

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE ENGENHARIAS DA MOBILIDADE  
CURSO DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA

ARTHUR DEYNA

METALIZAÇÃO DE POLÍMEROS EMPREGADOS NO SETOR AUTOMOTIVO

Joinville

2015

ARTHUR DEYNA

**METALIZAÇÃO DE POLÍMEROS EMPREGADOS NO SETOR AUTOMOTIVO**

Trabalho apresentado como requisito para obtenção de aprovação na disciplina de TCC, no curso de Engenharia Automotiva, na Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Viviane Lilian Soethe

Joinville

2015

**ARTHUR DEYNA**

**METALIZAÇÃO DE POLÍMEROS EMPREGADOS NO SETOR AUTOMOTIVO**

Este trabalho de conclusão de curso foi julgado para obtenção do Título de Engenheiro Automotivo, e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia Automotiva da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville, 3 de Dezembro de 2015

---

Prof. Leonel Rincon Cancino, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Viviane Lilian Soethe, Dra.  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Rafael Galina Delatorre, Dr.  
Co-orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Moisés Luiz Parucker, Dr.  
Universidade Federal de Itajubá

---

Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais e minha irmã por me apoiar na caminhada durante não só na faculdade, mas em toda minha vida. Saiba que poder contar com vocês foi fundamental para chegar até aqui.

A minha namorada que foi compreensiva nos momentos em que precisei dedicar-me exclusivamente a faculdade.

Agradeço também a minha orientadora e amiga Viviane Lilian Soethe, que me ajudou a chegar até onde estou dando-me conselhos e me apoiando desde o início da minha carreira acadêmica.

Ao professor Rafael Gallina Delatorre por ter sido meu co-orientador e me ajudado nos momentos de dúvida.

A Universidade Estadual de Santa Catarina (campus Joinville), Universidade da Região de Joinville, Universidade Federal de Itajubá e seus professores que colaboraram no uso dos equipamentos laboratoriais para realização de determinados ensaios.

Aos servidores e professores da Universidade Federal de Santa Catarina por terem colaborado de forma direta ou indiretamente na contribuição da minha formação pessoal e profissional.

Aos meus amigos que me acompanharam nesta caminhada durante toda a graduação, enfrentando dificuldades, mas sempre buscando superá-las.

A todos que contribuíram para conclusão da minha graduação e deste trabalho, meu muito obrigado.

## RESUMO

A necessidade de se reduzir massa em veículos automotores a fim de torná-los mais eficientes tem contribuído para que a substituição de peças metálicas por estruturas poliméricas na indústria automotiva tenha aumentado consideravelmente. Entretanto, faz-se necessário a manutenção da aparência e da qualidade do polímero, de forma que o mesmo tenha similaridade com as peças anteriormente fabricadas de material metálico. A solução atualmente estudada e desenvolvida a fim de favorecer semelhança entre as propriedades destes materiais pode ser alcançada com a utilização de processos de metalização de peças confeccionadas de polímero. Esta camada metalizada proporciona maior durabilidade e melhor resistência ao polímero. Neste sentido, no presente trabalho realizou-se um estudo sobre diferentes processos de metalização empregados no setor automotivo, por meio de uma análise comparativa entre um recobrimento comercial e recobrimentos obtidos por meio de processos de metalização por plasma depositados sobre superfícies poliméricas. Quando comparado com os processos convencionais de metalização, o processo de metalização por plasma apresenta diversas vantagens, entretanto, uma delas que possui considerável importância é o fato de não gerar resíduos químicos. Num mercado automotivo onde se busca desenvolver veículos que sejam menos agressivos ao meio ambiente em todos os aspectos, este processo torna-se muito importante. Para a realização deste estudo, caracterizações utilizando técnicas de microscopia e caracterizações morfológicas foram empregadas a fim de investigar a influência dos parâmetros do processo de metalização na qualidade do filme obtido e sua aplicabilidade no setor automotivo.

**Palavras-Chave:** Filmes. Polímeros. Metalização. Indústria Automotiva.

## ABSTRACT

The necessity of reduce mass in automobiles to make them more efficient has contributed to the replacement of metal parts for polymeric structures in the automotive industry has increased considerably. However, it is necessary to maintain the appearance and quality of the polymer so that it has similarity to the above parts made of metallic material. The solution currently studied and developed in order to promote similarity between the properties of these materials can be achieved through the process of metallization parts made of polymer. This metallized layer provides increased durability and improved resistance to polymer. In this sense, the present paper aims at conduct a study on the different metallization processes employed in the automotive sector. through a comparative analysis of a commercial coating and coatings obtained by plasma processes metallization deposited on polymer surfaces. When compared to conventional plating processes, the plasma plating process has several advantages, however, one that has considerable importance is the fact that not generate chemical residues. In automotive industry where it seeks to develop vehicles that are less harmful to the environment in all respects, this process becomes very important. Studies involving the characterization of coatings by means of optical microscopy, perfilometry analysis, testing of micro abrasion test of riscamentos, and others, will be conducted in order to evaluate the differences in the surface quality of the coatings studied. In general, the paper aims to conduct an analysis of the main techniques employed metallization and provide some additional information about properties that can be obtained through use of techniques not yet used widely in the automotive sector.

**Key words:** Films. Polymers. Metallization. Automotive Industry.

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Imagem ilustrativa de um refletor metalizado com alumínio .....	22
Figura 2: Imagem ilustrativa de um aplique cromado para retrovisor. ....	22
Figura 3: Esquema elétrico para um processo de eletrodeposição de cobre .....	24
Figura 4: Imagem esquemática de um equipamento de metalização por evaporação térmica.....	27
Figura 5: Cinética de partículas: para o processo de sputtering convencional.....	28
Figura 6: Configuração de um magnetron plano utilizado para processos de sputtering evidenciando o campo magnético aplicado e o movimento dos elétrons .....	30
Figura 7 Diferentes configurações do plasma (a) sputtering convencional (b) magnetron sputtering..	32
Figura 8: Sistema TMS .....	33
Figura 9: Tipos de interfaces. a) Abrupta, b) Difusão, c) Composta, d) Ancoragem mecânica.....	36
Figura 10: Ilustração da interação da luz com um material hipotético.....	39
Figura 11: Estrutura cristalina do alumínio - CFC .....	40
Figura 12 Imagem ilustrativa da grade dianteira do automóvel Gol .....	42
Figura 13: Grade fabricada em ABS utilizada para a confecção das amostras .....	43
Figura 14: Amostras colocadas no dessecador à vácuo .....	44
Figura 15: Funcionamento esquemático do sistema porta-amostra utilizado para o processo de metalização.....	45
Figura 16: Equipamento de deposição por Triodo magnetron sputtering com detalhe para a câmara de metalização.....	45
Figura 17: Ângulo de contato entre uma gota e o substrato sólido .....	47
Figura 18: Modelo simplificado de um goniômetro.....	48
Figura 19: Goniômetro Ramé- Hart Model 590 F4 Series utilizado para análise de ângulo de contato.50	
Figura 20: Representação esquemática do dispositivo Pino-Disco.....	51
Figura 21: Tribometro utilizado para o teste pino disco .....	52
Figura 22: Microscópio confocal modelo Leica DCM3D.....	54
Figura 23: Avaliação da adesão de acordo com diretriz VDI 3824 .....	55
Figura 24: Durômetro empregado para o ensaio de adesão .....	56
Figura 25: Microscópio utilizado para análise de microscopia óptica. ....	57
Figura 26: Esteroscópio óptico Leica MZ95.....	57
Figura 27: Amostras obtidas através do estudo primário para variação de parâmetros .....	61
Figura 28: Perfil das gotas das 12 amostras obtidas na medição do ângulo de contato. ....	63
Figura 29: Perfil da gota obtida para medição do ângulo de contato na amostra comercial .....	64

Figura 30: (a) Relação do coeficiente de atrito versus a distância percorrida em metros para a amostra 0; (b) detalhe da pista de desgaste obtido por meio de um estereoscópio óptico. ....	67
Figura 31: (a) Relação do coeficiente de atrito versus a distância percorrida em metros para as amostras 1, 2, 3, 6 e 7; (b) detalhe da pista de desgaste obtido por meio de um estereoscópio óptico. ....	68
Figura 32: Análise de MEV evidenciando a topografia do filme obtido para as amostras 5, 7 e 11 para um aumento de 500X na primeira linha e 2000X para a segunda linha.....	71
Figura 33: Topografia da superfície da amostra 0 obtida por microscopia confocal .....	72
Figura 34: : Imagem em 2 dimensões da amostra 0 e perfil rugosidade .....	72
Figura 35: Topografia da superfície das amostras 3,6 e 9 respectivamente .....	73
Figura 36: Imagem em 2 dimensões e perfil de altura para as amostras 3,6 e 9 respectivamente .....	74
Figura 37: Teste de aderência por aplicação de força constante 150 kgf para a amostra 0 e comparação com padrão da norma VDI 3824 .....	76
Figura 38: Teste de aderência por aplicação de força constante 150 kgf para as amostras 1, 3, 6 e 10. ....	77
Figura 39: Amostra 0 após o ensaio de adesão por fita.....	79
Figura 40: Conjunto de amostras utilizadas para o ensaio de adesão por fita.....	80
Figura 41: Comparação entre a amostra 1 e o padrão 2B.....	81
Figura 42: Comparação entre a amostra 2 e o padrão 4B.....	81

## INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Valores percentuais de refletividade de alguns metais em função do comprimento de onda da radiação incidente.....	38
Gráfico 2: Consumo de Alumínio em veículo leves a nível mundial.....	41
Gráfico 3: Comportamento de revestimentos obtidos com pressões diferentes em função do Ângulo de Contato. ....	65
Gráfico 4: Comportamento de filmes de alumínio depositados com diferentes tempos de deposição em função do ângulo de contato.....	66
Gráfico 5: Largura de Pista para as diferentes amostras ensaiadas .....	70
Gráfico 6: Rugosidade das amostras 3,6 e 9 em função da pressão do gás de trabalho.....	75
Gráfico 7: Diâmetro de Identação em função do Tempo de Deposição.....	78

## INDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	39
Equação 2 .....	48
Equação 3 .....	49
Equação 4 .....	49
Equação 5 .....	49
Equação 6 .....	50

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
2.1.	METALIZAÇÃO NO SETOR AUTOMOTIVO.....	21
2.1.1.	Eletr deposição.....	23
2.1.2.	Cromagem.....	25
2.1.3.	Evaporação Térmica .....	26
2.1.4.	Metalização por Sputtering .....	27
2.1.4.1.	Metalização por Sputtering Convencional .....	28
2.1.4.2.	Metalização por Magnetron Sputtering .....	29
2.1.4.3.	Metalização por Triodo Magnetron Sputtering (TMS) .....	32
2.2.	FILMES FINOS.....	34
2.2.1.	Adesão do Filme .....	35
2.2.2.	Propriedades Ópticas .....	37
2.2.2.1.	Superfícies Refletivas .....	37
2.2.3.	Absorção Óptica .....	38
2.3.	ALUMÍNIO .....	39
<b>3.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>42</b>
3.1.	CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO METÁLICO COMERCIAL EMPREGADO NO SETOR AUTOMOTIVO.....	42
3.2.	METALIZAÇÃO DE AMOSTRAS EM ABS PELA TÉCNICA DE MAGNETRON SPUTTERING	43
3.3.	ETAPAS PARA A DEPOSIÇÃO.....	44
3.4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	46
3.4.1.	Medição do Ângulo de Contato .....	46
3.4.2.	Ensaio Teste Pino-Disco .....	51
3.4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	52
3.4.4.	Teste de Rugosidade Utilizando Microscopia Confocal .....	53
3.4.5.	Teste de Adesão por Penetração.....	54
3.4.6.	Microscopia Óptica e Esteroscópio .....	56
3.4.7.	Ensaio de Aderência Através do Teste de Fita Adesiva .....	57
3.4.8.	Teste de Adesão Utilizando Álcool .....	59
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>60</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	62

<b>4.1.1.</b>	<b>Ângulo de Contato.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.2.</b>	<b>Teste Pino-Disco .....</b>	<b>67</b>
<b>4.1.3.</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>70</b>
<b>4.1.4.</b>	<b>Microscopia Óptica Confocal .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1.5.</b>	<b>Teste de Aderência por Penetração .....</b>	<b>75</b>
<b>4.1.6.</b>	<b>Teste de Aderência por Fita Adesiva .....</b>	<b>78</b>
<b>4.1.7.</b>	<b>Testes de Adesão Utilizando Álcool .....</b>	<b>82</b>
<b>5.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>83</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>86</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A empregabilidade de polímeros metalizados tem se destacado de maneira significativa na indústria automotiva. Peças que antes eram feitas somente de materiais metálicos (frisos, acabamentos internos, carcaça interna de lanternas e faróis), estão sendo gradativamente substituídas por polímeros, que posteriormente recebem uma camada de metalização para acabamento. Do ponto de vista econômico, uma certa classe de polímeros, por exemplo, podem ser capaz de substituir peças metálicas proporcionando os seguintes benefícios (DALBIN; POMMIER, 2012):

- Reduzir o custo de energia associado com as diversas fases de formação do metal e polimento mecânico das peças;
- Reduzir peso e custo com transporte;
- Possibilitar melhores designs e processos de fabricação;
- Melhorar acabamento, uma vez que a peça pode sair pronta do molde, eliminando a necessidade de operações secundárias;
- produzir diretamente em cores, novamente eliminando a necessidade de operações secundárias.

A metalização de materiais poliméricos na indústria automotiva normalmente é realizada tanto para fins estéticos quanto para fins funcionais. Com a metalização é possível associar as propriedades particulares dos polímeros, baixo peso, flexibilidade de design e versatilidade no processamento com propriedades geralmente associadas aos metais. Estas incluem características como elevada refletividade óptica, resistência à abrasão, condutividade elétrica e diferentes propriedades superficiais (KÜCHLER, 2006).

Um dos polímeros mais empregados para a produção de algumas peças no setor automotivo é o ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) (GUERCIA, 2013). As resinas ABS são termoplásticos constituídos de acrilonitrila, butadieno e estireno. Com a variação das proporções destas matérias-primas, obtém-se vários tipos de resina ABS para atender a uma variedade de aplicações como os componentes de veículos.

Revestimentos metálicos utilizados para o recobrimento de superfícies poliméricas fornecem proteção ao polímero e oferecem adicional resistência mecânica, a corrosão, ao aquecimento, a radiação ultravioleta e aos solventes. Adicionalmente, pode ser interessante

fazer uso da associação das propriedades isolantes dos termoplásticos e da condutividade dos diferentes revestimentos metálicos em algumas aplicações.

Diversos fabricantes de produtos utilizam o processo chamado popularmente de cromeação. Todavia, este processo gera graves problemas ao meio ambiente por lançar metais pesados como o chumbo em nosso habitat (RIJEZA METALURGICA, 2015).

O processo de metalização substitui esse processo por meio de de uma tecnologia limpa realizada dentro de um equipamento adequado, ou seja, é um processo ecológico que não agride o meio ambiente.

O sistema de deposição empregado neste trabalho utiliza alvos metálicos como fonte de deposição dos filmes e gases inertes ou não tóxicos, proporcionando desta maneira, um processo limpo, sem liberação de resíduos tóxicos ao meio ambiente.

Considerando o exposto, visa-se com o desenvolvimento do presente trabalho estudar quais as principais técnicas de metalização são utilizadas no setor automotivo. Com este estudo objetiva-se avaliar as diferentes características das mesmas, e sua influência na obtenção das diferentes propriedades dos revestimentos, tais como: propriedades mecânicas, adesão e ópticas, bem como observar a influência que tal procedimento industrial promove no meio ambiente. Além disso, no presente trabalho, metalizações de amostras poliméricas, por meio da técnica de Magnetron Sputtering, ainda não largamente empregada no setor automotivo, foram realizadas com o objetivo de investigar a influência que alguns dos parâmetros de processamento apresentaram nas propriedades dos recobrimentos metálicos.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

Realizar um estudo das principais técnicas de metalização e tipos de revestimentos empregados no setor automotivo e analisar a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades mecânicas e físicas de recobrimentos metálicos obtidos por magnetron sputtering.

### **Objetivos Específicos**

- Realizar um levantamento bibliográfico das principais técnicas de metalização utilizadas na indústria automotiva;

- Avaliar as diferenças entre cada uma das técnicas e sua viabilidade de utilização no setor automotivo;
- Verificar a qualidade superficial de algumas peças poliméricas com revestimento metálico utilizados na indústria automotiva por meio de análises de microscopia e desgaste;
- Metalizar amostras poliméricas utilizando a técnica de magnetron sputtering e verificar a influência dos parâmetros de deposição na qualidade superficial dos revestimentos por meio da caracterização microscópica e mecânica dos filmes.
- Comparar os resultados obtidos com as amostras metalizadas por magnetron sputtering com o revestimento comercial a fim de verificar a viabilidade do emprego da técnica estudada no setor automotivo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. METALIZAÇÃO NO SETOR AUTOMOTIVO

Com o intuito de reduzir peso e aumentar a eficiência dos veículos, algumas peças como frisos, carcaças de lanternas e acabamentos, que normalmente eram fabricadas com material metálico, tem sido confeccionadas com polímeros. A garantia da aparência e da funcionalidade das peças equivalente às metálicas é conseguida por meio da utilização de processos de metalização dos polímeros. Por exemplo em uma das etapas de fabricação de um refletor automotivo verifica-se a colocação de uma película metálica sobre a peça com a função de aumentar e promover o reflexo da luz, direcionando-a de acordo com o formato a peça. Sem este recobrimento metálico essa função seria inexistente.

A metalização é um tipo de tratamento de superfície largamente empregado na indústria automotiva. É definido como um processo onde uma determinada peça é recoberta por metais com o objetivo de aumentar sua resistência à corrosão, atritos e esforços, proporcionando assim uma maior durabilidade (KUREK, 2008). O processo de metalização em polímeros foi desenvolvido nos anos 60 e teve seu auge na década seguinte, sendo a indústria automotiva a principal fonte de renda (ZAPAROLLI, 2008).

Na indústria automotiva verifica-se o emprego de processos de metalização como a galvanização, principalmente de alumínio, onde uma camada metálica bastante fina de um metal fundido é aplicado a superfície de um substrato. À pressão de 1 atm o alumínio atinge seu ponto de fusão a uma temperatura de aproximadamente 650°C, todavia, essa temperatura exigiria uma grande quantidade de energia e ainda poderia prejudicar a superfície a ser metalizada, principalmente considerando o caso de substratos poliméricos. Neste sentido, é necessário, em muitos casos, realizar os processos de metalização em um ambiente a baixas pressões, possibilitando que a fusão do alumínio ocorra em uma temperatura menor que a apresentada anteriormente (SOUZA, 2010). O processo de metalização em si não é algo altamente custoso, sendo que o uso de alumínio em 90% dos casos contribui para esse fator (SOUZA, 2010). Sua elevada refletividade com valores acima de 80%, também é um fator que amplifica seu uso na indústria automotiva (ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA

DO ALUMÍNIO, 2015). Outra vantagem da utilização de processos à vácuo para metalização é a possibilidade de se obter cores diferentes com o uso de sais misturados ao próprio alumínio ou até mesmo o verniz que pode colaborar nesse sentido. O alumínio também propicia bons resultados devido ao seu baixo ponto de fusão, produz superfícies brilhantes e com relativa aderência ao substrato. A Figura 1 ilustra um refletor confeccionado com termoplástico metalizado com alumínio.

Figura 1: Imagem ilustrativa de um refletor metalizado com alumínio.



Fonte: Sabic (2009).

A metalização de um polímero pode ser usada também para fins estéticos e funcionais, tal como ilustrado na Figura 2, que apresenta um aplique para o retrovisor de um veículo. Neste caso um fator a ser considerado é o atrito desta peça com os particulados externos durante a movimentação do veículo, o que torna as exigências do revestimento muito grandes. Para que este tipo de metalização seja adequado é necessário que haja uma adesão muito significativa entre o filme e o substrato e que o mesmo passe por inúmeros testes e processos de caracterização antes de ser colocado em operação.

Figura 2: Imagem ilustrativa de um aplique cromado para retrovisor.



Fonte: Tunning Parts (2015).

As propriedades dos revestimentos, tais como adesão, propriedades ópticas, propriedades elétricas, entre outras, estão diretamente relacionadas com o processo de metalização empregado (BRITO, 2010). De forma geral, os processos de metalização de polímeros usualmente empregados na indústria podem ser classificados em quatro grupos distintos (KÜCHLER, 2006):

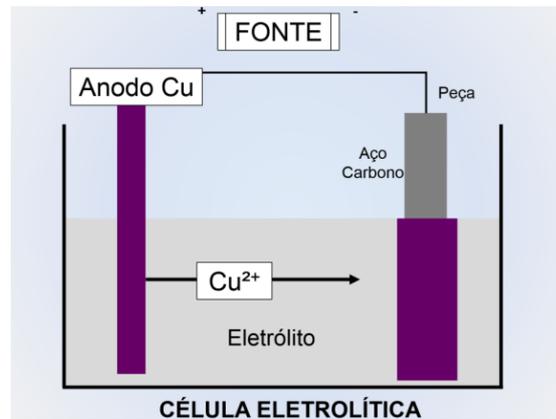
- Metalização indireta: baseada na deposição do filme metálico sobre uma película aderente, que é aplicada posteriormente à peça;
- Pintura: consiste na aplicação direta na superfície do produto, de uma solução polimérica ou de outra natureza, desde que esta tenha afinidade com o produto que se deseja revestir - contendo partículas metálicas;
- Eletrodeposição: processo eletrolítico que permite a obtenção com rapidez de filmes relativamente espessos, com boa qualidade e resistência. (EME JR, 2014);
- Cromagem: utilizado para recobrir uma superfície metálica e alguns tipos de polímeros com diversos tipos de metais utilizando cromo.
- Evaporação térmica: envolve o aquecimento do material até que este forme vapor que se condensa no substrato formando um revestimento.
- Metalização a vácuo: realizada em ambiente com pressão controlada a fim de aumentar a eficiência do processo e controlar o nível de pureza do revestimento (GEORGE,1992).

Cada um dos processos citados se difere em termos do aparato utilizado e das propriedades dos revestimentos obtidos, sendo que um maior detalhamento dos principais processos utilizados na indústria automotiva e sua aplicabilidade está descrita na sequência.

### **2.1.1. Eletrodeposição**

Para realizar a eletrodeposição de uma peça é necessário a observação de corrente elétrica em um eletrodo imerso em uma solução contendo sais metálicos. (STOECKHERT et al., 1977). Para a realização do processo é necessário uma fonte de tensão (bateria) ou fonte de corrente, um eletrólito, anodos, e um cátodo que é a peça a ser revestida (EME JR, 2014). Este processo é ilustrado pela Figura 3, que demonstra o processo de eletrodeposição com revestimento em cobre.

Figura 3: Esquema elétrico para um processo de eletrodeposição de cobre.



Fonte: Wagner (2013).

O processo de metalização por eletrodeposição tem sido largamente empregado para o revestimento de ABS (acrilonitrila - butadieno - estireno), entretanto pode ser também utilizado para outros tipos de polímeros, tais como polipropileno (SOARES, 2002).

Na indústria automotiva, o processo de eletrodeposição é utilizado para a metalização de manivelas, maçanetas, ornamentos e emblemas, etc.

A eletrodeposição é um processo industrial importante tendo em vista a simplicidade de operação e ser conduzida em condições normais de temperatura e pressão. Porém, tem uma desvantagem que é a necessidade do substrato ser condutor de eletricidade, que o ABS não é

Os processos para a realização da metalização consistem em limpeza da peça, condicionamento, neutralização, ativação, aceleração e metalização propriamente dita. A peça é inicialmente limpa com soluções alcalinas, para retirada de desmoldantes, poeira e outros tipos de sujeira, e posteriormente é lavada com água fria, neutralizada com soluções ácidas e novamente com água fria.

A eletrodeposição em polímeros necessita de um tratamento químico a fim de tornar sua superfície condutora de eletricidade, tendo em vista que o material é um isolante elétrico. Em vista disso, a superfície da peça é preparada utilizando imersão em solução sulfocrômica, que promove a microcauterização da peça, proporcionando o aumento da molhabilidade. Em seguida, a peça é mergulhada em uma solução de cloreto de estanho, que tem como objetivo é criar núcleos de metal na peça, por meio de redução dos metais. Em seguida, a peça é mergulhada em uma solução de cloreto ou sulfato de paládio, onde os íons paládio são reduzidos para o paládio metálico, e essas sementes de paládio se distribuem pela superfície da peça (SOARES, 2002).

Promove-se, então, uma pré-galvanização (é importante salientar que o termo galvanização é comumente empregado no processo de eletrodeposição) não-eletrolítica da peça pela sua imersão em banhos contendo soluções de cobre ou níquel. A peça revestida de cobre ou níquel é condutora, por isso pode-se utilizar métodos de galvanização convencional para acelerar a formação de películas metálicas (HEMPELMANN, 1998).

### **2.1.2. Cromagem**

Vários tipos de polímeros podem ser metalizados pelo processo de deposição de cromo, todavia, nem todos apresentam boa aderência do metal. O uso de polímeros para esse processo limita-se àqueles que apresentam certo grau de adesão. Destes, o ABS sempre teve maior aceitação comercial em virtude de sua propriedade de combinar uma boa qualidade visual, com a facilidade de fabricação, alto nível de adesão e estabilidade dimensional (KULICH, 1993).

Alguns autores argumentam que a superfície do polímero deve ser quimicamente modificada, para que o metal seja ligado aos grupos polares e hidrofílicos da superfície modificada como as carbonilas ( $-C=O$ ), as carboxilas ( $-COOH$ ) e outros. A adesão se dá pela alteração química da superfície que favorece a ligação química entre o metal e os grupos polares da superfície polimérica (SANTINI, 2000). Outros argumentam que um mecanismo de encaixe, como uma superfície muito rugosa, retém o metal ao polímero. O processo de cromagem em polímeros se divide em duas etapas, sendo elas o pré-tratamento químico e o tratamento eletrolítico (CLARKE, 2012).

No que se referem às normas ambientais, as mesmas possuem cada vez mais restrições. Um exemplo é a norma OSHA anodo (Agência de Segurança e Saúde do Governo Norte Americano), que estabelece o limite máximo de exposição de partículas de cromo hexavalente como sendo 5 mg (miligramas) de poeira tóxica por metro cúbico de ar, ponderadas a 8 horas (OSHA, 2015). Essa imposição fez com que a indústria automotiva americana tivesse que restringir o uso do cromo hexavalente, tornando o processo de deposição de alumínio à vácuo uma opção à cromação.

Afim de encontrar uma solução para o problema ambiental apresentado acima, a ABTS (Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies) e (Sinduper) Sindicato da Indústria de Superfície, estão buscando formar mão de obra adequada com o apoio de escolas técnicas e desenvolvimento de programas de produção mais limpa com o apoio do departamento de meio ambiente da FIESP e CETESB (ZAPAROLLI, 2008).

### 2.1.3. Evaporação Térmica

O processo mais largamente empregado no setor automotivo para recobrimento de superfícies poliméricas tem como base o revestimento com uma finíssima camada de metal, normalmente alumínio, consistindo do processo de evaporação térmica. Neste processo, o alumínio é evaporado a baixa pressão (processo de vácuo) na ausência do oxigênio. O alto-vácuo deve ser empregado para proporcionar a redução dos pontos físicos do metal (solidificação, liquefação, fusão e sublimação), levando a temperatura de vaporização para valores da ordem de 1.400° C (KANTOVISCKI, 2011).

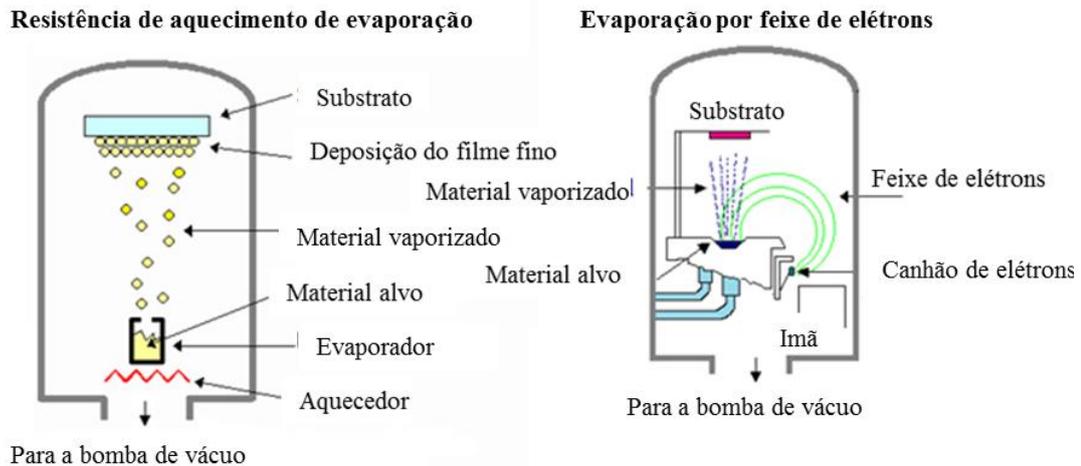
O processo de metalização ocorre dentro de uma câmara de vácuo com pressão reduzida com o objetivo de remover impurezas e proporcionar uma aderência adequada (HIVATEC LABORATORY, 2015).

A vaporização do elemento empregado na metalização é feita por meio do vácuo. O material sofre um processo de aquecimento e os átomos de vapor se condensam sobre as peças que se deseja recobrir. As peças plásticas são mantidas a uma temperatura relativamente baixa durante a vaporização, não havendo possibilidade de sua degradação (STOECKHERT et al.,1977).

O alumínio é o material comumente empregado no processo de metalização, com pureza entre 99,6 e 99,99%, sendo possível obter camadas metálicas com durabilidade considerável, alta refletância, brilho prateado, que aliado a laca (espécie de resina) amarela pode fornecer brilho dourado. Existem também outros metais apropriados para a sua vaporização, tais como cromo, ouro e cobre. Entre os óxidos há o monóxido de silício, de titânio, largamente empregados para aumento de resistência e coeficiente de atrito (MARK et al., 1987).

O equipamento utilizado para realização deste processo, ilustrado na Figura 4, consiste de uma câmara de vácuo, com um eletrodo acoplado, no qual é feita passar uma elevada corrente elétrica que, por meio de efeito Joule, faz com que o material colocado sobre a mesma seja aquecido e evaporado, possibilitando a formação do recobrimento sobre a superfície de interesse.

Figura 4: Imagem esquemática de um equipamento de metalização por evaporação térmica.



Fonte: Hivatec Laboratory (2015). (tradução nossa).

Um processo de evaporação industrial consiste basicamente das seguintes etapas (KANTOVISCKI, 2011):

- Aplicações de primer (verniz) nas peças a metalizar;
- Colocação de peças nas gancheiras apropriadas;
- Distribuição de pedaço de alumínio nas resistências da câmara;
- Colocação das gancheiras com as peças na câmara;
- Acionamento da bomba de alto vácuo;
- Descarga elétrica de alta voltagem;
- Retirada das peças da câmara e da gancheira;

As principais dificuldades com relação ao processo de evaporação térmica recaem na dificuldade de controlar a evaporação de ligas e a qualidade do recobrimento em superfícies com degrau.

#### 2.1.4. Metalização por Sputtering

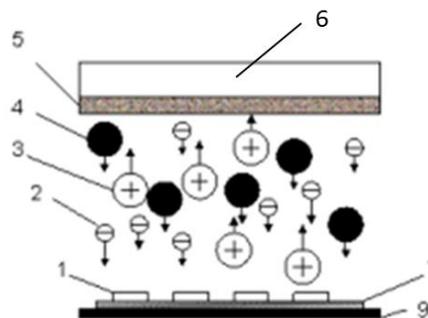
Vários sistemas de Sputtering são conhecidos, dentre os quais podemos citar: Sputtering Convencional (SC), Magnetron Sputtering Convencional (MSC), Triodo Magnetron Sputtering (TMS). Ambos serão abordados de forma mais detalhada a seguir.

### 2.1.4.1. Metalização por Sputtering Convencional

O processo de deposição por Sputtering Convencional faz uso de corrente contínua em conjunto com dois eletrodos efetuado em uma câmara a baixa pressão ( $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  Torr) (BILAC E FARAH, 1991).

O material (alvo) do qual se deseja fazer o sputtering é o cátodo do sistema de onde são arrancados os átomos que serão depositados no substrato. O substrato, no qual se deseja realizar a deposição, é o anodo, situado a uma determinada distância do alvo. Produz-se o plasma por meio da aplicação de uma tensão entre os eletrodos (da ordem de centenas de volts) permeados por um gás inerte a baixa pressão (SOETHE, 2004). Sendo assim, os íons positivos produzidos na descarga são acelerados em direção ao alvo e podem arrancar átomos do mesmo devido a transferência de momento no choque. Alguns átomos chegam ao substrato, formando uma película com o material do alvo sobre o substrato, gerando o filme. O esquema da Figura 5 demonstra a cinética das partículas envolvidas no processo de sputtering convencional.

Figura 5: Cinética de partículas: para o processo de sputtering convencional.



- 1 Substratos
- 2 Elétrons
- 3 Íons de Ar ou Ar/N<sub>2</sub>
- 4 Átomos ejetados do alvo
- 5 Alvo
- 6 Catodo
- 7 Porta Amostras
- 8 Anodo

Fonte: Sigaud (2005).

A pressão empregada para o gás de trabalho (argônio) é consideravelmente elevada, possibilitando assim reduzir o livre caminho médio dos átomos pequenos. Os átomos que são

removidos do alvo, através da técnica de sputtering, perdem energia no percurso alvo-substrato (devido aos sucessivos choques com átomos do gás de trabalho) e atingem o substrato com baixa energia cinética. Dessa maneira a ativação da difusão superficial dos átomos adsorvidos é pequena, prejudicando a densificação e a aderência do filme ao substrato (FERREIRA, 2011).

A técnica de deposição por Sputtering Convencional possui um limitante, que é a restrição dos tipos de materiais possíveis de serem recobertos por meio desta técnica, devido o bombardeamento do substrato por elétrons ser altamente energéticos gerando aquecimento local. Além disso, os elétrons secundários gerados pela própria descarga são orientados pelo campo elétrico na direção do substrato.

Os materiais utilizados no processo de Sputtering convencional podem ser de uma grande variedade, como por exemplo, os metais e suas ligas. Entretanto, o material do alvo deve possuir uma boa condutividade elétrica e térmica. Neste processo, de 75 a 95% da energia da fonte de alimentação do plasma é dissipada na forma de calor na água do circuito de refrigeração do alvo. Este aquecimento é ocasionado devido intenso bombardeamento iônico sobre o alvo (SOETHE, 2004).

Como principais desvantagens deste processo pode-se citar:

- Baixa razão de deposição se comparada com outros processos de sputtering;
- Aquecimento dos substratos devido ao bombardeamento eletrônico, o que restringe o tipo de material das amostras;
- Devido à alta pressão (20 – 100 mTorr) exigida no processo o livre caminho médio é pequeno e os átomos arrancados do alvo atingem o substrato com baixa energia, fazendo com que a aderência do filme fique prejudicada.

#### **2.1.4.2. Metalização por Magnetron Sputtering**

No processo convencional de sputtering, um alvo sofre a ação de um bombardeio de íons energéticos gerados por um plasma de descarga luminescente, localizado à frente do alvo. Este processo de bombardeamento provoca a remoção de átomos do alvo, que então condensam no substrato. Os átomos ejetados do cátodo sofrem choques com os átomos do gás, atingindo o substrato com uma baixa energia, devido à ineficiência do processo (KELLY; ARNELL, 1999). A principal diferença deste processo para o convencional é o fato de existir

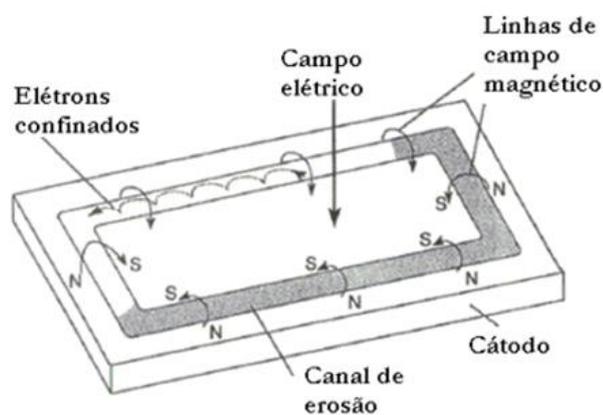
próximo ao cátodo (alvo) um sistema composto por ímãs devidamente posicionados de modo a criar um campo magnético fechado em frente ao alvo.

Além dos fatores citados, os elétrons secundários gerados pela própria descarga, são orientados pelo campo elétrico na direção ao substrato, bombardeando-o e elevando a sua temperatura. Este tipo de processo de sputtering possui uma restrição a substratos sensíveis a altas temperaturas (ELEUTÉRIO FILHO, 1991) que levaram ao desenvolvimento de uma adequação do processo de sputtering convencional conhecida como magnetron sputtering. Neste processo, faz-se uso de campos magnéticos formados por ímãs permanentes ou por eletros-ímã, posicionados junto ao cátodo, com o intuito de aumentar a eficiência da descarga (TEIXEIRA, 2007).

Um campo magnético de configuração paralela à superfície do alvo pode limitar o movimento dos elétrons secundários próximos ao alvo. Os ímãs são posicionados de maneira que um polo é posicionado no eixo central do alvo e o segundo polo é constituído por um anel de magnetos localizados na borda do alvo (MELO, 2001).

Das três configurações mais comuns para o magnetron, o modelo que é mais empregado é o de geometria plana (OHRING, 2001), onde as superfícies do alvo e do anodo são paralelas. Na geometria apresentada na Figura 6, um campo elétrico de aproximadamente  $100 \text{ V/cm}^2$  é aplicado entre o alvo e o anodo.

Figura 6: Configuração de um magnetron plano utilizado para processos de sputtering evidenciando o campo magnético aplicado e o movimento dos elétrons.



Fonte: Ohring (2001).

O aumento na eficiência de ionização obtida com o uso de ímãs propicia que a descarga luminescente seja mantida mesmo em caso de baixas pressões de operação (tipicamente,  $10^{-3}$  mbar, comparado à  $10^{-2}$  mbar do sputtering básico) e menores tensões de

operação (tipicamente, -500 V, comparados à -2 ou -3 kV do sputtering básico) (KELLY; ARNELL, 2000).

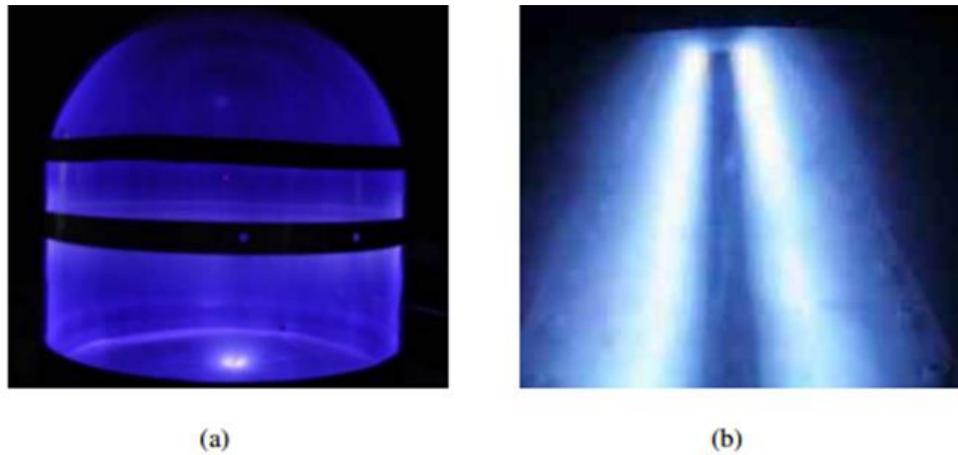
Existe uma pequena diferença entre as configurações do magnetron sputtering convencional e o não balanceado. Todavia, esta diferença entre os dois é altamente considerável. Para o magnetron do tipo convencional (balanceado), o plasma é fortemente confinado na região do alvo. Uma região de plasma denso se estende por aproximadamente 60 mm da superfície do alvo. Os filmes que se desenvolvem na superfície dos substratos posicionados dentro desta região estão sob efeito de um bombardeamento iônico intenso, o que pode causar influência nas propriedades e na estrutura do filme gerado. Substratos posicionados fora desta região ficam expostos a um plasma menos denso. Desta maneira, uma menor corrente iônica é absorvida pelo substrato, e que é insuficiente para alterar o filme estruturalmente. A energia dos íons que atingem o substrato pode ser aumentada se for polarizado negativamente (MELLO, 2011). Todavia, este aumento no bombardeio iônico pode acabar sendo prejudicial para o filme, resultando numa maior densidade de defeitos ou aumento na tensão interna do filme (KELLY; ARNELL, 2000).

Os ímãs permanentes são posicionados na parte traseira do alvo e possuem um formato circular ou elíptico, dependendo do formato que o alvo possui. Em seguida, as linhas de campo constituem um arco sobre a superfície e retornam em direção normal à superfície do alvo para o pólo sul (MELO, 2001). Os elétrons confinados no interior do túnel formado pelas linhas do campo magnético deslocam-se segundo um movimento cicloidal na região onde os campos magnético e elétrico são perpendiculares, um em relação ao outro, por todo o comprimento do túnel (OHRING, 2001).

O campo magnético confina o plasma junto à superfície do cátodo, promovendo um aumento da probabilidade de ionização, aumentando, em várias ordens de grandeza, a densidade do plasma na região frontal do cátodo, além de reduzir a pressão de trabalho do gás para valores de  $10^{-3}$  Torr (PASCOALI, 2007).

A Figura 7 ilustra as duas configurações para o plasma, sendo a primeira relativa ao processo de sputtering convencional e a segunda ao processo de magnetron sputtering.

Figura 7: Diferentes configurações do plasma (a) sputtering convencional (b) magnetron sputtering.



Fonte: Pascoali (2007)

O confinamento dos elétrons em um magnetron sputtering proporciona um aumento significativo da eficiência de ionização e proporciona um plasma mais denso na região de alvo, elevando seu bombardeamento iônico, proporcionando altas taxas de arrancamento de átomos e, por consequência, favorecendo maiores taxas de deposição.

O confinamento dos elétrons impede que a maior parte acelere até o anodo, reduzindo assim seu aquecimento e proporcionando que superfícies poliméricas, sensíveis à elevação de temperatura possam ser metalizadas por meio desta técnica sem consideráveis modificações estruturais.

O livre caminho médio dos átomos do gás dentro da câmara é superior ao sputtering convencional, da ordem de meio metro. Os átomos ejetados do cátodo sofrem poucos choques com os átomos do gás, atingindo o substrato com alta energia e, com isso, aumentam a eficiência do processo, ou seja, formam um filme denso, puro e de alta adesão (PASCOALI, 2007).

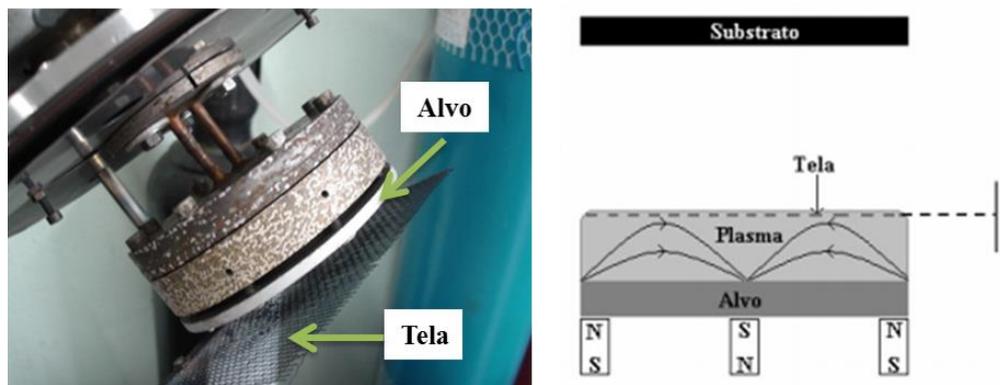
#### **2.1.4.3. Metalização por Triodo Magnetron Sputtering (TMS)**

O Triodo Magnetron Sputtering (TMS) é definido por uma modificação na geometria do sistema de magnetron sputtering por meio da inserção de uma tela de aço austenítico em frente ao alvo (cátodo) (FONTANA, 1997). Esta tela é posicionada na “borda” do campo magnético e, geralmente, encontra-se aterrada. Esta grade tem o objetivo de recolher os elétrons que estão com pouca energia cinética presentes na descarga (SOETHE, 2004).

Com estas características apresentadas o plasma torna-se mais homogêneo e fica concentrado entre a tela e o alvo, promovendo assim o aumento da eficiência e estabilidade do sistema e diminuindo a tensão de ignição necessária para o início da descarga. Este sistema também possibilita trabalhar com pressões inferiores, aumento de faixas de operação dos parâmetros de tratamento, tais como tensão e corrente.

A Figura 8 esquematiza um sistema TMS, enfatizando a presença do terceiro eletrodo na descarga e dando uma melhor visualização do posicionamento do alvo em conjunto com a tela.

Figura 8: Sistema TMS.



Fonte: Soethe (2004)

As propriedades do filme possuem larga dependência dos parâmetros de deposição, e também dos parâmetros da descarga elétrica, especialmente a tensão, corrente e pressão. O Triodo Magnetron Sputtering consegue proporcionar uma faixa de operação mais ampla com estes parâmetros quando comparado com processos como, por exemplo, magnetron sputtering convencional, pois se alterando a distância tela/alvo, modificam-se parâmetros de deposição como corrente e tensão no alvo (SOETHE, 2004).

A grande vantagem deste processo é a possibilidade controlar a energia das partículas que chegam ao substrato, sendo possível depositar filmes metálicos sobre superfícies poliméricas sem degradar o substrato. Neste sentido, para os processos de metalização propostos no presente trabalho, tal técnica apresenta-se vantajosa, uma vez que favorece a obtenção de revestimentos com grande qualidade superficial e com a utilização de um processo isento de geração de resíduos, diferentemente dos processos comumente utilizados na indústria automotiva.

## 2.2. FILMES FINOS

Uma das primeiras observações da deposição de filmes finos foi realizada por Faraday ao explodir metais em uma atmosfera de gás inerte, entretanto existem diversas aplicações em outros setores, como, por exemplo, na indústria automotiva. Ocorreu um grande aumento no número de instrumentos e de técnicas para a caracterização de filmes finos, principalmente com o surgimento das aplicações em nanotecnologia, onde os filmes finos adquiriram uma importância crescente para o desenvolvimento de novos dispositivos (REZENDE, 2002).

Um filme fino consiste em um sólido ou líquido tal que uma das suas dimensões é muito menor do que as outras duas. Sua classificação consiste em (SIGAUD, 2005):

- Filmes espessos (espessura maior que  $1\mu\text{m}$ );
- Filmes finos (espessura igual ou inferior a  $1\mu\text{m}$ ).

Atualmente é possível obter filmes de diversos materiais, com espessura, pureza e propriedades com controle adequado. A pureza tem relação direta com o material que será empregado e dependerá também das condições de deposição, que é considerada a maior fonte de impurezas do filme, uma vez que a deposição se dá em um certo meio (líquido ou gasoso) que nem sempre é livre de contaminação (BILAC, 2006).

Na produção de um filme verifica-se uma grande dificuldade em termos de reprodutibilidade das diversas características do mesmo, ou seja, do controle dos diversos parâmetros de seu crescimento, que são complexos, sendo que cada parâmetro desempenha um papel específico nas características finais do revestimento obtido (SIGAUD, 2005). Estas características estruturais possuem relação direta com uma série de fatores, onde os mais importantes são:

- Pressão e natureza dos gases residuais na câmara de deposição;
- Velocidade de deposição dos átomos ou moléculas sobre o substrato (taxa de deposição);
- Temperatura do substrato;
- Mobilidade superficial dos átomos depositados;
- Natureza do substrato (amorfo, policristalino, monocristalino).

É difícil controlar a influência de cada fator sobre o processo, uma vez que eles agem de modo simultâneo. Por todas essas razões, é fundamental a caracterização dos filmes produzidos e o entendimento da influência de cada parâmetro nas características dos filmes finos.

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, será realizada uma verificação da influência da variação de alguns dos parâmetros que mais influem nas características dos revestimentos metálicos depositados sobre superfícies poliméricas. Na literatura verifica-se a estreita correlação entre parâmetros como pressão, corrente, voltagem e gás de trabalho em propriedade como adesão, rugosidade, propriedades mecânicas e ópticas de filmes finos depositados por sputtering (SOETHE, 2004).

Na indústria automotiva, os revestimentos metálicos depositados sobre as superfícies poliméricas que frequentemente possuem funções estéticas e funcionais como as observadas em frisos, acabamentos internos e externos e lanternas, necessitam apresentar propriedades específicas como alta resistência ao desgaste e elevada refletividade (SOARES, 2002). Neste sentido, faz-se necessário compreender de forma mais aprofundada as formas de mensurar tais propriedades. Uma breve descrição das principais metodologias empregadas para avaliar tais características dos revestimentos metálicos empregados no setor automotivo é apresentada na sequência.

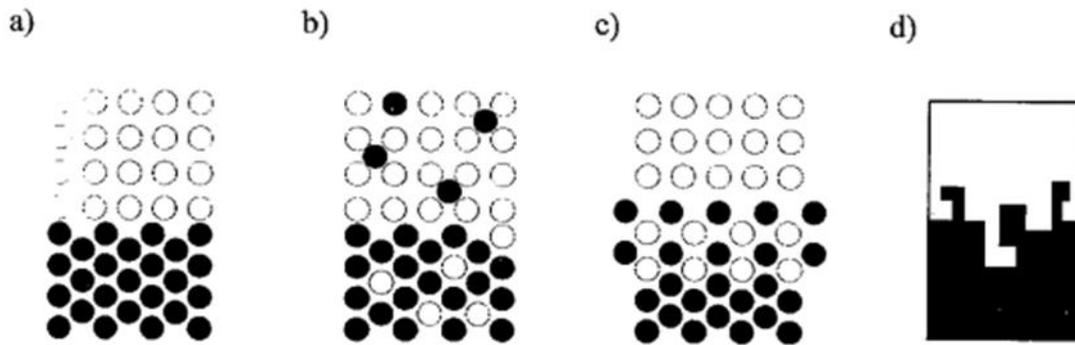
### **2.2.1. Adesão do Filme**

O termo adesão refere-se a interação entre duas superfícies, sendo definido segundo a ASTM como a condição onde duas superfícies são fixadas.

A força de adesão é regida pela natureza da ligação atômica que pode ser de Van der Waals, ponte de hidrogênio, metálica, iônica ou covalente. Cada uma dessas interações entre os átomos possui uma força diferente, permitindo uma variação entre 100 e 3000N/mm<sup>2</sup> da tensão entre o filme e o substrato. Todavia, essa interação não é a única responsável pela adesão (GASPARIN, 2011).

A formação de uma camada de interdifusão durante a deposição filme possui contribuição significativa para a adesão. Sua natureza depende da energia superficial dos materiais, da morfologia que o substrato possui, das interações químicas, da interdifusão e também do processo de e crescimento do filme (OHRING, 2001). Esta camada interfacial pode ser de pelo menos 4 tipos distintos, ilustrados pela Figura 9.

Figura 9: Tipos de interfaces. a) Abrupta, b) Difusão, c) Composta, d) Ancoragem mecânica.



Fonte: Ohring (2001).

Uma maneira de quantificar a resistência da interface de materiais compósitos e lamelares é através da medição da tensão necessária para separar o filme do substrato (GASPARIN, 2011).

O uso de polímeros metalizados deve ser capaz de suportar diversas aplicações e solicitações, e a verificação é feita por meio de um controle de qualidade de adesão do filme metálico no substrato polimérico.

A temperatura é um fator que afeta de forma direta as dimensões e a resistência mecânica dos polímeros, logo, controlar essa variável é imprescindível no processo de deposição do filme metálico, já que os polímeros estão entre os materiais com os maiores valores de coeficiente de dilatação térmica (CALLISTER JUNIOR; D; G, 1991).

Existem inúmeras maneiras para se determinar a adesão, sendo estas obtidas por forma direta ou indireta. Os valores obtidos por métodos indiretos fornecem dados comparativos entre diferentes interfaces, selecionando a que apresenta a melhor ou pior adesão, enquanto que os métodos diretos proporcionam calcular uma área de interface mínima para suportar determinado carregamento externo (AWAJA et al., 2009).

Para a medição direta da adesão, existem diversos tipos de testes, tais como o teste de descascamento (*peel-test*), cisalhamento, torção e pino de tração (*stud/bull test*).

O ensaio de tração é um dos mais empregados como técnica quantitativa e determina a tensão normal de adesão. Este valor pode ser utilizado em critérios de falha da interface do material composto (ASTM, 2008).

Levando em consideração a adesão como sendo uma propriedade de interface, o ensaio de adesão deveria ser capaz de mensurar somente a resistência da interface do conjunto filme/substrato. Entretanto, o principal problema deste ensaio quantitativo é a interferência da

falha coesiva por cisalhamento do filme na medida da tensão normal de adesão. O ensaio de tração da ASTM consegue mensurar ambos os efeitos de forma simultânea, ou seja, a delaminação da interface dá origem à tensão de adesão durante a separação da interface metal-polímero no método normatizado (GASPARIN, 2011).

A aderência de um recobrimento é dada pela energia necessária para separá-lo de um substrato sobre o qual foi depositado (SILVA, 2005). Caso sua aderência seja inadequada à aplicação, pode ocorrer desprendimento do recobrimento e exposição do substrato, podendo levar o conjugado substrato a uma falha (QUADRO,1997).

Os critérios de atribuição de falha supõem que a carga na qual ocorre um evento (carga crítica para o evento) é uma boa medida da aderência do filme ao substrato (BULL, 1991).

### **2.2.2. Propriedades Ópticas**

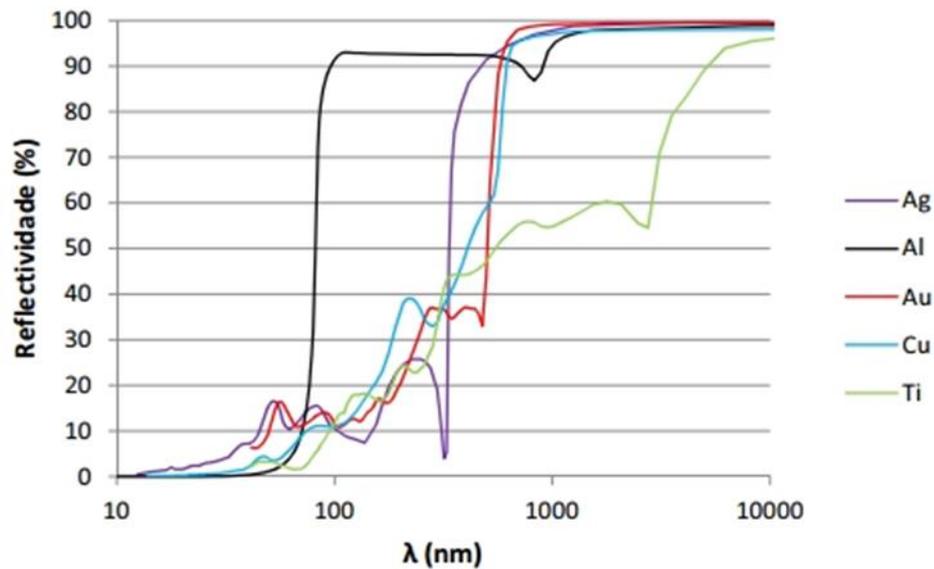
No presente trabalho estuda-se a aplicabilidade de revestimentos metálicos depositados sobre superfícies poliméricas que apresentem propriedades ópticas adequadas capazes de serem empregados em faróis, ou em acabamentos como frisos, necessitando apresentar características como alta refletividade óptica.

As propriedades ópticas dos filmes finos dependem de suas propriedades superficiais, particularmente da morfologia e da rugosidade superficial (VASCO, 2001).

#### **2.2.2.1. Superfícies Refletivas**

Uma superfície refletiva deve possuir a maior eficiência possível na reflexão luminosa, idealmente exibindo valores nulos de absorção e transmissão. O Gráfico 1, demonstra os valores percentuais de refletividade de alguns metais, inclusive o alumínio, que se destaca por apresentar valores elevados mesmo a comprimentos de onda relativamente baixos (SILVA, 2005).

Gráfico 1: Valores percentuais de refletividade de alguns metais em função do comprimento de onda da radiação incidente.



Fonte: Silva (2005).

A avaliação das propriedades ópticas dos revestimentos metálicos frequentemente é feita utilizando-se técnicas de espectroscopia na faixa de frequência de interesse.

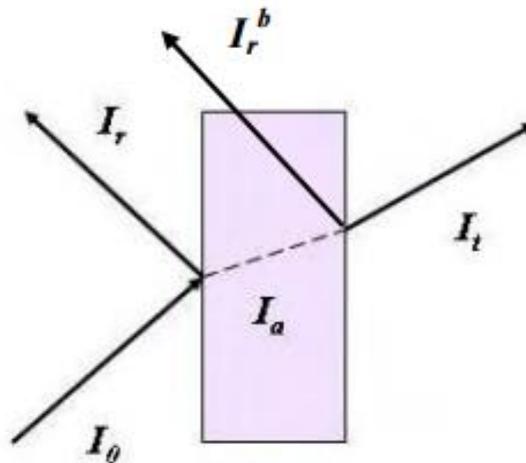
#### 2.2.2.2. Absorção óptica

A medida de absorção óptica é uma das técnicas cuja finalidade é estudar as propriedades ópticas da matéria. Quando ocorre a interação entre a luz e os elétrons de um material podem ocorrer diversos fenômenos, sendo eles (JÚNIOR, 2010):

- Parte da radiação pode ser transmitida através do meio material;
- Parte pode ser absorvida e parte pode ainda ser refletida na interface entre os dois meios.

Ao passar de um meio para outro os fótons sofrem alteração em suas velocidades, ocorrendo a refração (ASKELAND; PHULÉ, 2008). Estes fenômenos estão representados na Figura 10.

Figura 10: Ilustração da interação da luz com um material hipotético.



Fonte: Silva (2005).

A intensidade do feixe incidente ( $I_0$ ) pode ser escrita da forma apresentada na Equação 1:

$$I_0 = I_{rt} + I_a + I_t \quad (1)$$

Em que  $I_{rt}$  é a intensidade total de luz refletida ( $I_r + I_r^b$ ),  $I_a$  é a intensidade de luz absorvida e  $I_t$  é a intensidade da luz a ser transmitida.

A partir da equação 3 é possível verificar que a intensidade do feixe sempre diminui ao atravessar o material. A parte do feixe que não é refletida ou é absorvida ou transmitida. Entende-se por absorção óptica como o decaimento da intensidade do feixe incidente ao atravessar um meio material (JÚNIOR, 2010). A fração do feixe que é absorvida está relacionada à espessura do material (ASKELAND, PHULÉ, 2008) e a forma com que ocorre a interação. Ao entrar no material, intensidade do feixe diminui, e ao sair a intensidade é denotada por  $I_t$ .

### 2.3. ALUMÍNIO

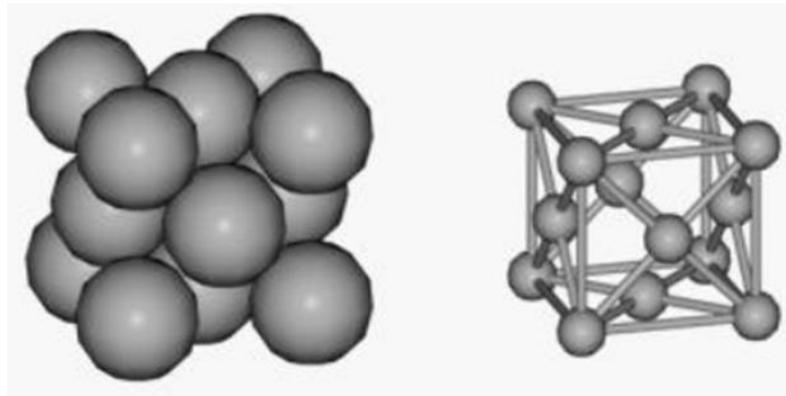
O alumínio, que é o terceiro metal mais abundante da crosta terrestre, possui uma combinação de propriedades consideráveis, tais como (ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2015):

- Boa resistência mecânica;
- Baixa densidade ( $2,70\text{g/cm}^3$ );
- Facilidade de fabricação.

Para o setor automotivo e de transportes, isso significa redução expressiva no consumo de combustível e emissões de gases poluentes, menor desgaste de pneus e componentes, maior capacidade de carga e eficiência operacional dos veículos.

O alumínio possui ponto de fusão da ordem de  $660^\circ\text{C}$ , estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), ilustrada na Figura 11, com ductilidade conservada até mesmo a baixas temperaturas. Entretanto, possui limitação de trabalho em altas temperaturas devido ao seu relativo baixo ponto de fusão (ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2015).

Figura 11: Ilustração da estrutura cristalina do alumínio - CFC.



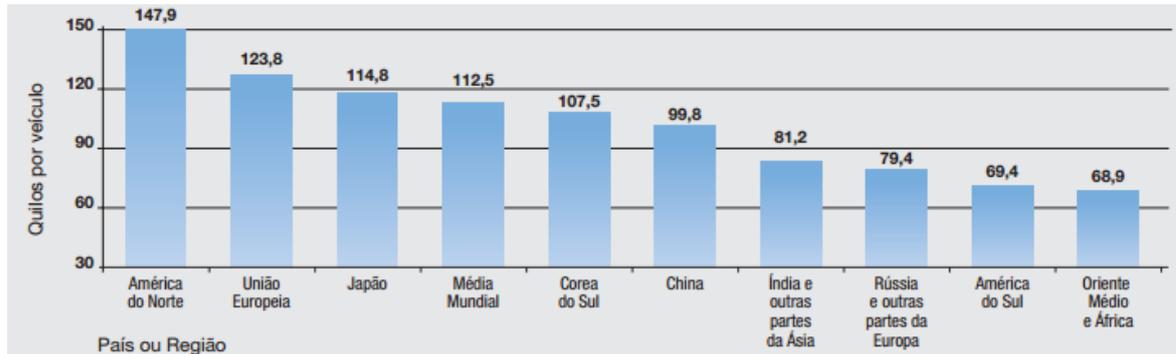
Fonte: Gomes (2015).

O alumínio possui uma fina e invisível camada de óxido, a qual gera uma proteção do mesmo a oxidações posteriores. Essa característica de auto-proteção proporciona ao alumínio uma elevada resistência à corrosão.

Além disso, apresenta refletividade acima de 80%, a qual permite ampla utilização no setor automotivo (ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2015).

Diminuir o peso estrutural dos veículos, ou manter seu peso em razão dos adicionais recursos tecnológicos é um desafio constante na indústria automotiva (FILLETI, 2015). A Gráfico 2 apresenta a situação da aplicação do alumínio no mercado mundial de veículos leves.

Gráfico 2: Consumo de Alumínio em veículo leves a nível mundial.



Fonte: Filletti (2015).

Estima-se que os veículos leves fabricados em 2009, em todo o mundo, foram equipados, cada um, com uma média de 112,5 kg de alumínio. Em 2020, a projeção da média mundial é de aproximadamente 136 kg de alumínio/veículo (FILLETI, 2015). Uma parcela deste material utilizado é destinada a utilização como revestimento metálico no sentido de reduzir a massa agregada ao conjunto.

### 3. METODOLOGIA

No presente trabalho realizou-se a confecção, caracterização e estudo de filmes finos metálicos depositados sobre polímeros utilizados na indústria automotiva.

Na sequência é apresentada a metodologia empregada para a realização do presente trabalho, bem como os equipamentos, processos e caracterizações utilizados para avaliar os recobrimentos obtidos.

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO METÁLICO COMERCIAL EMPREGADO NO SETOR AUTOMOTIVO

Com o objetivo de realizar uma comparação entre o processo de metalização empregado na indústria automotiva e o processo de metalização estudado, foram obtidas amostras com material de uma grade frontal do automóvel Gol geração 3 (sendo esta metalizada pelo processo de eletrodeposição utilizando cromo), ilustrada pela Figura 12.

Figura 12: Imagem ilustrativa da grade dianteira do automóvel Gol.



Fonte: Autor (2015).

As amostras confeccionadas a partir desta grade passaram por um processo de limpeza, buscando a minimização de qualquer possibilidade de contaminação. Nesta etapa foi utilizado álcool 70% para realização da limpeza das amostras e ultrassom.

### 3.2. METALIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE ABS PELA TÉCNICA DE MAGNETRON SPUTTERING

Para a realização do presente trabalho, alvos de Al com 99 % de pureza foram utilizados para a produção dos filmes finos.

Amostras poliméricas de ABS foram cortadas para a obtenção dos substratos para deposição de filmes finos de alumínio. As amostras confeccionadas apresentaram diversos formatos.

Para a obtenção das amostras, foi utilizada uma grade fabricada em ABS do automóvel Gol geração 3, similar a grade cromada por processo convencional, entretanto esta grade não possuía nenhum tipo de revestimento. A Figura 13 ilustra a grade utilizada no processo.

Figura 13: Grade fabricada em ABS utilizada para a confecção das amostras.



Fonte: Autor (2015).

Um dos requisitos básicos para uma boa adesão do filme ao substrato é a isenção de contaminantes, sendo necessário o processo de limpeza, que foi realizado por meio da utilização de álcool 70% e ultrassom.

Depois da limpeza, as amostras foram secas com ar quente até eliminação completa do produto de limpeza. Após isso, as amostras foram levadas ao dessecador à vácuo para serem armazenadas até o momento da metalização (Figura 14). Quando as amostras estão livres de impurezas, são levadas aos pares para a câmara de deposição.

Figura 14: Amostras colocadas no dessecador à vácuo.

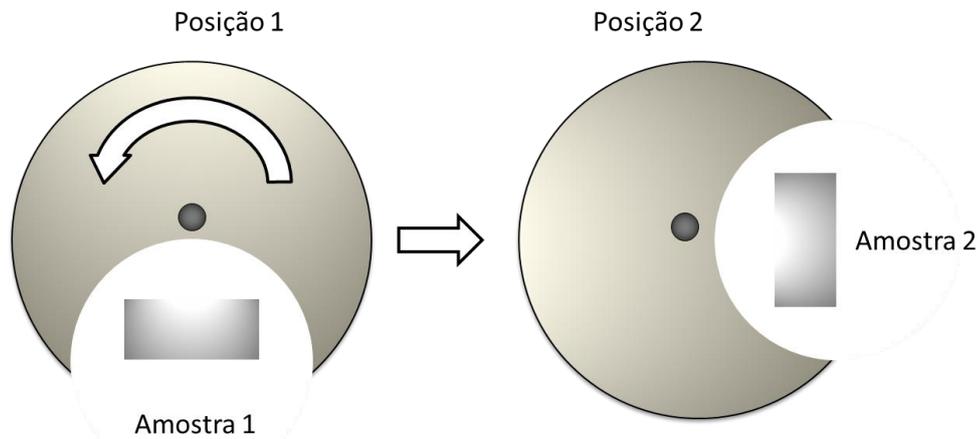


Fonte: Autor (2015).

### 3.3. ETAPAS DE DEPOSIÇÃO

Após a realização da limpeza, as amostras foam colocadas aos pares dentro da câmara de deposição. Cada amostra foi posicionada em diferentes pontos no porta-amostras conforme pode ser visto esquematicamente na Figura 15. Como primeira etapa é utilizada uma bomba mecânica, que permite que o sistema atinja valores de pressão da ordem de  $10^{-3}$  Torr e, após isso, com a bomba difusora, pode-se alcançar valores de pressão próximos a  $10^{-6}$  Torr. foi utilizado um fluxo de argônio a uma pressão aproximada de 4,5mTorr, realizando-se uma descarga elétrica (plasma) para a limpeza do alvo, com o “shutter” fechado, a uma tensão de -500V, durante cinco minutos aproximadamente. Depois da realização da limpeza retira-se o fluxo de argônio deixando-se o sistema realizar novamente a evacuação da câmara. Logo após atingir a pressão limite do sistema, ajusta-se os parâmetros necessários de acordo com a deposição a ser realizada, tais como, tensão, corrente, fluxo de argônio e pressão de trabalho. Após o ajuste destes parâmetros, abre-se o *shutter* e, com um cronômetro, mensura-se o tempo de deposição. Cada amostra localizada no interior da câmara passará pelo processo de deposição, porém em condições diferentes. Após a metalização da amostra 1, o operador do equipamento rotaciona o porta-amostra, deixando exposta a amostra 2, como pode ser observado na Figura 15. Após o término da deposição, a amostra é resfriada na câmara de deposição sob atmosfera de argônio.

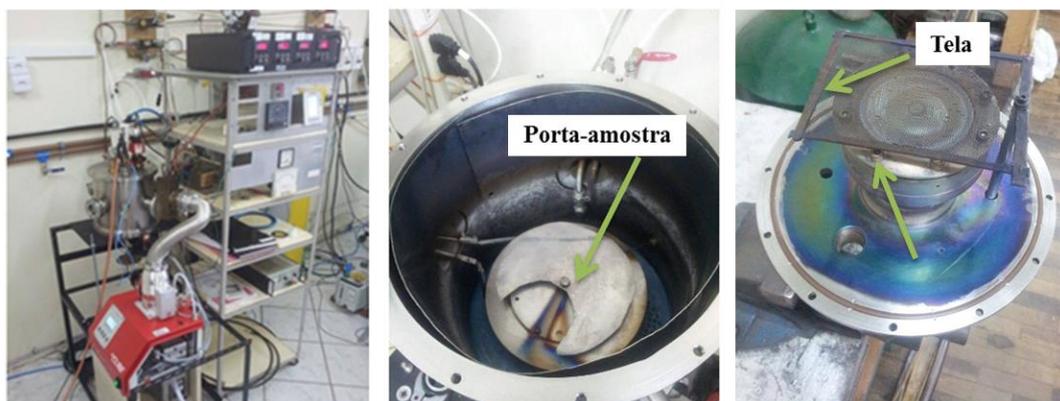
Figura 15: Funcionamento esquemático do sistema porta-amostra utilizado para o processo de metalização.



Fonte: Autor (2015).

As deposições foram realizadas fazendo uso de um equipamento do tipo Triodo Magnetron Sputtering do Laboratório de Plasmas da UDESC. Na Figura 16 é possível observar uma imagem ilustrativa do equipamento e do detalhamento do porta-amostra utilizado para a metalização dos substratos poliméricos. É demonstrado também em detalhe a distância tela/alvo que influencia nos parâmetros de deposição como corrente e voltagem no alvo

Figura 16: Equipamento de deposição por Triodo magnetron sputtering com detalhe para a câmara de metalização.



Fonte: Autor (2015).

Durante o processo de metalização foram considerados os seguintes parâmetros:

- Tempo de deposição;
- Corrente;
- Voltagem;
- Potência;
- Fluxo de Argônio;
- Pressão;
- Temperatura.

A variação dos mesmos possibilita diferentes condições de deposição do filme na amostra polimérica e a influência de alguns destes parâmetros nas características dos revestimentos metálicos foi estudada no presente trabalho.

### 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A avaliação da influência dos parâmetros de deposição nas propriedades dos revestimentos metálicos foi avaliada por meio das seguintes técnicas de caracterização:

- Medição do ângulo de contato;
- Ensaio Teste Pino-Disco;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Teste de Rugosidade utilizando Microscopia Confocal;
- Microscopia óptica;
- Teste de Adesão por Penetração;
- Tape Test;
- Teste de adesão utilizando Álcool;

#### 3.4.1. Medição do Ângulo de Contato

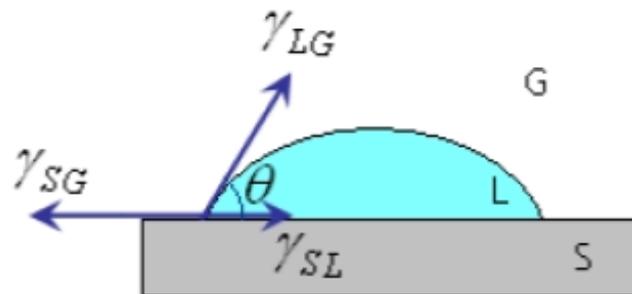
Uma das maneiras utilizadas para medir a energia de superfície ocorre por meio de medidas experimentais do ângulo de contato, que é de uma quantidade macroscópica facilmente medida em laboratório e é utilizado como um indicador de molhabilidade.

O ângulo de contato pode ser definido como sendo o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido estático e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado (SANTOS, 2012).

Molhabilidade é propriedade de superfícies sólidas e pode ser aferida por várias técnicas como a gota séssil, bolha cativa, gota transferida, gota distribuída, peso da gota, gota pendente, máxima pressão de bolha, método da ascensão capilar entre outros (ABRUNHOSA, 2003). A técnica da gota séssil é a mais empregada para efetuar a medição do ângulo de contato formado entre um líquido e uma superfície.

O método da gota séssil é um modelo de medição utilizado para mensurar ângulo de contato. Esta técnica utiliza uma gota de água purificada de volume conhecido onde esta é suavemente depositada sobre a superfície do material sólido, por meio de uma microseringa (HOLLANDER, 2004). Esta técnica consiste na deposição de uma gota de um líquido conhecido em uma superfície sólida a ser estudada, conforme esquematizado na Figura 17.

Figura 17: Ângulo de contato entre uma gota e o substrato sólido



Fonte: Saraceno (2007).

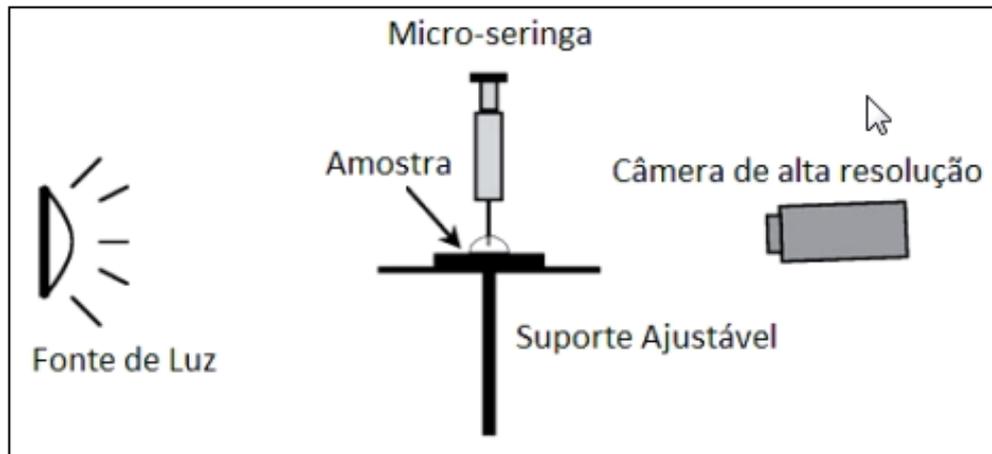
O sistema é constituído de três fases, sendo elas: a superfície do sólido, o líquido e o seu vapor. As três fases interagem duas a duas entre si formando três interfaces distintas. São elas: interface líquido-gás, interface sólido-gás e interface sólido-líquido. O ângulo de contato é formado pela tangente ao líquido e a superfície do sólido (SANTOS, 2012).

Por meio do ângulo formado entre superfície de uma gota de água e a superfície sólida de um material é possível mensurar a molhabilidade do mesmo, sendo capaz de caracterizar seu caráter hidrofóbico ou hidrofílico (SILVA NETO, 2013).

Os goniômetros modernos usam a digitalização do perfil da gota e da linha tangente a partir do ponto de contato das três fases (líquido, sólido e gasoso) para conseguir determinar o ângulo de contato dos sistemas líquido-sólido. A gota é observada com uma lente de baixo

aumento, e o ângulo de contato é medido por meio de um goniômetro informando a variação angular ao longo do tempo. A Figura 18 ilustra um modelo simplificado de um goniômetro.

Figura 18: Modelo simplificado de um goniômetro.



Fonte: Hollander (2004).

O ângulo de contato pode ser definido pela equação de Young (equação 2):

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (2)$$

Onde:

- $\gamma_{sg}$ - Tensão associada a interface líquido-vapor;
- $\gamma_{sl}$ - Tensão associada a interface sólido-vapor;
- $\gamma_{lg}$ - Tensão associada a interface sólido-líquido;
- $\theta$ - Ângulo de contato.

As superfícies são definidas como (SANTOS, 2012):

- Hidrofóbicas: superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 90°;
- Hidrofílicas: superfícies que apresentam ângulos de contato menores que 90°;
- Superhidrofóbicas: superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 150°.

Cada tensão superficial pode ser dividida em duas componentes: uma componente polar (constituída pelas interações de natureza polar como as ligações hidrogênio) e outra componente dispersiva (constituída pelas interações de natureza apolar como as forças de Van der Waals), como representado pela equação 3 a seguir (FOWKES, 1964):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

Em que:

- $\gamma^d$  - Representa a componente dispersiva de energia de superfície;
- $\gamma^p$  - Representa a componente polar de energia de superfície.

Os métodos geométrico e harmônico, por exemplo, também possibilitam o cálculo da energia livre de superfície por meio do ângulo de contato.

O método considera a interação das moléculas de duas interfaces (FOWKES, 1964). A energia associada a uma molécula na interface, por exemplo, no líquido, com as moléculas do seu volume é igual a  $\gamma^l$  e a energia associada a interação com as moléculas da outra interface, por exemplo, do sólido ( $\gamma_s$ ) é igual a média geométrica das energias das duas substâncias  $\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d}$ . A análise é semelhante para o sólido em relação ao líquido, energia associada a uma molécula na superfície do sólido formadora da interface, com as moléculas do seu volume é igual a  $\gamma_s$  e a energia associada às moléculas do líquido é igual à média geométrica das energias das duas substâncias  $\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d}$ . Assim obtém-se a equação 4:

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{lg}^d \gamma_{sg}^d} \quad (4)$$

O modelo de Fowkes é utilizado para moléculas apolares. Em moléculas polares (OWENS; WENDT, 1969), é utilizada uma correção que acrescenta um termo que leva em consideração as interações polares  $\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$ . Desta maneira, a expressão final (equação 5) para o método geométrico é:

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{lg}^d \gamma_{sg}^d} - 2\sqrt{\gamma_{lg}^p \gamma_{sg}^p} \quad (5)$$

Substituindo a equação (5) na equação de Young (2) chega-se ha seguinte expressão (equação 6):

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\gamma_{sg}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}} + \sqrt{\gamma_{sg}^d} \quad (6)$$

Outra forma de verificar a energia de superfície é por meio de método harmônico (WU, 1971), que tem o objetivo de ser um método alternativo ao método geométrico que não é aplicável em sistemas polares.

O método proposto por Wu considera que a energia da interação entre as moléculas que fazem parte da interface interage com o volume da outra molécula participante da interface é igual à média harmônica das energias de superfície de cada participante da interface (SANTOS, 2012).

No presente trabalho medidas de ângulo de contato foram realizadas sobre os revestimentos obtidos com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros de deposição na molhabilidade da superfície.

Para a medição do ângulo de contato das amostras, foi necessário o apoio do Laboratório de Plasma no departamento de Física da UDESC, que disponibilizou o equipamento Goniômetro Ramé- Hart Model 590 F4 Series, ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Goniômetro Ramé- Hart Model 590 F4 Series utilizado para análise de ângulo de contato.



Fonte: Autor (2015).

A caracterização das amostras foi realizada utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para a medição do ângulo de contato.

Líquido utilizado	Água Deionizada
Volume da gota	2 $\mu\text{L}$
Volume da seringa	250 $\mu\text{L}$
Número de medições	10
Intervalo entre medições	0,5s
Opções de ângulo	Ângulo direito e esquerdo

Fonte: Autor (2015).

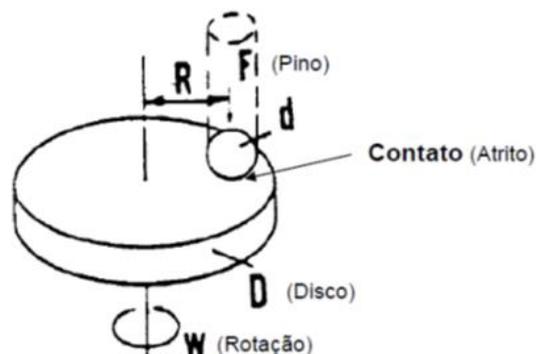
Para a realização das medições do ângulo de contato é necessário nivelar o suporte de apoio da amostra, deixando assim a superfície que irá receber a gota na horizontal. Após esta etapa, uma gota de água deionizada é colocada na superfície da amostra por meio de uma micro seringa. Em seguida, a câmera captura a imagem do perfil da gota, e na sequencia é realizado um ajuste das coordenadas e o programa provê as medições do ângulo de contato utilizando o software DROP Image Advance.

### 3.4.2. Ensaio Teste Pino-Disco

A técnica de ensaio denominada teste pino disco é utilizada para determinar o desgaste provocado pelo deslizamento de contatos com áreas reduzidas.

O teste consiste em rotacionar o disco ou fazer movimentos circulares com o pino para que haja um movimento discordante entre o pino e o disco. O resultado do ensaio é um risco circular na amostra (disco) (VERDI, 2011). Por meio da Figura 20 é possível observar esquematicamente o dispositivo utilizado para este procedimento.

Figura 20: Representação esquemática do dispositivo Pino-Disco.



Fonte: Verdi (2011).

Com carga pré-determinada, o pino é pressionado sobre o disco que está em movimento, sendo possível simular a carga utilizando dispositivos mecânicos, hidráulicos, pneumáticos e elétricos.

Para este ensaio foi utilizado o equipamento Tribômetro Modelo CZ 1000, do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Tribômetro utilizado para o teste pino disco



Fonte: Autor (2015).

Foram realizados 6 ensaios num total de 6 amostras. O número de ensaios ficou limitado as amostras que apresentaram maior planicidade. Para a realização das análises utilizaram-se os seguintes parâmetros:

- Esfera de aço de diâmetro 6 mm;
- 3979 voltas na pista (100m percorridos);
- 239 rpm;
- Carga de 5 N;
- Raio da pista de 4 mm.

### 3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito empregado para a realização de análises microestruturais de materiais sólidos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A imagem que é observada no MEV tem seu resultado gerado por meio da variação de contraste que ocorre devido um feixe de elétrons primários que varre a superfície da amostra em análise ponto a ponto (MALISKA, 2015). As variações de contraste ponto a ponto são geradas devido à mudança do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector. As informações contidas numa imagem só podem ser corretamente interpretadas se o mecanismo que originou este contraste for corretamente entendido.

As análises de MEV no presente trabalho foram realizadas com o objetivo de investigar a morfologia da superfície dos revestimentos metálicos e a influência dos parâmetros de deposição na topografia dos filmes.

Um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo EasyProbe, da Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira, foi utilizado para análise da topografia da superfície e porosidade dos filmes depositados sobre o polímero. As análises foram realizadas para algumas amostras utilizando aumentos de 500 – 6000X

#### **3.4.4. Teste de Rugosidade Utilizando Microscopia Confocal**

Para a realização da medição de topografia e rugosidade das amostras, empregou-se a técnica de Microscopia Ótica Confocal.

Por meio da técnica de microscopia confocal foram geradas imagens em 3 dimensões da topografia da superfície que foi analisada. Para esta análise foram utilizadas lentes de aumento com a capacidade de ampliação de 10X e 40X.

Por meio da análise topográfica que o equipamento faz na superfície da amostra torna-se possível determinar parâmetros de rugosidade das amostras como:

- Rugosidade média da superfície ( $S_a$ );
- Rugosidade média quadrática do perfil;
- Rugosidade média quadrática da superfície;

O equipamento utilizado no teste foi da marca Leica modelo DCM3D (Figura 22), localizado no Laboratório de Óptica e Filmes Finos (LOFF) da UDESC.

Figura 22: Microscópio confocal modelo Leica DCM3D.



Fonte: Autor(2015).

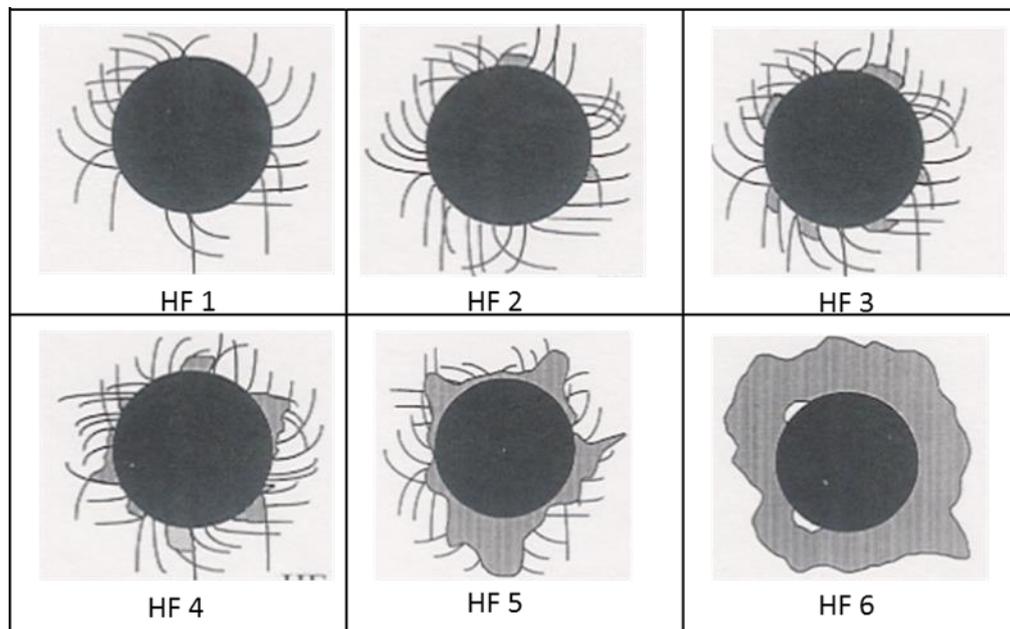
### 3.4.5. Teste de Adesão por Penetração

Em princípio, é possível determinar as forças de adesão entre o revestimento que atuam entre o material e o substrato por meio de diversas técnicas. Em todos os métodos de ensaio utilizados, o resultado é influenciado pelas propriedades do conjunto (dureza, módulo de elasticidade, tensão interna, resistência à quebra, espessura do revestimento, e também a ligação efetiva entre o revestimento e o material base). Além disso, a rugosidade e a estrutura do substrato podem influenciar os resultados do teste. Portanto, no caso deste ensaio deve-se levar em consideração que o mesmo só é válido quando se realiza a comparação de sistemas de revestimento / substrato semelhantes.

O teste de adesão Rockwell C empregado na VDI 3824 consiste em avaliar o tamanho e o tipo de delaminação e fissuras formadas em torno da impressão do indentador (VEREIN DEUTCHER INGENIEURE, 2001). O indentador cônico de diamante penetra a superfície do material onde o filme foi depositado, causando uma deformação plástica e fratura do revestimento. O tipo e o volume da falha do filme mostra a adesão e a fragilidade do revestimento. A geometria do contato entre a ponta do indentador e o substrato, em combinação com a intensa transferência de carga provoca uma tensão de cisalhamento muito forte na interface (VIDAKIS et al, 1997)

A análise dos resultados são estabelecidas pela norma VDI 3824. São avaliados o tamanho e o tipo da camada deslocada ao redor de uma impressão no conjunto revestimento / substrato sendo comparada com uma série de imagens, ilustradas na Figura 23.

Figura 23: Avaliação da adesão de acordo com as classificações apresentadas pela a diretriz VDI 3824.



Fonte: VEREIN DEUTCHER INGENIEURE (2001).

De acordo com a norma, é considerado que ocorreu uma perfeita deposição do filme quando se observa padrões entre os apresentados pelas classes HF1 até HF3. Acima da classe HF4 é considerado que o filme não teve uma perfeita adesão e, conseqüentemente, existe deslocamento da camada depositada (VEREIN DEUTCHER INGENIEURE, 2001). Ou seja, os resultados são considerados aceitáveis quando:  $HF \leq 4$ .

Este teste de análise de adesão possui como principais características:

- Análise rápida e fácil;
- Permite a classificação qualitativa do conjunto do revestimento / substrato;
- Não é adequado para a comparação de diferentes sistemas de revestimento / substrato;

Para a realização deste ensaio, fez-se uso de um durômetro Pantec modelo RASN, com ponta cônica de diamante, utilizando ensaio de dureza Rockwell C, conforme norma VDI 3824, ilustrado na Figura 24, do CAMEGI da Universidade da Região de Joinville (Univille), com carga de 150 kgf. Após a realização das identações, foi utilizado um esteroscópico para realização das análises do perfil das mesmas.

Figura 24: Durômetro empregado para o ensaio de adesão.



Fonte: Autor (2015).

### 3.4.6. Microscopia Óptica e Esteroscópio

A Microscopia óptica, consiste em uma técnica de observação de objetos e sistemas com ampliações de algumas dezenas até milhares de vezes das dimensões físicas, com valores entre 10X a 1500X (MANSUR, 2015). No presente trabalho a técnica de microscopia óptica e estereoscopia foi utilizada no sentido de observar os resultados obtidos com as técnicas de caracterização de adesão e desgaste, tendo em vista que permitem um aumento em menor escala.

Um microscópio óptico Pan Tec (Figura 25), localizado no CAMEGI (Centro de Aplicação Mecânica e Gestão Industrial) da Universidade da Região de Joinville (Univille) com aumentos de 50X, foi utilizado para a realização de análises complementares de ensaios de adesão. Para a captura das imagens fez-se uso do software Dino Capture 2.0.

Figura 25: Microscópio utilizado para análise de microscopia óptica.



Fonte: Autor (2015).

Além disso, um estereoscópio óptico Leica MZ95 (Figura 26), do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UDESC, foi utilizado para a realização das análises das pistas de desgaste e das identações dos ensaios de adesão que serão discutidos na sequência.

Figura 26 Esteroscópio óptico Leica MZ95.



Fonte: Autor (2015).

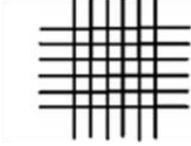
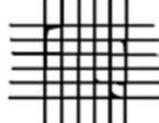
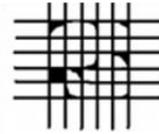
### 3.4.7. Ensaio de Aderência Por Meio de um Teste de Fita Adesiva

O teste de adesão por fita adesiva (*tape test*) possibilita a determinação qualitativa da aderência do filme ao substrato de forma simples e rápida e é largamente utilizado na indústria.

Este ensaio é baseado na norma ASTM 3359 (ASTM, 1997), que define para realização do teste a necessidade de realizar cortes no revestimento aderido ao substrato em sua superfície e, na sequência, aplicar uma fita adesiva (modelo Filamentosa Scotch 8809) sobre a região e avaliar o desprendimento do revestimento de forma visual. A determinação da resistência de adesão será avaliada comparando a quantidade de revestimento que se aderiu a fita adesiva, levando em consideração a escala que permite a classificação da adesão dentro de um valor estabelecido de acordo com a norma (WOLFF, 2007).

O método utilizado consiste no ensaio com corte em grade. Neste método de ensaio é realizada uma série de cortes formando uma grade entre eles (MUDRY, 2011). O nível de adesão do filme é determinado de acordo com a parte do material depositado que se aderiu a fita adesiva. Para a confecção da grade são realizados cortes retos e paralelos uns aos outros com até 20 milímetros de comprimento espaçados em 1 milímetro. Após a realização desta etapa, a mesma quantidade de cortes é realizada perpendicularmente as anteriores. Com o término dos cortes, deve ser colada uma fita adesiva sobre a região onde se deseja analisar. Após um tempo de 60 segundos, a fita adesiva deve ser removida rapidamente formando um ângulo de 90 graus com a superfície onde estava fixada. Para os níveis de classificação e descolamento do filme é utilizada a Tabela 2 como padrão de comparação.

Tabela 2: Classificação do grau de adesão, adaptado da norma ASTM 3359.

Classificação	Porcentagem de área removida	Superfície de área com grade
5B	0%	
4B	Menos de 5%	
3B	5% a 15%	
2B	15% a 35%	
1B	35% a 65%	
0B	Mais de 65%	

Fonte: ASTM (1997).

Os resultados obtidos por este ensaio possuem grande influência das variáveis de teste, sendo elas: velocidade de retirada da fita e ângulo de retirada. Logo, este método gera resultados que podem apresentar discrepâncias, dependendo do operador que realiza o ensaio.

#### 3.4.8. Teste de Adesão Utilizando Álcool

Este teste tem como objetivo analisar se a peça sofrerá escamações, esfoliações ou perderá o brilho na situação de limpeza. Seu procedimento consiste em aplicar álcool em um pedaço de algodão e friccionar a peça. Após isso, verifica como a superfície da peça reagiu ao teste. Trata-se de uma técnica simples mas usual na indústria para avaliação de superfícies metalizadas.

#### 4. RESULTADO E DISCUSSÕES

A realização do trabalho experimental baseou-se na obtenção filmes finos de alumínio sobre substratos de ABS pela técnica de TMS variando-se alguns parâmetros de deposição como pressão, corrente e tempo de metalização. Além disso, foi realizado um estudo de um revestimento comercialmente empregado no setor automotivo a fim de avaliar as diferenças entre os filmes obtidos pelas diferentes técnicas. Com objetivo de fazer uma varredura de parâmetros para iniciar o estudo, foram depositados filmes finos com diferentes condições, utilizando-se resultados de trabalhos previamente realizados. A Tabela 3 apresenta os parâmetros empregados neste estudo inicial para a deposição de alumínio nas amostras de ABS.

Tabela 3: Parâmetros iniciais utilizados para a metalização das amostras utilizando a técnica Triodo Magnetron Sputtering.

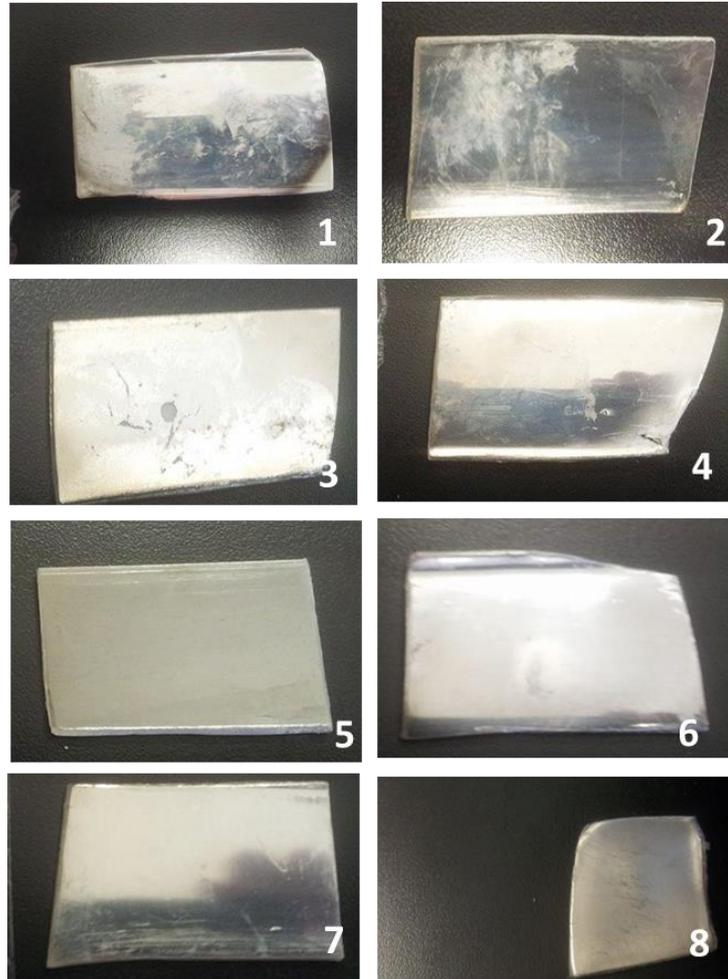
Amostra	Tempo (minutos)	I(A)	Pressão (mTor)	Voltagem (V)	Temperatura °C	F(Ar) SCCM
1	2	1	2	516	37	3,2
2	2	0,5	2,2	236	35	3,2
3	5	1,5	2,6	566	35	3
4	3	1	2,3	247	31	3,1
5	2	0,25	2	252	30	3,3
6	2	0,75	2,5	507	30	3,7
7	2	0,75	2	238	31	3,4
8	4	0,75	2	240	33	3

Fonte: Autor (2015).

Com os parâmetros apresentados anteriormente, foram obtidas as 8 amostras ilustradas na Figura 27. Fica evidente que a variação destes parâmetros teve influência na aparência do filme e na adesão do mesmo ao substrato. A amostra 3, por exemplo, degradou com o aumento da temperatura, causando assim problemas no aspecto visual do filme de alumínio, deixando-o escurecido. Este fato está associado principalmente ao tempo de deposição que foi elevado (da ordem de 5 minutos), evidenciando que esta não é uma condição favorável para ser empregada nos processos de metalização subsequentes. A partir das condições utilizadas

pela amostra 6 verificou-se uma significativa melhora nas propriedades superficiais dos revestimentos, sendo este o motivo pelo qual os parâmetros de metalização adotados para o estudo seguinte permearam sob estas condições, como pode ser observado na Tabela 4.

Figura 27: Amostras obtidas através do estudo primário para variação de parâmetros.



Fonte: Autor (2015).

Tabela 4: Parâmetros utilizados para a metalização das amostras utilizando a técnica Triodo Magnetron Sputtering.

Amostra	Tempo (minutos)	I(A)	Pressão (mTor)	Potência (W)	Voltagem (V)	Temperatura °C	F(Ar) SCCM
1	2	0,5	1,6	404	538	28	2,4
2	2	0,75	3,5	362	483	28	4
3	2	0,75	3,5	355	473	30	4,9
4	1	0,75	3,5	357	476	27	4,8
5	1,5	0,75	3,5	357	476	27	4,8
6	2	0,75	1	429	572	33	0,9
7	0,5	0,75	3,5	347	463	23	5,4
8	4	0,75	3,5	350	467	29	4,6
9	2	0,75	2	385	513	30	2,5
10	3,5	0,75	3,5	350	466	28	4,6
11	3	0,75	3,5	353	471	30	4,8
12	2,5	0,75	3,5	353	470	28	4,8

Fonte: Autor (2015).

As amostras obtidas e identificadas na Tabela 4 foram caracterizadas por diferentes técnicas com o objetivo de investigar a influência dos parâmetros pressão, corrente e tempo de metalização nas propriedades dos revestimentos. Além disso, fez-se, paralelo a este estudo, uma análise comparativa em cada técnica de caracterização, da amostra tomada como referência, ou seja, do filme de cromo comercialmente utilizado na indústria automotiva, confeccionada pelo processo de eletrodeposição. Esta comparação permite analisar as diferenças existentes entre o processo empregado industrialmente e o processo de magnetron sputtering e sua viabilidade na indústria automotiva.

#### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na sequência são apresentados os principais resultados das caracterizações das amostras realizados pelas diferentes técnicas de análise de superfície.

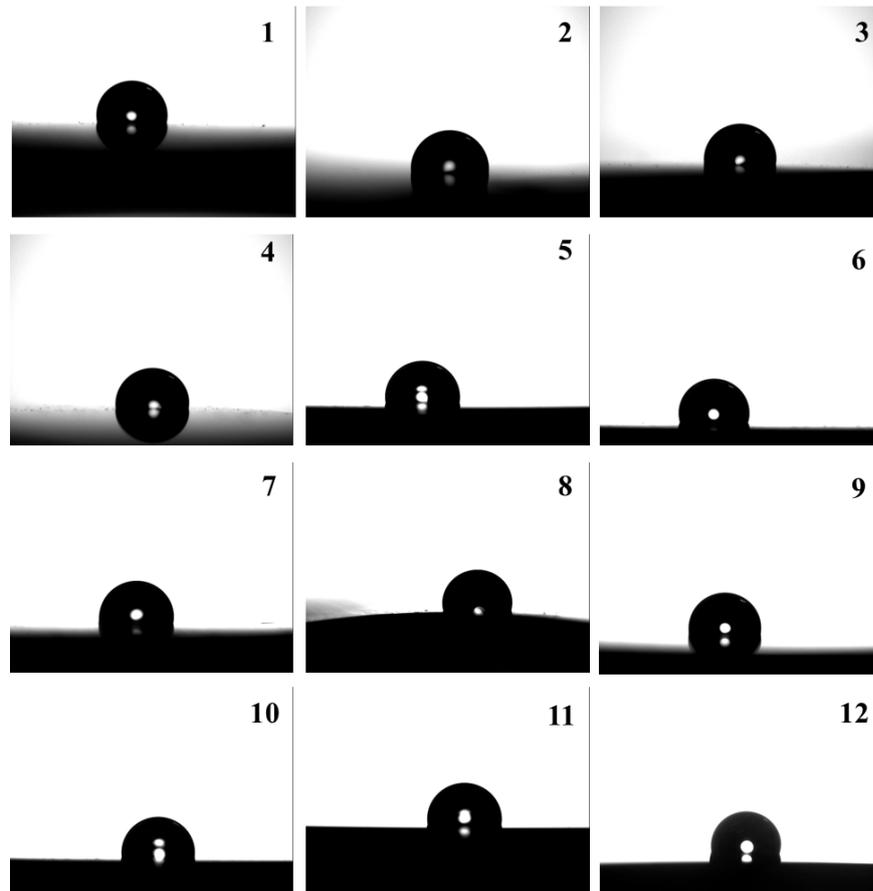
##### 4.1.1. Ângulo de Contato

A realização da medição deste parâmetro teve o objetivo de caracterizar indiretamente propriedades ópticas e rugosidade.

A molhabilidade foi estudada a partir de medições do ângulo de contato entre a superfície e a gota do teste.

A Figura 28 apresenta os perfis das gotas, capturados pela câmera em um ensaio de ângulo de contato para as 12 amostras listadas na Tabela 04.

Figura 28: Perfil das gotas das 12 amostras obtidas na medição do ângulo de contato.



Fonte: Autor (2015).

A partir do perfil da gota, capturado pela câmera do goniômetro, o software realiza as medições de ângulo de contato para cada substrato.

Foram medidos o ângulo de contato em 13 amostras, em que a amostra 0 (retirada da grade já metalizada com cromo) é a que utiliza o processo de metalização por eletrodeposição. Foi realizada uma média para os ângulos a esquerda e a direita da gota, sendo os valores demonstrados na Tabela 5.

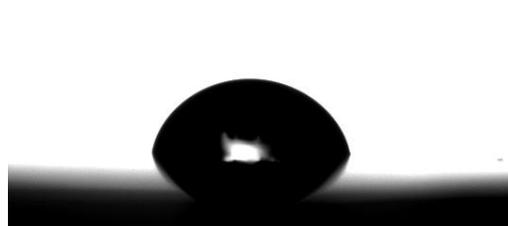
Tabela 5: Dados do ângulo de contato para as 12 amostras estudadas.

Amostra	Ângulo de contato		
	Esquerdo	Direito	Média
0	84,402	84,732	84,556
1	98,114	97,584	97,85
2	95,356	95,346	95,348
3	97,244	97,976	97,614
4	97,206	97,626	97,416
5	95,614	95,61	95,618
6	102,102	102,546	102,33
7	98,588	99,086	98,838
8	98,6	98,486	98,542
9	100,686	100,43	100,554
10	99,01	99,674	99,348
11	97,508	97,264	97,396
12	96,598	96,108	96,352

Fonte: Autor (2015).

A amostra 0 (filme de cromo), confeccionada pelo processo comercial, possui os menores valores de ângulo, apresentando carácter mais hidrofílico, como pode ser observado na Figura 29. As amostras de 1 a 12 apresentam-se com um formato hidrofóbico, apresentando ângulos de contato mais elevados, acima de 95°.

Figura 29: Perfil da gota obtida para medição do ângulo de contato na amostra comercial.



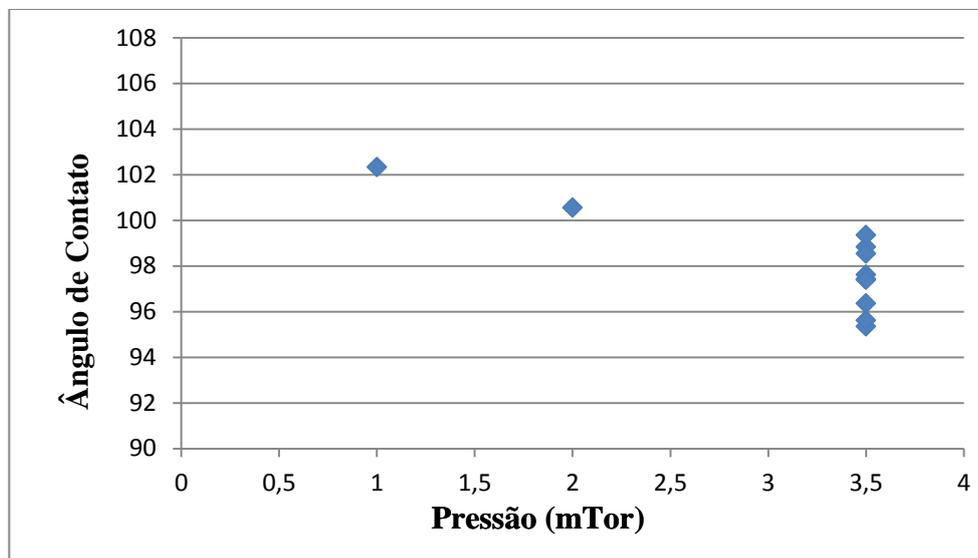
Fonte: Autor (2015).

De acordo com estudos realizados por Luz et al. (2008), os principais fatores que podem afetar o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido são: rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre líquido e o sólido, atmosfera do ensaio, tempo e a temperatura. As diferenças entre os filmes, provenientes das diferentes condições de deposição, promovem as alterações nas condições superficiais dos

mesmos e conseqüentemente da energia de superfície e do ângulo de contato apresentado por eles.

A análise do ângulo de contato em função da pressão do gás de trabalho utilizado e do tempo de deposição permite avaliar se houve influencia destes parâmetros de metalização nas propriedades do filme obtido. O Gráfico 3 apresenta o comportamento dos revestimentos obtidos com mesma corrente e tempo de deposição, porém com pressões diferentes em função do ângulo de contato.

Gráfico 3: Comportamento de revestimentos obtidos com pressões diferentes em função do Ângulo de Contato.



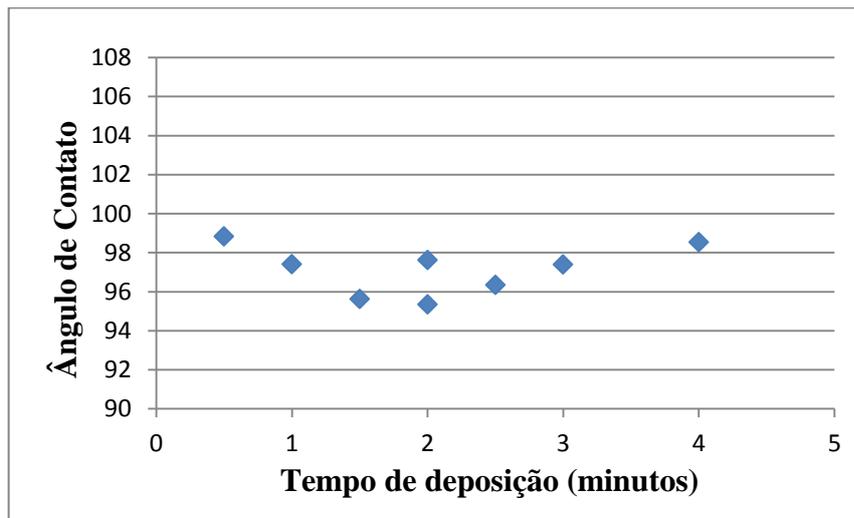
Fonte: Autor (2015).

Analisando o gráfico conclui-se que para valores de pressão mais elevados os valores de ângulo de contato são inferiores, demonstrando que a superfície tende a apresentar características mais hidrofílicas com o acréscimo da pressão. Uma das explicações para esse fato seria uma possível alteração da rugosidade da superfície, entretanto, para comprovação desta suposição seria necessário realizar a medida desta propriedade.

De acordo com os estudos de Ferreira (2011), a pressão elevada do gás de trabalho possibilita que se obtenha valores de livre caminho médio dos átomos que chegam ao substrato pequenos, ou seja, os átomos que são removidos do alvo ficam com pouca energia durante o percurso do alvo até o substrato, atingindo-o com uma baixa energia cinética. Desta forma a densificação e aderência dos átomos de alumínio ao substrato fica prejudicada, tornando a superfície mais rugosa e conseqüentemente mais hidrofílica.

Por outro lado, fez-se uma análise de filmes finos depositados sob mesma pressão (3,5mTorr) e corrente, porém com tempos de metalização diferentes. Neste sentido, verificou-se a influência da espessura dos filmes na alteração do ângulo de contato, sendo este comportamento apresentado no Gráfico 4.

Gráfico 4: Comportamento de filmes de alumínio depositados com diferentes tempos de deposição em função do ângulo de contato.



Fonte: Autor (2015).

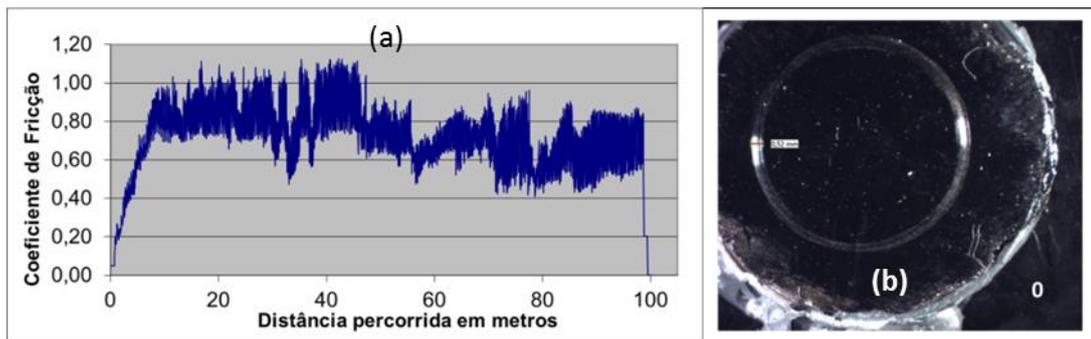
O comportamento apresentado pelo Gráfico 4 demonstra, que o ângulo de contato não é alterado significativamente em função da espessura, ou seja, do tempo de deposição. Isto se deve ao fato de esta propriedade ser relativa ao material do revestimento e das propriedades do recobrimento, que acompanha a superfície. Como os demais parâmetros de metalização foram equivalentes, o que pode ter alterado o ângulo de contato foi a rugosidade do filme que foi sendo reduzida ao passo que o filme foi sendo espessado, com o aumento do tempo de deposição, como pode ser observado para o filme depositado durante 4 minutos.

#### 4.1.2. Teste Pino-Disco

Os ensaios de pino-disco foram realizados com o intuito de avaliar o comportamento tribológico dos revestimentos de alumínio, tendo sido realizados à temperatura ambiente. O objetivo deste ensaio é verificar a capacidade dos revestimentos suportarem o atrito com particulados e outras superfícies, uma vez que pretende-se aplicar tais materiais na indústria automotiva em diversos artefatos/componentes.

A Figura 30 mostra o resultado do teste de desgaste em pino-disco do revestimento de cromo comercial (amostra 0) onde são relacionados os parâmetros de distância percorrida em metros versus o coeficiente de fricção e ao lado a imagem da pista de desgaste obtida por meio de um estereoscópio com aumento de 3,2X.

Figura 30: (a) Relação do coeficiente de atrito versus a distância percorrida em metros para a amostra 0; (b) detalhe da pista de desgaste obtido por meio de um estereoscópio óptico.

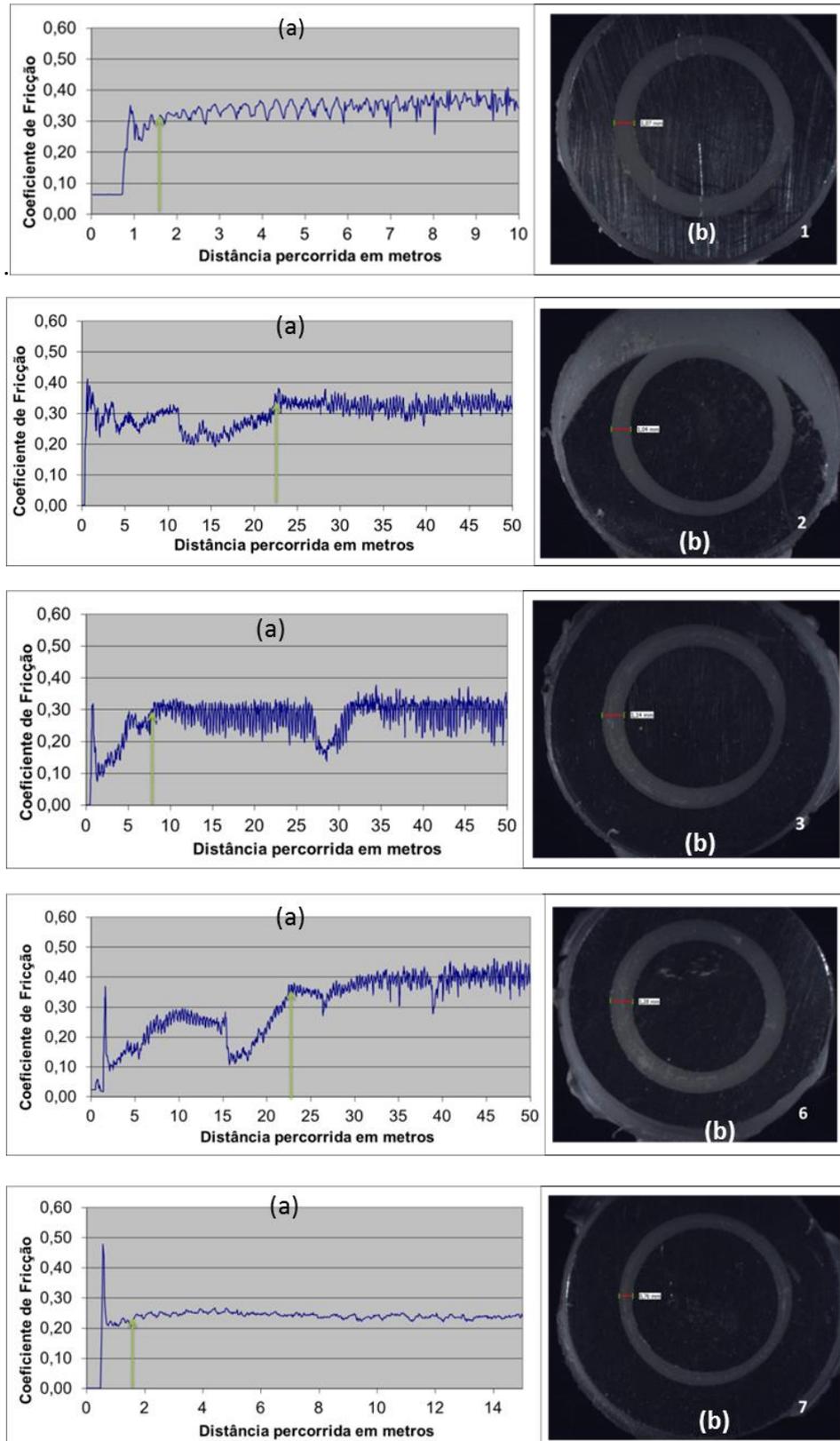


Fonte: Autor (2015).

O ensaio de desgaste foi realizado para uma distância de 100m, sendo que para esta distância não se verificou o rompimento da camada do filme de cromo (amostra 0), que atingiu valores de coeficiente de atrito da ordem de 0,8. Para este ensaio a pista de desgaste não ficou muito evidente, como pode ser observado na Figura 30(b) e atingiu a largura de  $0,52\mu\text{m}$ .

A Figura 31 apresenta o comportamento das amostras 1, 2, 3, 7 e 6 onde estão relacionados os parâmetros da distância percorrida em metros versus o coeficiente de fricção e as respectivas pistas de desgaste.

Figura 31: (a) Relação do coeficiente de atrito versus a distância percorrida em metros para as amostras 1, 2, 3, 6 e 7; (b) detalhe da pista de desgaste obtido por meio de um estereoscópio óptico.



Fonte: Autor (2015).

Nos gráficos da Figura 31 estão indicados os pontos onde julga-se que houve o rompimento dos revestimentos metálicos, sendo este ponto proporcional a espessura do filme e também as condições de deposição.

No gráfico apresentado pela amostra 1 não é possível identificar com precisão o ponto de rompimento do revestimento metálico, entretanto é assumido que o mesmo ocorreu logo no início do teste, uma vez que o perfil da curva é alterado após o ponto indicado, demonstrando que a partir daquele ponto está sendo medido o valor do coeficiente de atrito do substrato. Esta observação também é reforçada pelo fato de a calota de desgaste demonstrar o rompimento do filme já nos primeiros momentos do ensaio, apresentando valores da ordem de  $1,04\mu\text{m}$ .

Para a amostra 2 é possível visualizar que no início ocorre um pico nos valores do coeficiente de fricção devido ao atrito estático. O rompimento do filme ocorre por volta de 23 metros, após isso é possível constatar que os valores para o coeficiente de fricção tornam-se constantes, demonstrando que a esfera já atingiu contato direto com o polímero.

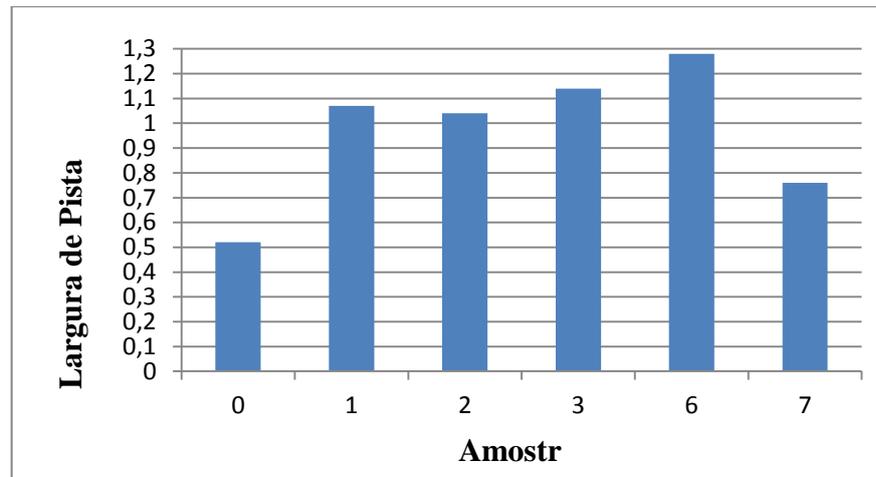
O comportamento da amostra 3 demonstra que o filme sofreu um rompimento por volta de 30 metros após o início do teste. No início ocorre a variação do seu coeficiente de fricção e após certo período o mesmo se estabiliza.

Para a amostra 6, o valor do coeficiente de fricção tornou-se constante por volta de 23 metros, indicando o rompimento do filme .

Para a amostra 7 ocorreu um comportamento diferente, pois o coeficiente de fricção se comportou de uma forma constante desde o início do teste, indicando que o filme já havia rompido por volta de 1,8 metros. Possivelmente este comportamento se deve ao fato de o filme ser muito fino, uma vez que fora depositado por apenas 0,5min, levando o contrapeso do processo de medida de desgaste atingir o substrato de forma muito acelerada.

As imagens das pistas de desgaste permitiram obter a largura das mesmas e verificar a relação deste valor com alguma propriedade do revestimento. Os valores apresentados para a largura de pista (ilustrados no Gráfico 5) possuem relação com o tempo de deposição, pois quanto maior for o tempo maior será a quantidade de material depositado sobre o substrato de ABS.

Gráfico 5: Largura de Pista para as diferentes amostras ensaiadas.



Fonte: Autor (2015).

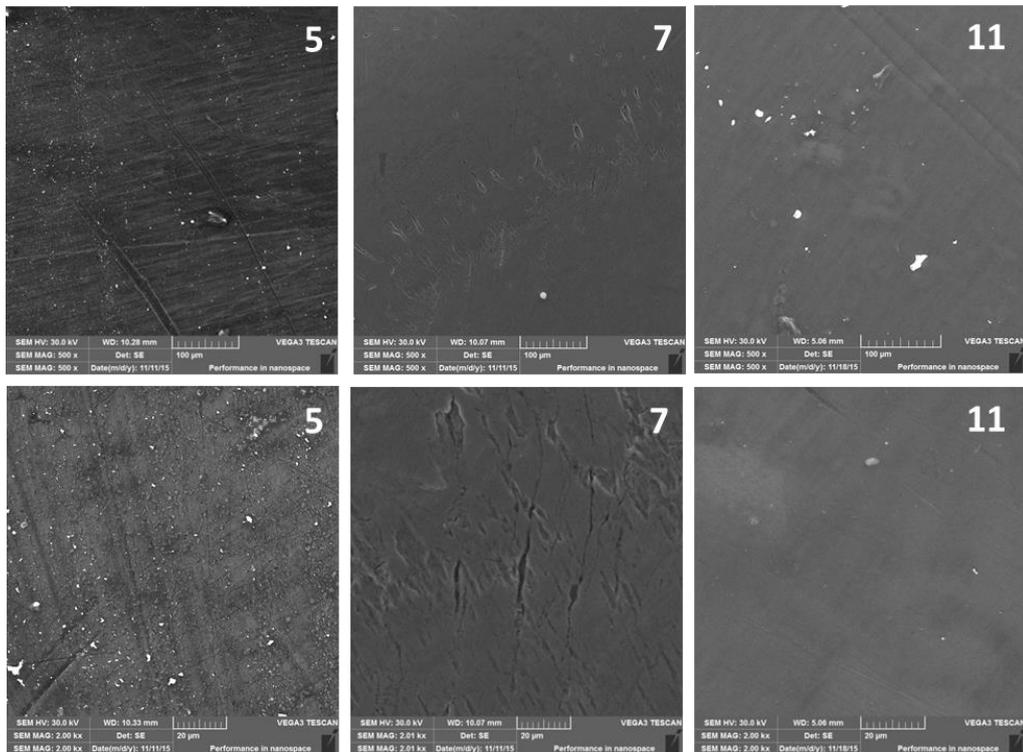
Observou-se que a esfera utilizada no teste de pino-disco tende a percorrer maiores distâncias sobre o substrato antes que venha a rompê-lo quando o substrato recebeu a deposição do filme por um maior tempo.

Para se obter uma análise mais minuciosa relacionando a largura da pista de cada amostra com os demais parâmetros seria necessário realizar o teste com mais amostras, entretanto, isso ficou limitado devido as mesmas não possuírem planicidade e tamanho adequados para a realização dos testes.

#### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível avaliar a topografia da superfície dos filmes de alumínio depositados sobre os substrato de ABS e investigar a influencia dos parâmetros de deposição nas características do filme. A Figura 32 apresenta as micrografias obtidas para os filmes depositados com aumentos de 500X e 2000X para alguns revestimentos.

Figura 32: Análise de MEV evidenciando a topografia do filme obtido para as amostras 5, 7 e 11 para um aumento de 500X na primeira linha e 2000X para a segunda linha.



Fonte: Autor (2015).

As micrografias apresentadas na Figura 32 tornam possível observar que os substratos de ABS analisados tiveram um recobrimento completo de sua superfície pelo filme de alumínio (UEDA et al., 2003). As partículas apresentadas na superfície do filme são possíveis impurezas externas.

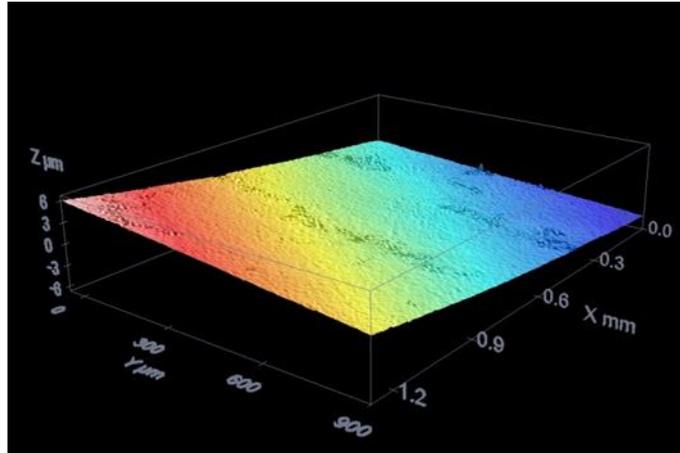
A amostra 7 ilustrada na Figura 32, com um aumento de 2000X, foram identificadas imperfeições devido o filme não apresentar espessura suficiente para recobrir os defeitos do substrato de ABS, sendo devido, principalmente, ao curto tempo de metalização.

#### 4.1.4. Microscopia Óptica Confocal

Análises de microscopia óptica confocal foram realizadas sobre os revestimentos de alumínio com o objetivo de investigar a influencia dos parâmetros de deposição na rugosidade da superfície. Por meio desta análise busca-se realizar uma correlação da rugosidade com os dados de ângulo de contato encontrados e relacionar tais resultados com as propriedades ópticas superficiais dos revestimentos. Inicialmente verificou-se a rugosidade da amostra 0 (filme de cromo), depositada por processo convencional. A Figura 33 apresenta a topografia

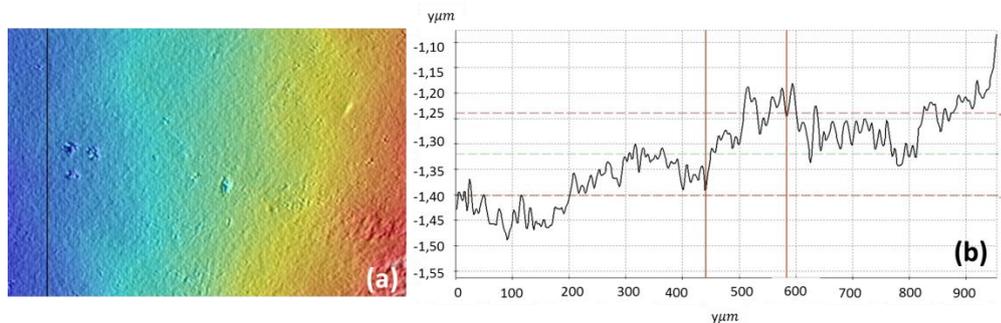
da superfície desta amostra em 3D obtida por microscopia confocal. Além disso, na Figura 34, pode-se verificar em detalhe, a superfície desta mesma amostra e a indicação em preto a qual refere-se ao ponto onde foi feito o perfil de rugosidade, apresentado a direita da imagem.

Figura 33: Topografia da superfície da amostra 0 obtida por microscopia confocal.



Fonte: Autor(2015).

Figura 34: (a) Imagem em 2 dimensões da amostra 0, (b) perfil de rugosidade.



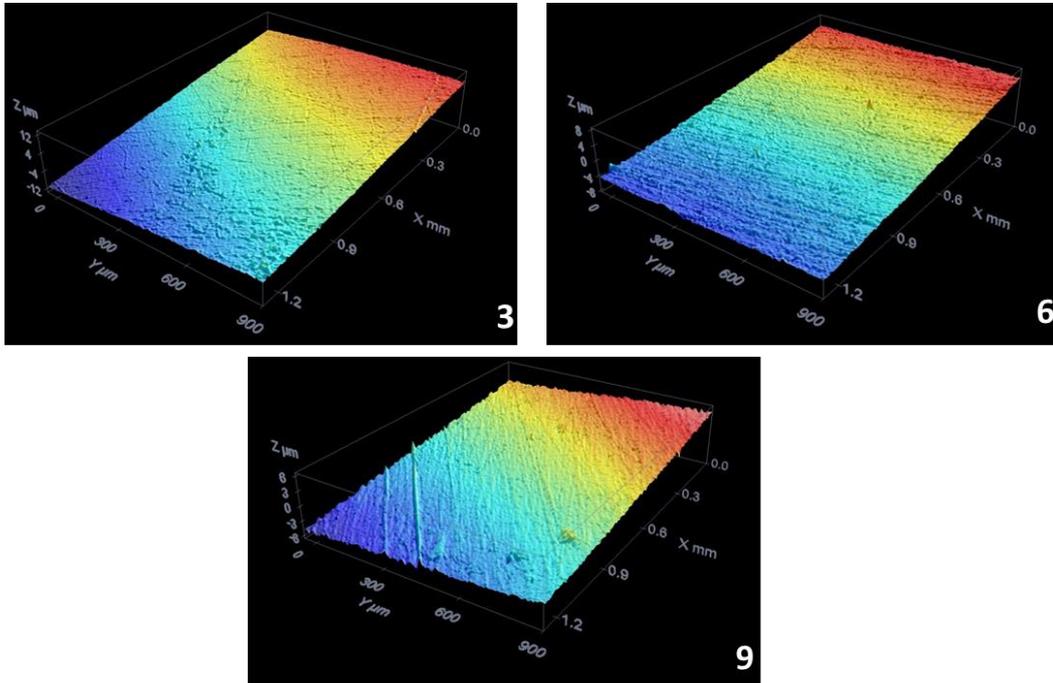
Fonte: Autor (2015)

Das imagens pode-se observar que a rugosidade do filme de cromo foi da ordem de  $1,3543\mu m$ . Entretanto, verifica-se uma grande dispersão dos resultados de rugosidade nos diferentes pontos da amostra, que pode ser justificado pela dificuldade de manejo na utilização do equipamento e da utilização do software de análise.

Com relação aos filmes de alumínio, com o objetivo de investigar se o comportamento evidenciado pelas amostras apresentadas no Gráfico 3 pode estar relacionado à rugosidade, selecionou-se 3 amostras depositadas nas mesmas condições de metalização (corrente 0,75A, tempo de 2min) e sob pressões diferentes: 3, 6 e 9 e por meio da análise de Microscopia Óptica Confocal realizou-se o mesmo procedimento que o empregado para a amostra 0.

Na Figura 35 é possível observar um conjunto de imagens referentes a topografia de superfície em 3D para as amostras 3,6 e 9, respectivamente.

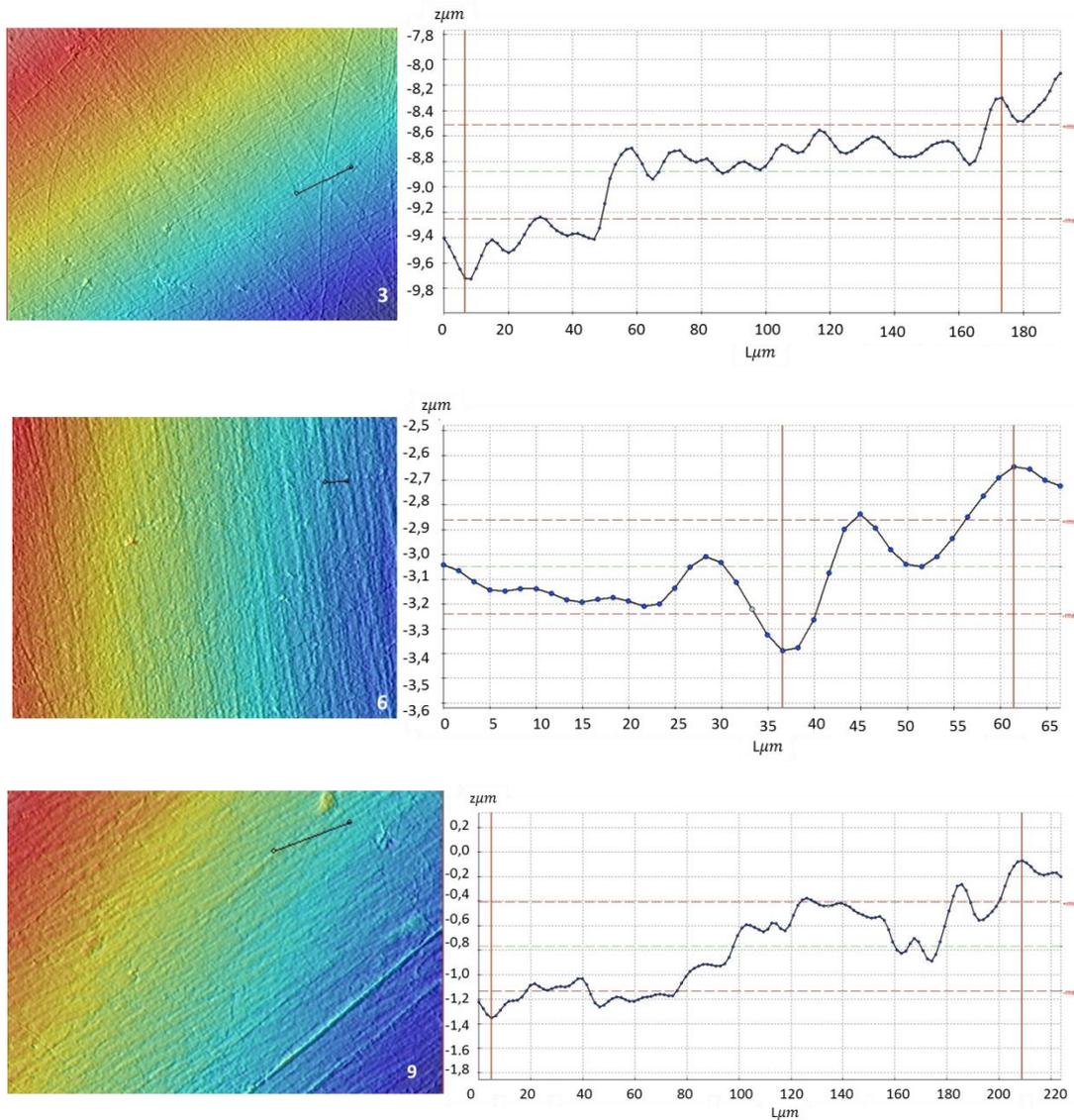
Figura 35: Topografia da superfície das amostras 3,6 e 9 respectivamente.



Fonte: Autor (2015).

A Figura 36 apresenta o detalhe da amplificação da imagem da superfície de cada uma das amostras em 2 dimensões em conjunto com gráfico ilustrando o perfil da linha preta em destaque.

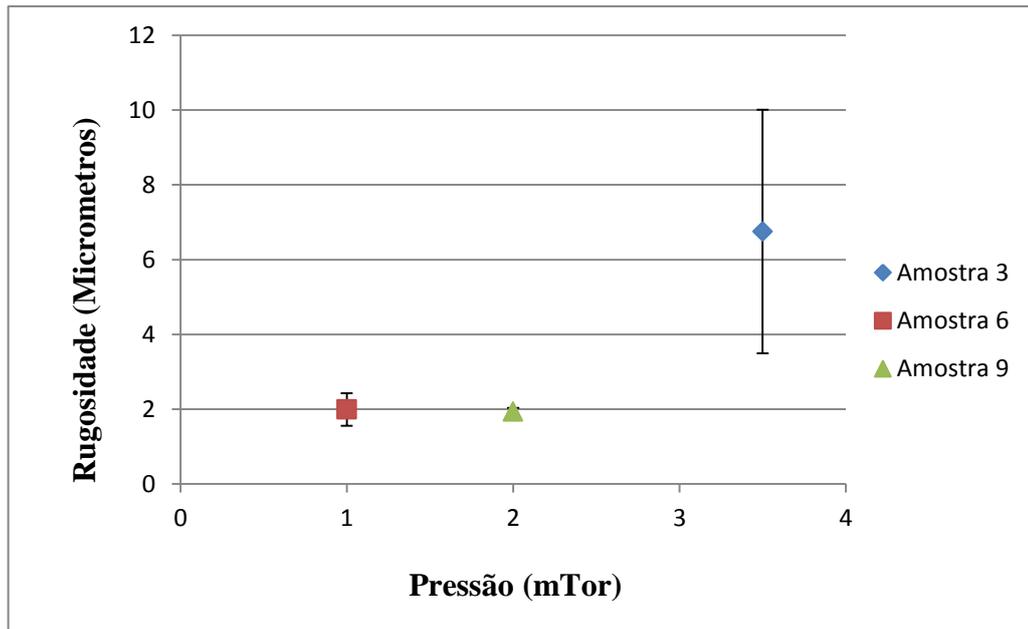
Figura 36: Imagem em 2 dimensões e perfil de altura para as amostras 3,6 e 9 respectivamente.



Fonte: Autor (2015).

De acordo com as Figuras 35 e 36 pode-se verificar que o revestimento das amostras analisadas acompanha a topografia e defeitos do substrato, recobrando toda a superfície. Como pode ser observado no gráfico de rugosidade, o perfil não ficou bem definido ao longo da distância analisada, entretanto, um valor aproximado da rugosidade média pôde ser obtido para cada uma das amostras. A dificuldade de obtenção deste perfil recai, como no caso da amostra 0, na falta de planicidade das amostras e ainda dificuldade de manuseio do equipamento e utilização do software de análise. O comportamento da rugosidade dos filmes de alumínio em função da pressão do gás de trabalho utilizado pode ser observado no Gráfico 6.

Gráfico 6: Rugosidade das amostras 3,6 e 9 em função da pressão do gás de trabalho.



Fonte: Autor (2015).

Por meio do Gráfico 6 é possível observar que para pressões mais elevadas verifica-se uma tendência ao aumento da rugosidade. Pode-se associar este comportamento àquele observado no Gráfico 3, onde para pressões mais altas, os valores de ângulo de contato foram menores, devido ao fato de as partículas ejetadas do alvo perderem energia ao longo de sua trajetória até o substrato, reduzindo assim seu livre caminho médio, e conseqüentemente, sua energia, afetando a uniformidade da superfície dos revestimentos obtidos por sputtering.

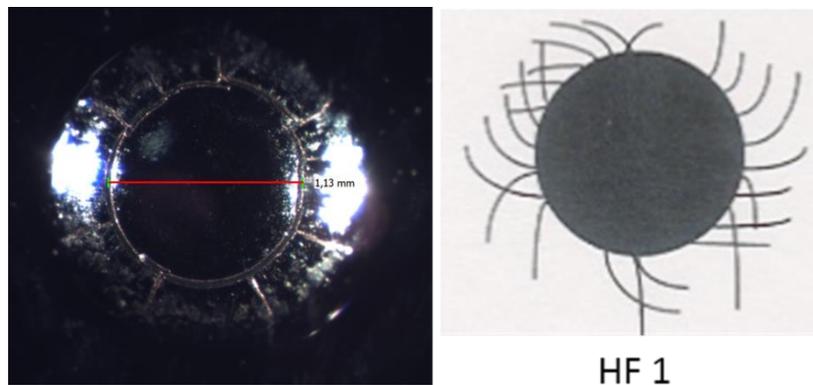
Um estudo mais aprofundado e com um maior número de amostras se faz necessário para uma avaliação mais conclusiva utilizando esta técnica, entretanto, verifica-se que o processo de metalização influi na rugosidade do revestimento e também que os parâmetros de deposição, e principalmente, a energia com que as partículas chegam ao substrato, influem diretamente nas propriedades ópticas dos recobrimentos metálicos obtidos.

#### 4.1.5. Teste de Aderência por Penetração

Para avaliar a aderência dos filmes de alumínio sobre o substrato de ABS foi realizado um teste de penetração por indentação e comparado o resultado com um padrão normatizado. Inicialmente, fez-se o teste na amostra 0 (filme de cromo), depositado pelo processo convencional. Na Figura 37 é apresentado o resultado qualitativo do teste de aderência pela aplicação de uma força de 150 kgf. Como pode ser observado na figura, pode-se verificar a

formação de trincas radiais, ao longo da impressão. Por comparação ao método de avaliação qualitativo imposto pela norma VDI 3824, pode-se dizer que a amostra 0 apresenta-se semelhante ao padrão HF1, como apresentado na imagem a direita do resultado, retirado da norma VDI 3824 (VEREIN DEUTCHER INGENIEURE, 2001). . Observando o resultado pode-se dizer que para a carga de 150 kgf, o conjunto filme substrato de cromo depositado pelo método convencional apresenta aderência que segue os padrões adequados, dentro da norma avaliada, mesmo tendo apresentado um significativo trincamento do filme depositado.

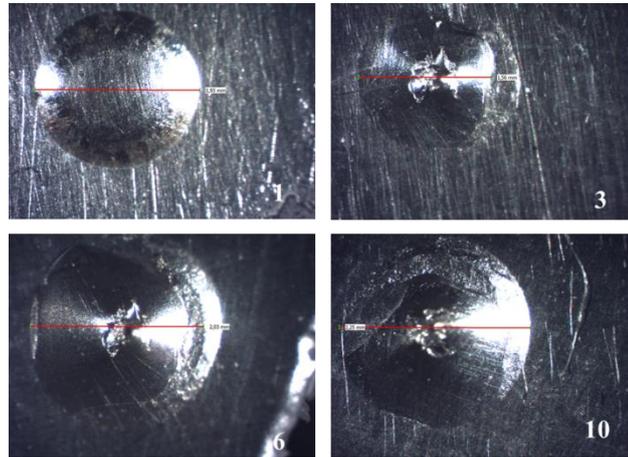
Figura 37: Teste de aderência por aplicação de força constante 150 kgf para a amostra 0 e comparação com padrão da norma VDI 3824.



Fonte: Autor (2015).

Realizando-se os mesmos testes para os filmes de alumínio, verificou-se um comportamento bastante distinto do apresentado pela amostra de cromo, como pode ser observado na Figura 38, no qual são apresentados os resultados qualitativos do teste de aderência por aplicação de uma força de 150 kgf para as amostras 1,3,6 e 10.

Figura 38: Teste de aderência por aplicação de força constante 150 kgf para as amostras 1, 3, 6 e 10.

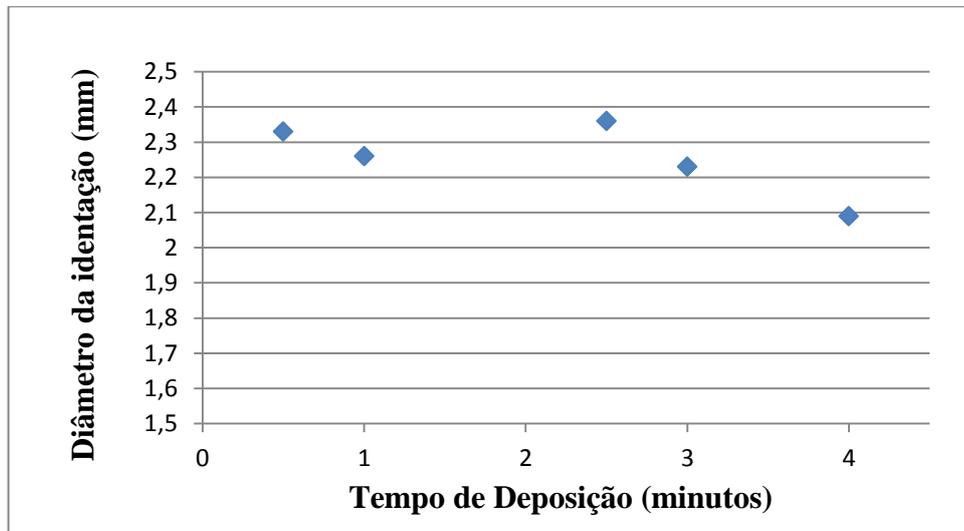


Fonte: Autor (2015).

Ao contrário do observado para o filme de cromo, não se verifica ao redor da indentação, trincas no revestimento, apenas o rompimento do mesmo no centro. Este fato indica uma forte adesão do filme ao substrato em todas as condições estudadas, demonstrando o potencial da técnica de sputtering para as aplicações nas quais são necessárias forte adesão do revestimento ao substrato e também a adequada seleção dos parâmetros de deposição para obtenção dos mesmos. Como não foram observadas trincas ao redor da indentação, não é possível comparar os resultados obtidos para os filmes de alumínio com os apresentados pela norma VDI 3824, apresentado na Figura 23. Entretanto, como foi observado o comportamento previsto na norma para o filme de cromo verifica-se a viabilidade de utilização da mesma para este tipo de análise. Por outro lado, os filmes de alumínio apresentaram um comportamento em termos de adesão isento de trincamento, não previsto na norma, que se deve a característica dúctil deste material e também pela a espessura do revestimento.

A fim de correlacionar algum dos parâmetros de metalização com os resultados do teste de aderência por indentação fez-se a medida da profundidade da indentação em cada um dos revestimentos ensaiados. No Gráfico 7 é apresentado o comportamento do diâmetro da indentação em função do tempo de metalização, para os filmes depositados sob as mesmas condições (corrente de 0,75A, pressão de 3,5mtorr).

Gráfico 7: Diâmetro de Identação em função do Tempo de Deposição.



Fonte: Autor (2015).

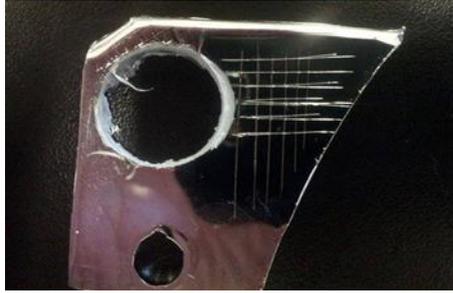
Pelo gráfico pode-se observar que o comportamento não é muito alterado em função do tempo de metalização, entretanto, há uma tendência que para filmes mais espessos, ocorra uma redução no valor da indentação, uma vez que está sendo aumentada a espessura do revestimento. Cabe ressaltar que o filme foi depositado sobre uma superfície polimérica e que quanto mais espesso o filme menor a contribuição das características do substrato neste ensaio e maior as do filme, sendo este possivelmente o comportamento apresentado no gráfico.

#### 4.1.6. Teste de aderência por Fita Adesiva

Outra forma de quantificar a adesão dos revestimentos metálicos ao substrato polimérico foi a utilização de um ensaio comumente empregado na indústria conhecido como teste de aderência por fita adesiva (*tape test*). Este ensaio de aderência permite qualificar a adesão do filme ao substrato e facilitar a detecção e a análise devido as imperfeições que são geradas durante o processo de riscamento de arrancamento da fita adesiva. A realização dos ensaios é feita de forma que todas as amostras sejam testadas seguindo o mesmo padrão.

Como realizado para os demais ensaios, inicialmente fez-se o teste na amostra 0 (filme de cromo) depositado pelo processo convencional. Na Figura 39 pode-se observar uma imagem da amostra com os padrões de riscamento em sua superfície após a realização do ensaio de aderência.

Figura 39: Amostra 0 após o ensaio de adesão por fita.

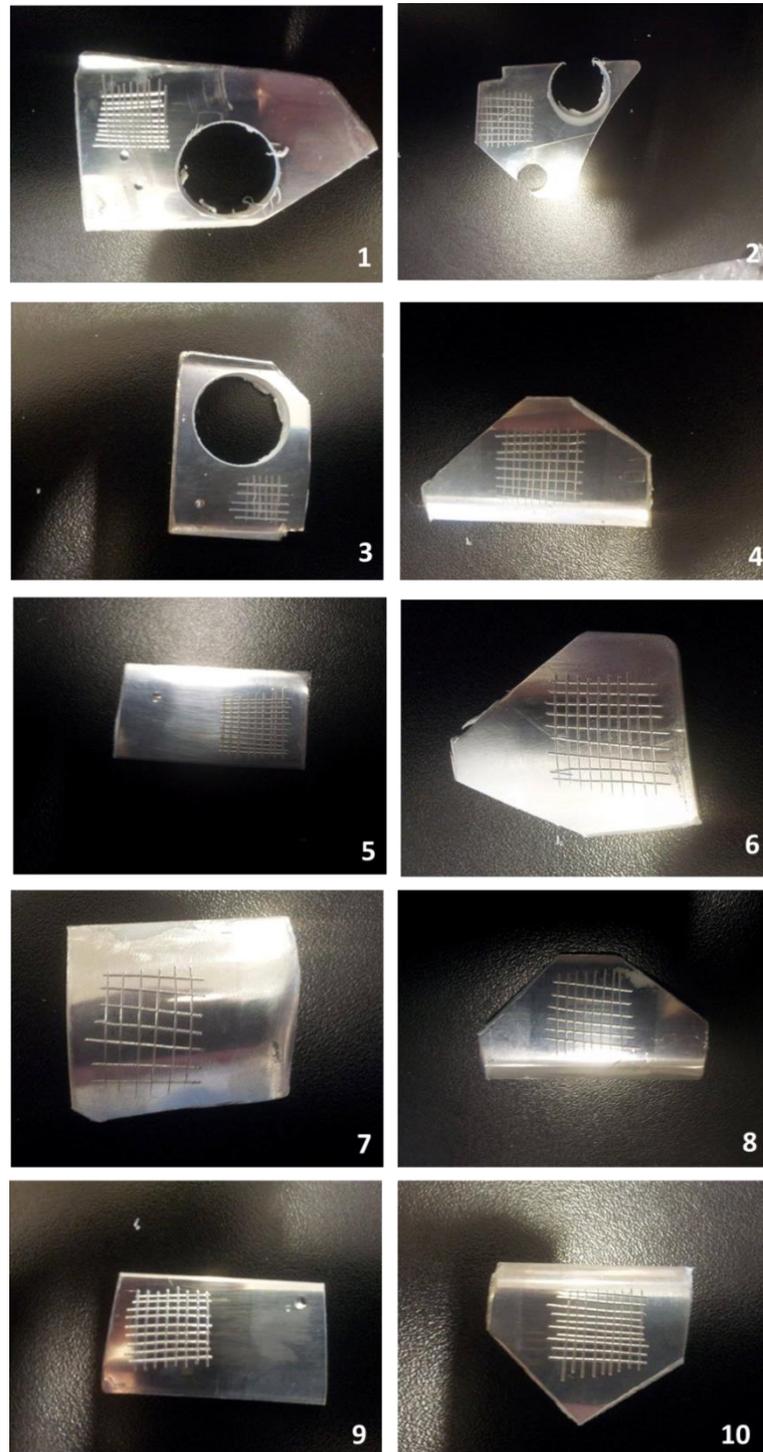


Fonte: Autor(2015).

É possível verificar que a amostra não sofreu arrancamento de material em sua superfície, garantindo, de acordo com a norma, a classificação 5B (0% de material arrancado), se comparado com a Tabela 2.

A Figura 40 apresenta a superfície dos filmes de alumínio depositados por TMS evidenciando os padrões de riscamento do teste de adesão por fita. .

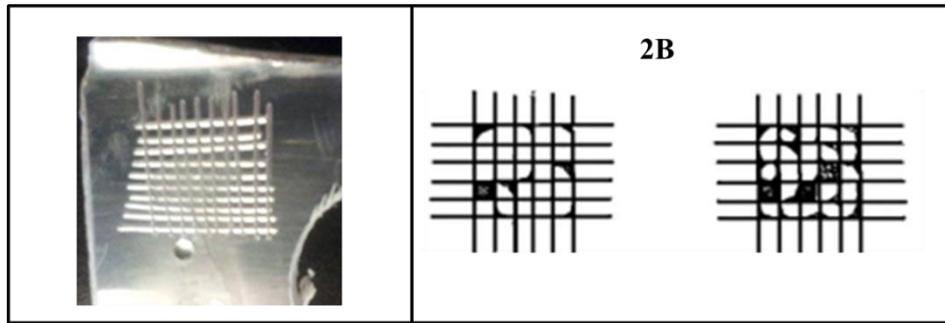
Figura 40: Superfície dos filmes de alumínio evidenciando padrão de ensaio de adesão por fita.



Fonte: Autor (2015).

Para a amostra 1, a porcentagem de material removida após o teste foi entre 15 a 35%, recebendo assim uma classificação 2B dentro das apresentadas pela Tabela 2. A Figura 41 apresenta de forma mais evidente este resultado e a comparação com padrão.

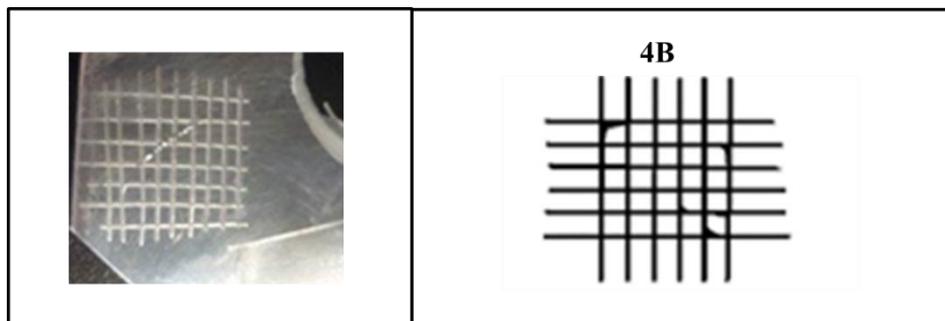
Figura 41: Comparação entre a amostra 1 e o padrão 2B.



Fonte: Autor (2015)

No caso da amostra 2, verificou-se uma pequena remoção de material, da ordem de 5%, podendo ser classificada como 4B quando comparada com a Tabela 2 da norma utilizada ASTM 3359 ASTM (1997). Este resultado pode ser melhor observado na Figura 42, no qual é apresentada a imagem do teste e o padrão correspondente.

Figura 42: Comparação entre a amostra 2 e o padrão 4B.



Para as amostras 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11 e 12 não se verificou remoção de material da superfície do revestimento após a realização do teste, permitindo classificar tais revestimentos dentro da grade 5B na Tabela 02 ASTM (1997).

Por meio do teste é possível afirmar que os revestimentos de alumínio obtidos pela técnica de TMS depositados nos substratos de ABS apresentaram significativa aderência para todas as condições estudadas. A menor aderência, apresentada pelo revestimento 1 deve-se possivelmente a menor energia das partículas devido, principalmente, a utilização de menor corrente de deposição (0,5A) e pressão (1,6mTorr), se comparado com os demais filmes. Entretanto, de forma geral, os resultados obtidos por meio desta técnica indicam que os filmes de alumínio e os parâmetros utilizados são eficientes para produção de revestimentos com boa

aderência e possíveis de serem empregados em ambientes que se necessite de elevada adesão superficial.

#### **4.1.7. Teste de Adesão Utilizando Álcool**

Uma das formas de avaliar a modificação das propriedades visuais de revestimentos metálicos é friccionar os recobrimentos com algodão embebido em álcool. Esta prática é frequentemente empregada na indústria que faz uso de superfícies metalizadas, tendo sido utilizada para todas as amostras estudadas. Após a realização deste ensaio nas amostras, tanto na amostra de cromo, quanto nas diferentes amostras de alumínio, verificou-se que a superfície de todos os filmes ensaiados mantiveram suas propriedades, não sofrendo descamação, esfoliação ou perdendo o brilho de sua superfície. Tal resultado reforça a observação de que os filmes de alumínio depositados sob as diferentes condições de metalização apresentaram grande aderência ao substrato, podendo ser empregados em diversos segmentos, inclusive no setor automotivo.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho permitiu avaliar as diferenças entre cada uma das técnicas de metalização e a viabilidade de utilização das mesmas no setor automotivo. Foi possível também, verificar que a técnica de magnetron sputtering aqui utilizada mostrou-se viável para ser aplicada no setor automotivo, pois os filmes obtidos apresentaram características de adesão e propriedades ópticas consideráveis. Além desses fatores, este processo também é menos nocivo ao meio ambiente, uma vez que não gera resíduos.

O emprego das técnicas de caracterização, tais como a análise do ângulo de contato da superfície das amostras metalizadas apresentaram características mais hidrofóbicas, diferentemente da amostra metalizada pelo processo convencional. É possível verificar que alguns fatores possuem grande relação com o comportamento de molhabilidade da superfície, características como a rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato são consideravelmente importantes. Técnicas para a caracterização da adesão do filme demonstraram que o mesmo apresenta boas propriedades, não sofrendo com descamação ou deslocamento do material depositado, possibilitando seu emprego na indústria automotiva.

Apesar de as amostras metalizadas apresentarem um brilho inferior quando comparadas à amostra de cromo, verificou-se por meio das técnicas de caracterização empregadas que essas possuem características interessantes como elevada adesão superficial. Para melhorar sua aparência e garantir sua maior durabilidade contra agentes externos, tais como particulados, seria interessante a aplicação de uma película de verniz ou tratamentos prévios utilizando plasma.

As melhores condições de metalização são encontradas para valores de pressão de 3,5 mTor, corrente de 0,75A e tempo de metalização com valores próximos a 2 minutos.

Dos estudos realizados verifica-se que os parâmetros de tratamento, como a pressão e a corrente do sistema influem diretamente nas propriedades dos revestimentos, uma vez que alteram a energia das partículas que chegam ao substrato. Desta forma, a escolha adequada destes parâmetros afeta a qualidade do filme possibilitando que o mesmo possa ser empregado em diversos segmentos inclusive no setor automotivo. Assim, com a realização do presente trabalho conclui-se que a utilização do processo de TMS para produção de filmes de alumínio para ser utilizado na indústria automotiva apresenta-se como uma alternativa interessante e a

escolha adequada dos parâmetros de processo permite a obtenção de filmes com adequada qualidade superficial e mecânica.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros baseado no estudo apresentado pode-se propor:

- Realização da análise em todas as amostras a fim de garantir que todas possuam características adequadas para serem empregadas no setor automotivo;
- Realização de um pré-tratamento com plasma no substrato polimérico afim de analisar sua influência sobre a adesão;
- Realização do ensaio de desgaste Pino-disco na amostra de ABS, afim caracterizar de uma melhor forma a influência causada pelo substrato;
- Estudo da aplicação de uma camada de verniz sobre as amostras, afim de melhorar as das mesmas;
- Confeção de novas amostras utilizando uma maior variação de parâmetros tais como pressão, corrente e tempo de deposição.

## REFERÊNCIAS

ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Características Químicas e Físicas**. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>>. Acesso em: 15 set. 2015.

ABRUNHOSA, Ricardo Pereira, **Estudo da Formação de Depósitos de Parafina em Superfícies Planas**, Dissertação de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

ASKELAND D. R; PHULÉ P. P., **Ciência e engenharia dos materiais**. V.1, Ed 1, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2008.

ASTM INTERNATIONAL. D5179-02(Reapproved 2008). **Standard Test for Measuring Adhesion of Organic Coatings to Plastic Substrates by Direct Tensile Testing** 2008.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM 3359: **Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test**. Pensilvânia: Astm, 1997.

AWAJA F, GILBERT M, KELLY G, FOX B, PIGRAM PJ. **Adhesion of Polymers**. *Prog Polym Sci.*; v 34: p. 948-968, 2009.

BILAC S. BIANCHINI. **Filmes Finos. Apostila. Disciplina Tecnologia de Plasma**, Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

BILAC, S.A.B.; FARAH, E.A. **Planar Magnetron Sputtering Construção e Aplicação**. Trabalho apresentado à EBRATS 89, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1991

BRITO, Vinicius Ribeiro dos Santos de Sá. **Caracterização de Revestimentos Metálicos Aspergidos Termicamente por Arco Elétrico**. 2010. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Federal de Educação Tecnológica, Rio de Janeiro, 2010.

BULL, S.J. **Failure Modes in Scratching Adhesion Testing, Surface and Coatings Technology**. v.50, p. 25-32, 1991

CALLISTER JUNIOR,; D, William; G, David. **Materials science and Engineering An Introduction**. Nova York: John Wiley & Sons, 1991.

CLARKE, T. Tecnologia de metalização em plásticos. **Revista Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 172, p. 74-79, mar./abr., 2012.

DALBIN, Sandrine; POMMIER, Nicolas. **Metalização em Plástico – Preparação Química antes da Metalização**. São Paulo: Coventya, 2012.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

EME JR (Rio Grande do Sul). **Anodização, Galvanização e Tevestimentos Protetores**. Disponível em: <<http://www.emejr.com.br/analise-de-falhas/anodizacao-galvanizacao-e-revestimentos-protetores/>>. Acesso em: 5 out. 2014.

FERREIRA, Narayna Marques. **Adição de nanopartículas de Ti em matriz de Fe através da deposição por Magnetron Sputtering**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FILLETI, Ayrton. **Uso do Alumínio na Indústria Automotiva**. Disponível em: <<http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/AyrtonFiletti.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2015.

FONTANA, L.C. – **Estudo da deposição de Filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo Magnetron Sputtering**, Tese de Doutorado, UFSC, 1997

FOWKES, F. M. **Attractive Forces at Interfaces**. Industrial and Engineering Chemical, v. 56, n. 12, p. 40-52, Dezembro 1964.

GASPARIN, Alexandre Luís. **Adesão Metal-Polímero: Dispositivos de Medição e Correlações Físico-Químicas**. 2011. 71 f. Pós- Graduação - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GEORGE, J. **Preparation of thin film**. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.

GOMES, Marcio. **Tecnologia Mecânica- CEFET Bahia**. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/TiagoFerreira33/aula-1-introducao-aos-materiais>>. Acesso em: 20 out. 2015.

GUERCIA, Mariana. **Crescimento da Indústria Automotiva Impulsiona Mercado de Plásticos de Engenharia no México**. Plástico.com.br, São Paulo, v. 1, n. 1, p.1-1, 11 dez. 2013.

HEMPELMANN, S. **Metalização direta de plásticos. Tratamento de superfícies**. n.87, p. 24-29, jan/fev 1998.

HIVATEC LABORATORY. **Thin Film Deposition**. Disponível em: <<http://hivatec.ca/consulting-design/thin-film-deposition/>>. Acesso em: 7 nov. 2015.

HOLLANDER, A. P.; HATTON, P. V. **Biopolymer Methods in Tissue Engineering**. 2 ed. Totowa: Humana Press Inc., v.238, p. 256, 2004.

KANTOVISCKI, Adriano. **Materiais Poliméricos: Processos de Transformação de Polímeros**. 2011. Disponível em: <<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/automotiva/downloadsAutomot/d6matPolimMod2.pdf>>. Acesso em: 06 nov. 2014.

KELLY, P.j.; ARNELL, R.d. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications**. Vacuum, Salford, v. 56, p.159-172, 20 set. 1999.

KÜCHLER, Michel Marino. **Avaliação da Metalização de Polímeros pelo Processo de Magnetron Sputtering: um Estudo Preliminar**. 2006. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KULICH, D. M. et al. Resinas ABS. In: KIRK, Othmer (Eds.). **Enciclopédia de Tecnologia Química**. v. 1. Nova York: John Wiley & Sons, 1993, p. 391-411.

KUREK, Ana Paula. **Avaliação da Redução e Substituição do Ácido Crômico na Etapa de Condicionamento Químico de Peças em ABS**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Univille, Joinville, 2012.

LUZ, A. P. et al. **Uso da molhabilidade na Investigação do Comportamento de Corrosão de Materiais Refratários**. Cerâmica, São Paulo, v. 54, n. 330, p.174-183, jun. 2008.

JÚNIOR, Jorge Luiz Barbosa Maciel. **Investigação de Propriedades de Filmes Finos de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para Aplicação em Dispositivos**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2010.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Florianópolis: UFSC, 2015.

MANSUR, Herman S. **Livro Biomateriais**. Minas Gerais: Lasmatt, 2015.

MARK. H.F. et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v.8, NY: J.Wiley & Sons, 1987.

MELO, Luciana de Oliveira. **Preparação e Caracterização de Filmes-Finos Sol-Gel de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados com  $\text{Li}^+$  Visando Possível Aplicação em Arquitetura**. 2001. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MUDRY, Guillermo Alejandro. **Revestimento de Silanos Obtidos Sobre Aço Carbono e Sua utilização como Agentes Promovedores de Adesão em Uniões Aço-Resina Epóxi**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OHRING, Milton. **Materials Science of Thin Films**. 2. ed. Burlington: Academic Press, 2001

OSHA. **Controlling Hexavalent Chromium Exposures during Electroplating**. Disponível em: <[https://www.osha.gov/Publications/OSHA\\_FS-3648\\_Electroplating.pdf](https://www.osha.gov/Publications/OSHA_FS-3648_Electroplating.pdf)>. Acesso em: 15 out. 2015.

OWENS, D., WENDT, R. **Estimation of the Surface Free Energy of Polymers**. Journal of Applied Polymer Science, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.

PASCOALI, Suzy. **Obtenção e Caracterização de Filmes de TiO<sub>2</sub> Depositados Sobre Cerâmica de Revestimento Via Magnetron Sputtering DC**. 2007. 185 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

QUADRO, Alexandre L. **Performance e Aderência de Ferramentas Revestidas com TiN**. 1997. 65 folhas. Relatório (Relatório Final de Bolsa de Aperfeiçoamento) - Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies/CETEC, 1997.

RIJEZA METALURGICA. **A Aplicação de Revestimentos de Cromo Duro e os Riscos à Saúde e ao Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.rijeza.com.br/espaco-academico/artigos-tecnicos/aplicacao-de-revestimentos-de-cromo-duro-e-os-riscos-saude-e-ao>>. Acesso em: 18 out. 2015.

REZENDE, Sergio Machado. **Nanociência e Nanotecnologia: Nanomagnetismo**. 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano14.htm>>. Acesso em: 8 nov. 2015.

SABIC Innovative Plastics. – **Catálogo Técnico Poli (éter imida) PEI**. Disponível em: <<http://www.sabic.ip.com>>. Acesso em 14 out. 215.

SANTINI, M. C. **Condicionamento de superfícies de plástico ABS para metalização**. 2000. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SANTOS, Alexandre Machado dos. **Estudo de Filmes Finos de Carbono Amorfo Fluorado, Etilenodiamino e Hexametildisiloxano Depositados a Plasma em Aço Inoxidável**. 2012. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SARACENO, ALESSANDRA S P; **Estudo do Fenômeno de Parafinação a Partir de um Óleo Cru**. Dissertação (Mestrado)- PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

SIGAUD, Lucas Mauricio. **Caracterização da Emissão de Radiação na Faixa de UV Induzida por Elétrons em Materiais em Forma de Filmes Finos**. 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, Carlos Wagner Moura e. **Caracterização Tribológica de Filmes Finos de DLC-Si processados por PACVD**. 2005. 92 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Redemat, Belo Horizonte, 2005.

SILVA NETO, João Trajano da. **Propriedades Ópticas e Estruturais de Filmes Finos de tio<sub>2</sub> Produzidos pelo Processo Sol-Gel**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.

SOARES, Eufemia Paez. **Caracterização de Componentes Inorgânicos e Tipos de Polímeros em Materiais Plásticos Metalizados**. 2002. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SOETHE, Viviane Lilian. **Deposição de Filmes Metálicos Sobre Poli (Tereftalato de Etileno) Via Triodo-Magnetron-Sputtering: Influência da Corrente e da Voltagem nas Propriedades dos Filmes.** 2004. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Engenharia Mecânica, Universidade do Estado Desanta Catarina, Joinville, 2004.

SOUZA, Eliseu Willian de. **Estudo da fabricação de refletores Automobilísticos utilizando UM Material Compósito Termofixo e um Material Termoplástico.** 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

STOECKHERT, K. et al. **Tratamiento de las superficies de plástico.** Barcelona: Gustavo Gill, 1977.

TEIXEIRA, Jaime Domingos. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de Materiais Fracamente Condutores Depositados por Magnetron Sputtering para Uso em Isoladores Elétricos de Porcelana.** 2007. 89 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

TUNNING PARTS. **Retrovisor Cromado.** Disponível em: <<https://www.tuningparts.com.br/retrovisor-cromado/>>. Acesso em: 6 nov. 2015.

UEDA, M. et al. **Aluminum Plasma Immersion Ion Implantation in Polymers.** Nuclear Instruments And Methods In Physics Research, São Paulo, v. 206, p.760-766, Não é um mês valido! 2003.

WAGNER, Edson Adão. **Noções básicas de Eletrodeposição.** 2013. Disponível em: <<http://www.portaldagalvanoplastia.com.br/galvanoplastia/cobre/nocoes-basicas-de-eletrodeposicao.html>>. Acesso em: 8 nov. 2015.

WOLFF, Jairo Muller. **A Influência do Substrato na Aderência de Filmes Finos DLC.** 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

WU, S. **Calculation of Interfacial Tension of Polymer System.** Journal of polymer system Part C: Polymer Symposia, v. 34, n. 1, p. 19-30, 1971.

VASCO, E. et al. **Growth evolution of ZnO films deposited by pulsed laser ablation.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 13, p. L663-72, 2001.

VERDI, Josue. **Dispositivo Pino-Disco para Análise de Desgaste na Presença de Diesel e Biodiesel.** 2011. 94 f. Pós-graduação - Curso de Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

VEREIN DEUTCHER INGENIEURE. **VDI 3824: Quality Assurance of PVD and CVD Hard Coatings.** Düsseldorf: [s.n.], v. 4, 2001.

VIDAKIS, N. **Determination of the Fatigue Strength of Thin Hard Coatings for the Prediction of Their Life Time on Hybrid Bearings Steel Races, Used in HighSpeed**

**Spindles of Machine Tools.** 1997. 223 f. Tese (Phd Mechanical Engineering), Universidade Aristóteles de Salonica, Grécia, 1997.

ZAPAROLLI, Domingos, **Injetoras e Galvanoplastias Buscam Estratégias no Concorrido Mercado de Cromação de Plásticos-** Revista Plástico Moderno, num. 407, p-11-16, set. 2008.

))