



**André Filipe Branco
Cardoso Silva**

**Tratamento de superfície com plasma de
estruturas em material compósito para a
indústria aeronáutica**



**André Filipe Branco
Cardoso Silva**

**Tratamento de superfície com plasma de
estruturas em material compósito para a
indústria aeronáutica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica de Victor Fernando Santos Neto, Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e de Nuno Miguel Freitas Ferreira, Investigador em Pós-Doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.



O júri

Presidente

Prof. Doutor João Paulo Davim Tavares da Silva

Professor Associado C/ Agregação da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Investigador do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Orientador

Prof. Doutor Víctor Fernando Santos Neto

Professor Auxiliar Convidado da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradecer os meus pais que desde sempre me ajudaram, incentivando e apoiando em todos os momentos e pela contribuição para a minha formação profissional e pessoal.

Ao meu irmão pelo apoio e conselhos que desde sempre me transmitiu.

A todos os meus amigos e colegas que tive o prazer de conhecer durante esta etapa fantástica.

Ao Professor Victor Neto e Nuno Ferreira pela orientação que me deram durante este trabalho, desde a realização das análises, tratamento de dados e escrita da dissertação.

À Solintellysys por proporcionar os meios necessários para a realização desta dissertação, nomeadamente no equipamento plasma.

Ao Eng.º Diogo Pinho por toda a ajuda no manuseamento do equipamento.

Ao Professor Daniel Gil Afonso pela ajuda na preparação das amostras.

Ao Doutor Igor Bdikin pela ajuda na realização do teste de indentação deslizante.

Aos docentes do Departamento de Engenharia Mecânica por todos os ensinamentos que adquiri durante este percurso.

Palavras-chave

Ativação com plasma; Revestimento; Limpeza de superfície; Compósitos para aeronáutica.

Resumo

Nesta dissertação foi estudado o tratamento de superfície com plasma de estruturas em material compósito para indústria aeronáutica. Os materiais compósitos tem despertado cada vez mais o interesse na sua aplicação por parte das indústrias de elevada evolução tecnológica pelas propriedades promissoras que apresentam. Um compósito pode ser constituído por diversas combinações de materiais tanto de matriz como de reforço, sendo neste caso de estudo, utilizados compósitos avançados de matriz polimérica, mais especificamente compósito de matriz polimérica reforçado com fibras de carbono (CFRP). Os polímeros são materiais que apresentam baixa energia superficial. Como o compósito conjuga as propriedades dos materiais que o constituem, vai possuir também baixa energia superficial. Como este material é utilizado para construção de elementos estruturais na indústria aeronáutica, há a necessidade de aplicação de um revestimento com funções protetoras e decorativas. Para este efeito, há a necessidade de boas propriedades adesivas, o que aponta para energias superficiais elevadas. Com a finalidade de aumentar a energia superficial do compósito em estudo, foi usado o elevado valor energético do plasma, ativando desta forma a superfície. Foram realizados vários tratamentos com plasma em várias amostras, algumas delas pintadas posteriormente ao plasma, para avaliação das propriedades. A caracterização das propriedades foi feita recorrendo a vários métodos de análise morfológica da superfície, assim como de avaliação da aderência do revestimento ao substrato. Os resultados obtidos da caracterização das propriedades do material após o tratamento são positivos, observou-se a melhoria das capacidades adesivas do revestimento ao substrato face à adesão na superfície sem tratamento com plasma.

Keywords

Plasma activation; Coating; Surface cleaning; Aeronautical composites.

Abstract

In this dissertation, it was studied the surface treatment with plasma structures in composite materials for the aeronautics industry. Composite materials are being increasingly adopted in high technology industries as they offer promising features. A composite may consist of several combinations of both matrix and reinforcement materials. In this particular case study, it was used advanced composites of the Polymer matrix, or more specifically, Carbon Fiber Reinforced Polymer Matrix (CFRP). Polymers are materials that have low surface energy. Assuming composites conjugate the properties of all the materials in its constitution, the composite itself will also inherit low surface energy. As this material is used for the construction of structural elements in the aeronautical industry, it is required a coating with protective and decorative finalities. In this context, there is the need of good adhesive properties, which presupposes existing high surface energies. With the purpose of increasing the surface energy of the composite under study, it was used the high energy value of the plasma in order to activate the surface. Various plasma treatments were carried out in several samples, being some of those treatments done after the painting of the plasma, so it would be possible to evaluate its properties. The characterization of the properties was done using several methods of surface morphological analysis, as well as the evaluation of the adhesion from coating to the substrate. The results obtained from property characterization of the material after treatment were positive, being evident the improvement of the adhesive capacities from the coating to the substrate comparatively to the adhesion on the surface without plasma treatment.

Índice

Lista de Tabelas	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Abreviaturas	vii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Metodologia do trabalho	2
1.3 Estrutura do trabalho	3
2 Revisão do Estado da Arte	5
2.1 O Plasma	5
2.1.1 Caracterização do Plasma	6
2.2 Tratamento por Plasma	10
2.3 Materiais Compósitos e Processos	11
2.3.1 Compósitos de matriz polimérica	13
2.3.2 Compósitos estruturais	16
2.3.3 Utilização na indústria aeronáutica	19
2.3.4 Métodos de manufatura	21
2.4 Revestimento	25
3 Materiais e métodos	27
3.1 Material	27
3.2 Descrição das amostras utilizadas	28
3.3 Plasma	28
3.3.1 Equipamento Plasma	29
3.3.2 Tratamento por plasma	30
3.4 Pintura	32
3.5 Análise da superfície e caracterização	32
3.5.1 Molhabilidade	32
3.5.2 Microscopia Ótica	35
3.5.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento	36
3.5.4 Teste de Corte em Grade	38
3.5.5 Medição de Durezas	39
3.5.6 Indentação Deslizante	41
3.5.7 Perfilometria	44

4	Resultados e Discussão	45
4.1	Molhabilidade	45
4.2	Microscopia Ótica	50
4.3	Microscopia Eletrónica de Varrimento	51
4.4	Teste de Corte em Grade	53
4.5	Medição de Durezas	55
4.6	Indentação Deslizante	56
4.7	Perfilometria	62
5	Considerações Finais	67
5.1	Conclusões	67
5.2	Trabalhos Futuros	69
	Anexo	77
A	Ficha técnica da tinta	77

Lista de Tabelas

2.1	Tratamentos de superfície	5
2.2	Classificação dos plasmas	7
2.3	Comparação do Carbono/Epoxy com Ligas de Alumínio convencionais . .	12
2.4	Materiais compósitos	12
2.5	Propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçados com fibras con- tínuas de Carbono, Vidro e Aramida	15
2.6	Eficiência das estruturas compósitas <i>sandwich</i>	18
3.1	Parâmetros de influência do plasma	31
3.2	Tensões superficial de diferentes componentes [$mN.m^{-1}$]	33
3.3	Classificação dos resultados do teste de corte em grade	38
3.4	Distância entre cortes de acordo com a espessura do revestimento	39
4.1	Resultados da avaliação da molhabilidade	46
4.2	Tensões superficiais para tratamentos com distância 10 <i>mm</i>	48
4.3	Tensões superficiais para tratamentos com velocidade 5 <i>m/min</i>	48
4.4	Espessuras da tinta com a variação da velocidade e distância do equipa- mento plasma	50
4.5	Valores obtidos do ensaio de indentação deslizante	61
4.6	Parâmetros de rugosidade de superfícies e indicações	62
4.7	Parâmetros de rugosidade de superfícies em [μm]	63
4.8	Parâmetros de rugosidade de perfis em [μm]	64

Lista de Figuras

2.1	Estados da matéria	6
2.2	Diagrama esquemático das transições de estado	7
2.3	Variação da temperatura do plasma em função da pressão	8
2.4	Bocal do APP	9
2.5	Classificação de plasmas	9
2.6	Efeito do tratamento plasma	10
2.7	Aplicações do tratamento plasma na indústria	11
2.8	Comparação das Propriedades do aço, alumínio e material compósito	12
2.9	Curvas de tensão-extensão das fibras, matriz e FRP	13
2.10	Classificação de materiais compósitos de acordo com o tipo de matriz	14
2.11	Estruturas moleculares dos polímeros	15
2.12	Esquemas de compósitos laminares	17
2.13	Diagrama esquemático do corte transversal de um painel <i>sandwich</i>	17
2.14	Compósitos estruturais	18
2.15	Materiais utilizados no Boeing 787	19
2.16	Utilização de materiais compósitos na aviação	20
2.17	Representação do método LSP nos compósitos	21
2.18	Diagrama esquemático da produção do pré-impregnado	23
2.19	Cabeça do AFP	24
2.20	Cabeça do ATL	24
3.1	Identificação das amostras do compósito	28
3.2	Componentes principais do equipamento plasma	29
3.3	Gerador	29
3.4	Bocal rotativo RD2005	30
3.5	Bocal rotativo RD1004	30
3.6	Equipamento usado no tratamento com plasma	31
3.7	Exemplo de um tratamento plasma realizado	32
3.8	Soluções para <i>test ink</i> da <i>Plasmatreat</i>	34
3.9	<i>Test Ink</i>	35
3.10	Estação de trabalho para a microscopia ótica	35
3.11	Tipos de radiação emitida pela amostra	36
3.12	Equipamentos utilizados para caracterização MEV	37
3.13	Colocação das amostras no microscópio de varrimento eletrônico.	37
3.14	Posicionamento da fita adesiva	39
3.15	Medidor de dureza <i>Shimadzu HMV-2000</i>	40
3.16	Indentador de <i>Vickers</i> e marca deixada na superfície do material	40

3.17	Visão esquemática do ecrã do equipamento de medição de dureza	41
3.18	Princípio do ensaio de indentação deslizante	42
3.19	Modos de falha no teste de indentação deslizante	42
3.20	Estágios da indentação deslizante	43
3.21	Equipamento <i>Micro scratch test</i> da <i>CSM Instruments</i>	44
3.22	Equipamento utilizado para Perfilometria	44
4.1	Impressões digitais na superfície	47
4.2	Verificação do efeito de recuperação hidrofóbico	48
4.3	Demonstração da aplicação de diferentes soluções na mesma superfície	49
4.4	Superfície exposta a plasma estático	49
4.5	Imagem microscópica (10x) do corte transversal da amostra com camada superficial mais espessa	51
4.6	Imagem microscópica (10x) do corte transversal da amostra com camada superficial	51
4.7	Imagem MEV (35x) do corte transversal do compósito	52
4.8	Corte transversal da amostra com camada superficial mais espessa	53
4.9	Corte transversal da amostra com camada superficial	53
4.10	Teste de corte em grade na amostra com camada superficial mais espessa	54
4.11	Teste de corte em grade na amostra com camada superficial	54
4.12	Gráfico com dureza de <i>Vickers</i>	55
4.13	Ensaio na amostra com camada superficial sem tratamento plasma	56
4.14	Ensaio na amostra com camada superficial tratada com o bocal RD 1004	57
4.15	Ensaio na amostra com camada superficial tratada com o bocal RD 2005	58
4.16	Ensaio na amostra com uma camada superficial mais espessa sem tratamento plasma	59
4.17	Ensaio na amostra com uma camada superficial mais espessa tratada com o bocal RD 1004	59
4.18	Ensaio na amostra com uma camada superficial mais espessa tratada com o bocal RD 2005	60
4.19	Superfície sem tratamento	62
4.20	Tratamento a 5 m/min	62
4.21	Tratamento a $0,06\text{ m/min}$	63
4.22	Perfis de rugosidade	65

Lista de Abreviaturas

Acrónimos

AFP	Colocação Automatizada de Fibra (<i>Automated Fiber Placement</i>)
APP	Plasma atmosférico (<i>Atmospheric Pressure Plasma</i>)
ATL	Colocação Automatizada de Fita (<i>Automated Tape Laying</i>)
CFRP	Compósito de Matriz Polimérica Reforçado com Fibras de Carbono (<i>Carbon Fiber Reinforced Polymer</i>)
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
FRP	Polímero Reforçado com Fibras (<i>Fiber Reinforced Polymer</i>)
GFRP	Compósito de Matriz Polimérica Reforçada com Fibras de Vidro (<i>Glass Fiber Reinforced Polymer</i>)
IPA	Isopropanol
LSP	Lightning Strike Protection
LTE	Equilíbrio Local Térmico (<i>Local Thermal Equilibrium</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varrimento
NTP	Plasma Não Térmico (<i>Non Thermal Plasma</i>)
PE	Polietileno
PMC	Compósito com Matriz Polimérica (<i>Polymer Matrix Composite</i>)
PP	Polipropileno

PVC	Policloreto de Polivinila
RFI	<i>Resin Film Infusion</i>
RTM	<i>Resin Transfer Molding</i>

Símbolos

AE	Emissão Acústica
d	Distância
d ₁ , d ₂	Diagonais do indentador
eV	Eletrão-Volt
F	Força
F _n	Força Normal
H _v	Dureza de <i>Vickers</i>
I	Corrente
K	Kelvin
L _c	Força Crítica
P	Pressão
P _d	Profundidade de Penetração
Q	Caudal
R _a	Altura média aritmética do perfil
R _d	Profundidade Residual
R _q	Rugosidade média quadrática do perfil
R _z	Altura média máxima do perfil
S _a	Altura média aritmética da superfície
S _q	Rugosidade média quadrática da superfície

S_z	Altura média máxima da superfície
T_e	Temperatura dos eletrões
T_g	Temperatura do gás
T_i	Temperatura dos iões
U	Tensão
v	Velocidade
x	Distância em que ocorre falha adesiva
θ	Ângulo de contacto
γ_l	Tensão de superfície de um líquido
γ_s	Tensão de superfície de um sólido
γ_l^D	Componente dispersiva da tensão de superfície de um líquido
γ_l^P	Componente polar da tensão de superfície de um líquido
γ_s^D	Componente dispersiva da tensão de superfície de um sólido
γ_s^P	Componente polar da tensão de superfície de um sólido
α	Ângulo entre as faces do indentador

Elementos Químicos

Al	Alumínio
C	Carbono
Cu	Cobre
Ni	Níquel
S	Enxofre
Si	Silício

Conversões

Energia $1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$

Temperatura $0^\circ \text{ C} = 273,15 \text{ K}$

Pressão $1 \text{ HV} = 9,807 \text{ MPa}$

Capítulo 1

Introdução

Atualmente as exigências de qualidade de acabamento, durabilidade e até aspetos estéticos dos materiais são cada vez maiores, existindo setores industriais com requisitos mínimos bastante elevados, como o caso das indústrias aeronáutica e aeroespacial, que se caracterizam por serem setores de elevado conteúdo tecnológico.

Desta forma, a indústria aeronáutica concentra-se no desenvolvimento de novas tecnologias, com o objetivo de melhorar cada vez mais a eficiência, desde a produção ao produto final. Assim, ao longo dos anos, tem procurado e implementado novos materiais na construção de aviões, de modo a melhorar um dos aspetos de maior consideração deste setor, que é a redução de peso, que, por conseguinte, se traduz em velocidades de cruzeiro superiores e com menores consumos de combustível.

Começou-se a recorrer a materiais já utilizados na aviação militar há alguns anos, os materiais compósitos, que se destacam pelas capacidades promissoras de conciliar as melhores propriedades de diferentes materiais num único. Podem estes ser compostos por diferentes conjugações de materiais, existindo bastante interesse nesta área pelo compósito de matriz polimérica reforçado com fibras de carbono (CFRP). Os CFRP conseguem superar os materiais convencionalmente utilizados, como o alumínio, pelos valores de resistência, rigidez e peso conseguidos. Contudo, existem desvantagens, sendo as mais significativas para esta indústria, os baixos valores de condutividade térmica e a baixa energia superficial. [1]

Como foi dito, há a necessidade de aplicar um revestimento no material de maneira a preservar e melhorar o aspeto estético. Sendo este compósito constituído por uma matriz de origem polimérica, e apresentando os polímeros baixa energia superficial, poderão ocorrer falhas adesivas entre o substrato e o revestimento, neste caso a tinta, comprometendo a durabilidade do mesmo. Para contornar este problema existem diversas técnicas de tratamento para superfícies, de forma a limpar e aumentar a energia da superfície compósita, ou seja, melhorar a adesão entre a interface substrato/revestimento. Estas técnicas tem sofrido uma grande evolução a nível tecnológico de modo a dar resposta às exigências dos vários sectores industriais. Cada vez mais existem restrições que levam a optar por meios mais dispendiosos, que, no entanto, atingem resultados superiores aos tradicionalmente utilizados. Como exemplo, temos a implementação do plasma em tratamentos de superfícies para posterior pintura com fim a melhorar, tanto as propriedades de uniformidade e adesão da tinta como a rapidez do processo. É um método com grande versatilidade de aplicações, sendo utilizado na construção aeronáutica, aeroespacial e automóvel, na eletrónica, na medicina, nos têxteis, etc. [2]

No âmbito desta dissertação, foram estudados os efeitos do tratamento em superfícies compósitas por ação do plasma atmosférico (APP - *Atmospheric Pressure Plasma*). O plasma é caracterizado por possuir níveis de energia muito elevados. Este ocorre quando um gás é aquecido de tal forma levando à ionização. Este método de tratamento de superfícies consiste na exposição do material a níveis energéticos suficientes para provocar a rotura de ligações moleculares na superfície do material, criando radicais livres prontos para estabelecerem novas ligações. Deste efeito resulta o aumento dos valores de energia superficial assim como, o aumento da rugosidade da superfície, embora em escalas muito baixas, provocando o aumento da área de contacto e por sua vez uma adesão superior. [3]

1.1 Objetivos

O presente estudo tem como objetivo principal a verificação da influência do tratamento de superfícies com plasma em material compósito de forma a aprimorar as propriedades entre a interface substrato/revestimento.

Sendo a pintura um tipo de revestimento utilizado em muitas áreas com o propósito de melhorar as características do material, e sabendo que a preparação da superfície é um processo particularmente crítico, é então necessário reunir condições nas superfícies para que a pintura seja o mais resistente possível às condições mais adversas.

Para se alcançar os requisitos necessários numa superfície é feito um tratamento da mesma antes da aplicação do revestimento, que tem como objetivos:

- Eliminação de contaminantes existentes;
- Aumento da molhabilidade de superfícies com baixa energia;
- Modificação química introduzindo grupos químicos polares;
- Aumento da rugosidade de superfície.

De modo a que estas condições sejam cumpridas e melhoradas, é de elevado interesse o estudo da influência dos parâmetros do equipamento e avaliação dos resultados alcançados. A análise das alterações impostas pela tecnologia plasma será executada em compósitos utilizados na indústria aeronáutica, que serão expostos a diferentes tratamentos.

Com fim a avaliar os efeitos do tratamento do compósito, será realizada uma caracterização comparativa das amostras utilizadas, com e sem tratamento antes da aplicação do revestimento, esperando-se observar melhorias impostas pela tecnologia de tratamento de superfícies através de plasma.

1.2 Metodologia do trabalho

Durante a realização deste trabalho optou-se por uma metodologia em que, primariamente, foi realizada uma pesquisa acerca da literatura sobre o tema a ser estudado, tanto sobre plasma, como materiais compósitos, após a qual se concluiu ser um bom tema de estudo, face à falta de informação relativa ao plasma para ativação de materiais compósitos e posterior pintura.

Após a pesquisa, verificou-se a necessidade do tratamento antes da aplicação do revestimento na superfície compósita, devido às baixas propriedades adesivas, assim como foram conhecidos alguns métodos de caracterização das amostras para verificação dos efeitos provocados pela exposição da estrutura compósita ao plasma, e ainda prever as alterações das propriedades após o tratamento.

De seguida, realizou-se a parte experimental em várias amostras com alterações de parâmetros para posterior análise das propriedades da superfície. Todos os tratamentos com plasma foram realizados durante um estágio na Solintellysys[®], onde facultaram as amostras e apoio no manuseamento do equipamento.

Com as várias amostras tratadas por plasma foram feitos testes de caracterização de modo a fundamentar a influência deste tipo de tratamento.

1.3 Estrutura do trabalho

Esta dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos que representam cada uma das fases da investigação, iniciando-se este primeiro capítulo com uma introdução ao tema de estudo, descrevendo os objetivos desta dissertação assim como a descrição da metodologia e estrutura do trabalho.

No segundo capítulo é abordada a fundamentação teórica acerca da tecnologia do plasma, como foi descoberta e o seu desenvolvimento até este ser utilizado em tratamento de superfícies. Também são descritos os materiais compósitos e a sua utilização na indústria aeronáutica.

O terceiro capítulo é dedicado à explicação dos materiais e equipamentos utilizados na investigação, bem como todos os métodos que serviram de análise para caracterização das amostras.

No quarto capítulo são apresentados os resultados oriundos dos tratamentos e análises realizados, sendo estes discutidos à luz dos pressupostos encontrados na literatura.

No último capítulo, o quinto, são enunciadas as conclusões do trabalho realizado e apresentadas propostas para possíveis investigações futuras.

Capítulo 2

Revisão do Estado da Arte

Nos últimos anos a evolução tecnológica permitiu avanços no tratamento das superfícies através de várias técnicas, existindo diversos métodos para preparação das superfícies. A literatura existente menciona diferentes tipos de tratamentos para aplicação em materiais compósitos, que se podem dividir em diferentes grupos como na tabela 2.1. [4]

Tabela 2.1: Tratamentos de superfície [4]

Mecânico	Químico	Energético
Jato de areia	Solventes	Descarga de corona
Abrasivos	Ácidos	Plasma
<i>Sodablast</i>	Primários	Laser

No entanto, entre todas estas técnicas, existem vantagens e desvantagens entre elas. No caso das mais populares, como as físicas e as químicas, conhecidas como os métodos convencionais, existem algumas desvantagens, como a degradação de superfícies ou então os problemas ambientais por parte dos químicos. Com isto desenvolveram-se métodos mais eficientes e amigos do ambiente, conseguindo modificar as superfícies de vários tipos de materiais, sem afetar a sua estrutura interna: os energéticos. [5]

Neste estudo é investigado o comportamento de superfícies compósitas quando submetidas a um método de tratamento energético, o plasma, para ativação da superfície, com o objetivo de melhorar as propriedades da interface revestimento/substrato. O plasma é um método de tratamento atualmente bastante utilizado para várias aplicações pela sua baixa poluição, comparado com os processos convencionais que degradam os materiais e recorrem a produtos químicos. Sendo o tratamento por plasma conhecido já há bastante tempo, e sabendo que tem a capacidade de alterar positivamente as características das superfícies dos materiais, tem vindo a ser estudado e desenvolvido para responder à evolução e necessidades das indústrias de produção.

2.1 O Plasma

A palavra "Plasma" de origem Grega foi utilizada em meados do século 19 pelo fisiologista checo Jan Evangelista Purkyne para descrever o fluido onde as células sanguíneas

se encontram em suspensão encarregando-se do transporte delas. Em 1922, o cientista americano Irving Langmuir propôs que os elétrons, íons e partículas neutras num gás ionizado possam também ser chamados de plasma [6]. O plasma existe em circunstâncias possíveis de obter um gás ionizado. No entanto é necessário uma certa quantidade de íons. A chama de uma vela apresenta um nível de íons baixo para ser considerado plasma. Para tal, é preciso uma densidade de partículas carregadas elevada. O nível de ionização de um gás pode ser classificado pelo rácio entre a densidade de íons e a densidade de átomos neutros. [7]

Podemos, então, obter plasma quando expomos um gás a grandes níveis energéticos, tornando-o ionizado, ou seja, o gás passa a possuir cargas positivas e negativas em igual densidade, assim como partículas neutras e radicais livres (figura 2.1). Como a sua existência ocorre apenas para níveis energéticos elevados, superiores ao estado sólido, líquido e gasoso, torna-se raro na Terra, sendo conhecido como o quarto estado da matéria no nosso planeta. Contrariamente, o universo é constituído, maioritariamente, por este estado. Aproximadamente 99% das substâncias do universo encontram-se no estado plasma. O plasma ocorre naturalmente, mas pode também ser produzido artificialmente aplicando descargas elétricas em gases. [8]

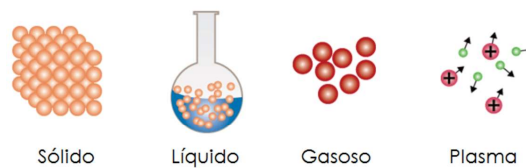


Figura 2.1: Estados da matéria

A figura 2.2 representa a mudança de estados da água com o aumento da energia. Conforme se aumenta a temperatura, a vibração das moléculas de água vai aumentar mudando de estado. Com o constante aumento de temperatura as moléculas vão tender a movimentar-se mais, originando cada vez mais colisões e, conseqüentemente, ocorrerá a dissociação das mesmas e a ionização dos átomos atingindo o quarto estado da matéria, o plasma.

2.1.1 Caracterização do Plasma

Dependendo do tipo de energia fornecida e das quantidades de energia transferida para o plasma, as propriedades do plasma mudam, em termos de densidade e temperatura dos elétrons [10]. Estes dois parâmetros distinguem o plasma em diferentes categorias, podendo ser divididos em dois grupos principais em função da temperatura, da seguinte forma:

- Plasma de alta temperatura ou plasma de fusão;
- Plasma de baixa temperatura ou descarga de gás.

Os plasmas de alta temperatura existem quando todas as espécies (elétrons, íons e espécies neutras) se encontram em equilíbrio térmico. Estes podem processar até mesmo os

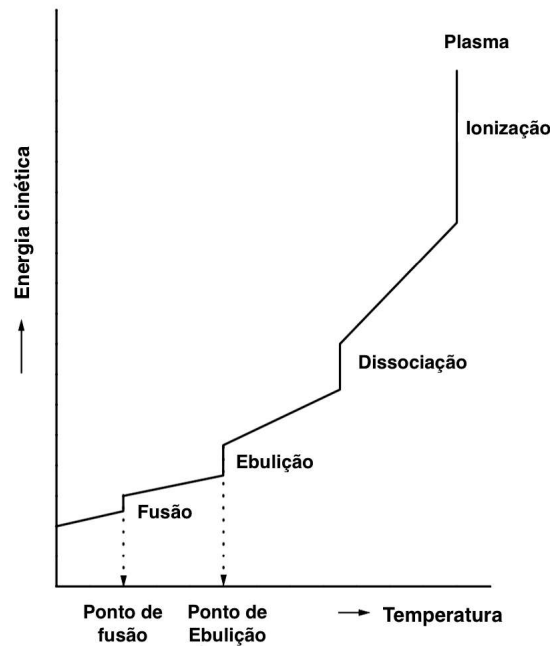


Figura 2.2: Diagrama esquemático das transições de estado, adaptado de [9]

resíduos mais recalcitrantes, como resíduos municipais, industriais e nucleares reduzindo a poluição ambiental causada por eles.

Relativamente aos plasmas de baixa temperatura, estes ainda podem ser subdivididos em plasmas térmicos, também chamados de plasmas em quase-equilíbrio, onde estes se encontram em equilíbrio térmico local (LTE - *Local Thermal Equilibrium*), e plasmas não térmicos (NTP - *Non Thermal Plasma*), também chamados de plasmas em não equilíbrio ou plasmas frios. A classificação dos diferentes tipos de plasmas, e os seus parâmetros, encontram-se definidos na tabela 2.2, que apresenta as temperaturas de elétrons (T_e), de iões (T_i) e do gás (T_g). [11]

Tabela 2.2: Classificação dos plasmas, adaptado de [11]

Plasmas		
Alta temperatura	Baixa temperatura (Plasma térmico)	Baixa temperatura (Plasma não térmico)
$T_e \approx T_i \approx T_g$ $T_g = 10^6 - 10^8 K$ $n_e \approx \geq 10^{20} m^{-3}$	$T_e \approx T_i \approx T_g \leq 2 \times 10^4 K$ $n_e \approx 10^{20} m^{-3}$	$T_i \approx T_g \approx 300 - 1000 K$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 K$ $n_e \approx 10^{10} m^{-3}$
Aplicações		
Plasma de fusão	Arcos e jato de plasma	Plasma atmosférico, Descarga luminescente e de corona

Plasmas térmicos são caracterizados por um equilíbrio ou uma igualdade próxima entre elétrons, iões e espécies neutras. Estes produzem um fluxo de calor elevado, sendo

normalmente produzidos por tochas de plasma e equipamentos micro-ondas que podem ser usados em áreas como processamento de materiais e tratamento de resíduos. No entanto, para bastantes áreas tecnológicas, as elevadas temperaturas dos plasmas térmicos não dão desejáveis, tornando os plasmas frios mais adequados.

Plasmas frios referem-se aos plasmas em que maior parte da energia elétrica é dirigida sobretudo para os elétrons do plasma, produzindo elétrons energéticos em vez de aquecer o gás por completo. Isto é, a temperatura dos iões (T_i) permanece inferior em relação á temperatura dos elétrons (T_e), logo a temperatura do gás (T_g) vai ser também inferior. Como a temperatura deste tipo de plasma é inferior, torna-se interessante o uso dos plasmas frios para aplicações em que os materiais sejam mais sensíveis ao calor. [11]

Pela figura 2.3, podemos observar a evolução da temperatura em função da pressão. Verifica-se a diferença de temperatura entre os elétrons (T_e) e os iões (T_i) para os plasmas em não equilíbrio. No entanto, esta diferença de temperaturas tende a diminuir com o aumento da pressão, atingindo o equilíbrio térmico. [12]

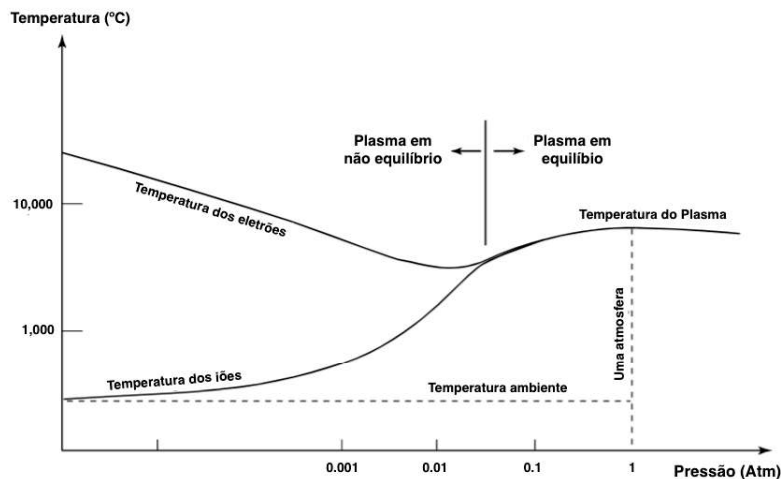
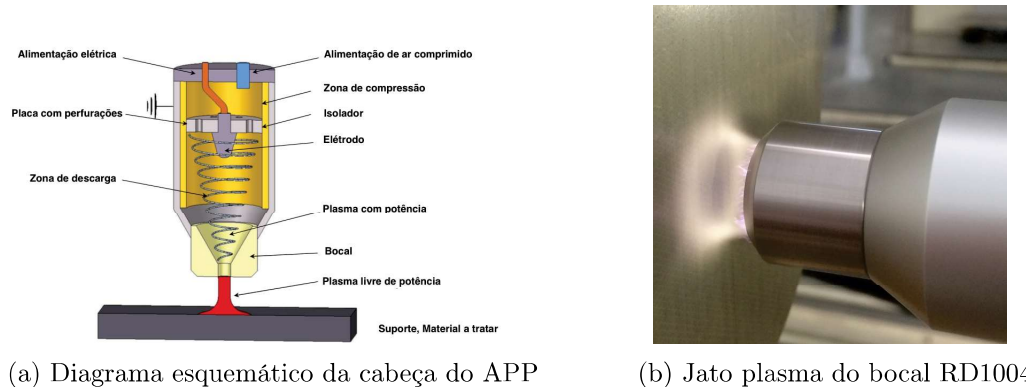


Figura 2.3: Variação da temperatura do plasma em função da pressão, adaptado de [12]

Com o constante desenvolvimento da tecnologia plasma, na última década, tem despertado bastante interesse o uso de plasmas atmosféricos (APP - *Atmospheric Pressure Plasma*) por não necessitarem de câmaras de vácuo, que implicam maiores dimensões e custos associados, tornando possível a sua utilização industrial para produções em série. [13]

APP são predominantemente gerados pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois elétrodos, que cria uma alta intensidade elétrica entre elétrodos. A elevada diferença de potencial existente entre elétrodos provoca o aceleração das partículas, originando colisões entre as moléculas do gás, gerando mais elétrons livres, iões e radicais livres. O plasma gerado pela alta intensidade elétrica é aplicado na superfície para a sua modificação através das reações químicas resultantes [14; 15]. O diagrama esquemático deste sistema é mostrado na figura 2.4a. Esta ilustra o modo como o arco é formado no interior da cavidade e o gás ionizado é expelido através do bocal. O elétrodo interior está ligado a uma fonte que gera impulsos de alta frequência por meio de um transformador de alta tensão. Neste caso o ar comprimido passa entre os elétrodos sendo forçado a sair

pelo orifício de menor diâmetro produzindo o arco de plasma. [16]



(a) Diagrama esquemático da cabeça do APP

(b) Jato plasma do bocal RD1004

Figura 2.4: Bocal do APP, adaptado de [16]

O plasma atmosférico permite-nos a sua utilização para tratamentos de superfície em diversificados materiais, tais como: plásticos, metais, vidro, cartão, têxteis, compósitos, entre muitos outros. Esta tecnologia trouxe resultados promissores para a indústria, permitindo a sua integração direta em processos de produção contrariamente ao plasma de baixa pressão. Por isso os plasmas atmosféricos tem-se evidenciado pelos seus resultados auspiciosos do ponto de vista económico comparado com os enormes gastos energéticos dos sistemas de vácuo dos plasmas de baixa pressão e requerendo maiores custos de manutenção, versatilidade de aplicações e amigo do meio ambiente. [17]

Como já foi referido existem diferentes tipos de plasmas. Na figura 2.5 estão representados e classificados vários tipos, de acordo com a densidade e temperatura dos eletrões. Estes podem ser divididos em três grupos: plasmas astrofísicos, terrestres e artificiais. O meio interestelar, meio interplanetário e a corona solar são designados por plasmas astrofísicos. A ionosfera terrestre e os relâmpagos fazem parte dos plasmas terrestres, ao passo que as lâmpadas fluorescentes, tv's plasma e os plasmas gerados pela aplicação de campos elétricos são plasmas artificiais.

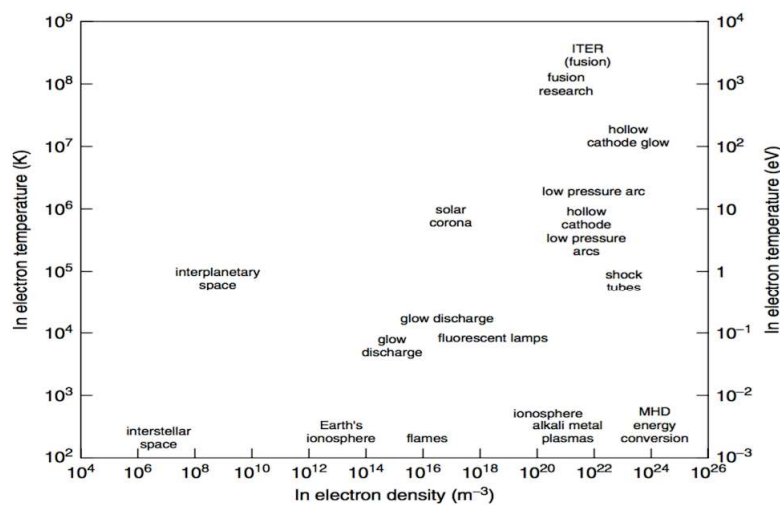


Figura 2.5: Classificação de plasmas [18]

2.2 Tratamento por Plasma

Surgem em 1960, os primeiros estudos e testes de modificações estruturais recorrendo à tecnologia plasma, tendo-se verificado, nos últimos anos, uma maior utilização desta tecnologia devido às provas das suas vantagens face a outros métodos e às restrições impostas nas condições de poluição ambiental. Dado que o plasma é um processo que não apresenta resíduos químicos, torna-se de baixa toxicidade e poluição ambiental. Isto refletiu-se num decréscimo da utilização dos processos convencionais que envolvem químicos utilizados pelas indústrias e, conseqüentemente, numa grande evolução do tratamento de superfícies recorrendo ao plasma. [19]

No tratamento de materiais por plasma, as reações significativas são baseadas na química dos radicais livres, introduzindo novos funcionais grupos ativos através das reações provenientes do bombardeamento do gás ionizado com a superfície. Isto promove a funcionalização da superfície, tornando-a vulnerável a novas ligações e também removendo contaminantes existentes por meio de ablação. [20; 21]

Este método consegue obter melhorias na adesão através de alterações morfológicas, químicas e físicas, nas superfícies como aumento da molhabilidade da superfície, ou seja, tornar a superfície hidrofílica, e aumento da rugosidade superficial, produzindo um aumento da área de contacto [22]. Uma superfície diz-se hidrofílica quando possui afinidade à água. Isto ocorre quando a superfície possui grupos polares que a vão atrair. Por outro lado, existem materiais que apresentam fraca molhabilidade. Estes são caracterizados pela baixa energia de superfície devido à sua natureza não polar [23]. De modo a melhorar a adesão, existem equipamentos de tratamento por plasma que ativam as superfícies, formando grupos polares através da dissociação das moléculas criando pontos de ligação com as moléculas do líquido, provocando a redução do ângulo de contacto (θ) de um líquido com o substrato, que por sua vez melhora a adesão. [24]

A figura 2.6 é representativa do aumento da molhabilidade da superfície e conseqüente melhoria da adesão imposta pelo tratamento por plasma.

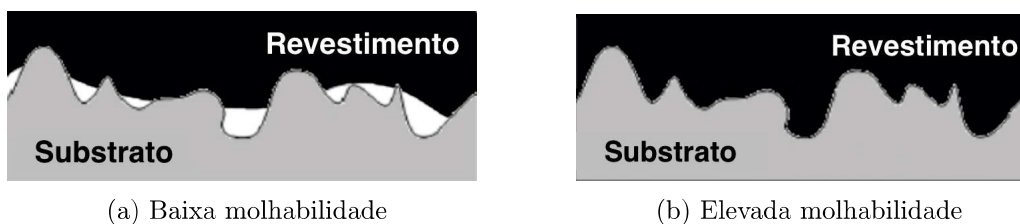


Figura 2.6: Efeito do tratamento plasma, adaptado de [22]

Tradicionalmente, esta ativação é feita por meio de aplicação de primários ou líquidos que promovem a adesão, sendo normalmente poluentes para o ambiente.

A tecnologia plasma tornou-se interessante para indústria pelas suas capacidades de modificação de superfícies sem degradar a espécie tratada alterando apenas a superfície sem afetar as propriedades estruturais, pela versatilidade de aplicações, pela uniformidade e por ser um processo limpo [25]. A extensão das alterações depende muito de vários parâmetros, tais como: material a tratar, gás de alimentação, exposição, potência, frequência, distância entre o bocal-superfície, etc. [24]

Estão identificadas no esquema da figura 2.7 várias áreas em que é aplicada a tecnologia plasma, embora com propósitos semelhantes, como aumento da tensão superficial,

remoção de contaminantes, melhoria na formação de filmes como revestimentos.



Figura 2.7: Aplicações do tratamento plasma na indústria, adaptado de [12]

2.3 Materiais Compósitos e Processos

Tratando-se de tratamento de superfícies através da tecnologia plasma em materiais compósitos, é de bastante importância conhecer as características dos mesmos.

Os materiais compósitos permitem alcançar propriedades que jamais seriam possíveis em materiais isolados. Podemos definir compósito como um material em cuja composição existe uma combinação de dois ou mais materiais distintos, em que, desta sinergia resulta num material que conjuga as vantagens de cada um dos constituintes. Atualmente estes apresentam elevado interesse para a engenharia, pelas enormes vantagens, face aos outros materiais isolados: os metais, cerâmicos e polímeros. [26]

Indústrias de ponta como, aeronáutica e aeroespacial, tem grande interesse no desenvolvimento e utilização destes materiais, tendo vindo a substituir o uso de alumínio por estes. [27]

A tabela 2.3 compara o compósito Carbono/Epoxy com as Ligas Alumínio convencionais utilizados na estrutura dos aviões.

Na composição destes materiais estão presentes duas fases, uma de elevada resistência e grande módulo de elasticidade que se designa como material de reforço. A outra fase, denominada matriz, é responsável pela aglutinação da primeira fase, ocupando os espaços vazios entre os materiais de reforço, permitindo uma boa transferência de tensões entre as fibras melhorando a tenacidade à fratura. A matriz de um compósito tem também um papel importante de proteção da superfície contra abrasão e corrosão ambiental que poderiam originar a fratura do compósito. Esta deve absorver a energia e reduzir a concentração de tensões fornecendo rigidez à fratura ou ductilidade, aumentando assim a tolerância a danos e a durabilidade. [29]

Na tabela 2.4 estão apresentadas as diferentes origens de materiais utilizados como matriz e os tipos de elementos para reforço.

Na combinação da matriz com o reforço, surgem os materiais compósitos que proporcionam melhorias na propriedades mecânicas, físicas e químicas comparando com os materiais convencionais. Na Figura 2.8 estão representadas, graficamente, vantagens de

Tabela 2.3: Comparação do Carbono/Epoxy com Ligas de Alumínio convencionais, adaptado de [28]

Redução de peso	Custo de aquisição
- Redução de 15-20% comparado com ligas de alumínio	- Aumento do custo do material
- Redução do número de elementos de ligação	- Redução do rácio <i>Buy-to-Fly</i>
	- Redução devido à redução de elementos de ligação
	- Custo de fabrico aumenta
Performance	Custo de reparação
- Forma mais aerodinâmica	- Resistência à fadiga, redução
- Aumento da aeroelasticidade	- Imune à corrosão
- Conforto acústico	- Resistência ao desgaste
- Aumento da resistência ao fogo	- Aumento da sensibilidade de impacto

Tabela 2.4: Materiais compósitos, adaptado de [30]

Matriz	Reforço
Polimérica	Fibras
Cerâmica	Partículas
Metálica	Filamentos

algumas propriedades do material compósito face ao aço e alumínio. Através dos dados apresentados, são claras as vantagens estruturais deste, conseguindo um material mais leve e com valores de resistência superiores.

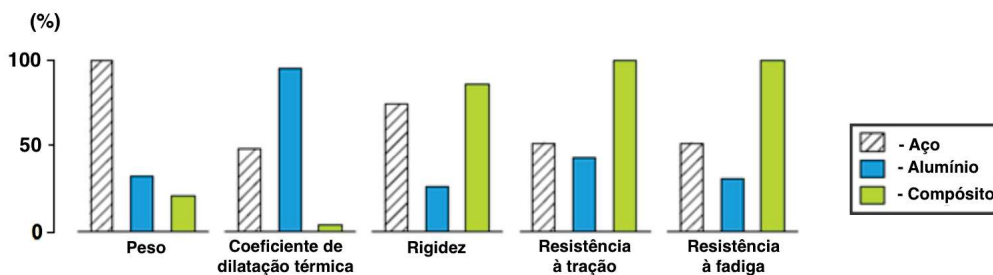


Figura 2.8: Comparação das Propriedades do aço, alumínio e material compósito [31]

Os materiais compósitos utilizados neste estudo resultam da combinação de fibras como reforço com uma matriz polimérica. Estes são designados por Polímeros Reforçados com Fibras (FRP - *Fiber Reinforced Polymer*). A combinação destes dois materiais cria um novo material com elevada performance. Na figura 2.9 pode-se constatar uma conjugação das propriedades de ambos os materiais num único. O comportamento à tração isolado das fibras e da matriz é diferente do comportamento à tração do compósito. Verifica-se que as fibras apresentam maior resistência à tração quando comparadas com

a matriz. Contudo esta última apresenta uma extensão mais elevada do que a exibida pelas fibras. Já o FRP apresenta uma resistência inferior à das fibras e uma extensão igual à exibida por estas. Contudo, as características individuais de cada constituinte são essenciais, assim como a interação entre o reforço e a matriz para que se obtenha um compósito com bom desempenho. [32]

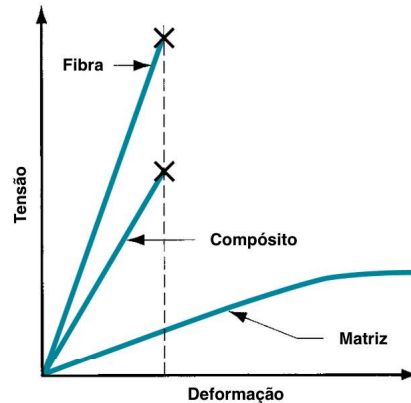


Figura 2.9: Curvas de tensão-extensão das fibras, matriz e FRP, adaptado de [26]

Desta forma, considerando a fraca energia de superfície e molhabilidade dos compósitos de origem polimérica, é imprescindível um tratamento da superfície para alcançar uma boa adesão [33]. Existem diversas formas de modificação de superfícies para alcançar a adesão necessária. Contudo, neste estudo, foi analisado apenas o processo de tratamento de superfícies recorrendo ao plasma.

2.3.1 Compósitos de matriz polimérica

No âmbito desta dissertação, foi analisado o efeito do tratamento por plasma em materiais compósitos com matriz polimérica (PMC - *Polymer Matrix Composite*) em que é utilizada resina polimérica como matriz, com fibras como reforço. É a matriz que determina a temperatura máxima de operação, isto porque normalmente funde a temperaturas mais baixas do que a fibra de reforço. Estes são bastante utilizados em diversas aplicações, como consequência das propriedades à temperatura ambiente, facilidades na manufatura e custo-eficiência. [34]

Para os compósitos com matriz de origem polimérica, há necessidade de escolha entre dois tipos, como o diagrama da figura 2.10 mostra.

Polímeros termoplásticos mantêm a sua forma através de ligações intermoleculares fracas que, com a aplicação de calor e pressão, origina a rutura temporária. Com isto há a possibilidade de mover as moléculas para novas posições, resultando em novas formas. Ou seja, é possível passar do estado sólido a líquido viscoso, sendo aquecido e voltar ao estado sólido podendo este ciclo de aquecimento ser aplicado diversas vezes sem degradar o polímero. A razão desta propriedade é que os polímeros termoplásticos consistem em macromoléculas lineares ou ramificadas que não se cruzam quando aquecidas. Contudo, na verdade, os polímeros termoplásticos ao fim de algumas repetições de aquecimento e arrefecimento, podem sofrer deterioração química, perdendo algumas das propriedades que possuíam quando eram novos. Pode também ocorrer degradação, quando sujeitos a

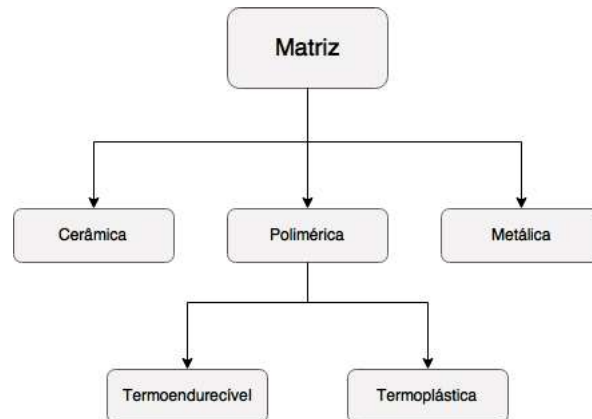


Figura 2.10: Classificação de materiais compósitos de acordo com o tipo de matriz

temperaturas elevadas contínuas, efeito conhecido como envelhecimento térmico. Exemplos: PE, PVC, PP. [31; 34]

Por outro lado, polímeros termoendurecíveis classificam-se por possuir moléculas com ligações químicas cruzadas, formando estruturas rígidas, não permitindo a alteração da forma inicial através da aplicação de calor e pressão como os termoplásticos. Estes são mais rígidos, apresentando módulos de elasticidade cerca de duas a três vezes superiores, temperaturas de trabalho superiores e não são capazes de voltar a ser fundidos, uma vez que se degradam ou decompõem, quando sujeitos a temperaturas demasiado altas. As principais diferenças dos polímeros termoendurecíveis são atribuídas às ligações cruzadas, as quais formam uma estrutura tridimensional, termicamente estável, onde as moléculas estão ligadas de forma covalente no seu interior. Como exemplos, temos as epóxis, borrachas vulcanizadas, resinas fenólicas [31; 34]. As ligações podem ser realizadas de três maneiras:

- Ativação por temperatura - Mudanças causadas pela aplicação de calor durante os processos de moldação.
- Ativação por meio de catalizadores - A adição de catalizadores ao polímero, que está em estado líquido, transforma-o no estado sólido.
- Ativação através de misturas - A maioria das epóxis reagem desta forma. A mistura de dois químicos resulta em reações que formam um polímero sólido. Usualmente são usadas temperaturas elevadas de modo a acelerar o processo.

A figura 2.11 ilustra a organização molecular dos dois tipos de polímeros descritos, estrutura linear e ramificada dos termoplásticos e a estrutura cruzada característica dos termoendurecíveis. [31]

Os PMC são classificados de acordo com o tipo de reforço utilizado. As fibras mais utilizadas são as de carbono, vidro e aramida. No entanto, existem outros materiais de reforço utilizados em menor escala como o boro, o carboneto de silício e o óxido de alumínio. É possível comparar as propriedades das fibras mais utilizadas através da tabela 2.5. [34]

Entre o tipo de fibras de reforço mencionadas na tabela anterior, existem duas delas que são mais utilizadas na construção de aviões atualmente, as fibras de carbono e as de

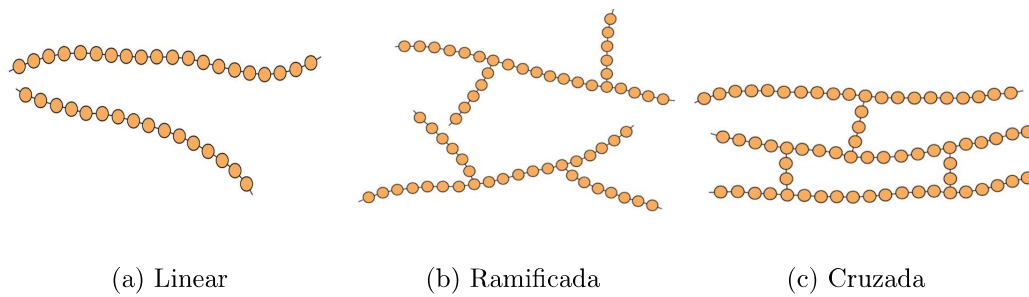


Figura 2.11: Estruturas moleculares dos polímeros. [26]

Tabela 2.5: Propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçados com fibras contínuas de Carbono, Vidro e Aramida, adaptado de [34]

Propriedade	Carbono (Alta resistência)	Vidro (<i>E-Glass</i>)	Aramida (<i>Kevlar 49</i>)
Densidade relativa	1,6	2,1	1,4
Módulo de tração			
Longitudinal [GPa]	145	45	76
Transversal [GPa]	10	12	5,5
Limite de resistência à tração			
Longitudinal [MPa]	1240	1020	1380
Transversal [MPa]	41	40	30
Deformação no limite de resistência à tração			
Longitudinal	0,9	2,3	1,8
Transversal	0,4	0,4	0,5

vidro. As primeiras são usadas em estruturas primárias e as segundas para estruturas secundárias. [27; 35]

CFRP - Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de carbono

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono (CFRP), classificados como compósitos avançados com matriz polimérica, tem elevado interesse nas indústrias aeronáutica e aeroespacial, por apresentarem características interessantes como: [34; 36]

- Elevada resistência à tração e compressão;
- Entre todas as fibras de reforço, as de carbono são as que possuem maior rigidez à flexão;
- Elevados módulos de tração e resistência sobre temperaturas elevadas;
- À temperatura ambiente, não são afetadas pela humidade;
- Apresentam boas características físicas e mecânicas para serem utilizadas em compósitos de engenharia;

- Possibilidade de fabrico das fibras e dos compósitos com boa relação de custo-benefício.

GFRP - Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de vidro

Este tipo de compósito, que consiste em fibras de vidro contínuas ou descontínuas contidas no interior de uma matriz polimérica, é bastante utilizado e produzido em grandes quantidades por diversas razões: [34]

- Fácil obtenção de fibras de vidro de alta resistência através do estado fundido do vidro;
- Fibra de vidro é um Material amplamente disponível de fabrico económico;
- Fibra de vidro possibilita uso de uma variedade de técnicas de fabrico de materiais compósitos;
- Útil para aplicação em alguns ambientes corrosivos.

2.3.2 Compósitos estruturais

Um compósito estrutural é um compósito multicamada, normalmente, de baixa densidade utilizado para aplicações que requerem integridade estrutural, geralmente com elevada resistência à tração, compressão e torção. As propriedades destes compósitos não dependem apenas dos constituintes, mas também da geometria desejada. Os laminares e os painéis *sandwich* são os dois compósitos estruturais mais utilizados. [34]

Compósito laminado

Consiste em duas ou mais camadas ligadas de modo a formar uma peça em que as camadas possuem espessura suficiente que as permite identificar facilmente. As diferentes camadas podem ser constituídas por materiais diferentes com o objetivo de melhorar as propriedades da estrutura. [26]

As camadas podem ser colocadas em diferentes direções para obter níveis de resistência elevados em várias direções que não seriam possíveis de obter, caso as fibras estivessem orientadas todas na mesma direção. Laminados unidirecionais (0°) são extremamente resistentes na mesma direção, contudo são muito fracos em direções transversais a esta (90°), porque nesta direção as forças terão de ser suportadas pela matriz. De forma a obter uma estrutura resistente, são colocadas as varias camadas das fibras em várias direções (0° , $+45^\circ$, -45° e 90°) como exemplificado na figura 2.12. [34; 37]

Aplicações que usam este tipo de compósito estrutural são principalmente aeronáutica, automóvel, marinha e infraestruturas para construção civil. No caso da indústria aeronáutica, este é usado na fuselagem, estabilizadores verticais e horizontais e pás do rotor de helicópteros.

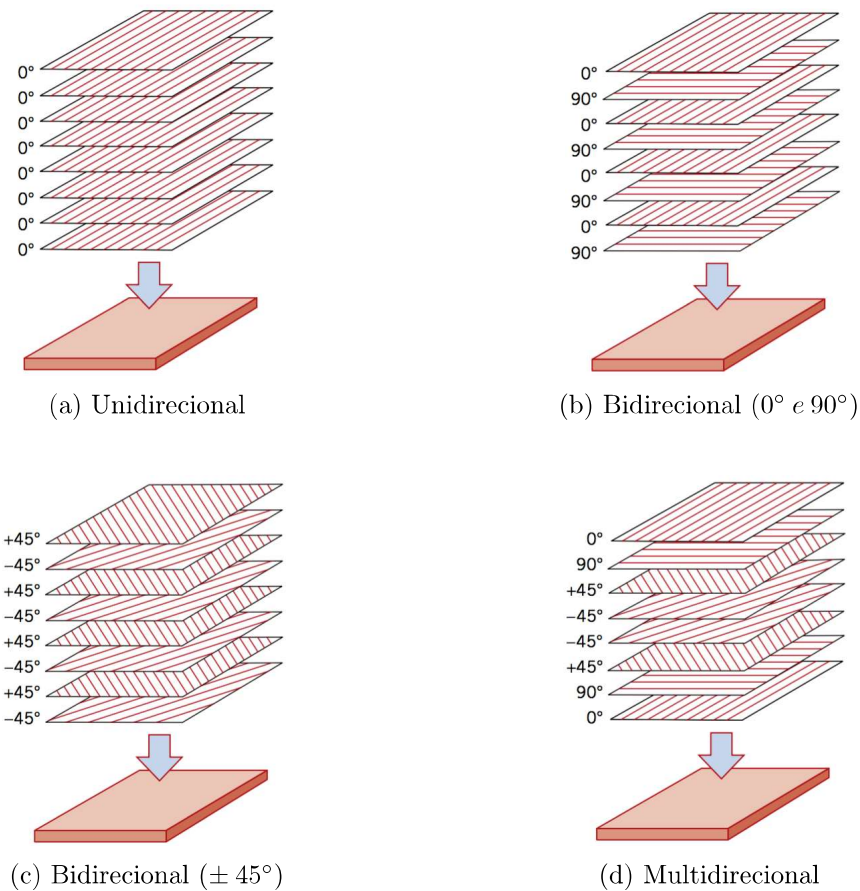


Figura 2.12: Esquemas de compósitos laminares [34]

Painéis *Sandwich*

Estruturas *Sandwich* são formadas por uma parte central de um material com baixa densidade, ligado em ambas as faces por duas folhas de um material diferente por meio de adesivos, em que, a parte central apresenta maior espessura que as duas faces exteriores, como representado no diagrama esquemático da figura 2.13. Geralmente os materiais utilizados nas faces exteriores são alumínio, vidro, carbono e aramida. Como núcleo são utilizados materiais, incluindo espumas poliméricas, borrachas sintéticas, cimentos inorgânicos e madeira de balsa.

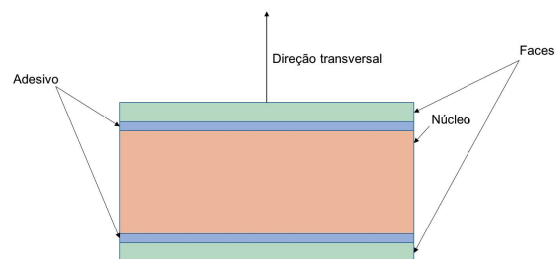



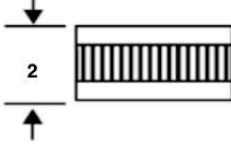
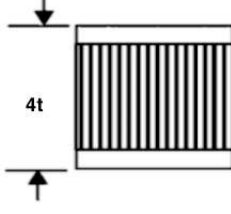
Figura 2.13: Diagrama esquemático do corte transversal de um painel *sandwich*

Outro tipo de núcleo comum são as estruturas em colmeia, ou seja, estruturas de folhas finas com o formato hexagonal com os seus eixos orientados perpendicularmente às faces exteriores como na figura 2.14c. [34]

O conceito básico de estruturas *sandwich* é o suporte das forças de flexão por parte das faces exteriores, enquanto que o interior se encarrega de resistir às forças de corte. Este tipo de estruturas, principalmente as de interior em colmeia, são extremamente eficientes estruturalmente, particularmente em aplicações que a rigidez é crítica. [37]

Construções *sandwich* são muito utilizadas na indústria aeronáutica e aeroespacial, principalmente em asas, fuselagem e nos revestimentos do leme horizontal [34]. Isto porque este tipo de compósitos, especialmente os de interior em colmeia, são extremamente eficientes em estruturas, principalmente em estruturas de rigidez crítica. Duplicando a espessura do recheio é possível aumentar a rigidez em cerca de sete vezes, com apenas um aumento de 3% do peso, enquanto que se esta for quadruplicada os valores de rigidez aumentam cerca de trinta e sete vezes com 6% de ganho no peso. Estes valores estão apresentados na tabela 2.6.

Tabela 2.6: Eficiência das estruturas compósitas *sandwich*, adaptado de [37]

	Material Sólido	Construção Sandwich	Construção Sandwich
			
Rigidez	1.0	7.0	37.0
Resistência à Flexão	1.0	3.5	9.2
Peso	1.0	1.03	1.06

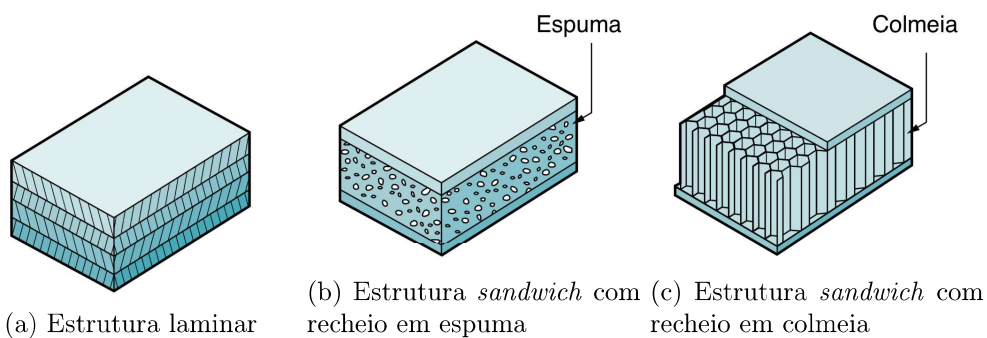


Figura 2.14: Compósitos estruturais, adaptado de [26]

2.3.3 Utilização na indústria aeronáutica

Com base em todas as características apresentadas anteriormente dos materiais compósitos, a indústria aeronáutica e aeroespacial tem vindo a estudar e utilizar em maior escala estes materiais.

A constante procura por parte desta indústria, de materiais leves e com elevada performance ao nível das propriedades mecânicas, tem incentivado o desenvolvimento de novos materiais assim como processos de manufatura dos mesmos.

Até ao final dos anos sessenta, os compósitos eram usados com carácter experimental nas aeronaves militares, em *spoilers*, lemes e portas, sendo atualmente utilizados em maior percentagem, como por exemplo nas asas e fuselagem substituindo o alumínio convencionalmente utilizado. [35]

Podemos observar a utilização de materiais compósitos na composição de diversos aviões. Um exemplo recente é o *Boeing 787 Dreamliner*, onde cerca de 50% da sua estrutura principal é constituída por material compósito, incluindo a fuselagem e as asas, como se pode verificar na figura 2.15. Na mesma linha, temos o *Airbus A380* constituído por cerca de 25% de material compósito. [33]

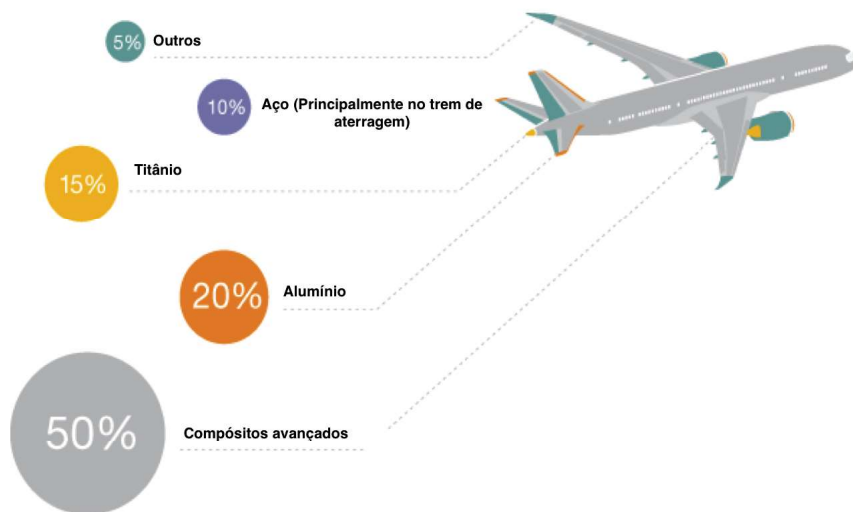


Figura 2.15: Materiais utilizados no Boeing 787, adaptado de [38]

A figura 2.16 ilustra o uso de materiais compósitos em percentagem relativo ao peso total para aviões militares e comerciais. Como se pode verificar, a exploração de materiais compósitos em aviões militares começou em maior grau comparado com os aviões comerciais.

O uso destes materiais permite obter vantagens interessantes, como baixa densidade, alta resistência à corrosão, e boas propriedades mecânicas e térmicas [40]. Com as tecnologias atualmente utilizadas para manufatura de compósitos é possível a construção de formas complexas em peças únicas. Porém não é possível a construção de toda a estrutura numa peça só, sendo necessário recorrer a fixações mecânicas ou de adesão [41]. Usualmente, é preferível o uso de fixações de adesão por permitirem uma distribuição

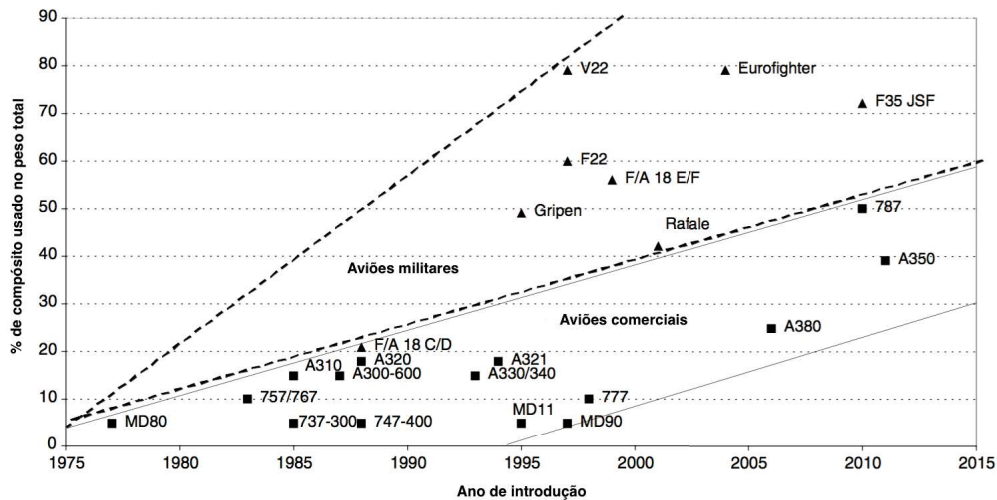


Figura 2.16: Utilização de materiais compósitos na aviação, adaptado de [39]

de tensões mais uniforme e por razões estéticas, reduzindo a utilização de elementos de fixação e por conseguinte o peso. [41; 42; 43]

Os compósitos utilizados para produção de aviões analisados neste trabalho, como já referido, são os CFRP, sendo também frequente a utilização dos GFRP. A sua utilização representa uma redução considerável do peso final permitindo uma redução do consumo de combustível. [33]

Por outro lado, as fibras de vidro, apesar de também possuírem boas propriedades a nível de resistência à tração e compressão e dos custos acessíveis, apresentam um peso superior, tornando-se difícil a construção de estruturas de carga mais leves do que a equivalente recorrendo ao alumínio. [36]

Com o desenvolvimento dos materiais compósitos, com bastante interesse para as indústrias de ponta, no caso da indústria aeronáutica existe uma desvantagem destes face aos materiais metálicos, a condutividade elétrica. Estes não admitem a condução de correntes elétricas tão elevadas, podendo originar delaminação, falha estrutural ou fragilização do compósito [44]. Um grande problema recorrente para os aviões é a constante exposição a relâmpagos, podendo esperar um entre cada 1000 e 10,000 h de voo, cerca de uma vez por ano em aviões comerciais [45]. Acontecimentos destes podem-se repercutir em danos elevados nas partes estruturais do avião, caso não esteja devidamente protegido [44]. Nas estruturas metálicas, usualmente o alumínio, na indústria aeronáutica, não existe grande preocupação devido à elevada capacidade de condutividade elétrica que atua como proteção das descargas elétricas. [46]

A solução mais popular encontrada é conhecida como *Lightning Strike Protection* (LSP). Baseia-se na incorporação de uma malha metálica na superfície exterior do compósito. [47]

Lightning Strike Protection

Os materiais compósitos apresentam diversas vantagens na sua utilização como já mencionado. Contudo existe uma grande desvantagem de alguns destes materiais para aplicação nas indústrias aeronáutica e aeroespacial, a condutividade elétrica.

Sendo os compósitos de maior interesse na indústria aeronáutica, os CFRP, e não apresentando estes valores de condutividade elétrica suficientes para aplicação nas estruturas primárias dos aviões, houve a necessidade de desenvolver um CFRP com capacidades condutoras superiores para proteção contra possíveis danos causados por relâmpagos [48]. Dá-se a designação de *Lightning Strike Protection* (LSP) à proteção contra relâmpagos utilizada nos aviões, que geralmente consiste na aplicação de uma malha metálica, de cobre ou alumínio assim como *nickel* e bronze fosforoso na superfície externa do compósito. [47]

Para aplicação da malha na superfície, são usualmente utilizadas resinas, em que a constituição pode variar, dependendo dos requisitos. Estas são compatíveis com as malhas LSP e ajudam na suavização da superfície, removendo imperfeições, reduzindo os custos associados à preparação da superfície para posterior pintura. [49]

A figura 2.17 mostra um método de proteção possível utilizado nos compósitos. Neste, a malha é colocada sobre o compósito, sendo fixada a este através de resinas que suavizam a superfície e servem de base para aplicação do revestimento. Poderá também existir uma camada mais espessa, dependendo da funcionalidade do compósito, onde o revestimento passa a ser aplicado após esta camada.

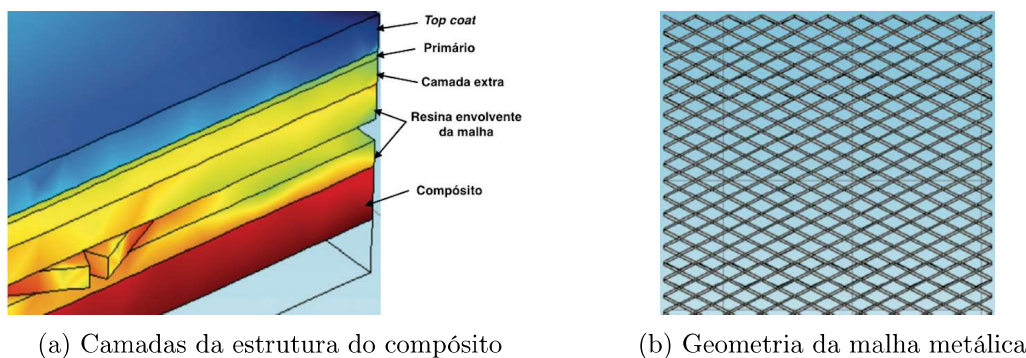


Figura 2.17: Representação do método LSP nos compósitos [50]

2.3.4 Métodos de manufatura

O avanço nas tecnologias de manufatura dos compósitos tem vindo a ser um desafio ao longo dos anos, com fim a minimizar os defeitos durante a manufatura. A presença de imperfeições durante o processo de manufatura ir-se-á repercutir nas propriedades mecânicas do material de forma negativa. Os típicos defeitos nesta fase podem ser áreas com excedente ou défice de resina, desalinhamento da fibra, porosidades, delaminação e intrusão de materiais não desejados. [28]

Naturalmente que a escolha do método de manufatura a utilizar deverá ser escolhido com o princípio de otimizar as características do material, tendo em conta a complexidade da superfície. [30]

Na indústria aeronáutica e aeroespacial existe um grande interesse em rentabilizar o processo de manufatura dos compósitos, face aos materiais rivais, os de origem metálica. Existem vários processos possíveis para a manufatura de materiais compósitos constituídos por matrizes poliméricas e reforços de fibras de carbono e fibras de vidro, como, Enrolamento Filamentar, Pultrusão, *Automated Fiber Placement* (AFP), *Automated tape*

laying (ATL), *Resin Film Infusion* (RFI), *Resin Transfer Molding* (RTM) entre outros. Porém, atualmente, as tecnologias que tem revolucionado a manufatura de estruturas compósitas nas indústrias aeronáutica e aeroespacial são AFP e ATL, estando nos dias de hoje, a entrar em novos mercados. [51]

A escolha do processo de manufatura depende da complexidade da geometria, no entanto ambas vieram substituir a produção de estruturas complexas manualmente (*hand lay-up*) resultando em: [52]

- Maior taxa de deposição (*kg/h*);
- Maior compactação;
- Aumento da qualidade estrutural do compósito;
- Redução de desperdícios;
- Redução de custos de produção;
- Redução de tempo de manufatura;
- Precisão e repetibilidade;
- Permite geometrias complexas.

Para o fabrico das estruturas compósitas, as fibras devem estar distribuídas uniformemente no interior da matriz e devidamente orientadas. Em aplicações estruturais feitas por AFP e ATL é muito comum o uso de compósito pré-impregnado. Este consiste na combinação de uma matriz com as fibras de reforço. O pré-impregnado trata-se de uma versão primitiva do compósito que é enviado para o fabricante e está pronto para ser moldado na sua forma final através das técnicas de manufatura, curando sem necessidade da adição de qualquer resina nesta fase. [34]

Pré-impregnado

O termo pré-impregnado ou também conhecido como *prepreg*, é utilizado na indústria dos compósitos para representar fibras contínuas de reforço pré-impregnadas com resina polimérica parcialmente curada. Desde o início dos anos oitenta que estes são utilizados, os pré-impregnados, no entanto apenas representavam 5% da estrutura de um avião e apenas eram utilizados em estruturas secundárias não críticas. [53]

O processo de produção do pré-impregnado tem início na orientação unidirecional de diversas fibras contínuas fornecidas por bobinas. As fibras paralelas são laminadas e prensadas entre duas folhas de papel, um papel de libertação e um papel de suporte, com auxílio de rolos aquecidos para calandragem. O papel de libertação é revestido com a resina aquecida, que por meio de uma, é distribuída uniformemente, de modo a formar uma película com espessura e largura controladas para a impregnação das fibras. O produto final pré-impregnado, em forma de fita e com a resina parcialmente curada, é enrolado numa bobina sendo o papel de libertação removido. A figura 2.18 esclarece todo o processo descrito de produção do pré-impregnado. [34]

À temperatura ambiente, a matriz polimérica poderá desenvolver reações de cura, de modo que há a necessidade de se ter cuidados armazenamento em ambientes controlados.

Neste processo de produção podem ser utilizadas tanto resinas termoplásticas como termoendurecíveis. [34]

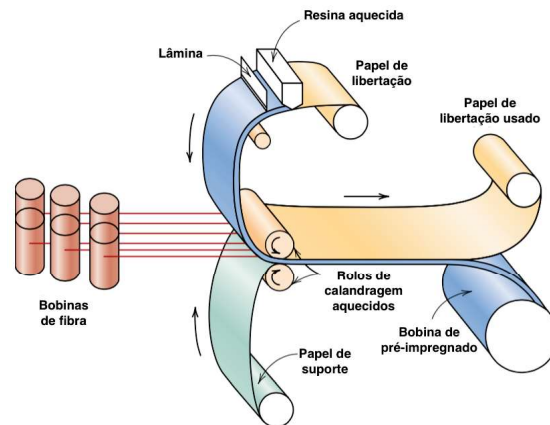


Figura 2.18: Diagrama esquemático da produção do pré-impregnado, adaptado de [34]

Colocação Automatizada de Fibra

A Colocação Automatizada de Fibra (AFP - *Automated Fiber Placement*) é uma tecnologia de produção de estruturas compósitas com superfícies complexas que requerem trabalhos intensivos, resultando em custos elevados caso a sua produção fosse manual.

Este equipamento consiste num braço robótico controlado por computador com uma cabeça na sua extremidade, que origina bandas a partir de fitas de fibras individuais com resina impregnada colocadas em bobinas, conhecidas como pré-impregnado. Estas são colocadas num molde formando camadas com o fim de construir a estrutura projetada.

Através das múltiplas bobinas, que a cabeça da máquina possui, é possível colimar a fibra pré-impregnada numa banda com largura variável. Durante a colocação da banda é possível adicionar ou retirar fibras, de modo a estabelecer a largura da banda pretendida. Com isto é possível colocar material apenas onde é pretendido, com velocidades de colocação de fibra pré-impregnada independentes, conforme a superfície necessitar, reduzindo os desperdícios comparando ao processo manual (*hand lay-up*). [54]

Durante o processo de colocação da banda de compósito é importante que este seja aquecido, potenciando a adesão entre camadas. Este aumento de temperatura pode ser feito diretamente na cabeça do equipamento ou no substrato. Estudos experimentais mostram que o aquecimento do pré-impregnado amolece a resina dificultando o corte, sendo preferível o aquecimento do substrato, que tem de ser controlado para evitar fraca adesão ou a cura prematura do compósito. [55]

AFP permite também a laminação da banda de compósito colocada na superfície de trabalho através de um rolo de compactação onde se pode definir previamente a força de compactação. A combinação do aquecimento do substrato com a compactação é necessária para garantir a adesão e remoção do ar entre as camadas, minimizando a necessidade de *vacuum debulking*. Dependendo da estrutura que se quer obter e do material utilizado, é possível alterar alguns parâmetros como a força de compactação, temperatura, velocidade e geometria do rolo de compactação [52]. A figura 2.19 ilustra a cabeça do AFP durante o processo de colocação do material na superfície para formação da estrutura compósita.

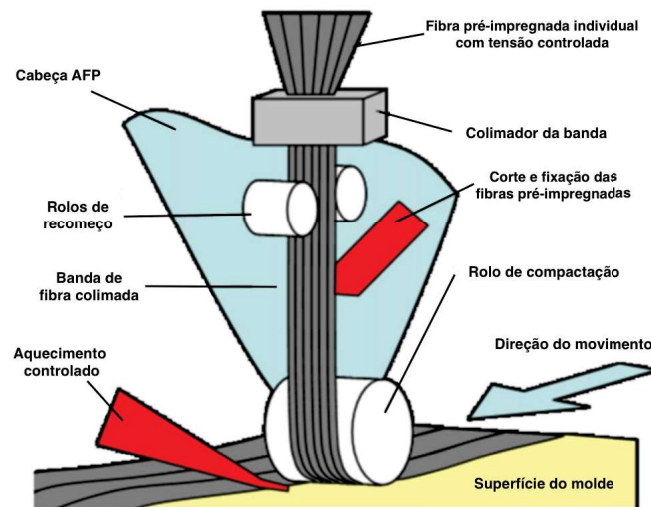


Figura 2.19: Cabeça do AFP, adaptado de [56]

Colocação Automatizada de Fita

A Colocação Automatizada de Fita (ATL - *Automated Tape Laying*) é um método de manufatura que permite elevados volumes de produção, bastante utilizado na produção de estruturas compósitas com resultados confiáveis, consistentes e com um custo-eficiência desejado, nas indústrias aeronáutica e aeroespacial.

Existem muitas semelhanças entre ATL e AFP, existindo uma diferença que vai ditar a escolha do método, o tipo de geometria. ATL é utilizado para construção de superfícies com geometrias com graus de complexidade menores, isto é, superfícies menos curvas. Isto porque, neste caso, as fitas de pré-impregnado utilizadas possuem larguras superiores às fibras individuais utilizadas com AFP impossibilitando a deposição das camadas de material em peças mais complexas [57]. A figura 2.20 mostra um esquema representativo da cabeça do ATL.

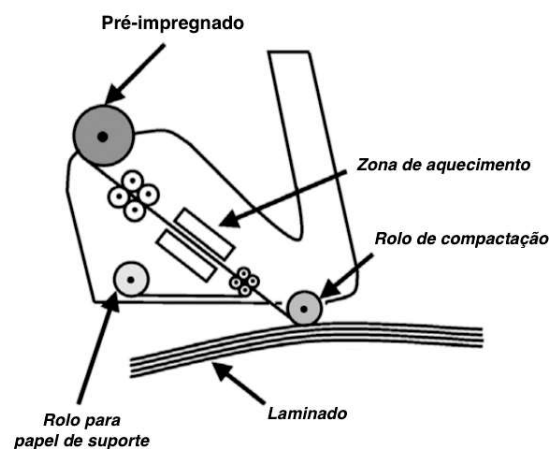


Figura 2.20: Cabeça do ATL, adaptado de [51]

2.4 Revestimento

O revestimento dos materiais tem um papel importante na preservação dos mesmos, aumentando a longevidade evitando danos prematuros. Este tem especial importância quando sujeito a ambientes extremos como no caso da sua aplicação na indústria aeronáutica.

A pintura de componentes é muito utilizada na aeronáutica como um revestimento, no entanto é mais do que decorativa. Existem várias razões técnicas para a pintura preservando a integridade da estrutura exposta a fatores extremos. As condições ambientais poderão afetar negativamente as superfícies sem revestimento, tanto nos aços, como em ligas de alumínio e materiais compósitos. [58]

No âmbito deste estudo é analisada a adesão do revestimento em materiais compósitos utilizados na indústria aeronáutica, que, mesmo não sendo metálicos, estão também sujeitos à corrosão. O termo para a corrosão nos materiais compósitos é utilizado como degradação que ocorre quando há alterações nas propriedades dos materiais como alterações na resistência, cor ou forma, as mais comuns. Algumas resinas são afetadas pelo contacto prolongado com a água e o congelamento e descongelamento, o que pode ser prevenido com a pintura. Uma pintura correta previne o compósito de danos por ação de fluídos como fluído hidráulico, combustível e degelo. No caso da aeronáutica a pintura tem vários requisitos como: baixo peso, resistência a fluídos, e capacidade de preservar a cor e brilho por longos períodos. [59]

Usualmente, quando é utilizada a pintura como revestimento, há a necessidade de descontaminação da superfície e são utilizadas diferentes camadas, sendo primeiro aplicado um primário, e posteriormente, a *top coat* que irá ficar exposta às condições ambientais.

O objetivo da aplicação de um primário, mesmo não estando diretamente exposto às condições ambientais após a aplicação do *top coat*, é a prevenção do material, evitando a degradação e tornando-se uma âncora para a camada seguinte. É importante a escolha de um primário com boas propriedades de ligação com a superfície do material em questão, assim como é imprescindível uma preparação da superfície onde será aplicado.

A última camada de revestimento, o *top coat*, fica em contacto direto com o ambiente, sendo na aeronáutica obrigatória uma escolha adequada às condições a que é exposta como elevadas diferenças de temperatura, intempéries, elevadas radiações UV, impactos, etc. [60]

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo é apresentado o material utilizado assim como a descrição das amostras utilizadas e sua preparação para posterior tratamento e pintura, de modo a observar as alterações significativas. São também apresentados todos os métodos utilizados para tratamento e análise das amostras, como o equipamento plasma e como foi utilizado, a pintura, e todos os métodos de análise e caracterização da superfície.

A realização do tratamento para ativação da superfície foi conseguida, recorrendo ao equipamento plasma cedido pela Solintellysys[®] assim como as amostras dos compósitos, em que todas as análises para caracterização das propriedades foram executadas com os equipamentos existentes nos Departamentos de Engenharia Mecânica e de Física da Universidade de Aveiro.

3.1 Material

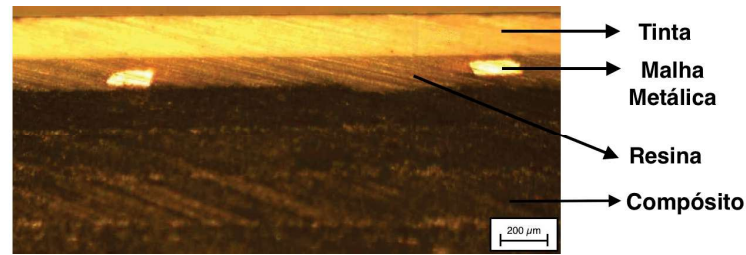
Os materiais utilizados na identificação das melhorias produzidas nas superfícies através do tratamento plasma neste estudo foram compósitos avançados com matriz polimérica, mais especificamente os CFRP.

Estes compósitos apresentam características muito interessantes para a aplicação em indústrias de ponta sendo cada vez mais utilizados como já referido na secção 2.3.

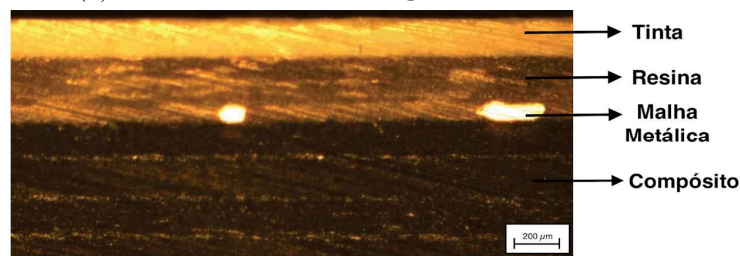
Contudo, o compósito utilizado nesta investigação possui algumas características diferentes dos habituais CFRP. Face às condições a que vai ser submetido, explicadas na secção 2.3.3 há a necessidade de incorporar um material com boas capacidades de condução elétrica. O material utilizado neste caso é uma malha de cobre inserida na superfície do compósito, de modo a evitar danos quando exposto a descargas elétricas. Para fixar e consolidar a malha de cobre à superfície é usada uma resina desconhecida, por questões de confidencialidade, sendo geralmente uma resina epóxi, tornando a superfície lisa, mas com baixa tensão superficial. Esta resina tem também o papel de proteção contra a corrosão e degradação da estrutura compósita. Na figura 3.1 é possível observar pontos mais claros que representam a malha metálica, em que nesta, a camada superior representa a tinta e a camada abaixo a resina onde está incorporada a malha.

Apesar das amostras usadas serem CFRP, existe uma pequena diferença entre estas na camada superficial, em que a desigualdade vem da última camada que envolve a malha de cobre. Na figura abaixo, estão representadas as duas amostras, em que a figura 3.1b apresenta a amostra com uma camada superficial mais espessa em comparação com a

amostra da figura 3.1a.



(a) Amostra com camada superficial



(b) Amostra com camada superficial mais espessa

Figura 3.1: Identificação das amostras do compósito

3.2 Descrição das amostras utilizadas

As amostras utilizadas para o estudo do tratamento de superfícies são excedentes, resultantes de recortes de peças estruturais obtidos através de corte por jato de água ou fresa.

A preparação das amostras foi realizada antes de as submeter ao jato de plasma. De modo a evitar a contaminação proveniente do transporte e armazenamento das mesmas após a produção, houve o cuidado de as limpar sempre com *Isopropanol* (IPA) para não afetar os resultados. No seu manuseamento, foram utilizadas luvas para evitar contaminar as mesmas.

3.3 Plasma

No tratamento por plasma é necessário definir inicialmente os parâmetros para os quais vamos modificar a superfície. O fabricante do equipamento *Plasmatreat* [61] aconselha certos parâmetros. No entanto estes podem não ser os mais eficazes para o material em causa. As condições em que os testes vão ser feitos e o material a tratar também podem resultar na necessidade da alteração dos parâmetros inicialmente definidos pelo fabricante.

Para avaliar os melhores parâmetros a utilizar neste material e condições, foram realizados vários testes com várias alterações nos parâmetros de velocidade, distância, tensão e pressão, os quais induziam na alteração do caudal de ar. A velocidade refere-se à velocidade da cabeça do plasma em relação à superfície, ou seja a velocidade de tratamento. A distância é medida ente o bocal e a superfície a modificar. A tensão e pressão são parâmetros definidos previamente no controlador do plasma.

3.3.1 Equipamento Plasma

Os tratamentos de teste foram realizados com recurso ao equipamento de plasma atmosférico da *Plasmatreat*. O plasma está incorporado num sistema eletromecânico servocomandado de movimentação transversal e longitudinal do Robô *Fanuc R2000iB/125L* para movimentação do sistema de limpeza e ativação por plasma, sendo este constituído por três bocais rotativos de posição fixa e um bocal rotativo com aproximação.

O equipamento plasma é constituído por diversos componentes identificados na figura 3.2.

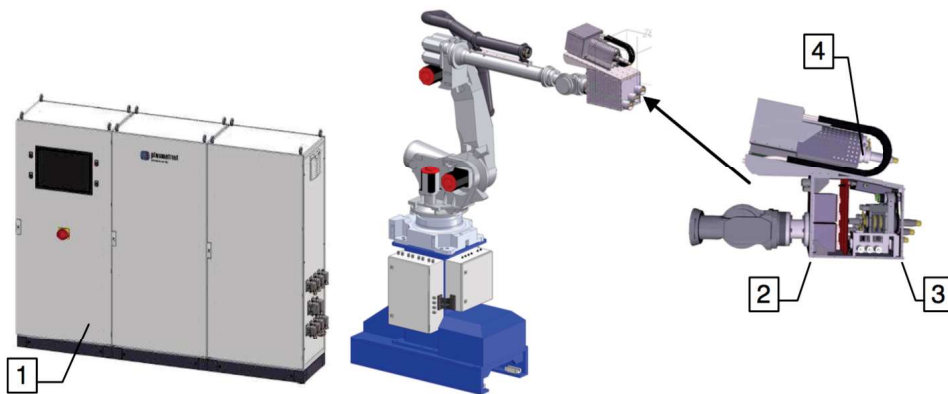


Figura 3.2: Componentes principais do equipamento plasma [62]

Possui três bocais rotativos RD2005 (3) e um RD1004 (4) ligados a um transformador HTR11 - M105 (2) que por sua vez está ligado a um gerador do tipo FG5007RS (1).

Gerador

O gerador FG5007RS (figura 3.3) destina-se à disponibilização da tensão de saída para os transformadores (1000V) e assume também funções de comando (avaliação de interruptores de fim de curso, módulo de paragem de emergência, controlo de ar comprimido e controlo de material, etc.).

Encontra-se também, no gerador, o painel de controlo da instalação e o painel de comando do PLC. [62]

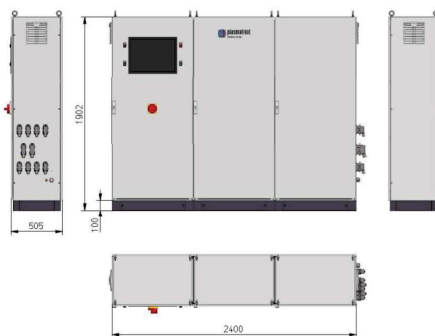


Figura 3.3: Gerador [62]

Bocal rotativo RD2005

Os bocais dirigidos para o material destinam-se à produção e propagação do plasma.

O plasma é produzido dentro do bocal por alta tensão entre um estator e um rotor e é soprado para fora por meio de gás de trabalho através da cabeça do bocal.

Os bocais RD2005 (figura 3.4) utilizados são bocais rotativos, onde o orifício do bocal é colocado em rotação de forma excêntrica ao centro, originando um aumento do ângulo de saída do plasma aumentado assim a área atingida.

Este bocal é utilizado para tratamento de superfícies mais amplas e menos pormenorizadas. A ativação da superfície vai depender da velocidade de tratamento e da distância da superfície ao bocal.

Algumas limitações de parâmetros indicadas pelo fabricante que não deverão ser excedidas para um tratamento adequado são a velocidade, até um máximo de 35 m/min e a distância do bocal à superfície deverá ser entre 5 e 20 mm . [62]



Figura 3.4: Bocal rotativo RD2005 [62]

Bocal rotativo RD1004

Este bocal (figura 3.5) está colocado no equipamento plasma, com possibilidade de aproximação, para possibilitar o acesso a áreas de tratamento em que os três bocais RD2005 não consigam atingir, possuindo um ângulo de saída menor.

Sendo também impostos alguns parâmetros limite, a velocidade não deve exceder os 22 m/min e a distância do bocal à superfície deverá ser entre 4 e 15 mm . [62]



Figura 3.5: Bocal rotativo RD1004 [62]

3.3.2 Tratamento por plasma

Para o tratamento plasma foi utilizado o equipamento anteriormente descrito (figura 3.6), onde as várias amostras utilizadas foram expostas ao plasma atmosférico com variação dos parâmetros mais influentes (tabela 3.1).

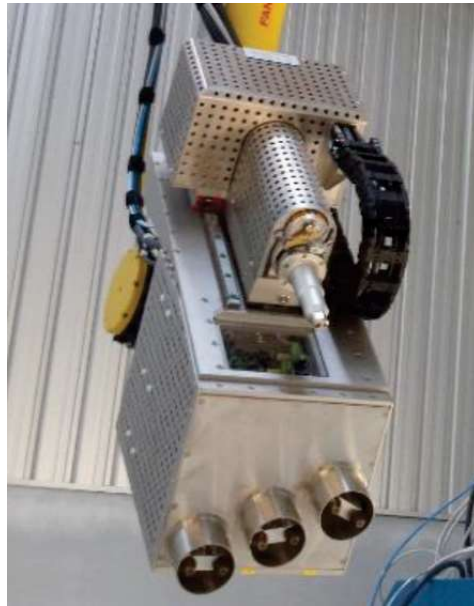


Figura 3.6: Equipamento usado no tratamento com plasma

As amostras devidamente afixadas foram tratadas com o plasma para velocidades de deslocamento do braço robótico, onde estava incorporado o equipamento plasma, entre 5 e 30 m/min . Esta alteração da velocidade altera o tempo a que a superfície está exposta ao jato de plasma. Variou-se também a distância entre o bocal e a superfície de modo a verificar o fator de proximidade. A pressão também foi alterada, repercutindo-se numa alteração de caudal de ar que atinge a superfície. Estas alterações realizaram-se de modo a determinar os parâmetros ideais para o tratamento do material aqui em estudo.

O tratamento foi efetuado com os dois tipos de bocais, com o fim de atingir os mesmos resultados para ambos. Para isto houve a necessidade de modificação de parâmetros apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de influência do plasma

Parâmetro	Descrição
v	Velocidade de deslocamento do braço robótico [m/min]
d	Distância entre bocal e amostra [mm]
U	Tensão [V]
I	Corrente [A]
P	Pressão [$mBar$]
Q	Caudal de ar [l/min]

A duração do tratamento varia conforme o material tratado, sendo que o efeito é notoriamente superior imediatamente após o tratamento. Pelo que, com o decorrer do tempo, tem tendência a diminuir. No entanto as propriedades de adesão irão permanecer sempre superiores às do material sem tratamento. Com isto, para que a pintura tenha a adesão pretendida, deverá ser efetuada logo depois do tratamento plasma.

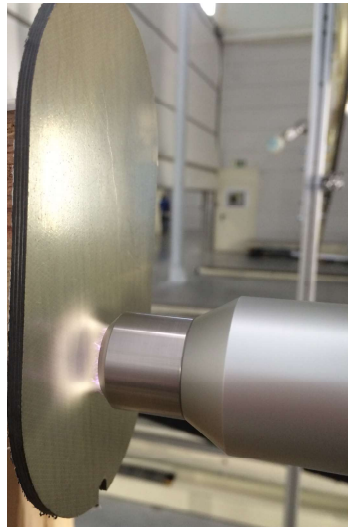


Figura 3.7: Exemplo de um tratamento plasma realizado

3.4 Pintura

A pintura segue-se imediatamente após o tratamento plasma, para evitar a contaminação da superfície e a perda das capacidades adesivas introduzidas pelo jato plasma na superfície.

Para caracterização do nível de adesão, apenas foi aplicada a tinta primária, de maneira a observar apenas as falhas adesivas entre a tinta e o substrato, evitando afetar os resultados com possíveis falhas adesivas entre o primário e o *top coat*, visto que o objetivo deste estudo é melhorar as capacidades adesivas do substrato a outros materiais.

A tinta em questão, de elevada qualidade e utilizada em partes estruturais na indústria aeronáutica, foi a *SEEVENAX[®] Primer 313-82*. Esta foi aplicada em ambiente controlado a uma temperatura de 25°C, com uma humidade de 40%, sendo aplicadas três demãos de primário. Encontra-se em anexo a ficha técnica da tinta utilizada.

3.5 Análise da superfície e caracterização

Após o processamento e tratamento do material é imprescindível o estudo das alterações na superfície do compósito. Esta análise, através de diferentes técnicas, permite identificar todas as alterações físicas e químicas no material de forma a obter conclusões acerca do tratamento. O diagnóstico das alterações impostas pelo plasma foi avaliado qualitativamente e quantitativamente através da realização de vários testes descritos nas secções que se seguem.

3.5.1 Molhabilidade

A molhabilidade descreve a preferência que um sólido tem em estar em contacto com um fluido comparativamente a outro [63]. Quando um fluido entra em contacto com uma superfície e as moléculas desse mesmo fluido possuem valores de energia de atração superiores à energia da superfície dá-se a formação de gotas. A atração das moléculas é

causada pelas forças intermoleculares que levam ao défice de molhabilidade nas superfícies com energia superficial inferior ao fluido aplicado. Contudo, superfícies com energia de superfície superior à tensão superficial do fluido apresentam boa molhabilidade facilitando a pintura ou impressão da mesma. [64]

Posto isto, há a necessidade de aumentar os valores da energia superficial de alguns materiais. Neste caso de estudo foi usado o tratamento por plasma. Este modifica o material exposto provocando alteração da energia superficial do material, afetando a molhabilidade do mesmo. [64]

Nos dias de hoje, a determinação da tensão superficial tem vindo a tornar-se um parâmetro importante na ciência de superfícies. Para que seja possível avaliar a eficácia do tratamento por plasma, é necessário realizar um diagnóstico relativo às alterações. Para tal existem diversas técnicas, como placa de Wilhelmy, medição do ângulo de contacto, *test ink*, entre outras. [65]

Usualmente este tipo de tratamento é bastante eficaz, quando pretendemos melhorar as propriedades de adesão, podendo nem sempre ser possível de se obter uma boa relação entre a molhabilidade e a adesão [20]. Conseguimos chegar a resultados bastante positivos após o tratamento quanto maior for a energia da superfície e menor o ângulo de contacto (θ) entre a superfície e a solução. [66]

A molhabilidade de um líquido numa superfície sólida é determinada pelo balanço entre forças de adesão entre o líquido e o sólido e as forças de coesão do líquido.

Pelo método de medição do ângulo de contacto é possível quantificar a tensão superficial da superfície através da equação 3.1, quando conhecidos, o ângulo de contacto (θ) entre a superfície e a solução e também os valores da componente polar e dispersiva da tensão superficial .

$$\frac{(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_l^D}} = \sqrt{\gamma_s^P} \sqrt{\frac{\gamma_l^P}{\gamma_l^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \quad (3.1)$$

Nesta equação, γ_l e γ_s representam a tensão de superfície de um líquido e a tensão de superfície de um sólido, enquanto que as componentes polar e dispersiva são identificadas pelos sobrescritos P e D, respetivamente .

Atendendo a esta definição, para uma correta caracterização da tensão superficial devem ser medidos ângulos de contacto no mínimo para dois tipos de fluidos diferentes. [33]

A tabela 3.2 mostra as componentes de tensão superficial para três substâncias líquidas.

Tabela 3.2: Tensão superficial de diferentes componentes [$mN.m^{-1}$] [67]

	γ_l	γ_l^D	γ_l^P
Água	72,8	21,8	51,0
Glicerol	64,0	34,0	30,0
Propanol	20,93	12,3	8,63

No entanto, o método utilizado para avaliar a molhabilidade da superfície, antes e após o tratamento por plasma, foi o *test ink* da *Plasmatrete* e o teste com água. Este último é utilizado como análise qualitativa através da verificação da alteração das propriedades

da superfície, borrifando água sobre a mesma de modo a observar o grau de formação de gotas. O teste com água tem a vantagem de ser um método de fácil aplicação e de baixo custo. Assim é possível verificar rapidamente se existem melhorias ou não na molhabilidade da superfície.

Relativamente ao outro método utilizado, o *test ink*, é útil para a estimativa da energia interfacial líquido-sólido, fornecendo resultados semelhantes à técnica de medição do ângulo de contacto, consistindo apenas na aplicação de uma solução não tóxica com uma tensão superficial específica sobre a superfície que se pretende avaliar. O *test ink* (figura 3.8) possui diferentes soluções com tensões superficiais diferentes, entre 28 mN/m e 72 mN/m , possibilitando o teste de diferentes tensões superficiais na superfície.

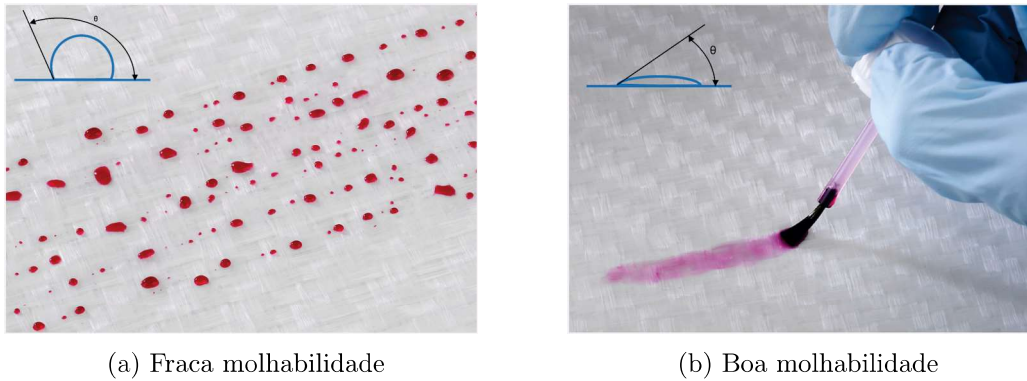


Figura 3.8: Soluções para *test ink* da Plasmatreat

O *test ink* é de fácil aplicação na superfície por meio do pincel que já vem integrado no frasco da solução. Inicialmente é aplicada a solução com maior tensão superficial, neste caso 72 mN/m , e caso a marca do pincel permaneça estável como na figura 3.9b durante um tempo mínimo de 2 segundos considera-se que o valor da tensão superficial é no mínimo o da solução usada. Caso não se verifique um bom espalhamento da solução durante o tempo referido, como representado na figura 3.9a, deve-se testar as soluções com uma tensão superficial inferior até que a marca permaneça estável por dois segundos. A solução não se encontra estável na superfície, quando a energia interfacial desta é inferior à da solução, sendo visível maior número de gotas possuindo ângulos de contacto superiores. [61]

É de notar que este teste deve ser realizado logo após o tratamento, momento em que a tensão da superfície é mais elevada.

Pode-se observar pelas figura 3.9 os dois casos, boa e má molhabilidade. No caso da figura 3.9b são notáveis os contornos do pincel, sendo considerado o teste como verdadeiro se estes permanecerem por um mínimo de dois segundos, podendo assim caracterizar a tensão superficial específica do material.

Figura 3.9: *Test Ink*, adaptado de [61]

3.5.2 Microscopia Ótica

Ao longo desta investigação, foi frequente a utilização da técnica de microscopia ótica para observação dos perfis e superfícies das amostras. Este equipamento consiste em incidir sobre a amostra uma luz que é refletida e captada pelas lentes, tornando possível a criação de uma imagem com diferentes níveis de ampliação. O equipamento utilizado possibilita ampliações entre 5 e 100 vezes e está equipado com uma câmara fotográfica que permite a visualização e captação digital das amostras, tratamento de imagem e medição de distâncias recorrendo a um software específico (figura 3.10).

A microscopia ótica durante esta investigação foi utilizada para medição de espessuras de escala micrométrica e também para análise das pistas de desgaste provenientes do ensaio de indentação deslizante.

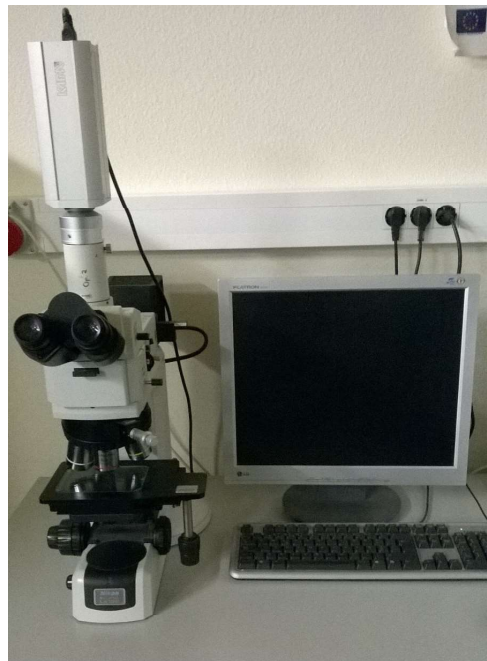


Figura 3.10: Estação de trabalho para a microscopia ótica

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varrimento

A Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV) é um instrumento muito poderoso na investigação científica, tal como no desenvolvimento e controlo de qualidade dos materiais. [68]

É uma técnica utilizada quando se pretende analisar a morfologia de superfícies, permitindo a visualização de imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia ótica, mas numa gama de ampliação muito superior.

Geralmente está associada a esta técnica a microanálise de Raios-X (EDS-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), que permite a análise da composição química da superfície do material.

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de eletrões num ponto da superfície da amostra e na recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material. O feixe de eletrões é acelerado por meio da variação da tensão e focado com grande precisão por um sistema de lentes eletromagnéticas que, ao atingir a amostra, vai interagir com os átomos da mesma produzindo colisões elásticas e inelásticas. Interações que provoquem alteração da trajetória do eletrão sem variação da energia cinética são elásticas. Por outro lado, quando ocorre transferência de energia do eletrão primário para os átomos, são consideradas inelásticas.

A superfície do material submetida ao bombardeamento de eletrões origina a emissão de vários tipos de radiação como ilustrado na figura 3.11, que fornecem informações sobre topografia, composição química, assim como outras informações. [69]

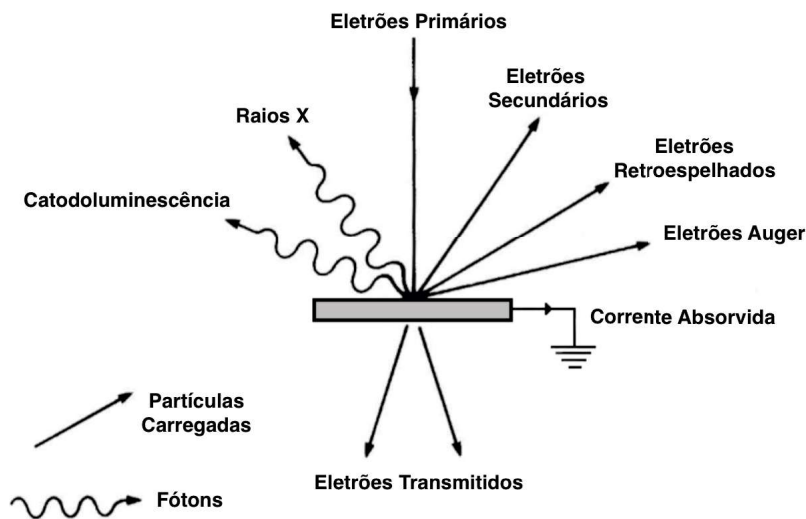


Figura 3.11: Tipos de radiação emitida pela amostra, adaptado de [69]

Dependendo do tipo de radiação transmitida, são fornecidas diferentes informações. Das apresentadas na figura 3.11, os eletrões secundários e os retroespehados são utilizados para a formação da imagem na MEV, ao passo que os raios x, eletrões Auger, catodoluminescência e a corrente absorvida podem fornecer informação analítica da amostra em causa. [69]

Na análise das amostras de material compósito, recorreu-se ao equipamento *Vega 3 SEM* da *Tescan* (Figura 3.12a). De forma a poder analisar as amostras, estas tiveram de ser reduzidas em dimensão para permitir a sua colocação na câmara de observação.

Apresentar boa condutividade elétrica superficial nas amostras é um dos requisitos do MEV. Como o compósito em causa não possui condutividade elétrica suficiente, é necessário torná-lo condutor, para tal utilizou-se o *Agar Automatic Carbon Coater* da *Agar Scientific* para deposição de um filme de carbono (Figura 3.12b).



(a) MEV

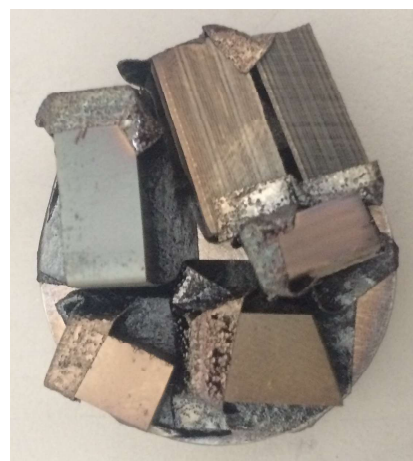
(b) *Agar Automatic Carbon Coater*

Figura 3.12: Equipamentos utilizados para caracterização MEV

A figura 3.13 mostra as amostras devidamente preparadas e fixas ao porta amostras com fita cola de carbono para obter uma boa condução elétrica da amostra.



(a) Amostras na câmara de observação



(b) Porta amostras







Figura 3.13: Colocação das amostras no microscópio de varrimento eletrónico.

3.5.4 Teste de Corte em Grade

Após a aplicação da tinta na superfície, é necessário efetuar testes de aderência da mesma, de modo a verificar se cumpre com os requisitos mínimos exigidos. Contudo, é especialmente difícil de investigar o fenômeno de aderência, uma vez que a medição desta entre revestimento e o substrato é conseguida através do uso de um teste empírico e qualitativo designado por teste de corte em grade ou *cross-cut test*, descrito pela Norma Europeia ISO 2409:2007. [70]

Com este método, é possível classificar o grau de aderência em tintas secas, analisando a resistência de separação da tinta à superfície através do corte da tinta em forma de grade, como ilustrado na tabela 3.3, penetrando até ao substrato.

Tabela 3.3: Classificação dos resultados do teste de corte em grade [71]

Classificação	Descrição	Aparência da superfície na zona do corte em grade
0	Arestas dos cortes completamente definidas. Nenhuma área da grelha arrancada.	
1	Pequenas partes do revestimento arrancadas na interseção dos cortes. Área do corte em grade não está mais que 5% afetada.	
2	Revestimento arrancado parcialmente ou totalmente ao longo das arestas dos cortes. Área afetada superior a 5% mas inferior a 15%.	
3	Área do revestimento afetada superior a 15% mas inferior a 35%.	
4	Área do revestimento afetada entre os 35% e 65%.	
5	Qualquer grau de destacamento que não pode ser classificado pela classificação 4.	

Não obstante a simplicidade de execução do teste, existem alguns parâmetros importantes que podem influenciar os resultados, como por exemplo:

- Tempo de secagem da tinta;
- Pressão aplicada na ferramenta de corte;
- Pressão aplicada na fita adesiva;
- Sistemas multicamada poderão apresentar falhas entre camadas;
- Ângulo de arrancamento durante o teste;
- Velocidade de arrancamento.

Cumprindo o tempo de secagem necessário da tinta, e com a superfície descontaminada, foi realizado o teste de corte em grade de acordo com algumas condições, como a escolha apropriada de uma fita para o efeito. Foi utilizada a fita *TQC Tape For Adhesion*

Test (ISO 2409:2003), da TQC, que se dedica à produção de equipamentos de medição e de laboratório para testes em revestimentos [72]. O teste foi realizado, apenas, em superfícies onde foi aplicado, unicamente, tinta primária de forma a precaver possíveis falhas entre o primário e a *top coat*, avaliando apenas a aderência com o substrato. São necessários seis cortes em cada direção da grelha padrão e são feitos de modo a atingir o substrato, em que a distância entre eles deve obedecer a uma regra em função da espessura de tinta aplicada no substrato, como representado na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Distância entre cortes de acordo com a espessura do revestimento [71]

Espessura	Distância entre cortes
Até $60 \mu\text{m}$	1 mm, para substratos duros
Até $60 \mu\text{m}$	2 mm, para substratos macios
61 μm até 120 μm	2 mm para substratos duros e macios
121 μm até 250 μm	3 mm para substratos duros e macios

Neste caso de estudo, as espessuras de tinta apresentam valores superiores a $120 \mu\text{m}$. Logo a distância entre os cortes, de acordo com a tabela 3.4, é de 3 mm. Os cortes foram feitos com recurso a um x-acto em substituição da ferramenta adequada que permitiria a realização de seis cortes em simultâneo. Após o corte da grelha, a superfície deve ser escovada suavemente, com recurso a uma escova macia de forma a eliminar resíduos provenientes dos cortes efetuados que poderão afetar a adesão da fita.

A fita adesiva deve ser cortada com aproximadamente 75 mm de comprimento e colocada de forma centrada com a grade, efetuada através dos cortes na amostra, paralelamente a um conjunto de cortes, como ilustrado na figura 3.14a. De modo a garantir uma boa adesão da fita à superfície, deve-se esfregar firmemente com a ponta do dedo a fita.

A remoção da fita deve ser feita após 5 min de espera e de modo ávido com um ângulo de cerca de 60° como representado na figura 3.14b. [71]

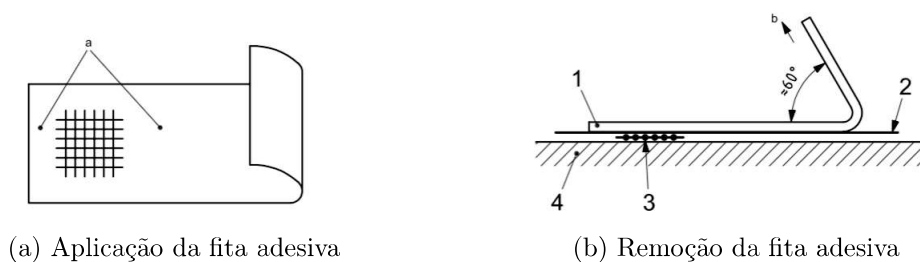


Figura 3.14: Posicionamento da fita adesiva. (a) superfície lisa; (b) direção de remoção; (1) fita; (2) revestimento; (3) cortes; (4) substrato [71]

3.5.5 Medição de Durezas

A medição de durezas foi feita com recurso ao equipamento *Shimadzu HMV-2000* representado na figura 3.15.

Este teste é bastante utilizado como caracterização das propriedades mecânicas de superfícies [73]. O procedimento convencional do teste de medição de dureza consiste

na aplicação de uma força (F) constante num indentedor de diamante com um intervalo de tempo definido e, com auxílio de um microscópio, medir as dimensões resultantes do indentedor na superfície após retirar a força aplicada. Entre uma variedade de indentedores usados, o de *Vickers*, é o mais comum. Este método consiste na penetração de um indentedor com a geometria de uma pirâmide quadrangular de diamante com um ângulo (α) entre as faces de 136° como representado na figura 3.16.



Figura 3.15: Medidor de dureza *Shimadzu HMV-2000*

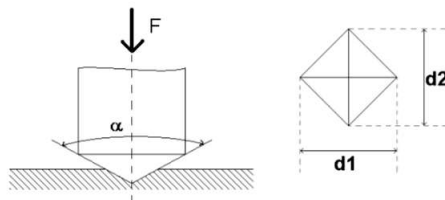


Figura 3.16: Indentedor de *Vickers* e marca deixada na superfície do material [74]

O número de dureza de *Vickers* é dado pela relação entre força aplicada, e a área de contacto piramidal do indentedor, traduzindo-se pela equação 3.2:

$$H_v = \frac{F}{A} = \alpha \frac{F}{d^2} \quad (3.2)$$

Na presente equação, F representa a força aplicada em [kgf], d o comprimento em [mm] da diagonal da impressão resultante do indentedor e no caso do indentedor de *Vickers* $\alpha = 1,8544$ [75]. Com o auxílio do microscópio, é medida a diagonal (d) pela aproximação de duas linhas indicadoras aos vértices resultantes da penetração do indentedor. São elaboradas duas medidas, às duas diagonais existentes, d_1 e d_2 , obtendo-se o valor de d através da média aritmética.

Na medição de durezas deste estudo, primeiramente, foram definidos os parâmetros da força utilizada, em $100gf$ e o tempo de aplicação $10s$. Com a lente de menor ampliação e com a amostra no porta-amostras, calibrou-se as linhas indicadoras e focou-se a amostra.

Posteriormente, foi escolhido o indentedor de diamante e aplicada a força na superfície, seguido da troca para a lente de maior ampliação, para medição das diagonais. Este procedimento foi realizado três vezes para cada amostra, com atenção em manter uma distância mínima entre medições de seis vezes o tamanho da marca feita pelo indentedor, sendo medida a dureza no revestimento e no substrato.

A figura 3.17 representa esquematicamente o modo de medição das diagonais através do equipamento.

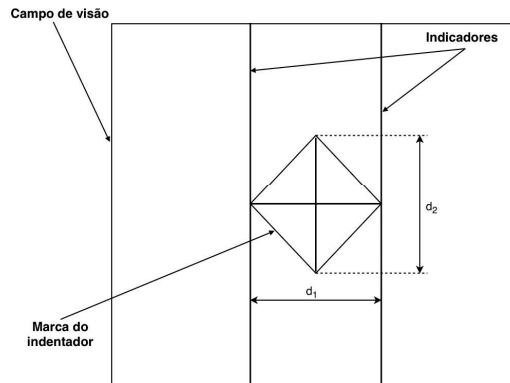


Figura 3.17: Visão esquemática do ecrã do equipamento de medição de dureza

3.5.6 Indentação Deslizante

Indentação deslizante ou *Scratch test* é outro método utilizado para análise e caracterização das propriedades de resistência mecânica de revestimentos [76]. É bastante utilizado no estudo da adesão e em comportamentos de deformação por ser um dos poucos testes que pode ser executado facilmente para avaliação da adesão de revestimentos. [77]

A indentação deslizante é uma forma controlada e monitorizada para observar as falhas coesivas e adesivas do material em estudo. Durante o teste, a amostra é riscada através da aplicação de uma força normal à superfície por meio de um indentedor de ponta em diamante, desenhando a velocidade constante e com opção de a força normal à amostra ser constante, progressiva ou incrementada, um risco de constante aumento de profundidade ao longo da superfície [78; 79]. Assim, informação sobre a profundidade de penetração (P_d), emissão acústica (AE) e da profundidade residual (R_d) é registada permitindo elaborar gráficos relativos à informação recolhida em cada ensaio. O equipamento permite também através do microscópio ótico nele incorporado, captar imagens das pistas de desgaste gravadas na superfície para estabelecer uma relação entre os dados e as imagens.

A figura 3.18 exemplifica como é feito o teste de indentação deslizante ao longo de uma superfície, com movimento a velocidade constante e aumento progressivo da força normal à superfície aplicada. Durante a execução do teste, ocorrem dois tipos de falhas na amostra (figura 3.19). Numa primeira fase, observam-se falhas coesivas do revestimento, originadas por falhas nas ligações intermoleculares do revestimento continuando este ligado à superfície. Neste tipo de falhas, o material do revestimento é dobrado e esmagado para a frente ("*buckling*") por ação do indentedor, ocorrendo, após isto, o

levantamento de lascas pequenas ("*chipping*"). Com o aumento progressivo da força há um momento em que ocorre uma falha adesiva entre o revestimento e o substrato. As forças responsáveis pela união da interface revestimento/substrato são conhecidas como forças adesivas. Existe, então grande interesse em desenvolver técnicas que permitam o aumento das forças adesivas. De tal forma, pretende-se melhorar estas, ativando a superfície recorrendo ao plasma. [78]

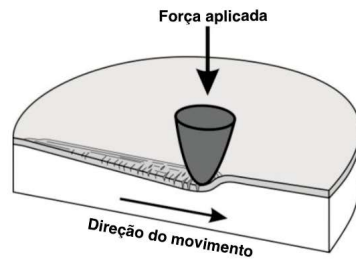


Figura 3.18: Princípio do ensaio de indentação deslizante, adaptado de [80]

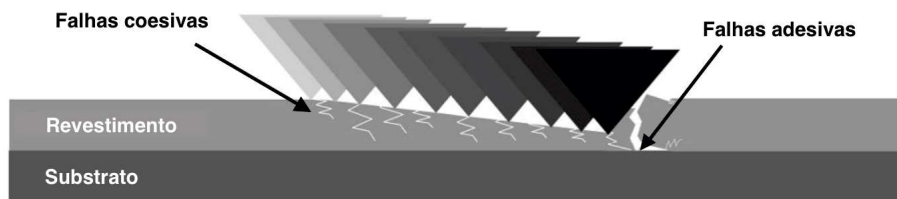


Figura 3.19: Modos de falha no teste de indentação deslizante, adaptado de [78]

Através do auxílio de diversas técnicas, é possível identificar os diferentes tipos de danos no revestimento. [76]

A caracterização da resistência mecânica do revestimento é estabelecida por meio da força crítica (L_c), que é a força normal mínima exercida até que se observe a falha do revestimento. A força crítica depende da resistência mecânica do revestimento/substrato assim como existem outros parâmetros de influência tais como: [78]

- Força aplicada;
- Velocidade de teste;
- Raio da ponta do penetrador;
- Material do penetrador;
- Coeficiente de atrito entre penetrador e amostra;
- Tensões internas do revestimento;
- Dureza e rugosidade da interface revestimento/substrato;
- Espessura do revestimento.

No teste de indentação convencional, a força crítica (L_c) é determinada através da análise visual dos danos ou por análise das curvas de penetração (P_d) e emissão acústica (AE) recorrendo ao software do equipamento (*Scratch v4*), existindo também outros métodos de maior rigor, como microscopia ótica e microscopia de varrimento eletrónico [76; 77; 81]. Contudo, a maior dificuldade desta técnica é a determinação da força crítica (L_c). É possível que durante o teste não seja observável a variação da emissão acústica (AE) relativa ao momento da falha de adesão do revestimento, tornando-se mais viável quando são avaliados revestimentos duros depositados em substratos macios [79; 82]. Um revestimento é considerado macio quando a sua dureza é menor que 5 GPa . [83]

Para identificar os valores das forças críticas (L_c) são analisadas as curvas. Em alguns casos a força crítica pode não coincidir com os picos do gráfico da emissão acústica (AE). Este facto pode ser explicado pelos valores de dureza dos materiais, ou seja, caso estes apresentem baixa dureza não há um aumento significativo do atrito para a deteção acústica. Desta forma, as forças críticas calculam-se por outro método. Posiciona-se a imagem da pista de desgaste à escala com o gráfico, de maneira a observar a posição em que ocorre a falha do revestimento [82]. Assim é possível conhecer os valores nessas coordenadas.

A *CSM Instruments* possui três equipamentos para realizar este ensaio, que são o nano, micro e macro, onde apenas difere a gama de forças que permite aplicar nas amostras. O utilizado foi o *micro scratch test*, permitindo uma gama de forças entre os 0 e 30 N . Ilustra-se na figura 3.21 o equipamento utilizado e equipado com um indentador *Rockwell* de ponta esférica de diamante com raio 100 μm .

Usualmente, este teste consiste em três estágios (figura 3.20) que seguem a mesma trajetória sobre a superfície, em que, no primeiro, há uma pré-leitura da superfície sem danificar a superfície. Na segunda fase, é efectuado o *scratch test* com os parâmetros de velocidade, força e distância definidos. A fase final, similar à primeira, é a pós-leitura da superfície para medir a topografia residual na zona danificada da amostra. [84]

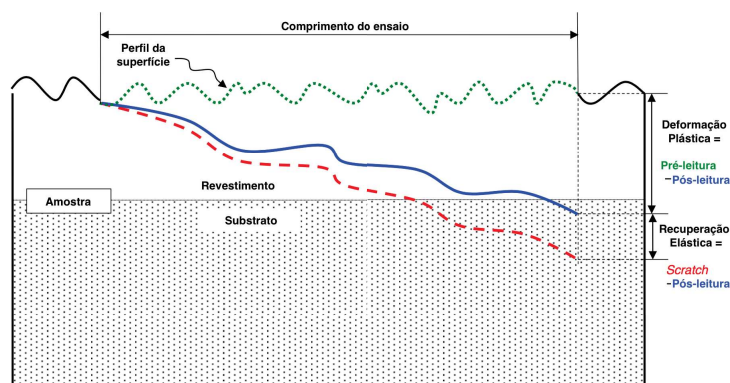


Figura 3.20: Estágios da indentação deslizante, adaptado de [85]

As amostras colocadas e devidamente fixas na plataforma foram submetidas ao ensaio de indentação, com movimento tangencial à superfície e uma velocidade constante de 50 mm/min ao longo de 10 mm . Durante o percurso do indentador a força normal foi aumentada linearmente a uma taxa de $149,8\text{ N/min}$ atingindo um valor final de 30 N , que é a força máxima exercida pelo equipamento.

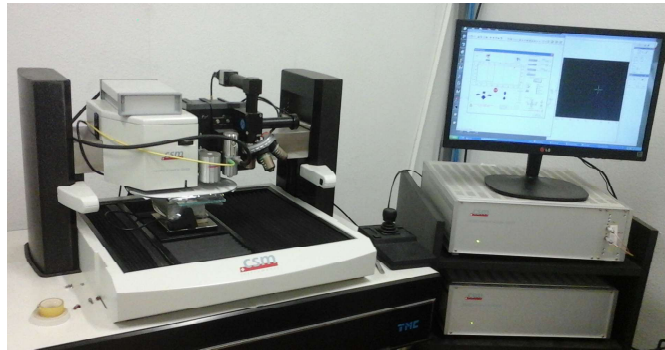


Figura 3.21: Equipamento *Micro scratch test* da *CSM Instruments*

3.5.7 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica de análise topográfica de superfícies que permite o estudo de rugosidades superficiais como forma de avaliação qualitativa e quantitativa de substratos e superfícies revestidas. [86]

Esta técnica de medição de rugosidades pode ser dividida em duas categorias, existindo os perfilómetros de contacto e os óticos. Os de contacto processam a informação por meio de um indentedor que se desloca ao longo da superfície a velocidade constante para obter variação de alturas da superfície. Estes podem danificar algumas superfícies. Mais recentemente, surgiram os perfilómetros óticos que possibilitam análises de maior ampliação, sem qualquer dano para as superfícies. Através da triangulação laser e do software do equipamento, é possível efetuar a leitura das superfícies e adquirir os dados para análise. [87]

Como forma de avaliação da superfície do compósito em estudo, foi utilizado um perfilómetro ótico *S neox* da *Sensofar* (Figura 3.22) que forneceu os valores dos vários parâmetros de rugosidades assim como imagens 3D relativas à topografia da superfície.

De modo a verificar as diferenças de rugosidades nas superfícies expostas ao plasma, foram analisadas amostras com tratamentos de superfície diferentes, em que apenas se alterou a velocidade do mesmo. Com isto pretendeu-se modificar o tempo de exposição do compósito ao plasma. Foi então analisada uma amostra sem tratamento, uma com um tratamento de 5 m/min e outra $0,06\text{ m/min}$.



Figura 3.22: Equipamento utilizado para Perfilometria

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados resultantes do tratamento e análises descritas na secção anterior.

4.1 Molhabilidade

Como já foi referido no capítulo anterior, os valores das tensões superficiais são modificados por meio da ativação da superfície, recorrendo ao equipamento de plasma atmosférico.

Para estudar as alterações do tratamento plasma na superfície, devido à falta de amostras com camada superficial, foi utilizado apenas o compósito com camada superficial mais espessa, de forma a evitar discrepâncias possíveis na análise dos resultados. Em todas as amostras utilizou-se isopropanol (IPA) para remoção de possíveis contaminantes na superfície de modo a que todas as amostras se encontrassem nas mesmas condições quando expostas ao plasma.

Na realização dos tratamentos das amostras foram alterados parâmetros do equipamento como tensão (U) e pressão (P), que induzem alterações na corrente (I) e caudal (Q), de modo a descobrir quais os que obtinham melhores resultados.



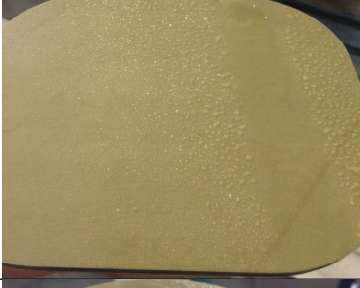


Numa primeira fase de análise foi realizada uma análise qualitativa, através do teste com água, onde foram estabelecidos valores fixos para a velocidade (v) de deslocamento do plasma e para a distância (d) do bocal à amostra, sendo 30 m/min e 10 mm respetivamente. Os resultados dos cinco tratamentos realizados para esta análise são apresentados por ordem, do primeiro até ao quinto tratamento, na tabela 4.1 com fotografias e os respetivos parâmetros utilizados.

Num primeiro tratamento, foram definidos os parâmetros presentes na tabela. Da imagem respetiva a esses parâmetros é perceptível a alteração da molhabilidade da superfície, não sendo esta o resultado pretendido.

Procurando atingir melhores resultados foram alterados os parâmetros do equipamento plasma, para o segundo teste optou-se por reduzir a tensão (U). Com esta alteração, podemos observar melhorias na capacidade hidrofílica da superfície compósita, sendo visível o aumento da uniformidade do tratamento.

Num terceiro tratamento, foi testada a influência da pressão, tendo esta sido reduzida. Os resultados mostrados pela imagem deste tratamento revelam que esta redução, que por sua vez reduz o caudal de ar comprimido, origina resultados ligeiramente piores. Isto

Tabela 4.1: Resultados da avaliação da molhabilidade

Parâmetros	Capacidade hidrofílica
<ul style="list-style-type: none"> • Tensão (U) = 342 V • Corrente (I) = 14,1 A • Pressão (P) = 350 mBar • Caudal (Q) = 32 l/min 	
<ul style="list-style-type: none"> • Tensão (U) = 302 V • Corrente (I) = 12,3 A • Pressão (P) = 350 mBar • Caudal (Q) = 32 l/min 	
<ul style="list-style-type: none"> • Tensão (U) = 302 V • Corrente (I) = 12,3 A • Pressão (P) = 250 mBar • Caudal (Q) = 27 l/min 	
<ul style="list-style-type: none"> • Tensão (U) = 302 V • Corrente (I) = 12,4 A • Pressão (P) = 800 mBar • Caudal (Q) = 56 l/min 	
<ul style="list-style-type: none"> • Tensão (U) = 302 V • Corrente (I) = 12,4 A • Pressão (P) = 850 mBar • Caudal (Q) = 58 l/min 	

porque, sendo o gás de trabalho responsável por soprar o plasma para o exterior do bocal, quanto menor a pressão menor será a intensidade com que o plasma atinge a superfície.

Confirma-se que pressões muito baixas são insuficientes para um tratamento adequado.

Para o quarto ensaio, optou-se por aumentar significativamente o caudal de ar comprimido. Contudo, o equipamento da *Plasmatreteat* só permite variar o caudal em função da alteração pressão, ou seja de forma indireta. Pela imagem é visível a zona que sofreu ativação. Contudo não existe uma uniformidade do tratamento ao longo de toda a secção. Isto pode ter ocorrido por influência de fatores externos ao tratamento, como a contaminação da superfície após a limpeza com IPA.

Executou-se um quinto ensaio com um ligeiro aumento da pressão de maneira a aumentar o caudal de ar comprimido. Verifica-se o aumento da capacidade hidrofílica da superfície, mantendo-se, neste ensaio, em menor área, uma zona com defeitos na ativação. Este tratamento foi o que atingiu melhores resultados na ativação da superfície para os parâmetros de velocidade e distância definidos em 30 m/min e 10 mm

De modo a identificar possíveis contaminações durante o tratamento, foi testada numa amostra previamente descontaminada com IPA, a possibilidade de contaminação durante o manuseamento da mesma. Após limpeza com IPA, colocou-se o dedo em várias zonas da superfície e submeteu-se a amostra ao tratamento, desta vez recorrendo ao bocal RD2005. Pela figura 4.1, é claramente visível a influência de contaminantes no tratamento.

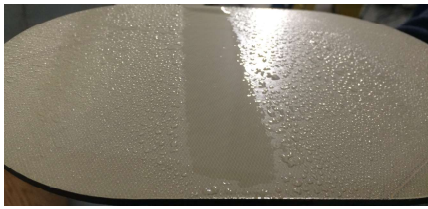


Figura 4.1: Impressões digitais na superfície

A fim de verificar a duração das melhorias na capacidade hidrofílica após o tratamento, foram efetuados dois ensaios nas mesmas condições em duas amostras e analisada a molhabilidade da superfície logo após o tratamento e passados 45 min. Pela figura 4.2 conclui-se que com o passar do tempo e com a exposição da amostra tratada ao ambiente, resulta numa recuperação hidrofóbica da superfície. Esta recuperação tem origem na reorganização das moléculas que se dissociaram por ação do plasma e que estavam aptas para receber novas ligações. Pode ocorrer pela exposição a um meio não polar como o ar, da reorientação molecular por parte das camadas mais internas que não foram afetadas pelo plasma ou de reações da superfície com os constituintes atmosféricos como o oxigénio, vapor de água e dióxido de carbono.

De modo a quantificar os efeitos do plasma usou-se o *test ink* para obter os valores das tensões superficiais.

As tensões superficiais apresentadas na tabela 4.2 confirmam que para velocidades de tratamento inferiores, ou seja tempos de exposição ao plasma superiores, se verifica um aumento da tensão superficial no compósito. Os valores desejáveis foram atingidos com o tratamento mais lento, para uma velocidade de 5 m/min , igualando a tensão superficial



(a) Ensaio imediatamente após tratamento



(b) Ensaio 45 min depois do tratamento

Figura 4.2: Verificação do efeito de recuperação hidrofóbico

da água o que torna a superfície completamente hidrofílica. Neste caso a distância foi mantida para todos os testes variando a velocidade de operação.

Tabela 4.2: Tensões superficiais para tratamentos com distância 10 mm

Velocidade [<i>m/min</i>]	Tensão Superficial [<i>mN/m</i>]
30	48
25	> 48
15	> 66
5	> 72

Outros tratamentos foram efetuados a fim de observar o efeito causado pela variação da distância do plasma à superfície mantendo a velocidade igual em todos. A tabela 4.3 expõe os resultados atingidos, verificando-se, que para distâncias superiores a 10 mm, a tensão superficial começa a decair.

Tabela 4.3: Tensões superficiais para tratamentos com velocidade 5 m/min

Distância [<i>mm</i>]	Tensão Superficial [<i>mN/m</i>]
6	> 72
8	> 72
10	> 72
12	> 66
15	> 66
17	> 48

As tensões superficiais apresentadas não são exatas, pois apenas existiam soluções de 28, 38, 44, 48, 56, 66 e 72 [*mN/m*]. No entanto, os resultados em que atingiam certos valores de tensão superficial estão apresentados com a indicação de que são superiores ao valor da solução.

A figura 4.3 mostra a aplicação de soluções com valores de tensão diferentes aplicadas

numa superfície com tensão superficial uniforme. Identificam-se três casos diferentes, em que se verificam diferenças entre eles. No caso A os contornos do pincel estão bem definidos pois, a energia superficial é superior às forças intermoleculares da solução. Logo, a superfície possui um valor de tensão superficial igual ou superior ao da solução utilizada. Para o caso B foi utilizada uma solução com valor de tensão superficial superior. Neste, os contornos não são estáveis, indicando que a superfície apresenta um valor de tensão superficial inferior ao da solução, no entanto, próximo do valor da tensão da superfície. No caso C, a solução de teste apresenta um valor de tensão superior ao caso anterior. Desta forma, e como esperado, os contornos da solução de teste aplicada são piores, mostrando que a superfície apresenta uma tensão superficial bastante inferior à da solução aplicada.

Para o cálculo exato deveria ser através do cálculo do ângulo de contacto, o que não foi possível devido ao tempo a que as amostras estiveram expostas ao ambiente, provocando o efeito de recuperação hidrofóbico afetando os valores.

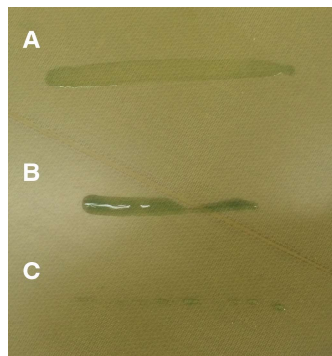


Figura 4.3: Demonstração da aplicação de diferentes soluções na mesma superfície

Da avaliação da molhabilidade foi possível observar que todos os parâmetros do equipamento são cruciais para um tratamento eficaz, podendo estes ser alterados e conjugados de diferentes formas, de modo a obter as alterações desejadas. Com isto foi possível verificar que, para velocidades e distâncias menores, os resultados apresentam sempre propriedades hidrofílicas superiores, ou seja, exposições ao plasma mais intensas ativam melhor a superfície.

De forma a verificar se exposições demasiado elevadas provocam danos na superfície colocou-se uma amostra perante o plasma sem movimento durante alguns segundos (figura 4.4). Com isto, é visível o efeito provocado do bocal rotativo do plasma na superfície do compósito, marcando a superfície da zona afetada.



Figura 4.4: Superfície exposta a plasma estático

4.2 Microscopia Ótica

A análise das secções transversais do compósito, através da microscopia ótica, possibilita a análise da espessura da tinta de forma a avaliar a uniformidade da mesma, assim como as diferenças entre a pintura nas zonas sem tratamento e com tratamento.

Da observação microscópica verificou-se diferenças a nível micrométrico nas espessuras da tinta aplicada na superfície em amostras tratadas a velocidades e distâncias diferentes. Os resultados obtidos apresentados na tabela 4.4 são a média de duas medições de espessura. A tabela faz referência à velocidade e distância usada no tratamento antes da pintura.

Tabela 4.4: Espessuras da tinta com a variação da velocidade e distância do equipamento plasma

Amostra	Velocidade [<i>m/min</i>]	Distância [<i>mm</i>]	Espessura [μ <i>m</i>]
Camada superficial mais espessa	30	22	174,60
Camada superficial	5	6	168,86
Camada superficial	30	22	212,83
Camada superficial	5	6	186,07

É clara uma diferença entre os valores apresentados, existindo uma camada de tinta mais espessa para os casos em que o tratamento foi realizado para uma velocidade mais elevada e distância maior, como era esperado. Estas diferenças são reflexo das alterações nas tensões superficiais das superfícies pelo plasma, mesmo sendo as amostras constituídas pelo mesmo material. Porém, da análise efetuada na secção 4.1, verifica-se que para velocidades e distâncias inferiores do tratamento com plasma, as tensões superficiais atingidas vão ser superiores. Desta forma são explicáveis as espessuras de tinta inferiores das análises microscópicas feitas, pela razão da superfície apresentar maior molhabilidade, ou seja, existe um melhor espalhamento da tinta.

Verifica-se também, a possibilidade de a amostra com camada superficial mais espessa apresentar valores de energia superficial mais elevados face à amostra com camada superficial normal. Isto porque, a amostra com camada superficial mais espessa apresenta um espalhamento da tinta melhor, apresentando espessuras inferiores.

As figuras 4.5 e 4.6 mostram as imagens microscópicas obtidas com uma ampliação de 10x e as medidas retiradas do software apresentadas na tabela anterior. Dos resultados obtidos pode-se afirmar que existe uma distribuição uniforme da tinta ao longo da superfície da amostra.

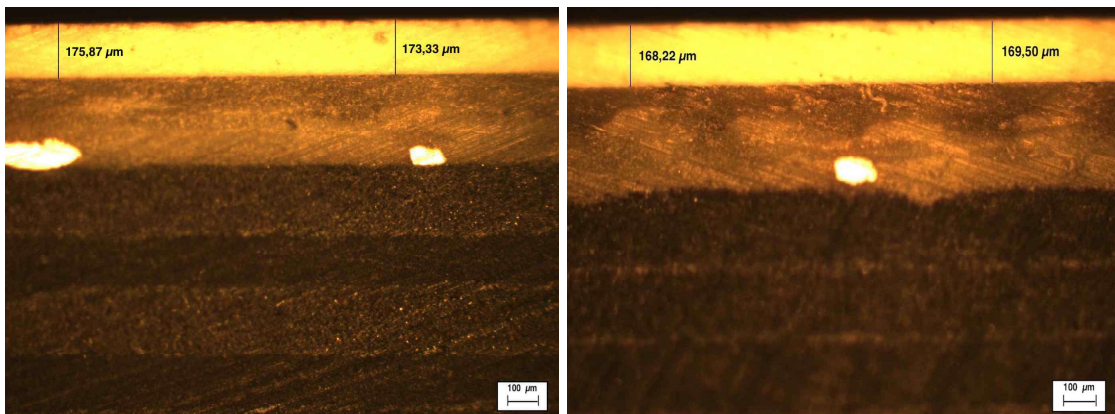
(a) 30 *m/min*, 22 *mm*(b) 5 *m/min*, 6 *mm*

Figura 4.5: Imagem microscópica (10x) do corte transversal da amostra com camada superficial mais espessa

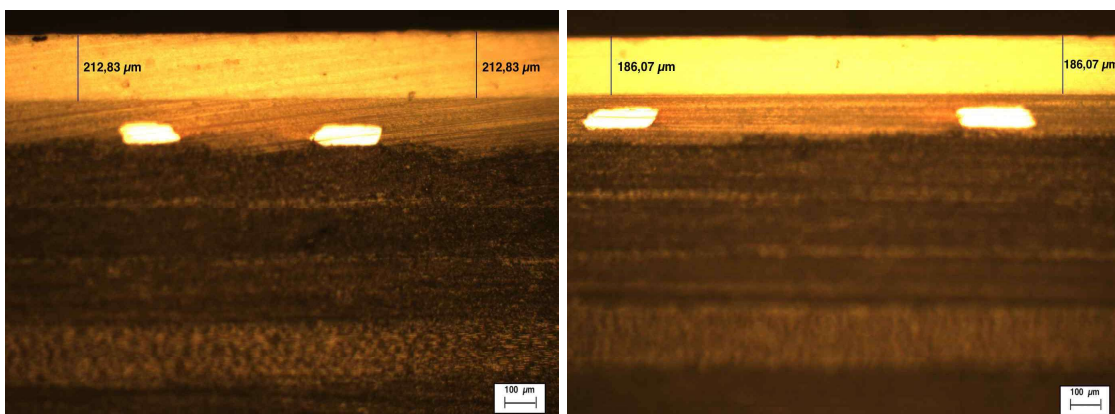
(a) 30 *m/min*, 22 *mm*(b) 5 *m/min*, 6 *mm*

Figura 4.6: Imagem microscópica (10x) do corte transversal da amostra com camada superficial

4.3 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Para análise da distribuição da composição química nas várias camadas do compósito, a amostra foi cortada transversalmente e submetida à Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV).

A MEV permite obter imagens como a representada pela figura 4.7. Esta imagem, da secção transversal do compósito de estudo, mostra a perspectiva geral onde é possível ver as diferentes camadas que este possui.

Dos resultados obtidos das amostras nas figuras 4.8 e 4.9, verifica-se a existência de diferentes elementos na estrutura do compósito. As diferenças, entre as duas amostras,

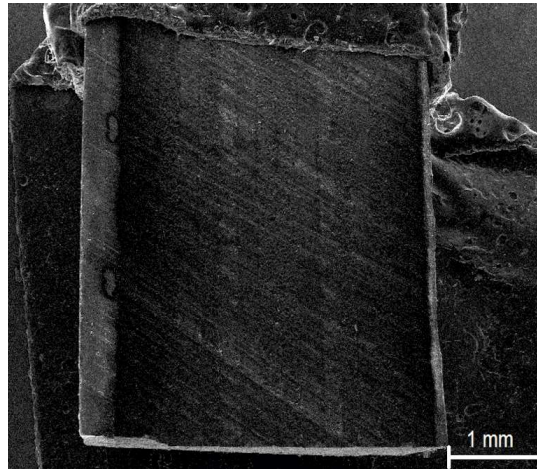


Figura 4.7: Imagem MEV (35x) do corte transversal do compósito

na camada superficial são possíveis de identificar com recurso ao mapa EDS obtido pela MEV.

Na figura 4.8 observam-se diferentes camadas ao longo do compósito, onde a camada mais à direita das imagens corresponde à superfície exterior do compósito que foi sujeita à ativação de superfície por meio de plasma. Através do mapa EDS, na figura 4.8b, é visível que a camada mais externa apresenta uma concentração de Silício (Si). A presença deste elemento indica a existência de um componente adicional, que é desconhecido por questões de confidencialidade. Porém, estando aplicado na superfície, terá como finalidade, proteção e melhoria das propriedades superficiais. O mapa EDS identifica também o cobre (Cu), que representa a malha metálica, utilizada como proteção para descargas elétricas (LSP), colocada na superfície. A distribuição uniforme do enxofre (S), ao longo da secção transversal do compósito, indica que este elemento químico seja um constituinte da matriz polimérica, pois, sendo a matriz responsável pela aglutinação e preenchimento dos espaços vazios, está distribuída ao longo de todo o material. Por fim, a área de maior destaque do compósito, é constituída por carbono (C), sendo observável diferentes camadas do laminado de fibra de carbono ligadas por meio da matriz polimérica.

Comparando, agora, a figura 4.8b com a figura 4.9b, em que ambas apresentam o mapa EDS das amostras em questão, é perceptível a diferença na composição da superfície do compósito. Ambos apresentam a mesma estrutura interna, contudo, na amostra com camada superficial (figura 4.9) não está presente a camada superficial adicional, que contém o elemento químico Silício (Si).

A diferença entre ambas as amostras apenas provém da última camada, ou seja, da camada mais superficial, onde uma amostra apresenta um elemento adicional face à outra. Como estes compósitos são desenvolvidos e utilizados para aplicações na indústria aeronáutica, vão enfrentar ambientes extremos, necessitando de resistir a estes, apresentando assim níveis de resistência elevados. Assim, presume-se que esta diferença de superfícies entre as duas amostras existe pela aplicação do compósito em diferentes partes estruturais, em que há a necessidade de adição desta camada em partes de maior desgaste ou que necessitem de um nível de proteção superior.

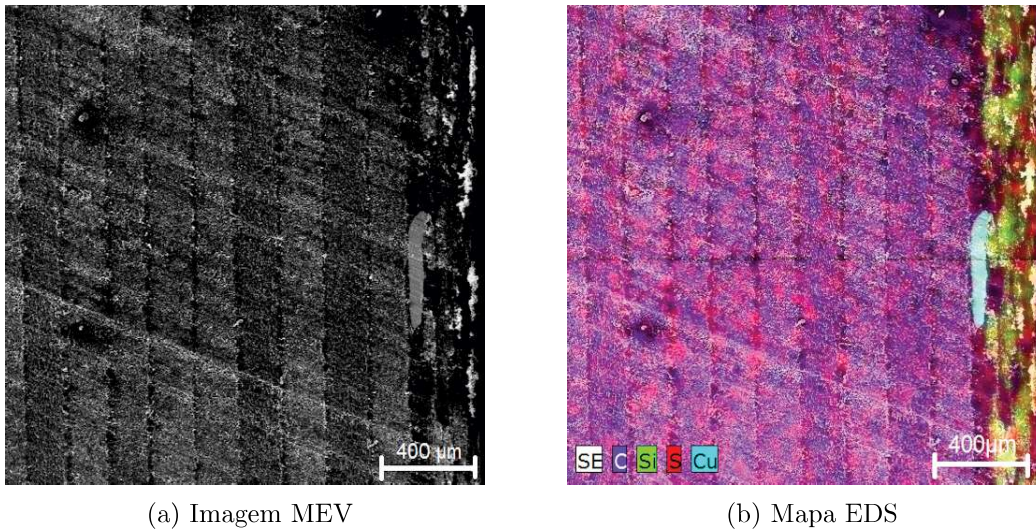


Figura 4.8: Corte transversal da amostra com camada superficial mais espessa

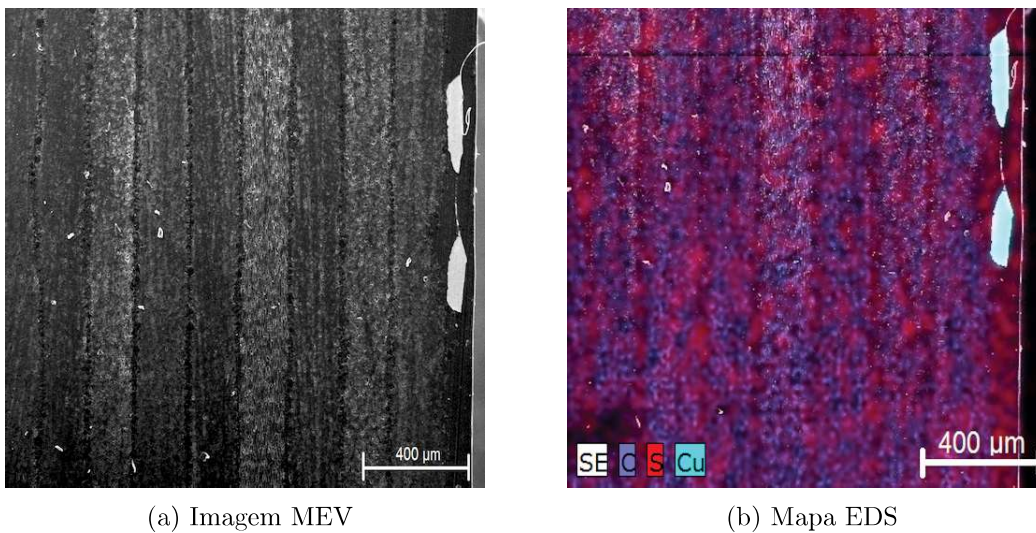


Figura 4.9: Corte transversal da amostra com camada superficial

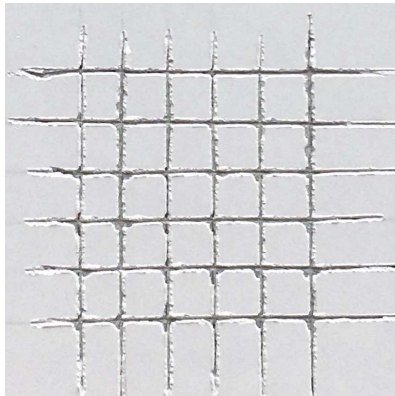
4.4 Teste de Corte em Grade

Através do teste de corte em grade, foi avaliado qualitativamente, o nível de adesão do revestimento nas duas amostras mencionadas na seção 3.1, com base na tabela 3.3.

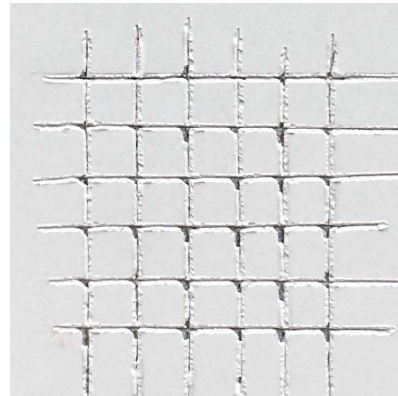
Os resultados deste teste estão presentes nas figuras que se seguem, onde é apresentada uma imagem do teste numa zona não submetida ao plasma e outra na zona exposta ao plasma, de modo a atingir melhores conclusões das melhorias impostas na aderência. Como nos mostra a figura 4.10, as qualidades adesivas da tinta são superiores na zona submetida ao plasma antes da pintura (figura 4.10b), comparativamente à zona ausente do tratamento plasma (figura 4.10a), não sendo contudo, essas diferenças muito acentuadas. Com estes resultados classifica-se o grau de aderência da tinta na zona sem tratamento plasma (figura 4.10a) como 2 e a zona exposta ao tratamento plasma (figura

4.10b) como 1.

Foi também realizado o mesmo teste para a amostra com camada superficial. Contudo os resultados obtidos mostram graus de aderência piores face à amostra com uma camada superficial mais espessa. Neste caso, a diferença entre a zonas sem tratamento plasma (figura 4.11a) e com tratamento plasma (figura 4.11b) são mais evidentes, verificando-se um nível de arrancamento considerável na zona sem tratamento. Classifica-se a zona sem tratamento em grau 3 e a zona com tratamento em 2.

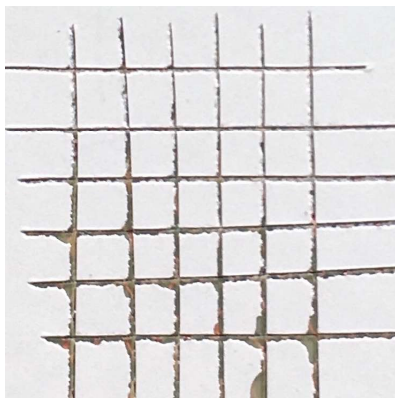


(a) Sem tratamento plasma

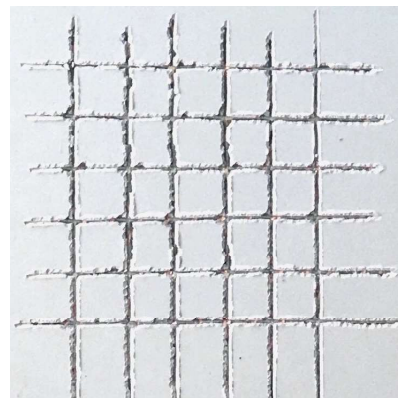


(b) Com tratamento plasma

Figura 4.10: Teste de corte em grade na amostra com camada superficial mais espessa



(a) Sem tratamento plasma



(b) Com tratamento plasma

Figura 4.11: Teste de corte em grade na amostra com camada superficial

Da avaliação qualitativa verifica-se que ambas as amostras submetidas ao tratamento plasma, nas mesmas condições, apresentam resultados díspares, sendo a amostra com a camada superficial mais espessa a portadora de valores de aderência superiores entre a tinta e o substrato. Esta diferença de valores, para as mesmas condições de tratamento, tem origem na diferença superficial das amostras, onde se retira a mesma conclusão da microscopia ótica. A amostra com camada superficial mais espessa apresenta valores de energia superficial superiores.

4.5 Medição de Durezas

A medição de dureza de *Vickers*, detalhada anteriormente na secção 3.5.5, teve por objetivo a caracterização, tanto do revestimento, como do substrato.

Apresenta-se um gráfico com os valores médios das três medições para cada caso com o respetivo erro. Estão apresentados os valores de dureza para cada amostra no substrato, nas zonas pintadas sem tratamento, com tratamento do bocal RD 1004 e tratamento do bocal RD 2005.

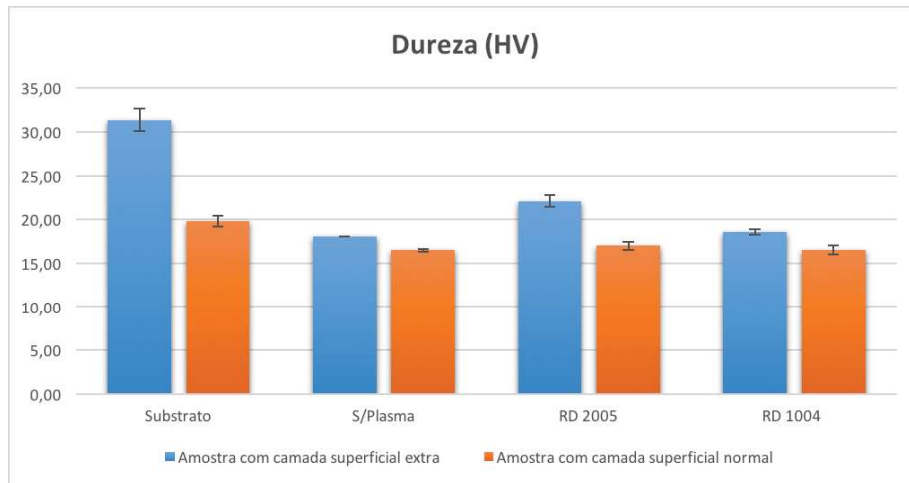


Figura 4.12: Gráfico com dureza de *Vickers*

Dos valores retirados na medição de durezas identificam-se algumas diferenças entre as duas amostras do compósito. Podemos agora classificar o substrato e o revestimento como macios por apresentarem valores de dureza inferiores a 5 GPa [83]. Isto, porque o valor mais alto de dureza é $31,37\text{ HV}$ que corresponde a 304 MPa , sendo de longe um material caracterizado como duro.

A maior diferença de valores das duas amostras é entre a dureza dos substratos, onde a amostra com camada superficial mais espessa apresenta níveis de dureza um pouco superiores face à amostra com camada superficial normal. Esta diferença vem da constituição da camada superior da amostra com camada mais espessa. Esta diferença relativa à superfície das amostras foi descrita anteriormente na secção 4.3.

Relativamente ao revestimento, as medições foram efetuadas nas várias zonas pintadas na superfície sem tratamento, com tratamento do bocal RD 2005 e RD 1004. As durezas do revestimento, neste caso da tinta, são próximas em todas as zonas para ambas as amostras, com apenas uma ligeira variação para o caso da pintura na parte tratada com o bocal RD 2005.

4.6 Indentação Deslizante

Dos resultados obtidos, na medição de dureza, caracteriza-se o revestimento utilizado como macio e o substrato de natureza compósita também como macio. Desta forma, podemos prever que ocorra uma deformação plástica no revestimento e que, possivelmente, haja uma remoção do mesmo entre o indentador e o substrato.

As figuras 4.13-4.18 fornecem a informação necessária para analisar, qualitativamente e quantitativamente, os níveis de adesão dos diferentes testes realizados. Estas estão organizadas com uma imagem microscópica da pista de desgaste, que nos possibilita uma avaliação rápida e qualitativa da superfície, e com o gráfico referente aos valores obtidos nesse teste para poder quantificar os valores das forças críticas (L_c).

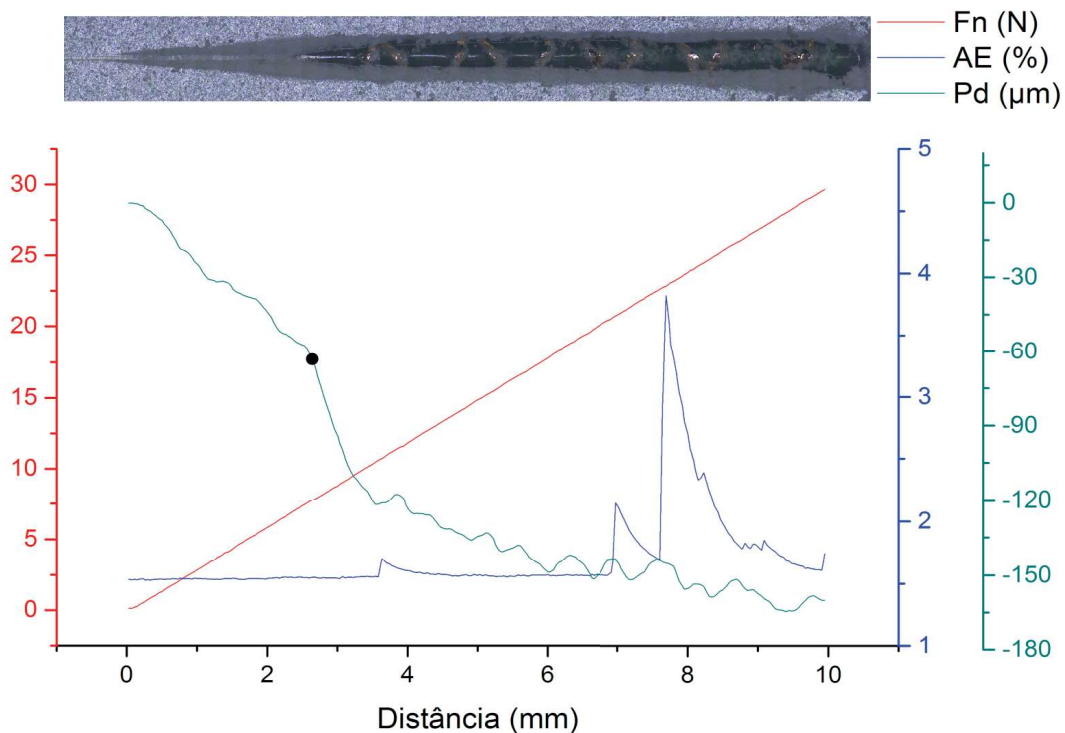


Figura 4.13: Ensaio na amostra com camada superficial sem tratamento plasma

Este ensaio (figura 4.13) foi realizado na amostra com camada superficial pintada sem tratamento superficial com plasma, verificando-se a ausência de tinta praticamente em todo o comprimento da pista de desgaste. O gráfico é constituído por três curvas diferentes, onde a vermelha é representada a força normal (F_n), aplicada no indentador, de aumento progressivo dos (0 – 30 N). A verde retrata-se a profundidade de penetração (P_d) ao longo do teste, sendo visível um aumento acentuado na zona em que ocorre a falha adesiva. A curva azul indica-nos os valores da emissão acústica (AE). Esta deveria, na zona em que ocorre a falha adesiva, apresentar um pico representativo do contacto do indentador com o substrato. Contudo, este pico acontece para valores de distância superiores, zonas em que o indentador ultrapassa a resina da superfície atingindo outros materiais mais duros como a malha metálica e a estrutura interior do compósito. Por último, existe um ponto a preto na curva de penetração que indica o momento em que

ocorre a falha, permitindo descobrir todos os valores necessários para essa posição.

Na análise dos ensaios de indentação deslizante que se apresentam nas figuras que se seguem, foram seguidos os mesmos critérios de avaliação do anterior.

O próximo ensaio (figura 4.14) foi realizado numa amostra com tratamento plasma, recorrendo ao bocal RD 1004. Pela figura 4.14, observando a imagem da pista de desgaste, são claras as diferenças comparando com o ensaio anterior. Neste caso, a remoção de tinta acontece aproximadamente 6 mm após o início do ensaio, ao passo que no anterior, aos $2,7\text{ mm}$, já existia uma falha na adesão. A curva de emissão acústica apresenta um pico resultante do contacto do indentador com as camadas mais internas da amostra, como no caso anterior, não permitindo definir a força crítica por meio desta. O valor da força crítica foi definido como no caso anterior, apresentando esta uma força crítica (L_c) superior a duas vezes comparativamente à amostra com camada superficial sem tratamento, o que permite afirmar que o tratamento tem benefícios na adesão do revestimento.

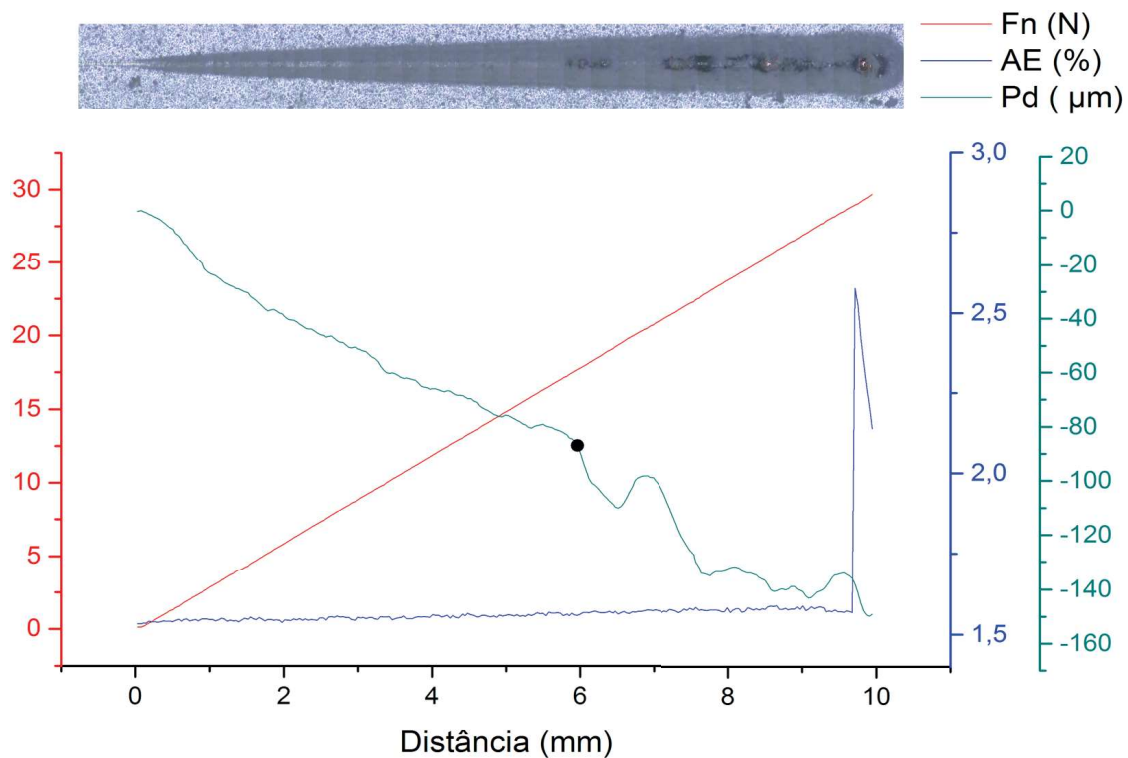


Figura 4.14: Ensaio na amostra com camada superficial tratada com o bocal RD 1004

A amostra submetida ao tratamento através do bocal RD 2005 deverá apresentar resultados semelhantes ao tratamento com o bocal RD 1004. Observa-se, na imagem da pista de desgaste da figura 4.15, uma ligeira diferença no momento em que ocorre a remoção da tinta, sendo neste caso mais tardia, cerca de $6,5\text{ mm}$ após o início do ensaio. Isto indica que a força crítica também vai ser superior, verificando-se uma ligeira melhoria relativamente ao anterior.

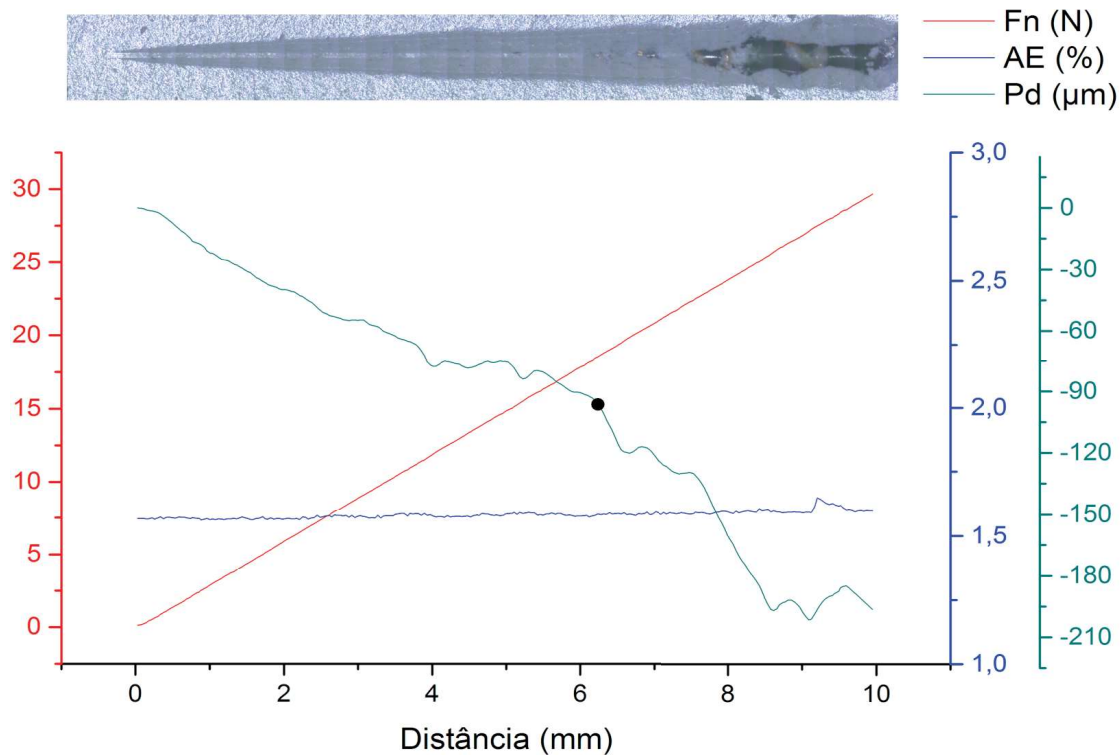


Figura 4.15: Ensaio na amostra com camada superficial tratada com o bocal RD 2005

O ensaio realizado nas figuras que se seguem foi feito sob as mesmas condições que as anteriores, onde a única diferença está nas amostras, estas possuem uma camada superficial mais espessa.

A figura 4.16 é alusiva ao teste realizado na amostra sem tratamento plasma. De acordo com os resultados dos testes na amostra sem a camada superficial adicional, o valor da força crítica (L_c) nesta amostra deverá ser inferior ao das amostras tratadas. Porém, este caso apresenta níveis de adesão superiores aos obtidos nas amostras anteriores, sendo a força crítica (L_c) bastante superior, comparando com a amostra anterior sem tratamento. Nesta amostra, a falha adesiva observada visualmente através da pista de desgaste ocorre a uma distância bastante superior à amostra anterior sem tratamento. Esta ocorre aos 6,7 mm, ao passo que a anterior é aos 2,7 mm, sendo as forças críticas (L_c) 19,9 N e 7,7 N respectivamente.

Esta diferença pode mostrar que a superfície da amostra com uma camada superior mais espessa apresenta maior energia superficial, assim como pode ter origem em diferenças entre as amostras, por exemplo espessuras de tinta diferentes.

O ensaio da figura 4.17 foi realizado numa amostra com uma camada superficial mais espessa e tratada através do bocal RD 1004. Pela imagem da pista de desgaste da figura 4.17, é perceptível um aumento capacidade de adesão face a todos os ensaios realizados anteriormente. Mesmo comparando com o ensaio já feito com o mesmo bocal RD 1004 (figura 4.14), este apresenta melhorias nas propriedades adesivas da tinta ao substrato. A primeira falha adesiva acontece a uma distância aproximada de 7,9 mm, correspondendo a uma força crítica de 23,5 N, valor superior a todos os ensaios anteriores. Comparando com a amostra anterior, sem o tratamento plasma, verifica-se o aumento da força crítica

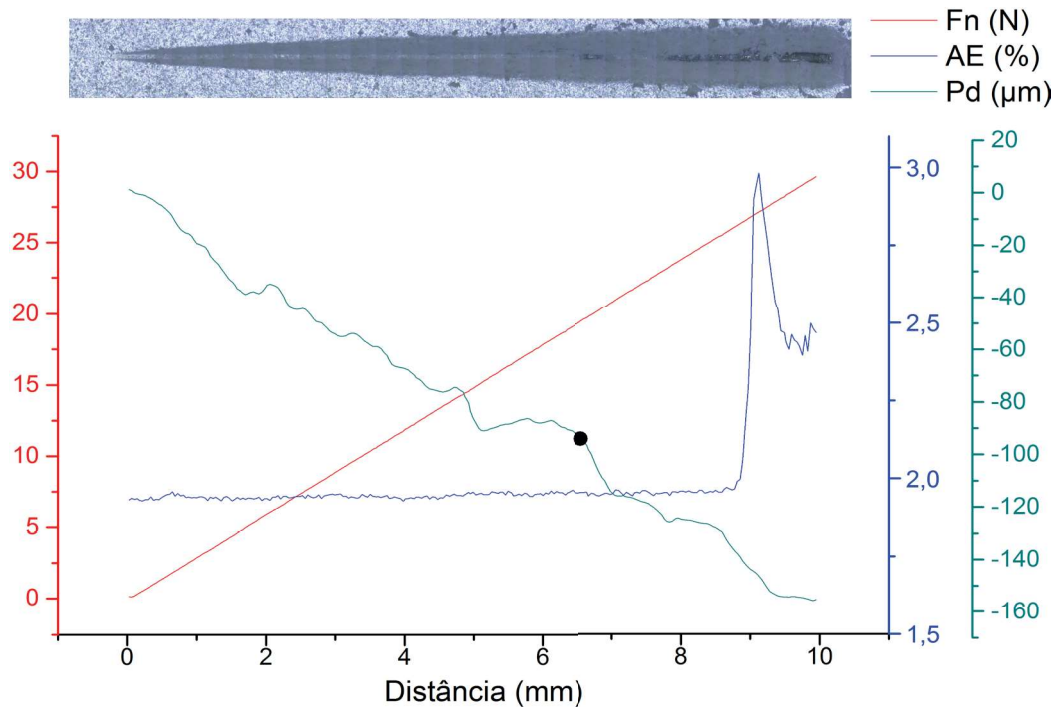


Figura 4.16: Ensaio na amostra com uma camada superficial mais espessa sem tratamento plasma

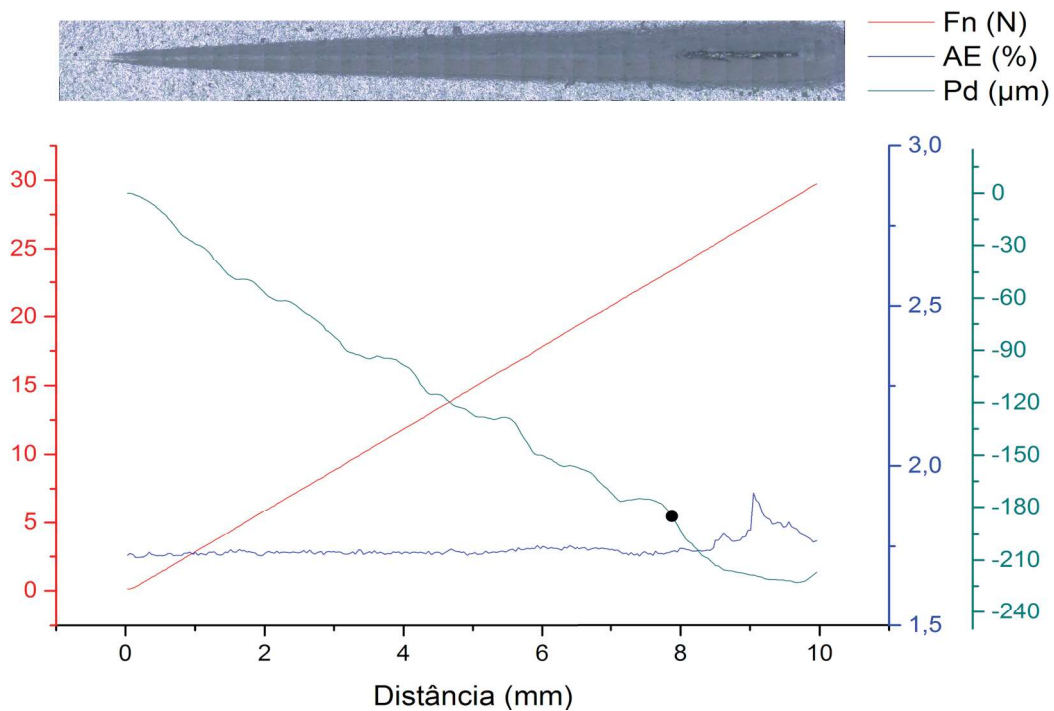


Figura 4.17: Ensaio na amostra com uma camada superficial mais espessa tratada com o bocal RD 1004

como esperado. Contudo, este aumento entre amostras sem tratamento e com tratamento é menos acentuado face às outras amostras, as que não possuem uma camada superficial adicional, existindo neste caso um aumento de aproximadamente $4 N$ e para as outras amostras $10 N$.

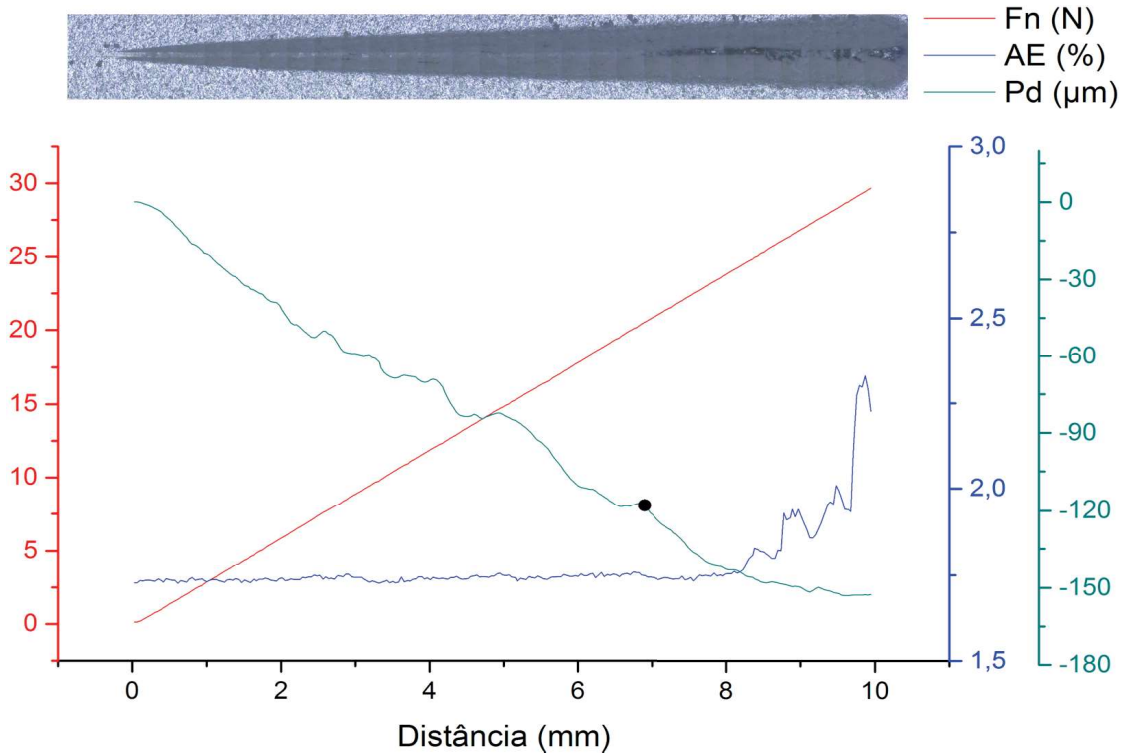


Figura 4.18: Ensaio na amostra com uma camada superficial mais espessa tratada com o bocal RD 2005

Relativamente ao tratamento da amostra com camada superficial mais espessa através do bocal RD 2005 (figura 4.18), repara-se numa ligeira diferença face ao tratamento com o bocal RD 1004. A força crítica (L_c) é um pouco inferior, e o aumento em relação à amostra sem tratamento é bastante baixo.

A tabela 4.5 exhibe os valores em que ocorre a primeira falha adesiva. Estes foram obtidos pela observação visual da imagem microscópica do ensaio onde é possível identificar a distância (x) em que ocorre a falha adesiva. Com o valor da distância é possível retirar das várias curvas os valores de força crítica (L_c), profundidade de penetração (Pd) e emissão acústica (AE).

A execução do ensaio de indentação deslizante possibilitou a avaliação, não só qualitativa, mas também quantitativa, das propriedades adesivas para as duas superfícies compósitas. Com isto podemos comparar as diferenças produzidas pela pintura, com e sem tratamento superficial, de modo a assegurar as melhorias impostas por esta técnica.

Com os valores apresentados na tabela conseguimos ter uma panorâmica das diferenças obtidas, em que conseguimos rapidamente afirmar que as amostras com tratamento possuem melhores propriedades adesivas pela observação das forças críticas. Estas também permitem afirmar que existe uma proximidade de resultados entre as amostras tratadas, para ambos os casos, com e sem camada superficial adicional. Contudo, há um valor

Tabela 4.5: Valores obtidos do ensaio de indentação deslizante

Amostra	Lc [N]	Pd [μm]	AE [%]	x [mm]
Camada superficial Sem tratamento	7,7	62,8	1,6	2,6
Camada superficial RD 1004	17,7	87,7	1,6	6,0
Camada superficial RD 2005	19,3	114,1	1,6	6,5
Camada superficial mais espessa Sem tratamento	19,9	99,2	2,0	6,7
Camada superficial mais espessa RD 1004	23,5	185,4	1,7	7,9
Camada superficial mais espessa RD 2005	20,8	121,1	1,7	7,0

que se destaca, a força crítica da amostra com camada superficial mais espessa sem tratamento. Este valor apresenta-se bastante elevado face à outra amostra sem tratamento e também muito próximo dos valores da mesma amostra com tratamento. Com esta proximidade entre as forças críticas sem tratamento e com tratamento, pode-se pensar que o efeito do plasma é muito baixo. Verifica-se também, como nos métodos anteriores, que a amostra com camada superficial mais espessa apresenta valores de energia superficial superiores face à amostra com camada superficial.

No caso das amostras sem uma camada superficial adicional, após o tratamento as forças críticas, foram aumentadas em mais de o dobro em relação à amostra sem tratamento.

Este tratamento foi realizado com os dois bocais do equipamento, de modo a verificar a uniformidade do tratamento. Contudo, existe uma pequena diferença nos valores de ambos.

Relativamente aos valores das profundidades de penetração, verifica-se que este é tanto maior quanto maior a força crítica necessária como se esperava. Isto, porque, sendo a força aumentada progressivamente ao longo do ensaio, para valores de força em que ocorre a falha de adesão menores, a penetração do indentedor também vai ser inferior. Para este ensaio a curva de emissão acústica não foi muito proveitosa na aquisição dos dados por existir pouca diferença entre as durezas de ambos os materiais. No entanto, pelas percentagens apresentadas na tabela, existe uma diferença entre as duas amostras, o que confirma os resultados obtidos na secção 4.5, mostrando que a amostra com camada superficial mais espessa apresenta dureza superficial superior.

Os valores resultantes mostram claramente as diferenças existentes entre as amostras, onde se assegura que o tratamento de superfícies por plasma confere melhorias nas propriedades adesivas do revestimento.

4.7 Perfilometria

Neste estudo foram analisados parâmetros de rugosidade em 2D e 3D através das topografias obtidas pelo equipamento de perfilometria com uma ampliação de 100x.

Para caracterização da rugosidade da superfície das amostras, foram considerados os indicadores principais, apresentados e descritos na tabela 4.6, onde quanto maior for o valor do indicador mais rugosa será a superfície.

Tabela 4.6: Parâmetros de rugosidade de superfícies e indicações [88; 89]

Parâmetros	Descrição
S_a	Altura média aritmética (a partir da linha média)
S_q	Rugosidade média quadrática
S_z	Altura média máxima da superfície

Seguem-se três figuras, obtidas por perfilometria, representativas das topografias 3D de cada uma das áreas expostas a diferentes condições de plasma, assim como os valores dos parâmetros de rugosidade na tabela 4.7.

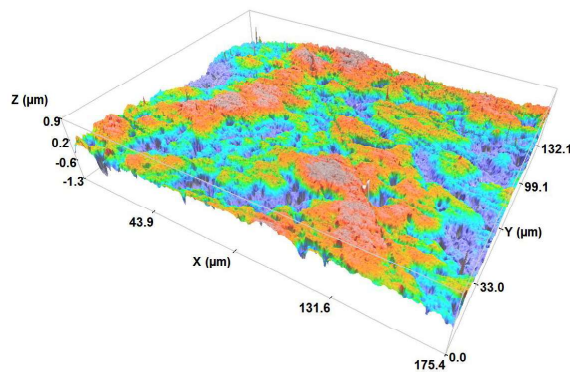


Figura 4.19: Superfície sem tratamento

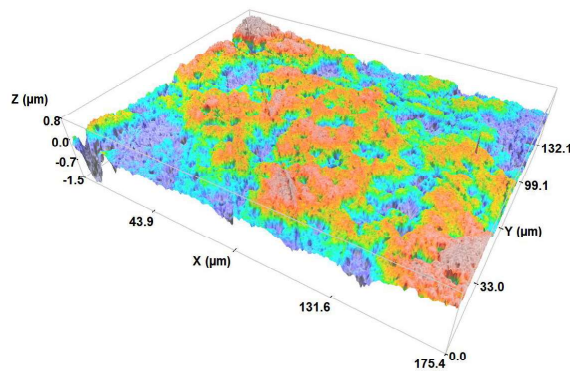
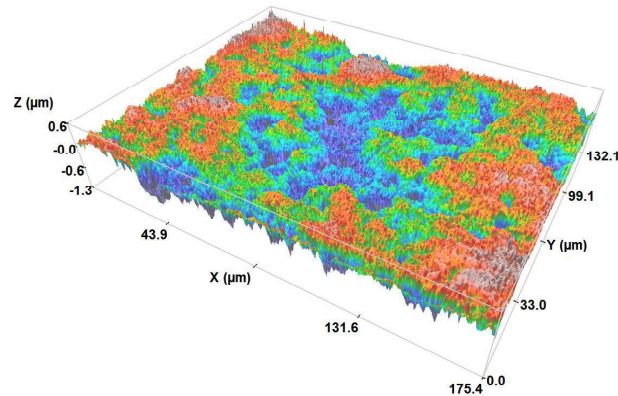


Figura 4.20: Tratamento a 5 m/min

Figura 4.21: Tratamento a 0,06 m/min Tabela 4.7: Parâmetros de rugosidade de superfícies em [μm]

	S_a	S_q	S_z
Sem tratamento	0,1511	0,1955	2,2321
5 m/min	0,1475	0,1890	2,2832
0,06 m/min	0,1691	0,2134	2,8454

Da análise visual da topografia 3D, resultante das análises nas diferentes zonas da amostra, não são perceptíveis muitas diferenças entre as três figuras. Contudo, no tratamento de velocidade inferior (figura 4.21), consegue-se identificar um maior número de picos comparando com as outras duas topografias (figura 4.19 e 4.20). Observando a escala vertical (eixo Z) das figuras verifica-se que, para o tratamento com velocidade mais baixa (0,06 m/min), a superfície apresenta valores de rugosidade menores. Isto, porque os valores dos picos e vales são inferiores quando comparados com as outras zonas analisadas, não se verificando o suposto aumento da rugosidade para maiores tempos de exposição ao plasma. No entanto esta conclusão pode não ser verdadeira pelo facto de existirem danos na superfície, afetando estes valores, como se pode verificar, na figura 4.20, a presença de um vale que se destaca da restante área.

Dos valores apresentados na tabela 4.7, constata-se que, no caso do tratamento com velocidade inferior, a superfície apresenta maior rugosidade comparado com os outros resultados. No entanto as diferenças entre os diferentes tratamentos são mínimas. No caso da amostra sem tratamento, dos valores obtidos, possui maior rugosidade, comparando com o tratamento a 5 m/min , não correspondendo ao suposto aumento da rugosidade superficial consequente do plasma referido pela literatura existente [22]. A não concórdância dos resultados obtidos com os esperados pode ter origem em danos na superfície. Contudo as diferenças de valores são mínimas.

De modo a fundamentar mais os resultados obtidos pela análise das rugosidades numa área, foram também analisados os parâmetros de rugosidade de perfis adquiridos através do software *Gwyddion*[90], que permite cortar a área da superfície numa secção criando o perfil de rugosidade da mesma. Foram calculados e analisados, com apoio do mesmo software, os parâmetros de rugosidade R_a , R_q e R_z . Estes, de significado

igual aos parâmetros usados para caracterização da rugosidade da superfície, apenas são representados de modo diferente por se tratar do perfil de rugosidade e não da superfície. A tabela 4.8 apresenta os resultados.

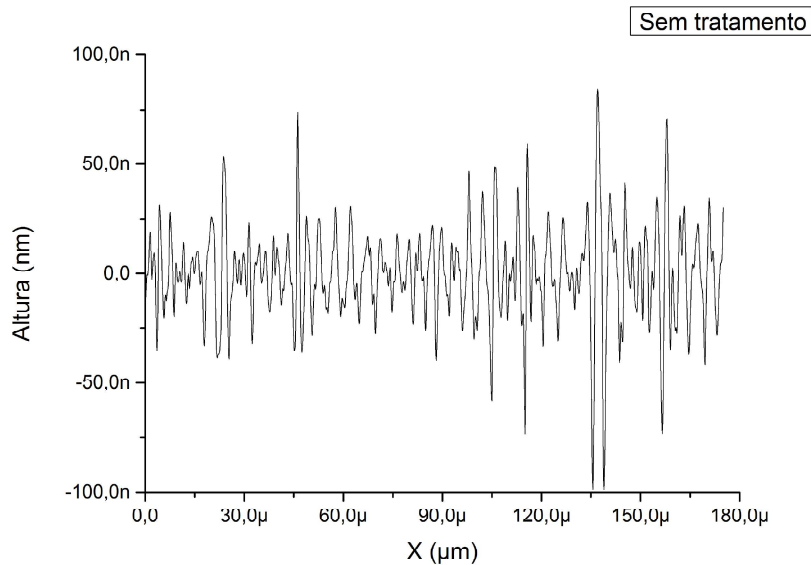
A tabela mostra níveis de rugosidade superiores nas amostras com tratamento comparativamente à amostra não tratada. Comparando os valores de rugosidades entre as duas amostras expostas a velocidades de tratamento diferentes, conclui-se que para velocidades menores há um aumento da rugosidade da superfície. Isto ocorre pela razão de a superfície permanecer mais tempo exposta ao bombardeamento do plasma, refletindo-se assim num maior desgaste da superfície.

Tabela 4.8: Parâmetros de rugosidade de perfis em [μm]

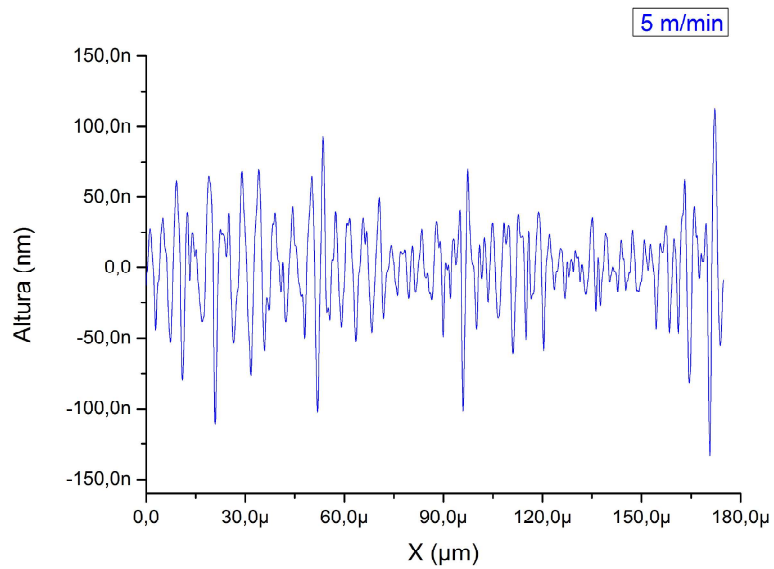
	R_a	R_q	R_z
Sem tratamento	0,016	0,022	0,136
5 m/min	0,024	0,031	0,165
0,06 m/min	0,046	0,075	0,493

A figura 4.22 apresenta os três perfis de rugosidades. É possível verificar a existência de picos com maior amplitude na amostra tratada a velocidade inferior ($0,06 m/min$), sendo a amostra sem tratamento a que possui menores valores de altura dos picos.

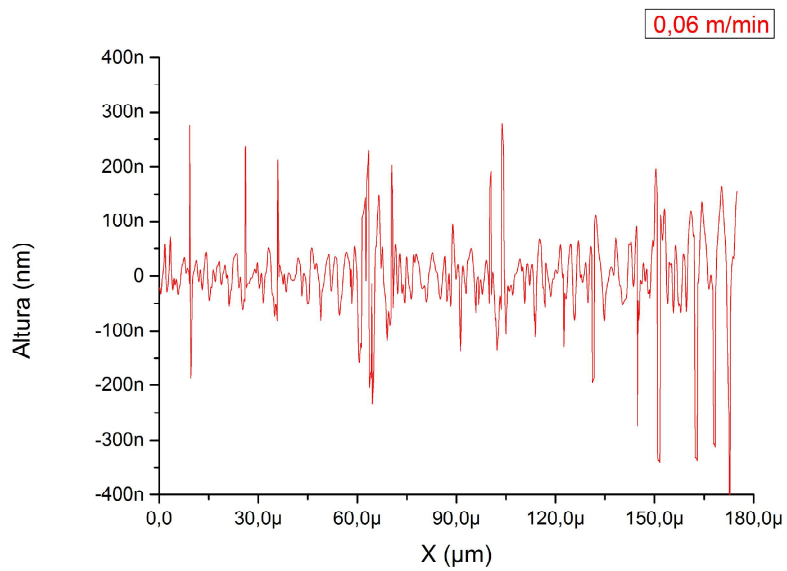
Com esta análise de perfis verificamos a coerência dos resultados esperada para os diferentes tratamentos. Os níveis de rugosidade são tanto maiores quanto maior for o tempo de exposição ao plasma, ou seja, quanto menor a velocidade de tratamento maior a alteração superficial como comprovado pelos resultados obtidos.



(a) Sem tratamento



(b) 5 m/min



(c) 0,06 m/min

Figura 4.22: Perfis de rugosidade

Capítulo 5

Considerações Finais

5.1 Conclusões

O tratamento de superfícies, recorrendo ao plasma, foi utilizado neste estudo, de forma a verificar as suas vantagens na aplicação em estruturas de material compósito para a indústria aeronáutica.

Com recurso a vários métodos de análise, conseguiu-se chegar a resultados relativos às alterações impostas pelo plasma, em que, de modo geral, pode-se afirmar que foram positivos demonstrando melhorias na superfície compósita que possuía baixos valores de tensão superficial e consequentemente baixa molhabilidade, ou então, baixa hidrofili-
dade.

Relativamente à avaliação da molhabilidade da superfície, as diferenças entre amostras tratadas e não tratadas são claras. Contudo, de maneira a atingir resultados melhores, estudou-se a influência dos parâmetros do plasma. Com isto verifica-se que estes afetam os resultados finais, modificando assim os valores de tensão superficial obtidos. Os parâmetros que se traduzem em maiores diferenças no compósito são a velocidade v , distância d , tensão (U) e a pressão (P) que, por sua vez, altera o caudal de ar comprimido (Q), tendo sido alcançada uma capacidade hidrofílica superior para uma tensão $\approx 300 V$, pressão $\approx 850 mBar$ e assim um caudal $\approx 60 l/min$. Assim é conclusivo que caudais de ar baixos não são suficientes para gerar colisões com a superfície de forma a dissociar as suas moléculas da superfície, tornando-se recetivas a novas ligações com novos materiais, neste caso a tinta. Ainda em relação à molhabilidade, a análise com o *test ink* mostra que utilizando os mesmos parâmetros, alterando a velocidade e distância do tratamento, os valores das tensões superficiais apresentam-se diferentes. Tendo sido obtidas tensões superiores no caso dos tratamentos com velocidades baixas e distâncias entre o bocal do equipamento e a amostra reduzidas. Verifica-se, assim, a necessidade de um tempo de exposição mínimo ao plasma para atingir boas capacidades hidrofílicas, visto que no primeiro teste de molhabilidade, foram mantidos os mesmo valores dos parâmetros de velocidade e e distância resultando na necessidade de aumento da intensidade do plasma para obter bons resultados. Para este último caso, foram mantidos os parâmetros de tensão, pressão e caudal, alterando apenas a velocidade e distância, resultando em valores piores para velocidades e distâncias superiores.

Observou-se, também, que as capacidades hidrofílicas incutidas pelo plasma na superfície tendem a desaparecer com o tempo. Isto observa-se na amostra tratada e avaliada no mesmo instante, e na amostra avaliada 45 min depois, onde para o segundo caso a

superfície apresenta níveis de hidroflicidade inferiores. Este facto explica-se pela difusão de moléculas de camadas mais internas para a superfície e pela interação química com o meio de exposição da amostra, pois, após a exposição ao plasma, algumas moléculas da superfície dissociaram-se, estando agora aptas para receber novas ligações e acabando por se reorientar novamente. Assim, para evitar a perda das propriedades hidroflicas, a superfície não deve estar muito tempo exposta, sendo aconselhável a aplicação imediata do revestimento.

Com a microscopia ótica descobriu-se, rapidamente, uma diferença na espessura da camada superficial entre as duas amostras, a que envolve a malha metálica, utilizada como proteção elétrica do compósito. Verificou-se, também, que há uma distribuição melhor da tinta aplicada na superfície para os casos em que o tratamento se realizou a velocidades e distâncias inferiores, ou seja, as espessuras de tinta para estes casos são inferiores. Isto valida o efeito submetido pelo plasma do aumento da hidroflicidade do compósito, possibilitando uma redução da quantidade de tinta, que em estruturas de grandes dimensões representa uma redução de peso considerável.

Através da MEV foi possível identificar as diferenças descobertas pela microscopia ótica na constituição superficial das amostras. Descobriu-se a presença de um elemento químico, que não existe nas duas amostras, o Silício (Si), presente na camada superficial mais espessa. A razão desta camada adicional não é conhecida por motivos de confidencialidade do fabricante. No entanto, uma possível razão, é a adição de uma camada protetora do compósito para aplicações de maior desgaste assim como melhoria das propriedades superficiais.

Dos testes realizados para caracterização do nível de adesão do revestimento à superfície, verificam-se diferenças na qualidade de adesão entre as amostras com e sem tratamento superficial para aplicação de tinta, observando-se maiores níveis de adesão nos casos em que houve tratamento. O teste de corte em grade fornece-nos uma análise qualitativa, observando-se as diferenças na adesão entre as amostras com e sem tratamento. A indentação deslizante permitiu quantificar os valores para a força, sendo clara a diferença entre a amostra com e sem tratamento. As amostras sem camada superficial adicional tratadas apresentam forças críticas no mínimo duas vezes superiores face às não tratadas. No caso das amostras com uma camada superficial mais espessa os resultados não apresentam uma diferença tão acentuada, possuindo a amostra sem tratamento e as tratadas valores muito próximos. Neste caso, a amostra sem tratamento já apresenta uma força crítica elevada, sendo esta superior às forças críticas das amostras sem camada superficial adicional com tratamento. Desta forma, conclui-se que o tratamento plasma causa mais alterações nos níveis de adesão da amostra sem camada superficial adicional do que na amostra com a camada adicional. Porém, a repetibilidade dos ensaios deveria ser superior de modo a consolidar os resultados, pois o caso do valor da força crítica na amostra com camada superficial mais espessa sem tratamento não era esperado que fosse tão elevado, podendo este apresentar erros de medição.

Dos resultados obtidos pela perfilometria observam-se, de facto, diferenças entre os valores de rugosidades nos diferentes tratamentos. No caso da análise da rugosidade de superfícies, na amostra com tratamento de velocidade inferior os valores de rugosidade apresentam-se superiores face aos outros dois casos. Contudo a amostra isenta de tratamento apresenta rugosidades ligeiramente superiores à amostra tratada com velocidade de 5 m/min , o que não vai de acordo com o esperado. Esta discrepância dos resultados pode ter origem em danos presentes na superfície resultantes do transporte e acomodação

das amostras. De forma a contornar possíveis danos na superfície, analisou-se o perfil de rugosidades 2D, para este caso os resultados já são concordantes com o esperado: valores de rugosidades superiores para as amostras modificadas pelo plasma face à amostra sem tratamento. Verifica-se, assim, um aumento de rugosidade superior quanto maior for o tempo de exposição ao plasma. Este aumento de rugosidade aumenta a área de contacto e, conseqüentemente, o nível de adesão mecânica aumenta.

Na generalidade, os resultados obtidos nesta dissertação são positivos e viabilizam a utilização do plasma no tratamento de superfícies compósitas, mais especificamente os CFRP utilizados na indústria aeronáutica, pela capacidade de aumento da hidroflicidade da superfície e adesão por parte de outros materiais.

5.2 Trabalhos Futuros

Alguns trabalhos futuros podem ser propostos de maneira a aprimorar resultados obtidos e conseguir chegar a novas conclusões, como:

- Verificar os efeitos e a duração do tratamento em amostras submetidas ao plasma estático, ou seja, tempos de exposição muito superiores;
- Estudo do efeito de recuperação hidrofóbico, fatores de aceleração e retardamento deste;
- Análise comparativa dos níveis de adesão da tinta ao substrato nas zonas com tratamento plasma e sem tratamento através da MEV;
- Análise Raman da superfície antes e imediatamente após o plasma;
- Otimização dos parâmetros através do método de Taguchi.

Bibliografia

- [1] C. Soutis, *Introduction: Engineering requirements for aerospace composite materials*. Elsevier Ltd, 2014.
- [2] W. Taylor, “Technical Synopsis of Plasma Surface Treatments,” 2009.
- [3] S. J. Park and H. Y. Lee, “Effect of atmospheric-pressure plasma on adhesion characteristics of polyimide film,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 285, no. 1, pp. 267–272, 2005.
- [4] J. R. J. Wingfield, “Treatment of composite surfaces for adhesive bonding,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 13, no. 3, pp. 151–156, 1993.
- [5] C. Mandolino, E. Lertora, S. Genna, C. Leone, and C. Gambaro, “Effect of laser and plasma surface cleaning on mechanical properties of adhesive bonded joints,” *Procedia CIRP*, vol. 33, pp. 458–463, 2015.
- [6] P. J. Cargill, “Fundamentals of Plasma Physics,” *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 49, no. 2, pp. 197–197, 2007.
- [7] V. D. Shafranov, *Reviews of Plasma Physics*. Springer US, 2003.
- [8] Z. Zhihong, “Surface Modification by Plasma Polymerization and Application of Plasma Polymers as Biomaterials,” no. December, p. 127, 2003.
- [9] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*. 1996.
- [10] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, “Atmospheric pressure plasmas: A review,” *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 61, no. 1, pp. 2–30, 2006.
- [11] V. Nehra, “Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources attention in the last two decades because of their substantial breakthrough in,” *International Journal of Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 53–68.
- [12] S. Eliezer and Y. Eliezer, *The Fourth State of Matter, An Introduction to Plasma Science*. second edi ed., 2001.
- [13] O. V. Penkov, M. Khadem, W.-S. Lim, and D.-E. Kim, “A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing,” *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 12, no. 2, pp. 225–235, 2015.

- [14] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas : A review," 2005.
- [15] D. Merche, N. Vandencastele, and F. Reniers, "Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 13, pp. 4219–4236, 2012.
- [16] Y. Kubota, R. Ichiki, and T. Hara, "Spectroscopic analysis of nitrogen atmospheric plasma jet," vol. 8, pp. 740–743, 2009.
- [17] M. J. Shenton and G. C. Stevens, "Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, pp. 2761–2768, sep 2001.
- [18] J. Harry, "Plasma , an Overview," *Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering and Applications*, pp. 1–14, 2010.
- [19] J Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering: Volume 2 - Applications to Nonthermal Plasma*. Institute of Physics Publishing, 2001.
- [20] E. M. Liston, "Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review," *The Journal of Adhesion*, vol. 30, no. 1-4, pp. 199–218, 1989.
- [21] F. Arefi-khonsari, M. Tatoulian, F. Bretagnol, O. Bouloussa, and F. Rondelez, "Processing of polymers by plasma technologies," no. August 2016, 2005.
- [22] C. Lee, S. Lee, D. Ko, D. Kim, and B. Kim, "Evaluation of surface and bonding properties of cold rolled steel sheet pretreated by Ar/O₂ atmospheric pressure plasma at room temperature," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 10, pp. 4769–4775, 2009.
- [23] V. Fombuena, J. Balart, and T. Boronat, "Improving mechanical performance of thermoplastic adhesion joints by atmospheric plasma," *Materials and Design*, vol. 47, pp. 49–56, 2013.
- [24] R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, and a. S. Deuri, "Effects of Surface Plasma Treatment on Tribology of Thermoplastic Polymers Alexander," *Engineering*, vol. 47, pp. 21–25, 2007.
- [25] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol, "Non-thermal atmospheric pressure discharges," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 2, p. R1, 2005.
- [26] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: materials, processes and systems*. fourth edi ed., 2010.
- [27] N. V. Nayak, "Composite Materials in Aerospace Applications," vol. 4, no. 9, pp. 1–10, 2014.
- [28] A. Baker, S. Dutton, and D. Kelly, *Composite Materials for Aircraft Structures Second Edition*. 2004.
- [29] L. L. Pilato and M. J. Michno, *Advanced Composite Materials*. Springer Science & Business Media, 1994.

- [30] A. B. Strong, *Fundamentals of Composites Manufacturing - Materials, Methods, and Applications*. Society of Manufacturing Engineers, 2nd editio ed., 2008.
- [31] J.-K. Kim, *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. 1998.
- [32] J. Newhook, “Reinforcing Concrete Structures with Fibre Reinforced Polymers.” 2007.
- [33] N. Encinas, B. R. Oakley, M. A. Belcher, K. Y. Blohowiak, R. G. Dillingham, J. Abenojar, and M. A. Martínez, “Surface modification of aircraft used composites for adhesive bonding,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 50, pp. 157–163, 2014.
- [34] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering, an introduction*. 9th ed., 2013.
- [35] C. Ā. Soutis, “Fibre reinforced composites in aircraft construction,” vol. 41, pp. 143–151, 2005.
- [36] Federal Aviation Administration, “Pilot ’ s Handbook of Aeronautical Knowledge,” *Pilot’s Handbook of Aeronautical Knowledge*, p. 7, 2008.
- [37] F. C. Campbell, *Structural Composite Materials*. 2010.
- [38] Justin Hale, “Boeing 787 from the Ground Up,”
- [39] H. E. Bersee, “Composite Aerospace Manufacturing Processes Harald,” *Encyclopedia of Aerospace Engineering, 2010 JohnWiley & Sons, Ltd.*, pp. 1–16, 2010.
- [40] H. Yuan, C. Wang, S. Zhang, and X. Lin, “Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite,” *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 288–293, 2012.
- [41] K. S. Kim, J. S. Yoo, Y. M. Yi, and C. G. Kim, “Failure mode and strength of uni-directional composite single lap bonded joints with different bonding methods,” *Composite Structures*, vol. 72, no. 4, pp. 477–485, 2006.
- [42] M. Qin and Y. A. Dzenis, “Analysis of single lap adhesive composite joints with delaminated adherends,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 34, no. 2, pp. 167–173, 2003.
- [43] F. Guild, K. Potter, J. Heinrich, R. Adams, and M. Winsom, “Understanding and control of adhesive crack propagation in bonded joints between carbon fibre composite adherends II. Finite element analysis,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, no. 6, pp. 445–453, 2001.
- [44] J. Gou, Y. Tang, F. Liang, Z. Zhao, D. Firsich, and J. Fielding, “Carbon nanofiber paper for lightning strike protection of composite materials,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 41, no. 2, pp. 192–198, 2010.
- [45] A. Larsson, “The interaction between a lightning flash and an aircraft in flight,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, pp. 1423–1444, dec 2002.

- [46] P. Feraboli and M. Miller, “Damage resistance and tolerance of carbon/epoxy composite coupons subjected to simulated lightning strike,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, no. 6, pp. 954–967, 2009.
- [47] M. Gagné and D. Therriault, “Lightning strike protection of composites,” *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 64, pp. 1–16, 2014.
- [48] M.-S. Ha, O.-Y. Kwon, and H.-S. Choi, “Improved Electrical Conductivity of CFRP by Conductive Nano-Particles Coating for Lightning Strike Protection,” *Journal of The Korean Society for Composite Materials*, vol. 23, pp. 31–36, 2010.
- [49] Sara Black, “Lightning strike protection strategies for composite aircraft : CompositesWorld,” 2013.
- [50] B. Y. J. A. Segui, “Boeing Simulates Thermal Expansion in Composites with Expanded Metal Foil for Lightning Protection of Aircraft Structures,” pp. 4–7, 2014.
- [51] D. H. J. A. Lukaszewicz, C. Ward, and K. D. Potter, “The engineering aspects of automated prepreg layup: History, present and future,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 3, pp. 997–1009, 2012.
- [52] “AFP/ATL | Mikrosam.”
- [53] H. Corporation, “HexPly Prepreg Technology,” *Hexcel Registered Trademark*, p. 28, 2013.
- [54] N. Uddin, *Developments in fiber-reinforced polymer (FRP) composites for civil engineering*. 2013.
- [55] R. Calawa and J. Nancarrow, “Medium Wave Infrared Heater for High-Speed Fiber Placement,” *SAE International*, 2007.
- [56] P. Debout, H. Chanal, and E. Duc, “Tool path smoothing of a redundant machine: Application to Automated Fiber Placement,” *CAD Computer Aided Design*, vol. 43, no. 2, pp. 122–132, 2011.
- [57] G. Marsh, “Automating aerospace composites production with fibre placement,” *Reinforced Plastics*, vol. 55, no. 3, pp. 32–37, 2011.
- [58] “Aerospace Manufacturing magazine.”
- [59] S. Andrews, “Products Techniques , Inc .,” pp. 1–42, 2013.
- [60] R. Hudson, “Surface Preparation for Coating,” *Group*, 2000.
- [61] “Plasmatreat.”
- [62] Plasmatreat, “Manual Plasmatreat-Ficha técnica,” p. 55, 2014.
- [63] W. Abdallah, J. S. Buckley, A. Carnegie, J. Edwards, B. Herold, E. Fordham, A. Graue, T. Habashy, N. Seleznev, C. Signer, H. Hussain, B. Montaron, and M. Ziauddin, “Fundamentals of Wettability,” *Oilfield Review*, pp. 44–61, 2007.
- [64] Henniker, “Plasma Surface Test Methods,”

- [65] Q. Bénard, M. Fois, and M. Grisel, “Roughness and fibre reinforcement effect onto wettability of composite surfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 10, pp. 4753–4758, 2007.
- [66] R. Li, L. Ye, and Y.-W. Mai, “Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, no. 1997, pp. 73–86, 1997.
- [67] K. Mittal, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 2008.
- [68] AJSC Monteiro, “Capítulo 4 - Técnicas de Caracterização de Revestimentos,” pp. 26–56, 1982.
- [69] I. M. Watt, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press, 2 ed., 1997.
- [70] A. D. B. Bp and F.-B. Cedex, “Adhesion measurements methods Adhesion measurements as described in EN ISO 2409 : Cross-cut test,” no. February, pp. 1–6, 2004.
- [71] EN ISO 2409, “Paints and varnishes, cross-cut test,” vol. 3, pp. 4–13, 2013.
- [72] “TAPE FOR ADHESION TEST.”
- [73] D. S. Rickerby, “The relationship adhesion*,” vol. 154, pp. 403–416, 1987.
- [74] V. F. S. Neto, *Investigação das propriedades de filmes de diamante depositados por TMCVD*. PhD thesis, 2004.
- [75] J. Gong, J. Wu, and Z. Guan, “Examination of the Indentation Size in Low-load Vickers Hardness Testing of Ceramics,” vol. 19, pp. 2625–2631, 1999.
- [76] H. E. Hintermann, “Characterization of surface coatings by the scratch adhesion test and by indentation measurements,” *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry*, vol. 346, no. 1-3, pp. 45–52, 1993.
- [77] X. Cai, Y. Xu, N. Zhao, L. Zhong, Z. Zhao, and J. Wang, “Investigation of the adhesion strength and deformation behaviour of in situ fabricated NbC coatings by scratch testing,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 299, pp. 135–142, 2016.
- [78] P. Duanjie Li, “Understanding Coating Failures,” pp. 1–10, 2013.
- [79] D. Barnes, S. Johnson, R. Snell, and S. Best, “Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly(carbonate urethane) substrates,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 6, pp. 128–138, 2012.
- [80] J. Tomastik and R. Ctvrtlik, “Nanoscratch test - A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings,” vol. 00027, 2013.
- [81] J. Malzbender, J. den Toonder, A. Balkenende, and G. de With, “Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 36, no. 2-3, pp. 47–103, 2002.

- [82] S. J. Bull and E. G. Berasetegui, “An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing,” vol. 39, pp. 99–114, 2006.
- [83] Sujeet K. Kumar Sinha, *Scratching of Materials and Applications*. 2006.
- [84] D. E. Packham, “Scratch test,” *Handbook of Adhesion: Second Edition*, p. 444, 2005.
- [85] R. Scratch and X. Plus, “Instruments Technical Features 2014 Revetest (®) Scratch Xpress Plus,” pp. 1–16, 2014.
- [86] T. Provder and B. Kunz, “Application of profilometry and fractal analysis to the characterization of coatings surface roughness,” vol. 27, pp. 219–226, 1996.
- [87] B. Bhushan, J. C. Wyant, and J. Meiling, “A new three-dimensional non-contact digital optical profiler,” *Wear*, vol. 122, no. 3, pp. 301–312, 1988.
- [88] M. Merola, A. Ruggiero, J. Salvatore, D. Mattia, and S. Affatato, “On the tribological behavior of retrieved hip femoral heads affected by metallic debris . A comparative investigation by stylus and optical profilometer for a new roughness measurement protocol,” *Measurement*, vol. 90, pp. 365–371, 2016.
- [89] A. A. E.-s. Sakrana, B. Abouelatta, H. Matsumura, H. Koizumi, and N. Tanoue, “Surface roughness evaluation of polished composite using three- dimension profilometry,” pp. 85–91, 2004.
- [90] “Gwyddion - Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) data analysis software.”

Anexos A

Ficha técnica da tinta

SEEVENAX[®] Primer 313-82

Technical Datasheet 313-82

Characteristics



- Chromate-free, two-component epoxy-based primer
- High chemical and mechanical resistance
- Suitable to be processed by two-component paint units
- Suitable for pre-treated metal and composite substrates
- Water-based: VOC only 150 g/l (1.25 lb/gal) exempt water acc. to ASTM D-3960

Range of Application

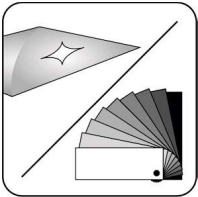


A high-quality coating for structural parts of the aviation industry.

Qualified according to:

- AIMS 04.04.002
- AIMS 04.04.035
- MEP 10-118
- PQ 10050-038-03
- SP-J-513-A-0013, Class A, Type III
- Z-12.148
- 80-T-35-5035

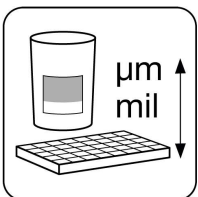
Colour and Gloss



Colour: ivory RAL 1014

Gloss: mat

Theoretical Coverage



Area	Quantity	Film thickness
27 m ²	1 L	15 µm
1080 ft ²	1 gal	0.6 mil

Recommended dry film thickness: 15 - 25 µm (0.6 - 1.0 mil)

Surface Pre-treatment



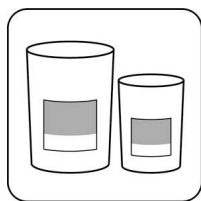
according to OEM spec.



SEEVENAX[®] Primer 313-82

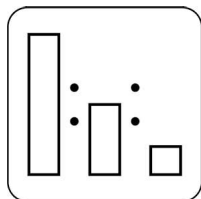
Technical Datasheet 313-82

Trade Names and Packaging



Material	Trade name	Container size [net]
Base	SEEVENAX Primer 313-82	18 L, 200 L
Hardener	SEEVENAX Hardener 315-80	5 L, 200 L

Mixing



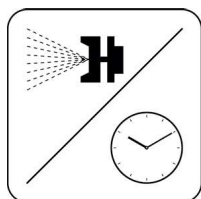
	Base	Hardener
Trade name	SEEVENAX Primer 313-82	SEEVENAX Hardener 315-80
By weight	2.3	1
By volume	1.8	1

Flow time at normal conditions (23 °C / 73 °F at 50 % RH)

ISO 2431 4 mm 45 - 65 s

Prior to mixing the base material must be stirred for 1-2 minutes using a speed mixer and PE flat disc. When the base material has been stirred sufficiently the amount of hardener indicated is added and mixed in for 1-2 minutes with the speed mixer and PE straight disc. The recommended stirring rate is 1000 revolutions per minute.

Pot Life



2 h at normal conditions (23 °C / 73.4 °F at 50 % RH)

Application

	Compressed Air Sprayin	Airless-/Airmix Spraying
Nozzle size	1.2 - 1.5 mm	0.23 - 0.28 mm / 60 °
Pressure	2.5 - 5.0 bar (36 - 73 psi)	2 - 3 bar (29 - 44 psi) (Airmix)
Material pressure	-	40 - 120 bar (580 - 1740)

Please observe the technical recommendations of the equipment manufacturers.



SEEVENAX[®] Primer 313-82

Technical Datasheet 313-82

Drying Curing

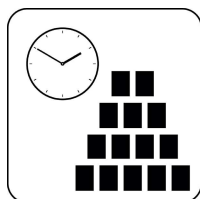
	23 °C (73 °F) Drying	60 °C (140 °F) Drying	80 °C (176 °F) Drying
Flash-Off time at 23 °C (73 °F)	-	5 min	5 min
Dust free (TG 1)	30 min	10 min	5 min
Dry to handle (TG 3)	3 h	25 min	15 min
Dry to tape	4 - 5 h	30 min	15 min
Dry to sand	20 h	60 min	45 min
Dry to overcoat	5 min - 72 h	5 min	5 min
Dry to overcoat with Topcoat 311	wet in wet (after 5 min)	-	-
Full cure	7 d	-	-

The temperature specified is the object temperature.

Drying times according to DIN 53150 and AITM 2-0011.

IR drying possible

Shelf Life



Material	Shelf life
Base material	12 months
Hardener	12 months

The storage data specified relates to unopened original containers.
at 5 to 25 °C (41 to 77 °F)

Use hardener within two months after opening.

The information contained in this document is based on our current state of research and development. Revisal by the user with regard to the intended purpose is necessary due to the variety of processing options and fields of application – please refer to the General Terms and Conditions of Sale.

