

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

*PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS
ORGÂNICO-INORGÂNICOS PARA A PROTEÇÃO DE AÇO
INOXIDÁVEL*

✍

Sandra Helena Messaddeq

USP/IFSC/SBI

8-2-001233

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos,
da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

São Carlos
1998

Messaddeq, Sandra Helena

Preparação e caracterização de filmes híbridos orgânico-inorgânicos para a proteção de aço inoxidável/ Sandra Helena Messaddeq – São Carlos, 1998

91 p.

Tese (mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 1998.

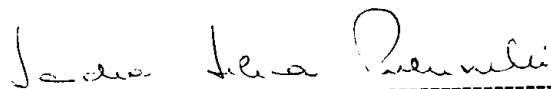
Orientadora: Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

1. Filmes orgânico-inorgânicos 2. Preparação e caracterização 3. Proteção anti-corrosão

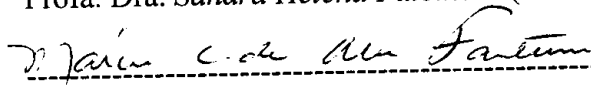
I. Título

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **SANDRA HELENA MESSADDEQ** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27/07/1998.

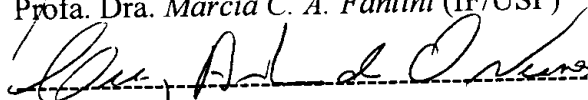
COMISSÃO JULGADORA:



Profª. Dra. Sandra Helena Pulcinelli (UNESP)



Profª. Dra. Marcia C. A. Fantini (IF/USP)



Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes (FFI/IFSC/USP)

Ao meus pais Rivaldo e Olinda pelos sacrifícios
A minha Tante, ao Neto e Dani pelo enorme carinho
Ao meu marido Younès pelo amor
Ao meu irmão Wagner que me faz tanta falta...

AGRADECIMENTOS

- ✓ À Prof. Dra. *Sandra Helena Pulcinelli* pela orientação, confiança e sobretudo pela amizade.
- ✓ Ao Prof. Dr. *Celso-Valentim Santilli* (Instituto de Química–UNESP) pelas valiosas discussões e sempre oportunas sugestões durante a realização deste trabalho e pela amizade.
- ✓ Ao Prof. Dr. *Michel A. Aegerter* pela oportunidade da realização de medidas no Institut fur Neue Materialien (INM)– Saarbrucken – Alemanha .
- ✓ Ao Prof. Dr. *Peter W. Oliveira* (Institut fur Neue Materialien) pelo companherismo e profissionalismo durante as minhas visitas no INM.
- ✓ Ao Prof. Dr. *Luis A. O. Nunes* pela ajuda nas medidas de espectroscopia no infravermelho por reflexão.
- ✓ Ao Prof. Dr. *Mohamed Atik* pelo incentivo e grande ajuda na realização deste trabalho.
- ✓ Ao Prof. Dr. *José A. Eiras* (Universidade Federal de São Carlos) pelo disponibilidade da utilização de seu laboratório e em especial ao *Eudes Borges* pela sua infinita paciência na realização das inúmeras medidas de rugosidade.
- ✓ Ao Prof. Dr. *Antônio C. Guastaldi* (Instituto de Química–UNESP) pela cooperação mantida durante a realização deste trabalho e aos amigos do Grupo de Biomateriais, *Heloísa, Ivan, Geraldo e Cícero* pela grande ajuda que sempre dispensaram e pelo bem-humorado clima de trabalho.

- ✓ A *OGRAMAC Metalização*, em particular ao Sr. *Flávio Camargo* e Sr. *Rogério Dias*, pelo profissionalismo e cooperação durante a realização deste trabalho e pelo fornecimento das peças.

- ✓ Aos amigos que encontrei no Laboratório de Físico-Química dos Materiais (Instituto de Química-UNESP) e sempre estiveram presentes nas horas que precisei: *Miriam, Leila, Thais, Frango, Meier, Ademir*, e ao Dr. *Karim* pela ajuda com a dissolução do PMMA.

- ✓ Aos amigos do Grupo de Materiais (IFSC-USP): *Prof. Dr. Ariovaldo, Cristiane, Suzana, Bill, César* e *Djalma* pelo bom clima de trabalho e aos Técnicos *Geraldo Frigo* e *Manuel Roncon* pelas incontáveis lâminas de aço que cortaram e pela ajuda na oficina mecânica.

- ✓ A *Fernanda C. S. Sahão* (Instituto de Química-UNESP) pela prontidão na realização dos espectros no infravermelho.

- ✓ Ao Sr. *Sebastião A. Dametto* (Instituto de Química-UNESP) pelas microscopias eletrônicas de varredura.

- ✓ Ao Sr. *Paulo J. Casagrande* (Instituto de Química-UNESP) pelas belas fotografias.

- ✓ A *minha família* que contribuiu de forma decisiva na realização deste trabalho através das horas alegres proporcionadas, do apoio e sobretudo do grande incentivo.

- ✓ A *Capes* pela concessão da bolsa.

ÍNDICE

Índice de figuras	i
Índice de tabelas	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Capítulo I – Aspectos Gerais	
Objetivos	1
I. Introdução	1
I.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	2
I.1.1. Classe I – Híbridos impregnados	4
I.1.2. Classe II – Híbridos com orgânicos armadilhados	5
I.1.3. Classe III – Híbridos orgânico-inorgânicos quimicamente ligados	7
I.2. Formação de filmes sol-gel	8
I.2.1. Processo de deposição	9
I.2.2. Ligação entre o filme e o substrato e espessura do filme	12
I.2.3. Secagem dos géis	13
I.2.4. Tratamento térmico	15
Capítulo II – Metodologia e Técnicas de Caracterização	
II.1. Materiais e métodos	16
II.1.1. O aço inoxidável 316L	16
II.1.2. Preparação da solução híbrida ZrO₂-PMMA	16
II.1.3. Preparação dos filmes	17
II.1.4. Metodologia dos ensaios de corrosão	18
II.2. Técnicas e Fundamentos	20
II.2.1. Caracterização reológica	20
II.2.2. Espectroscopia na região do infra-vermelho	24
II.2.3. Calorimetria exploratória diferencial	25
II.2.4. Medidas de rugosidade de superfície	26

II.2.5. Microscopia eletrônica de varredura	28
II.2.6. Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS)	29
II.2.7. Ensaio eletroquímico de corrosão	29
Capítulo III – Caracterização do Sol	
III.1. Caracterização reológica	35
III.2. Espectroscopia na região do infravermelho	40
III.3. Análise térmica	48
Capítulo IV – Caracterização dos Filmes	
IV.1. Espectroscopia na região do infravermelho	51
IV.2. Microscopia eletrônica de varredura	54
IV.3. Espessura e rugosidade da superfície	58
IV.3.1. Profilometria	58
IV.3.2. Microscopia de força atômica	68
IV.4. Teste de adesão	71
IV.5. Estudos eletroquímicos de corrosão	74
IV.5.1. Filmes [PMMA]/[ZrO ₂] com concentração fixa P=5	74
IV.5.2. Filmes com diferentes razões molares [PMMA]/[ZrO ₂]	78
IV.6. Aplicações	82
Capítulo V – Conclusão	87
Referências Bibliográficas	89

Índice de Figuras

- Figura 1** Visão geral das etapas do processo sol-gel.
- Figura 2** Classificação dos tipos dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos.
- Figura 3** Várias posições onde a molécula de EDTA pode estar localizada em um gel óxido. O tamanho dos poros é de 30 Å.
- Figura 4** Esquema mostrando como a presença do grupo orgânico pode minimizar as trincas resultantes das tensões durante a secagem dos géis.
- Figura 5** Aparelho para dip-coating.
- Figura 6** Estágios do processo dip-coating.
- Figura 7** Esquema da seqüência dos estágios na técnica de dip-coating.
- Figura 8** Formação das ligações químicas (ligações metaloxano) entre o filme e o substrato.
- Figura 9** Processo de secagem de um gel.
- Figura 10** Sistema para os testes eletroquímicos de corrosão. Célula de vidro pirex (1), eletrodo de platina (2), eletrodo de referência (ESC)(3), substrato/filme (4), substrato (5), anel (6), suporte da célula (7), fixador da célula (8), parafuso (9).
- Figura 11** Representação esquemática da força de cisalhamento requerida para produzir uma velocidade de cisalhamento definida entre os planos paralelos de um bloco de material.
- Figura 12** Representação dos reogramas típicos de fluidos Newtonianos (a), plásticos (b), pseudoplásticos (c) e dilatantes (d).
- Figura 13** Reogramas típicos de um material tixotrópico e anti-tixitrópico.
- Figura 14** Acessório para a medida de reflectância especular.

- Figura 15** Esquema de um forno de aparelho de DSC.
- Figura 16** Desvio do perfil (Y_i).
- Figura 17** Parâmetro S.
- Figura 18** Traço mecânico do perfil de uma região de uma superfície não polida de uma camada de silicone.
- Figura 19** Diagrama esquemático de uma curva de polarização típica para comportamento ativo-passivo de material metálico, mostrando também as regiões de dissolução ativa, passivação e transpassivação.
- Figura 20** Curva de polarização mostrando em detalhe a intercepção de zona catódica e anódica para a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), as zonas do comportamento linear para o cálculo das constantes anódica (β_a) e catódica (β_c) de Tafel.
- Figura 21** Reogramas obtidos para as amostras P=0 (a), P=1 (b), P=2 (c) e P=5 (d).
- Figura 22** Evolução temporal da viscosidade para as amostras P=0 (a), P=1 (b), P=2 (c) e P=5 (d).
- Figura 23** Dependência da viscosidade relativa com o volume relativo de PMMA.
- Figura 24** Espectros na região do infravermelho para o sol P=0 com diferentes tempos de envelhecimento.
- Figura 25** Espectros na região do infravermelho para o sol P=1 com diferentes tempos de envelhecimento.
- Figura 26** Espectros na região do infravermelho para o sol P=2 com diferentes tempos de envelhecimento.
- Figura 27** Espectros na região do infravermelho para o sol P=5 com diferentes tempos de envelhecimento.

- Figura 28** Espectros na região do infravermelho para o sol P=9 com diferentes tempos de envelhecimento.
- Figura 29** Área relativa sob as bandas centradas por volta de 1700, 1500 e 1400 cm^{-1} e a área da banda próxima a 600 cm^{-1} para o sol P=0 (a) e P=5 (b).
- Figura 30** DSC das amostras: (a) polímero PMMA, (b) da solução sol-gel inorgânica de zircônio, (c) solução híbrida PMMA/[Zr(OR)]=1.
- Figura 31** DSC das soluções híbridas: (a) PMMA/[Zr(OR)]=5, (b) PMMA/[Zr(OR)]=7 (c) PMMA/[Zr(OR)]=9.
- Figura 32** Espectros no infravermelho do filme P=5 tratado termicamente a 200°C por (a) 30, (b) 60, (c) 120 e (d) 180 minutos.
- Figura 33** Espectros no infravermelho dos filmes [PMMA]/[ZrO₂] tratados termicamente a 200° C por 30 minutos com diferentes razões molares P.
- Figura 34** Micrografia eletrônica de varredura do AISI 316L (a) como recebido e (b) recoberto com filme de ZrO₂.
- Figura 35** Micrografia eletrônica de varredura do filme [PMMA]/ZrO₂] =2 (a), mapeamento do zircônio (b) e após ataque em meio ácido (c).
- Figura 36** Micrografia eletrônica de varredura do filme [PMMA]/ZrO₂] =5 com uma camada de depósito (a) e mapeamento do zircônio (b).
- Figura 37** Micrografia eletrônica de varredura do filme [PMMA]/ZrO₂] =7 antes do ataque (a) e depois do ataque em meio ácido (b).
- Figura 38** Micrografia eletrônica de varredura do filme [PMMA]/ZrO₂] =9 antes do ataque (a) e depois do ataque em meio ácido (b).
- Figura 39** Micrografia eletrônica de varredura do filme [PMMA]/ZrO₂] =5 tratado termicamente a 200° C durante 4 horas (a) 1000x e (b) 5000x.
- Figura 40** Dependência da espessura do filme em função do número de camadas.
- Figura 41** Dependência da espessura dos filmes com o volume relativo de

- PMMA.
- Figura 42** Perfil da amostra P=0 com diferentes camadas depositadas.
- Figura 43** Perfil da amostra P=1 com diferentes camadas depositadas.
- Figura 44** Perfil da amostra P=2 com diferentes camadas depositadas..
- Figura 45** Perfil da amostra P=5 com diferentes camadas depositadas.
- Figura 46** Perfil da amostra P=7 com diferentes camadas depositadas.
- Figura 47** Perfil da amostra P=9 com diferentes camadas depositadas.
- Figura 48** Desvio padrão quadrático médio (Rq) em função da concentração.
- Figura 49** Espaço médio dos picos locais do perfil (S) em função da concentração.
- Figura 50** Micrografia de força atômica do aço inoxidável.
- Figura 51** Micrografia de força atômica do filme P=5.
- Figura 52** Teste de adesão por ranhura para o filme de ZrO₂.
- Figura 53** Teste de adesão por ranhura para o filme [PMMA]/ZrO₂ =5.
- Figura 54** Teste de adesão por ranhura para o filme [PMMA]/ZrO₂ =7.
- Figura 55** Curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes [PMMA]/[ZrO₂] sem tratamento térmico e tratados termicamente a 200° C durante 5, 30, 60,120 e 180 minutos com 1 camada depositada.
- Figura 56** Curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes [PMMA]/[ZrO₂] tratados termicamente a 200° C durante 5, 30, 60, 120 e 180 minutos com 2 camadas depositadas.
- Figura 57** Curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes [PMMA]/[ZrO₂] tratados termicamente a 200° C durante 5, 30, 60, 120 e 180 minutos com 3 camada depositadas.
- Figura 58** Dependência da taxa de corrosão com relação ao número de camadas.
- Figura 59** Curvas de polarização potenciodinâmicas a 1 mV/s em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5molL⁻¹sobre os revestimentos [PMMA]/[ZrO₂]tratados termicamente a 200° C durante 30 minutos com 1 depósito.
- Figura 60** Curvas de polarização potenciodinâmicas a 1 mV/s em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5molL⁻¹ sobre os revestimentos [PMMA]/[ZrO₂]tratados termicamente a 200° C durante 30 minutos com 2 depósitos.
- Figura 61** Curvas de polarização potenciodinâmicas a 1 mV/s em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5molL⁻¹sobre os revestimentos [PMMA]/[ZrO₂]tratados

- termicamente a 200° C durante 30 minutos com 3 depósitos.
- Figura 62** Influência da concentração e do número de camadas na taxa de corrosão.
- Figura 63** Válvula de aço inoxidável sem recobrimento : (a) antes e (b) após exposição ao ácido fluorídrico (50%) durante 8 meses.
- Figura 64** Válvula de aço inoxidável: (a) sem recobrimento e (b) recoberta com filme de ZrO₂-PMMA depois de exposta ao ácido fluorídrico (50%) durante 8 meses.
- Figura 65** Detalhe de um anel sem recobrimento exposto ao ácido fluorídrico (50%).
- Figura 66** Ensaio de névoa salina para o anel: (a) não recoberto e (b) recoberto com ZrO₂-PMMA.
- Figura 67** Filme de ZrO₂ depositado através de metalização por pó usando pistola oxi-gás.

Índice de Tabelas

- Tabela I** Comparação das propriedades mecânicas de vários sólidos transparentes.
- Tabela II** Exemplos de orgânicos emboscados em óxidos.
- Tabela III** Vantagens dos filmes sol-gel.
- Tabela IV** Composição química do AISI 316L em percentagem de massa.
- Tabela V** Valores da viscosidade e da área de tixotropia em função do tempo de envelhecimento para as soluções P=0, P=1, P=2, P=5.
- Tabela VI** Atribuições da bandas que aparecem nos espectros de infravermelho dos filmes depositados sobre o AISI 316L.
- Tabela VII** Classificação dos testes de adesão.
- Tabela VIII** Parâmetros eletroquímicos da amostra $[\text{PMMA}]/[\text{ZrO}_2] = 5$ com diferentes tempos de tratamento térmico.
- Tabela IX** Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmicas a 1 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

RESUMO

Filmes inorgânicos de ZrO_2 e filmes híbridos orgânico-inorgânicos de ZrO_2 -PMMA, preparados pelo método sol-gel, foram estudados como protetores contra a corrosão de aço inoxidável em meio ácido. Os sóis foram preparados a partir de uma solução submetida a irradiação de ultra-som e contendo o alcóxido metálico correspondente como precursor, álcool como solvente e ácido acético glacial como agente quelante para modificar a reatividade do alcóxido metálico. Várias concentrações de PMMA foram adicionadas aos sóis e estes foram caracterizados através de reometria, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) visando estudar a evolução de suas características morfológicas durante o envelhecimento. Os filmes de ZrO_2 e ZrO_2 -PMMA foram depositados, utilizando-se a técnica de imersão, sobre lâminas de aço inoxidável 316L (AISI 316L), densificados a $200^\circ C$ e o tempo de tratamento térmico foi variado de 5 a 180 minutos. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia de reflexão especular na região do infravermelho; a morfologia, composição e textura superficiais foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dispersão de energia de raios X (EDS) e perfilometria, respectivamente. Curvas de polarização potenciodinâmica a $1 mVs^{-1}$ foram usadas para estudar a eficiência dos diferentes recobrimentos na proteção do AISI 316L contra a corrosão em soluções de H_2SO_4 $0,5mol.L^{-1}$. Os resultados mostram que os filmes híbridos ZrO_2 -PMMA aumentam em média 30 vezes o tempo de vida do substrato em relação os filmes puramente inorgânicos.

ABSTRACT

ZrO₂ inorganic and ZrO₂-PMMA hybrids organic-inorganic films, obtained by the sol-gel method, were studied in order to determine their properties as protective layers against corrosion of stainless steel in acid media. The sol was prepared from a sonocatalyzed solution containing the appropriate metal alkoxide as precursor, alcohol as solvent, and glacial acetic acid as chelant agent to modify the reactivity of the metal alkoxide and PMMA was added into these sols. Rheology, infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to determine the evolution of structural changes during aging time. The ZrO₂ and ZrO₂-PMMA films were deposited on stainless steel by dip-coating technique and heat treated at 200° C at times of heating ranging from 5 to 180 minutes. The films were characterized by FTIR reflection spectroscopy, scanning electronic microscopy, X-ray dispersive energy and profilometry to determine the surface morphology, composition and texture, respectively. Potentiodynamic polarization curves (PPC) at 1 mVs⁻¹ were used to study the efficiency on the protection of AISI 316L against corrosion in H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹, showing that ZrO₂-PMMA increase in a factor up 30 the life time of substrate.

Capítulo I
Aspectos Gerais

OBJETIVOS

A preparação de filmes híbridos orgânico-inorgânicos a base de ZrO_2 -PMMA através do método sol-gel consistiu no principal objetivo deste trabalho. Deste modo verificou-se primeiramente a influência da razão molar $[PMMA]/[ZrO_2]$ na estabilidade do sol precursor e em seguida nas características microestruturais dos filmes e no desempenho deste como barreiras anti-corrosivas.

I. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, cerâmicas cristalinas e vidros a base de óxidos são preparados através de reações no estado sólido em temperaturas superiores a $1000^\circ C$. As desvantagens deste processo incluem perdas devido à volatilização, reações indesejáveis com o porta-amostras e o desenvolvimento de tensões que estão associadas à formação de trincas durante o resfriamento do produto. Nas últimas décadas, o processo sol-gel despertou o interesse dos pesquisadores como uma técnica potencialmente viável para a preparação de materiais a baixa temperatura. O exemplo mais comum é o uso do tetraetoxisilano (TEOS) como precursor da sílica vítrea. Vidros de sílica completamente densos e com excelentes propriedades ópticas podem ser preparados a temperatura de aproximadamente $1000^\circ C$. Pelo método tradicional de fusão seria necessário temperaturas por volta de $2000^\circ C$ [1].

Um esquema das etapas envolvidas no processo sol-gel está representado na figura 1, assim como, a versatilidade deste processo na preparação de pós, filmes, fibras, cerâmicas e vidros.

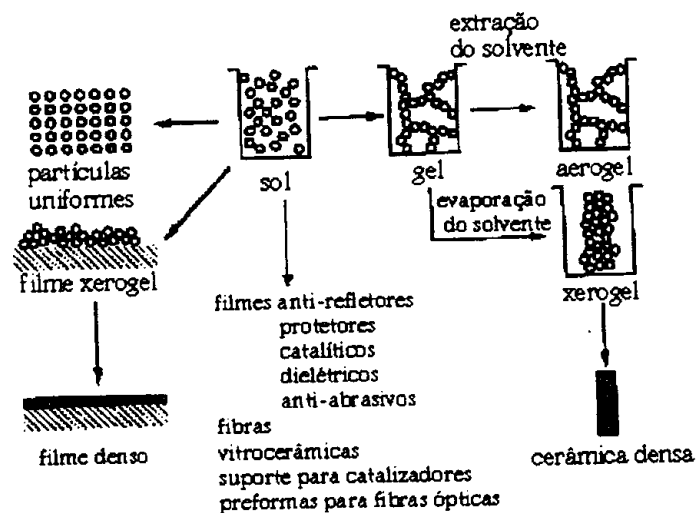


Figura 1: Visão geral das etapas do processo sol-gel [2].

Um sol pode ser visto como uma dispersão de partículas coloidais com dimensões inferiores a 100 nm, estável em um fluido, enquanto o gel é formado pela interconexão de uma rede rígida de partículas, ou de cadeias poliméricas, impregnada por uma fase líquida. Durante a transição sol-gel são estabelecidas ligações entre as partículas ou espécies moleculares, levando a formação de uma rede sólida tridimensional. A evaporação em condições normais de temperatura e pressão do solvente permite preparar xerogéis, enquanto aerogéis com porosidade superior a 90% são obtidos se a secagem do gel for realizada em condições supercríticas. Por outro lado, a partir do sol é possível obter filmes finos, suportados sobre os mais diversos tipos de substratos, com características microestruturais controladas ou pós com elevada área superficial e, conseqüentemente mais reativos.

Uma desvantagem do processo sol-gel é que os géis porosos são mecanicamente muito frágeis e o aparecimento de trincas durante a secagem e a alta temperatura de tratamento térmico, levam à quebra desses géis.

Na última década, as pesquisas relacionadas ao processo sol-gel eram voltadas principalmente aos óxidos inorgânicos. Recentemente, ocorreu um aumento nas atividades de pesquisa envolvendo a incorporação de compostos orgânicos em óxidos derivados de géis. Esses materiais, denominados ORMOCER (cerâmicas modificadas organicamente), são uma família de materiais relativamente nova, na qual os constituintes orgânicos e inorgânicos estão reunidos para formar uma rede não cristalina [1]. Devido à ligação química dos dois componentes, materiais com propriedades inéditas podem ser obtidos. No caso das propriedades mecânicas, por exemplo, os componentes inorgânicos elevam a dureza e aumentam a estabilidade térmica, enquanto os orgânicos induzem à flexibilidade e resistência.

Assim, a introdução de componentes orgânicos permite a diminuição da fragilidade da estrutura da rede inorgânica bem como a diminuição drástica das temperaturas de densificação, em comparação aos materiais puramente inorgânicos.

1.1. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

A química envolvida no processo sol-gel é baseada nas reações de hidrólise e policondensação dos precursores, geralmente alcóxidos metálicos. As condições químicas suaves do processo sol-gel permitem a introdução de “frágeis” componentes orgânicos dentro de uma rede inorgânica, resultando em materiais híbridos

orgânicos-inorgânicos com diversas aplicações, tais como filmes anti-refletores, janelas eletrocromáticas, materiais fotônicos, géis luminescentes, etc.

Os compostos híbridos foram divididos em três classes (figura 2) segundo o método de preparação [3]. Na classe I, um óxido inorgânico poroso é primeiramente formado e estabilizado. Um composto orgânico é então impregnado no interior dos poros interconectados. Na classe II, um composto orgânico é misturado na solução sol-gel, e após a gelatinização fica emboscado na rede do gel inorgânico. Nas classe I e II não há formação de ligações químicas fortes entre o componente orgânico e o inorgânico. Na classe III, o gel óxido inorgânico primário terá grupos orgânicos tais como CH_3 , C_2H_5 ou uma cadeia polimérica, ligados quimicamente ao óxido constituinte.

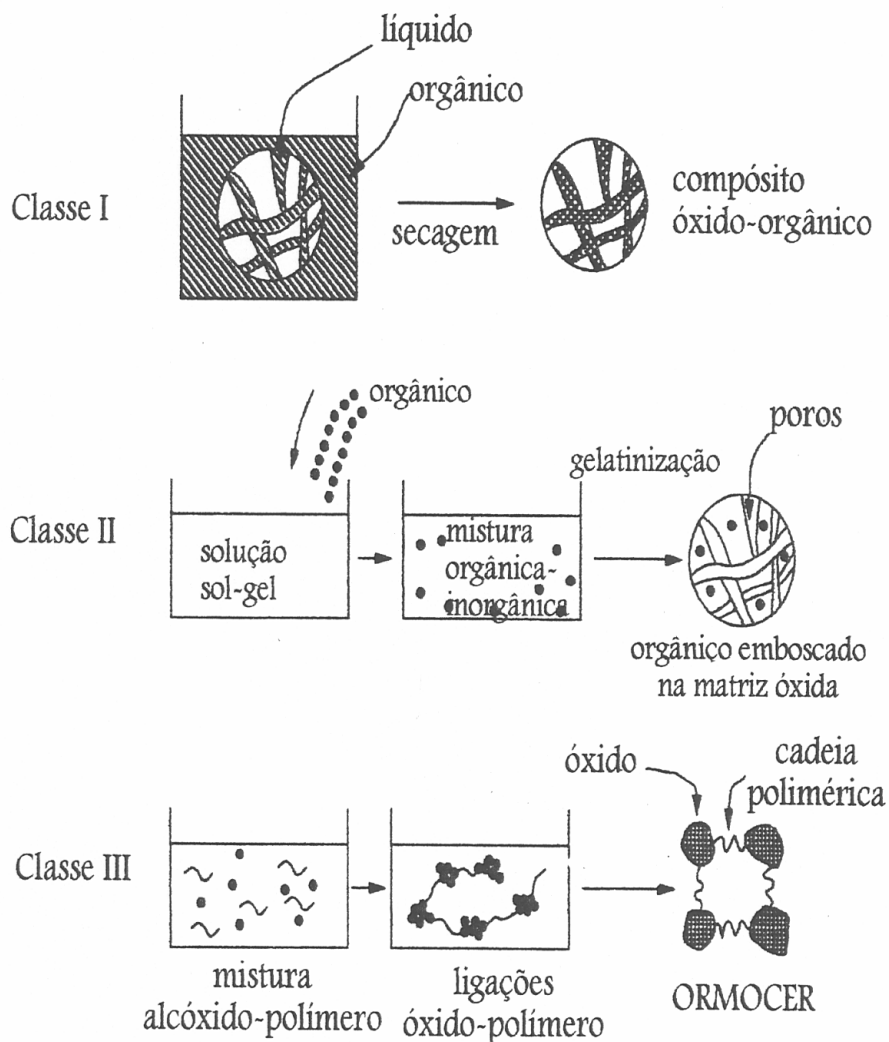


Figura 2: Classificação dos tipos dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [3].

L1.1. Classe I - Híbridos impregnados.

Géis óxidos são geralmente porosos antes da secagem, e os poros são interconectados com diâmetros variando desde alguns até milhares de angstroms, dependendo da química e das condições de processamento. Após secagem e tratamento térmico a temperaturas superiores a 500°C, o gel poroso torna-se mecanicamente forte, o bastante para tratamentos adicionais. O gel de SiO₂ é o material mais amplamente estudado nesta classe. Monômeros orgânicos de vários tipos foram impregnados em géis de SiO₂ e polimerizados *in situ* para resultar em nanocompósitos transparentes [4]. Os nanocompósitos de polimetilmetacrilato (PMMA)-SiO₂ contendo várias concentrações de PMMA possuem propriedades que obedecem às regras de mistura ideal. Sólidos transparentes, que são mais transparentes que vidros de silicato, porém muito mais duros e resistentes que o PMMA, podem ser fabricados. A tabela I mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas de vidros inorgânicos comuns, PMMA e nanocompósitos de PMMA-SiO₂. Observa-se que os materiais híbridos apresentam menor dureza e módulo de ruptura que os materiais óxidos, enquanto que a resistência à abrasão aumenta com a impregnação do polímero.

Tabela I: Comparação das propriedades mecânicas de vários sólidos transparentes [5].

Materiais	Densidade (g/cc)	Abrasão (10 ⁻³ mm ³ /ciclo)	Dureza Vickners (Kg/mm ²)	Módulo de Ruptura (Kpsi)
vidro de SiO ₂	2.20	12	700	15.500
Vidro soda-lima	2.50	23	450	12.000
SiO ₂ -33% PMMA	1.85	35	220	12.000
PMMA	1.20	350	30	8.000
Diamante			5180	

No caso do PMMA, seu índice de refração é quase idêntico ao do SiO₂ ($n_{\text{PMMA}}=1,492$) e ainda, como a impregnação é praticamente completa, um nanocompósito altamente transparente pode ser formado. Vários orgânicos como Rodamina 6G e MPTS (methapropiltrimetoxilano) foram impregnados no interior dos

poros fornecendo materiais altamente ativos para aplicações em laser [6]. Isso permite acreditar que é perfeitamente viável que poros de óxidos policristalinos como ZrO_2 e TiO_2 também possam ser usados como hospedeiros para compostos orgânicos aumentando as oportunidades para maior exploração destes híbridos, tal como leds, filtros ópticos, etc.

Outras futuras aplicações de nanocompósitos do tipo I compreendem materiais cujos poros não estejam completamente preenchidos com o composto orgânico na primeira impregnação, mas de tal forma que os poros possam ser estreitados pelo depósito de um orgânico. Uma outra possibilidade é a incorporação de íons de metais de transição no interior da fase óxida, para criar a possibilidade de interações entre esses íons e o orgânico impregnado [7].

I.1.2. Classe II - Híbridos com orgânicos ‘armadilhados’.

Em 1984, Avnir, Levy e Reisfeld [8] foram os primeiros a adicionar orgânicos dentro de uma solução sol-gel SiO_2 e prepararam um gel contendo Rhodamina 6G, sugerindo o uso desse materiais como corante para lasers [8]. Desde então, muitos materiais orgânicos têm sido armadilhados em matrizes de gel de SiO_2 . Uma lista parcial de tais compostos é mostrada na tabela II.

Tabela II: Exemplos de orgânicos “armadilhados” em óxidos [1].

ORGÂNICOS “EMBOSCADOS”	APLICAÇÕES	REFERÊNCIAS
rodamina 6G	corante para laser	Avnir, Levi and Reisfeld [8]
quinizarin	armazenagem de sinais ópticos	Tani, Namikawa, Arai and Makishima [9]
poli-pofenileno vinileno o-fenatrolina	óptica não-linear de 3ª ordem	Prasad [10]
cristais líquidos	sistemas de display	Zusman, Rottman, Ottolenghi and Avnir [11]
espiropirano	fotocrômicos	Levy, Einhorn and Avnir [12]
fenonazínio	filmes coloridos com alta dureza	Nakazumi and Amano [13]

Existe um grande interesse no desenvolvimento de atividades para explorar as aplicações desses nanocompósitos. Os revestimentos coloridos usando corantes orgânicos ao invés de moléculas dispersas em um gel de SiO_2 é um investimento comercial bem sucedido em telas de televisores de alta definição. O conhecimento científico de orgânicos armadilhados em uma matriz inorgânica de gel está ainda no começo. Até o momento, géis de SiO_2 , mesmo depois do tratamento térmico a 200°C , ainda contêm grupos OH e provavelmente alcóxidos que não reagiram. O gel é muito poroso e mecanicamente muito frágil. A porosidade e a baixa resistência mecânica podem ser parcialmente atenuadas pelo preenchimento dos poros com polímeros ou soluções como descrito acima. No entanto, ainda há pouco conhecimento com relação à posição dos componentes orgânicos e suas interações com a matriz óxida. Os orgânicos podem estar inteiramente ou parcialmente cercados por óxido, cercado ou exposto no poro. A figura 3 mostra onde uma molécula orgânica relativamente grande, como EDTA (etileno diamin treta acético), pode estar presa em uma matriz de um gel poroso de SiO_2 . O EDTA é conhecido por formar quelatos com íons de metais pesados e portanto, o compósito pode ser potencialmente útil em ultrafiltração e/ou como sensor, no entanto, sua utilidade depende de onde e como o EDTA está localizado; no momento esta informação está faltando. Uma outra questão é se o orgânico disperso irá afetar o mecanismo de gelatinização e conseqüentemente, a própria microestrutura do gel. Portanto, um estudo científico mais detalhado deve ser feito visando determinar esses parâmetros e, assim, direcionar a aplicação deste tipo de material [1].

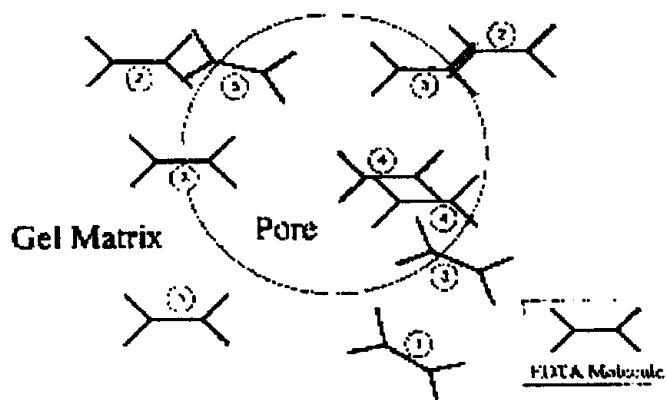


Figura 3: Várias posições onde a molécula de EDTA pode estar localizada em um gel óxido. O tamanho dos poros é de 30 \AA [1].

I.1.3. Classe III - Híbridos orgânico-inorgânicos quimicamente ligados

Como já foi mencionado, a grande desvantagem do método sol-gel é que os géis porosos são mecanicamente muito frágeis e o aparecimento de trincas durante a secagem e o tratamento térmico, normalmente, levam a quebra desses géis. A presença dos grupos orgânicos não ligados nos precursores organo-metálicos, por exemplo $C_2H_5-Si(OEt)_3$ para substituir TEOS, sugere que as fraturas podem ser minimizadas desde que o Si tenha somente três ligações Si-O interconectadas ao invés de quatro. O gel seco deverá agora conter um grupo C_2H_5 e então um “ silicato modificado organicamente ” (Ormosil) é formado [1]. Estes géis porosos não podem mais sofrer tratamento térmico como um gel de óxido puro, pois o grupo orgânico irá se decompor. Entretanto, se não é necessário que o gel seja estável a altas temperaturas, ou se o grupo orgânico pode ser removido a altas temperatura sem causar fraturas, então esses géis contendo orgânicos podem ser utilizados. A figura 4a mostra esquematicamente um gel óxido inorgânico e a figura 4b um híbrido do tipo III. Como os terminais das redes estão conectados com cada grupo R, a capacidade desses híbridos em atenuar tensões durante retração na secagem é melhorada e a tendência às fraturas é minimizada.

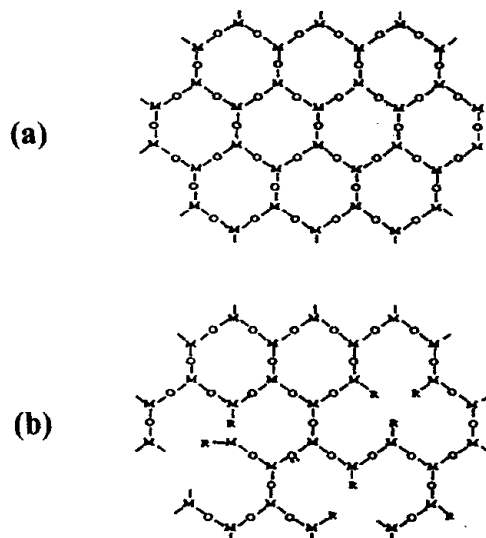
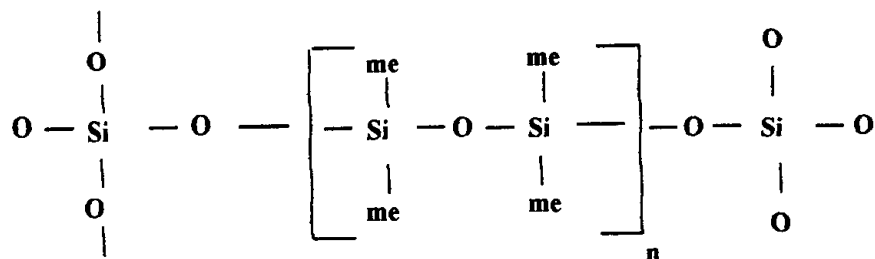


Figura 4. Esquema mostrando como a presença do grupo orgânico pode minimizar as trincas resultantes das tensões durante a secagem dos géis.

É também possível induzir a formação de ligações químicas entre componentes inorgânicos em um gel e componentes orgânicos durante o processo de gelatinização. O exemplo mais comum é a reação entre TEOS e polidimetilsiloxano (PDMS):



Dependendo da razão de TEOS e PDMS, ‘ormosil’ muito duros ou sólidos plásticos podem ser preparados. A ligação química entre componentes orgânico e inorgânico foi mostrada por estudos de RMN. Tais reações foram realizadas por Schmidt [14] e Wilkes [15] em 1985. O comportamento plástico desses “ormosils” é causado pela espiralização ou desespiralização da cadeia de PDMS quando o sólido está sobre uma tensão aplicada externamente, pois o ângulo entre Si-O-Si ao longo da cadeia é cerca de 150°.

Os recobrimentos duros podem ser úteis em plásticos orgânicos. Amostras contendo mais que 80% em peso de SiO₂ ainda exibem um comportamento plástico, o que é surpreendente [1].

1.2. Formação de filmes sol-gel

A fabricação de filmes finos pelo processo sol-gel apresenta diversas vantagens em comparação com as técnicas tradicionais (tabela III). A baixa temperatura de processamento é particularmente importante em aplicações eletrônicas, optoeletrônicas e fotônicas, pois o substrato e os outros elementos ativos no substrato não são necessariamente resistentes a altas temperaturas. Por outro lado, a facilidade de deposição em grandes superfícies permite aplicar filmes sol-gel em grandes “displays” e janelas.

Tabela III: Vantagens dos filmes sol-gel

Boa qualidade óptica	Possibilidade de filmes transparentes
Processamento a baixa temperatura	É possível a deposição em vidros, semicondutores, sistemas ópticos
Deposição em grandes superfícies	Podem ser aplicados em janelas e displays
Baixa espessura	Filmes muitos finos são possíveis (< 1µm)

L2.1. Processo de deposição

Certamente um dos mais importantes aspectos tecnológicos do processo sol-gel é que o sol é ideal para preparar filmes finos através dos métodos comuns como imersão, rotação, pulverização. Comparado com os processos de formação de filmes finos convencionais como CVD, evaporação ou sputtering, a formação de filmes sol-gel requer consideravelmente menos equipamentos e é economicamente vantajosa. A mais importante vantagem do método sol-gel em relação aos métodos convencionais de deposição é a capacidade de controlar precisamente a micromorfologia do filme depositado, isto é, tamanho dos poros e área de superfície.

De uma forma geral, a técnica de imersão para a realização de filmes finos sol-gel consiste de três etapas : imersão, retirada e tratamento térmico. Um esquema de um aparelho utilizado para a imersão está mostrado na figura 5, e consiste de um motor de passo conectado a uma haste onde o substrato é preso. A deposição ocorre quando o substrato é retirado da solução homogênea contendo compostos de vários metais que no final irão adquirir a forma desejada de óxidos simples ou complexos.

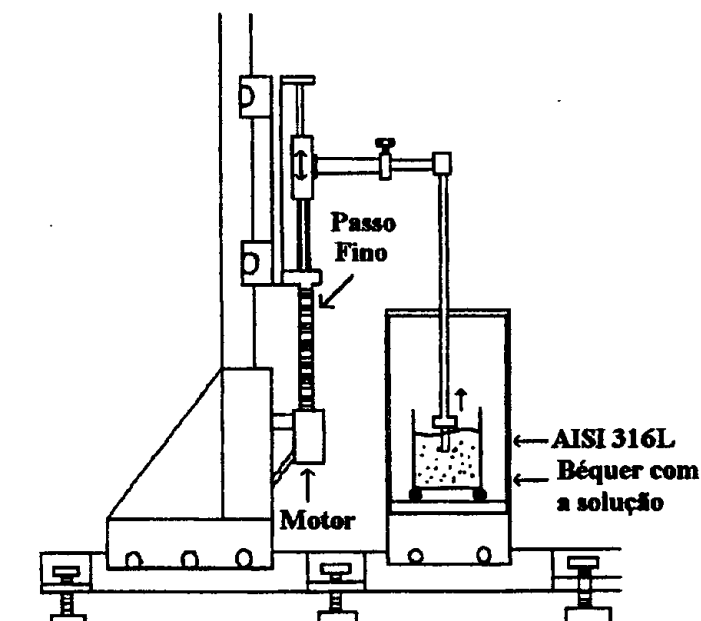


Figura 5: Aparelho para “dip-coating” [16].

Scriven [17] divide o processo de banho por imersão (dip-coating) em cinco estágios: imersão, emersão, deposição , drenagem, e evaporação (figura 6)

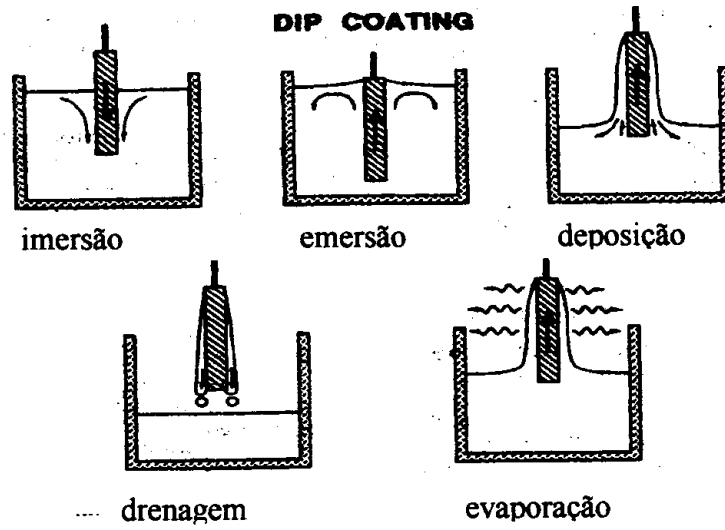


Figura 6: Estágios do processo “dip-coating” [2].

No depósito por imersão, o substrato normalmente é retirado verticalmente de um banho de depósito a uma velocidade constante (fig. 7). O substrato mergulha em um líquido e ao retornar , o solvente começa a evaporar e escorrer, o filme adquire a forma aproximada de uma cunha que termina em uma linha bem definida ($x=0$ na figura 7). Quando a velocidade da linha no limite máximo é igual a velocidade de retirada, U_0 , o processo está em um estado estável em relação a superfície do líquido de banho. Na imersão sol-gel, para fluidos ricos em álcools, as condições de equilíbrio são alcançadas em alguns segundos.

Brinker et al. [2] analisaram o processo de formação de um filme gel na retirada do substrato da solução e o modelo proposto é mostrado na figura 7. Assume-se que durante a formação do filme sol-gel o sol é depositado na superfície do substrato através de um processo complexo que combina a força gravitacional, evaporação do solvente e reações contínuas de condensação.

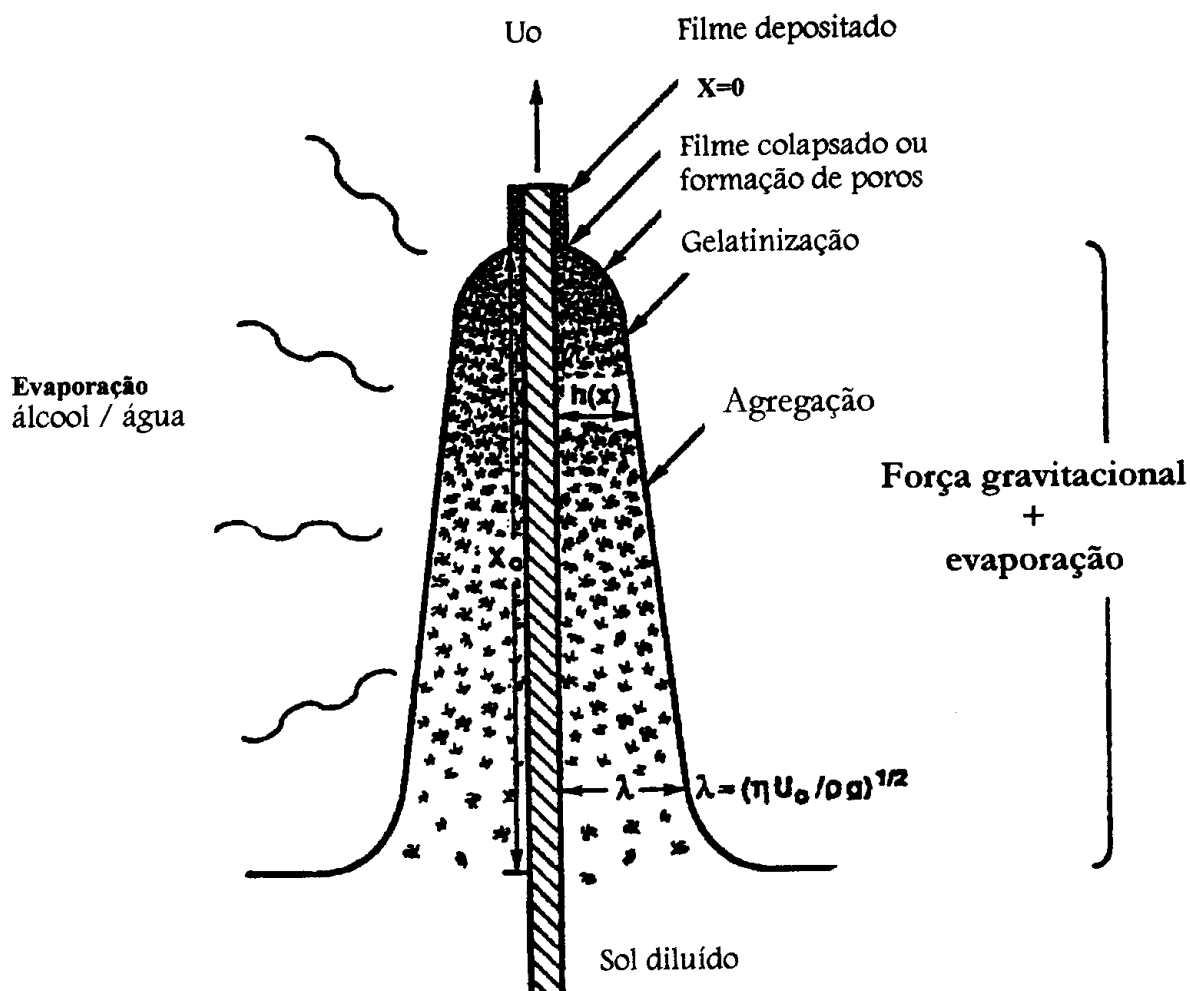


Figura 7: Esquema da seqüência dos estágios na técnica de “dip-coating” [2].

Os fatores hidrodinâmicos no processo de imersão (líquidos puros, ignorando evaporação) foram primeiramente calculados por Landau e Levich [18] e recentemente generalizado por Wilson [19]. Uma competição entre as seis forças na região de deposição do filme governa a espessura do filme e a posição da linha do líquido: (1) resistência ascendente devido a viscosidade do líquido devido ao movimento do substrato, (2) força da gravidade; (3) força resultante da tensão na superfície na forma côncava do menisco, (4) inércia da camada do líquido chegando na região de deposição, (5) gradiente da tensão de superfície e (6) pressão de separação (ou união) (importante para filmes menores que $1 \mu\text{m}$ de espessura).

Quando a viscosidade do líquido, η , e a velocidade do substrato são grandes o bastante para diminuir a curvatura do menisco gravitacional, a espessura do filme depositado, H , é tal que equilibra a resistência à viscosidade ($\propto \eta U_0 / h$) e a força gravitacional (ρgh):

$$H = c_1 (\eta U_0 / \rho g)^{1/2} \quad (1)$$

onde a constante c_1 é aproximadamente 0,8 para líquidos Newtonianos. Quando a velocidade do substrato e a viscosidade são pequenas (freqüentemente é o caso para a deposição dos filmes sol-gel) esse equilíbrio é modulado pela razão entre a resistência à viscosidade do líquido e a tensão superficial de vapor, γ_{lv} , de acordo com a equação proposta por Landau e Levich:

$$H = 0,94 (\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{lv}^{1/6} \rho g^{1/2} \quad (2)$$

onde

H : espessura

ρ : densidade

γ : tensão superficial

η : viscosidade

U_0 : velocidade de retirada

O problema da não uniformidade da espessura é particularmente sensível: variações na velocidade de remoção do substrato, vibrações ou correntes de ar induzem variações na espessura na direção de translação do substrato. Também existe um efeito de borda devido a tensões superficiais.

I.2.2. Ligação entre o filme e o substrato e espessura do filme

Os depósitos sol-gel, sobre vidros e/ou cerâmicas (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 e BaTiO_3) geralmente são feitos a partir de alcóxidos metálicos dissolvidos em soluções de água e álcool. Os filmes semi-secos (após imersão) são constituídos por partículas com ligações metaloxano. O tratamento térmico é efetuado para favorecer a formação de ligações entre o substrato e o filme. No entanto, a formação de filmes fortemente ligados ao substrato só pode ser garantida se houver ligação metal-oxigênio-metal, como mostrado na figura 8.

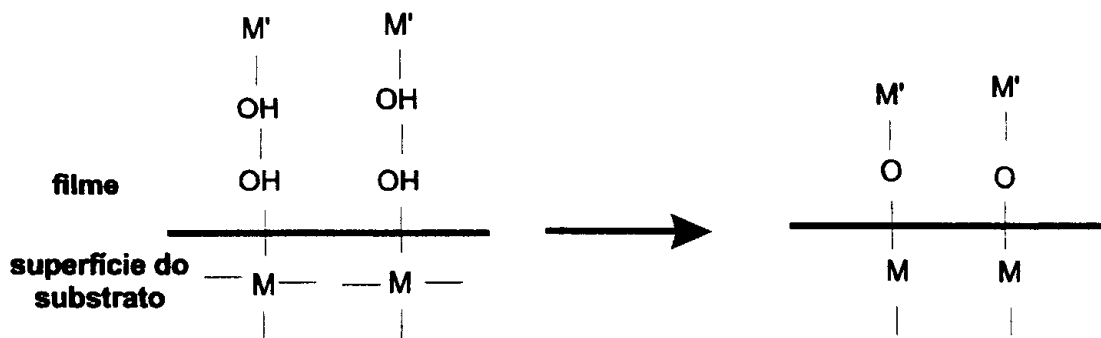


Figura 8: Formação das ligações químicas (ligações metaloxano) entre o filme e o substrato [20].

A espessura típica de filmes sol-gel para uma camada de deposição é da ordem 0,1 a 0,3 μm . Se a espessura exceder este limite poderá ocorrer o descolamento parcial ou total do filme. Este descolamento pode ser causado pelas trincas do filme durante o tratamento térmico. Para filmes finos, a força de ligação entre o filme e a superfície do substrato previne as trincas na direção paralela a superfície, e presume-se que as trincas se propagarão na direção perpendicular a superfície do substrato, resultando na formação de um filme que está fortemente aderido ao substrato. Por outro lado, quando um filme aplicado ao substrato é muito espesso, a força entre o filme e o substrato poderá causar trincas durante a secagem na direção paralela a superfície do substrato, causando até o descolamento do filme.

L2.3. Secagem dos géis

A secagem dos géis pode ser descrita segundo quatro etapas sucessivas (figura 9) que podem ser correlacionadas à perda de peso do material, correspondente a eliminação do solvente que preenche os poros da rede tridimensional [2].

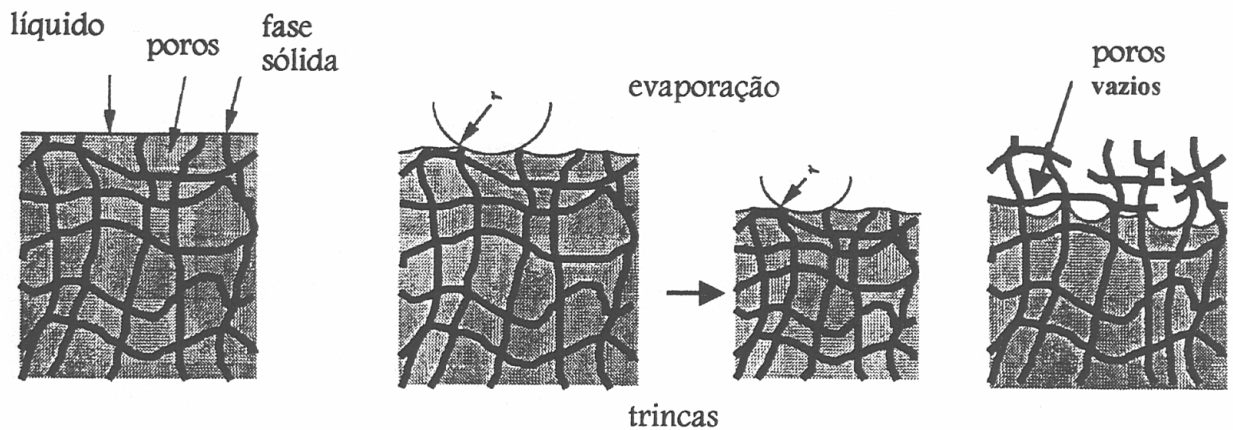


Figura 9: Processo de secagem de um gel [2].

Na primeira etapa de secagem a perda de peso ocorre com velocidade constante, e o líquido do interior dos poros vêm à superfície substituir aquele que foi eliminado por evaporação. É nesta fase que a maior deformação dos filmes se processa, conseqüência dos gradientes de pressão capilar. A rede é pouco densa e a fase sólida pode então se aproximar sem o aparecimento de tensões internas.

A segunda etapa começa no chamado ponto crítico, no momento que a rede tridimensional não pode mais se retrair para compensar a perda do solvente e as tensões internas, devido as forças capilares, não podem mais ser minimizadas. A superfície externa do gel não é mais molhada pelo solvente porém o interior dos poros ainda o é. A rede tridimensional sofre, então, forças capilares ocasionando uma certa retração, que tem como conseqüência o aparecimento de trincas.

Se os poros maiores estão conectados aos menores, o líquido escorrerá dos primeiros em direção aos outros para compensar a saída do líquido por evaporação a partir da superfície desses últimos. Isto constitui a terceira etapa. Quando os poros grandes estão secos, sua superfície interna não está mais submetida a tensão de superfície do líquido, porém os poros menores, que cercam os primeiros, ainda estão submetidos a tensão. Conseqüentemente ocorre a criação de gradientes de tensão no interior do material e, portanto, o aparecimento de trincas macroscópicas e que se propagam a partir dos poros grandes, que tem como função amortecer a ruptura.

Enfim a quarta etapa corresponde a última saída do solvente por difusão de vapor em direção à superfície de todos os poros. O aparecimento de fendas se produz então, segundo esse modelo durante a segunda e terceira etapas. Isto sugere que pode-se diminuir as tensões internas e as trincas diminuindo as tensões de superfície, seja,

controlando a homogeneidade do tamanho dos poros através de um tratamento térmico gradativo.

I.2.4. Tratamento térmico [21]

Depois da secagem, o gel sofre um tratamento térmico destinado a transformá-lo em um filme denso. É importante eliminar todo o vestígio de água, de grupos orgânicos ou de produtos de decomposição antes que os microporos fechem-se e evitar assim o desenvolvimento de tensões internas.

Com relação aos géis, várias reações são susceptíveis de ocorrer:

- decomposição dos sais
- carbonização ou combustão dos grupos orgânicos restantes
- dessorção dos solventes adsorvidos à superfície dos poros
- polimerização
- formação de microporos seguido da produção de fases gasosas
- redução de microporos.

Geralmente, partindo da temperatura ambiente até 200°C, produz-se uma dessorção de água adsorvida à superfície dos microporos, uma retração do filme e perda de peso devido a eliminação de água e dos solventes residuais adsorvidos no interior dos poros. Entre 200° C e 400° C ocorre pirólise e oxidação dos resíduos orgânicos no interior do filme e fechamento dos poros menores. A estrutura se decompõe, começando pela ruptura das ligações orgânicas mais fracas. Entre 400° C e 600° C ocorre diminuição dos poros menores e densificação do filme. A densificação do filme é consequência, igualmente, das reações de policondensação com formação das ligações M-O-M e de fenômenos de relaxação estrutural seguida de difusão no esqueleto polimérico.

Capítulo II
Metodologia e Técnicas de
Caracterização

II.1. Materiais e métodos

II.1.1. O aço inoxidável 316L

Os aços inoxidáveis são largamente usados pois apresentam resistência contra a corrosão e oxidação a altas temperaturas devido a formação de filmes óxidos protetores. Estes aços são ligas que contém pelo menos 12% de cromo em sua composição, conferindo-lhes assim, uma boa estabilidade química. No entanto, os aços inoxidáveis são menos eficientes em meios agressivos que contenham espécies como enxofre e seus compostos, não podendo ser usados em atmosfera de oxigênio à temperaturas de aproximadamente 1000° C, devido a inadequada resistência a oxidação, ou entre 750° C e 800° C se tensões mecânicas são aplicadas [22].

Como os aços inoxidáveis comuns são sensíveis ao processo de tratamento térmico necessário para a densificação do filme, fez-se a opção de utilizar o aço inoxidável 316L como substrato para a deposição dos filmes de ZrO₂ e ZrO₂-PMMA. Este material austenítico, além de ser muito utilizado em ambientes marinhos e de indústria química [23], é menos susceptível à sinterização durante o tratamento térmico devido ao baixo teor de carbono existente em sua composição, sendo muito resistente à corrosão por pites, devido ao elevado teor de molibidênio em sua composição (2-3%). A tabela IV mostra a composição dos AISI316L que foi utilizado como substrato, obtida por análise química no laboratório da Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Materiais.

Tabela IV: Composição química do AISI 316L em percentagem de massa

Elementos	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	C
Massa(%)	67,24	18,24	11,34	2,01	1,70	0,15	0,14	<0,1

II.1.2. Preparação da solução híbrida ZrO₂-PMMA

As soluções precursoras dos filmes de óxido de zircônio foram preparadas pela dissolução de 5 ml de tetraisopropóxido de zircônio [Zr(OC₃H₇)₄ - Aldrich] em 10 ml de isopropanol [C₃H₇OH - Merk]. Em seguida foi adicionado 3 ml de ácido acético glacial [CH₃COOH - Merk] como agente quelante. A mistura foi então submetida a irradiação de ultra-som (20 Khz - Sonicator W 385 Heat Systems-

Ultrasonics Inc.). Após 10 minutos, adicionou-se 3ml de água para completar a hidrólise e a mistura foi novamente submetida ao ultra-som por mais 10 minutos.

Várias quantidades de polimetilmetacrilato (PMMA - P.M =400.000) foram dissolvidas em isopropanol por agitação mecânica durante 4 horas. Adicionou-se, então, o polímero dissolvido na solução inicial a temperatura ambiente. As razões molares $P=[PMMA]/[Zr(OR)]$ utilizadas foram 0, 1, 2, 5, 7 e 9.

As propriedades dos sóis inorgânico de ZrO_2 e híbridos ZrO_2 -PMMA foram estudadas através das seguintes técnicas:

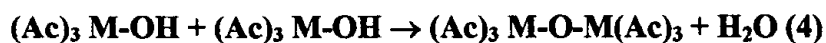
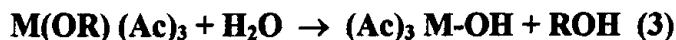
- Espectroscopia no infravermelho (FTIR) utilizando-se um espectrofotômetro de FTIR marca Nicolet, modelo magma 850.
- Viscosidade através do reômetro CLS 100 Carri-Med.
- Para a determinação das temperaturas características dos sóis, estes foram liofilizados e analisados através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) utilizando-se um equipamento modelo DSC 2910 da T.A. Instrument.

II.1.3. Preparação dos filmes

Os filmes foram depositados sobre substratos de AISI 316L, os quais foram cortados a frio na forma de lâminas de dimensões de 3,0 cm x 2,5 cm x 0,1 cm. Estas lâminas foram previamente submetidas ao ultra-som em água destilada durante 15 minutos, logo após serem desengraxadas em acetona para eliminar impurezas orgânicas que podem aderir fortemente ao substrato. Não foi feito nenhum tipo de tratamento químico ou mecânico na superfície; os filmes foram depositados no aço, como recebido.

Os filmes de ZrO_2 e ZrO_2 -PMMA foram preparados utilizando-se a técnica de imersão (dip-coating) sendo que o substrato foi retirado das correspondentes soluções precursoras a uma velocidade de 10 cm/min.

A formação do filme de gel sobre o substrato de AISI 316L acontece quando da retirada deste da solução. Este filme é produto das reações de hidrólise e condensação dos reagentes com a umidade do ambiente. Para os filmes de ZrO_2 esta reação pode ser representada esquematicamente por:



onde M representa o zircônio.

A transformação dos filmes de gel em óxido foi iniciada primeiramente pela secagem a 50° C por 15 minutos em estufa. A secagem tem como objetivo não apenas a evaporação do solvente, mas também acelerar as reações de condensação, que são favorecidas pelo aumento da temperatura. Em seguida foi feito o tratamento térmico para promover a densificação em forno convencional, para a total eliminação dos grupos orgânicos e formação dos óxidos. O tratamento térmico foi feito a 200° C com uma velocidade de aquecimento de 5° C.min⁻¹, em diferentes tempos de tratamento (5, 30, 60, 120, 180 minutos).

II.1.4. Metodologia dos ensaios de corrosão

Os testes de corrosão eletroquímica foram realizados através da utilização da técnica de curvas potenciodinâmicas, com o objetivo de relacionar os parâmetros eletroquímicos obtidos à velocidade de corrosão das amostras.

Durante a realização dos testes foi utilizado como meio corrosivo ácido sulfúrico (0,5 mol.L⁻¹) e as curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas através da imersão de 1cm das lâminas de aço inoxidável 316L com ou sem depósito. O sistema permaneceu 10 minutos em circuito aberto e em seguida foi iniciada a varredura do potencial com uma velocidade de 1 mVs⁻¹ em intervalo de -1500 a 1500 mV contra ECS (eletrodo de calomelano saturado). Para as medidas potenciodinâmicas foi utilizado um potenciostato solartron SFI 2867 acoplado a um microcomputador. A aquisição e tratamento dos dados foi efetuado por meio do programa electrochemistry/corrosion software.

O sistema utilizado para os testes eletroquímicos de corrosão (figura 10) compõe-se de uma célula de vidro, do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência.

A célula de vidro foi confeccionada na oficina de óptica do IFSC –USP, em vidro pyrex, de tal forma a permitir o controle da área do substrato que seria exposta

durante os testes. Para tal, utilizava-se um anel de borracha de 1cm² superposto à superfície da amostra.

Os eletrodos de trabalho eram os próprios aços inoxidáveis, com ou sem depósito, que possuíam dimensão de 3,0 cm x 2,5 cm x 0,1 cm. Estes eram fixados através de um suporte em acrílico cujo ajuste era feito por um parafuso de fixação.

O eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência.

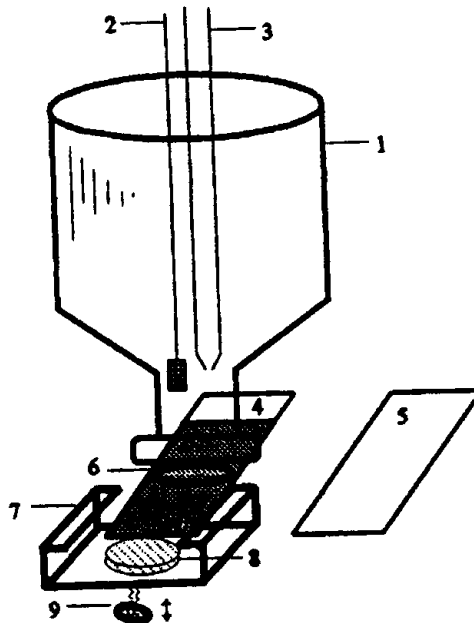


Figura 10: Sistema para os testes eletroquímicos de corrosão. Célula de vidro pyrex (1), eletrodo de platina (2), eletrodo de referência (ECS) (3), substrato/filme (4), substrato (5), anel (6), suporte da célula (7), fixador da célula (8), parafuso (9).

Para a caracterização dos filmes as técnicas utilizadas foram as seguintes:

- Espectroscopia no infravermelho por reflexão (FTIR) utilizando-se um espectrofotômetro de FTIR marca Nicolet, modelo magna 850.
- Profilometria usando-se um Taylor Hobson Talystep.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se de um Jeol ISMT 330A
- Microscopia de força atômica (MFA).
- Aderência, através de teste de corte de seção transversal.
- Ensaio eletroquímico de corrosão utilizando-se um potenciostato Solartron SF1297.

II.2. Técnicas e fundamentos

II.2.1. Caracterização reológica

No processo sol-gel, os géis são obtidos através das reações de hidrólise e policondensação dos alcóxidos metálicos que são convertidos em materiais sólidos correspondentes através de tratamento térmico a baixas temperaturas. Quando as reações de hidrólise e policondensação são processadas, a estrutura da solução líquida varia e a viscosidade aumenta até que um gel sólido é formado. No caso dos Ormocers ligados quimicamente este aspecto foi estudado [24], porém a questão persiste no caso dos não-ligados. Assim, visando investigar o comportamento da viscosidade do sol em função do tempo de envelhecimento e daí estabelecer as melhores condições para a deposição dos filmes a evolução das propriedades reológicas foi estudada. Uma breve revisão dos principais aspectos reológicos envolvidos é apresentada.

Ao classificar os fluidos costuma-se dividi-los em duas categorias: Newtonianos e não-Newtonianos, que por sua vez, são subdivididos em plástico, pseudo-plástico e dilatante.

Sistemas Newtonianos

A lei de Newton para o escoamento pode ser compreendida considerando-se um bloco hipotético de líquido (figura 11) formado por placas paralelas de moléculas, onde a camada inferior é fixa e o plano superior do líquido move-se sob ação de uma força (F) com uma velocidade (v), diretamente proporcional a distância em relação a camada inferior estacionária. Denomina-se gradiente de velocidade ou velocidade de cisalhamento, $\gamma = dv/dt$, a diferença de velocidade (dv) entre dois planos de líquidos separados por uma distância infinitesimal (dr). A força por unidade de área F/A requerida para o escoamento é chamada de tensão de cisalhamento, e é representada por τ [25].

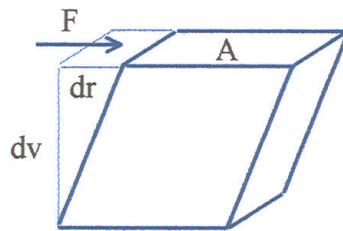


Figura 11: Representação esquemática da força de cisalhamento requerida para produzir uma velocidade de cisalhamento definida entre os planos paralelos de um bloco de material [22].

A velocidade de cisalhamento é proporcional a tensão de cisalhamento:

$$\tau = \eta \gamma \quad (5)$$

onde η é o coeficiente de viscosidade ou simplesmente viscosidade.

A curva da tensão de cisalhamento em função da velocidade de cisalhamento, ou seja, o reograma τ versus γ , para fluidos Newtonianos é uma linha reta que passa pela origem conforme representado na figura 12a:

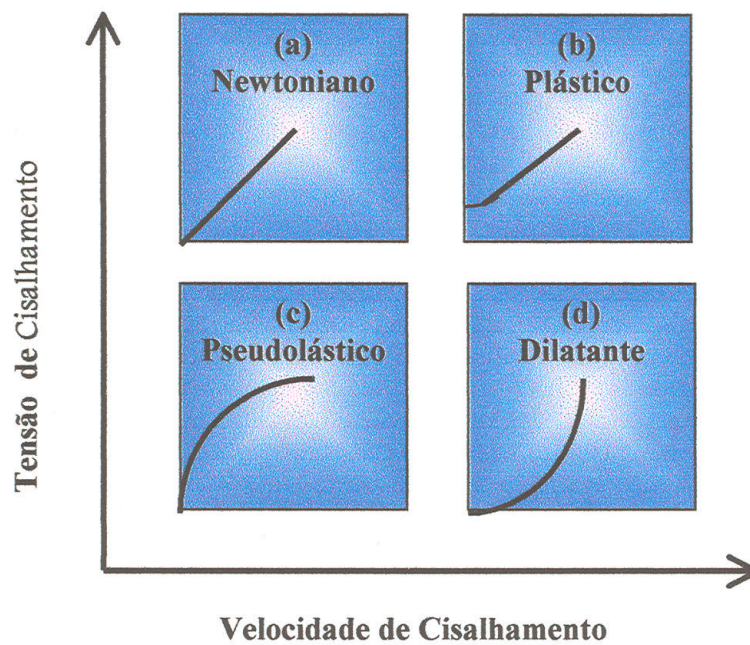


Figura 12: Representação dos reogramas típicos de fluidos Newtonianos (a), plásticos (b), pseudoplásticos (c) e dilatantes (d) adaptado de [22].

Sistemas não-Newtonianos

Os fluidos não-Newtonianos são aqueles que não obedecem ao comportamento linear previsto pela lei de Newton para o escoamento.

Escoamento plástico

Os materiais que apresentam um escoamento plástico são conhecidos como fluido de Bingham, em homenagem ao pioneiro da reologia moderna e primeiro pesquisador a estudar substâncias de forma sistemática. A curva característica para o escoamento de um fluido plástico está representada na figura 12b. O escoamento plástico está associado à presença de partículas floculadas em suspensões concentradas, resultante de uma estrutura contínua e organizada por todo o sistema.

Nota-se que a curva de um fluxo plástico não passa pela origem mas intercepta o eixo de tensão de cisalhamento em um ponto particular denominado ponto de escoamento. Um fluido de Bingham não começa a escoar até que a tensão de cisalhamento correspondente ao ponto de escoamento seja excedida. O comportamento deste tipo de fluido pode ser bem descrito pela equação da reta

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

O ponto de escoamento está associado aos contatos entre partículas adjacentes (ocasionados por forças do tipo Van der Waals) que devem ser quebradas antes que o escoamento possa ocorrer. Na verdade, um sistema plástico é um caso particular do sistema Newtoniano com uma tensão de cisalhamento superior ao ponto de escoamento.

Escoamento pseudoplástico

Ao contrário dos sistemas plásticos que são compostos de partículas floculadas em suspensão, o escoamento pseudoplástico é constituído de polímeros em solução. Como pode ser observado na figura 12c a curva de um fluido pseudoplástico começa na origem e, conseqüentemente, estes não exibem ponto de escoamento. Desde que nenhuma parte da curva é linear, a viscosidade de um material pseudoplástico não pode ser expressa por um valor único.

O reograma para fluidos pseudoplásticos resulta da tensão aplicada nas longas cadeias moleculares dos materiais, como polímeros lineares. Conforme a tensão de cisalhamento aumenta, as moléculas desordenadas começam a alinhar-se na direção do escoamento do fluido. Esta orientação reduz a resistência interna do material e permite uma maior velocidade de cisalhamento. Isto explica o porque da viscosidade de substâncias pseudoplásticas diminuir com o aumento da velocidade de cisalhamento.

Escoamento dilatante

Aumentando a velocidade de cisalhamento algumas suspensões com alta percentagem de sólidos dispersos tendem a ter uma maior resistência para escoar. Este tipo de sistema apresenta um aumento no volume quando é submetido ao cisalhamento e por isso é denominado dilatante. O comportamento para fluidos dilatantes está ilustrado na figura 12d. Quando o velocidade de cisalhamento é removida, um sistema dilatante retorna ao seu estado original de fluidez. Os materiais que possuem propriedades de escoamento dilatante são, invariavelmente, suspensões contendo uma alta concentração ($> 50\%$) de partículas pequenas defloculadas. Entre os exemplos clássicos encontram-se as gomas, colas e pastas de amidos e de argilas.

Os materiais plásticos e pseudoplásticos podem apresentar a propriedade de afinar-se com a aplicação de velocidades de cisalhamento crescentes. Quando a velocidade de cisalhamento é removida, as tensões de cisalhamento são relaxadas e o sistema tenderá a readquirir a estrutura inicial, de tal forma que as curvas de subida e descida do reograma estarão deslocadas, resultando em uma histerese. Isto indica a quebra da estrutura (e daí o afinamento) que não se recompõe imediatamente após a retirada ou redução da velocidade de cisalhamento. Este fenômeno é conhecido como tixotropia.

Alguns sistemas apresentam uma maior resistência a fluir quando a velocidade de cisalhamento é removida, de forma que a curva de histerese apresenta a curva correspondente à diminuição da velocidade de cisalhamento deslocada para a esquerda da curva de aumento de velocidade (figura 13). Este fenômeno é conhecido como antitixotropia; se o sistema for submetido a consecutivos ciclos de velocidade

de cisalhamento crescentes e decrescentes, ele tenderá ao equilíbrio e as curvas de subida e descida serão coincidentes.

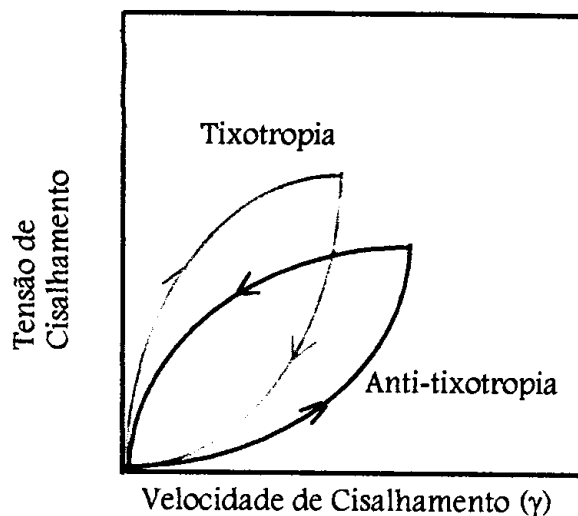


Figura 13: Reogramas típicos de material tixotrópico e anti-tixotrópico [25].

II.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os princípios físicos da espectroscopia no infravermelho têm sido utilizados por mais de um século. É uma das poucas técnicas que pode fornecer informação sobre as ligações químicas de um material, e é particularmente útil em análises não destrutivas e filmes finos.

Define-se I_0 a intensidade da luz incidente sobre uma amostra e I a intensidade do feixe depois de sua interação com a amostra. O objetivo do experimento de infravermelho é determinar a razão da intensidade I/I_0 como função da frequência da luz (ω). O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que é usualmente apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorvância. Se uma forma mede a fração da luz transmitida através da amostra, essa razão é definida como

$$T_\omega = (I_t/I_0)_\omega \quad (7)$$

onde T_ω é a transmitância da amostra a frequência ω , e I_t é a intensidade da luz transmitida. Do mesmo modo, se a luz refletida da superfície da amostra for medida, então a razão é igual a R_ω , ou a refletância do espectro, com I_t sendo substituído pela luz refletida I_r . A terceira forma, absorvância, está relacionada a transmitância pela lei de Beer-Lambert:

$$A_{\omega} = -\log T = (E_{\omega})(bc) \quad (8)$$

onde c é a concentração de ligações químicas responsáveis pela absorção de radiação infravermelha, b é a espessura da amostra e E_{ω} é o coeficiente de absorção que deve ser determinado experimentalmente para cada ω .

Reflexão especular

Emprega-se uma configuração de reflectância se a amostra é imprópria para um experimento de transmissão, como é o caso de filmes que possuem substrato opaco. Existem acessórios de reflexão especular que são adaptados nos espectômetros, segundo o esquema da figura 14. O ângulo de incidência (igual ao ângulo de reflexão) varia dependendo do acessório.

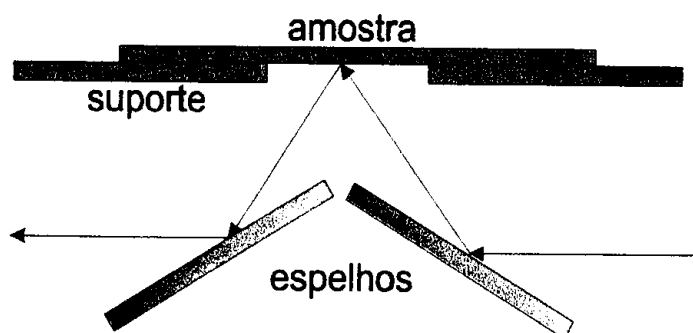


Figura 14: Acessório para a medida de refletância especular [26].

II.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma das técnicas de análise térmica que tem sido usada por mais de duas décadas para medir temperaturas e fluxo de calor associado com transições em materiais em função do tempo. Tais medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre variações químicas e físicas envolvendo processos endotérmicos ou exotérmicos. O DSC é a técnica de análise térmica mais empregada, com aplicabilidade em polímeros e vários materiais inorgânicos.

Um esquema de um aparelho de DSC típico está mostrado na figura 15. A amostra (acondicionada em uma panela de metal) e uma referência (uma panela vazia) situam-se em uma plataforma formada por um disco termoeletrico (constantan) que atua como uma fonte de transferência de calor primária de um forno

com temperatura programada para a amostra e a referência. Tradicionalmente, a temperatura do forno é aumentada ou diminuída de maneira linear, enquanto que a diferença resultante do fluxo de calor da amostra e da referência é monitorada por um termopar fixo abaixo da plataforma.

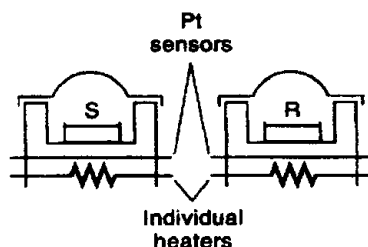


Figura 15: Esquema de um forno de um aparelho de DSC

A temperatura da célula da amostra (S) é mantida sempre igual à da célula de referência (R) , por ajuste contínuo e automático. É feito o registro de um sinal proporcional à diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência, dH/dT , e é registrada a temperatura média entre a amostra e a referência (R). Os sensores de temperatura, os elementos de aquecimento e os fornos, num aparelho DSC, são de platina e perfeitamente idênticos.

II.2.4. Medidas de rugosidade de superfície

Uma das propriedades de superfície dos materiais que têm um impacto direto nos resultados de muitos tipos de análises é sua textura ou rugosidade. A rugosidade pode também afetar as propriedades mecânicas, como a fricção. Grandes esforços têm sido feitos para analisar amostras que possuem superfícies planas , mas existe muitos outros materiais de interesse, como metais e cerâmicas, que possuem rugosidade da ordem de micrômetros.

Quando fala-se em rugosidade, dois parâmetros são usualmente utilizados:

O desvio médio aritmético dos valores absolutos dos desvios do perfil (Y_i) da linha de base, denominado R_a , pode ser calculado por:

$$R_a = 1/N (\sum | Y_i |) \quad (9)$$

e R_q , definido como o desvio padrão quadrático médio, ou seja:

$$Rq = [1/N (\sum Yi^2)^{1/2}] \quad (10)$$

Várias técnicas de medidas da rugosidade da superfície são comumente usadas sendo que o melhor método dependerá do tipo e da escala de rugosidade a ser medida.

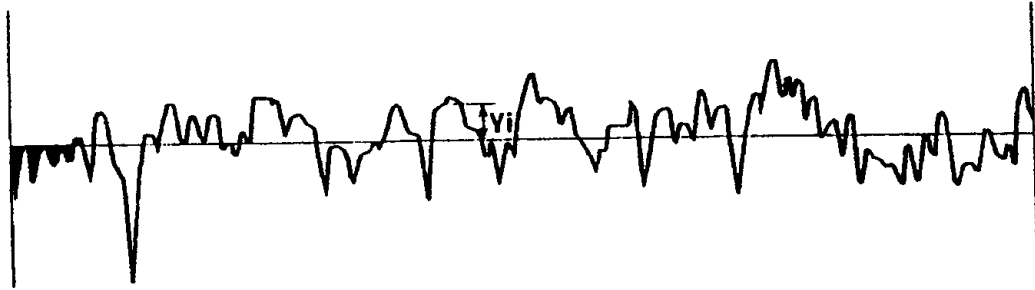
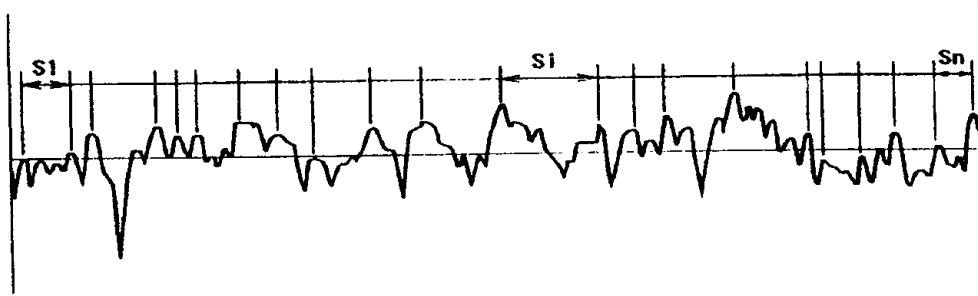


Figura 16: Desvio do perfil (Yi).

Um outro parâmetro importante é a média dos espaços entre os picos locais do perfil (S). Este parâmetro fornece uma idéia de quão lisa é a superfície da amostra.



$$S = 1/N (\sum Si) \quad (11)$$

Figura 17: Parâmetro S

Perfilometria

Os perfilômetros medem a rugosidade através do movimento mecânico de uma caneta de diamante sobre a amostra de interesse. Nenhuma preparação prévia da amostra é requerida, quase nenhuma amostra é deformada pela caneta e a medida é feita rapidamente. O traço da amostra é digitalizado e armazenado em um computador.

Como exemplo, consideremos o lado não polido de uma superfície de camadas de silicone. A figura 18 mostra o perfil mecânico traçado de uma região da

camada. A superfície possui variações que estão entre 1 e 2 μm , mas algumas das maiores variações excedem 3 μm . A rugosidade média é 0,66 μm .

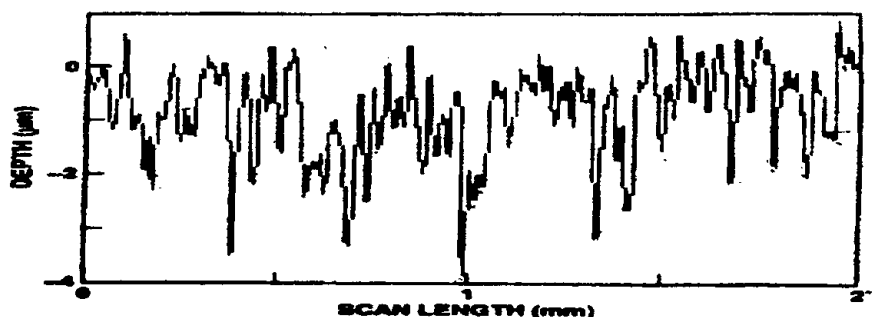


Figura 18: Traço mecânico do perfil de uma região de uma superfície não polida de uma camada de silicone

Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica (MFA) também chamado de microscópio de força de varredura (MFV), pode medir a força entre a superfície de uma amostra e uma ponta de prova muito fina. O movimento de varredura é controlado por tubos piezoelétricos. Se a força é determinada como função da posição da amostra, então a topografia da amostra pode ser obtida. A detecção é frequentemente feita por interferometria ou pela deflexão do feixe de luz. Nas medidas de MFA, a ponta não é mantida em contato com a amostra. A resolução espacial é de poucos nanômetros para varreduras acima de 130 μm , mas pode situar-se em escala atômica, para varreduras pequenas. Materiais isolantes e condutores podem ser analisados sem preparação prévia das amostras.

II.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar a superfície dos materiais, sua topografia, dimensões dos grãos, homogeneidade e dispersão das partículas.

A imagem formada pelo microscópio eletrônico é originada a partir da varredura feita por um estreito feixe de elétrons na superfície do material analisado. Estes elétrons sofrem vários tipos de interações com os átomos superficiais, dentre as quais estão os processos de espalhamento elástico, responsável pela emissão de

elétrons retroespalhados e o espalhamento inelástico, que leva à emissão de elétrons com baixa energia, entre 5 e 50 eV, chamados elétrons secundários [27]

Os elétrons retroespalhados e secundários são detectados pelo microscópio eletrônico de varredura para a formação da imagem da espécie analisada.

O contraste topográfico observado nas cores preto e branco das imagens, surgem devido a dependência do ângulo de incidência entre o feixe e a superfície do material e também da posição do detector. Dependendo desse ângulo, do número e da trajetória dos elétrons retroespalhados e secundários emitidos pela superfície, mais brilhante será a imagem obtida. Isto ocorre em regiões dos contornos de grãos e elevações da superfície.

II.2.6. Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS)

Quando os átomos de um material são ionizados por uma radiação de alta energia, eles emitem raios X característicos. EDS é um acrônimo que descreve a técnica de espectroscopia de raios X, que está baseada na coleta e dispersão de energia de raio X característicos. Um aparelho de EDS consiste de uma fonte de radiação de alta energia, usualmente elétrons; detetor, Si(Li); e um processador de sinal. Os espectrômetros de EDS geralmente estão acoplados abaixo do canhão de elétrons do MEV. Os raios X que entram no detetor de Si(Li) são convertidos em sinais que podem ser processados como um histograma de energia de raios X. O espectro de raios X consiste de uma série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. Um mapeamento da distribuição dos constituintes dos elementos pertencentes à amostra pode ser visualizado qualitativamente por varredura de áreas via raios X (mapeamento por pontos).

II.2.7. Ensaio eletroquímico de corrosão

Corrosão é definida como um ataque destrutivo que acontece em um metal produzido por uma reação química ou eletroquímica em seu ambiente de trabalho [28]. O tipo mais comum de corrosão envolve um processo de oxidação eletroquímica e a literatura especializada mostra que o método eletroquímico é uma maneira conveniente e precisa de avaliar a susceptibilidade de um material metálico sofrer corrosão metálica.

Nas últimas duas décadas houve um considerável aumento no uso de técnicas eletroquímicas para estudar o comportamento corrosivo de aços inoxidáveis. Do ponto de vista tecnológico esse aumento tem sido estimulado pelo desejo de desenvolver a capacidade de prever, em testes de laboratório a curto prazo, o comportamento de aços inoxidáveis em meios naturais e industriais. Esse aumento também é favorecido pelo desenvolvimento de potenciostatos disponíveis comercialmente.

A principal vantagem das técnicas eletroquímicas para estudar a corrosão sobre os testes tradicionais é que ela permite a rápida determinação da taxa de corrosão da amostra sem requerer testes a longo prazo. A taxa de corrosão propriamente dita pode variar com o tempo sob um dado conjunto de condições, então as medidas de corrosão eletroquímicas fornecem dados de como o sistema se comportará sob aquelas condições naquele determinado ponto. A curva de polarização sob controle potencioestático é a técnica eletroquímica mais simples e também mais utilizada em estudos de corrosão. Uma curva de polarização consiste do registro da corrente como resposta ao potencial externo que é aplicado ao sistema. A figura 19 mostra uma curva de polarização completa e ideal para um material metálico que sofre dissolução ativo-passivo com a identificação das diferentes regiões que formam uma curva de polarização.

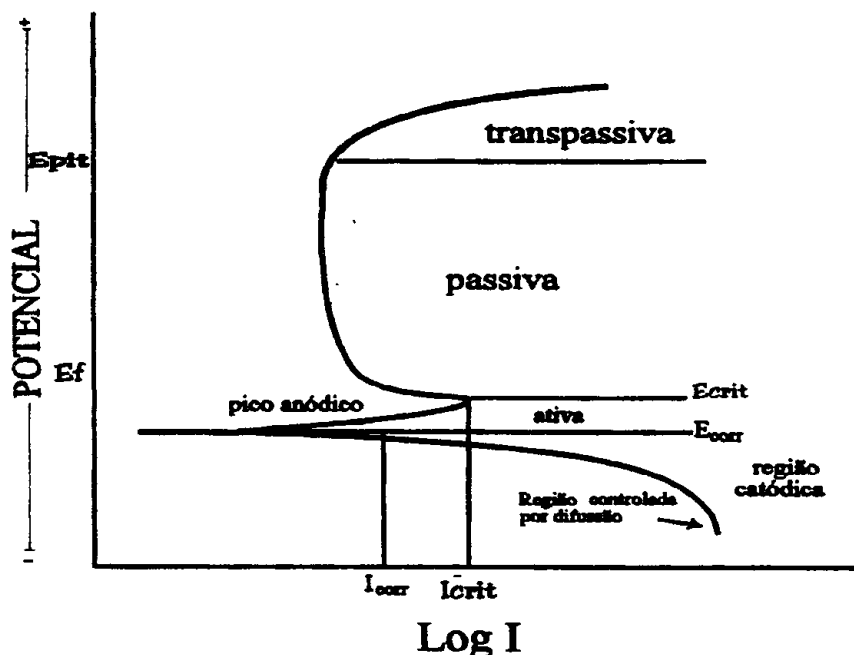


Figura 19: Diagrama esquemático de uma curva de polarização típica para comportamento ativo - passivo de um material metálico, mostrando também as regiões de dissolução ativa, passivação e transpassivação, além de outros parâmetros importantes definidos no texto.

Inicialmente o eixo de potencial está dividido entre as regiões anódica e catódica, sendo que estas possuem subdivisões nas quais a reação global é controlada por diferentes tipos de processos. Na região catódica, o material metálico não sofre nenhum tipo de desgaste por estar protegido pela polarização catódica e a reação pode ser controlada por ativação (transferência de carga) ou por difusão (transporte de massa). Já o equilíbrio envolvido entre o metal e o meio fazem com que existam até três subdivisões no ramo anódico de uma curva de polarização. A primeira é denominada de região de dissolução ativa e é caracterizada pela dissolução do material metálico para o meio. A segunda surge devido a formação de um filme protetor na superfície (filme de passivação), fazendo com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre o metal na superfície e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação do filme é igual a velocidade de dissolução deste. Esta região é denominada de passivação. Após atingido um certo valor de potencial, este equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido a ruptura do filme protetor da superfície, sendo esta região chamada de transpassivação.

É necessário definir alguns parâmetros eletroquímicos que estão mostrados na figura 19. A corrente crítica de passivação (i_{crit}) corresponde ao máximo de corrente que está relacionado a passagem da região de dissolução ativa para a região de passivação. A corrente de passivação (i_{pass}) corresponde ao valor mínimo que a corrente atinge na região de passivação e o potencial relacionado à corrente de passivação é definido por West [29] como sendo o potencial de Flade (E_F). O potencial de ruptura do filme de passivação, ou potencial de pite (E_{pit}), está relacionado com o rompimento do filme de passivação. A diferença entre o potencial de pite (E_{pit}) e o potencial de Flade (E_F) avalia a resitência do filme ao meio de ataque ($\Delta E = E_{pit} - E_F$). Por último, o potencial de corrosão (E_{corr}), que é o potencial no qual as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais, significando assim, o potencial no qual inicia-se o processo de corrosão metálica.

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é o parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão com o tempo de vida útil do material no meio. A equação abaixo é uma expressão matemática derivada da equação de Faraday que permite relacionar corrente de corrosão com velocidade de corrosão (ou taxa de corrosão), onde M é o peso atômico, n é o número de elétrons envolvidos na reação e TC é a

taxa de corrosão. Esta equação mostra a proporcionalidade entre a perda de massa por unidade de tempo e por unidade de área e a densidade de corrente de corrosão.

$$TC = Mi_{corr}/nF \quad (12)$$

Onde F é a constante de Faraday ($F=9,65 \times 10^4$ C/mol) e n é o número de elétrons por átomo das espécies envolvidas na reação.

A figura 20 corresponde a uma ampliação da curva de polarização em torno de E_{corr} e mostra graficamente como é possível determinar-se o valor de i_{corr} .

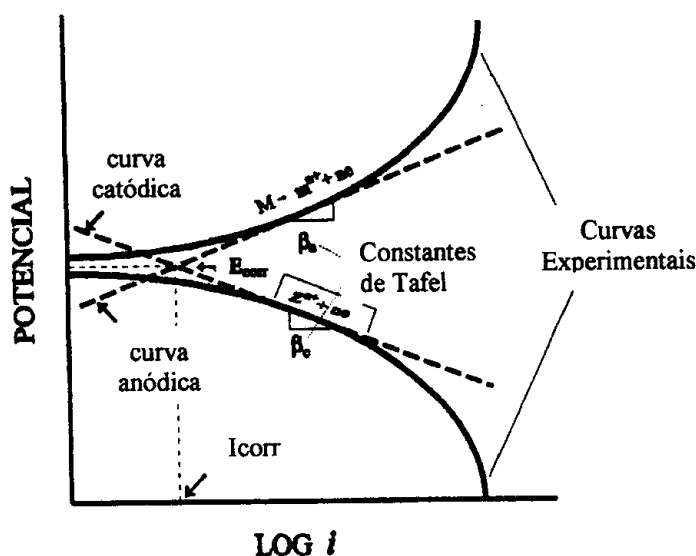


Figura 20: Curva de polarização mostrando em detalhe a intercepção de zona catódica e anódica, para a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade da corrente de corrosão (i_{corr}), as zonas do comportamento linear para o cálculo das constantes anódica(β_a) e catódica (β_c) de Tafel [30].

Os cálculos para determinar os parâmetros eletroquímicos foram propostos primeiramente por Stern e Geary [31] em 1957, visando determinar a taxa de corrosão de um sistema. Com base na equação de Tafel, que prediz que o logaritmo da corrente observada num processo eletroquímico está diretamente relacionado com a diferença no potencial aplicado e o potencial redox para uma reação eletroquímica,

essa aproximação teórica assume que um sistema de corrosão típico envolve duas reações eletroquímicas, uma de oxidação e uma de redução.

$$I(E) = I_{\text{corr}} [10^{(E-E_{\text{corr}})/\beta_a} - 10^{(E_{\text{corr}}-E)/\beta_c}] \quad (13)$$

Onde I é a corrente total que flui de um ponto qualquer no tempo para um potencial aplicado, E . E_{corr} é o potencial no circuito aberto para o sistema. β_a e β_c são as constantes de Tafel para as reações anódicas (oxidação) e catódica (redução) e são definidos como números positivos.

Se $E=E_{\text{corr}}$ a equação 11 prediz que I será zero. O fato da corrente ser zero em E_{corr} não significa que o sistema não possa corroer. Significa, simplesmente, que a corrente anódica deve ser balancear a corrente catódica em E_{corr} .

A equação de Stern-Geary também prediz que para um potencial maior que E_{corr} a reação anódica predomina, enquanto que para potenciais menores que E_{corr} a reação catódica predomina.

Se E é suficientemente próximo de E_{corr} é possível simplificar a equação 11 fazendo uso de uma série de potencia de uma exponencial do tipo:

$$10^x = 1 + [x \ln(10)]^1/1! + [x \ln(10)]^2/2! + [x \ln(10)]^3/3! + \dots \quad (14)$$

e então trunca-se a série descartando termos de potência maiores que x^2 . Substituindo este resultado na equação 11:

$$I = 2.3 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c) (E - E_{\text{corr}})/(\beta_a \beta_c) \quad (15)$$

Essa equação prediz que I e E serão linearmente relacionados ao potencial próximo de E_{corr} . Em um experimento de polarização linear as com condições são usualmente selecionadas de tal forma que esta correlação de I e E possam ser observadas.

Tradicionalmente, os dados de corrosão de um experimento de polarização linear é graficado como E em função de I :

$$E = I\beta_a\beta_c/[2.3I_{\text{corr}}(\beta_a+\beta_c)] + E_{\text{corr}} \quad (16)$$

Quando expresso desta forma, observa-se que quando $I=0$, este interceptará o eixo y em E_{corr} . A inclinação desses gráficos é denominada resistência de polarização, R_p :

$$R_p = \beta_a \beta_c / [2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)] \quad (17)$$

Para todos esses cálculos, desde que I_{corr} é conhecido pode-se obter a taxa de corrosão, usando a seguinte equação:

$$\text{Taxa de Corrosão (T.R.)} = C (EW/d) (I_{corr}/A) \quad (18)$$

Onde EW é o peso equivalente da amostra em gramas, A é a área da amostra em cm^2 , de 'a densidade em g/ml, e C é uma constante de conversão que depende da unidade desejada ($C=1.287 \cdot 10^{-5}$ quando a taxa de corrosão é expressa em milímetros por ano, mpy).

III.1. Caracterização reológica

A viscosidade das soluções híbridas foi medida para diferentes concentrações [PMMA]/[Zr(OR)] a fim de estudar a evolução temporal e, conseqüentemente, determinar a estabilidade destes sóis.

A figura 21 mostra a evolução temporal da tensão de cisalhamento em função da velocidade de cisalhamento para os sóis P=0 (a), P=1 (b), P=2 (c) e P=5 (d).

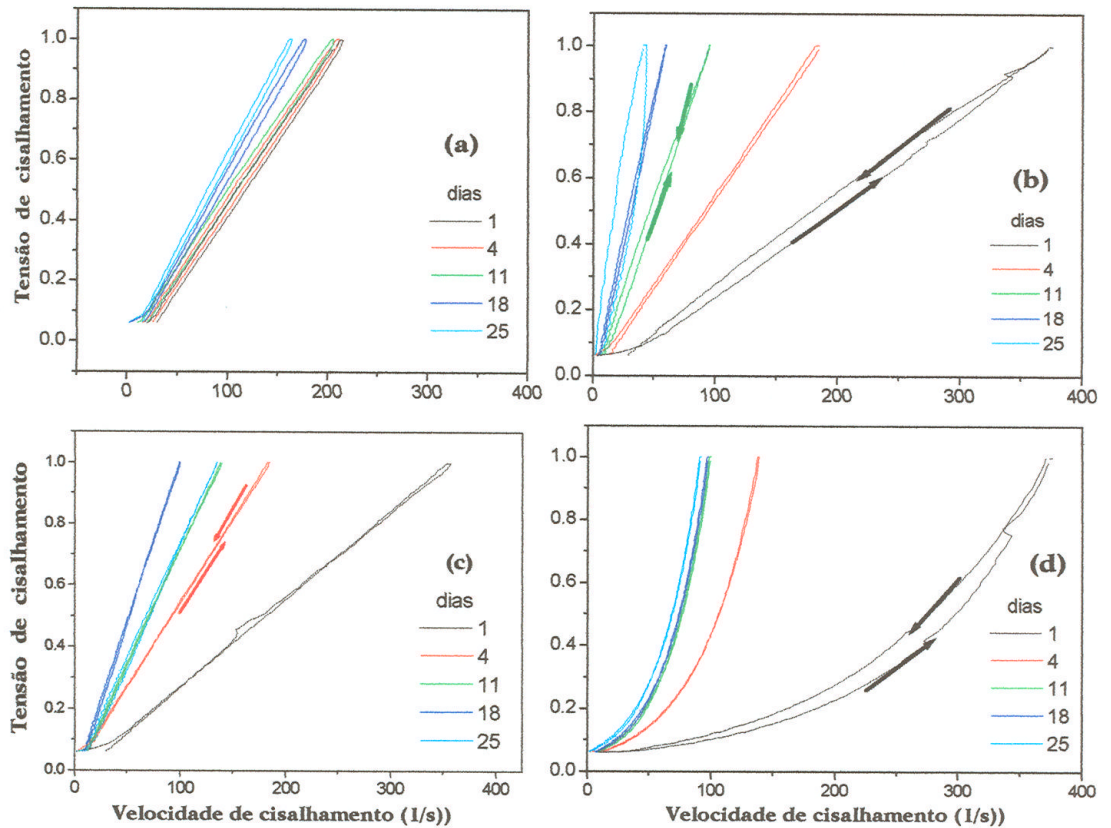


Figura 21: Reogramas obtidos para as amostras P=0 (a), P=1 (b), P=2 (c) e P=5 (d).

Nota-se que as suspensões contendo baixa concentração de PMMA ($P < 2$) mostram um comportamento Newtoniano, similar ao sol de ZrO_2 . Para as amostras P=5 os reogramas apresentam curvas que são típicas de fluidos dilatantes (shear thickening) mesmo depois do envelhecimento. Esses comportamentos reológicos diferenciados podem ser descritos pela seguinte equação:

$$\eta\dot{\gamma} = \begin{cases} 0 & \text{se } \tau < \tau_0 \\ (\tau - \tau_0)^n & \text{se } \tau \geq \tau_0 \end{cases} \quad (23)$$

Capítulo III
Caracterização do Sol

onde, τ é a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ a velocidade de cisalhamento e τ_0 o ponto de escoamento. O desvio do comportamento Newtoniano é dado por valores de $n \neq 1$ e η é a viscosidade pseudopástica ($n > 1$) ou dilatante ($n < 1$) [32].

Os dados calculados mostram que a viscosidade newtoniana da solução sem PMMA ($P=0$) é praticamente invariante durante o envelhecimento enquanto que para amostras $P=2$ foi observado um aumento de 2,8 para 7,7 $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ com o aumento do tempo de envelhecimento de 1 para 25 dias. As soluções híbridas preparadas com concentração $P=5$ apresentam comportamento dilatante e a viscosidade aumenta de 2,6 a 10,0 $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ durante o envelhecimento, enquanto $\tau_0=0,06$ e $n=0,42$ permanecem praticamente constantes. A grande resistência a fluir para amostras contendo concentrações maiores que $P=5$ impossibilitou as medidas reológicas depois de um dia de envelhecimento. A resistência a fluir é geralmente observada em suspensões concentradas, nas quais o aumento da tensão de cisalhamento permite a agregação de partículas ou macromoléculas [32]. Comportamento semelhante foi observado em dispersões concentradas poliméricas de microgel de PMMA, e foi atribuído a formação de domínios cristalinos [33].

A figura 22 mostra a evolução temporal da viscosidade para soluções com e sem a introdução do PMMA. Observa-se que para as medidas realizadas um dia após a preparação das soluções, o valor da viscosidade das soluções híbridas é aproximadamente o mesmo ($3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$). O aumento da viscosidade observado durante o envelhecimento para suspensões concentradas ($P > 1$) indica que a cinética de reação de policondensação dos compostos derivados do zircônio ou a agregação de partículas coloidais é modificada pela presença do polímero. Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho (seção III.2) fornecem evidências de que as reações de oxidação levam a formação de ligações Zr-O-Zr, que são favorecidas com o aumento da concentração de PMMA.

Observações visuais mostram que estas soluções, se acondicionadas em frascos fechados, permanecem estáveis por, no mínimo, 5 meses. Este comportamento tem uma importância relevante visto que a estabilidade da solução permite fazer depósitos por um período relativamente longo sem alterar as suas características.

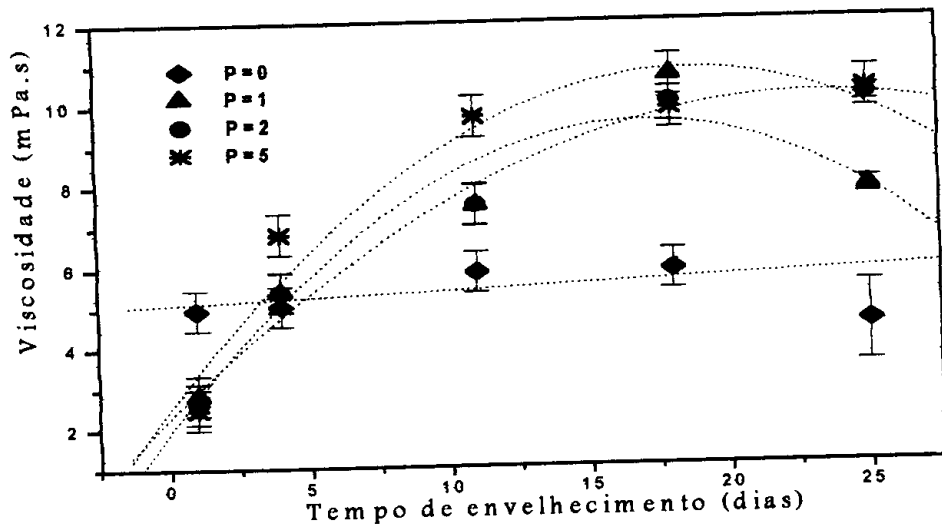


Figura 22: Evolução temporal da viscosidade para as amostras P=0 (a), P=1 (b), P=2 (c) e P=5 (d).

A tabela V apresenta os valores calculados para a viscosidade e para a área de tixotropia em diferentes tempos de envelhecimento.

Tabela V: Valores da viscosidade e da área de tixotropia em função do tempo de envelhecimento para as soluções P =0, P=1, P=2, P=5.

TEMPO (DIAS)	VISCOSIDADE $\cdot 10^{-3}$ (PA.S)				ÁREA DE TIXOTROPIA (PA/S)			
	P=0	P=1	P=2	P=5	P=0	P=1	P=2	P=5
1	4,96	2,84	2,63	2,48	6,46	5,47	-1,42	-7,47
4	5,04	5,40	5,38	6,82	5,76	1,61	-1,12	-0,61
11	5,85	7,48	7,50	9,68	7,76	-1,90	-1,06	-0,57
18	5,87	10,64	10,00	9,84	5,95	-1,22	-0,85	-0,74
25	4,51	7,83	10,12	10,27	6,48	-4,73	-0,72	-0,58

No caso das soluções híbridas observa-se o fenômeno chamado tixotropia negativa ou anti - tixotropia , que representa um aumento ao invés da diminuição na consistência do sol mostrada na da curva de descida do reograma . Esse aumento na espessura ou resistência a fluir com o aumento do tempo de cisalhamento foi

observado por Chong et al [34] em análises reológicas de magnésia magma. Acredita-se que a antitixotropia resulte de um aumento na frequência de colisões das partículas dispersas ou moléculas poliméricas em suspensão, criando aumento das ligações entre as partículas com o tempo. Eliassaf et al [35] sugeriram que a anti-tixotropia em soluções ácidas de polimetacrilato provavelmente resultem do fato que, durante o escoamento, a frequência das moléculas poliméricas aumente, causando a “construção” de ligações intermoleculares com o tempo. Harvey et al [36] atribuíram este mesmo fenômeno reológico, em suspensões de pigmentos, a um deslocamento no equilíbrio entre dois estados de floculação, um tendo grande número de flóculos pequenos e outro, tendo pequeno número de flóculos grandes.

No caso particular do sistema ZrO_2 -PMMA, a tensão de cisalhamento aplicada modifica o estado original do sistema, que consiste de um grande número de partículas individuais de flóculos pequenos, para um eventual estado de equilíbrio, que consiste de um pequeno número de flóculos grandes. Por fim, com a remoção da tensão de cisalhamento, os flóculos grandes quebram-se e gradualmente retornam ao estado original de pequenos flóculos e partículas individuais.

A dependência entre a viscosidade relativa (η_r) e a fração volumétrica de macromoléculas em solução (Φ) pode ser bem descrita pela expressão de Krieger-Dougherty [37], modificada por Quemada [38]:

$$\eta_r = (\eta/\eta_s) = [1 - (\Phi/\Phi_m)]^{-2} \quad (24)$$

onde η_s é a viscosidade do solvente e Φ_m a fração volumétrica para o empacotamento máximo (isto é, a fração volumétrica quando a viscosidade torna-se infinita). Como mostra a figura 23, a viscosidade é praticamente constante para amostra com concentrações $P < 2$, seguindo o comportamento previsto pela lei de Einstein para líquidos Newtonianos [39], tornando-se dependente da concentração após este valor. A equação 24 proporciona uma boa aproximação para os resultados experimentais quando a fração de empacotamento máxima, Φ_m , é tomada como 0,42. Este valor é significativamente diferente daqueles relatados para o caso de empacotamento randômico de dispersões de partículas de sílica estabilizada. Tal resultado já era esperado, pois em bom θ -solvente (*são solventes nos quais a uma dada temperatura, uma molécula de polímero esta no chamado θ -estado. No*

θ -estado, a solução torna-se termodinamicamente ideal a baixa concentração) o PMMA incha resultando na formação de microgéis, e Φ_m diminui com o decréscimo do grau de ligações cruzadas [40]. Por outro lado, a polidispersidade resultante da presença de pequenas partículas de zircônia poderia aumentar a eficiência do empacotamento através do preenchimento do volume livre de macromoléculas poliméricas. No entanto, Rodrigues et al. [41], mostraram que para uma mistura binária de partículas de látex, a viscosidade em função da fração volumétrica de pequenas partículas de látex exibe um máximo, resultando em um aumento de somente 3% na eficiência do empacotamento devido a polidispersão. Então, a baixa eficiência do empacotamento observada para os híbridos ZrO_2 -PMMA pode ser resultante da estrutura de polímeros em soluções concentradas, nas quais as cadeias sobrepõem-se e a interpenetração das espiras do polímero impedem a formação de empacotamento compacto.

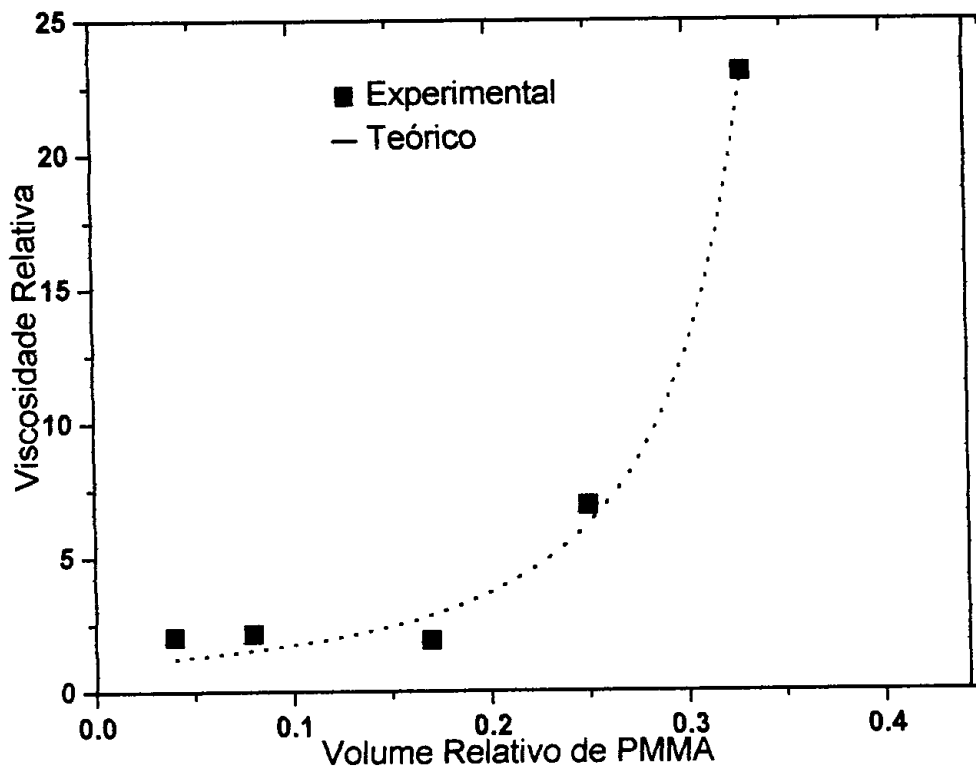


Figura 23: Dependência da viscosidade relativa com o volume relativo de PMMA.

III.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A evolução temporal dos espectros no infravermelho das soluções preparadas com diferentes concentrações molares $P = [\text{PMMA}]/[\text{Zr}(\text{OR})]$ foi estudada a fim de identificar os tipos de ligações que são formadas durante o envelhecimento. Assim, procuramos entender como o PMMA comporta-se em relação a matriz inorgânica hospedeira.

A figura 24 apresenta os espectros da solução preparada a partir do alcóxido, sem adição de PMMA obtidos após 4, 11, 18 e 27 dias de envelhecimento. Não são observadas variações bruscas nas amplitudes das bandas, indicando que o sol é estável pelo período de no mínimo 1 mês. Os espectros dos sol apresentam uma banda larga entre 3600 e 3000 cm^{-1} devido a modos vibracionais $\nu(\text{OH})$ que são normalmente atribuídos aos grupos hidroxila “livres” no caso de óxido metálicos e bandas bem definidas em 1717, 1581, 1436, 1262, 1033, 950, 825, 639 e 484 cm^{-1} .

A banda superposta localizada em 2930 cm^{-1} é normalmente atribuída a presença de ligações de hidrogênio fortes nas quais as moléculas de água estão ligadas a grupos OH em sólidos hidratados [42].

A banda que aparece em 1717 cm^{-1} é característica do éster de propil AcOpr em soluções que contém álcool prOH [43], enquanto aquelas características do grupo acetato localizam-se em 1581 e 1436 cm^{-1} e são atribuídas na literatura tanto a acetatos ligados a um átomo metálico em modo bidentado [44] como a vibrações da ligação original Zr-O-C [45]. A região entre 1470 e 1200 cm^{-1} contém picos que devem-se a modos de vibrações usuais dos grupos CH_3 , CH_2 e CH . O grupo isopropóxido exibe suas absorções características por volta de 1200 cm^{-1} [46].

As bandas em 1033 e 950 cm^{-1} em isopropóxido podem ser assinaladas por vibrações de estiramento C-O [46].

O grupo terminal M-H mostra a deformação, δ , (MH) na região de 800 a 600 cm^{-1} que também podem ser atribuídos a vibrações das ligações Zr-O-Zr [44].

Geralmente o metal isopropóxido apresenta uma banda em 491 cm^{-1} . Como utiliza-se o isopropóxido de zircônio e este apresenta uma grande massa molecular ($M=91 \text{ g/mol}^{-1}$) existe uma tendência da banda em deslocar-se para regiões de baixas frequências [47], daí observar-se um pico a 465 cm^{-1} .

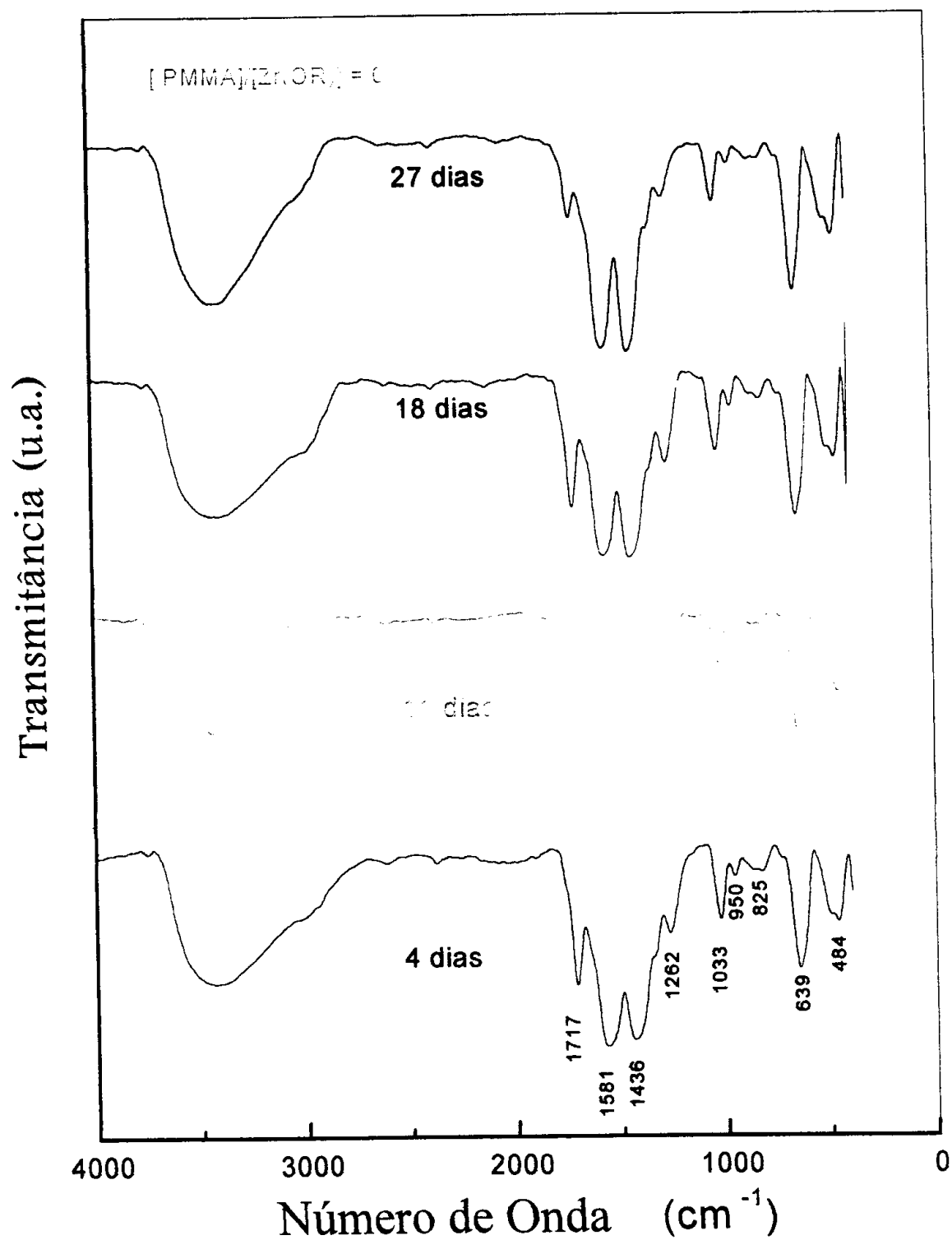


Figura 24: Espectros na região do infravermelho para o sol P=0 com diferentes tempos de envelhecimento.

Com a introdução de uma pequena quantidade de PMMA (P=1) (figura 25) nota-se uma maior definição nas bandas a 2950 e 2930 cm^{-1} que podem ser atribuídas tanto ao estiramento dos grupos OH em sólidos hidratados quanto ao estiramento assimétrico dos grupos CH_3 e CH_2 e estiramento simétrico do grupo CH_2 [48]. A amplitude da banda a 1727 cm^{-1} é fortemente acentuada, e é atribuída a frequência de estiramento C=O do PMMA [49].

O sinal em 1143 cm^{-1} é típico do PMMA (aparece somente com a adição deste) e representa uma deformação axial assimétrica da ligação C-O-C do grupo éster presente no PMMA. Esta banda tende a acentuar-se com o envelhecimento, assim como a banda em 1441 cm^{-1} que pode ser atribuída a uma deformação angular assimétrica do grupo assimétrico CH_3 [48].

A figura 26 mostra o espectro no infravermelho para a razão molar P=2. Observa-se que mesmo com a evolução temporal as bandas são bem similares ao da figura 25.

Quando é alcançada uma razão molar P=5 (figura 27) verifica-se que a banda a 1433 cm^{-1} desloca-se para uma frequência menor (1404 cm^{-1}) e torna-se mais larga. Observa-se também o surgimento de um sinal a 1644 cm^{-1} associado ao estiramento C=C do PMMA [50]. As bandas em 1289 e 961 cm^{-1} tendem a acentuar-se com o envelhecimento, e por outro lado, o sinal a 816 cm^{-1} tende a desaparecer. Atingindo a concentração máxima estudada, P=9 (figura 29), as bandas são mais nítidas para os quatro primeiros dias, apesar de não haver o aparecimento associado a novas vibrações.

Comparando-se a evolução temporal dos espectros, mostrados nas figuras 24 a 28, pode-se observar variações nas bandas localizadas em 1720, 1580 e 600 cm^{-1} . A banda próxima a 1700 cm^{-1} relativa as amostras com concentração P<2 divide-se em duas bandas para valores de concentração P>5 e a vibração próxima a 1400 cm^{-1} torna-se predominante com respeito àquela a 1500 cm^{-1} .

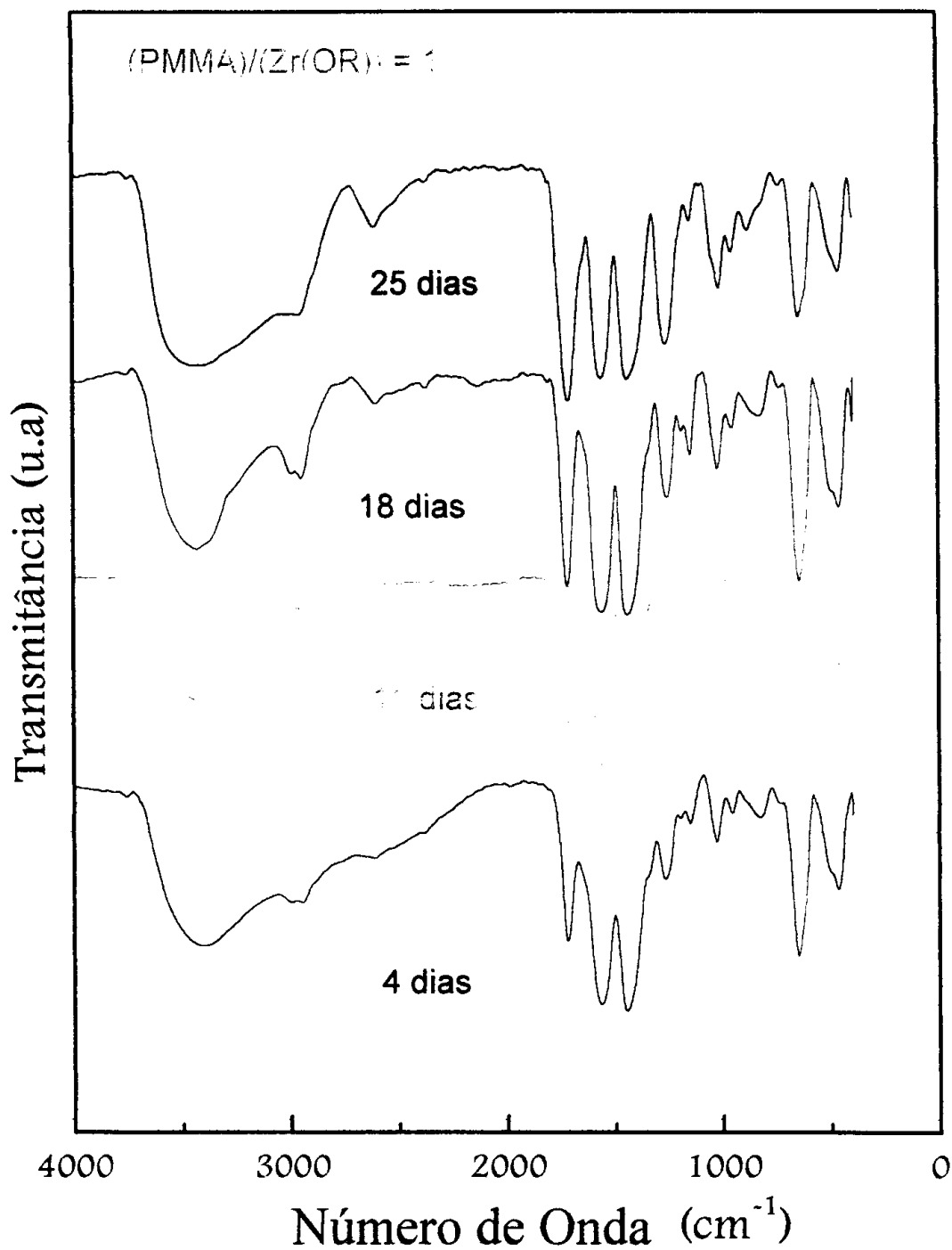


Figura 25: Espectro na região do infravermelho para o sol P=1 com diferentes tempos de envelhecimentos.

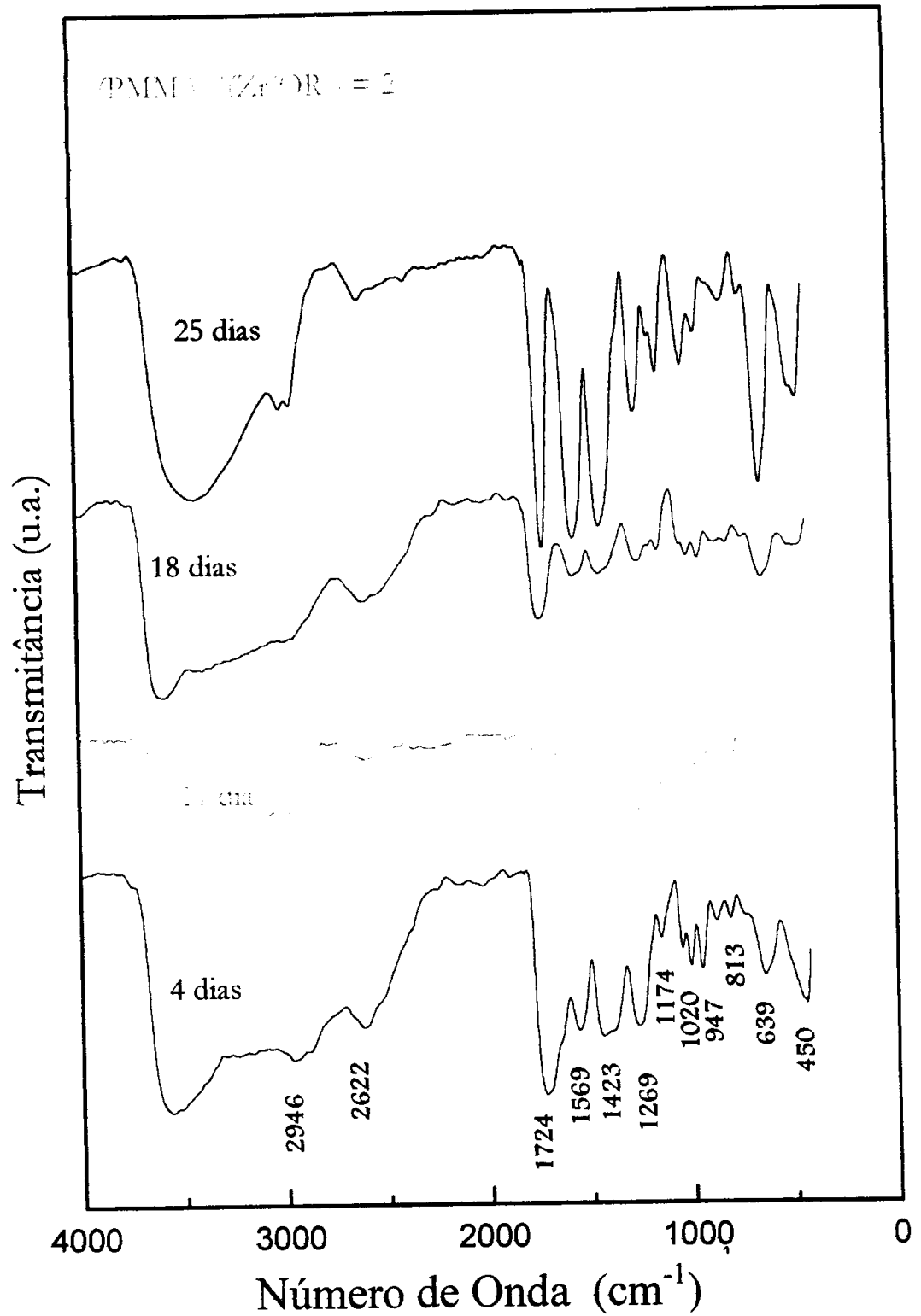


Figura 26: Espectro na região do infravermelho para o sol P=2 com diferentes tempos de envelhecimento.

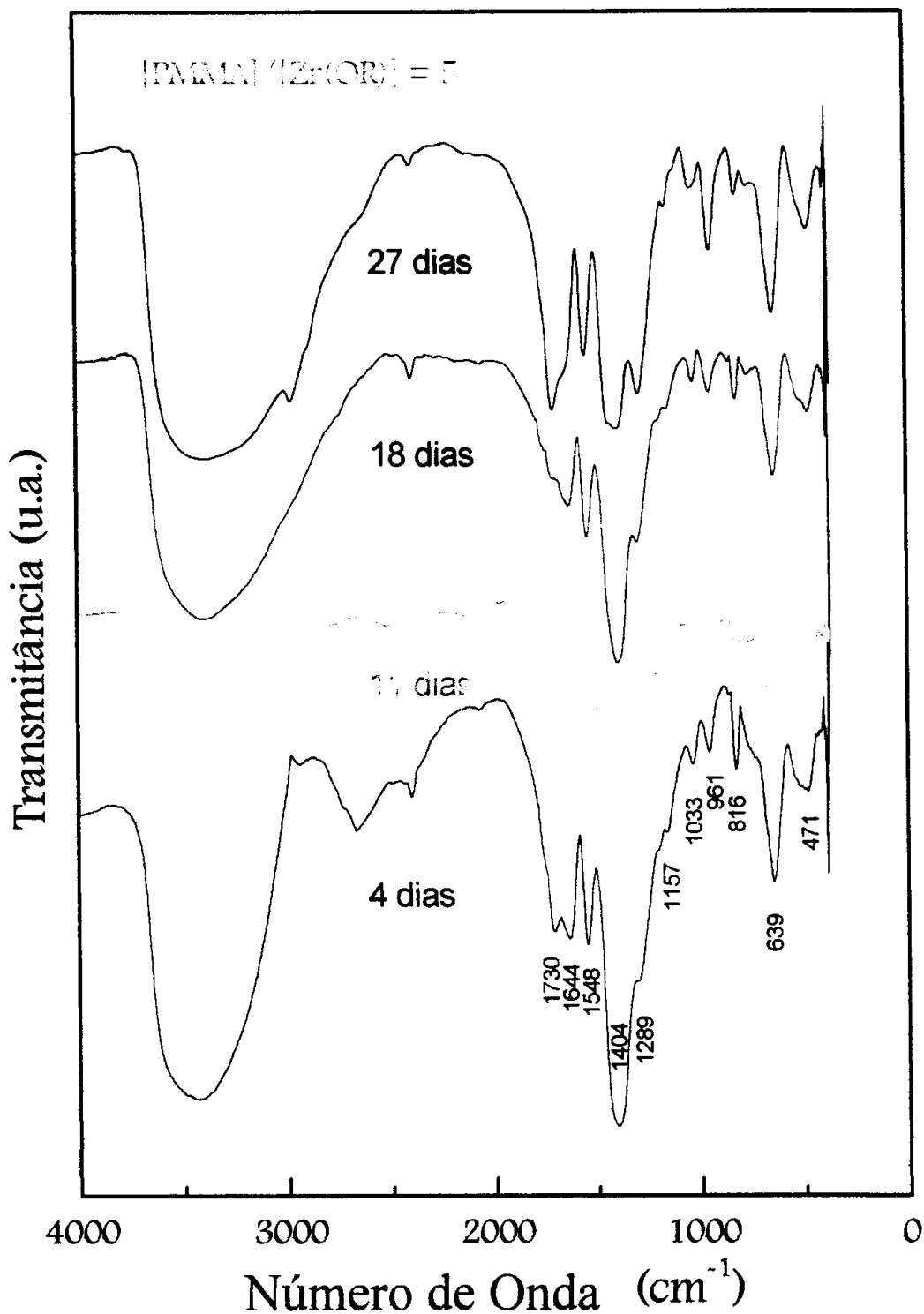


Figura 27: Espectros na região do infravermelho para o sol P=5 com diferentes tempos de envelhecimento.

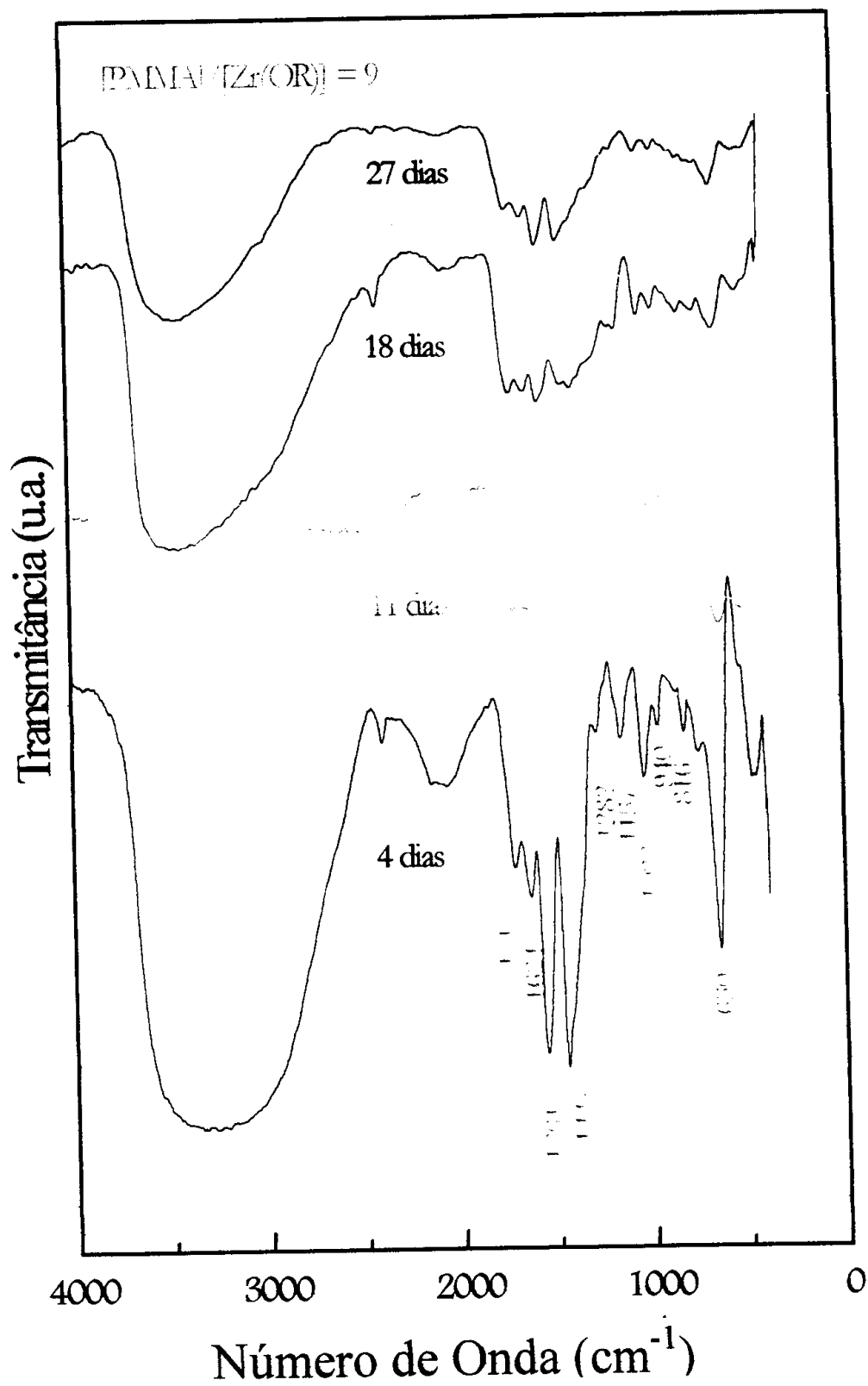


Figura 28: Espectros na região do infravermelho para o sol P=9 com diferentes tempos de envelhecimento.

A área relativa sob as bandas centradas por volta de 1700, 1500 e 1400 cm^{-1} em relação a área da banda próxima a 600 cm^{-1} foi calculada, sendo obtida após deconvolução das principais contribuições (assumindo forma Lorentziana para cada banda). Para o sol preparado sem a adição de PMMA, a razão entre as áreas permanece praticamente constante evidenciando a estabilidade deste sol. Para os sóis híbridos de concentração $P > 2$, a razão entre as bandas 600 e 1500 cm^{-1} aumenta com o tempo de envelhecimento (figura 29). Este comportamento indica que as reações de oxolação são favorecidas, isto é o número de ligações Zr-O-Zr aumenta.

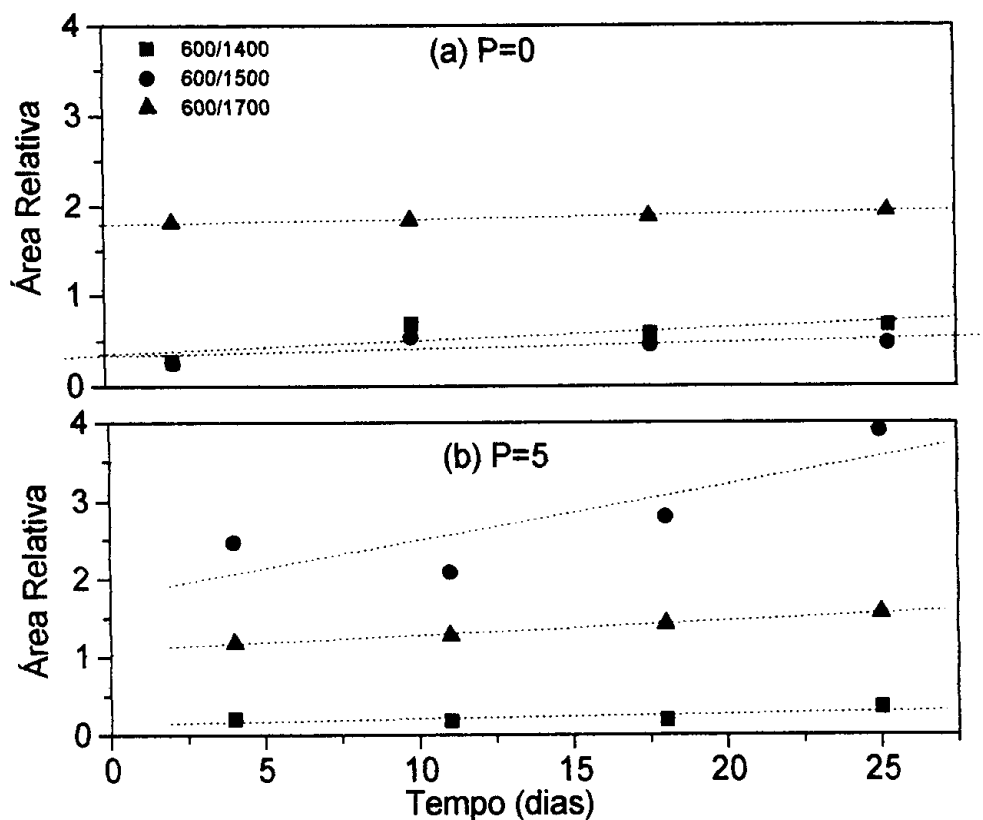


Figura 29: Área relativa sob as bandas centradas por volta de 1700, 1500 e 1400 cm^{-1} e a área da banda próxima a 600 cm^{-1} para o sol P=0 (a) e P=5 (b).

III.3. Análise Térmica

A figura 30 apresenta as curvas de análise térmica do polímero (PMMA), do sol inorgânico e do sol híbrido ZrO_2 -PMMA =1. Na curva (a), representativa do PMMA, pode-se observar um pico endotérmico característico da decomposição de polímeros centrado a $361^\circ C$. Em torno de $105^\circ C$ nota-se a transição vítrea, T_g , do PMMA, que está em acordo com os dados da literatura [1].

Na curva (b) são mostradas as várias etapas da transformação térmica da solução inorgânica de zircônio. Observa-se 3 picos endotérmicos distintos, o primeiro e o segundo pico, centrados a $135^\circ C$ e $188^\circ C$, respectivamente, referem-se a evaporação dos solventes (H_2O , álcool). O pico centrado a $324^\circ C$ é atribuído a destruição do propoxiacetato de zircônio [8]. A $443^\circ C$ é observado um pico exotérmico que pode ser atribuído a cristalização do zircônio.

A introdução de uma pequena quantidade de PMMA ($P=1$) na solução inorgânica de zircônio (curva c) manifesta-se através de um pico endotérmico centrado a $107^\circ C$, correspondente a eliminação de solventes, e três picos exotérmicos centrados a $193^\circ C$, $278^\circ C$ e $345^\circ C$. Supõe-se que os picos exotérmicos possam ser atribuídos a um processo de cristalização de um composto intermediário formado a partir de ZrO_2 -PMMA, porém esta hipótese foi descartada visto que as análises de espectroscopia na região do infravermelho não mostraram nenhuma ligação entre estes compostos. Efetuou-se, então, uma medida termogravimétrica (TGA) onde foi observada uma perda de massa constante durante o tempo de tratamento, indicando que os picos exotérmicos correspondem a uma reação de combustão.

Ao aumentar a concentração de PMMA (figura 31) pode ser observado que para a concentração $P=5$ (figura 31a) e $P=7$ (figura 31b) os picos exotérmicos desaparecem e há a presença de picos característicos de eliminação de solventes e destruição do propoxiacetato de zircônio; e o pico em torno de $400^\circ C$ é devido à decomposição do polímero, como já foi discutido nas curvas anteriores. Para a maior concentração estudada, $P=9$, (figura 32c) observa-se um comportamento predominante do polímero onde há dois picos endotérmicos, o primeiro relacionado a eliminação de solventes e o segundo a decomposição do polímero.

A partir desses dados pode-se estabelecer a temperatura adequada de tratamento térmico para os filmes depositados. Deve-se notar que temperaturas em torno e abaixo de $100^\circ C$ são inadequadas devido a presença de água e a baixa T_g do polímero. Por outro lado, acima de $300^\circ C$ ocorre a decomposição do PMMA. Deste modo, a temperatura ideal deve estar entre 150 e $250^\circ C$, daí ser escolhida uma temperatura intermediária de $200^\circ C$ para o tratamento térmico dos filmes.

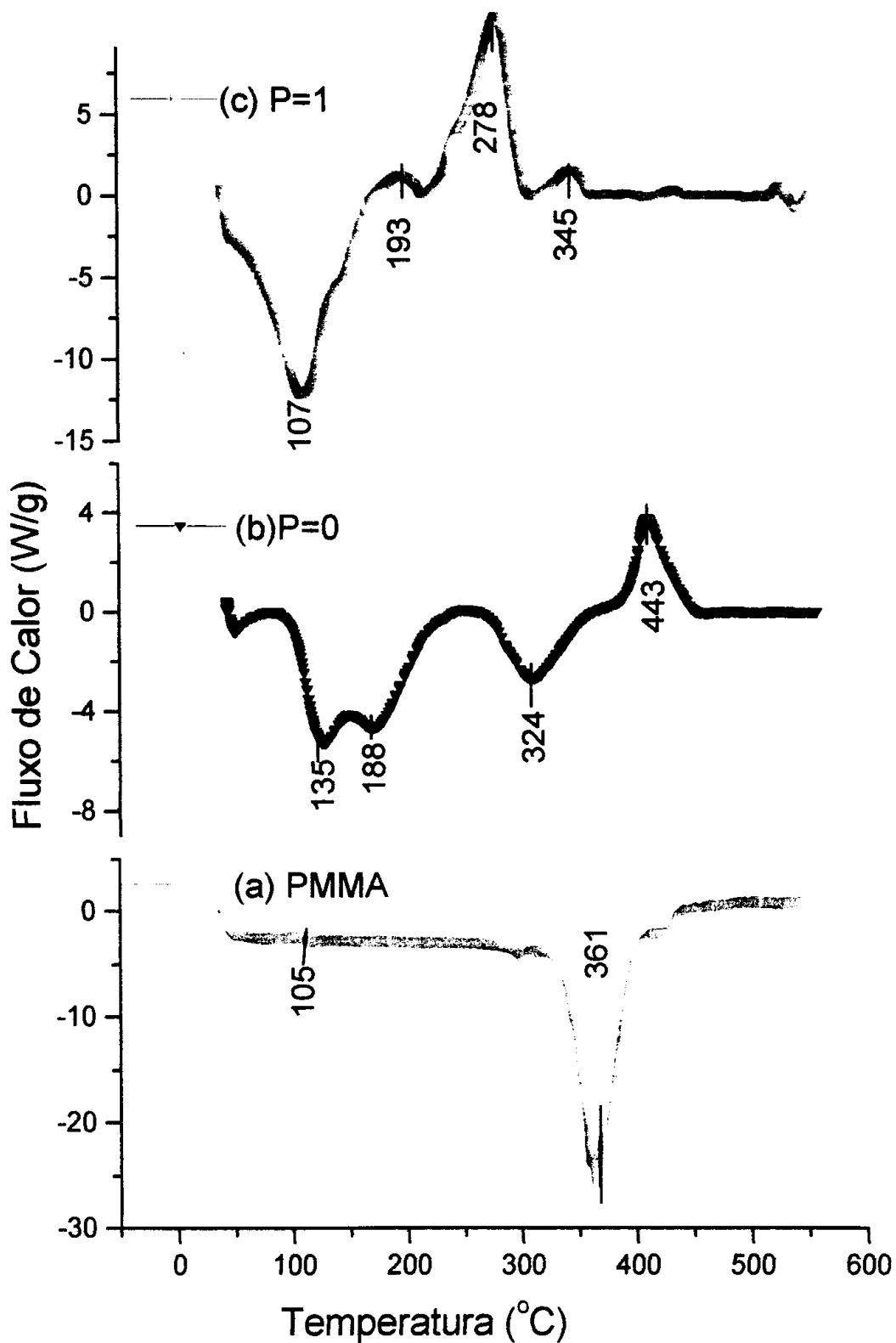


Figura 30: DSC das amostras: (a) polímero PMMA, (b) da solução sol-gel inorgânica de zircônio, (c) solução híbrida PMMA/[Zr(OR)] = 1.

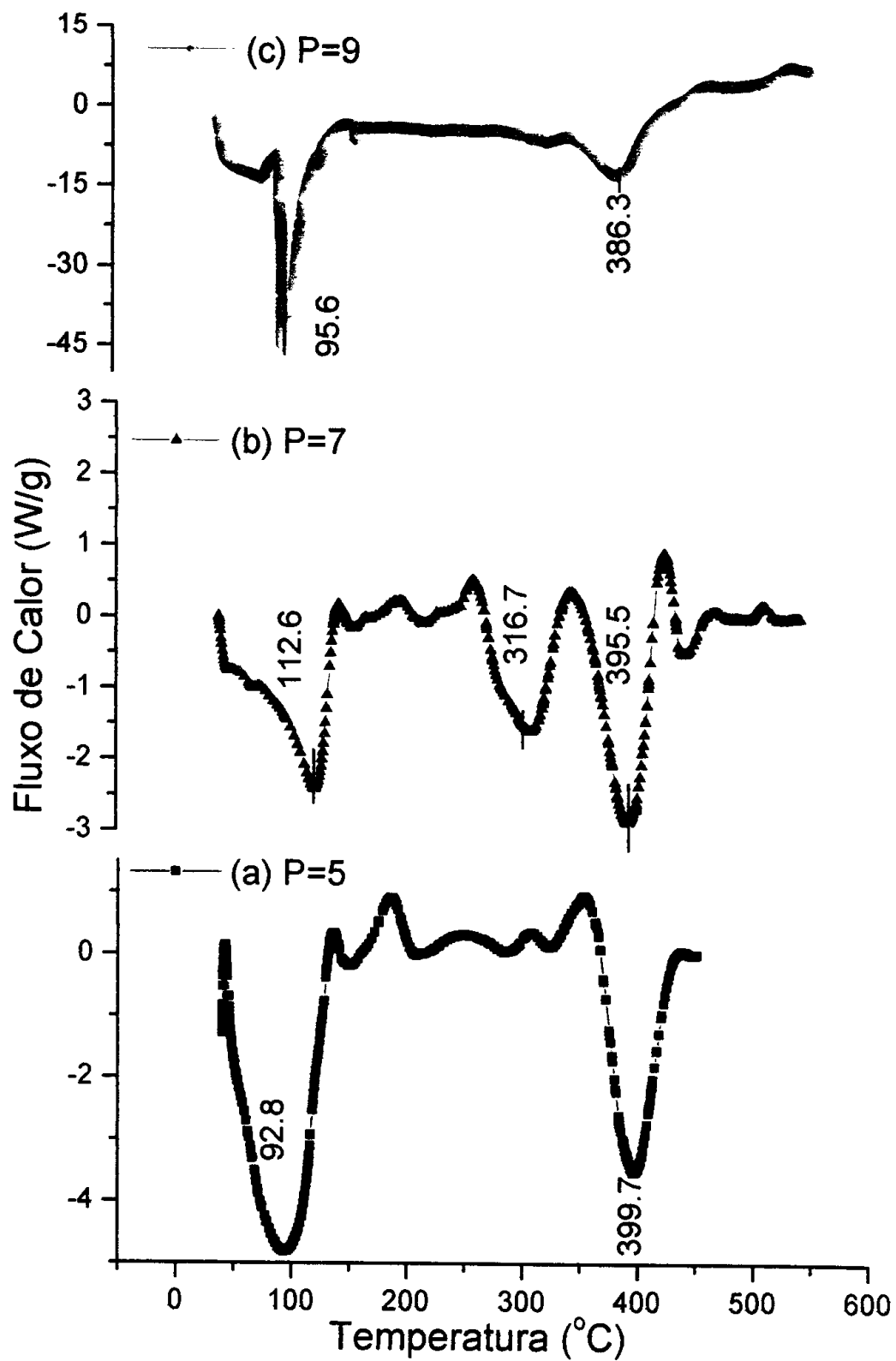


Figura 31: DSC das soluções híbridas: (a) PMMA/[Zr(OR)]=5, (b) PMMA/[Zr(OR)]=7, (c) PMMA/[Zr(OR)]=9.

Capítulo IV
Caracterização dos Filmes

IV.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A evolução dos espectros na região do infravermelho dos filmes depositados sobre o aço AISI 316L para diferentes tempos de tratamento térmico e diferentes concentrações molares P foi estudada visando identificar as ligações que são formadas durante a densificação dos filmes. Visa-se entender como o tempo de tratamento térmico e a introdução do composto orgânico influenciam na formação destes revestimentos.

A figura 32 apresenta os espectros no infravermelho para o filme [PMMA]/[ZrO₂] = 5 tratado termicamente a 200° C por 30, 60, 120 e 180 minutos.

Aumentando o tempo de tratamento térmico verifica-se que as bandas localizadas em 2994, 2942 (ν_s CH₃, ν_s CH₂ e ν_{ass} CH₂) e 1740 (ν C=O) ficam melhor definidas e, quando atinge-se 3 horas estas mesmas bandas desaparecem, mostrando que as ligações correspondentes ao PMMA começam a “quebrar “ ; o polímero tende a degradar-se e para tempos superiores a este o PMMA não estaria mais presente na estrutura do filme.

Na figura 33 são mostrados os espectros no infravermelho que foram obtidos para filmes [PMMA]/[ZrO_n] tratados termicamente a 200° C por 30 minutos com diferentes razões molares P.

O filme preparado a partir do alcóxido sem a adição de PMMA apresenta bandas de absorção entre 3600 e 3200 cm⁻¹ e em 1562, 1437, 1026, 668 e 496 cm⁻¹, atribuídas a água adsorvida, grupos acetato e éster e vibração M-O.

Os espectros dos filmes com razões molares P = 1, 2, 5, 7 e 9 exibem uma banda melhor definida em 2938 cm⁻¹, há o aparecimento de uma banda localizada em 1715 cm⁻¹ (ν C=O) e outra, menos intensa, em 1268 cm⁻¹ (δ C-O-C). Nota-se que mesmo aumentando a concentração não há aparecimento de novas ligações devido ao acréscimo deste composto orgânico na matriz.

A tabela VI apresenta as atribuições dadas na literatura as bandas de absorção que foram identificadas nos espectros na região do infravermelho mostrados na figura 32 e 33.

Tabela VI: Atribuições das bandas que aparecem nos espectros no infravermelho dos filmes depositados sobre o AISI 316L [51,52,53]

Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuições
3600 - 3200	modos vibracionais ν (OH)
2900	<ul style="list-style-type: none"> • Ligações de hidrogênio nas quais as moléculas de água estão ligadas ao grupos OH • ν_s CH₃, ν_s CH₂ e ν_{ass} CH₂
1715	ν (C = O)
1562 e 1423	Acetatos ligados a um átomo metálico (Zr-O-C)
1268	δ_{ass} C-O-C do grupo éster do PMMA
1026 e 950	ν (C – O) em isopropóxidos
800 a 600	δ (M-OH) que pode ser atribuído a Zr-OH
667 a 300	Zr-O

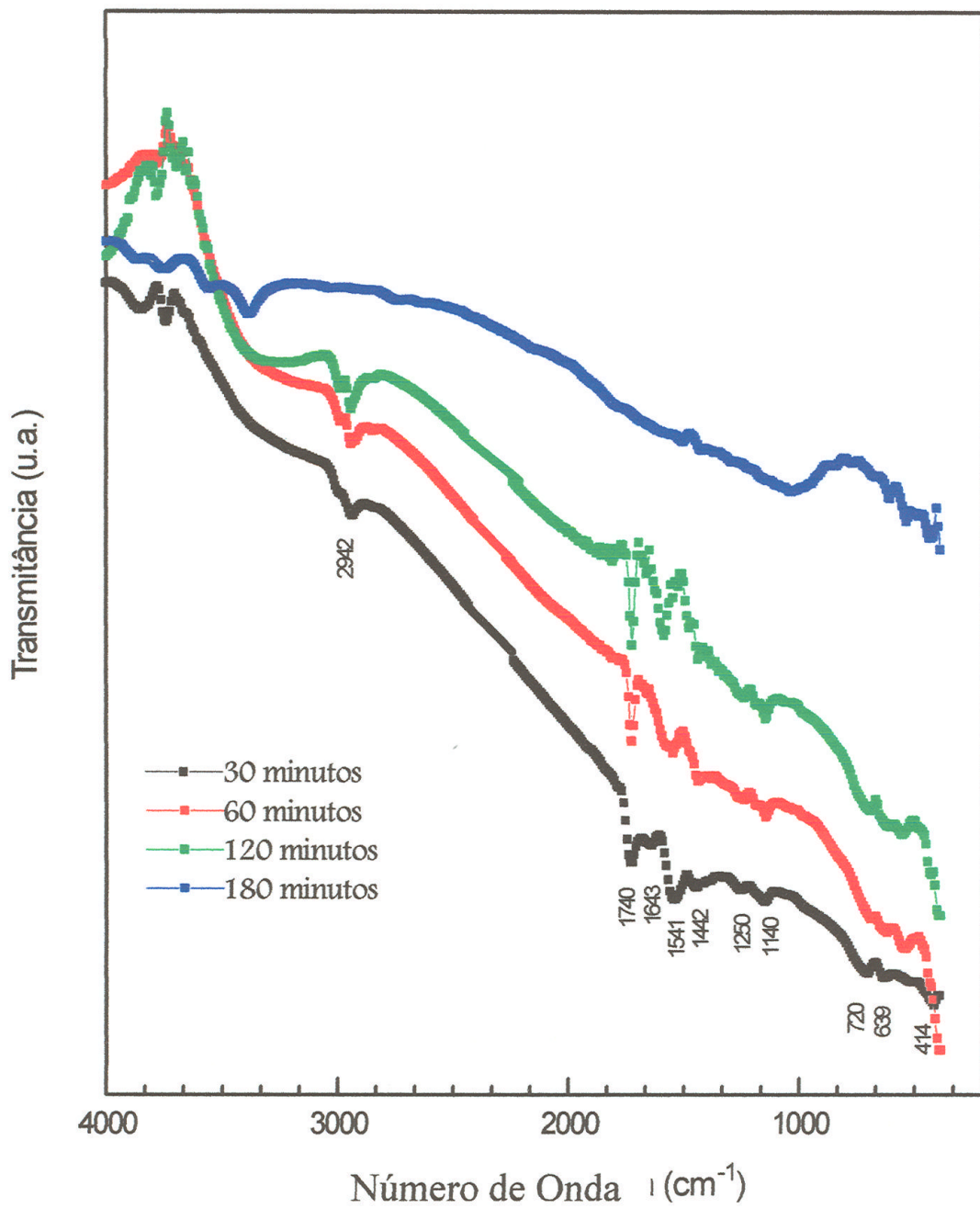


Figura 32: Espectros no infravermelho do filme P=5 tratado termicamente a 200° C por 30, 60, 120 e 180 minutos.

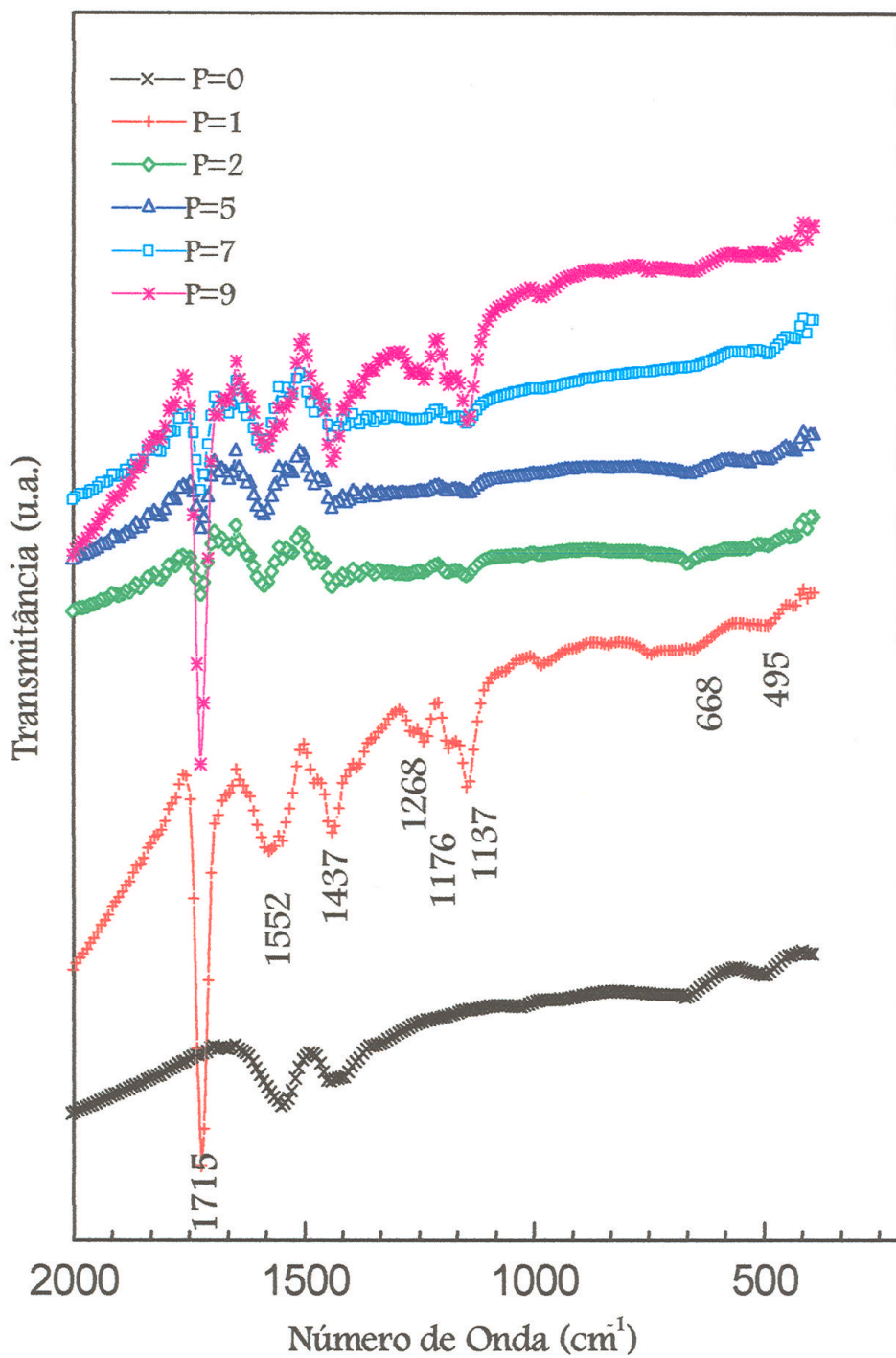


Figura 33: Espectros no infravermelho dos filmes [PMMA]/[ZrO₂] tratados termicamente a 200° C por 30 minutos com diferentes razões molares P.

IV.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto superficial dos filmes inorgânicos e, principalmente, filmes híbridos orgânico-inorgânicos sofre alterações em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitem acompanhar a evolução morfológica em função destas variáveis.

A figura 34 mostra a morfologia da superfície do aço inoxidável 316L (fig. 34a) e deste recoberto com o filme de ZrO_2 (fig 34b) ambos tratados a $200^\circ C$ durante 30 minutos. Observa-se que a superfície do aço inoxidável apresenta uma microestrutura granular típica da fase austenítica e o filme depositado segue estritamente a morfologia da superfície do aço inoxidável, resultando em um aspecto rugoso. De acordo com Lima [16] este comportamento está associado a baixa temperatura utilizada para a densificação do filme e é observado que para temperaturas de tratamento térmico acima de $600^\circ C$, o filme de ZrO_2 apresenta uma superfície mais compacta e atinge um aspecto homogêneo e sem trincas quando tratado a $800^\circ C$ durante 2 horas.

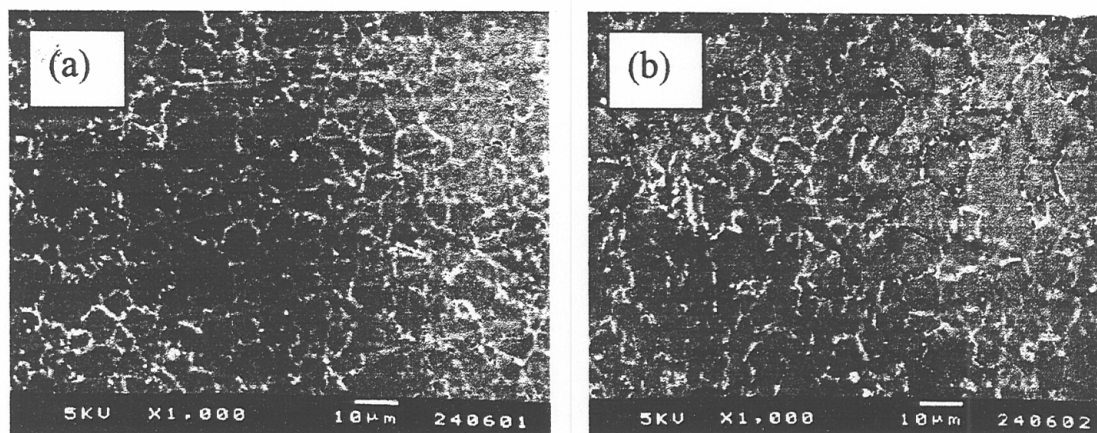


Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura do AISI 316L (a) como recebido e (b) recoberto com filme de ZrO_2 .

Na obtenção dos filmes híbridos $[PMMA]/[ZrO_2]$ nota-se três comportamentos distintos em função da quantidade de PMMA adicionada. Para pequenas quantidades de PMMA, $[PMMA]/[ZrO_2] < 5$, a micrografia revela um filme orgânico-inorgânico com duas fases bem definidas. A figura 35 ilustra este comportamento para o filme $[PMMA]/[ZrO_2] = 2$.

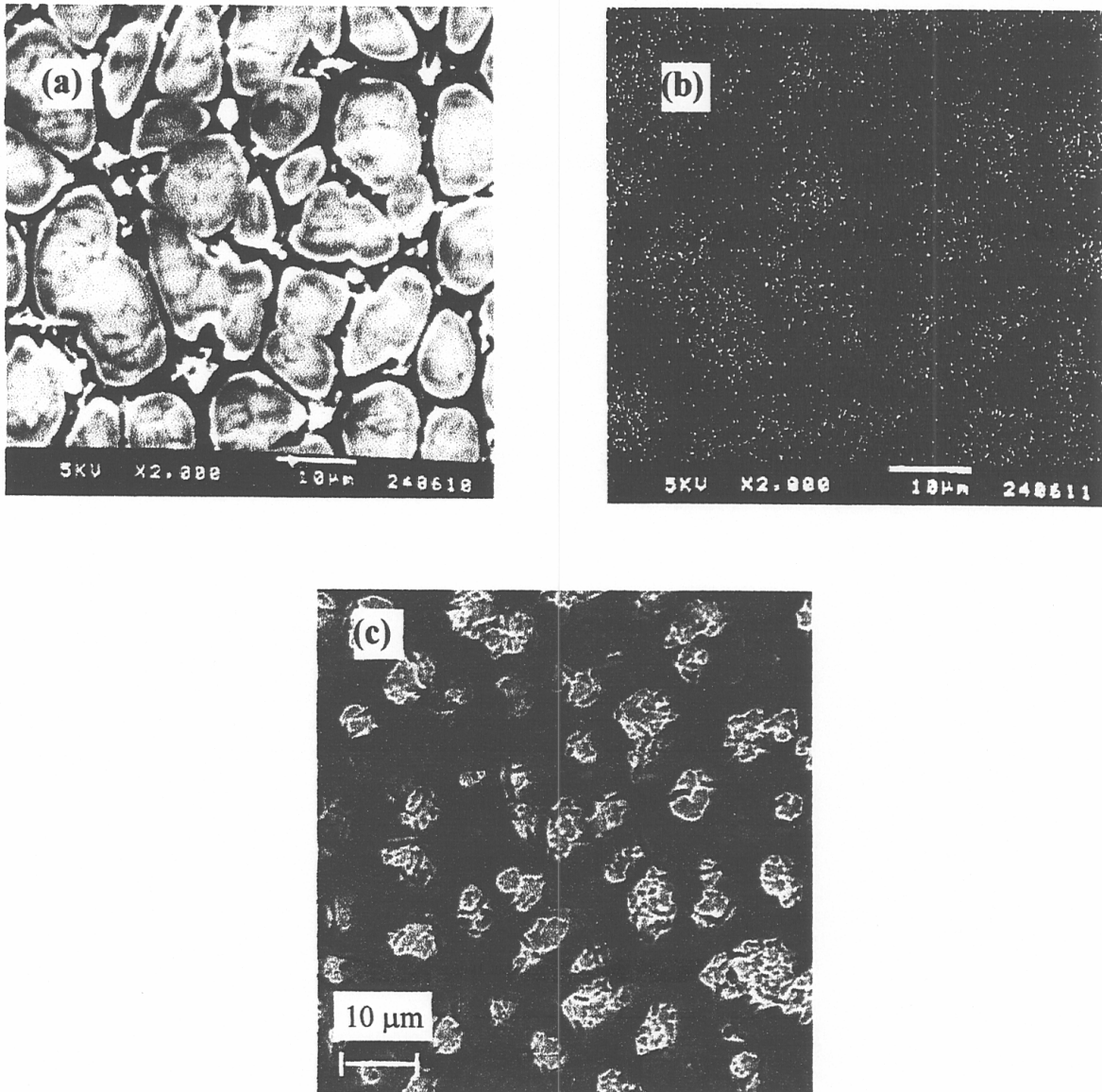


Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura do filme $\text{PMMA}/[\text{ZrO}_2] = 2$ (a), mapeamento do zircônio (b) e após ataque em meio ácido (c).

A imagem formada pelo mapeamento do Zr (fig. 35b) comparada com a imagem formada por elétrons secundários (fig 35a) revela a presença de altas concentrações de zircônio (região branca) rodeada por uma fase secundária contínua de PMMA (região preta). Após serem submetidos aos experimentos eletroquímicos, observa-se que as áreas mais ricas em zircônio são preferencialmente atacadas (fig. 35c).

Para filmes com $5 < [\text{PMMA}]/[\text{ZrO}_2] < 7$ não são observadas duas fases distintas. Particularmente para o filme $[\text{PMMA}]/[\text{ZrO}_2] = 5$ nota-se que a superfície apresenta um aspecto homogêneo porém ainda rugoso (figura 36a). O mapeamento

do zircônio indica que este metal está distribuído igualmente por toda a superfície, confirmando a homogeneidade destes filmes (figura 36b). Para a concentração $P=7$ (figura 37) observa-se o descolamento de pequenas regiões quando estes filmes são submetidos ao ataque eletroquímico (figura 37b)

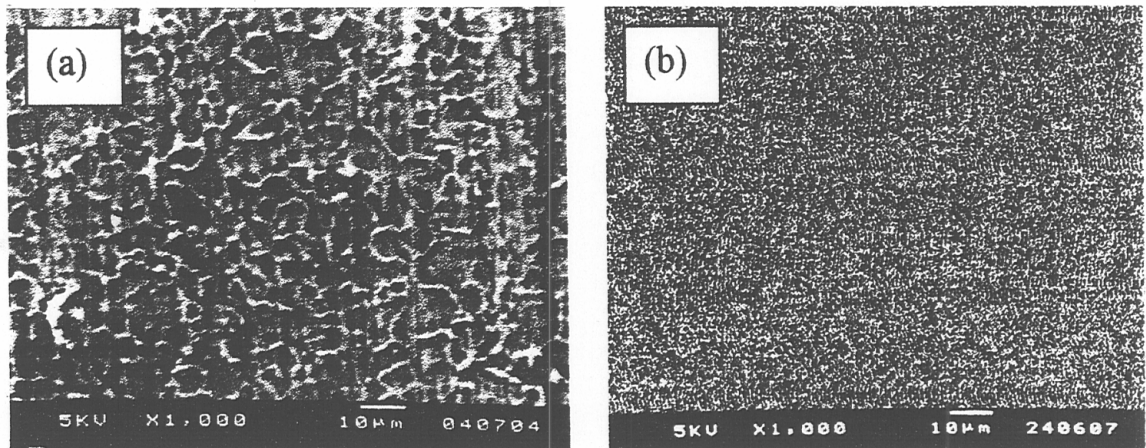


Figura 36: : Microscopia eletrônica de varredura do filme $[PMMA]/[ZrO_2] =5$ com 1 camada de depósito (a) e mapeamento do zircônio (b).

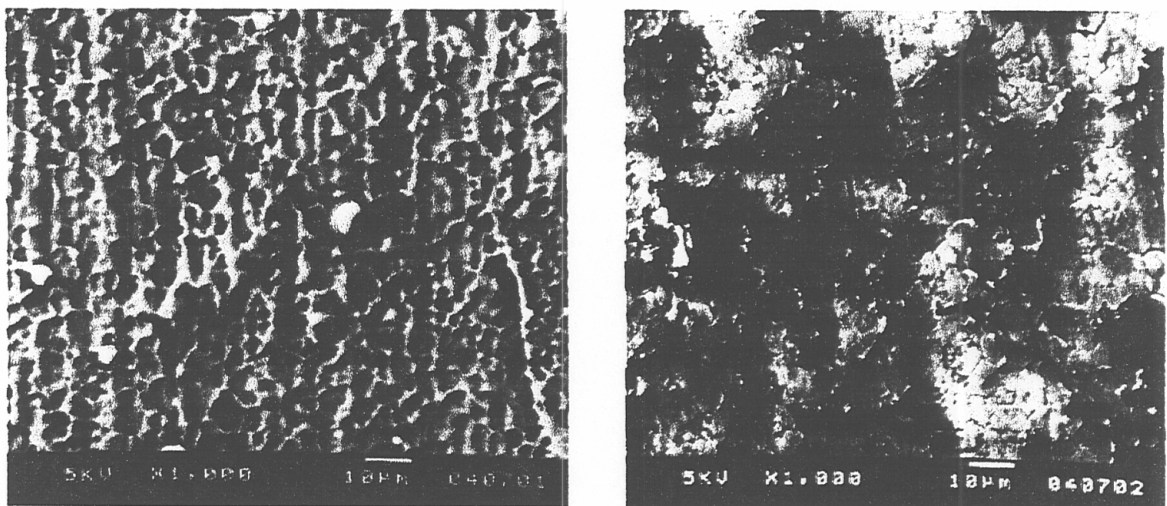


Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura do filme $PMMA]/[ZrO_2] =7$ antes (a) e depois (b) do ataque eletroquímico.

A amostra com maior concentração de PMMA estudada não revela nenhum contraste topológico apresentando assim, uma superfície homogênea e sem nenhuma rugosidade (figura 38a). Porém, mesmo apresentando boa qualidade morfológica, estes filmes são descolados quando submetidos ao ataque corrosivo em meio ácido (figura 38b), evidenciando a baixa adesão destes ao substrato.

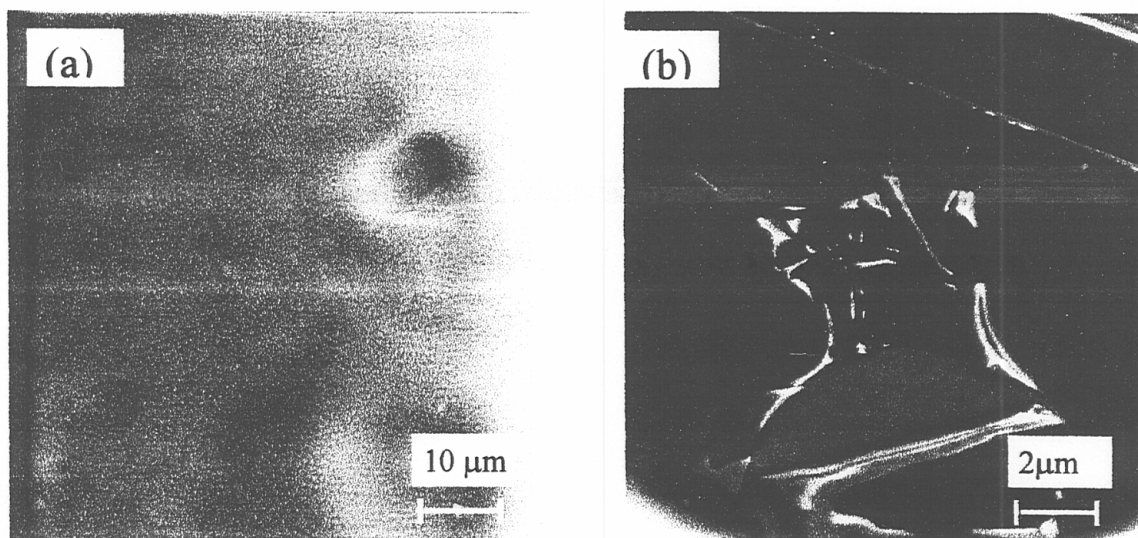


Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura do filme PMMA]/[ZrO₂] =9 antes do ataque (a) e depois do ataque em meio ácido (b).

Através destes resultados foi notado que a introdução de PMMA afeta diretamente a morfologia destes filmes. Porém é importante lembrar que a temperatura e o tempo de tratamento exercem uma grande influência na elaboração dos filmes híbridos. No caso do sistema [PMMA]/[ZrO₂] para temperatura maiores que 300° C e tempo de tratamento superior a 4 horas observa-se a degradação do PMMA (figura 39) evidenciada pelas lacunas que o filme apresenta.

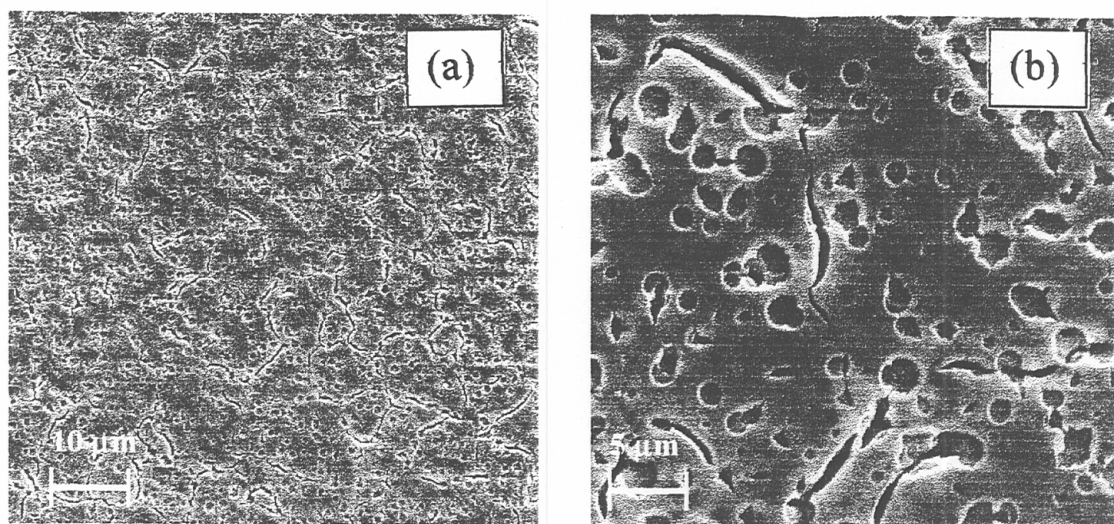


Figura 39: Micrografia do filme [PMMA]/[ZrO₂] = 5 tratado termicamente a 200°C durante 4 horas (a) 1000 x e (b) 5000 x.

Este comportamento está em pleno acordo com os resultados obtidos através da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) onde as ligações C=O e C-O-C referentes ao PMMA não são mais observadas.

IV.3. Espessura e rugosidade da Superfície

IV.3.1.. Perfilometria

A determinação da espessura e da rugosidade dos filmes híbridos tem um papel importante na análise de resultados visto, que estes parâmetros tem um impacto direto nas propriedades de adesão e resistência a meios corrosivos.

A figura 40 mostra a dependência da espessura das camadas dos filmes ZrO_2 -PMMA com o número de aplicações de depósito e a concentração de PMMA.

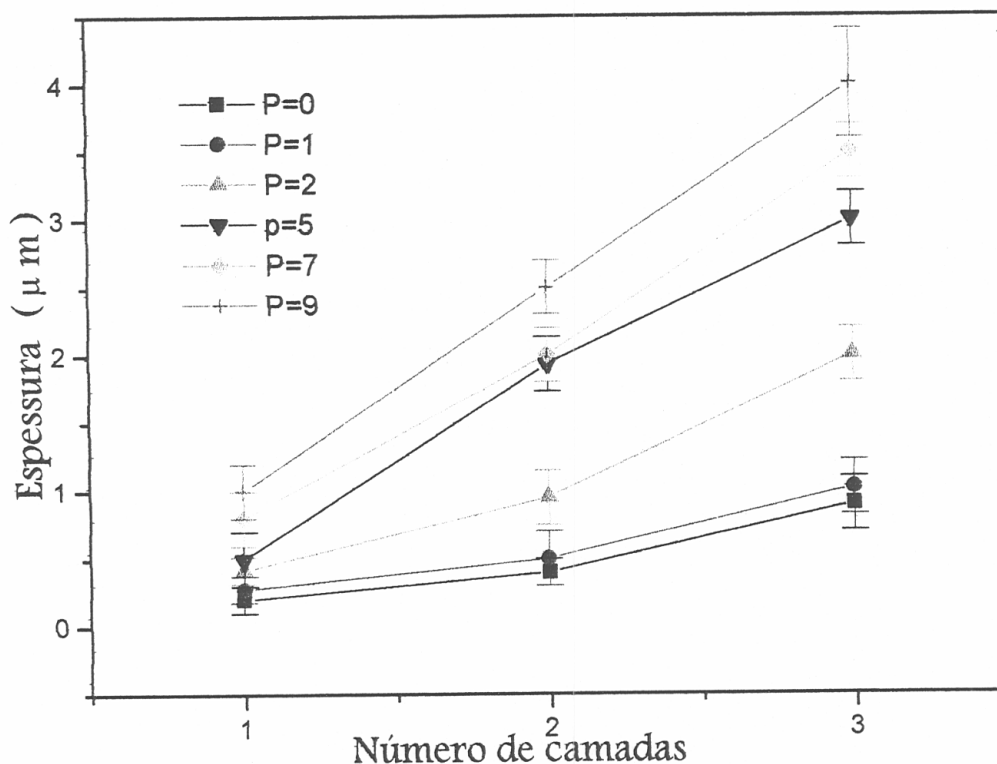


Figura 40: Dependência da espessura do filme em função do número de camadas e da concentração o PMMA.

Nota-se que a espessura aumenta com o aumento da concentração de PMMA devido ao aumento da viscosidade do sol, que varia de aproximadamente 3 a 30 $mPa \cdot s^{-1}$, com o aumento da concentração de 1 para 9.

A figura 41 apresenta a curva da espessura do filme em função da fração volumétrica do PMMA contido na solução híbrida, evidenciando a dependência linear. Um ajuste feito através do mínimos quadrados, representado pela linha pontilhada resulta em um coeficiente linear de $0,18 \mu m$, o que está em acordo com a espessura medida do filme de ZrO_2 sem PMMA ($0,2 \mu m$).

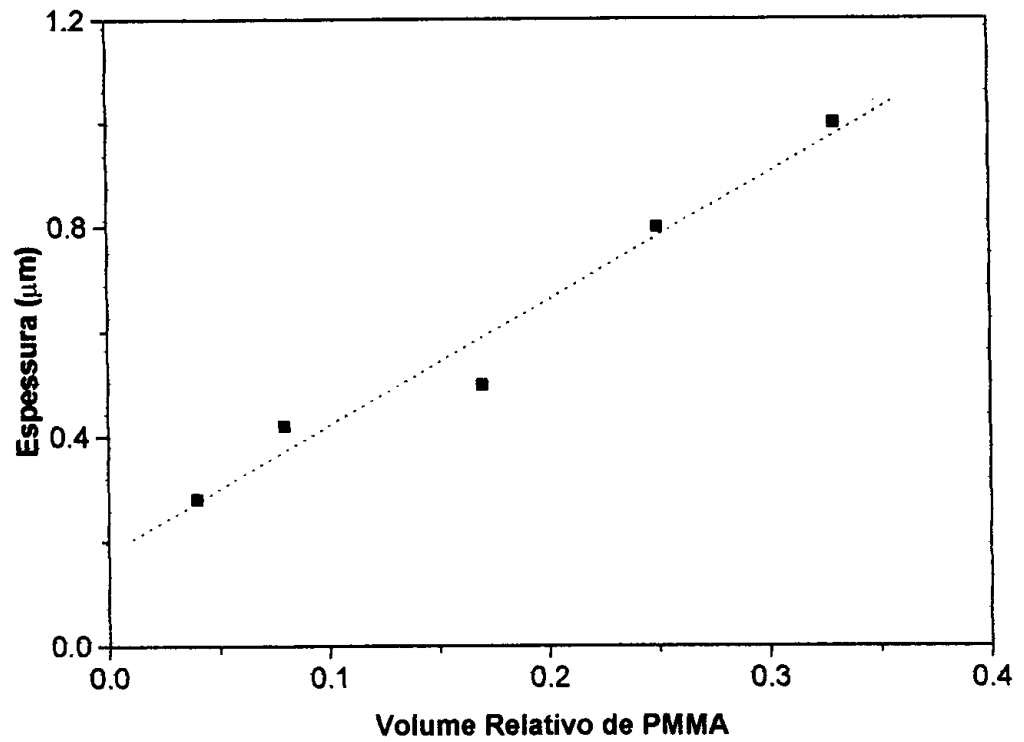


Figura 41: Dependência da espessura dos filmes com o volume relativo de PMMA.

Este comportamento linear segue uma dependência de lei de potência entre a viscosidade e a fração volumétrica (seção III.1) bem como entre a espessura dos filmes (h) e a viscosidade Newtoniana ($h=c([\eta U/\rho g])^{1/2}$) [18] estabelecida pela teoria da força gravitacional no caso de velocidades de retirada constantes (U). Baseando-se nesta lei de potência, a espessura pode ser expressa como função da fração volumétrica por:

$$h = c_1(U/\rho g)^{1/2} \cdot [1-(\Phi/\Phi_m)]^{-1} \quad (25)$$

onde c_1 é uma constante que depende da viscosidade do solvente [54].

As figuras 42 a 47 mostram a evolução do perfil da amostra em função da concentração de PMMA e do número de depósitos aplicados.

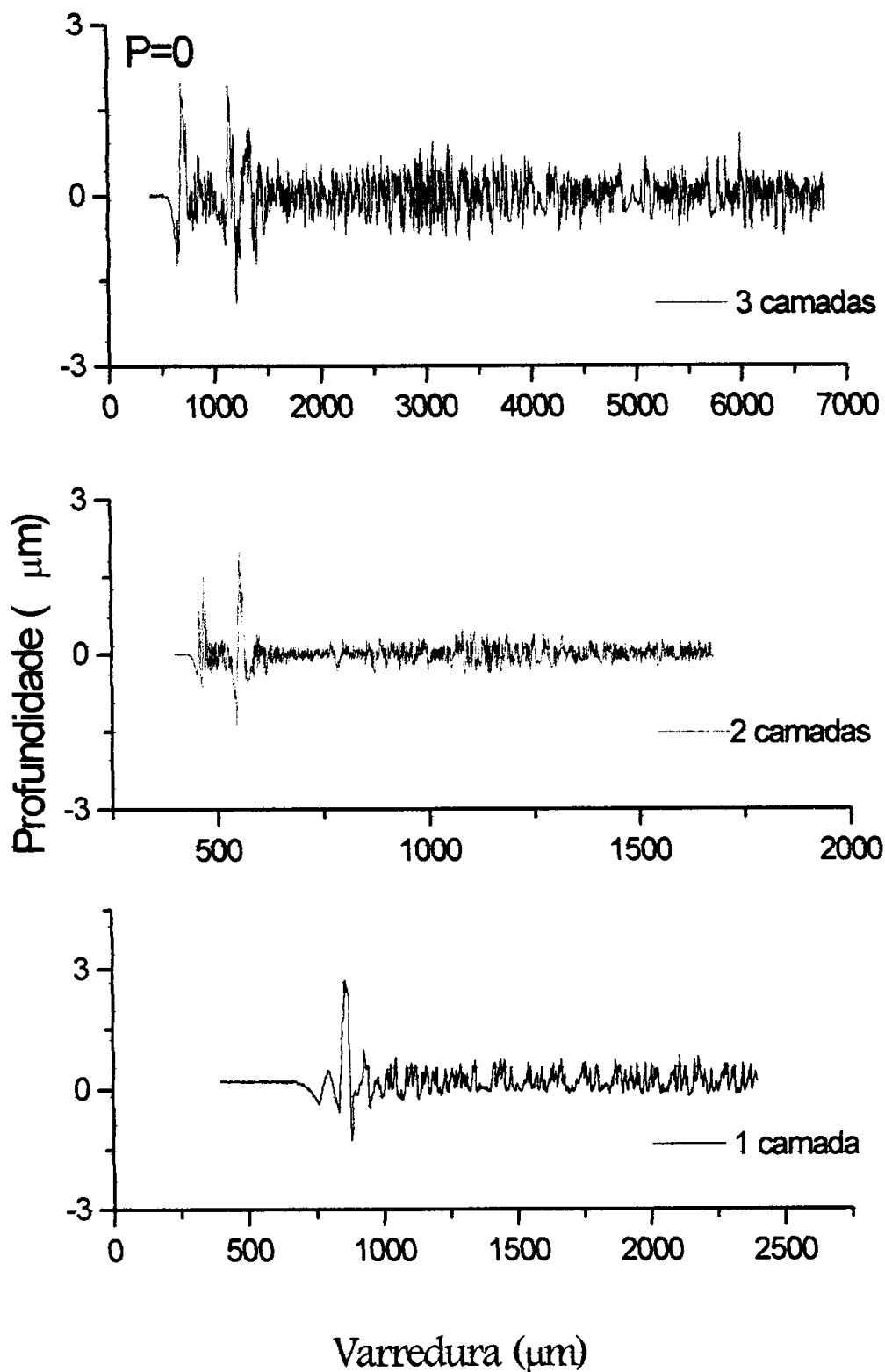


Figura 42: Perfil da amostra P=0 com diferentes camadas de depósito.

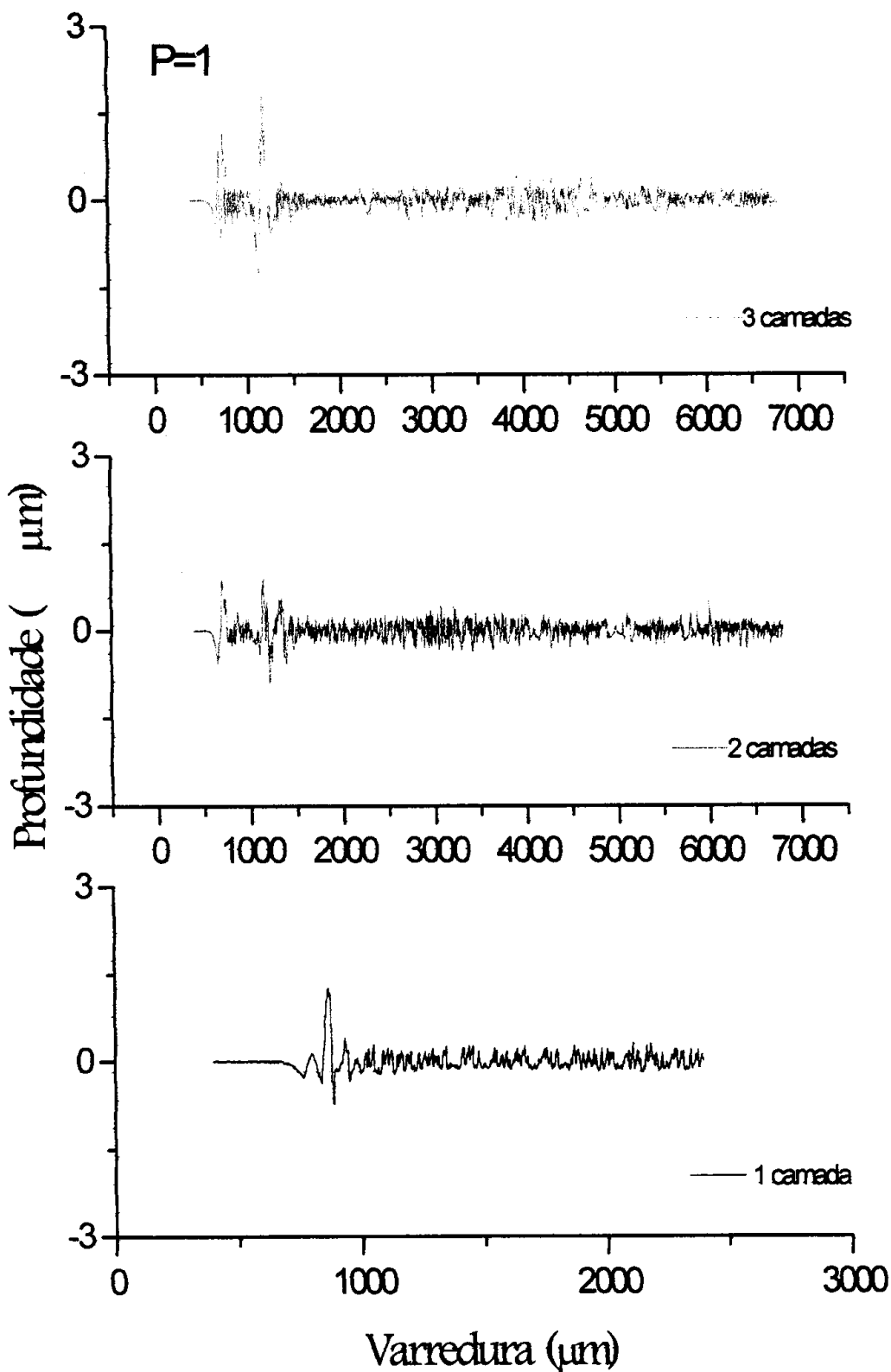


Figura 43: Perfil da amostra P=1 com diferentes camadas de depósitos.

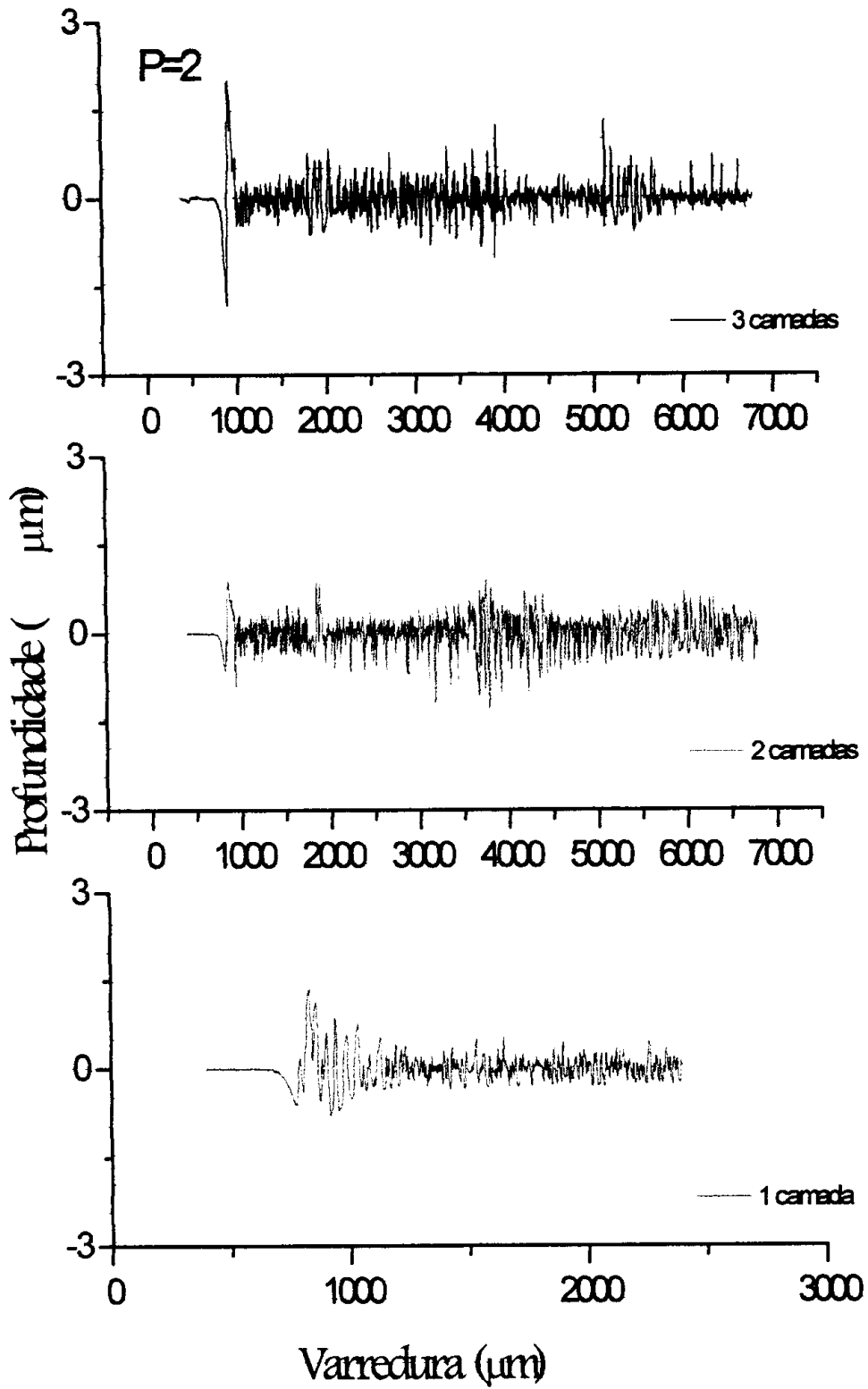


Figura 44: Perfil da amostra P=2 com diferentes camadas de depósitos.

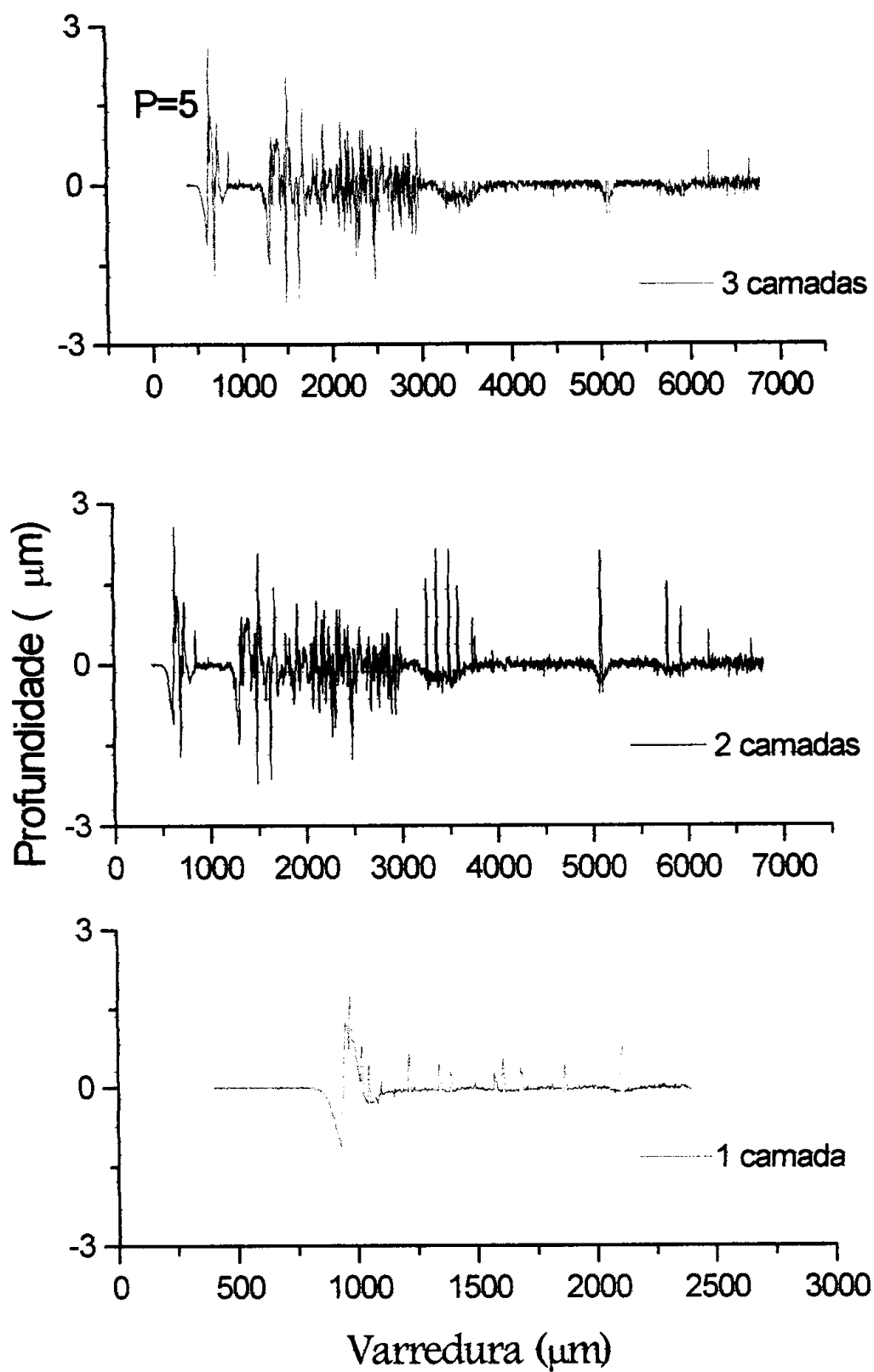


Figura 45: Perfil da amostra P=5 com diferentes camadas de depósitos.

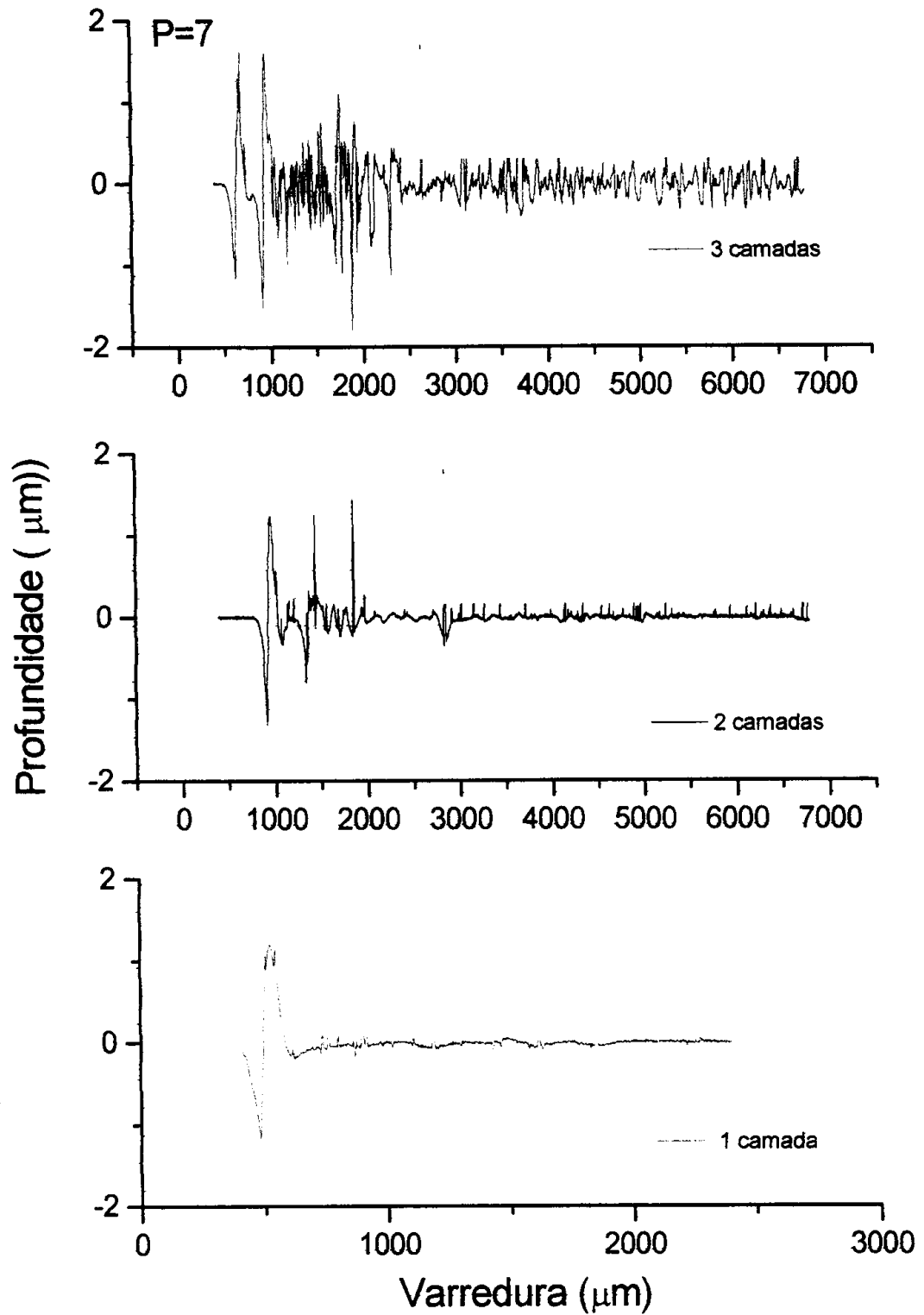


Figura 46: Perfil da amostra $P=7$ com diferentes camadas de depósitos.

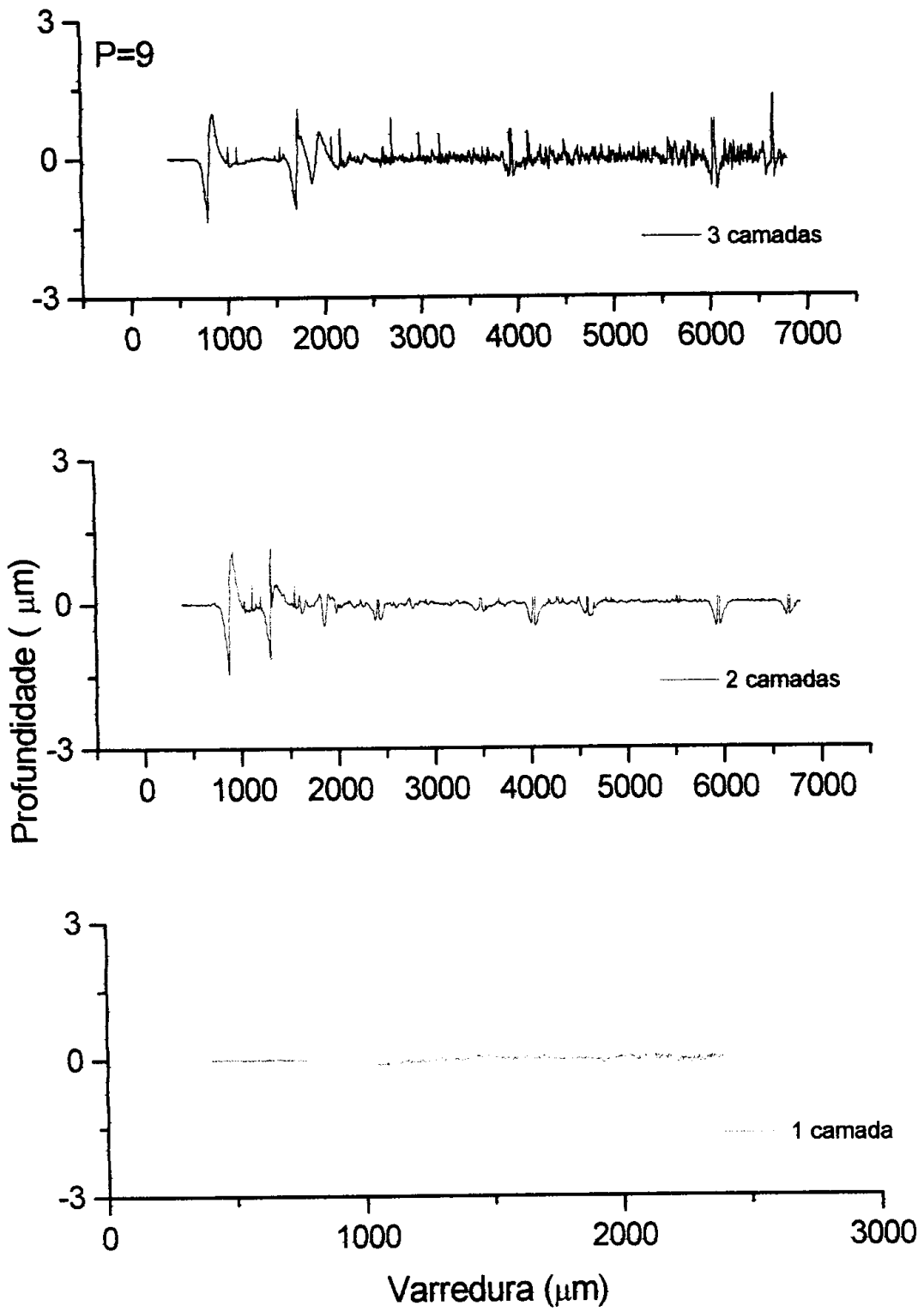


Figura 47: Perfil da amostra P=9 com diferentes camadas de depósitos.

A análise do perfil das amostras revela que o aumento da concentração de polímero na solução resulta em filmes menos rugosos. Estes resultados são quantificados através do desvio padrão quadrático médio, R_q , e estão esquematizados na figura 48.

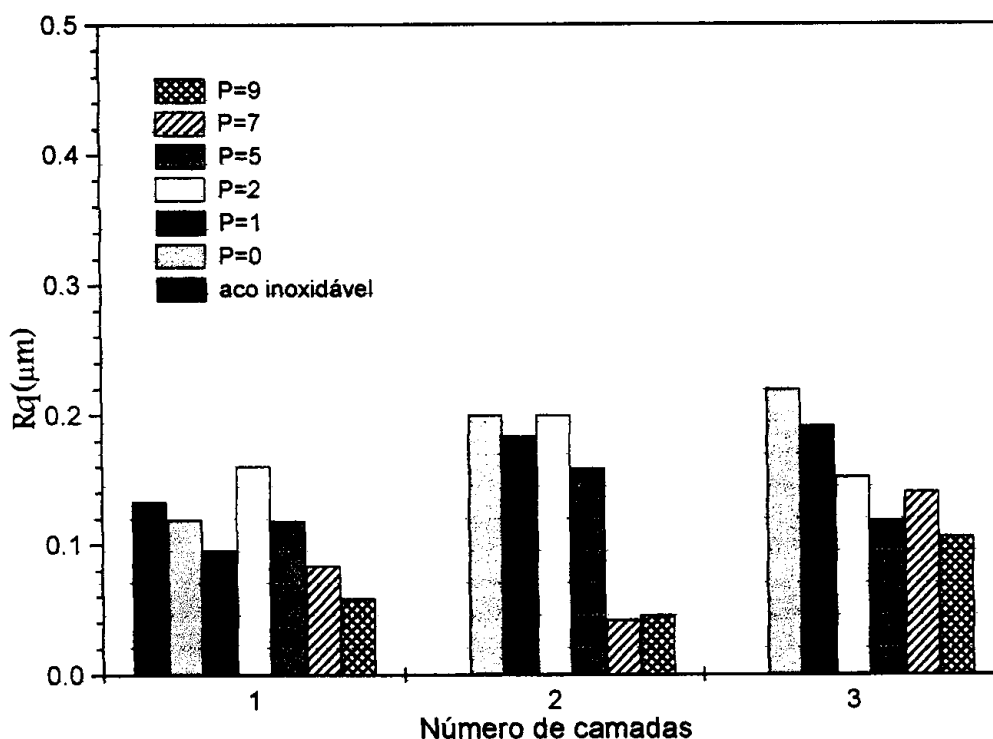


Figura 48: Desvio padrão quadrático médio (R_q) em função da concentração de PMMA e do número de camadas.

O espaço médio dos picos locais do perfil, S , foi calculado e, através deste parâmetro, pode-se observar a “rugosidade horizontal”, ou seja, quão suave é a superfície. Na figura 49 nota-se que ao aumentarmos a concentração de PMMA a superfície do filme torna-se mais “lisa”, e o valor máximo é alcançado para a amostra P=5. Este resultado indica que são formados filmes com uma menor área de contato com o meio corrosivo, contribuindo para aumentar a resistência à corrosão.

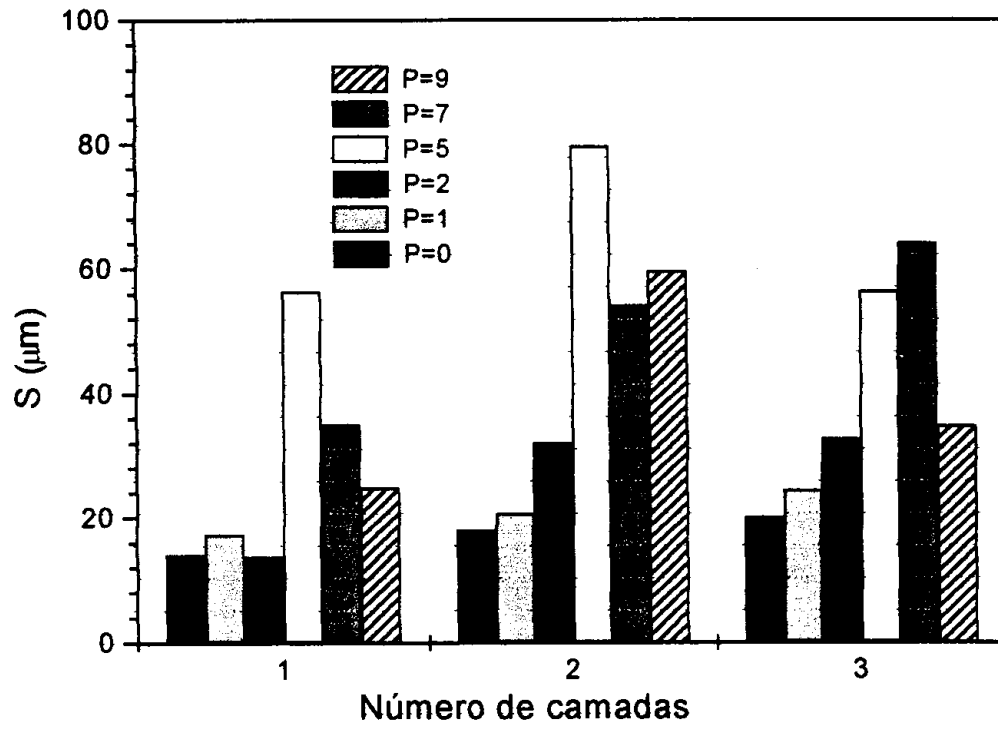


Figura 49: Espaço médio dos picos locais do perfil (S) em função da concentração de PMMA e do número de camadas.

IV.3.2. Microscopia de força atômica

As análises de microscopia de força atômica fornecem uma visão tridimensional da morfologia da superfície dos filmes, reforçando o estudo feito através da técnica de perfilometria.

A figura 50a mostra a superfície do substrato, o aço inoxidável, mostrando que a não preparação prévia da amostra, ou seja o não polimento, resulta em uma superfície muito rugosa e cheia de imperfeições. Na figura 50b observa-se a morfologia tridimensional da superfície.

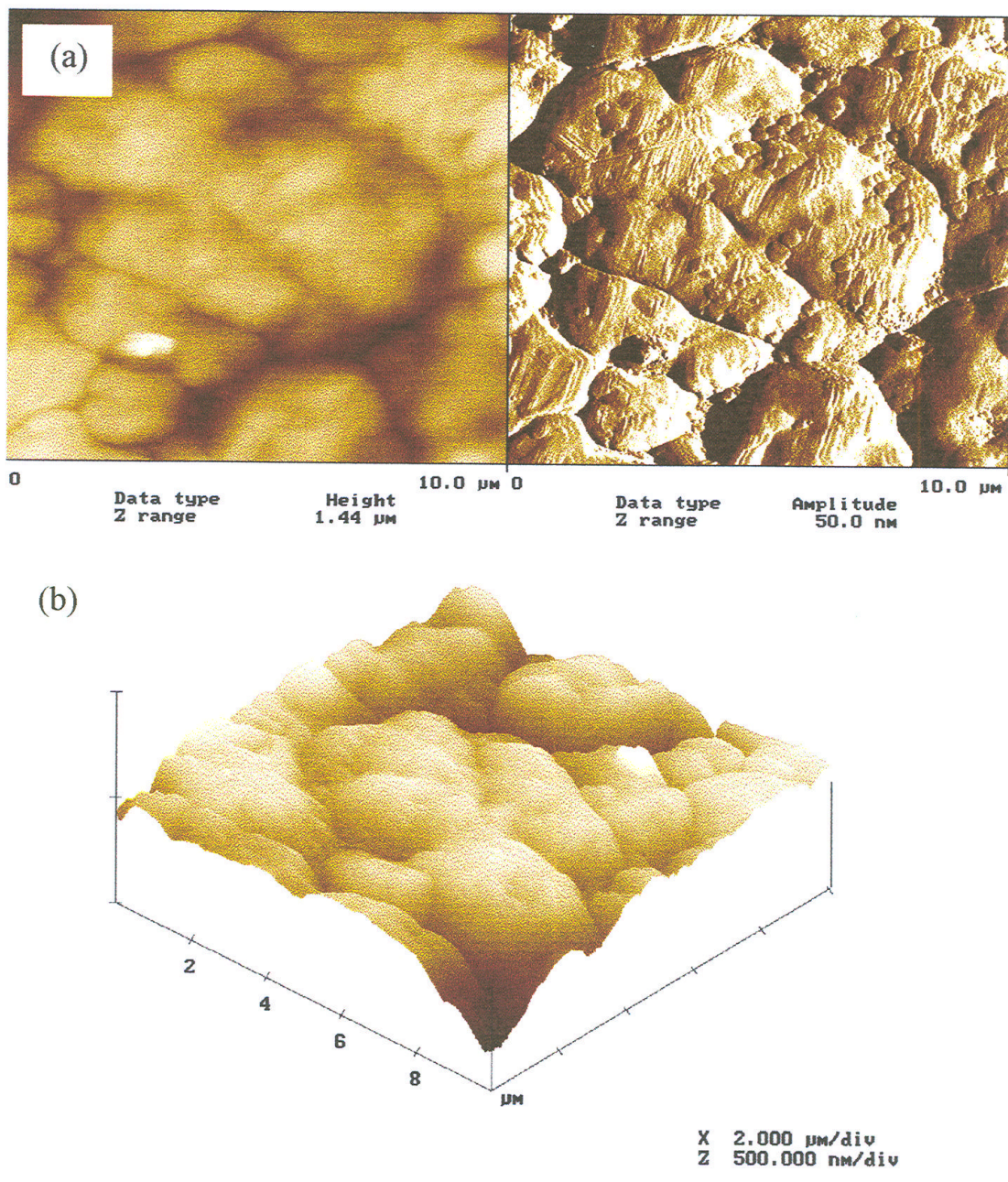


Figura 50: Micrografia de força atômica do aço inoxidável.

Na figura 51 pode ser observado a evolução da morfologia em função do aumento do número de camadas para o filme P=5 tratado a 200° C durante 30 minutos.

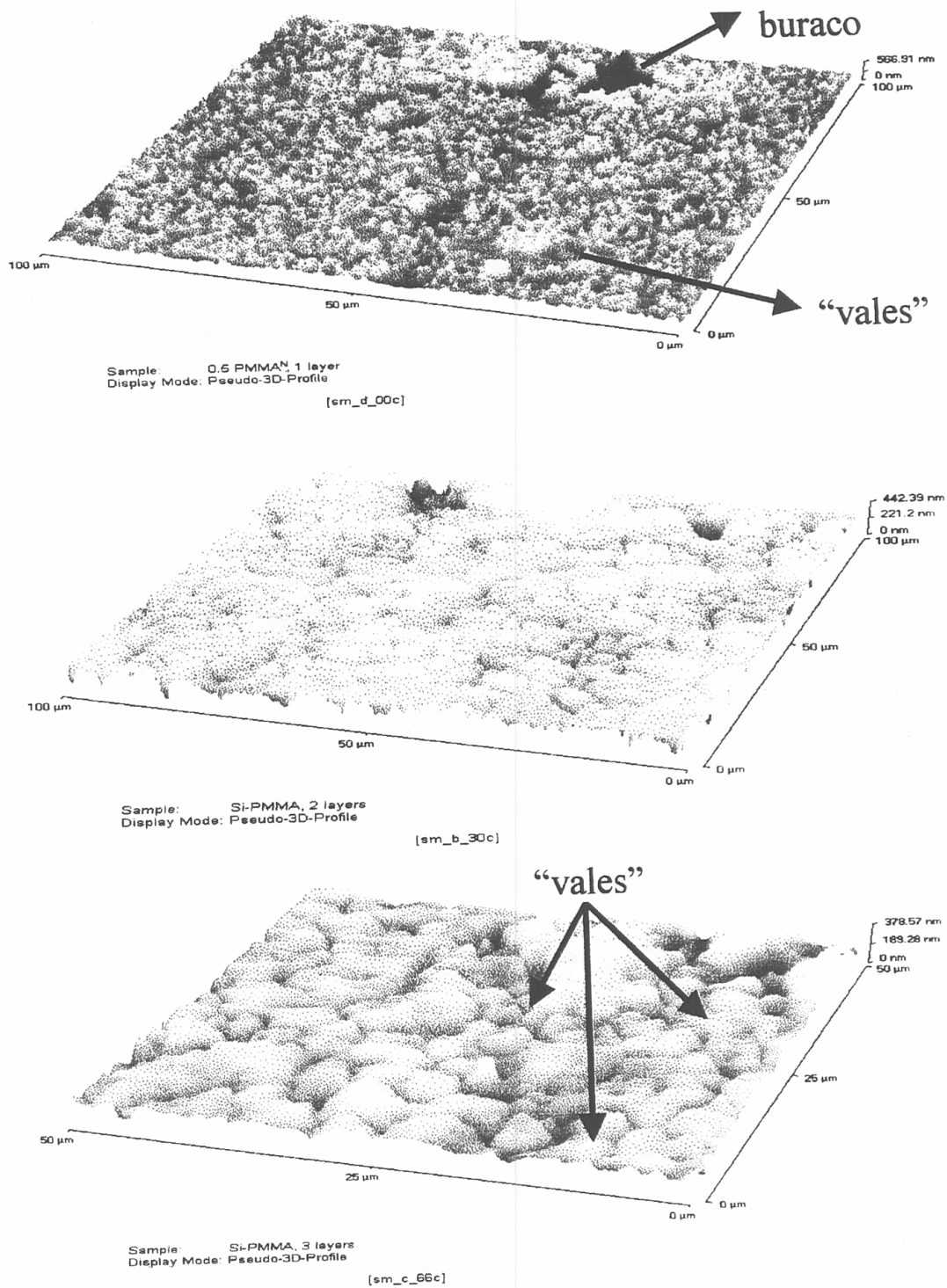


Figura 51: Micrografia de força atômica para o filme P=5.






Na aplicação de vários depósitos nota-se que, como já observado pelas análises de perfilometria, a primeira camada é muito rugosa; e a partir daí ocorre um “alisamento” da superfície, embora carregando as imperfeições da primeira camada.

IV.4. Teste de adesão

Os ensaios de adesão consistem em cortar a camada de filme até o substrato por seis cortes paralelos e perpendiculares espaçados de 1mm que se cruzam. A parte quadriculada é limpa com uma escova de poliamida e uma fita adesiva (segundo a norma NFX41-022) é aplicada na região da ranhura e depois retirada da amostra.

Segundo a norma citada acima é possível determinar qualitativamente o quanto o material é aderente ou não a superfície. O resultado do experimento é classificado em seis categorias, dadas na tabela VII:

Tabela VII: Classificação dos resultados dos testes de adesão.

<i>Classificação</i>	<i>Superfície Descolada</i>	<i>Aspecto</i>
0	nenhuma	
1	5% do quadriculado	
2	5 a 15% quadriculado	
3	15 a 35% quadriculado	
4	35 a 65% quadriculado	
5	> 65% quadriculado	

A figura 52 mostra o resultado do teste para a o filme inorgânico de ZrO₂. Observa-se que nenhuma parte do filme foi descolada indicando que o filme de ZrO₂ adere muito bem ao substrato mesmo tratado termicamente a baixa temperatura e segundo a tabela de classificação este filme é denominado 0.

O resultado não é tão satisfatório para o filme híbrido P=5 (figura 53), visto o descolamento sofrido por este nos cantos e nas bordas onde foi realizado o teste. Observa-se que de 5 a 15% da superfície do quadriculado foi arrancada o que indica que o filme híbrido possui uma aderência razoável.

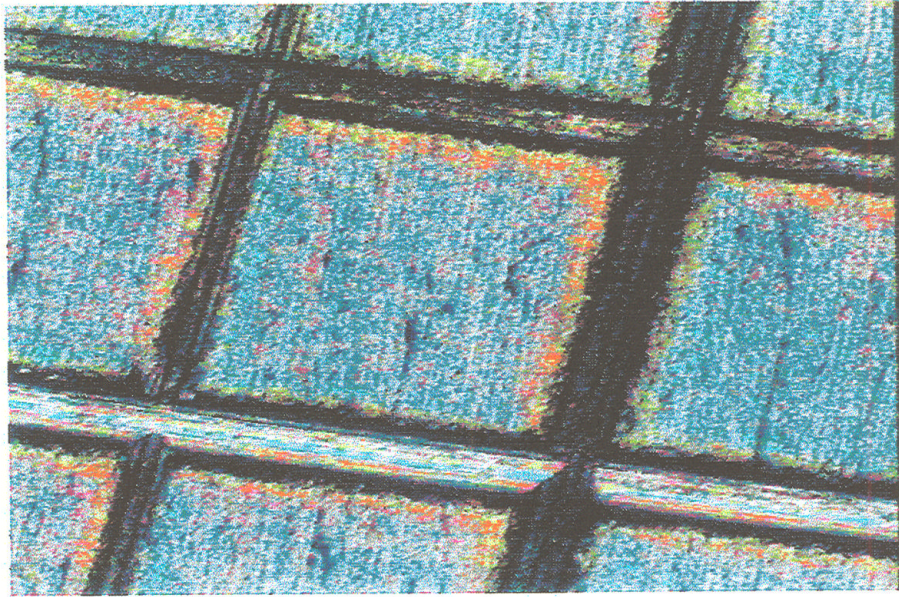


Figura 52: Teste de adesão por ranhura para o filme de ZrO_2 (Classificação 0).

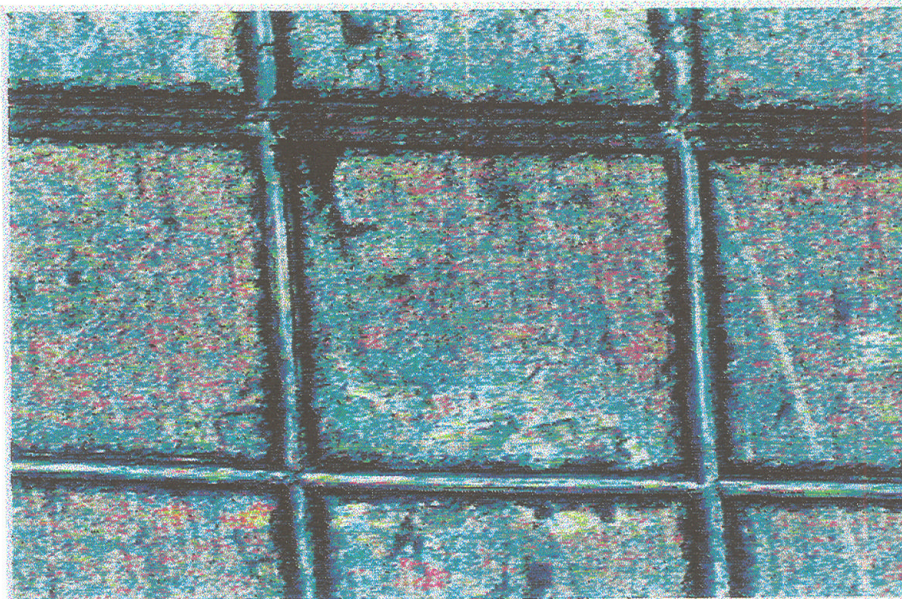


Figura 53: Teste de adesão por ranhura para o filme P=5 (Classificação 2).

O filme P=7 quando submetido ao teste, indica que com o aumento da concentração de PMMA, a aderência ao substrato tende a diminuir, aumentando o descolamento sofrido pelo filme. Na figura 54 verifica-se que este filme apresenta de 15 a 35% de descolamento, pertencendo a classe 3.

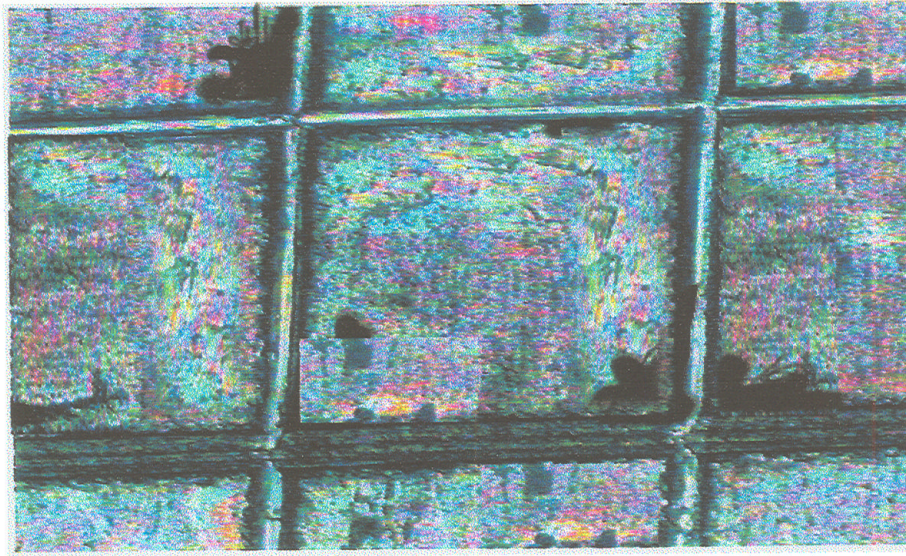


Figura 54: Teste de adesão por ranhura para o filme P=7 (Classificação 3).

IV.5. Estudos Eletroquímicos de Corrosão

IV.5.1. Filmes $[\text{ZrO}_2]/[\text{PMMA}]$ com concentração Fixa ($P = 5$)

As análises feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que a temperaturas e tratamentos térmicos superiores a 200°C por 4 horas (seção V.2.) o PMMA degrada-se visto as lacunas deixadas no filme. Para temperaturas e tempos superiores a este, a tendência da eficiência de proteção destes filmes relaciona-se ao mesmo comportamento do filme de ZrO_2 . Portanto, com o intuito de determinar as melhores condições térmicas para as várias camadas varreu-se o tempo de densificação de 0 a 180 minutos para uma concentração fixa $P = 5$ ($P = [\text{PMMA}/\text{Zr}(\text{OR})]$).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) para os filmes híbridos com concentração $[\text{PMMA}]/[\text{ZrO}_2] = 5$ para as amostras com 1, 2 e 3 camadas de depósitos sem tratamento e tratadas termicamente por 200°C , durante 5, 30, 60, 120 e 180 minutos.

Na figura 55 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras com uma camada de depósito. Observa-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico os ramos anódicos são deslocados para menores valores de densidade de corrente variando de $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ a $0,29 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ para amostras sem tratamento e tratadas a 180°C . Um comportamento particular é exibido pela amostra tratada durante 30 minutos cujo valor de corrente de passivação é o menor alcançado ($I_{\text{pass}} = 0,16 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) indicando que este tempo de tratamento induz a uma maior passividade do filme. Nota-se que a variação do potencial de passivação, ΔE , permanece praticamente constante ($\Delta E \approx 1,0 \text{ V}$) e atinge o valor de $1,27 \text{ V}$ para as amostras tratadas durante 30 minutos aumentando a resistência a ruptura desses filmes.

As amostras sem tratamento térmico apresentam uma taxa de corrosão, C.R., de $3,0 \text{ m.p.y.}$ e os filmes tratados durante 30 minutos exibem a menor taxa de corrosão ($0,3 \text{ m.p.y.}$) independentemente do número de camadas.

De acordo com as figuras 56 e 57, aumentando-se o número de depósitos, não são observadas grandes variações no comportamento potenciodinâmico das amostras. A corrente de passivação é praticamente independente do tempo de tratamento térmico, exceto para tempos inferiores a 5 minutos; a variação do potencial de passivação ΔE é

praticamente a mesma para as amostras recobertas com 1, 2, e 3 camadas indicando que o aumento da espessura dos filmes não afeta significativamente a resistência à ruptura dos filmes.

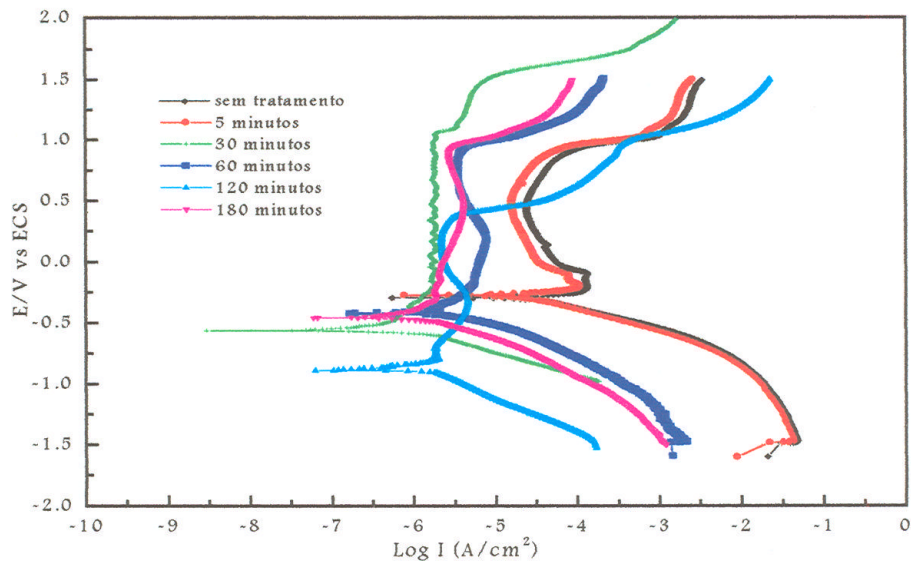


Figura 55: Curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes [PMMA]/[ZrO₂] sem tratamento e tratados termicamente a 200° C durante 5, 30, 60, 120 e 180 minutos com 1 camada depositada.

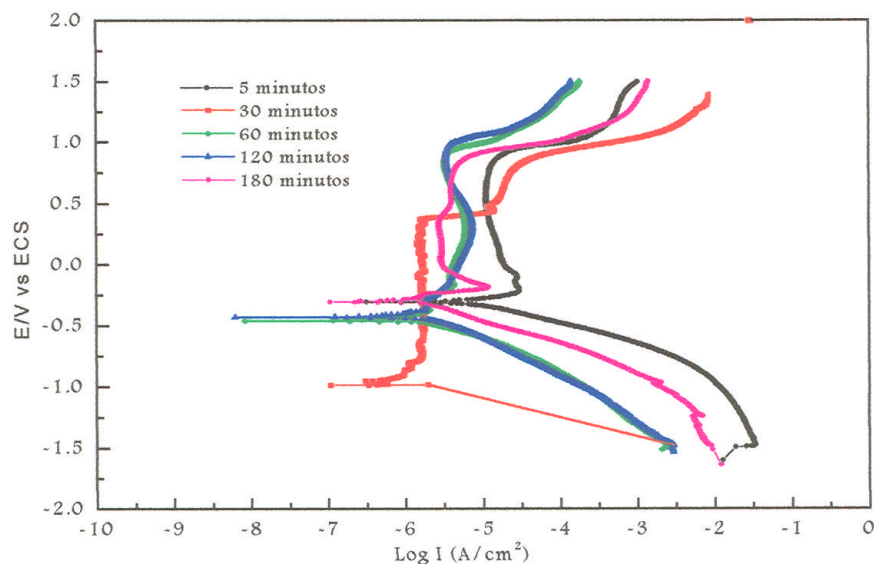


Figura 56: Curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes [PMMA]/[ZrO₂] sem tratamento e tratados termicamente a 200° C durante 5, 30, 60, 120 e 180 minutos com 2 camadas depositadas.

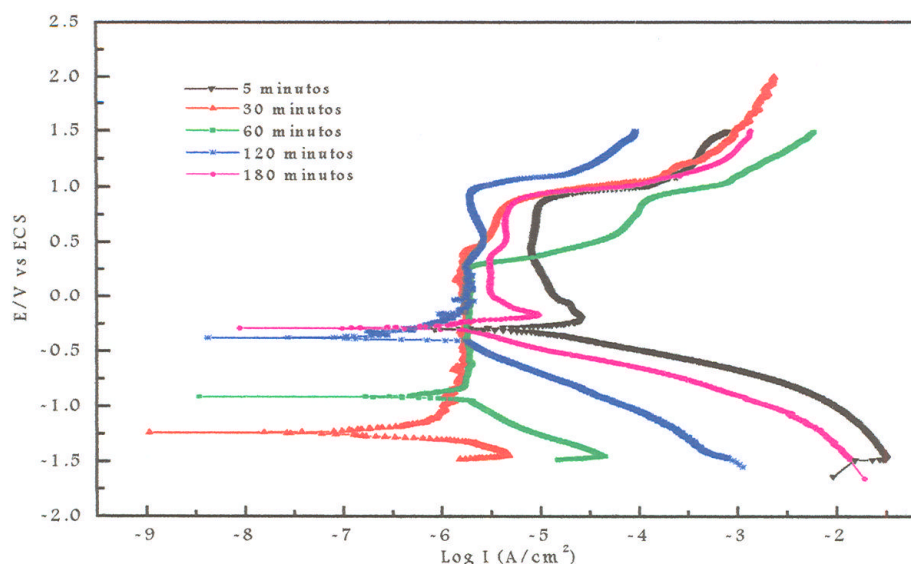


Figura 57: Curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes [PMMA]/[ZrO₂] sem tratamento e tratados termicamente a 200° C durante 5, 30, 60, 120 e 180 minutos com 3 camadas depositadas.

A Tabela VIII apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos derivados das curvas de polarização potenciodinâmicas acima. A análise dos valores apresentados na tabela mostra que a variação do potencial de polarização e da taxa de corrosão apresenta valores constantes para diferentes tempos de tratamento térmico. A corrente de passivação tende a diminuir com o aumento do tempo de tratamento térmico e do número de camadas. A amostra tratada durante 30 minutos apresenta os melhores valores de taxa de corrosão e ΔE .

A figura 58 ilustra esquematicamente a influência do tempo de tratamento térmico e o número de camadas nos valores da taxa de corrosão. Verifica-se que o tempo de tratamento térmico atua como um fator determinante na resistência dos filmes em relação ao meio corrosivo, evidenciado pelo comportamento da amostra sem nenhum tratamento térmico.

Tabela VIII: Parâmetros eletroquímicos da amostra [PMMA]/[ZrO₂] =5 com diferentes tempo de tratamento térmico.

Tempo de Tratamento Térmico	Número de Camadas	-E _c (V)	I _{pass} (A/cm ²)10 ⁻⁶	ΔE(V)	R _p (KΩcm ²)	T.C. (mpy)
sem tratamento térmico	1	0.30±0.04	7.62±0.30	0.99±0.08	1.26±0.19	3.0±0.2
5 minutos	1	0.32±0.04	0.55±0.10	0.97±0.09	1.68±0.20	2.3±0.1
	2	0.26±0.04	0.26±0.09	0.98±0.08	4.72±0.56	1.1±0.1
	3	0.30±0.04	1.09±0.09	1.09±0.09	4.40±0.60	0.8±0.2
30 minutos	1	0.56±0.06	0.70±0.06	1.13±0.09	76.04±0.58	0.3±0.1
	2	0.99±0.06	0.73±0.06	1.26±0.08	67.91±0.56	0.3±0.1
	3	1.28±0.04	0.10±0.06	1.37±0.06	52.29±0.58	0.4±0.1
1 hora	1	0.42±0.06	2.29±0.06	1.14±0.09	19.09±0.47	0.9±0.1
	2	0.45±0.06	1.61±0.07	1.07±0.06	37.67±0.65	0.8±0.1
	3	0.91±0.06	2.06±0.07	1.01±0.06	31.58±0.59	0.9±0.1
2 horas	1	0.88±0.06	1.69±0.08	0.98±0.08	42.32±0.54	0.8±0.1
	2	0.43±0.05	2.21±0.09	1.09±0.08	38.95±0.37	0.8±0.1
	3	0.38±0.06	0.52±0.09	1.06±0.06	30.43±0.67	0.5±0.1
3 horas	1	0.46±0.05	1.14±0.09	1.09±0.06	42.16±0.55	0.5±0.1
	2	0.30±0.06	1.07±0.09	0.96±0.08	25.49±0.53	0.6±0.1
	3	0.29±0.06	1.06±0.09	0.95±0.08	28.83±0.58	0.7±0.1

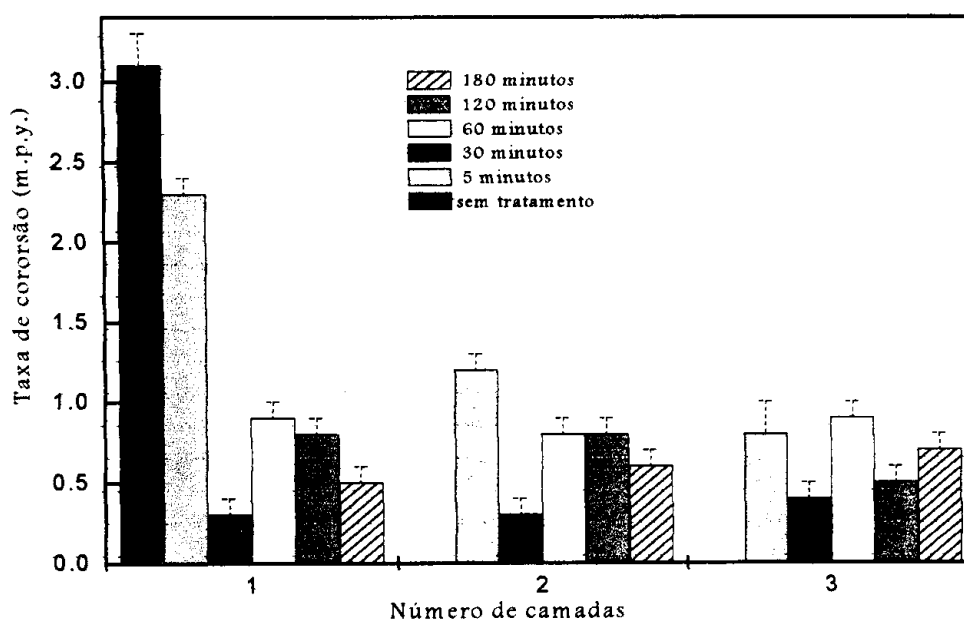


Figura 58: Dependência da taxa de corrosão em relação ao número de camadas e o tempo de tratamento térmico.

IV.5.2. Filmes com diferentes razões molares [PMMA] / [ZrO₂]

Após a determinação da temperatura ($T=200^{\circ}\text{C}$) e do tempo de tratamento térmico ($t < 3$ horas) envolvidos na densificação dos filmes híbridos [PMMA]/[Zr(OR)] constatou-se que estes parâmetros são muito menores que aqueles requeridos para filmes inorgânicos usuais (800°C por 2 horas) [45]. Torna-se necessário verificar até que ponto a incorporação da fase orgânica não prejudicará a eficiência protetora dos filmes visto que a natureza da interface orgânica e inorgânica desses materiais híbridos apresentam ligações fracas (ligação de hidrogênio, Van de Waals ou iônica) [55] que são responsáveis pela coesão de toda a estrutura. Assim fez-se necessário realizar os mesmos ensaios de corrosão para diferentes razões molares P com 1, 2 e 3 camadas depositadas.

As curvas potenciodinâmicas para amostras preparadas com 1 camada de deposição e diferentes concentrações de PMMA estão mostradas na figura 59. Nos ramos anódicos, as curvas apresentam características de passivação, no qual a corrente é praticamente constante. O valor da corrente de passivação do aço inoxidável sem recobrimento ($1,19 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) é maior que aquele observado na amostra recoberta com ZrO₂ ($0,33 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$). As amostras recobertas com ZrO₂-PMMA apresentam valores de corrente de passivação reduzidos em aproximadamente duas ordens de magnitude e permanece constante independente da concentração de PMMA. A variação do potencial de passivação (ΔE) aumenta de 0,9V para 1,54 V quando a concentração de PMMA aumenta de 0 a 7. Isso indica que a resistência à ruptura do filme aumenta com o aumento da porcentagem de PMMA. Por outro lado, para o filme preparado com a maior concentração de PMMA estudada, o valor de ΔE é intermediário entre o aço inoxidável ($\Delta E = 0,83 \text{ V}$) e àquele recoberto exclusivamente com ZrO₂ ($\Delta E = 0,91 \text{ V}$). Este comportamento é provavelmente devido a baixa aderência de filmes com concentrações maiores que P=5.

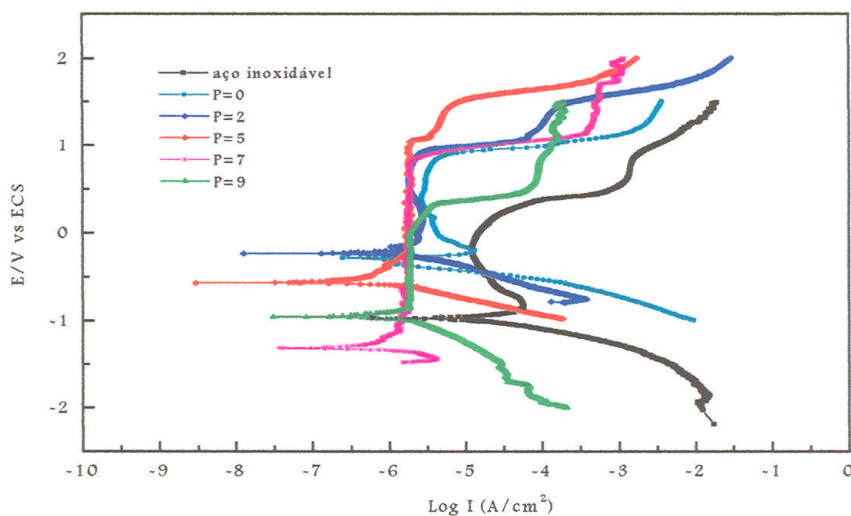


Figura 59: Curvas de polarização potenciodinâmicas a 1mV/s em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5mol.L^{-1}$ sobre os revestimentos [PMMA]/[ZrO_2] tratados termicamente a $200^\circ C$ durante 30 minutos com 1 depósito.

As figuras 60 e 61 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica para amostras recobertas com 2 e 3 camadas, respectivamente. Observa-se o mesmo comportamento potenciodinâmico para estes revestimentos em relação àqueles apresentados por uma camada de depósito.

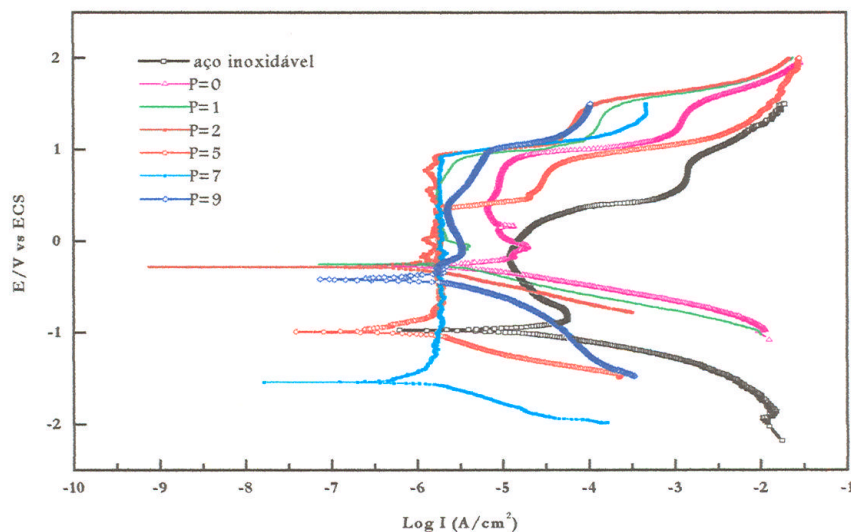


Figura 60: Curvas de polarização potenciodinâmicas a 1mV/s em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5mol.L^{-1}$ sobre os revestimentos [PMMA]/[ZrO_2] tratados termicamente a $200^\circ C$ durante 30 minutos com 2 depósitos.

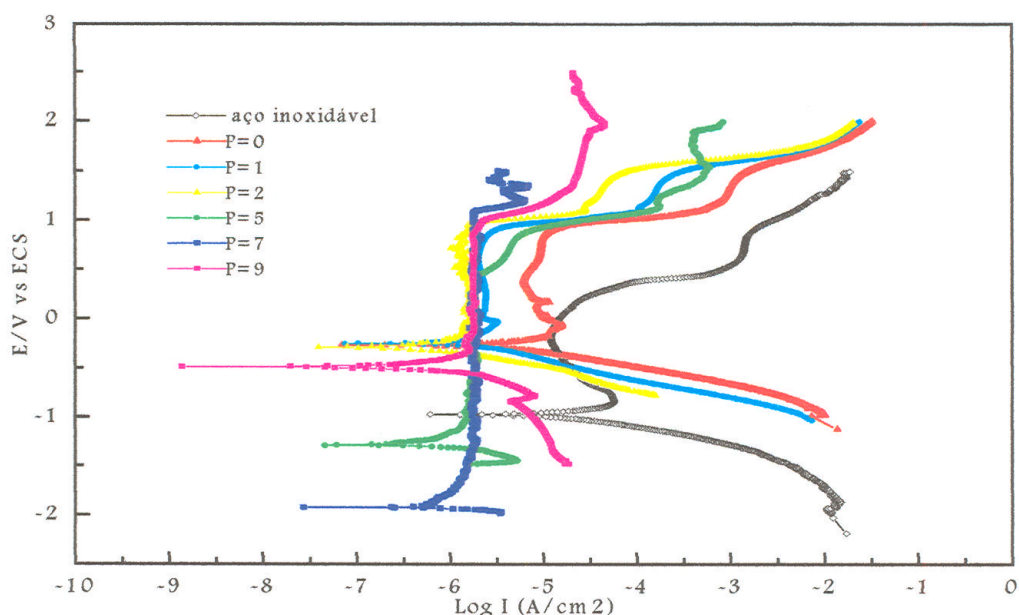


Figura 61: Curvas de polarização potenciodinâmicas a 1mV/s em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5mol.L⁻¹ sobre os revestimentos [PMMA]/[ZrO₂] tratados termicamente a 200° C durante 30 minutos com 3 depósitos.

A tabela IX exhibe os valores dos parâmetros eletroquímicos provenientes das curvas de polarização das figuras 59, 60 e 61. A análise dos valores apresentados nesta tabela mostra que as variações no potencial de corrosão (E_{corr}) não podem ser consideradas significativas, pois são variações pequenas. Entretanto, o aço inoxidável revestido com os filmes de ZrO₂-PMMA apresenta um aumento acentuado nos valores de resistência de polarização (R_p), o que indica uma diminuição na taxa de corrosão.

A variação da taxa de corrosão em função da concentração de PMMA e do número de camadas está esquematizada na figura 62. Para fins comparativos foi incluído na figura 62 o substrato (AISI 316L) tratado a 200° C durante 30 minutos. É evidente que o comportamento do substrato com ou sem filme em meio corrosivo é afetado. Porém há um destaque maior para os filmes cuja introdução da fase orgânica revela uma queda abrupta na taxa de corrosão. Aumentando a concentração até o limite P=5 obtém-se uma melhora significativa na eficiência protetora do filme. Este

comportamento deve estar associado a baixa rugosidade deste filme, que proporciona uma diminuição na área exposta ao meio corrosivo.

Tabela IX: Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmicas a 1 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Amostras	Número de Camadas	$-E_c$ (V)	I_c (A/cm^2)* 10^{-5}	ΔE (V)	R_p ($\text{K}\Omega\text{cm}^2$)	C.R. (mpy)
aço inoxidável		1.0 ± 0.2	1.9 ± 0.4	0.83 ± 0.17	1.80 ± 0.36	8.0 ± 0.4
P=0	1	0.31 ± 0.06	1.0 ± 0.2	0.9 ± 0.2	5.64 ± 1.12	4.3 ± 0.2
	2	0.28 ± 0.06	0.46 ± 0.08	0.86 ± 0.16	8.66 ± 1.73	1.9 ± 0.1
	3	0.28 ± 0.06	0.47 ± 0.08	0.78 ± 0.17	9.23 ± 1.85	2.0 ± 0.1
P=1	1	0.21 ± 0.04	0.19 ± 0.04	0.92 ± 0.19	20 ± 4	1.4 ± 0.2
	2	0.26 ± 0.05	0.33 ± 0.06	0.94 ± 0.19	19.2 ± 3.8	1.3 ± 0.1
	3	0.27 ± 0.05	0.36 ± 0.06	0.89 ± 0.19	25 ± 5	0.9 ± 0.2
P=2	1	0.23 ± 0.05	0.13 ± 0.02	0.97 ± 0.19	22.5 ± 4.5	0.8 ± 0.2
	2	0.28 ± 0.06	0.73 ± 0.14	1.06 ± 0.21	37.24 ± 7.4	0.5 ± 0.1
	3	0.29 ± 0.06	0.46 ± 0.08	1.05 ± 0.21	72 ± 14	0.22 ± 0.04
P=5	1	0.56 ± 0.11	0.07 ± 0.01	1.27 ± 0.25	76 ± 15	0.30 ± 0.06
	2	0.99 ± 0.19	0.07 ± 0.01	1.26 ± 0.25	67 ± 14	0.31 ± 0.06
	3	1.25 ± 0.25	0.10 ± 0.02	1.40 ± 0.28	57 ± 11	0.27 ± 0.06
P=7	1	1.29 ± 0.25	0.13 ± 0.02	1.54 ± 0.31	63 ± 14	0.5 ± 0.1
	2	1.09 ± 0.19	0.08 ± 0.02	2.11 ± 0.42	50 ± 10	0.47 ± 0.06
	3	2.0 ± 0.4	0.15 ± 0.02	2.12 ± 0.42	48 ± 10	0.6 ± 0.1
P=9	1	0.95 ± 0.18	0.15 ± 0.02	0.78 ± 0.16	45 ± 10	0.6 ± 0.1
	2	0.42 ± 0.08	0.13 ± 0.02	0.62 ± 0.12	39 ± 14	0.5 ± 0.1
	3	0.5 ± 0.2	0.05 ± 0.01	1.22 ± 0.24	87 ± 17	0.22 ± 0.06

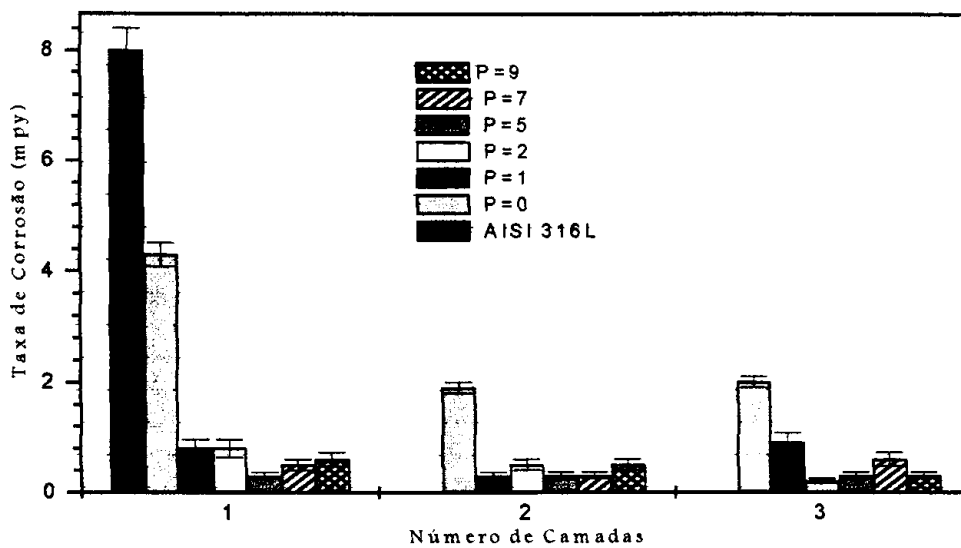


Figura 62: Influência da concentração e do número de camadas na taxa de corrosão.

IV.6. Aplicações

Durante a realização deste trabalho, foi proposta uma colaboração com uma indústria de metalização (OGRAMAC Metalização) que procurava um método alternativo para a proteção à corrosão de diversas peças metálicas que são submetidas, segundo a aplicação, a diferentes meios agressivos.

As amostras fornecidas eram peças de aço carbono, de diversos tipos e formas. As utilizadas nos experimentos tinham as seguintes dimensões:

- ✓ anéis – \varnothing 77 mm x 0,5 mm x 4 mm espessura
- ✓ seções esféricas vazadas – \varnothing 20 mm x 12 mm interno x 15 mm largura

O método de preparação das amostras foi o mesmo efetuado nas lâminas de aço inoxidável 316L. Os anéis e as seções esféricas foram previamente desengraxadas com acetona. O sol P=5 foi depositado nas peças através da técnica “dip-coating” a uma velocidade de 5 cm.min⁻¹ e, em seguida, elas foram submetidas a um tratamento térmico a 200° C durante 30 minutos.

As peças recobertas foram colocadas em operação pela indústria, que usa como meio corrosivo um fluxo contendo ácido fluorídrico (50%), durante um período de 8 meses. Alguns dos resultados inéditos obtidos nos testes de campo estão mostrados nas figuras 63 a 65.

As seções esféricas sem recobrimento (figura 63) e com recobrimento (figura 64) após serem submetidas em ácido fluorídrico (50%) durante um período de 8 meses evidenciam a grande eficiência destes filmes contra a corrosão em meio ácido. Observa-se que a peça sem recobrimento apresenta um ataque corrosivo generalizado em, aproximadamente, 90% da área exposta; a peça recoberta com o filme híbrido, sujeita às mesmas condições, não apresenta nenhuma alteração.

A figura 65 apresenta, em detalhe, um anel exposto ao meio ácido durante 8 meses, onde observa-se uma corrosão generalizada, que acaba destruindo a peça. O anel recoberto está ainda em fase de teste.

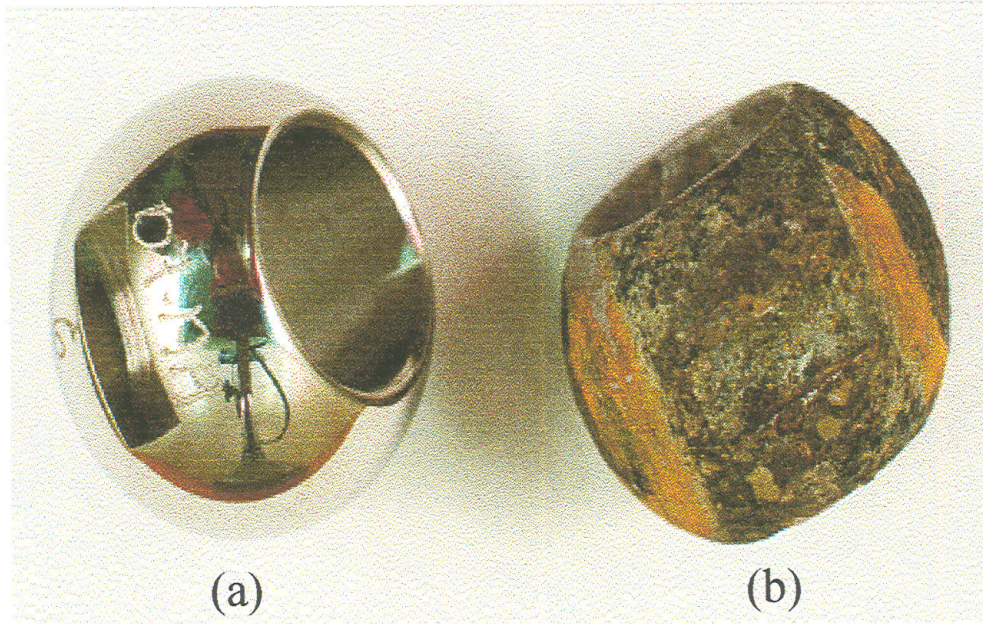


Figura 63: Válvula de aço inoxidável sem recobrimento: (a) antes e (b) após exposição ao ácido fluorídrico (50%) durante 8 meses.

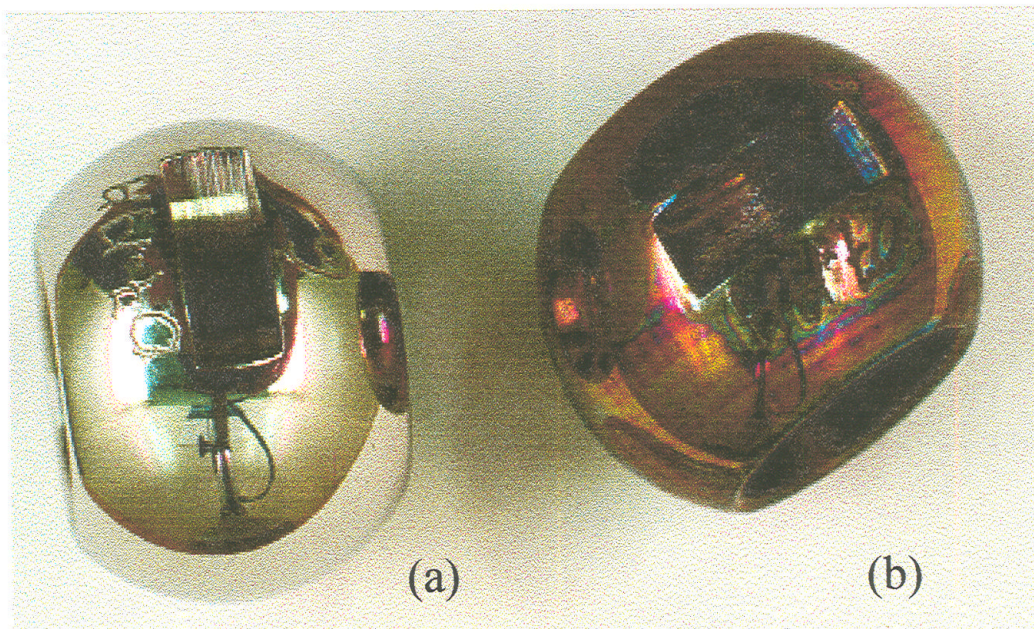


Figura 64: Válvula de aço inoxidável: (a) sem recobrimento e (b) recoberta com filme de ZrO₂-PMMA depois de exposta ao ácido fluorídrico (50%) durante 8 meses.

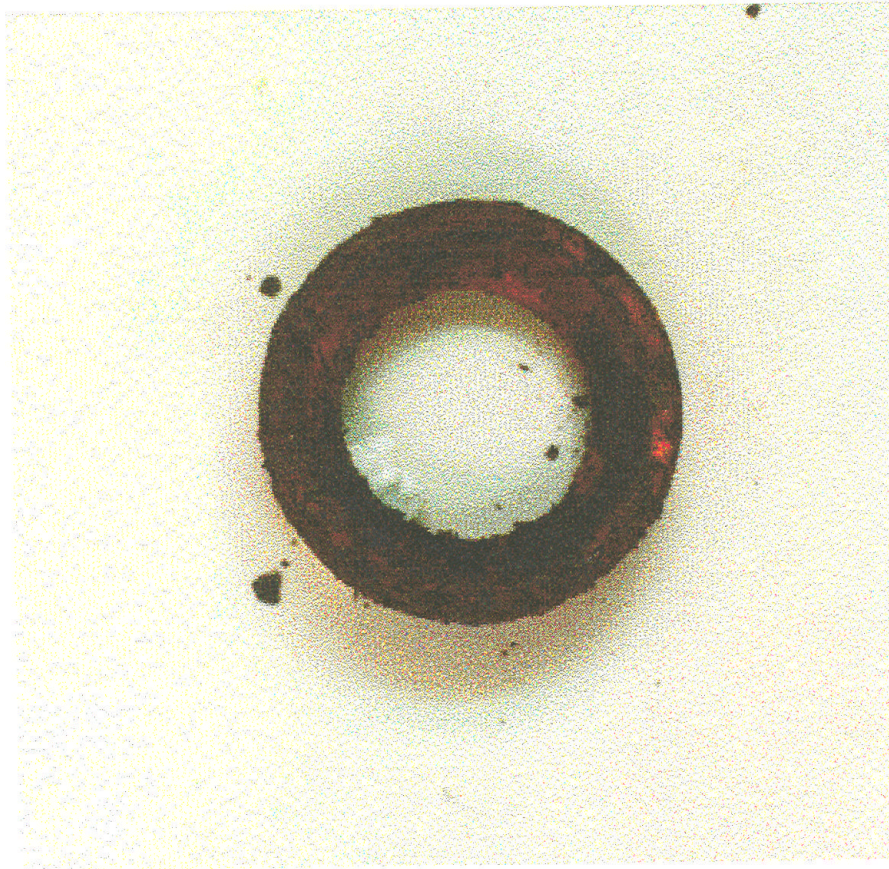


Figura 65: Detalhe de um anel sem revestimento exposto ao ácido fluorídrico (50%).

Outros anéis com e sem revestimento foram expostos ao ensaio acelerado de névoa salina por um período de 144 horas de acordo com a norma ABTN NBR8094. Utilizou-se uma câmara de névoa salina do Laboratório de Tecnologia de Materiais – Telebrás – CPqD), modelo CA-680. Segundo o relatório (PD.12.AT.ENS.0349/RT-01-AA – CPqD – Telebrás) fornecido pelo executante da Seção de Integridade de Elementos da Divisão de Serviços de Integridade de Redes, o exame visual dos anéis (figura 66), depois do ensaio de névoa salina, apresentou alteração na superfície da peça sem revestimento, com formação de compostos de corrosão decorrentes da ação da névoa salina. O anel revestido não apresenta nenhum traço de corrosão evidenciando o aumento na resistência à corrosão da amostra revestida com ZrO_2 -PMMA.

Observa-se grande eficiência e versatilidade dos filmes híbridos, pois estes podem ser aplicados em substratos de diversas formas geométricas, sendo resistentes

a vários meios agressivos (H_2SO_4 , HF, névoa salina).

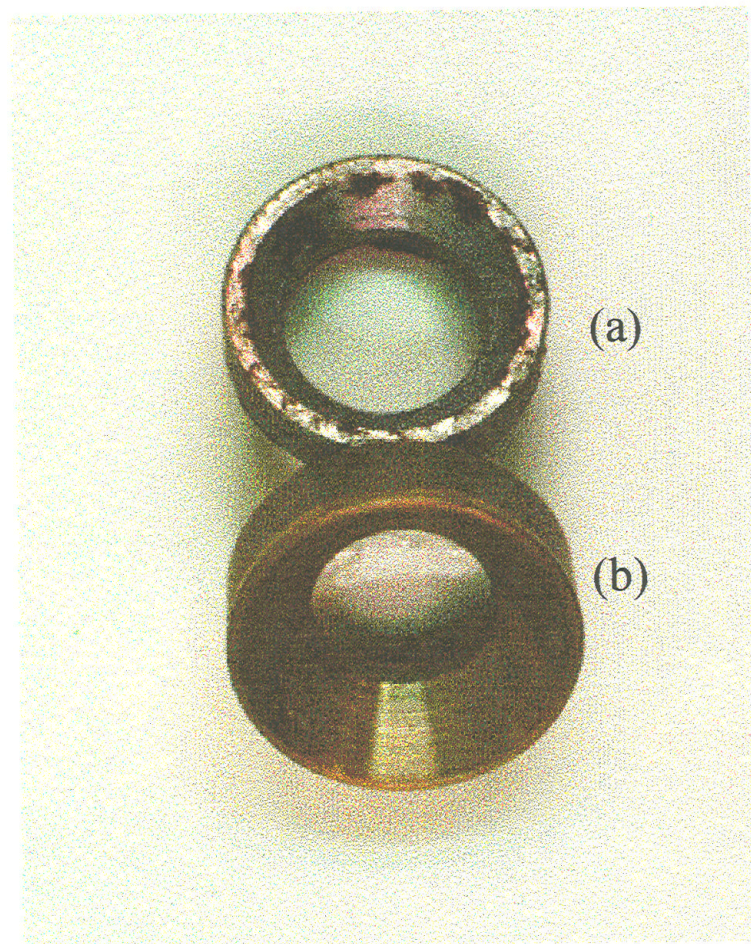


Figura 66: Ensaio de névoa salina para o anel : (a) não recoberto e (b) recoberta com ZrO_2 -PMMA.

Nas figuras 63 a 66 a técnica de deposição utilizada foi “dip-coating”. Um outro método utilizado na deposição constituiu em liofilizar a solução precursora do filme (nesta amostra utilizou-se o sol inorgânico de zircônio), peneirar o pó resultante ($250\ \mu m$) e, por fim, aplicá-lo na superfície da peça através da metalização por pó usando pistola oxi-gás (figura 67). Este processo consiste em fundir e aplicar o pó em uma única operação usando uma tocha de oxiacetileno.

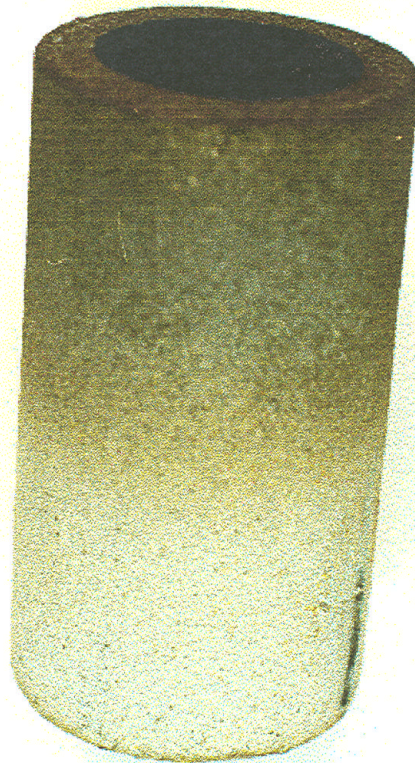


Figura 67: Filme de ZrO_2 depositado através de metalização por pó usando pistola oxi-gás.

Observa-se que foi possível obter um recobrimento bastante homogêneo e aderente. A grande vantagem deste processo de deposição é que o pó é previamente aquecido podendo resultar na formação do óxido correspondente (ZrO_2), sem a necessidade de tratamento térmico posterior. A temperatura da chama pode chegar até $3000^\circ C$ e a velocidade das partículas atinge até $100 m/s$ favorecendo a aderência na superfície do substrato. A taxa de deposição é de $2 a 6 Kg/h$. A eficiência deste método de deposição como barreira protetora está em fase de teste.

Capítulo V
Conclusão

O estudo da introdução de PMMA na matriz inorgânica de zircônio foi realizado no sentido de melhorar as características dos filmes puramente inorgânicos de ZrO_2 conferindo-lhes maior flexibilidade, menos trincas e maior resistência à corrosão. Este estudo foi elaborado de tal forma a, primeiramente, entender como a introdução de um componente orgânico afetaria as propriedades físicas do sol e, em seguida, foi realizado um estudo dos filmes resultantes.

Estudo do sol

As medidas de viscosidade mostram que esta varia de acordo com a concentração de PMMA introduzido, e com 10 dias de envelhecimento atinge-se um determinado valor de viscosidade limite que permanece constante durante 1 mês. Observações visuais, porém, revelam que estes sóis permanecem estáveis por, no mínimo, um ano se conservados em frascos fechados.

A evolução temporal dos sóis, caracterizada por espectroscopia no infravermelho, mostra que as reações de policondensação do precursor de zircônio é favorecida.

Através das análises térmicas pode-se constatar que a temperatura de tratamento térmico para os filmes híbridos foi drasticamente diminuída ($200^\circ C$) e para o sistema híbrido a estabilidade do PMMA frente a decomposição aumenta sugerindo uma interação entre a matriz e o polímero.

Estudo do filme

O estudo da morfologia do filme realizado por microscopia eletrônica de varredura mostrou que para concentrações $PMMA/ZrO_2 < 5$ existe duas fases distintas, característica do zircônio rodeado por PMMA e a corrosão ocorre preferencialmente na fase rica em zircônio. Acima desta concentração o filme apresenta uma morfologia homogênea.

As análises feitas por microscopia de força atômica apontam uma superfície cheia de imperfeições para o substrato utilizado e o filme inorgânico de ZrO_2 segue estritamente este comportamento.

A rugosidade dos filmes é diminuída com o aumento da concentração de polímero, e com a aplicação de outras camadas atingindo um limite para $P=5$.

O aumento do tempo de tratamento térmico favorece a degradação do polímero, e as medidas de espectroscopia na região do infravermelho mostram que para tempos superiores a 3 horas as ligações referentes ao PMMA desaparecem.

O comportamento anti-corrosivo dos filmes foi testado em meio ácido e foi comprovado que os filmes [PMMA]/[ZrO₂] são mais eficientes que os filmes puramente inorgânicos, pois o PMMA possui uma dissolução menor em meio ácido e atuam como uma barreira física frente a corrosão.

O compromisso entre a aderência e rugosidade com o aumento da concentração de PMMA aponta o melhor desempenho para o filme P=5 o qual aumenta a durabilidade do substrato em até 30 vezes.

Nos testes de campo estes filmes mostram ser poderosos protetores para superfícies metálicas de diversas formas geométricas e também em outros meios agressivos, conferindo-lhes uma grande aplicação prática.

Trabalhos futuros

Os resultados obtidos são bastante promissores. A continuação deste estudo visa melhorar a aderência destes filmes, estudar o efeito da variação do peso molecular do polímero, e tentar fabricar um filme ao mesmo tempo resistente a corrosão e a abrasão.

Referências Bibliográficas

- [1] J.E. Mark, C.Y. Lee, P.A. Bianconi, "Hybrids Organic-Inorganic Composites" American Chemical Society, Washington DC (1995).
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego (1994).
- [3] J.D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Science and Technology*, **2**, p. 8 (1994).
- [4] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie; *MRS Bull*, **12**, p. 9 (1988).
- [5] G.L. Wilkers; H. Huang; R.H. Glaser; "Silicon-Based Polymer Science"; J.M. Zeigler; F.W. Fearndon Eds; American Chemical Society: Washington, DC; 207 (1990).
- [6] L.L. Hench; J.K. West; B.F. Zhu; R. Ochos; *SPIE Proc.*, **1328**, 230 (1990).
- [7] E.J.A. Pope, *SPIE Proc.*, **1758**, 860 (1992).
- [8] Avnir, D.; Levy, D.; Reisfield, R., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5956 (1984).
- [9] Tanik, T.; Namikawa, H.; Arai, K.; Makishima, A., *J. Appl. Phys*, **58**, 3569, (1985).
- [10] Prasad, P.N., *SPIE Proc.*, **1328**, 168 (1990).
- [11] Zusman, R.; Rottman, C.; Ottolenghi, M.; Anir, D., *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 107 (1990).
- [12] Levy, D.; Einhorn, S.; Anir, D., *J. Non-Cryst. Solids*, **113**, 137 (1989).
- [13] Nakazumi, H.; Amano, S., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **13**, 1079 (1992).
- [14] Schmidt, H., *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 681 (1985).
- [15] Wilkes, G.L.; Orter, B.; Huang, H., *Polymer Prep.*, **26**, 300 (1985).
- [16] P. Lima Neto; Estudos de Corrosão e Eletrocatalise em Sistemas de Óxidos Derivados de Sol-Gel, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, universidade de São Paulo (1996).
- [17] L.E. Scriven, "Better ceramics Through chemistry III eds C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich at Res. Soc., Pittsburgh, Pa, 717 (1988)
- [18] L.D. Landau and B.G. Levich, *Acta Physiochim. URSS*, **17**, 42 (1942).
- [19] S.D.R. Wilson, *J. Eng. Math.* **16**, 209 (1982).
- [20] S. Sakka.; T. Yoko.; in *Chemistry, Spectroscopy and Application of sol-Gel glasses*, Reisfield, R.; Jorgensen, C.K. (Eds.), Springer - Verlag, Alemanha (1992).
- [21] C. Sanchez.; J. Livage.; *New J. Chem.*, **4**, 513 (1991).

- [23] Sedricks, A.J.; Corrosion of Stainless Steel, John Wiley & Sons, Washington DC (1979).
- [24] Y. Hoshino. and J.D Mackenzie, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, **5**, 83, (1995).
- [25] A.N. Martin, J. Swarbrick, A. Camarata; *Physical Pharmacy*, ed by Lea and Febiger, 2nd ed., cap 17, Philadélfia (1969).
- [26] D.A. Shoog, J.J. Leary, "Principles of instrumental analysis" 4^a ed. Philadélfia: Harcourt Brace College Publishers, (1992).
- [27] I. Goldstein,.; D.E. Newbury, P. Echli., D.C. Joy,., A.D. Romig Jr., C.E. Iyman, C. Fiori, and E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and x-ray Microanalysis: a text for biologist, Materials Scienstis and Geologist: 2nd ed., Plenum Press, N.Y. e London (1994).
- [28] V. Gentil; *Corrosão*, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1982).
- [29] J.M West,., *Electrodeposition of Corrosion Process*, Van Nostrand Reinhold Company, Londres (1971).
- [30] O.W. Siebert, in *ASTM Symposium*, Bal Harbour, Fl (1983).
- [31] M. Stern, A.L. Geary; *J. Electrochem. Soc.* ,**104**, 56 (1957)
- [32] G.V. Vinogradov and A.Y. Malkin, *Rheology of Polymers* Mir, Moscow, 393 (1980).
- [33] K.F. Silveira, I.V.P. Yoshida and S.P. Nunes, *Polymer* **36**, 1425 (1995).
- [34] Chong et al; *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* **49**, 547 (1960).
- [35] Eliassaf et al, *Nature* **176**, 1119 (1955).
- [36] Harvey et al Harvey,E.N., Bulas,R., and Fine,J.; Paper presented at the 124th Meeting of the Am. Chem. Soc., Sept. 6 (1953).
- [37] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.* **3**, 137 (1959).
- [38] D. Quemada, In *Lecture Notes in Physics: Stability of Thermodynamic Systems*; Springer: Berlim, 210 (1982).
- [39] C.V. Vinogradov and A.Y. Malkin, *Rheology of Polymers*, Mir, Moscow, 393 (1980).
- [40] M.S. Wolfe and C. Scopazzi, *J. Colloid & Interface Sci.* **133**, 1 (1989).
- [41] B.E. Rodrigues and E.W. Kaler, *Langmuir* **8**, 2382 (1992).
- [42] H.D. Lutz, in "Structure and bonding", ed M.J. Clark, J.B. Goodnough, J.A. Iber, C.K. Jorgensen, P.M.R. Mirgos, *Splinger, Berlim*, **69**, 111 (1988).

- [43] H. Versteeghem, T. Jacocon et Merle-Mejean, Gels et aerogels d'oxyacetate de zirconium "Proceeding of GRECO" 1 (1993).
- [44] Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley, N.Y.(1978).
- [45] M.A. Aegerter, and M. Atik, Journal of Non-Cryst. Solids **73**, 599 (1985).
- [46] R.C. Mehrota, J.M. Batwara, "Preparation and some reactions of alkoxide of gadolinium and erbium" Inorganic Chemistry, **9**, 11, (1970).
- [47] L.M. Brown, J.M. Batwa; Synthesis and some properties of yttrium and lanthanide isopropoxide, Inorganic Chemistry, **9**, 12 (1970).
- [48] J.C.W Chien, R.J Sugimoto.; J. Polym. Sci. Part A, **29**, 459 (1991).
- [49] E.G. Brane Jr. Application of Polymer Spectroscopy (1992).
- [50] X Li, T.A King.; Journal of Sol-Gel Science and Technology, **4**, 82 (1995) /
- [51] Yoldas, B.E.; J. Non-Cryst. Solids, **32**, 15 (1984).
- [52] Yamada, K; Chow, T.Y.; Yoribata, T.; Nagata, N.; J. Non-Cryst. Solids **100**, 36 (1988).
- [53] Yoldas, B.E.; J. Mater. Sci. **21**, 1080 (1989).
- [54] S.H. Messaddeq, S.H. Pulcinelli and C. V. Santilli in "Organic/Inorganic Hybrids Materials" MRS Series, Ed. R.M. Laine, C. Sanchez, E. Giannelis, C.J. Brinker, to be published.
- [55] P. Judeinstein, C. Sanchez "Hybrid Materials: An alternative to Glasses? Review (comunicação privada).