MÉTODO DA GOTA PENDENTE, PARA O ÁCIDO ESTEÁRICO PURO	53
TABELA 9. RESULTADOS DOS ÂNGULOS CONTATO PELO MÉTODO DA GOTA SÉSSIL, PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO NO ALUMÍNIO E NA ALUMINA, A 120°C	57
TABELA 10. RESULTADOS DOS ÂNGULOS CONTATO PELO MÉTODO DA GOTA SÉSSIL, PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO NO ALUMÍNIO E NA ALUMINA, A 130°C	57
TABELA 11. RESULTADOS DOS ÂNGULOS CONTATO PELO MÉTODO DA GOTA SÉSSIL, PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO, ALUMÍNIO E NA ALUMINA, A 140°C	58
TABELA 12. RESULTADOS DAS ÁREAS SÓLIDO/LÍQUIDO PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO NO ALUMÍNIO E NA ALUMINA, A 120°C	59
TABELA 13. RESULTADOS DAS ÁREAS SÓLIDO/LÍQUIDO PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO NO ALUMÍNIO E NA ALUMINA, A 130°C	59
TABELA 14. RESULTADOS DAS ÁREAS SÓLIDO/LÍQUIDO PARA O MATERIAL DE REVESTIMENTO NO ALUMÍNIO E NA ALUMINA, A 140°C	59
TABELA 15. CONCENTRAÇÕES ATÔMICAS PARA OS ELEMENTOS ENCONTRADOS NA AMOSTRA EM PÓ NÃO ENSAIADA, E NAS DUAS AMOSTRAS QUE PASSARAM PELO ENSAIO DA GOTA PENDENTE POR 4 HORAS, NUMA ATMOSFERA DE ARGÔNIO DE ALTA PUREZA	61
TABELA 16. VALORES DAS ENERGIAS DE LIGAÇÃO (EM eV) DOS COMPONENTES DOS PRINCIPAIS PICOS FOTOELÉTRICOS DE CAROÇO, PARA UMA AMOSTRA EM PÓ NÃO ENSAIADA, E DUAS AMOSTRAS QUE PASSARAM PELO ENSAIO DA GOTA PENDENTE POR 4 HORAS, NUMA ATMOSFERA DE ARGÔNIO DE ALTA. AS PORCENTAGENS EM PARÊNTESIS REFEREM-SE ÀS QUANTIDADES RELATIVAS DE CADA COMPONENTE DE UM DETERMINADO PICO	63
TABELA 17. VALORES CALCULADOS PARA O TRABALHO DE ADESÃO, ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DE YOUNG- DUPRÉ.....	65
TABELA 18. VALORES OBTIDOS PARA O TRABALHO MECÂNICO ATRAVÉS DO ENSAIO DE TRAÇÃO	66

Resumo do Plano Inicial

Atualmente são muito utilizadas as técnicas de proteção superficial com a finalidade de prolongar a vida útil de um equipamento, evitando a perda de material por algum tipo de desgaste. Essa proteção pode ser feita com a deposição de um revestimento que tenha uma maior resistência ao mecanismo de desgaste preponderante. A deposição é realizada por vários processos, sendo a aspersão térmica um dos mais importantes. Os materiais utilizados nas coberturas podem ser metálicos, cerâmicos, e mais recentemente, tem se desenvolvido o uso de materiais poliméricos para esse fim. A escolha do processo de aspersão térmica é função basicamente da natureza do material empregado. Para polímeros, por exemplo, o mais viável é a aspersão térmica por chama. Além disso, vários materiais metálicos podem ser revestidos, como o alumínio por exemplo. Os metais utilizados como substratos geralmente sofrem um pre-tratamento superficial, afim de garantir uma melhor adesão do material de revestimento, por microancoragem mecânica. Isto também se aplica no caso do revestimento de alumínio com material polimérico que vem substituindo os processos convencionais de pintura, uma vez que não envolve produtos orgânicos voláteis durante o processo de deposição.

Neste trabalho, inicialmente foi feita a identificação e caracterização do material polimérico de revestimento por diversas técnicas. Posteriormente foram realizadas medidas da energia de superfície por duas técnicas, gota pendente e gota séssil, seguidas de análises de superfície. Os resultados destes ensaios foram utilizados para investigar prováveis modificações na estrutura molecular dos polímeros, que tiveram alguma influência na adesão deste material no alumínio. Em seguida foram depositadas camadas desse polímero sobre o alumínio, através do processo de aspersão térmica por chama convencional. As energias de adesão para a interface alumínio/polímero foram medidas através do trabalho de adesão termodinâmico e trabalho de adesão mecânico, e comparadas.. Ainda foram feitas tentativas de preparações superficiais do substrato de alumínio, com a utilização de diferentes soluções químicas para gerar camadas de óxidos (Al_2O_3) com morfologias distintas.

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Recobrimento por Aspersão Térmica

A superfície de um equipamento, quando exposta a um determinado meio, pode sofrer degradação. A degradação superficial é definida como um processo que resulta em uma mudança nas propriedades do material, reduzindo sua capacidade de desenvolver uma função requerida. Em metais essa degradação pode ser conhecida como desgaste. Neste caso é ocasionada por movimentação relativa do conjunto e/ou através de ataque químico. Uma forma de minimizar a perda de material por este tipo de degradação é promover a modificação da superfície do material atingido, que pode ser feita pela deposição de camadas de outro material que resista melhor ao mecanismo de desgaste existente. Outros propósitos da aplicação de um revestimento podem ser meramente estéticos, ou de algum caráter funcional, como proteção à corrosão e/ou oxidação, isolamento/condução térmica ou elétrica, ajustes dimensionais em peças antigas, entre outras.

A aplicação de um revestimento sobre a superfície de um material pode ser realizada através de processos de aspersão térmica [1]. Esses processos necessitam de uma fonte de calor de alta energia, na qual o material de cobertura é injetado na forma de pó, arame ou vareta.

Durante a deposição ocorre a fusão ou amolecimento das partículas do material de revestimento que adquirem uma forma esférica enquanto são empurradas a alta velocidade em direção ao substrato. Em seguida, o impacto de alta energia na superfície do material provoca um achatamento dessas partículas, formando uma estrutura lamelar que depende dos parâmetros do revestimento e da sua viscosidade. Finalmente as partículas se resfriam e aderem nas irregularidades da superfície. As coberturas termicamente aspergidas possuem um certo grau de porosidade. Porém como os poros são quase sempre fechados, o revestimento, acima de uma certa espessura, não sofre influência na sua impermeabilidade, protegendo o substrato do ambiente que provoca o desgaste.

Na aspersão térmica, a gota fundida, ao atingir uma superfície que não consegue “molhar”, tende a se espalhar devido à alta velocidade de impacto até formar uma camada de espessura monomolecular ou até se solidificar. Após curto período de tempo, a tensão

superficial passa a interferir e restringe o espalhamento. A parte mais externa da “poça” torna-se mais fina e, eventualmente, se rompe deixando uma gota esférica no centro e um anel de gotículas menores ao seu redor. Assim, é muito importante levar em consideração a tensão superficial do material fundido sobre o substrato.

Um outro caso pode ocorrer quando a distância entre a fonte de aspersão e o substrato é muito pequena. As partículas podem não estar completamente fundidas durante o trajeto até a superfície. Ao atingi-la, espalham o líquido depositado, deixando ao seu redor um vazio.

Considerando-se a deposição como um fenômeno que envolve gotas, deve-se levar em conta a possível retração durante a solidificação ou formação de agregados por ação da tensão superficial. Filmes de óxido também atuam sobre a tensão superficial prejudicando o espalhamento.

A Figura 1 mostra o processo de consolidação de um material depositado por aspersão térmica.

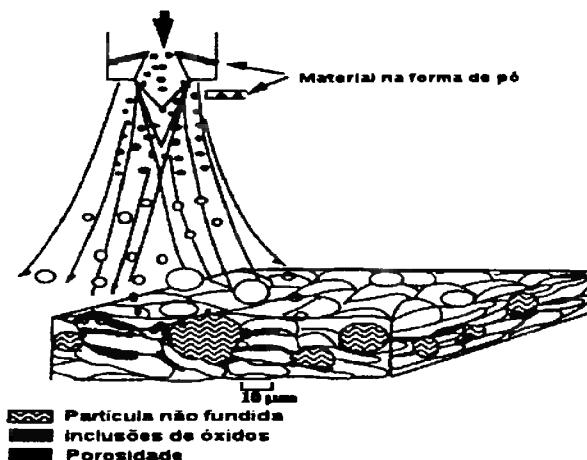


Figura 1. Mecanismo de solidificação de um material aspergido [2]

Posteriormente pode ser feito um tratamento do revestimento com a finalidade de otimizar suas propriedades, como por exemplo uma limpeza por jateamento, a fim de evitar a diminuição da resistência provocada por contaminação ou oxidação.

A adesão do material depositado ao substrato é muito dependente dos parâmetros usados no método de aspersão e do material do substrato. Geralmente a adesão diminui com o aumento da espessura da camada de revestimento, devido ao aumento das tensões residuais internas.

Entretanto a adesão é sensivelmente incrementada quando se realiza um tratamento especial da superfície antes da deposição. Esse tratamento pode ser feito através da formação de rugosidade mecânica na superfície, com óxidos ou carbonatos.

A aplicabilidade dos processos de aspersão depende basicamente do material de cobertura e da qualidade ou desempenho requeridos para o revestimento depositado. Já as propriedades desse revestimento dependem de um maior número de variáveis. Essas variáveis são: material utilizado para a cobertura, o material do substrato e o método de operação.

Vários materiais e métodos de cobertura podem ser usados para aspersão térmica. A escolha do material de cobertura e do processo de aspersão é feita de acordo com a intenção de uso do material revestido, seu tamanho e geometria, e a natureza do material da cobertura e do substrato.

Assim, devido a possibilidade de combinação dos vários materiais de substrato com os de revestimento, os processos de aspersão térmica possuem um grande número de aplicações possíveis, o que tem levado a um aumento contínuo de seu uso na indústria.

1.2. Principais Métodos de Aspersão Térmica

1.2.1. Aspersão por Chama

Esse processo utiliza uma chama, abastecida por uma mistura de gás combustível com oxigênio, como fonte de calor. Ele é usado na aspersão de metais e ligas, materiais cerâmicos e, mais recentemente, materiais poliméricos. O material a ser aspergido é impelido para dentro da chama, onde funde e é transformado em partículas muito finas que atingem a superfície do substrato devido à pressão dos gases queimados ou, em alguns casos, com a utilização de ar comprimido. O tipo de gás combustível, que geralmente é acetileno, propano ou hidrogênio, determina a temperatura da chama. A maior temperatura é atingida para a mistura de acetileno-oxigênio, que queima a 3.150°C, para uma regulagem de chama oxidante. A energia cinética dos gases de combustão e das partículas da aspersão dependem da energia térmica liberada durante a combustão e da pressão de aspersão. A Figura 2 mostra o esquema de funcionamento do método de aspersão térmica por chama.

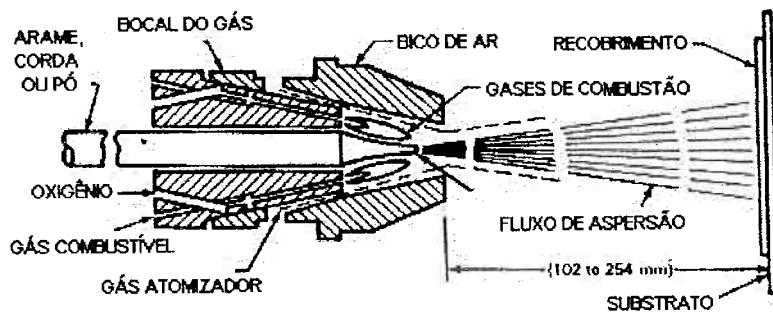


Figura 2. Princípio da aspersão térmica por chama [3]

Nesse processo, os materiais metálicos são utilizados na forma de pó e na forma de arame. Já os cerâmicos são injetados na forma de pó ou pastilhas sinterizadas a partir do pó. Os materiais poliméricos, por sua vez, são geralmente empregados somente na forma de pó.

Mais recentemente, têm-se desenvolvido novas técnicas para a aspersão por chama, como, por exemplo, aspersão por chama de alta velocidade (HVOF). Nesse método a combustão dos gases é realizada em uma câmara ampliada, que é geralmente resfriada. Os gases adquirem uma energia cinética maior e com isso as partículas da cobertura são empurradas a uma velocidade mais alta. Isso permite a deposição de camadas mais densas, com melhor adesão ao substrato. A Figura 3 mostra um aparelho de aspersão por chama

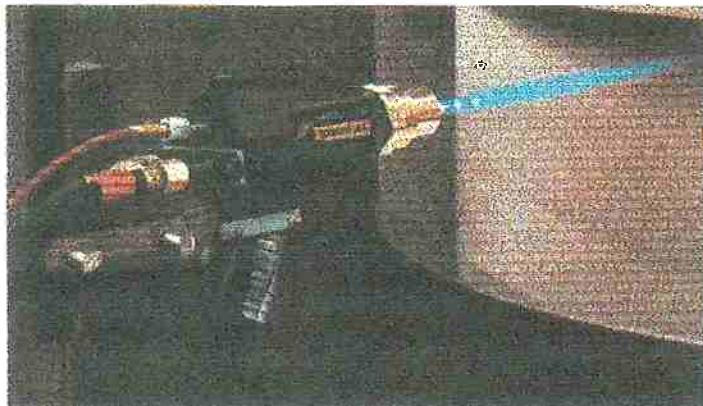


Figura 3. Pistola de aspersão térmica por chama [4]

1.2.2. Aspersão por Arco Elétrico

Nesse método, dois arames enrolados em bobinas, feitos de um material eletricamente condutor, são introduzidos a uma taxa controlada e formando um ângulo predeterminado dentro de uma pistola de aspersão. Em seguida, uma voltagem é aplicada, provocando o acendimento do arco elétrico entre os dois eletrodos. A temperatura dessa

fonte de energia pode atingir aproximadamente 4.000°C, causando a fusão dos dois arames. Uma corrente de gás, saindo do bocal da pistola, carrega as partículas do material fundido até a superfície a ser revestida. O controle da velocidade de alimentação garante uma fusão regular dos arames.

Esse processo é utilizado somente para a aspersão de materiais condutores, principalmente metais e ligas. A Figura 4 esquematiza o método de aspersão térmica por arco elétrico.

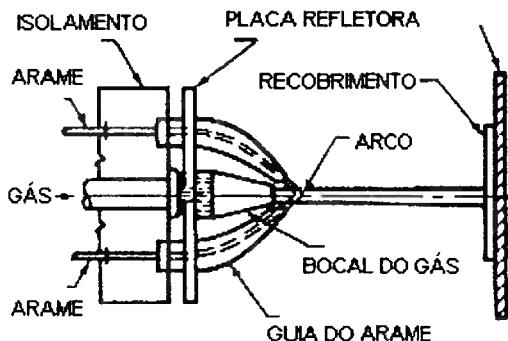


Figura 4. Princípio da aspersão térmica por arco elétrico [3]

Desenvolvimentos recentes nesse processo têm permitido a produção de coberturas de materiais metálicos refratários, através da utilização de vácuo ou de uma atmosfera inerte na operação de aspersão.

1.2.3. Aspersão por Plasma

Este é um método que tem se tornado muito importante por sua capacidade de produzir revestimentos com propriedades especiais. A fonte de calor consiste, nesse caso, de um arco elétrico dentro de um bocal. Esta fonte de calor é responsável pelo aquecimento de uma corrente de gás inerte, que pode ser obtida através de misturas de hélio, argônio, nitrogênio ou hidrogênio. Essa mistura sofre reações de ionização e recombinação, produzindo temperaturas que chegam a 20.000°C no núcleo da chama do plasma. O material da cobertura, na maioria das vezes em pó, é introduzido por meio de um gás transportador (geralmente argônio) para dentro do jato de plasma. Então as partículas do material fundem e são conduzidas para a superfície preparada do substrato. A Figura 5 mostra o funcionamento desse método.

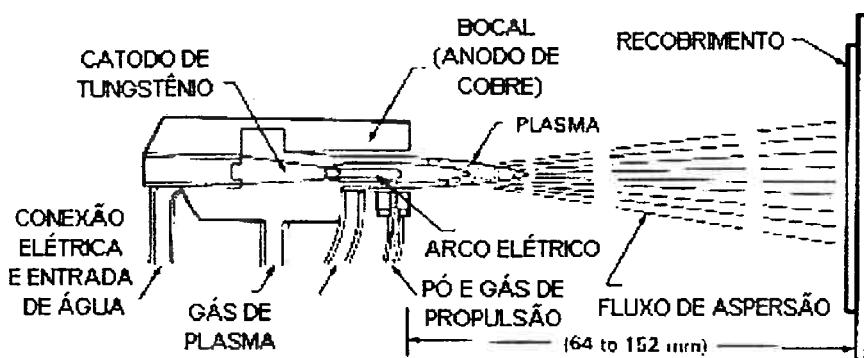


Figura 5. Princípio da aspersão térmica por plasma [3]

Atualmente existem alguns desenvolvimentos nesse processo através de mudanças das condições do meio (ar, gás inerte, vácuo, água) que determinam o tipo do combustor de plasma e modificam propriedades das partículas aspergidas, como, por exemplo, a velocidade. Essas mudanças propiciam a utilização desse método para aplicações particulares ou materiais especiais. Assim, existem algumas variantes do processo de aspersão térmica por plasma que já estão sendo bastante aplicadas, tais como: aspersão por plasma em vácuo, em gás inerte e aspersão por plasma na água.

Fazendo a comparação entre os três métodos apresentados pode-se dizer que a aspersão por chama convencional apresenta o potencial de aquecimento e a velocidade de partículas mais baixos de todos os processos de aspersão térmica, mesmo assim tem aplicações em diversas áreas. O HVOF tem as mais altas velocidades, porém as temperaturas máximas atingidas pelas partículas são limitadas pelas temperaturas dos gases de combustão. Na aspersão por arco elétrico as temperaturas de processamento são relativamente baixas, com velocidades intermediárias das partículas. Devido às baixas temperaturas dos gases de atomização esse processo pode ser utilizado para substratos de materiais termicamente sensíveis. Já a aspersão por plasma possui alta temperatura de processamento e é o mais flexível em termos de materiais, tanto para o revestimento como para o substrato. Uma outra vantagem está no fato de que, pela facilidade de se trabalhar em condições de gás inerte, esse é o método mais importante na consolidação de materiais reativos ao ambiente [2].

1.3. Mecanismos de Adesão

A resistência mecânica de um revestimento depende das energias de coesão e adesão. A adesão do material depositado ao substrato é muito dependente dos parâmetros usados no método de aspersão e do material do substrato.

Hoje em dia sabe-se que se as superfícies dos metais, para a aplicação de uma pintura ou de um revestimento, forem limpas, eliminando a contaminação superficial, e tiverem uma preparação mecânica (rugosidade), ou tratamento químico, uma boa resistência de adesão será obtida entre os materiais. Em muitos casos esse fenômeno de adesão pode ser entendido em termos de energia de superfície, de modelos de adsorção, de interações ácido-base ou pelo fato de que certas reações químicas ocorrem entre o material polimérico e as superfícies de metal cobertas com camadas de óxidos.

Foram propostas quatro teorias para se explicar o mecanismo de adesão [5]: *teoria de ancoragem mecânica, teoria de difusão, teoria eletrônica e teoria de adsorção*. Nenhuma destas teorias isoladamente explica a adesão de um modo geral, mas o conhecimento delas é muito importante para o entendimento dos requisitos básicos para uma boa adesão. Estas quatro teorias são brevemente expostas a seguir.

1.3.1. Teoria da Ancoragem Mecânica

Esta teoria propõem que a principal causa da adesão intrínseca está na ancoragem mecânica do revestimento nas irregularidades da superfície do substrato de adesão. Podem-se obter boas adesões em superfícies sem irregularidades e, ainda, há dúvidas se alguma penetração significativa ocorre em configurações de cavidades irregulares para promover a ancoragem adequada do revestimento. Porém, há sistemas onde a ancoragem mecânica demonstrou ter uma forte contribuição nas forças intrínsecas do revestimento. Trabalhos recentes mostraram que altas resistências de descolamento foram obtidas em adesão de polietileno a substratos metálicos, onde no substrato foi formado uma superfície de óxido muito rugosa.

1.3.2. Teoria de Difusão:

Esta teoria, estabelecida para explicar a adesão intrínseca de altos polímeros a si mesmos (autoadesão) e a outros polímeros, diz que existe uma difusão mútua de macromoléculas de polímeros através da interface de adesão. Esta difusão requer que moléculas gigantes possuam uma mobilidade suficiente e sejam mutualmente solúveis, ou seja, que tenham parâmetros de solubilidade com valores próximos. Portanto, onde os

parâmetros de solubilidade dos materiais não são similares, ou a interdifusão não é provável, este mecanismo não é importante.

1.3.3. Teoria Eletrônica:

Se o revestimento, ou adesivo, e o substrato possuem diferentes estruturas eletrônicas de bandas há, provavelmente, transferência de alguns elétrons, durante o contato, para balancear os níveis de Fermi, o qual resultará na formação de uma camada dupla de carga elétrica na interface. Esta teoria sugere que forças eletrostáticas surgidas desse nível de contato, ou potenciais de junção, podem contribuir de forma significativa para a adesão intrínseca.

Porém, existem grandes controvérsias a respeito de que essas forças eletrostáticas são mesmo uma causa importante ou somente um resultado.

1.3.4. Teoria de Adsorção

Esta teoria de adesão é muito aceita e propõe que, desde que um contato intermolecular suficientemente íntimo seja atingido para a interface, os materiais se aderirão por causa de forças de superfície atuando entre os átomos, nas duas superfícies. As mais comuns dessas forças são as de Van der Waals e são tratadas como ligações secundárias. A obtenção desse contato íntimo entre um adesivo (revestimento) e um aderendo (substrato) é conhecido como molhamento (Figura 6 [6]).

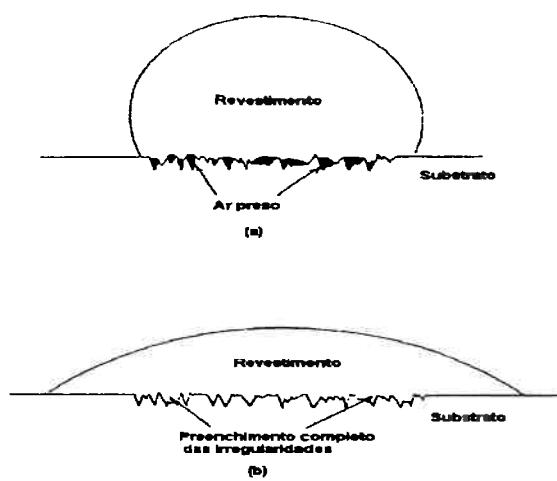


Figura 6. Ilustração mostrando um molhamento ruim (a) e um molhamento bom (b), para o espalhamento de um revestimento sobre um substrato

Além disso, reações químicas podem ocorrer e, portanto, ligações iônicas, covalentes e metálicas podem operar através da interface. Estes tipos de ligações podem

ser referidas como ligações primárias. Em alguns casos, somente a presença de alguns componentes alcalinos no material de revestimento é suficiente para modificar a configuração do óxido na superfície do substrato.

Apesar das evidências de que a adesão intrínseca vinda de forças de ligações secundárias sozinhas possam resultar em uma adesão adequada, muitos pesquisadores acreditam que a presença adicional de ligações primárias podem freqüentemente aumentar esta adesão.

É bom notar, que em alguns casos podem agir mais de um mecanismo de adesão. Assim, em um sistema onde ocorre ancoragem mecânica do material de revestimento sobre o substrato também pode existir uma adsorção seletiva das moléculas desse revestimento, de forma que as moléculas menores (maior reatividade) invadem os óxidos enquanto as maiores (menor reatividade) permanecem em concentrações mais altas na superfície. Essa adsorção seletiva, que ocorre em materiais poliméricos que não possuem ligações cruzadas, pode produzir uma camada limite fraca.

No caso em particular, do revestimento de alumínio com material polimérico, a adesão ainda não é muito bem entendida em termos de alguma dessas teorias.

1.4. Revestimento de Alumínio com Material Polimérico

Muitos polímeros termoplásticos e copolímeros podem ser aspergidos termicamente. Dentre esses, o polietileno pode ser facilmente obtido na forma de pó, que é um dos requisitos para a aspersão. Essa resina é utilizada em ambientes onde a neutralidade do material e sua resistência a solventes são muito requeridos.

A consolidação do material polimérico, fornecendo camadas densas e resistentes, depende de um aquecimento contínuo dessas camadas depois da deposição na superfície.

Camadas de plásticoaderidas ao alumínio são muito usadas em superfícies sujeitas a intemperismo ou a algum tipo de desgaste [7]. Podem também, com a colocação de pigmentos nas resinas, substituir a pintura convencional, por ser um processo que não precisa de solventes orgânicos para realizar sua função. Esse tipo de revestimento, se feito nas condições mais adequadas, tem uma durabilidade muito alta (cerca de dez anos). Além disso, o material pode ser estirado, encurvado, estampado e perfurado sem separação do revestimento.

O alumínio é um metal estrutural termodinamicamente reativo. Ele apresenta uma barreira de filme de óxido fortemente ligada a sua superfície e que é muito estável. Esse filme, apesar de muito fino (aproximadamente 1nm) é altamente efetivo na sua proteção contra corrosão.

Por esse motivo o revestimento de alumínio se torna extremamente atrativo, uma vez que o mecanismo de adesão do polímero ocorre, provavelmente, através de ancoragem mecânica com o filme de óxido superficial.

Existe uma correlação entre o tratamento da superfície com o desempenho da ligação. Estudos permitiram concluir que a durabilidade da adesão é sensivelmente aumentada quando a superfície de revestimento possui um certo grau de rugosidade [8]. Dessa maneira, a aplicação do revestimento pode ser otimizada pela preparação da superfície do alumínio.

1.5. Preparação da Superfície de Alumínio

Para o revestimento do alumínio com material polimérico pode-se utilizar diferentes processos de tratamento superficial, como [9]: jateamento com granulha ou crescimento de camadas de Al_2O_3 na superfície.

Neste trabalho empregou-se a técnica do crescimento de camadas de óxido de alumínio. Essa preparação da superfície do alumínio envolve a remoção das camadas-limite fracas de óxido e a posterior formação de uma camada estável, que será mecanicamente compatível com o revestimento [9].

O potencial de adesão está relacionado com a natureza detalhada da superfície mais externa do óxido, e não somente com a presença de um óxido. Essa camada deve ser forte o bastante para resistir a tensões, residuais ou aplicadas, que apareçam na interface de adesão.

Além disso, ela deve evitar a hidratação em ambientes úmidos, ou seja, o comportamento da ligação de adesão é função da interação mecânica entre o óxido e a cobertura, e da resistência da superfície do óxido à hidratação.

Alguns resultados sugerem que o crescimento do óxido ocorre devido à difusão de oxigênio através da camada de óxido, para a interface do metal.

O tipo de preparação da superfície depende do metal em questão. Porém, quase sempre o óxido é formado intencionalmente por ataque químico ou por anodização. Para o

alumínio existem três principais tipos de preparação, que resultam em morfologias de microrugosidades diferentes; os três métodos são apresentados a seguir.

1.5.1. FPL (Forest Products Laboratory)

É o tratamento de superfície mais antigo, porém o menos demorado. Ele se baseia em ataque químico com soluções de cromatos. Além de ser usado como uma preparação para o revestimento, ele também é empregado como um primeiro passo em outros processos, como PAA e CAA.

A morfologia do filme de óxido formado nesse tratamento consiste de uma cadeia de poros superficiais e filamentos no topo da camada. É essa rugosidade que vai fornecer o principal mecanismo de adesão na superfície do alumínio. A Figura 7 mostra a morfologia do óxido formado.

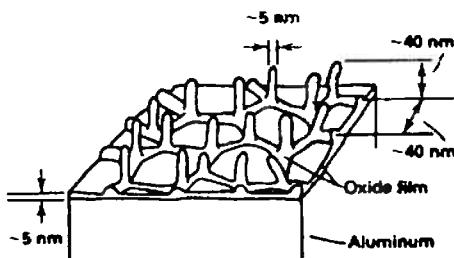


Figura 7. Desenho isométrico da superfície de alumínio tratada pelo processo FPL [8]

Quimicamente, o filme formado por FPL é o óxido Al_2O_3 , amorfó e com quantidades variadas de água adsorvida. Essa água pode ser retirada por aquecimento, exposição ao vácuo ou com a utilização de certos inibidores orgânicos de hidratação.

1.5.2. PAA (Phosphoric Acid Anodization)

Este método de preparação de superfície se baseia em uma anodização com ácido fosfórico feita a uma voltagem constante. Ele é mais indicado para aplicações críticas, uma vez que a adesão nessas superfícies é mais resistente a exposição em ambientes úmidos do que em superfícies preparadas por FPL.

O óxido formado tem um grau de rugosidade superior ao FPL. A morfologia consiste de uma rede de poros bem desenvolvida, acima de uma camada. Além disso, aparecem filamentos que se estendem dos poros. Este grau de microrugosidade pode fornecer uma ancoragem mecânica mais eficiente, porém isso só acontece se a resina polimérica penetrar completamente nos poros do óxido. A Figura 8 indica a morfologia da camada de óxido formada pelo tratamento PAA.

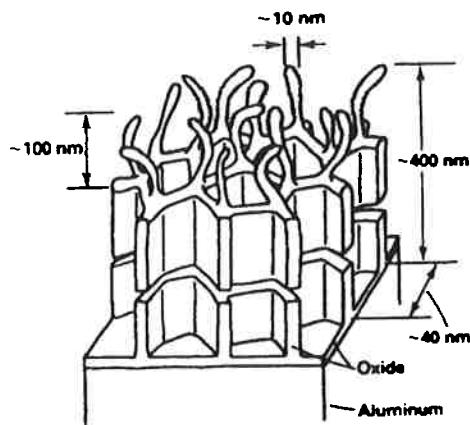


Figura 8. Desenho isométrico da superfície de alumínio tratada pelo processo PAA [8]

Quimicamente, o filme de PAA também é Al_2O_3 amorfado, apresentando, porém, uma monocamada de fosfato incorporada à superfície. Esse fosfato é responsável pela estabilidade inicial da superfície de PAA.

1.5.3. CAA (Chromic Acid Anodization)

É um processo utilizado principalmente para melhorar a resistência de superfícies de alumínio à corrosão. Nele, a voltagem aplicada na anodização não é constante no início do processo.

A estrutura obtida com o óxido é densa, possuindo colunas relativamente altas. A superfície externa dessa camada é bastante regular, com poros muito finos que aparecem entre as colunas. A espessura da camada é muito maior que aquela fornecida pelos outros métodos de tratamento. Como o óxido obtido é mais denso, esse tratamento oferece um potencial de ancoramento menor que o óxido de PAA. A estrutura obtida para a camada de óxido pode ser observada na Figura 9.

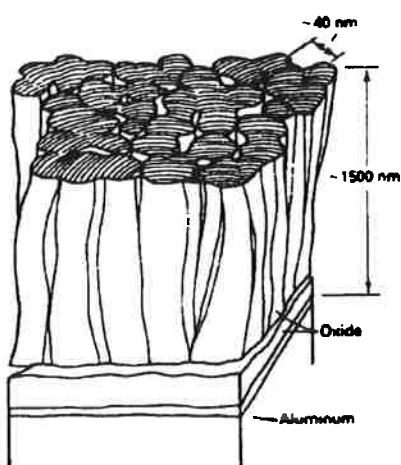


Figura 9. Desenho isométrico da superfície de alumínio tratada pelo processo CAA [8]

O óxido formado também é Al_2O_3 , porém, apesar da maior parte ser amorfa, há indicações de uma pequena parte cristalina. Dessa forma, o óxido de CAA é menos frágil e portanto menos suscetível a prejuízos mecânicos do que o óxido PAA.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivos principais:

- Identificação e caracterização de um material polimérico utilizado para aspersão térmica sobre alumínio, investigando mudanças possíveis, causadas no polímero depositado.
- Estudo do mecanismo de adesão e possíveis interações para a interface desse material no alumínio, através de medidas de energia de superfície e fenômenos de molhamento e espalhamento.
- Determinação do trabalho de adesão termodinâmico e mecânico do revestimento no alumínio.
- Aplicação de diferentes tratamentos de superfície em alumínio para deposição.

3. Materiais e Métodos

3.1. *Materiais*

Foram adquiridos pequenos tarugos de alumínio e material polimérico para revestimento, na forma de pó. Esse material foi doado pela empresa *Eutectic do Brasil Ltda.*, e seu nome comercial é *E + C Evertuff^{MR}*.

Posteriormente foi feita deposição do material polimérico pela empresa, por aspersão térmica por chama, sobre a superfície dos tarugos de alumínio, com diferentes preparações mecânicas.

3.2. *Preparação Superficial*

Houve dois tipos de preparação superficial para o alumínio: uma preparação mecânica e outra química.

Na preparação mecânica os tarugos foram lixados até lixa 600 inicialmente. Em seguida alguns foram polidos em politriz rotativa até 1µm com pasta de diamante e outros sofreram jateamento com granulhas de alumina.

Entre cada etapa as amostras eram lavadas com água e detergente. A rugosidade obtida para as três preparações foi medida em um perfilômetro da marca *Taylor-Hobson*, modelo *Surtronic 3⁺*, e posteriormente esses corpos de prova foram revestidos por aspersão térmica por chama, para os ensaios de trabalho de adesão mecânico.

Para a preparação química superficial, os corpos de prova foram cortados em espessuras de aproximadamente 5mm. Essas amostras foram lixadas, até lixa 600, e polidas até 1µm com pasta de diamante, a fim de eliminar marcas de usinagem.

Em seguida foram imersas em um bêquer com acetona e postas no ultra-som, durante dois minutos. Depois passaram por uma etapa de lavagem, com água destilada e deionizada, por um método de transbordamento, para limpeza (desengorduramento).

O primeiro tratamento, **FPL** (*Forest Products Laboratory*), foi constituído de duas partes: uma limpeza e desoxidação e o ataque químico propriamente dito.

A limpeza e desoxidação foi feita utilizando-se a solução descrita na Tabela 1. A duração da primeira parte desse tratamento foi de 10 minutos a uma temperatura de aproximadamente 76°C.

TABELA 1. Preparação de superfície de alumínio, limpeza e desoxidação

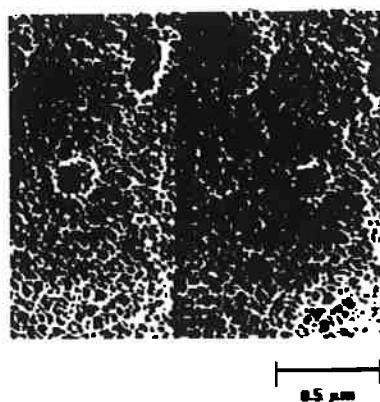
SUBSTÂNCIA	QUANTIDADE
Metasilicato de Sódio	3 partes
Hidróxido de Sódio	1,5 partes
Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio	0,5 partes
Água Destilada	133 partes

Em seguida as amostras foram lavadas com água destilada e submetidas ao ataque químico apresentado na Tabela 2, por 12 minutos a 68°C. A solução foi mantida em constante agitação. Ao término do tratamento as amostras foram novamente lavadas com água destilada.

TABELA 2. Preparação de superfície de alumínio, ataque químico FPL

SUBSTÂNCIA	QUANTIDADE
Ácido Sulfúrico (96%)	40ml
Dicromato de Sódio	11g
Alumínio	0,38g
Água Destilada	200ml

A morfologia do óxido de alumínio, na superfície das amostras, esperada para o FPL está apresentada na Figura 10. Este tratamento também foi utilizado como um pré-tratamento para os dois outros tratamentos.

**Figura 10.** Superfície de Al tratada por FPL, micrografia eletrônica de alta resolução

O tratamento seguinte, **PAA** (*Phosphoric Acid Anodization*), foi aplicado nas amostras com a solução da Tabela 3. A temperatura da solução foi de 25°C (ambiente) e a duração do tratamento foi 25 minutos.

TABELA 3. Preparação de superfície de alumínio, PAA

SUBSTÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
Ácido Fosfórico, H ₃ PO ₄ (85%)	100g/L
Voltagem (constante)	10,0 V

A voltagem foi aplicada através de uma fonte contínua. A amostra foi colocada como anodo, dentro de um recipiente de aço inoxidável com a solução, utilizado como catodo. A distância entre esses eletrodos foi de aproximadamente 5 cm e foi usada uma densidade de corrente de aproximadamente 11 mA/cm².

Após o tratamento, a amostra foi lavada com água deionizada, com pH entre 5,5 e 8,0. Esse procedimento de preparação superficial segue a norma ASTM D2651.

A morfologia esperada para o óxido resultante deste tratamento está apresentada na Figura 11. Esse filme de óxido cresce a partir do metal como uma parte integral do mesmo.

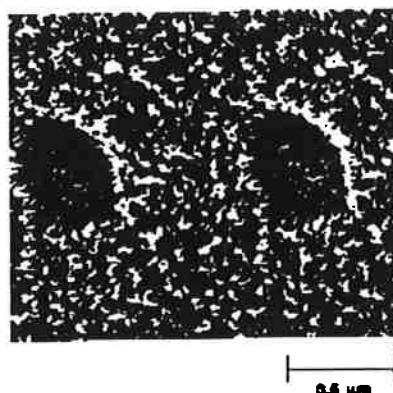


Figura 11. Superfície de Al tratada por PAA, micrografia eletrônica de alta resolução

A solução utilizada no terceiro tratamento, **CAA** (*Chromic Acid Anodization*), foi a solução descrita na Tabela 4. Este tratamento é semelhante ao PAA, diferenciando-se apenas no tipo de solução ácida, que ao invés de ácido fosfórico utiliza ácido crômico, e no comportamento da voltagem, que não é constante no início do tratamento.

TABELA 4. Preparação de superfície de alumínio, CAA

SUBSTÂNCIA	CONCENTRAÇÃO
Ácido Crômico, CrO ₃	80 g/L
Voltagem	3-5 V/min até 30 V

No CAA a temperatura utilizada foi de 35 °C e o tempo de tratamento de 30 min, após atingida a voltagem constante.

A seguir é apresentada a morfologia do filme de óxido resultante neste tratamento (Figura 12).

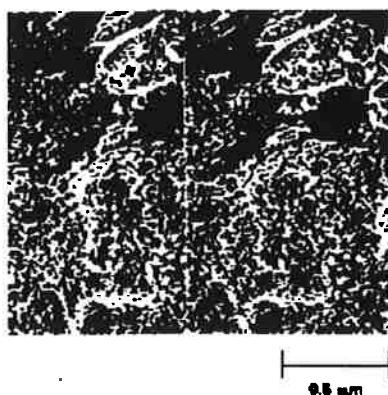


Figura 12. Superfície de Al tratada por CAA, micrografia eletrônica de alta resolução

3.3. Identificação e Caracterização do Material Polimérico

O material polimérico foi inicialmente analisado, antes e após sua deposição no substrato de alumínio. Os métodos utilizados para identificar e caracterizar os materiais foram:

- Espectroscopia IR;
- DSC (com dissoluções em solventes);
- GPC (*Gel Permeation Chromatography*).
- Densidade no Estado Fundido;
- Gota Pendente e Gota Séssil;
- ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

Todos esses métodos, assim como os procedimentos experimentais, foram descritos nas partes seguintes do trabalho.

A identificação e caracterização, antes e após a deposição dos materiais poliméricos, foram necessárias para:

- esclarecer a possível ocorrência de degradação térmica ou termólise, ou ainda oxidação do polímero. Isto é possível devido ao fato do material entrar em contato com temperaturas muito elevadas (ao redor de 3000°C), apesar do período de contato com a chama redutora durante o processo de aspersão térmica ser muito curto.
- explicar a possível ocorrência de interação química na interface de adesão polímero/ alumínio.

3.3.1. Espectroscopia Infravermelha

Nessa técnica o material é submetido a ação de um feixe de raios infravermelhos. Suas moléculas sofrem transições de estados quânticos correspondentes a duas energias internas diferentes.

A diferença de energia nesses estados é associada a uma freqüência de radiação emitida ou absorvida. Essa freqüência se relaciona a vibrações moleculares e a espectros de vibração-rotação. Dessa forma, a funcionalidade do material pode ser determinada [10].

Na identificação, o método utilizado para a obtenção dos espectros, ATR, apresenta uma reflexão total do feixe de infravermelho, depois de atravessar um prisma especial.

Foram feitos espectros infravermelho com várias leituras para cada amostra, sendo que o resultado foi a média dessas leituras. O aparelho utilizado para a pesquisa é da marca *Nicolet*, modelo *Protege 460 Magna-I.R. Technology*. Os espectros foram realizados na empresa Ambriex, representante do aparelho, por uma gentileza do fabricante.

Os picos dos espectros obtidos foram identificados usando-se uma tabela de bandas de absorção das radiações infravermelhas mais comuns para polímeros.

3.3.2. Análise Térmica

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) permite a determinação de temperaturas de transição de um material, como fusão, cristalização e transição vítrea, no caso de polímeros por exemplo. Além disso, as entalpias envolvidas nessas transições podem ser obtidas [11].

Durante o teste a amostra é colocada num cadinho e aquecida a uma velocidade constante. A temperatura da amostra é medida e comparada à temperatura de uma substância de referência, que não sofre transição térmica no intervalo de temperaturas

estudado. Essa substância de referência é colocada num cadinho similar ao cadinho da amostra, e é submetida ao mesmo ciclo térmico.

Quando a temperatura da amostra e da referência aumentam, pode-se ter:

- $T_{\text{amostra}} = T_{\text{referência}}$, se a amostra não sofre transição térmica;
- $T_{\text{amostra}} < T_{\text{referência}}$, se a amostra sofre transição térmica endotérmica;
- $T_{\text{amostra}} > T_{\text{referência}}$, se a amostra sofre transição térmica exotérmica.

A Figura 13. mostra um termograma característico de um polímero. Nele pode-se ter a temperatura de transição vítreia (T_g), transição de segunda ordem, temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c), entre as mais importantes. Nessa figura a região 2 representa uma transição vítreia e a região 6 representa um pico endotérmico de fusão.

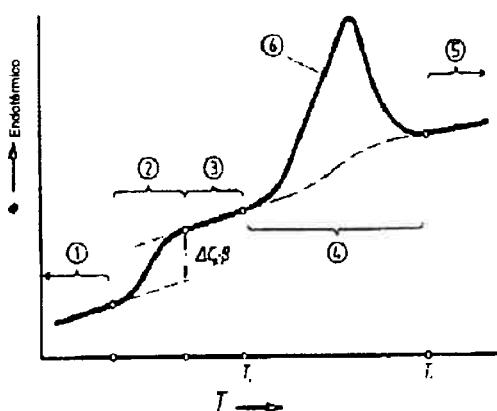


Figura 13. Curva teórica de uma análise de DSC. As regiões 1,3 e 5 representam a *base line*. A região 2 é a representação de uma transição vítreia. Região 4 é a extrapolação da *base line*. Região 6 mostra um pico endotérmico de fusão [11]

Os ensaios de determinação térmica de materiais poliméricos são normalizados segundo a ASTM D3418. Esses ensaios foram realizados em um aparelho da marca *Shimadzu*, modelo *DSC - 50* (Projeto FAPESP 94/3351-6), no Laboratório de Análises Térmicas (Projeto FAPESP 94/4563-7). O ciclo térmico utilizado está apresentado na Figura 14.

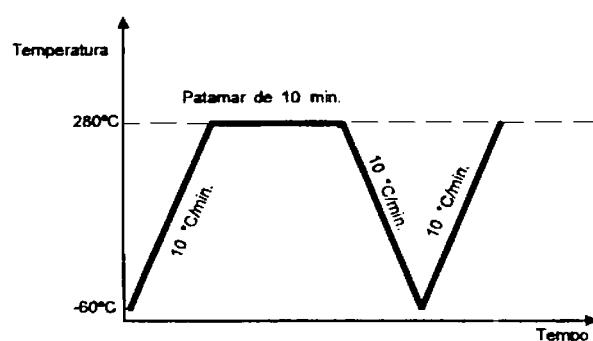


Figura 14. Esquema do ciclo térmico utilizado

A massa das amostras foi de aproximadamente 10mg, de acordo com as recomendações da norma utilizada.

3.3.3. Determinação de Peso Molecular

As duas mais importantes médias de pesos moleculares são M_n , média numérica de pesos moleculares, e M_w , média ponderada de pesos moleculares:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{e} \quad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

onde N_i é o número de moléculas de peso molecular M_i . O índice de polidispersão (IP) é definido pelo quociente M_w/M_n .

O peso molecular de um polímero pode ser determinado por vários métodos como: análise de grupamento final, osmometria e métodos coligativos, que determinam o peso molecular diretamente.

Outros métodos, como viscosidade intrínseca e GPC, necessitam de uma calibração através dos métodos absolutos.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é um dos mais utilizados porque ele permite o conhecimento de M_w , M_n e IP.

O GPC tem a capacidade de separar moléculas em solução, através de seus “tamanhos efetivos” [12].

Para preparar uma amostra para análise de GPC a resina deve, inicialmente, ser dissolvida em um solvente apropriado.

Em seguida a amostra é injetada para dentro da fase móvel (corrente de fluxo de solvente) da coluna.

Essa fase móvel passa por milhões de partículas altamente porosas, promovendo uma maior separação entre as moléculas menores e as maiores (Figura 15).

Depois de passar através das colunas, a solução segue para um detetor.

Dessa forma, as moléculas maiores, por não ficarem retidas nas porosidades da fase estacionária, entram primeiramente no detetor, que pode ser de vários tipos (refratômetro diferencial e métodos de absorção visível e ultravioleta).

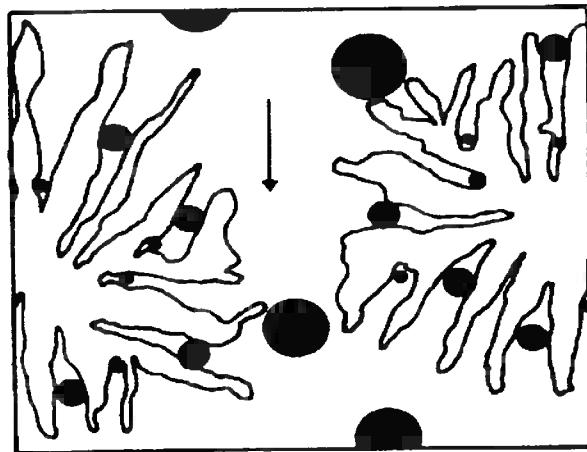


Figura 15. Ilustração da interação entre as moléculas de polímero e partículas da fase sólida, evidenciando a facilidade das moléculas pequenas em penetrar nos poros [13]

O tempo para uma fração específica do polímero sair da coluna é chamado de tempo de retenção, que depende basicamente do peso molecular (tamanho) da molécula. A Figura 16 mostra as separações das frações de pesos moleculares com tempos de retenção diferentes.

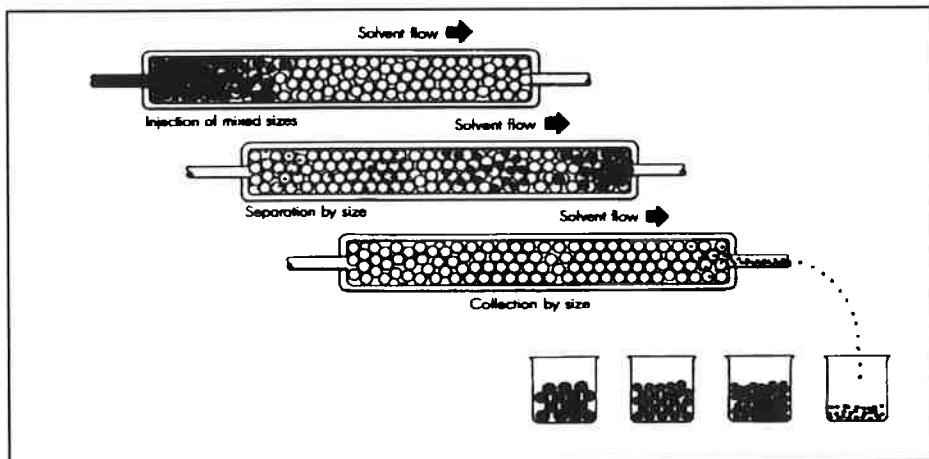


Figura 16. Esquema da técnica de GPC [13]

Com esses resultados obtém-se a curva de distribuição de peso molecular, onde a largura dos picos individuais reflete a distribuição do tamanho das moléculas da resina e seus componentes.

Foram realizados ensaios de GPC para o material de revestimento, no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas). O cromatógrafo utilizado para os ensaios foi *Waters - 150C*, com fase móvel de 1,2,4-triclorobenzeno de fluxo 1,0 mL/min.

As colunas utilizadas no aparelho foram *Waters μ styragel $10^5 + 10^6$ angstrom*, com detetor por índice de refração. A temperatura dos ensaios foi de 135°C e a calibração do aparelho foi feita com padrões de poliestireno MW - 5970 a 1090000 g.mol⁻¹.

Esse ensaio, realizado para o material antes e depois da aspersão térmica, permite o esclarecimento da ocorrência ou não de degradação térmica, e ajuda na identificação do composto.

3.3.4. Densidade no Estado Fundido

A densidade de materiais poliméricos no estado fundido, apesar de ter uma grande influência em várias propriedades, é muito difícil de ser medida. Ela pode ser determinada através de equações de estado teóricas, porém estes cálculos são muito imprecisos. Uma medida mais precisa pode ser obtida através de um dilatômetro ao mercúrio.

O dilatômetro ao mercúrio é um equipamento capaz de medir densidade de polímeros fundidos. Através da determinação do aumento de volume do polímero e do mercúrio. O mercúrio é utilizado devido ao baixo coeficiente de dilatação térmica que apresenta.

Dessa forma, durante o ensaio, o aumento de volume do polímero é igual a diferença entre o aumento total de volume e o aumento de volume do mercúrio para uma dada variação de temperatura. Assim, conhecendo o volume inicial de polímero e a massa inicial de mercúrio pode-se calcular a densidade do polímero em qualquer temperatura.

O equipamento é composto basicamente por um banho de óleo (silicone) com controle eletrônico de temperatura, uma bureta adaptada para o encaixe de um tubo de ensaio descartável e um termômetro (Figura 17).

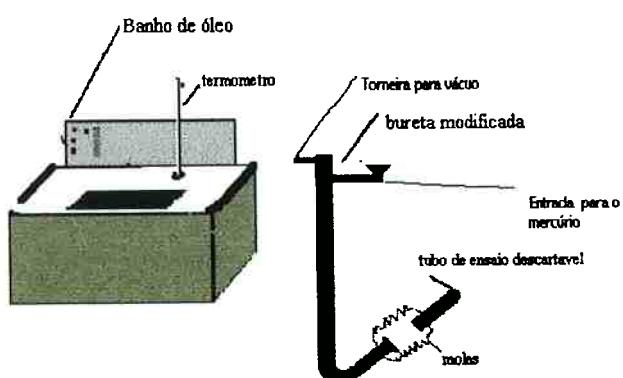


Figura 17. Dilatômetro ao mercúrio, utilizado para as medidas de densidade

O tubo descartável, que contém o material a ser medido imerso em uma quantidade adequada de mercúrio, é colocado dentro do banho de óleo. A temperatura é lida diretamente do termômetro e a variação de volume é lida na bureta. O aparelho utilizado está sendo desenvolvido no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica. Neste ensaio, as normas de segurança devem ser seguidas à risca para evitar contato direto com o mercúrio.

Existem algumas fontes de erros no procedimento que devem ser consideradas:

- erros de leitura na bureta e no termômetro;
- bolhas de ar que ficam retidas dentro da bureta;
- efeitos de gradientes de temperatura dentro do banho de óleo;

Mesmo com essas várias fontes de erro, as medidas são mais precisas e mais fáceis de serem obtidas que muitos outros métodos existentes.

3.4. Ensaios para Determinação da Energia de Superfície

Geralmente, em uma interface sólido/ar qualquer, sempre existe uma assimetria do potencial atrativo das moléculas, que é responsável pela tendência a penetrar no interior da fase. Para líquidos, a força (por unidade de comprimento) que se opõe a esta tendência é denominada esforço de superfície, e é igual a energia livre de superfície ou tensão superficial. Já em sólidos, a tensão superficial não é necessariamente igual ao esforço de superfície.

Em líquidos a tensão superficial pode ser medida por vários métodos: capilaridade, anel, métodos baseados no peso e volume das gotas, métodos em perfil de gotas, etc [14].

Essas medidas são muito importante, uma vez que a utilização de polímeros sintéticos muitas vezes dependem de suas propriedades de superfície, as quais determinam o fenômeno de adesão desses materiais com tintas, revestimentos metálicos, substratos e na obtenção de juntas adesivas.

Sabe-se que os materiais poliméricos que possuem baixa energia de superfície (tensão superficial) são aqueles desprovidos de grupamentos polares e apresentando uma elevada simetria de distribuição de cargas, ou seja, seus momentos de dipolos são iguais ou muito próximos de zero. Essa propriedade, apesar de evitar a contaminação da superfície desses materiais por adsorção de substâncias do meio exterior, muitas vezes é indesejável.

Para esses materiais, a tensão superficial é atribuída somente às forças de dispersão e, portanto, a interação deles com outros materiais sólidos polares devem ser resultante somente de forças de dispersão.

A seguir são descritos dois métodos utilizados: gota pendente e gota séssil.

3.4.1. Gota Pendente

Este método consiste na determinação do perfil de uma gota do material em questão. O perfil é obtido através do balanço entre a força da gravidade atuante na gota e as forças de superfície, para o equilíbrio mecânico.

Uma equação adequada (Bashforth e Adams [15]) relaciona o perfil da gota com sua tensão superficial, por meio de uma equação diferencial não linear. Assim a tensão superficial do polímero é determinada pela comparação do perfil da gota experimental com um perfil de gota teórico obtido através da resolução da equação (Figura 18).

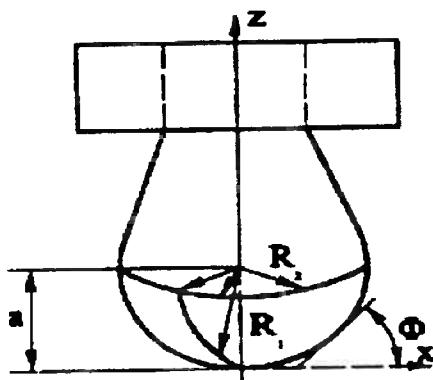


Figura 18. Geometria de uma gota pendente [15]

O equipamento utilizado nos ensaios, um goniômetro (FAPESP-94/3351-3), consiste de três partes principais: uma fonte de luz com a qual a gota é iluminada; uma câmara experimental, com atmosfera controlada (Argônio) e sistema de aquecimento, onde a gota pendente é formada com a utilização de seringas especiais, e um sistema de captura e análise de gota.

Todo esse equipamento está montado sobre uma mesa anti-vibratória, utilizada para evitar a separação da gota (Figura 19).

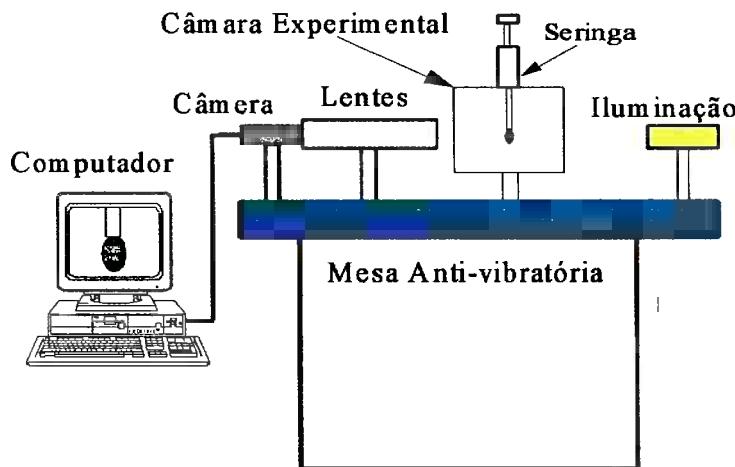


Figura 19. Esquema do equipamento utilizado no método da gota pendente

Durante e após o equilíbrio a gota é filmada e sua imagem é digitalizada através de um computador em intervalos de tempo constantes. Seu contorno é extraído e analisado. Essa etapa é realizada através de softwares adequados [16] desenvolvidos no laboratório de Análise de Materiais Poliméricos do PMT.

O software apresenta três etapas:

- 1 - Determinação da área de interesse da gota e de parâmetros geométricos utilizados no cálculo da tensão superficial;
- 2 - Suavização do contorno da gota experimental, através de regressão polinomial;
- 3 - Cálculo da gota teórica e comparação com a gota experimental, possibilitando a obtenção da tensão superficial.

O material utilizado para o ensaio estava na forma de pó, ele foi colocado dentro da seringa com auxílio de funil de papel. A tensão foi medida para diferentes temperaturas.

Na determinação da energia de superfície do material foi necessário conhecer sua densidade, utilizada no cálculo da gota teórica.

3.4.2. Gota Séssil

Quando se coloca uma gota de líquido sobre uma superfície sólida, ela poderá se espalhar em maior ou menor grau. Esta tendência é determinada pela interação entre as duas fases consideradas. O grau de interação, entre um líquido e um sólido e o espalhamento decorrente desta interação, é caracterizado pelo ângulo de contato [17].

O ângulo de contato é um método poderoso e de baixo custo. Embora seja relativamente simples, este método exige certos cuidados especiais do operador,

principalmente em relação à contaminação das amostras pelo manuseio e à exposição direta a atmosfera ambiente.

Existem vários métodos para medir o ângulo de contato, sendo dois mais comuns: o da gota séssil e o da bolha séssil. Nestes dois métodos as medidas dos ângulos de contato pode ser feitas pela medição direta na imagem ampliada de uma bolha ou gota, em repouso sobre uma superfície.

No método da gota séssil uma gota do material é fundida sobre o substrato. O equilíbrio da gota é atingido quando as tensões no ponto de contato das três fases se anulam (Figura 20), onde:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (2)$$

Quando a gota está no equilíbrio o ângulo θ pode ser inferido.

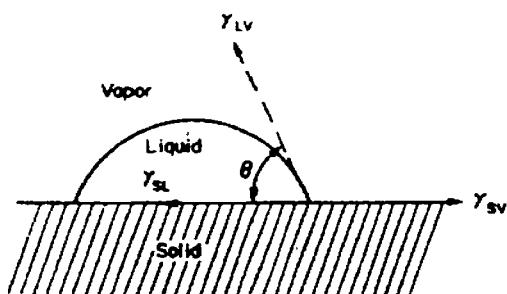


Figura 20. Exemplo de uma gota séssil de um líquido em equilíbrio sobre a superfície de um sólido, onde γ_{sv} é a energia superficial do substrato, γ_{sl} é a energia da interface revestimento-substrato e γ_{lv} é a energia superficial do material líquido

Assim, quando $\theta = 0^\circ$ há uma tendência espontânea do líquido em espalhar-se completamente sobre a superfície do substrato em que é exposto. Então $\theta = 90^\circ$, chamado de ângulo limite, é usado arbitrariamente como critério para decidir se um líquido molha ou não uma superfície.

O equilíbrio da gota séssil é mais difícil de ser atingido do que o da gota pendente. Isto porque na gota séssil o equilíbrio envolve a movimentação de uma interface sólido-líquido enquanto que na gota pendente a interface é formada por líquido-vapor.

O ângulo de contato de um líquido sobre um substrato sólido depende da energia de superfície do sólido e, consequentemente pode mudar em função desta. A fim de verificar essa influência do substrato, foram realizadas medidas sobre alumínio comercialmente puro (grau 1050) e alumina com 99,5% de pureza.

O valor do ângulo de contato pode fornecer uma indicação sobre a possibilidade de ocorrência de interação química do material com o Al_2O_3 .

O ensaio foi feito aproveitando-se as gotas formadas no ensaio da gota pendente. O substrato de alumínio foi lixado com lixa 600 e polido até $1\mu\text{m}$ em politriz rotativa. O substrato de alumina foi somente lixado com lixa 600. Os dois substratos foram desengordurados no ultra-som com acetona.

As gotas foram formadas dentro da câmara experimental do aparelho da gota pendente. As imagens foram digitalizadas e, através do contorno obtido, foi medido o ângulo formado entre a tangente ao perfil da gota no ponto de contato com a superfície do sólido (Figura 21).



Figura 21. Exemplo do cálculo do ângulo de contato para a imagem de uma gota séssil digitalizada

Todos os ensaios foram realizados em três temperaturas diferentes. O tempo de cada ensaio foi o tempo necessário para que cada gota atingisse o equilíbrio, observado pela evolução do perfil da gota.

As incertezas na medida do ângulo de contato estão relacionadas com a dificuldade na localização do ponto de contato para a construção da tangente.

As imagens foram gravadas em intervalos de tempo regulares, permitindo se realizar o estudo da cinética de molhamento, através do espalhamento. O espalhamento está relacionado somente com o movimento da gota devido ao balanço de forças que atuam na linha de contato.

3.5. Análise de Superfície por Espectroscopia de Elétrons

Existem atualmente um grande número de técnicas de análise de superfícies. Estas técnicas empregam a interação de fôtons, elétrons, ions ou átomos com a superfície do material analisado [18].

Nestas técnicas é muito importante a utilização de ultra-alto vácuo no ambiente da amostra durante a análise. Tal fato tem dois motivos: primeiramente é desejável começar a investigação com uma superfície que esteja livre de gases adsorvidos e, em segundo lugar, os elétrons usados como partículas de prova precisam de um livre caminho médio suficientemente longo para atingir a amostra ou chegar ao detector, sem colidir com as

moléculas do gás residual. Estes dois requisitos são satisfeitos para pressões da ordem de 10^{-10} Torr.

Normalmente um dispositivo para inserção rápida de amostras é usado para introduzir a amostra da atmosfera para a câmara de ultra-alto vácuo. Geralmente a superfície da amostra, ao ser colocada na câmara, está coberta por uma camada de contaminantes, como carbono, oxigênio, cálcio, enxofre, nitrogênio, cloro entre outros. Por isso é necessária a limpeza da amostra *in situ*, que pode ser feita por meio de bombardeamento de íons inertes (Ar^+ , por exemplo), seguido de aquecimento. Existem ainda outros métodos de limpeza.

As técnicas espectroscópicas mais empregadas na análise de superfícies fazem uso de elétrons de baixa energia (possuem caminhos livres médios nos sólidos da ordem de algumas camadas atômicas) como sonda através de uma das maneiras [19]:

- elétrons incidentes provocam a emissão de elétrons retroespelhados e secundários;
- elétrons são excitados por fôtons incidentes (Figura 22).

No primeiro caso encontram-se a emissão de elétrons de Auger e difração de elétrons, enquanto que no segundo inclui-se a fotoemissão. Neste trabalho foi utilizada somente a técnica baseada no segundo mecanismo.



Figura 22. Esquema de funcionamento de um espectrômetro de fotoemissão

Seu princípio de funcionamento é simples. Neste método feixes de raios X, com energia $h\nu$, incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, E_C , dada pela relação de Einstein:

$$E_C = h\nu - E_L \quad (3)$$

onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo, h a constante de Planck e ν é o comprimento de onda incidente, neste caso raio X.

Como a energia dos raios X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos de caroço. A intensidade, equivalente à área integrada do pico fotoelétrico, é proporcional ao número de átomos no volume detectado e fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície. Já a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. São estes dois motivos que lhe deram a designação ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*).

Um exemplo típico de um espectro de fotoemissão é apresentado na Figura 23.

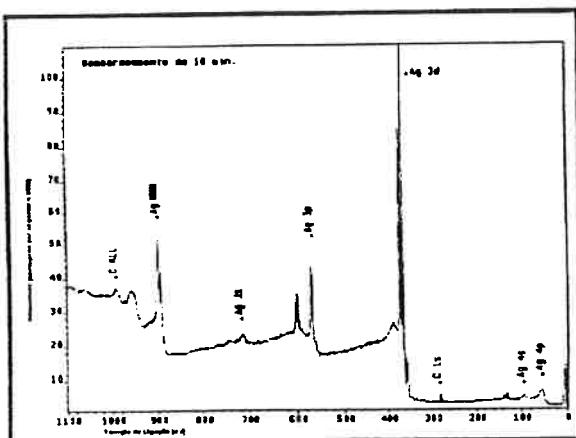


Figura 23. Exemplo típico de um espectro de fotoemissão

Pode-se dizer que o ESCA é uma técnica sensível de superfície porque somente os elétrons que saem da superfície com energia suficiente contribuirão para o pico do elemento. Os elétrons abaixo da superfície sofrerão colisões diminuindo sua energia até não mais serem detectados.

Para este trabalho as análises foram feitas com a finalidade de determinar a relação entre O e C na superfície do material de revestimento sem nenhum tratamento e para o mesmo material após ter passado pelo ensaio de determinação de energia de superfície pelo método da gota pendente, em duas temperaturas. Com esse resultado pode-se sugerir se há ou não uma migração das moléculas constituintes do material de revestimento para a interface.

Nestes ensaios empregou-se um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS, sob ultra-alto vácuo (na faixa de 5×10^{-7} a 1×10^{-6} Pa). Como fonte excitadora foi usada a radiação K α do magnésio, com energia $h\nu = 1253,6$ eV e potência de 225 W (emissão de 15 mA e voltagem de 15 kV).

A análise de superfície foi realizada para três amostras. A análise do material na forma de pó “virgem” foi feita usando o modo eletrostático, em que a área de análise é relativamente grande ($\approx 1 \text{ mm}^2$), enquanto que as análises das duas amostras que passaram pelo ensaio da gota pendente, a 120 e 150 °C, foram feitas usando uma combinação de lentes eletrostáticas e magnéticas, em que a área de análise é consideravelmente menor ($\approx 0,001 \text{ mm}^2$).

Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 160 eV, para a amostra na forma de pó, e 80 eV, para as outras duas. Os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Para evitar o carregamento das amostras foi utilizado um canhão de elétrons. Os espectros foram ajustados para o componente com menor energia de ligação do pico C 1s a 284,8 eV. No ajuste dos picos utilizou-se o *software* disponível no equipamento, utilizando-se gaussianas e subtração de fundo pelo método de Shirley.

3.6. Trabalho de Adesão

3.6.1 Trabalho de Adesão Termodinâmico

Uma maneira de se estimar a aderência da camada de polímero depositada sobre o substrato metálico de alumínio pode ser através da medida do trabalho de adesão termodinâmico.

Essa medida relaciona a energia de superfície líquido/vapor do material polimérico e o ângulo de contato entre este material e o substrato metálico, através da equação de Young-Dupré [17]:

$$W_{sol}^{liq} = \gamma_{liq}^{ar} (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

onde W_{sol}^{liq} é o trabalho de adesão termodinâmico do polímero na superfície, γ_{liq}^{ar} é a energia de superfície do polímero no estado fundido e θ é o ângulo de contato do polímero fundido na superfície.

Essa equação mostra que o trabalho de adesão termodinâmico é maximizado para uma energia de superfície líquido/vapor elevada e para um ângulo de contato próximo de zero ($\cos\theta \rightarrow 0^\circ$).

O valor de γ_{ls}^{σ} foi obtido pelo método da gota pendente e os valores de θ pelo método da gota séssil.

O trabalho de adesão do polímero foi determinado para o substrato de alumínio e também para o substrato de alumina.

3.6.2. Trabalho de Adesão Mecânico

Sabe-se que o trabalho de adesão termodinâmico é menor que a tensão de ruptura obtida entre o substrato sólido e o revestimento depositado [20]. Isto é explicado pelo fato de que para separar uma interface sólido/sólido é necessária uma grande quantidade de energia adicional, devido à deformação inelástica de alguns sólidos.

O trabalho de adesão prático, ou mecânico, depende de alguns fatores básicos, como [20]: espessura do revestimento e do adesivo, tamanho da amostra, temperatura, técnica de medida, modo de aplicação das forças externas, velocidade de fratura, propriedades de volume do adesivo e do revestimento, presença de sítios frágeis (camadas pouco coesas), tensões locais, etc.

Já a medida do trabalho de adesão termodinâmico deve depender exclusivamente das interações interfaciais e independe de todos os fatores de outra natureza, que influenciam o trabalho de adesão prático.

Os ensaios para determinação da resistência à tração dos depósitos, segundo a norma ASTM D2095, foram feitos nas superfícies dos tarugos de alumínio, preparadas mecanicamente (600 μm , 1 μm e granalha), com a deposição do material polimérico, através da aspersão térmica por chama.

Na preparação dos corpos de prova foram utilizadas duas resinas epoxi, Araldite comum e Araldite 2015. Os ensaios foram realizados em uma máquina da *marca Instron, modelo TTD*. A Figura 24 mostra os corpos de prova colados, através de um dispositivo de alinhamento das superfícies.

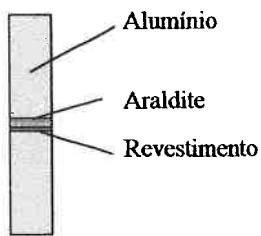


Figura 24. Corpo de prova colado com Araldite, para determinação do trabalho de adesão mecânico

A fim de melhorar a adesão de uma resina epóxi (Araldite 2015) no revestimento polimérico, duas preparações químicas da superfície foram realizadas [20].

Inicialmente a superfície do polímero foi levemente lixada (lixa 180). Em seguida foi limpa com detergente, água e etanol, passando por uma etapa de secagem de 1 hora em uma estufa a 60°C.

Na primeira preparação química o material foi imerso em uma solução aquosa de 0,2M KMnO₄/0,2M HNO₃, por um intervalo de tempo de 10 min numa temperatura de 80 °C. O material foi retirado do banho, lavado com água destilada e esfregado com papel absorvente para remover o óxido não aderente. Depois o material foi seco à temperatura ambiente durante 30 min.

Na segunda preparação da superfície o tratamento consistiu de atacar quimicamente as amostras com uma solução com a seguinte composição em peso:

- 15 partes de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇);
- 24 partes de água destilada e deionizada;
- 300 partes de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄);

Essas preparações melhoraram as características de adesão do material polimérico em relação a resina epoxi, sem danificar seu interior. Elas são baseadas em oxidações superficial.

A modificação da superfície do material polimérico consiste de uma reação interfacial de substâncias químicas precursoras do óxido a ser depositado em contato com a superfície do material. A adesão desse óxido na superfície do material polimérico apresenta duas causas:

- a proximidade das partículas de óxido é tal que permite a ação eficiente de forças de Van der Waals;
- a possibilidade de que partículas sejam ocluídas pelo material não cristalino existente normalmente na superfície do material polimérico, sendo retidas aí.

Tais tratamentos oxidativos, normalmente, aumentam a rugosidade da superfície do material polimérico. Além disso, sabe-se que eles provocam mudanças morfológicas e incorporação de grupos funcionais polares, que afetam a velocidade e o grau de molhamento, na superfície do material. No primeiro tratamento também há um recobrimento da superfície com MnO_2 que, provavelmente, contém grupos hidroxila que devem contribuir para o espalhamento da resina epoxi, já que esta possui grupos (-C=O, -OH, etc.) capazes de interagirem por pontes de hidrogênio.

Essas mudanças aliadas ao aparecimento de microtrincas, à formação de cavidades de corrosão e à estrutura porosa do MnO_2 na superfície do material tratada, aumentam os pontos de microancoragem do adesivo. Isso proporciona uma melhoria na adesão do material polimérico à resina epoxi durante a cura.

O grau de contato, apesar de depender da viscosidade do material de revestimento, também depende de sua energia livre. Sabe-se que o aumento de temperatura diminui a viscosidade, facilitando o espalhamento e absorção do material de revestimento e, ainda, o deslocamento de contaminantes indesejáveis da superfície sólida. Isso permitiu um contato interfacial mais forte entre o substrato e o material de revestimento. Além disso, o aumento de temperatura pode favorecer reações químicas entre grupos do material de revestimento e do substrato (aderendo).

4. Resultados Obtidos e Discussão

4.1. Preparação Superficial

Os valores obtidos para a rugosidade, após a preparação mecânica estão apresentados na Tabela 5.

Esses valores correspondem à rugosidade média (R_a) e foram obtidos para uma amostragem de 0,80 mm.

TABELA 5. Valores de rugosidade média para os corpos de prova que foram revestidos para ensaio de tração

Preparação Mecânica	1 μm	600 μm	jateamento com granalha
Rugosidade	0,08 μm	0,35 μm	8,61 μm

Pode-se perceber que a rugosidade das amostras é bem diferente, sendo a amostra que sofreu jateamento por granalha a mais rugosa.

Para as preparações químicas, com a finalidade de crescimento de óxido de alumínio, as amostras foram observadas no MEV.

As micrografias resultante são apresentadas a seguir.

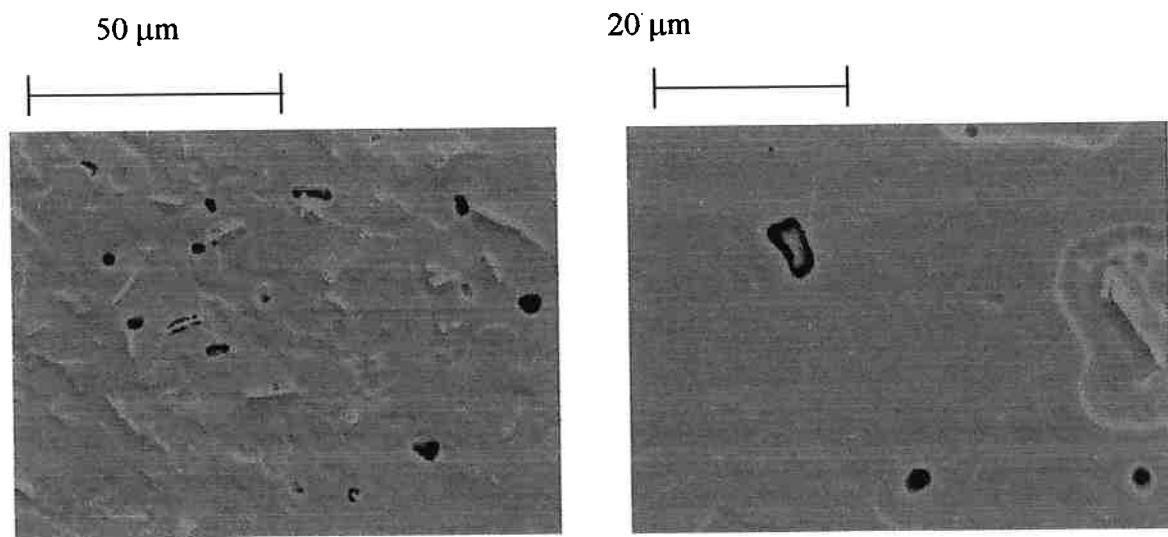


Figura 25. Micrografias de MEV obtidas para amostra tratada pelo processo FPL

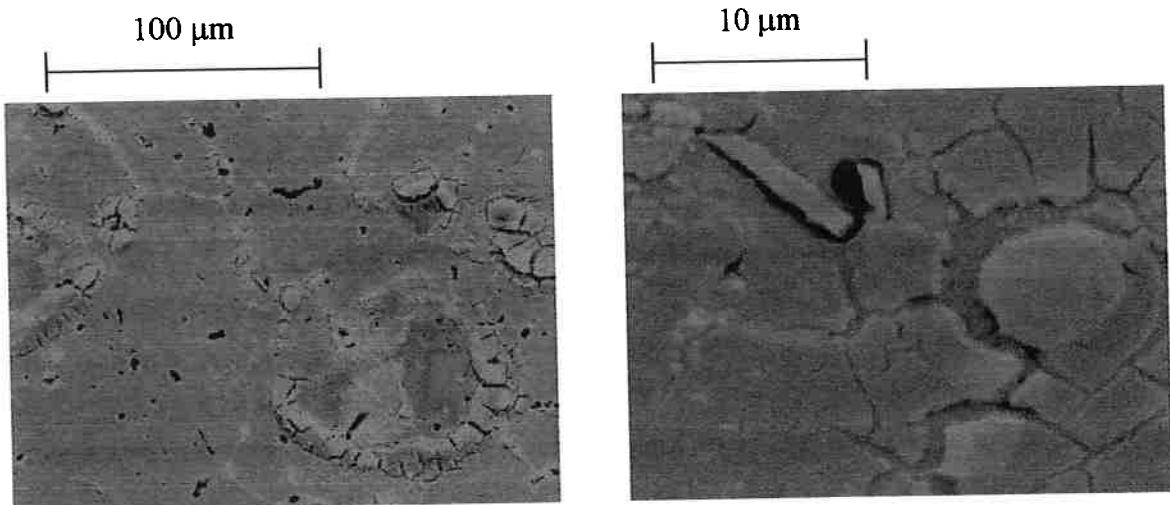


Figura 26. Micrografias de MEV obtidas para amostra tratada pelo processo PAA

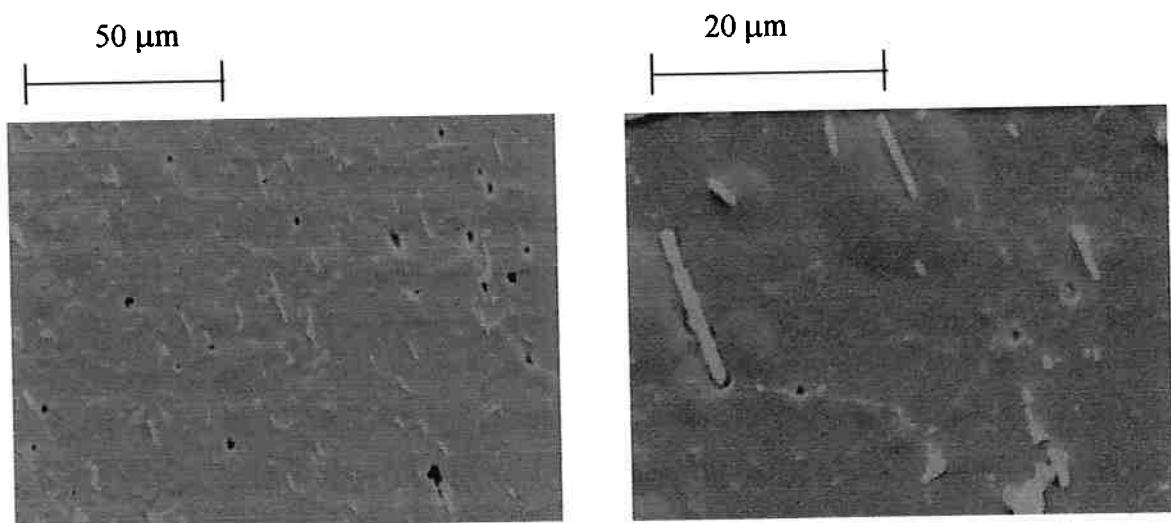


Figura 27. Micrografias de MEV obtidas para amostra tratada pelo processo CAA

As micrografias obtidas mostram que a superfície do alumínio, nos três tratamentos, aumentaram sua rugosidade. Para o tratamento de PAA foi obtida a maior rugosidade. Porém não foi possível afirmar se houve um crescimento do filme de óxido na superfície do alumínio com a morfologia esperada em cada tratamento.

Como complementação da análise superficial, as amostras de alumínio com o material polimérico depositado por aspersão térmica por chama foram observadas no microscópio ótico.

Além disso, foram feitas medidas da espessura do material depositado. Os resultados são apresentados a seguir:



Figura 28. Microestrutura do material polimérico de revestimento para alumínio com aumento de 20 vezes

A espessura da camada de polímero depositada por aspersão térmica por chama foi de aproximadamente **(0,41±0,05)mm**

4.2. Identificação e Caracterização do Material Polimérico

4.2.1. Espectroscopia Infravermelha

Os materiais foram identificados por espectroscopia infravermelha antes de sofrer qualquer tratamento térmico.

A Figura 29 apresenta três espectros infravermelho:

- resina sem tratamento térmico;
- polietileno de baixa densidade;
- ácido esteárico.

Os espectros b e c foram obtidos da biblioteca do software do aparelho da Nicolet.

Os picos de absorção são identificados nas figuras. Aparentemente, pode-se dizer que a soma do espectro de polietileno de baixa densidade com o de ácido esteárico (espectros b e c) resulta no material utilizado como revestimento do alumínio.

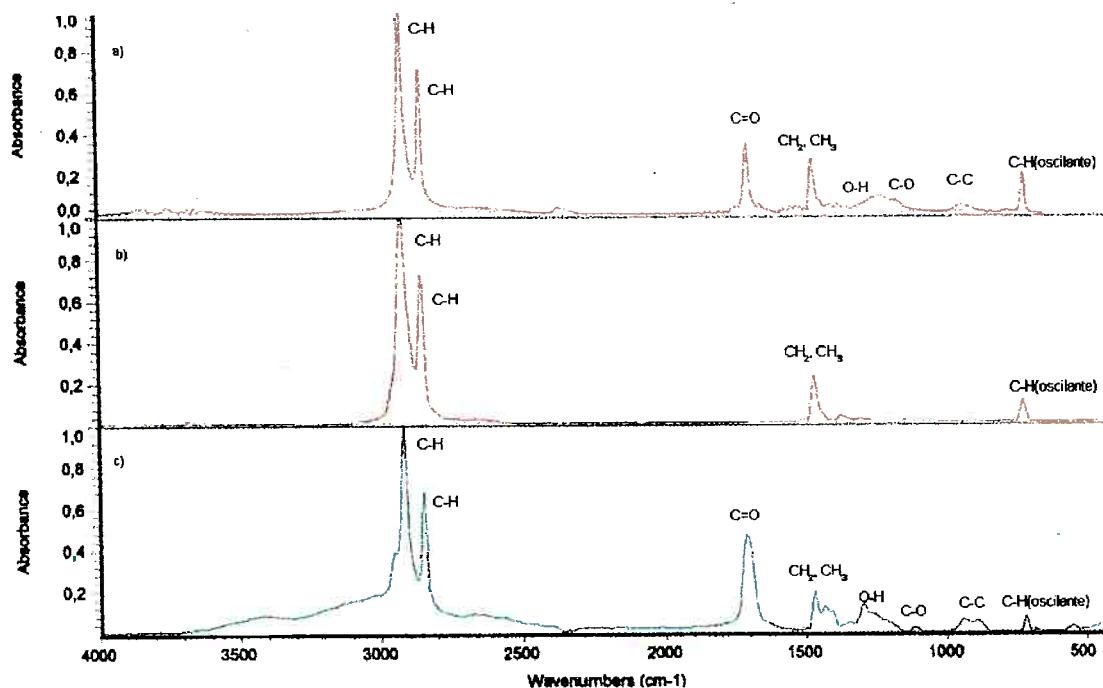


Figura 29. Espectros infravermelho para: a) Resina cinza virgem; b) Polietileno de baixa densidade; c) Ácido esteárico

O pico de absorção presente à 1750cm^{-1} , na figura 3.4.a (espectro do polímero antes de qualquer processamento térmico), é devido a um grupo carbonila (C=O). Acredita-se que esse grupamento carbonila não pode ser resultado de uma degradação da poliolefina, já que o polímero analisado não sofreu nenhum processamento térmico (o polímero analisado foi recebido diretamente da Eutectic do Brasil Ltda.).

A presença de ácido esteárico no composto deveria ser traduzida pelo aparecimento de um pico de absorção a aproximadamente 1750cm^{-1} juntamente com um outro pico a aproximadamente 3450cm^{-1} (OH), que não é verificado. Isto poderia ser explicado supondo que o material contivesse uma pequena quantidade de ácido esteárico. Tal fato pode ser observado pela intensidade do pico correspondente ao grupamento carbonila (1750cm^{-1}), que apresenta pouca intensidade. Normalmente este pico é muito intenso. Acredita-se, assim, que a quantidade de ácido esteárico é muito pequena comparada com a quantidade de polietileno de baixa densidade.

A fim de se obter um resultado mais concreto através da espectroscopia tentou-se a lavagem do material com solvente. Após algumas tentativas, sem sucesso, com alguns solventes (clorofórmio, éter e acetona) de ácido esteárico, o material foi, então, parcialmente separado com a utilização de THF (tetrahidrofurano), a uma temperatura de aproximadamente $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a precipitação foi realizada uma análise do componente separado, que estava em pequena quantidade. Esta análise é apresentada na Figura 30.

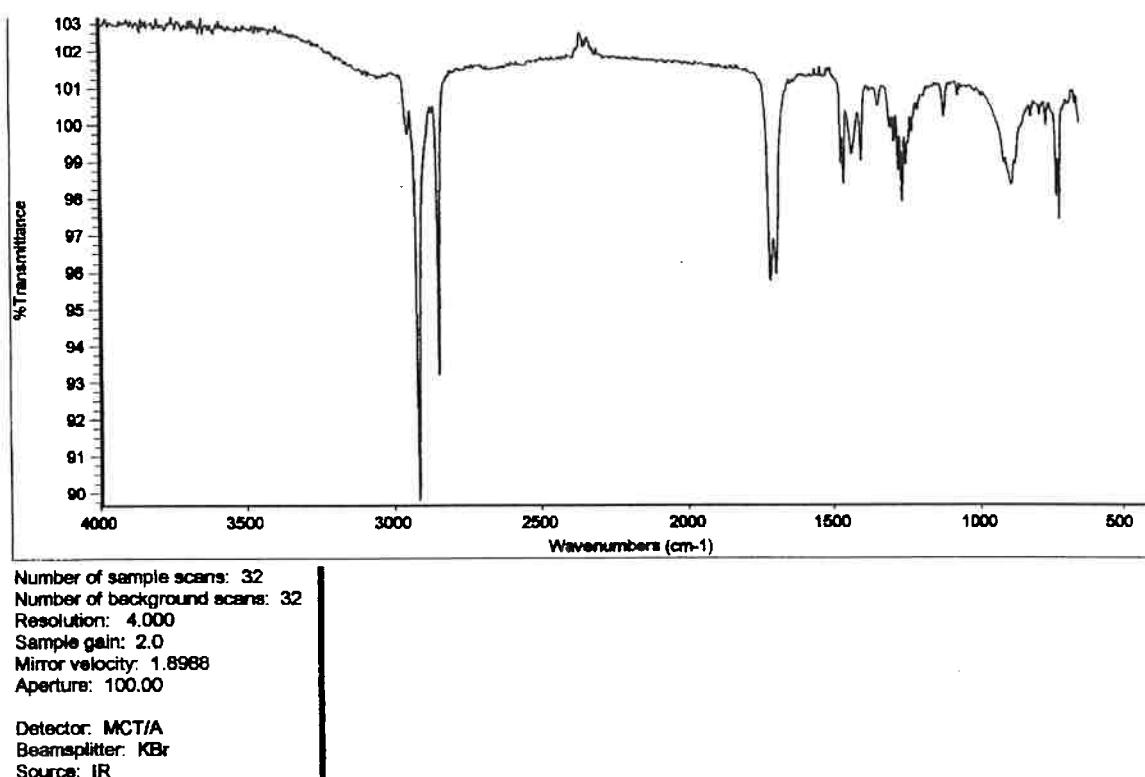


Figura 30. Espectro infravermelho para o componente separado através da dissolução do material polimérico com THF, a 70°C

Comparando a região com absorção entre 3400cm^{-1} e 2000cm^{-1} dessa figura com a mesma região para a Figura 29.c podemos perceber que os espectros são muito parecidos. As outras regiões da Figura 30 não podem ser comparadas por estarem com muitos ruídos causados, provavelmente, pela pequena quantidade de material que foi obtida com a separação.

Dessa forma, os resultados acima apresentados sugerem que o polímero estudado (Figura 29a) é uma mistura de LDPE e ácido esteárico (Figura 30). Infelizmente a técnica de espectroscopia infravermelha não é conclusiva, portanto análises com DSC foram conduzidas.

A seguir é apresentado o espectro obtido para o material depositado por aspersão térmica. Comparando esse espectro com o da Figura 29.a podemos dizer que aparentemente não houve degradação do polímero e nem oxidação, uma vez que os espectros são idênticos. Esse resultado é complementado pelo teste de GPC.

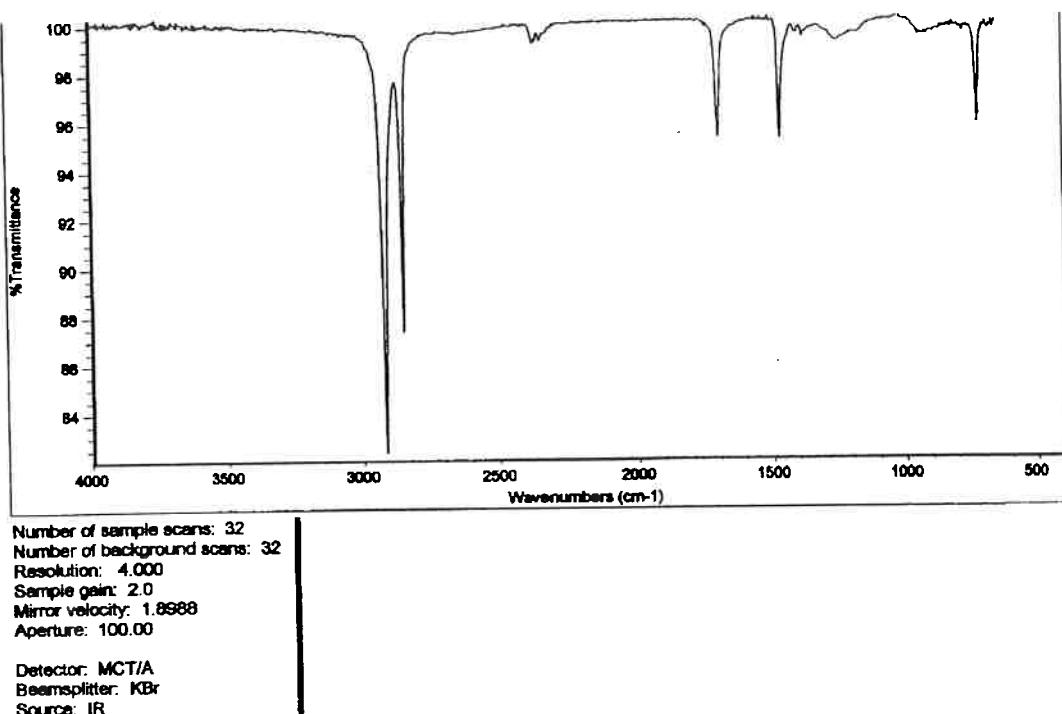


Figura 31. Espectro infravermelho para o material polimérico depositado por aspersão térmica

4.2.2. Análise Térmica

Como complementação das análises obtidas com a técnica de infravermelho foram feitos testes de DSC. Um resultado típico está apresentado na Figura 32, que mostra o material polimérico em análise.

Nessa curva, pode-se observar a presença de três picos endotérmicos de fusão, nas temperaturas de 75°C, 94°C e 123°C. Além disso, uma outra transição pode ser observada na temperatura de 181°C.

O pico endotérmico a 75°C não está bem definido devido à superposição com o segundo pico endotérmico. Ele poderia ser atribuído à fusão do ácido esteárico. Já a transição à 181°C poderia corresponder à evaporação deste composto, ou mesmo a uma degradação do material.

O pico à 123°C pode ser atribuído à fusão do polietileno de baixa densidade [21]. Já o pico em 94°C poderia ser causado pela fusão de uma blenda miscível do ácido esteárico com o HDPE, ou também pela fusão de uma fração de polietileno de menor peso molecular.

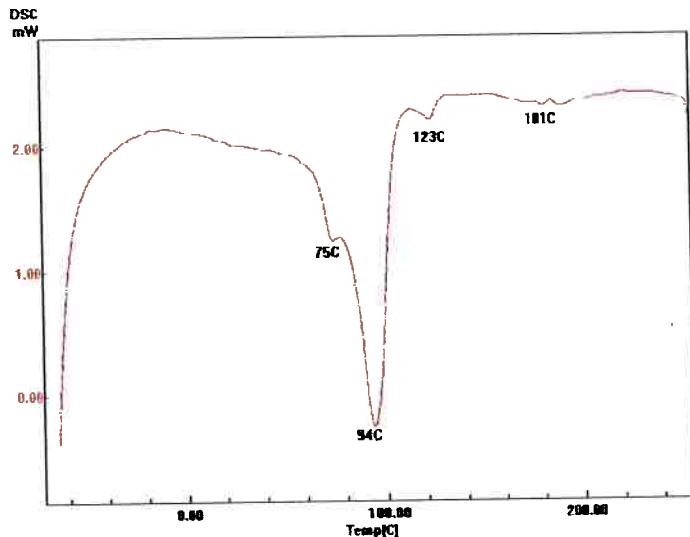


Figura 32. Curva de DSC para o material polimérico de revestimento

Em seguida é apresentado o termograma (Figura 33) obtido para o ensaio realizado com o componente que foi separado após a dissolução com THF, na temperatura de 70°C. Esse termograma foi superposto ao termograma obtido para o ácido esteárico puro.

Analizando este resultado podemos perceber que os picos de fusão coincidem. Dessa forma, fica praticamente concluído que o componente da mistura é o ácido esteárico, ou seja, essa análise parece confirmar que o material em estudo se trata de uma mistura de polietileno de baixa densidade, de ácido esteárico e de uma mistura miscível dos dois componentes.

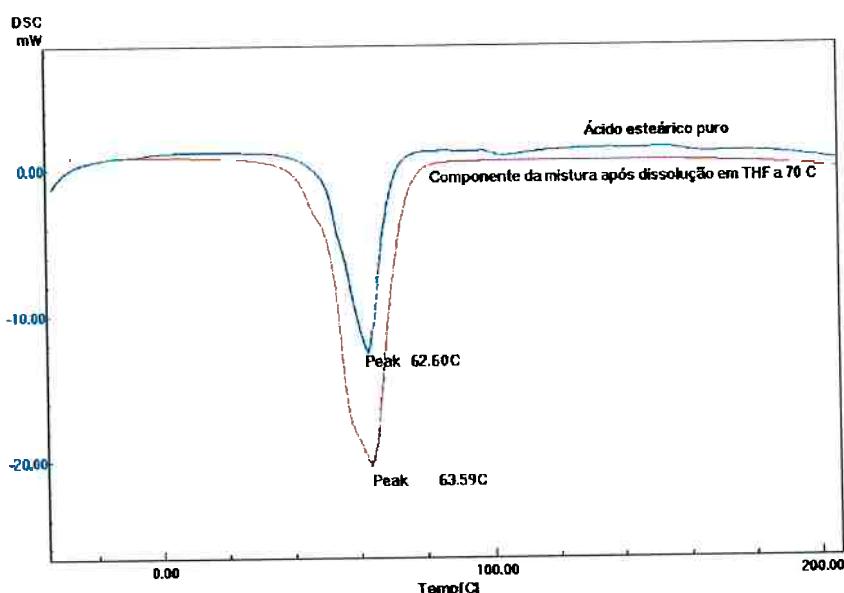


Figura 33. Curva de DSC para o componente separado da mistura por dissolução em THF, a 70°C e para o ácido esteárico puro

Existem estudos mostrando que monocamadas de moléculas alifáticas, como o ácido esteárico, podem ser usadas como agentes extremamente efetivos na adesão de polietileno em alumínio [7].

4.2.3. Determinação de Peso Molecular

Os resultados de GPC, para o material sem tratamento térmico e para o material após a aspersão térmica são apresentados a seguir:

TABELA 6. Resultados da determinação de peso molecular

<i>Amostras</i>	<i>Mw (g.mol⁻¹)</i>	<i>Mn (g.mol⁻¹)</i>	<i>IP (Mw/Mn)</i>
Resina Virgem	25.000	16.700	1,5
Resina Depositada	23.000	15.600	1,5

NOTA: Mw = média ponderada das massas moleculares; Mn = média numérica das massas moleculares; IP = índice de polidispersão.

Analizando estes resultados, parece que não há alguma degradação significativa no material que sofreu a aspersão térmica por chama. Isto porque o peso molecular da resina depositada por aspersão térmica difere muito pouco do peso molecular determinado para a resina virgem (sem tratamento térmico). Também a distribuição dos pesos moleculares para as duas amostras ficaram iguais.

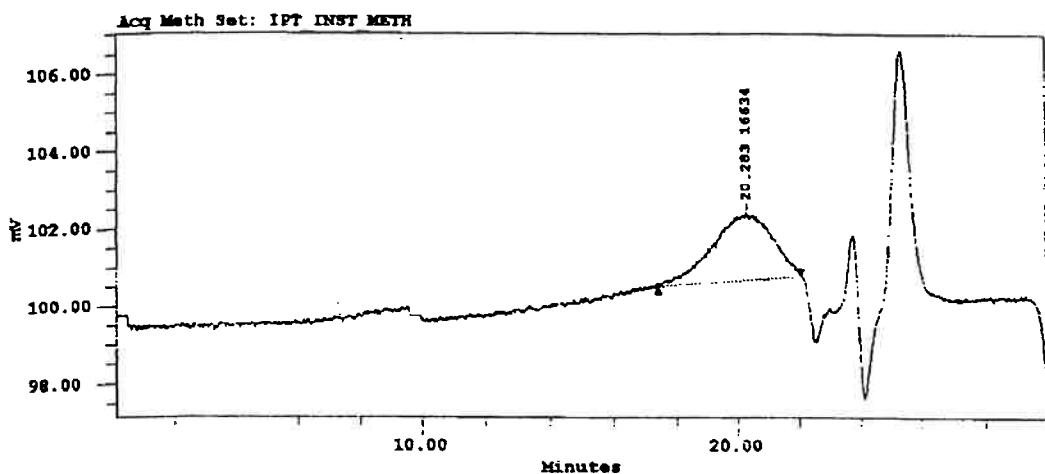
Caso houvesse degradação o peso molecular também teria diminuído ou a distribuição de peso molecular teria aumentado (evidenciando a quebra das moléculas em moléculas menores, pela alta temperatura).

As Figuras 34 e 35 fornecem os cromatogramas para a resina virgem (34) e para a resina depois de depositada (35). Eles confirmam os resultados apresentados acima.

Esses resultados reforçam a conclusão, obtida pela observação dos espectros I.R., de que não houve degradação do material.

Os cromatogramas poderiam ajudar no esclarecimento sobre a presença do componente ácido esteárico. Porém, como pode ser observado, o aparelho não apresenta boa resolução para moléculas pequenas, que se confundem com os componentes adicionados para análise.

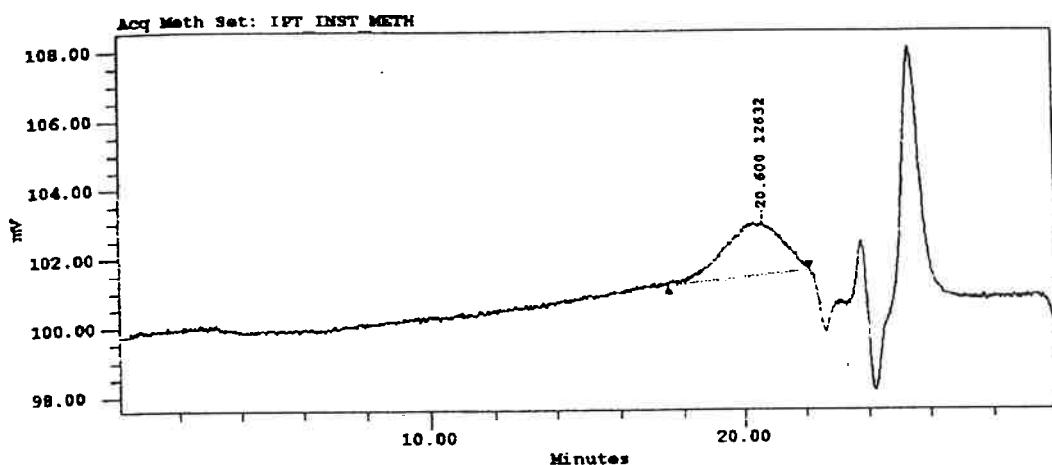
Os resultados obtidos para um tempo de retenção superior a 22 min., que correspondem a moléculas com pesos moleculares inferiores a 5970 g.mol⁻¹, não podem ser quantificados.



Condições de ensaio:

- . Cromatógrafo Waters - 150C
- . Fase móvel: 1,2,4-triclorobenzeno
- . Fluxo: 1,0 mL/min
- . Colunas: Waters μ styragel $10^5 + 10^6$ Angstrom
- . Detector: índice de refração
- . Temperatura: 135°C
- . Calibração: padrões de polistireno MW = 5970 a 1090000 g mol⁻¹

Figura 34. Cromatograma para a resina virgem antes da deposição.



Condições de ensaio:

- . Cromatógrafo Waters - 150C
- . Fase móvel: 1,2,4-triclorobenzeno
- . Fluxo: 1,0 mL/min
- . Colunas: Waters μ styragel $10^5 + 10^6$ Angstrom
- . Detector: índice de refração
- . Temperatura: 135°C
- . Calibração: padrões de polistireno MW = 5970 a 1090000 g mol⁻¹

Figura 35. Cromatograma para o material polimérico depositado por aspersão térmica por chama sobre substrato de alumínio

4.2.4. Densidade no Estado Fundido

A densidade foi medida para o material de revestimento e para o ácido esteárico puro.

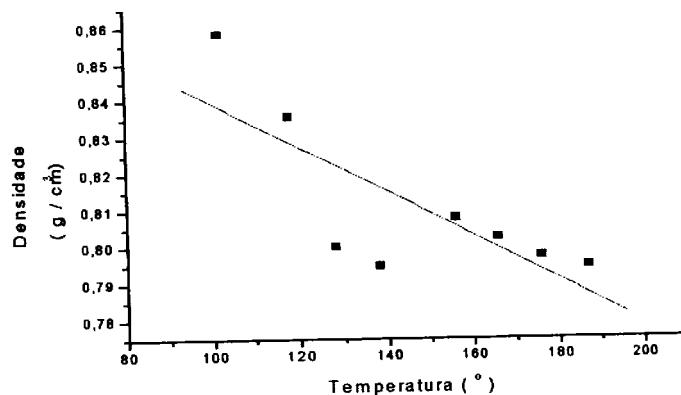


Figura 36. Densidade, em função da temperatura, para o material de revestimento

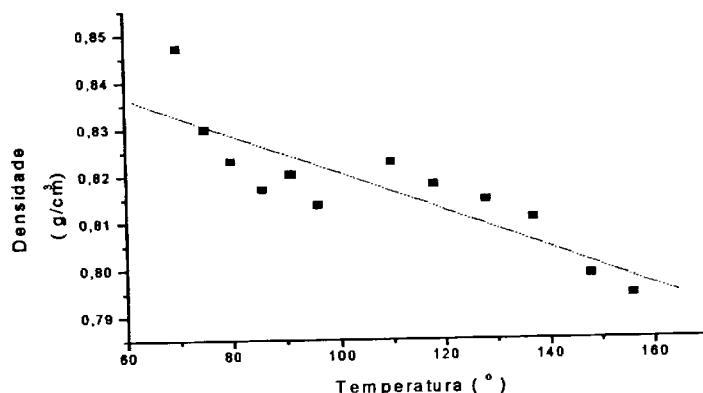


Figura 37. Densidade, em função da temperatura, para o ácido esteárico

De acordo com os resultados, a densidade dos dois materiais decresce linearmente com a temperatura, como era de se esperar para este tipo de material.

Como pode ser observado, o resultado ainda não é muito ideal. Além disso, existem vários erros que devem ser considerados, como foi dito anteriormente. Deve ser levado em conta também que o aparelho ainda está em desenvolvimento. Dessa forma, o erro estimado é de aproximadamente 5%

Estes resultados foram utilizados no cálculo da energia de superfície, através do software.

4.3. Ensaios para Determinação da Energia de Superfície

4.3.1. Gota Pendente

A Figura 38 mostra um exemplo de imagem digitalizada da gota pendente, no equilíbrio mecânico para uma temperatura de 130°C, que foi utilizada no cálculo da tensão superficial através de softwares.

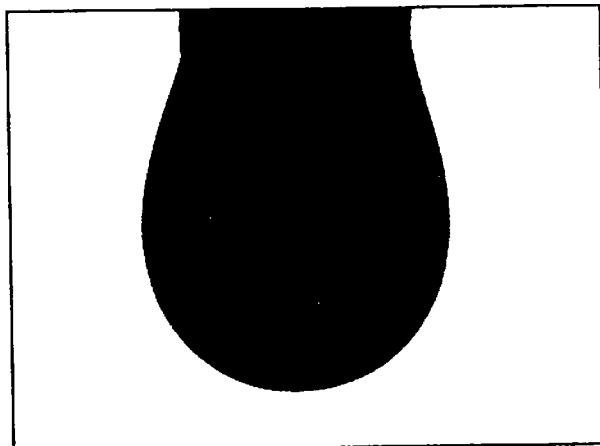


Figura 38. Exemplo típico de uma gota pendente, após atingido o equilíbrio mecânico na temperatura de 130°C, para o material polimérico de revestimento

A seguir é apresentado o resultado, obtido através do software, de um ensaio de gota pendente, para o material polimérico a 130°C (Figura 39).

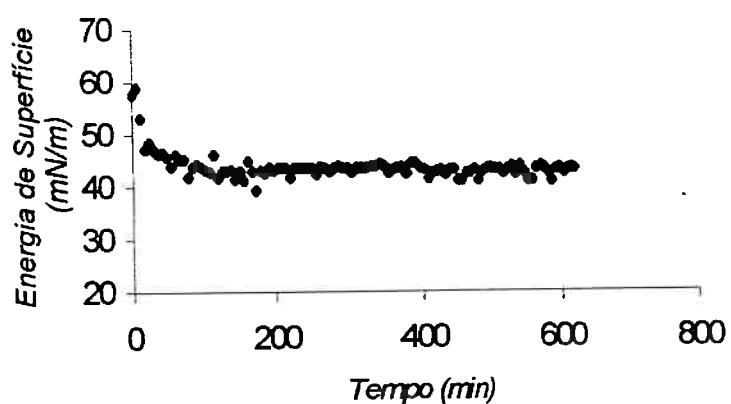


Figura 39. Evolução do cálculo da energia de superfície para o ensaio da gota pendente, de uma amostra do material de revestimento

Pode ser observado que o equilíbrio da gota é atingido para aproximadamente três horas e meia de ensaio.

Como o material é opaco, fica muito difícil detectar a presença de bolhas durante o ensaio. Essas bolhas provocam um aumento nos valores reais da energia de superfície. Dessa forma, alguns dos valores da energia de superfície obtidos para o material polimérico foram descartados.

Outra dificuldade encontrada no ensaio é o efeito de capilaridade na seringa. Esse efeito foi minimizado com a vedação do pistão da seringa.

A seguir são apresentados os resultados da energia de superfície, em milinewtons por metro, para o material polimérico (Tabela 7). O erro para esses valores é variável, pois depende da obtenção ou não de uma boa superposição entre a gota teórica e a gota experimental.

TABELA 7. Resultados da energia de superfície através do método da gota pendente, para o material de revestimento

Temperatura	120°C	130°C	140°C
Energia de Superfície(mN/m)	41,42±1,80	40,95±3,15	40,74±6,10

Os valores da energia de superfície decresceram muito pouco com a temperatura. Este comportamento parece indicar que o ácido esteárico, componente da mistura, tenha alguma influência nesse resultado.

Desta forma, a energia de superfície, para o ácido esteárico também foi medida (Tabela 8).

TABELA 8. Resultados da energia de superfície através do método da gota pendente, para o ácido esteárico puro

Temperatura	84°C	92°C	101°C	109°C
Energia de Superfície (mN/m)	24,95±0,11	23,98±0,16	25,38±0,24	23,89±0,28

Esses valores são menores que os obtidos para o material de revestimento.

A seguir é mostrado um gráfico, na Figura 40, com esses resultados obtidos, juntamente com resultados, da literatura, de energia de superfície para polietileno de baixa densidade (PEBD) puro, com peso molecular próximo ao peso do material de revestimento.

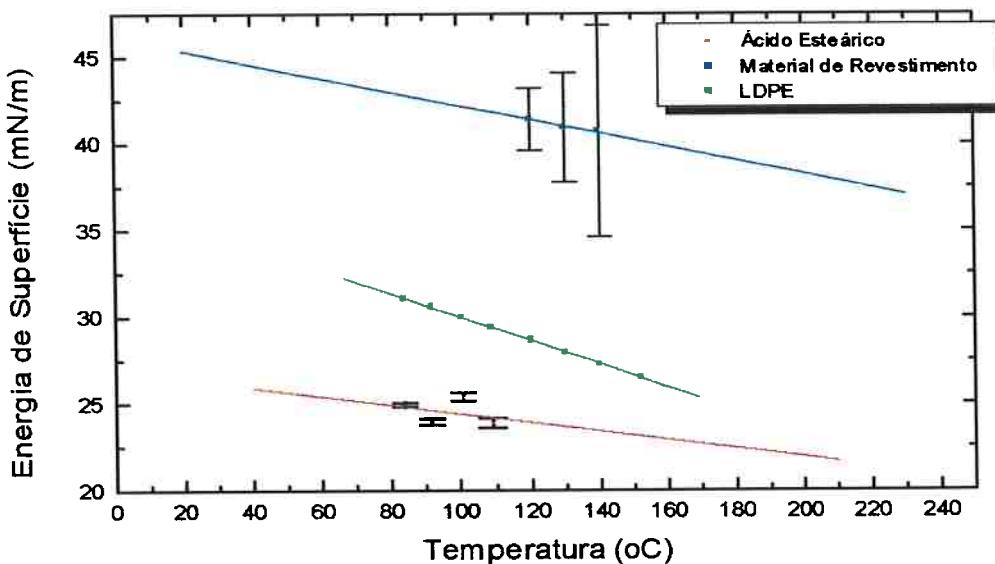


Figura 40. Comparação dos valores da energia de superfície para o material de revestimento, para polietileno de baixa densidade (peso molecular semelhante) e ácido esteárico puro

Pode ser visto que para as três substâncias, a energia de superfície decresce linearmente com a temperatura, o que é esperado termodinamicamente [22].

Além disso pode ser visto que os valores da energia de superfície para o material de revestimento (mistura de polietileno de baixa densidade e ácido esteárico) é muito maior do que para o PEBD puro e para o ácido esteárico puro.

Como os pesos moleculares do material de revestimento e o PEBD puro, da literatura [23], são próximos essa diferença deve ser consequência de algum efeito do ácido esteárico.

Uma possível explicação seria a migração desse ácido para a superfície da gota (Figura 41).

Dessa forma, as cadeias alifáticas dos ácidos se estabeleceriam no “bulk” do polietileno (-CH₂-CH₂-) enquanto os grupamentos ácidos interagiriam entre si na superfície. Essas interações, do tipo de pontes de hidrogênio, provocariam o aumento da energia de superfície do material [24].

Essa migração também pode acontecer na interface de adesão entre o material de revestimento e o óxido de alumínio do substrato estudado, após a deposição por aspersão térmica.

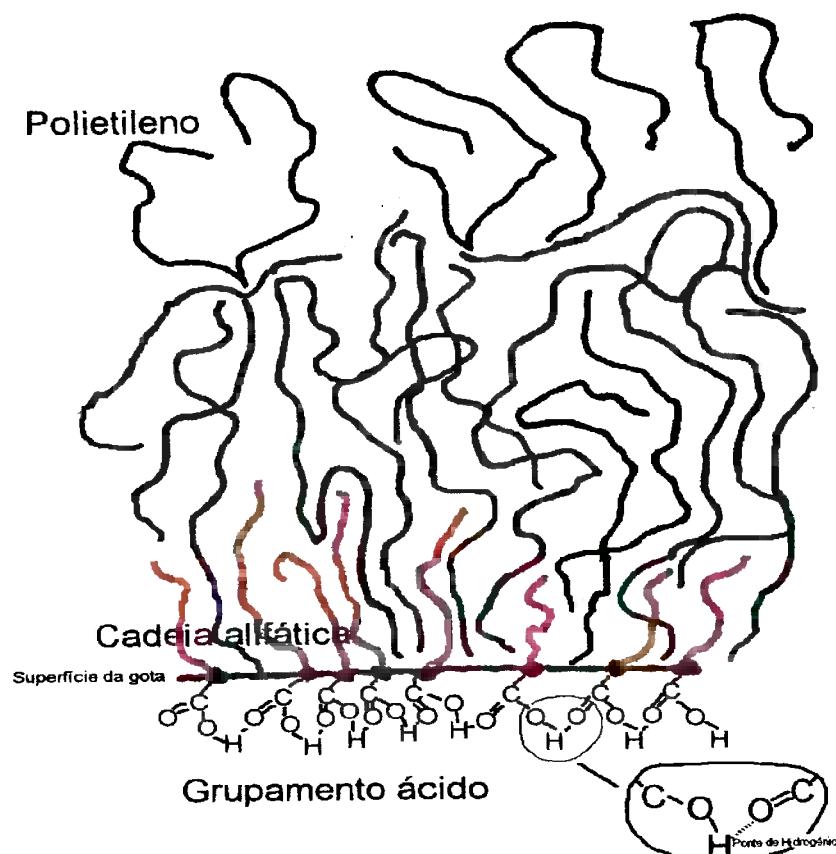


Figura 41. Migração das moléculas de ácido esteárico para a superfície da gota, provocando o aumento da energia de superfície

Como complementação desses resultados, foi feito um ensaio para PEBD, puro e com peso molecular próximo ao do material de revestimento. A seguir é apresentada a evolução da gota para esse ensaio:

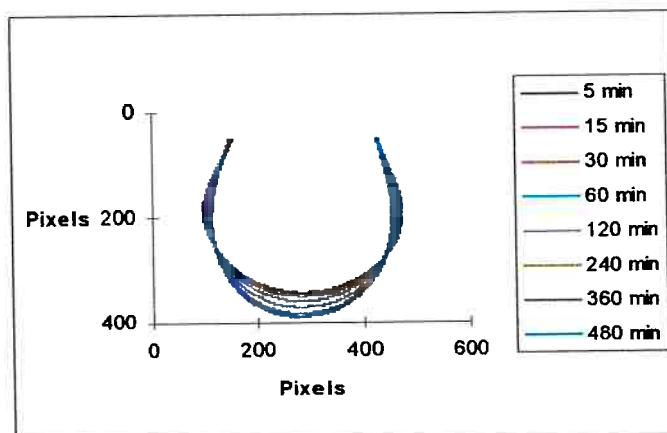


Figura 42. Evolução do contorno da gota de PEBD, durante o ensaio

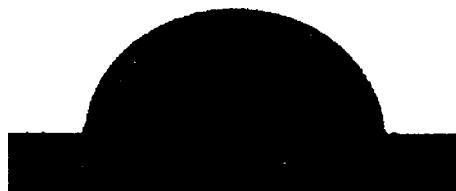
O valor obtido para esse ensaio foi de $26,79 \pm 0,97$ mN/m, que é um valor próximo ao da literatura.

4.3.2. Gota Séssil

A seguir é apresentada a evolução da gota séssil mostrando o molhamento da superfície do substrato de alumínio, durante o ensaio a 120°C.



Tempo = 3,5 min.



Tempo = 5min.



Tempo = 16min.



Tempo = 45min.



Tempo = 12 h.

Figura 43. Evolução da gota séssil no substrato de alumínio, para temperatura de 120°C

Na Figura 44 é apresentado um exemplo típico da gota séssil no equilíbrio mecânico, para um temperatura de 140°C, para dois substratos diferentes.

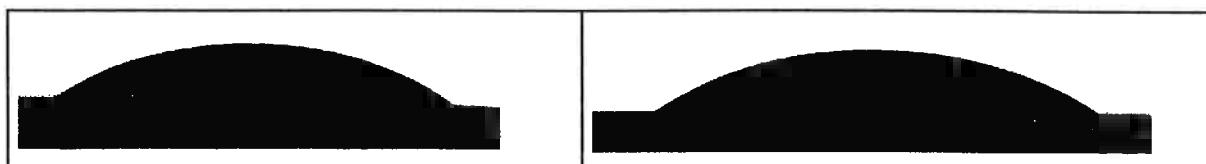


Figura 44. Exemplo típico da gota séssil do material polimérico, na temperatura de 140°C, para o substrato de alumínio (esquerda) e para o substrato de alumina (direita)

• MOLHAMENTO

A seguir são apresentados os resultados para o molhamento do substrato de alumínio e alumina pelo material de revestimento. São mostradas três tabelas com os ângulos de contato para diferentes temperaturas. Em cada tabela tem-se a variação do ângulo de contato e suas derivadas no tempo. É bom notar que para t=0, o ângulo de contato vale 180°

TABELA 9. Resultados dos ângulos contato pelo método da gota séssil, para o material de revestimento no alumínio e na alumina, a 120°C

Tempo (min)	Ângulo de contato (°)		Derivada do ângulo de contato (°/min)	
	Alumínio	Al ₂ O ₃	Alumínio	Al ₂ O ₃
0	180	180	-	-
1	129,25	130,00	-50,75	-50,00
5	76,50	74,50	-13,19	-13,88
15	48,75	47,75	-2,78	-2,68
30	44,25	44,00	-0,30	-0,25
240	36,40	32,17	-0,04	-0,06
720	33,00	27,00	-0,01	-0,01

TABELA 10. Resultados dos ângulos contato pelo método da gota séssil, para o material de revestimento no alumínio e na alumina, a 130°C

Tempo (min)	Ângulo de contato (°)		Derivada do ângulo de contato (°/min)	
	Alumínio	Al ₂ O ₃	Alumínio	Al ₂ O ₃
0	180	180	-	-
1	122,00	120,00	-58,00	-60,00
5	68,50	70,00	-13,38	-13,38
15	46,00	45,00	-2,25	-2,15
30	42,00	40,00	-0,27	-0,33
240	30,87	28,87	-0,05	-0,05
720	26,00	24,00	-0,01	-0,01

TABELA 11. Resultados dos ângulos contato pelo método da gota séssil, para o material de revestimento, alumínio e na alumina, a 140°C

Tempo (min)	Ângulo de contato (°)		Derivada do ângulo de contato (°/min)	
	Alumínio	Al ₂ O ₃	Alumínio	Al ₂ O ₃
0	180	180	-	-
1	118,00	117,50	-62,00	-62,50
5	59,00	56,75	-14,75	-15,19
15	42,50	39,50	-1,65	-1,73
30	32,70	29,00	-0,65	-0,70
240	28,25	26,50	-0,02	-0,01

Analisando-se os resultados percebe-se que, para uma mesma temperatura e tempo, o ângulo de contato entre o material de revestimento e a alumina é ligeiramente menor que entre o do material revestimento e o alumínio.

Da mesma maneira, aumentando-se a temperatura, para um mesmo tempo, os ângulos de contato diminuíram para os dois substratos sólidos.

Acredita-se que esta diferença pequena de ângulo de contato obtido para a alumina e para o alumínio pode também ter sido causada pela formação de uma camada fina de alumina na superfície do alumínio.

Além disso, percebe-se que a diferença dos ângulos de contato diminui com o aumento da temperatura, da mesma maneira que a cinética de oxidação do alumínio aumenta.

Dessa forma, o molhamento do alumínio pode ter ocorrido pela presença do óxido [25].

Os valores baixos para os ângulos de contato no equilíbrio, sugerem que algum tipo de interação pode ter ocorrido entre o óxido dos substratos (Al₂O₃) e o material de revestimento, mais precisamente o ácido esteárico. Seriam interações do tipo ácido-base, devido ao grupamento ácido do aditivo e ao OH presente no óxido de alumínio [26].

• ESPALHAMENTO

Os resultados para o espalhamento, através do aumento das áreas sólido/líquido das gotas para os dois substratos, são apresentados em função do tempo do ensaio e da temperatura nas Tabelas 12 a 14, juntamente com as derivadas das áreas das gotas em função do tempo.

TABELA 12. Resultados das áreas sólido/líquido para o material de revestimento no alumínio e na alumina, a 120°C

Tempo (min)	Área sólido/líquido (mm^2)		Derivada da área (mm^2/min)	
	Alumínio	Al_2O_3	Alumínio	Al_2O_3
1	3,31	3,78	3,31	3,78
5	11,22	11,78	1,98	2,00
15	16,09	16,76	0,48	0,50
30	21,46	21,84	0,36	0,34
240	24,37	25,43	0,014	0,017
720	27,15	28,91	0,006	0,007

TABELA 13. Resultados das áreas sólido/líquido para o material de revestimento no alumínio e na alumina, a 130°C

Tempo (min)	Área sólido/líquido (mm^2)		Derivada da área (mm^2/min)	
	Alumínio	Al_2O_3	Alumínio	Al_2O_3
1	7,01	7,09	7,01	7,09
5	17,80	19,22	2,70	3,03
15	23,81	25,46	0,60	0,62
30	29,80	30,71	0,40	0,35
240	33,08	34,42	0,016	0,018
720	36,46	38,48	0,007	0,08

TABELA 14. Resultados das áreas sólido/líquido para o material de revestimento no alumínio e na alumina, a 140°C

Tempo (min)	Área sólido/líquido (mm^2)		Derivada da área (mm^2/min)	
	Alumínio	Al_2O_3	Alumínio	Al_2O_3
1	7,60	8,32	7,60	8,32
5	30,392	32,17	5,70	5,96
15	40,46	41,82	1,01	0,97
30	41,738	43,36	0,085	0,102
240	48,96	50,46	0,034	0,034

Observando-se as tabelas acima nota-se que ocorreu um aumento da área sólido/líquido da gota para os dois substratos, com aumento da temperatura e do tempo. Da mesma maneira, o espalhamento na alumina foi maior, com taxa de espalhamento também maior, seguindo a tendência observada nos resultados dos ângulos de contato.

Este fato é devido a uma dependência entre a velocidade de espalhamento e a viscosidade do material de revestimento [27,28]. Um aumento na temperatura causa uma diminuição na viscosidade e, consequentemente, um aumento na velocidade de espalhamento.

A seguir é apresentado a variação da área sólido/líquido com o tempo em escala bi-logarítmica. Nessa escala, a relação entre o diâmetro e o tempo geralmente tende a ser linear.

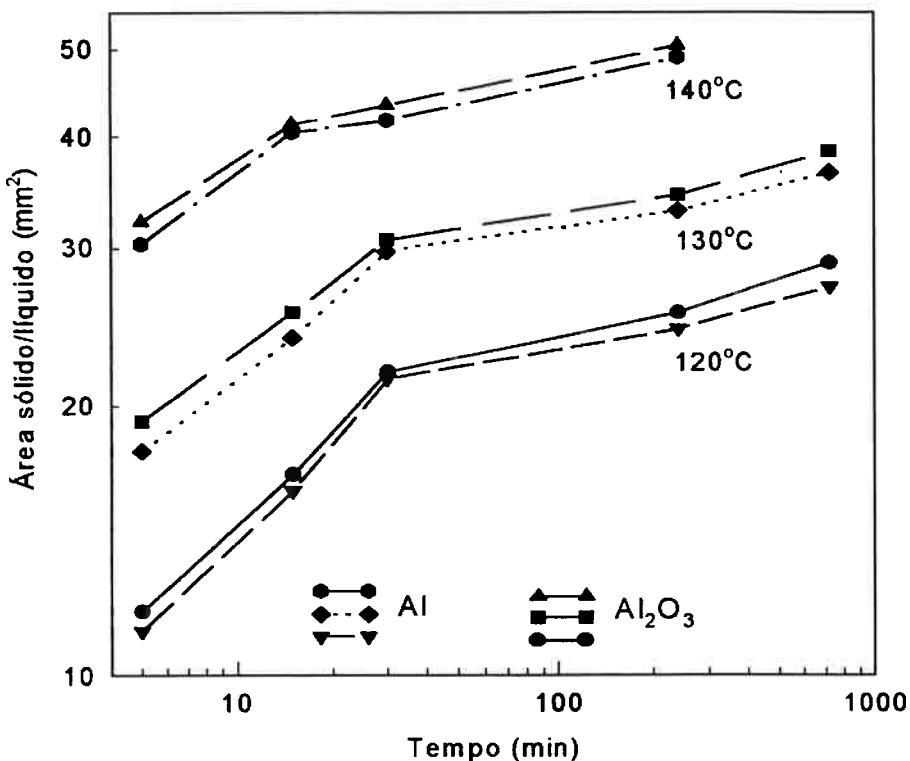


Figura 45. Variação das áreas sólido/líquido em função do tempo de ensaio

Analisando a Figura 45, percebe-se que existe uma mudança de inclinação próxima de 30 minutos de ensaio, mostrando que o espalhamento ocorre em dois estágios. Isto pode indicar a mudança de mecanismo durante o espalhamento. Isso reforça a ocorrência de alguma interação na interface.

4.4. Análise de Superfície por ESCA (XPS)

Para explicar os valores da energia de superfície para o material de revestimento (mistura de polietileno de baixa densidade e ácido esteárico) maiores do que para o PEBD e ácido esteárico puros, foi feito a análise de superfície do material em pó “não ensaiado” e para duas amostras desse material que passaram pelo ensaio da gota pendente, uma a 120 °C e outra a 150 °C por 4 horas.

O ensaio de gota pendente foi feito numa atmosfera de argônio de alta pureza (99,999%) para evitar a oxidação da superfície das amostras.

Os principais resultados obtidos através da análise de superfície são apresentados nas tabelas seguintes.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados semi-quantitativos.

TABELA 15. Concentrações atômicas para os elementos encontrados na amostra em pó não ensaiada, e nas duas amostras que passaram pelo ensaio da gota pendente por 4 horas, numa atmosfera de argônio de alta pureza

Amostra	Concentração (% atômica)			
	C	O	Si	Cl
Pó não ensaiado	95,25	3,42	1,33	—
Gota pendente a 120 °C	88,90	8,91	1,16	1,03
Gota pendente a 150 °C	91,69	6,37	1,73	0,22

Nota-se que a concentração de oxigênio aumentou para as amostras do material de revestimento que passaram pelo ensaio da gota pendente, em comparação com a amostra “virgem”.

Em seguida são apresentados os espectros com alta resolução em energia dos picos C 1s, O 1s, Si 2p e Cl 2p para as três amostras.

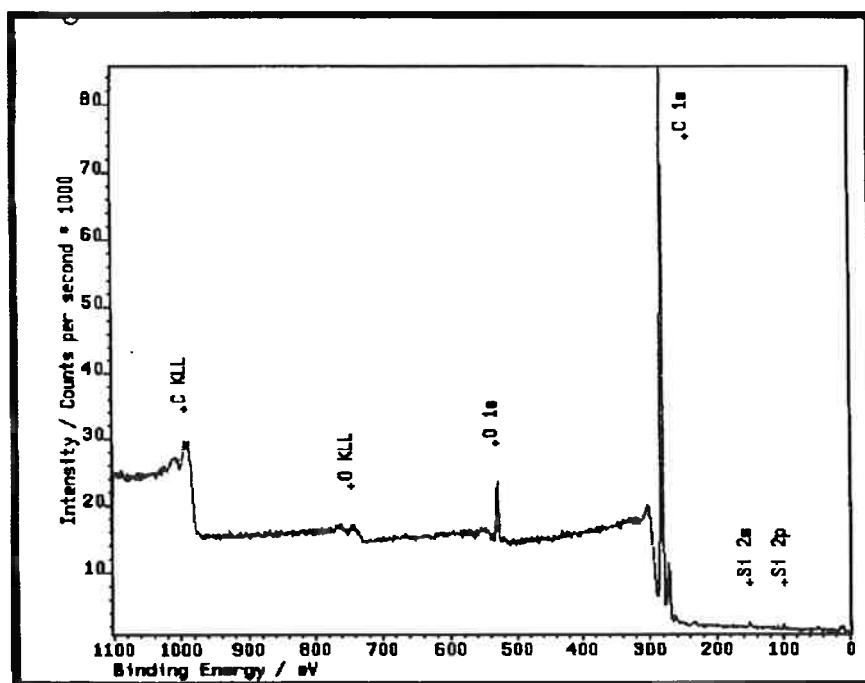


Figura 46. Espectro de alta resolução, obtido pelo ensaio de ESCA, para a amostra em pó

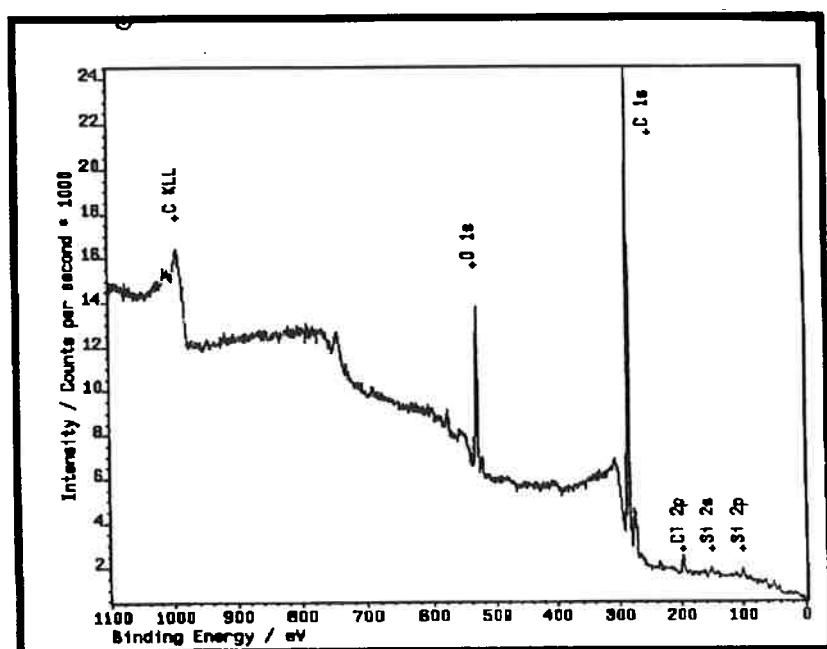


Figura 47. Espectro de alta resolução, obtido pelo ensaio de ESCA, para a amostra de gota pendente a 120 °C

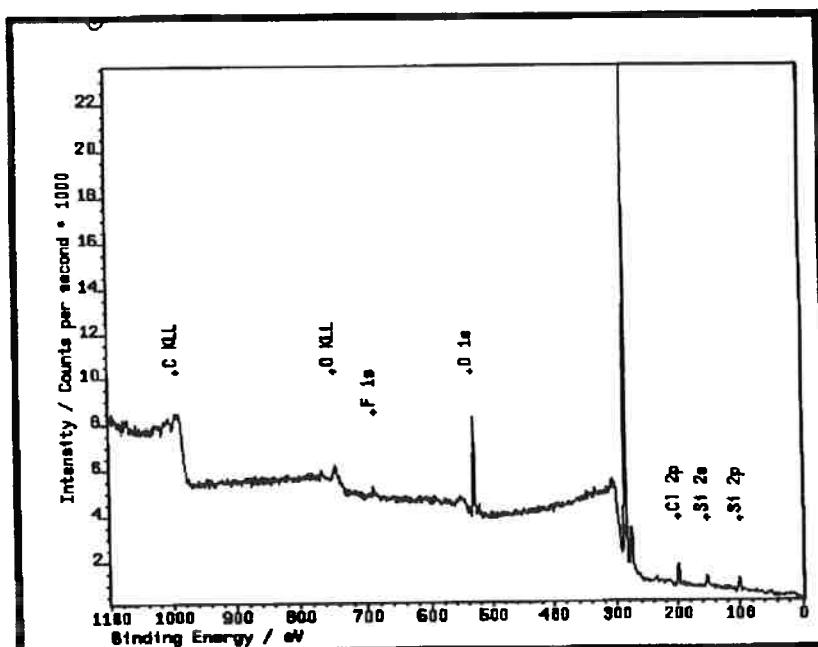


Figura 48. Espectro de alta resolução, obtido pelo ensaio de ESCA, para a amostra de gota pendente a 150 °C

A análise dos valores das energias de ligação dos componentes de cada pico fotoelétrico mostra que o pico C 1s, a exatamente 284,8 eV, corresponde a hidrocarboneto

ou grafita (C-C e/ou C-H). O pico C 1s a aproximadamente 286 eV corresponde a C-O e/ou C-Cl. O terceiro componente C 1s, na faixa de 287 a 288 eV, provavelmente corresponde a O-C-O ou C=O.

Os picos O 1s apresentam dois componentes para as amostras em pó e de gota pendente a 150 °C, e três componentes para a gota pendente a 120 °C. O componente a aproximadamente 532 eV corresponde ao grupo carboxila ou carbonila, enquanto que o componente com maior energia de ligação, ao grupo hidroxila e/ou silicato.

O silício apresenta apenas um componente para as amostras em pó e de gota pendente a 120 °C (silicato ou silano), e dois componentes para a amostra de gota pendente a 150 °C. O cloro aparece apenas nas amostras que passaram pelo ensaio da gota pendente.

Estes resultados são apresentados na Tabela 16, a seguir.

TABELA 16. Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos de caroço, para uma amostra em pó não ensaiada, e duas amostras que passaram pelo ensaio da gota pendente por 4 horas, numa atmosfera de argônio de alta. As porcentagens em parêntesis referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico

Amostra	Energias de ligação (eV)			
	C 1s	O 1s	Si 2p	Cl 2p _{3/2}
Pó não ensaiado	284,8 (76%)	532,2 (31%)	102,8	—
	285,7 (18%)	533,3 (69%)		
	287,0 (18%)			
	289,4 (2%)			
Gota pendente a 120 °C	284,8 (72%)	531,0 (21%)	102,8	198,8
	286,3 (24%)	532,3 (63%)		
	288,0 (2%)	533,7 (16%)		
	289,0 (2%)			
Gota pendente a 150 °C	284,4 (85%)	531,9 (84%)	102,5 (78%)	200,0
	286,4 (15%)	533,3 (16%)	104,7 (22%)	

Esses resultados sugerem a existência de uma possível migração do ácido esteárico para a superfície da gota. Dessa forma, as cadeias alifáticas dos ácidos se estabeleceriam no “bulk” do polietileno (-CH₂-CH₂-) enquanto os grupamentos ácidos interagiriam entre si na superfície. Essas interações, do tipo de pontes de hidrogênio, provocariam o aumento da energia de superfície do material [25]. Isso é comprovado pelo aumento da relação atômica O/C nas amostras que passaram pelo ensaio da gota pendente.

Esses dados, juntamente com os resultados para o molhamento e o espalhamento do material de revestimento no alumínio e na alumina, sugerem que durante o recobrimento do alumínio pelo polímero pode haver uma migração das moléculas de

ácido esteárico para a interface, promovendo uma adesão química entre os dois materiais. Isto pode levar à reação do óxido de alumínio e o grupamento ácido da blenda utilizada para revestimento. A Figura 49 representa este modelo de reação. Resultados similares foram apresentados na literatura [24,26].

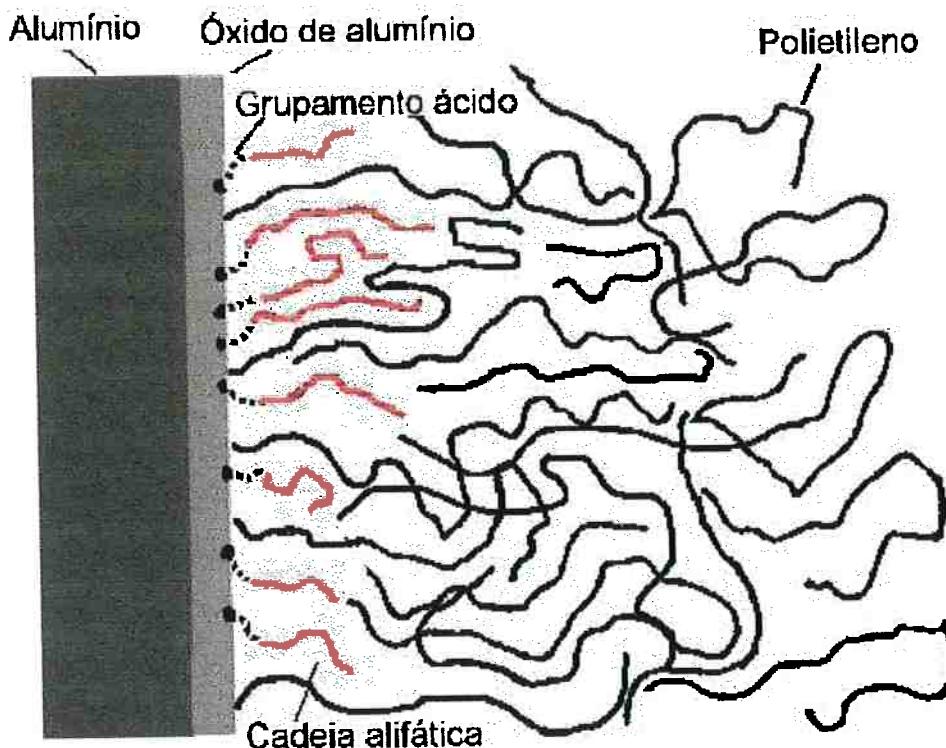


Figura 49. Migração de ácido esteárico na interface de adesão entre o material de revestimento e o alumínio

Dessa forma, além de uma microancoragem mecânica, a adesão do material polimérico utilizado para revestimento no alumínio seria também resultado de uma interação química na interface.

4.5. Trabalho de Adesão

4.5.1. Trabalho de Adesão Termodinâmico

De posse dos valores para a tensão superficial e para o ângulo de contato pudemos calcular o trabalho de adesão termodinâmico (W_{sol}^{liq}) do revestimento, tanto no substrato de alumínio quanto no substrato de alumina, com a utilização da equação de Young-Dupré. Estes valores estão apresentados na Tabela 17.

TABELA 17. Valores calculados para o trabalho de adesão, através da equação de Young-Dupré

Temperatura	120°C	130°C	140°C
W_{sol}^{liq} para substrato de Alumínio (mN/m)	76,04±3,30	77,76±5,98	76,23±11,47
W_{sol}^{liq} para substrato de Alumina (mN/m)	78,19±3,40	78,38±6,03	76,84±11,56

Como pode-se verificar, os valores do trabalho de adesão do material de revestimento são muito próximos, tanto para o alumínio quanto para a alumina. Esse resultado reforça a idéia de que o comportamento do substrato é determinado pela camada de óxido superficial.

Além disso, esses resultados podem reforçar a necessidade de se fazer um tratamento superficial no alumínio (crescimento do filme de óxido), a fim de otimizar a adesão do material de revestimento.

4.5.2. Trabalho de Adesão Mecânico

A seguir é mostrada uma foto do MEV, para a superfície do material de revestimento preparada para a colagem com epoxi. É evidente a presenças de microtrincas.

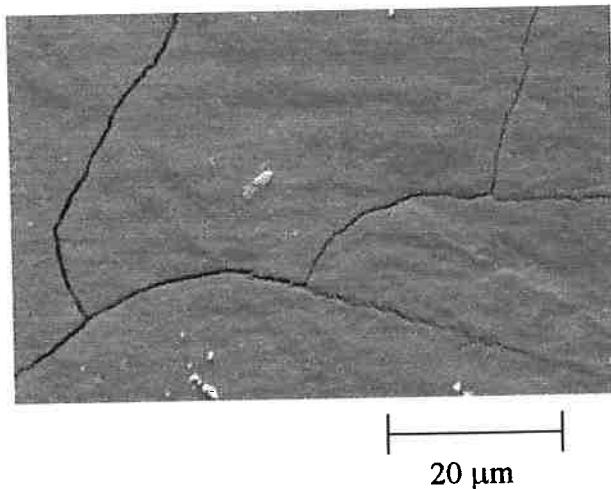


Figura 50. Foto do MEV para uma superfície do material de revestimento que sofreu uma preparação química, mostrando as microtrincas

Os resultados calculados para o trabalho mecânico correspondem às áreas da curva “Fxd”, obtida no ensaio de tração.

Porém em todos os ensaios o descolamento aconteceu entre o epoxi e o revestimento, e não entre o revestimento e o substrato, como se queria. Por isso, os resultados obtidos ainda não tem uma interpretação correta.

TABELA 18. Valores obtidos para o trabalho mecânico através do ensaio de tração

EPOXI	1 μm	600μm	jateamento com granalha
ARALDITE Comum(N/m)	35,19	41,68	6,37
ARALDITE 2015(N/m)	62,42	191,66	41,15

Apesar do não descolamento do revestimento, nota-se que, os resultados obtidos para as amostras com revestimento estão bem próximos, mostrando que os valores do trabalho de adesão para essas amostras não deve diferir muito dos valores obtidos sem descolamento, para cada preparação mecânica de superfície.

5. Conclusões

As principais conclusões deste trabalho são:

- O material polimérico utilizado no revestimento de alumínio por aspersão térmica trata-se de uma blenda de polietileno de baixa densidade e ácido esteárico.
- Aparentemente a função do ácido esteárico é melhorar a desão do revestimento no alumínio, promovendo interações do tipo ácido-base.
- A princípio não houve nenhum indício de degradação do revestimento durante o processo de deposição, provavelmente devido ao baixo tempo de exposição às temperaturas elevadas.
- O mecanismo de adesão do revestimento no alumínio parece ser uma microancoragem mecânica associada com alguma interação química, provocada pelo ácido esteárico que migra para a interface de adesão.
- O trabalho de adesão mecânico foi superior ao trabalho de adesão termodinâmico, como era de se esperar.

6. Referências Bibliográficas

- [1] ULLMANN, F.; **Encyclopedia of industrial chemistry**, Weinheim, VCH, vol. A16, pg. 429-438, 1985.
- [2] SMITH, R.W.; KNIGHT, R.; **JOM**, vol 47, n 8, pg. 32-39, 1995.
- [3] AMERICAN WELDING SOCIETY; **Thermal Spraying**, Miami, 1985
- [4] SAMPSON, E.R. ET ALL; Thermal spraying. In: **AWS Welding Handbook**, AWS, vol. 2, 8a. edição, 1991, pg. 863-889.
- [5] BEVER, M.B.; CHAN, R.W.; **Encyclopedia of materials science and engineering**, Oxford, Pergamon, vol. 1, pg. 65-70 e 382-385, 1986.
- [6] HARPER, C.A.; **Handbook of plastics, elastomers, and composites**, Lutheville, McGraw-Hill, second edition, pg. 9.9-9.8, 1992.
- [7] SWARAJ, P.; **Surface coatings**, Chichester, John Wiley & Sons, pg. 670-671, 1985.
- [8] DAVIS, J.R.; **Aluminum and aluminum alloys**, Materials Park, ASM International, pg. 440-445, 1993.
- [9] CLEARFIELD ET AL, H.M.; **Engineered Materials Handbook**, ASM, vol 3, pg. 259, 1993.
- [10] FRED, W.B.JR.; **Textbook of polymer science**, 3rd. edition, New York, John Wiley & Sons, pg. 229-253, 1974.
- [11] MATHOT, V.B.F.; **Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers**, New York, Hanser, 1994.
- [12] SPERLING, L.H.; **Introduction to Physical Polymer Science**, 2nd edition, New York, John Wiley & Sons, Inc., pg. 78 e 108, 1992.
- [13] Manual Técnico da Waters Chromatography Division; Millipore Corporation”.
- [14] DEMARQUETTE, N.R.; KAMAL, M.R.; **Polímeros - Ciência e Tecnologia**, ABPol, n 3, pg. 63, 1997.
- [15] BASHFORTH S. AND ADDAMS J.C.; **An attempt to test the Theory of Capillary Action**, Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co, London, 1882.
- [16] ARASHIRO, E.Y.; MACAÚBAS, P.H.P.; DEMARQUETTE,N.R.; **Avaliação da Tensão Interfacial entre PP/PS Comercial Usando um Aparelho Baseado no Método da Gota Pendente**, Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPol), 1997.

- [17] BRANDI, S.D.; **Molhamento e espalhamento de ligas Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Nb, Ag-Cu-In-Ti sobre nitreto de silício**, Tese de Livre Docência, EPUSP, 180 pgs, 1994.
- [18] BRUNICLE, C.R.; BAKER, A.D.; **Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications**, vols 1-4, Academic Press, London, 1977-81.
- [19] BRIGGS, D.; SEAH, M.P.; **Practical surface analysis**, Wiley, Chichester, 1983.
- [20] COSTA, R.A.; **Poletileno pré-tratado para adesão – caracterização das superfícies tratadas e obtenção de juntas adesivas**, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 1987.
- [21] BRANGDRUP, J.; IMMERMUT, E.H.; **Polymer Handbook**, New York, John Wiley & Sons, 1990.
- [22] DEMARQUETTE, N.R.; KAMAL, M.R.; **J. Polymer Engineering and Science**, Vol 34(24) pp 1823-1833, 1994.
- [23] WU S.; **J. Macromol Sci.**, Revs Macromol. Chem., C10, p1 , 1974.
- [24] THERY, S.; JACQUET, D.; MANTEL, M.; **Approche pluridisciplinaire des mécanismes physico-chimiques aux interfaces acier inoxydable/polymère**, **La Revue de Métallurgie - CIT**, 1994, pg. 953-963.
- [25] SCHULTZ ET AL, J.; **J.Mat.Sci.**, vol 24, pg. 4363, 1989.
- [26] JOUD, J.C.; PETIT, J.P.; MANTEL, M.; **Caractérisations électrochimiques de l'acido-basicité des surfaces métalliques passivables: application aux aciers inoxydables**, **La Revue de Métallurgie - CIT**, 1997, pg. 643-654.
- [27] YIN, T.P.; **The kinetics of spreading**, **J. of Physical Chemistry.**, 73(7), 1969, pg. 2413-2417.
- [28] LOPES, J.; MILLER, C.A.; RUCKENSTEIN, E.; **Spreading kinetics of liquid drops on solids**, **J. Colloid & Interface Science**, 86(2), 1982, pg. 525-538.