

# INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO POR ASPERSÃO TÉRMICA NA MICRODUREZA DE POLÍMEROS PÓS-CONSUMO

**Rogério Antônio Xavier Nunes**

Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT (UFOP-CETEC-UEMG) Av. José Cândido da Silveira 2000, Horto, Belo Horizonte MG, CEP 31170-000, Brasil, [rogerio.xavier@cetec.br](mailto:rogerio.xavier@cetec.br)

**José Roberto Tavares Branco**

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Setor de Tecnologia Metalúrgica, Av. José Cândido da Silveira 2000, Horto, Belo Horizonte, MG, CEP 31170-000, Brasil. Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT, Belo Horizonte/Ouro Preto, MG, [jbranco@cetec.br](mailto:jbranco@cetec.br)

***Resumo.** A técnica da aspersão térmica, dentro da Engenharia de Superfícies, vem se afirmando como uma das mais promissoras, produzindo novos materiais com características que visam atender as exigências de utilização do produto final em relação as suas propriedades químicas, mecânicas e tribológicas. Uma das maiores vantagens do processo, comparada a outras técnicas de recobrimento, é que os recobrimentos podem ser aplicados sem restrição quanto ao tamanho da superfície a ser recoberta. Neste processo, os materiais são aspergidos em um estado fundido ou semifundido em direção ao substrato que se deseja recobrir. O desenvolvimento de recobrimentos por aspersão térmica, em aço carbono, a partir de garrafas de PET, surge como uma oportunidade, associada a uma inovação tecnológica, com possibilidades para utilização de PET e outros plásticos, gerando a formação de materiais compósitos. Como poucos polímeros tem sido testado como recobrimentos, espera-se ser esta uma contribuição para o desenvolvimento de novos recobrimentos.*

*O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito das variáveis pressões dos gases de combustão, taxa de alimentação e gás de arraste sobre as propriedades mecânicas de filmes poliméricos a base de PET reciclado. A influência da variação dos parâmetros do processo nas propriedades mecânicas é investigada por ensaios de micropenetração. Para tanto se usou cargas de 5, 10, 50, 100 gramas. Os valores de microdureza dos recobrimentos a base de PET são determinados e comparados entre si e entre lâminas de garrafa de PET.*

***Palavras-chave:** polímeros, aspersão térmica, micropenetração.*

## 1. INTRODUÇÃO

A técnica da aspersão térmica, dentro da Engenharia de Superfícies, vem se afirmando como uma das mais promissoras, produzindo novos materiais com características que visam atender as exigências de utilização do produto final em relação as suas propriedades químicas, mecânicas e tribológicas. Recobrimentos poliméricos por aspersão térmica possuem um significado importante para muitas indústrias do ramo petroquímico, automotivo e da aviação. São usados para proteger superfícies contra umidade, corrosão e produtos químicos agressivos. Uma das maiores vantagens do processo de aspersão térmica, comparado a outras técnicas de recobrimento, é que os recobrimentos podem ser aplicados sem restrição quanto ao tamanho da superfície a ser recoberta.

Neste processo, os materiais são aspergidos em um estado fundido ou semifundido em direção ao substrato que se deseja recobrir.

A aspersão apresenta grande versatilidade, decorrente da larga faixa de materiais que podem ser depositados além de diferentes formas e tamanhos de substratos. No atual estado da arte, poucos polímeros têm sido testados como recobrimentos (Brogan, 1996 e 2000). Parâmetros críticos de processos devem ser desenvolvidos para cada polímero, devendo ser selecionados adequadamente para garantir máxima fusão e mínima degradação das partículas (Bao, 1996).

Os parâmetros de aspersão devem ser adequados a algumas características do pó, principalmente as referentes à composição química, morfologia, fluidez, distribuição de massa molar e tamanho da partícula. Dentre os parâmetros do processo e suas variáveis destacam-se: 1) variáveis de alimentação: tipo, tamanho e forma do pó; fluxo e velocidade do gás de arraste; 2) variáveis da tocha: fluxo e composição dos gases; temperatura da tocha; resfriamento; energia térmica; 3) variáveis do jato: velocidade e temperatura das partículas; trajetória das partículas; energia e ângulo de impacto; estado de solidificação; morfologia; 4) variáveis do substrato: tipo e temperatura; distância de aspersão (Petrovicova, 2002; Duarte, 2003).

Encontra-se em Zhang (1996) que os parâmetros de processo tem efeito significativo sobre o aquecimento, fusão e degradação das partículas aspergidas na chama. Este comportamento afeta a estrutura molecular e o comportamento da cadeia polimérica, o que exerce influência sobre as propriedades do recobrimento formado.

Os materiais poliméricos são utilizados também em aplicações onde ocorre deslizamento e por isso muitos estudos são dedicados a sua resistência ao desgaste. Normalmente os polímeros exibem baixos coeficientes de atrito, com valores entre 0,1 e 0,5 (Briscoe, 2002).

A base para melhorar as propriedades dos polímeros é conhecer os mecanismos de desgaste e fricção. Têm-se encontrado nos recobrimentos poliméricos, excelentes propriedades tribológicas como baixo coeficiente de atrito e grande resistência ao desgaste (Branco, 2004).

A indentação Vickers é um método padrão para caracterização de materiais. É um método fácil, não destrutível com o objetivo de avaliar propriedades básicas de pequenos volumes de materiais. Além da dureza, é usada para caracterizar tensões residuais (Pajares e outros, 1995; Radhakrishnan, 1993) e módulo de elasticidade (Chicot, 1995). É muito usada para caracterizar principalmente propriedades de metais e cerâmicas. Poucas informações na literatura estão disponíveis utilizando indentação Vickers nas propriedades de polímeros.

Durante o carregamento em polímeros acontece uma pequena quantia de deformação elástica, seguido por um fluxo viscoelástico. Quando descarregado, a recuperação elástica espontânea acontece seguida por uma recuperação tempo dependente da deformação. A recuperação dos polímeros depende do material, da temperatura e do estado de tensões internas (Low, 1998).

O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito das variáveis pressões dos gases, taxa de alimentação e gás de arraste sobre a micropenetração em filmes poliméricos a base de PET reciclado e compará-las as lâminas de garrafas de PET.

## **2. EXPERIMENTAL**

O sistema de aspersão térmica à combustão utilizado neste trabalho é constituído de quatro unidades principais: pistola, unidade de alimentação de pó, unidade de medida de fluxo de gases e unidade de controle de ar (Figura 1). As pressões dos gases utilizados nesse processo - propano, oxigênio, nitrogênio e ar comprimido – são controladas através de válvulas conectadas diretamente nos cilindros de armazenamento.

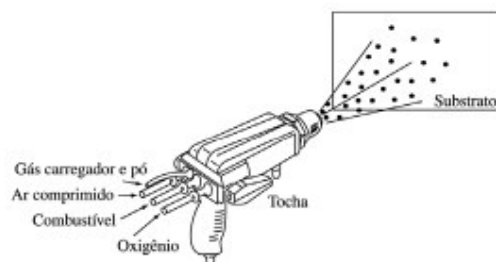


Figura 1 – Representação esquemática de um sistema de aspersão térmica a combustão.

Foram analisados três parâmetros de processo: gás de arraste do alimentador de pó, taxa de alimentação em g/min e pressão dos gases de combustão.

Chapas de aço ABNT 1020 foram utilizadas como substrato e pó de PET reciclado, na faixa de +65 a -100 mesh, processado com técnica desenvolvida no CETEC, foi utilizado como matéria prima para recobrimento. Utilizou-se um planejamento fatorial completo,  $2^3$ , com três variáveis de entrada A (pressão), B (taxa de alimentação) e C (gás de arraste). A eficiência de deposição foi uma das respostas observadas, medida com a massa depositada por unidade de massa aspergida, e a espessura do recobrimento. Para isto foram utilizados uma balança analítica e um micrômetro. A temperatura do substrato foi selecionada como a segunda resposta, medida com um termopar tipo K na parte de trás da placa de aço. A dureza, objeto de estudo deste trabalho, foi selecionada como uma terceira resposta.

A Figura 2 mostra imagens de recobrimentos de PET depositado em chapa de aço. Diferenças na cor dos recobrimentos significam alterações na pressão e taxa de alimentação do pó, proporcionando diferenças na temperatura final do recobrimento.



Figura 2 – Recobrimento de PET- o recobrimento (A), mais escuro, possui menor taxa de alimentação e baixa pressão dos gases; espessura de 0,2 mm; o recobrimento (B) indica altas pressões e taxa de alimentação com espessura de 0,4 mm.

Após as amostras serem aspergidas, com a utilização de um rugosímetro, foram retiradas as medidas de rugosidade superficial. As superfícies das amostras testadas possuíam uma rugosidade superficial de aproximadamente  $3,0 \mu\text{m}$ . Os primeiros testes para a microdureza identificaram resultados distorcidos devido a não uniformidade superficial, e supôs-se também a presença de poros na superfície. Senso assim as amostras foram lixadas (800#) e polidas, obtendo uma rugosidade de  $0,5 \mu\text{m}$ , proporcionando assim uma superfície mais uniforme. Siu e outros (2004) citam que para obter boas medidas nos testes de microdureza, é desejável que as amostras tenham uma rugosidade final de  $1,0 \mu\text{m}$ . O efeito da rugosidade superficial nas propriedades mecânicas como dureza de materiais tem sido estudada em detalhes para metais, mas o efeito nas propriedades mecânicas de polímeros é pouco conhecido.

A presença de poros nas amostras foi observada quando o penetrador não conseguia fazer uma leitura, supondo-se que naquele lugar se encontrava vazios, ou poros. As amostras foram submetidas a ensaios de microscopia eletrônica de varredura para avaliação de sua micro-estrutura. Em todas as amostras ensaiadas no MEV obteve-se a confirmação da presença de poros originados

do processo de aspersão térmica (Figura 3). A presença de poros está relacionada a diferenças de temperatura durante a formação do recobrimento.

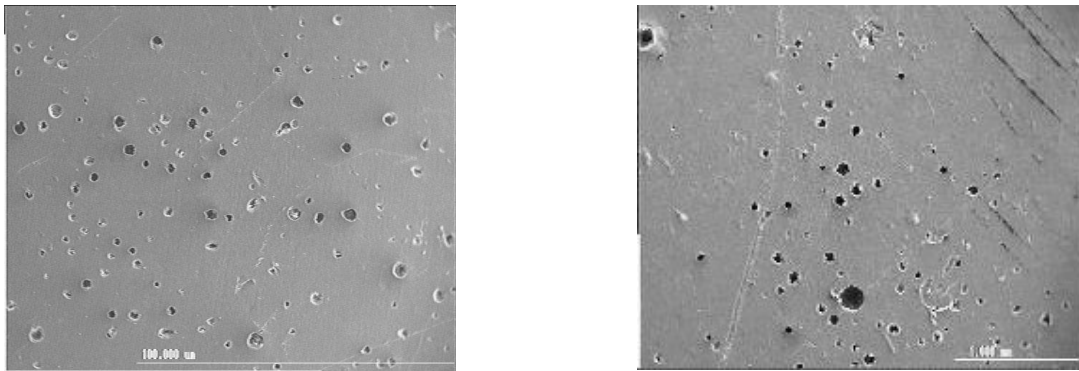


Figura 3 – MEV de amostras recoberta de PET. Presença de poros na superfície.

Para efeito de comparação foi realizado um teste no microdurômetro em uma amostra retirada de uma garrafa PET. Esta amostra foi recortada nas dimensões 50 x 50 mm retirando para cada carga aplicada a dureza Vickers em triplicata.

A Figura 4 indica a média destas durezas. Resultados semelhantes são encontrados em Xiaodong (2001) e Krumova (2002) em substratos de PET.

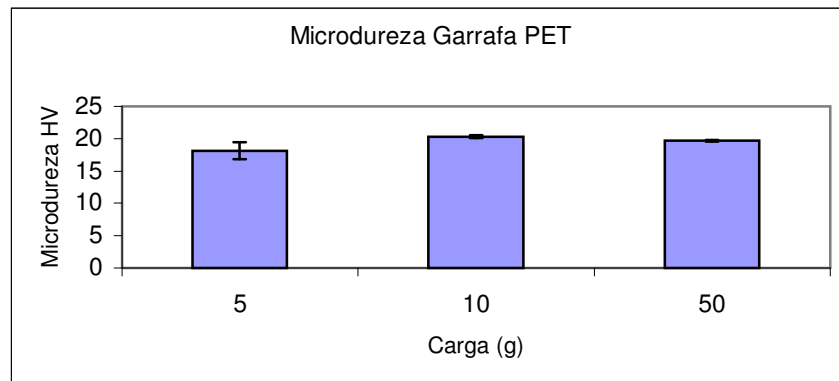


Figura 4 – Microdureza de uma amostra de garrafa PET.

A Figura 5 indica uma imagem retirada no microdurômetro logo após a aplicação de uma carga de 10g na lâmina da garrafa PET. Observa-se a presença de recuperação elástica na amostra.

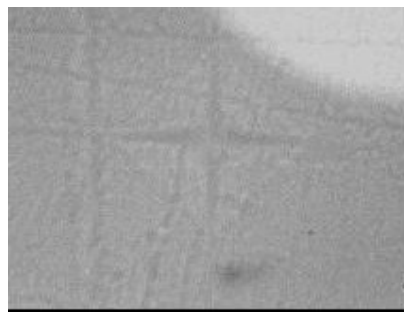


Figura 5 – Micropenetração de Garrafa PET, carga de 10g, ampliação 500x.

A Figura 6 demonstra a média dos valores retirados do ensaio de microdureza Vickers de oito amostras de recobrimentos de PET. Os ensaios foram realizados em triplicata. Foram encontrados

valores entre 17 a 21 HV. Foram retiradas imagens das diversas penetrações, observando também a presença da recuperação elástica citada por outros autores (Figura 7).

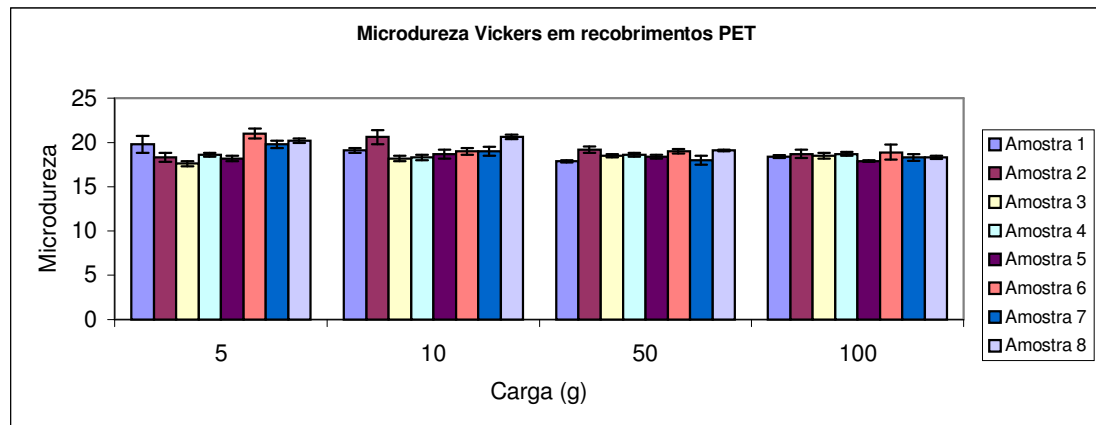


Figura 6 - Resultado das penetrações em amostras específicas, variando a carga aplicada.

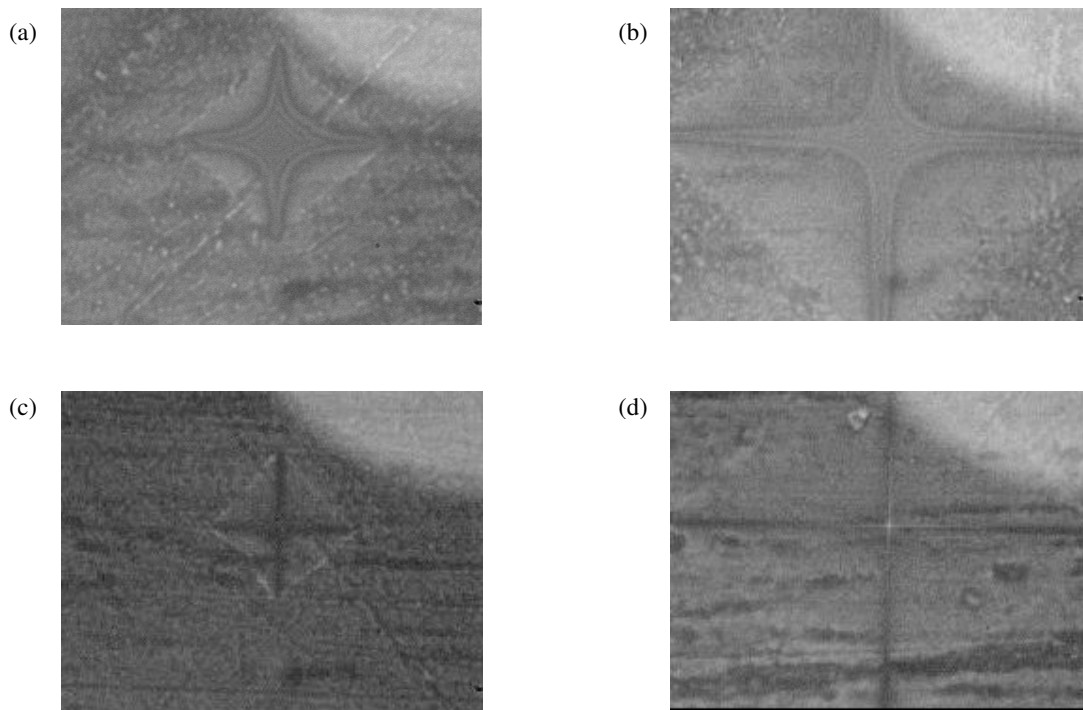


Figura 7 – Imagens de micropenetração Vickers em recobrimentos PET, ampliação 500x; (a) amostra nº 8, 10g de carga; (b) amostra nº 8, carga de 50 g; (c) amostra nº 1, 5g; (d) amostra nº 1, carga de 50 g. Presença de recuperação elástica.

Com o objetivo de avaliar os efeitos das interações das variáveis na resposta microdureza, foram levantados os gráficos com a utilização do software MINITAB. A Figura 8 representa os efeitos principais (pressão dos gases, taxa de alimentação e tipo de gás de arraste) na dureza Vickers com suas respectivas cargas.

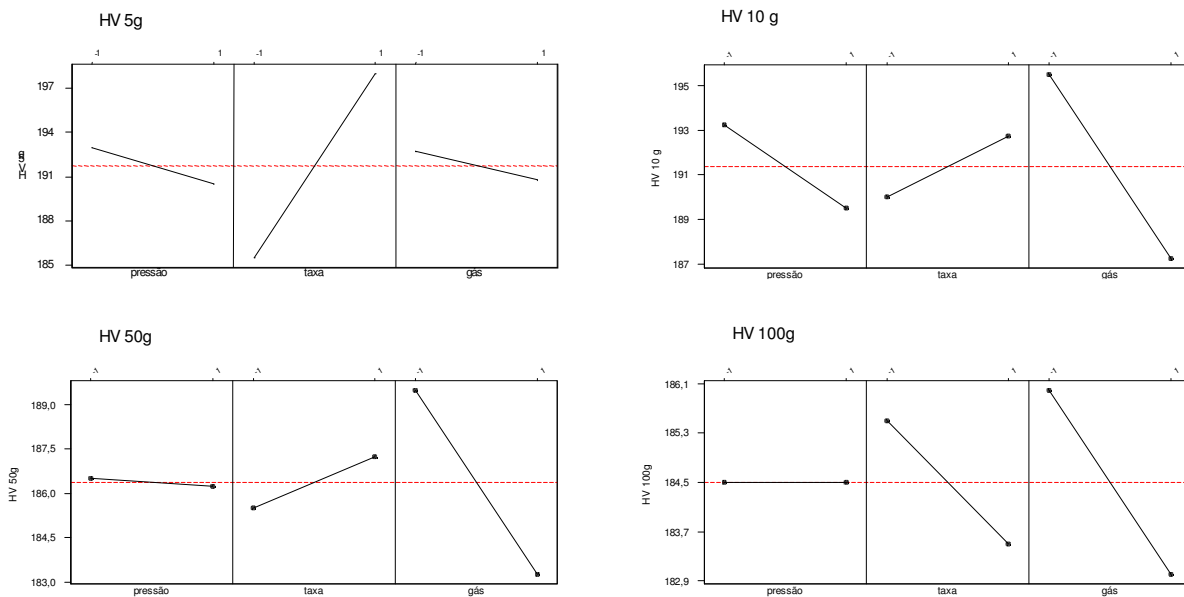


Figura 8 – Gráficos dos efeitos principais sobre a dureza superficial. Para cada carga aplicada há um comportamento dos efeitos.

A Figura 9A representa os gráficos das interações sobre a dureza. Medidas de dureza realizadas com uma carga de 5 gramas mostraram que para todas as interações, Pressão x Taxa, Pressão x Gás e Taxa x Gás, o efeito de uma variável muda de acordo com o nível da outra variável, já que as linhas não são paralelas. Nota-se, portanto, interações entre variáveis. Para penetrações utilizando carga de 10 gramas (Figura 9B), observa-se resultado diferente do anterior, já que na interação Pressão x Taxa, o efeito da pressão muda, continuando dependendo do nível da taxa de alimentação, mas nas outras interações Pressão x Taxa e Taxa x Gás, o efeito já se torna menor, com linhas apresentando o mesmo comportamento.

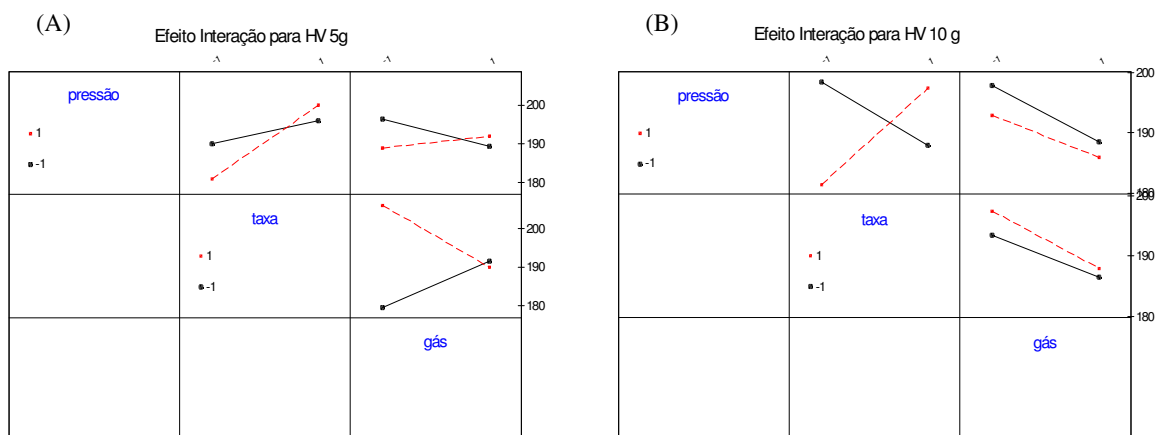


Figura 9 – (A) Interação de fatores para penetração utilizando carga de 05 gramas; (B) Interação de fatores para penetração com carga de 10 gramas.

A Figura 10 representa também gráficos de interações para penetrações utilizando cargas de 50 e 100 gramas respectivamente. Na Figura 10A, não apresentou interação entre Pressão x Taxa e Taxa x Gás, já que as linhas são paralelas, sendo que a interação significativa foi Pressão x Gás

onde o efeito de uma variável muda, dependendo do nível escolhido da outra variável. Na Figura 10B todas as interações são significativas, percebendo mudanças entre todas as variáveis, já que não se vê linhas paralelas.

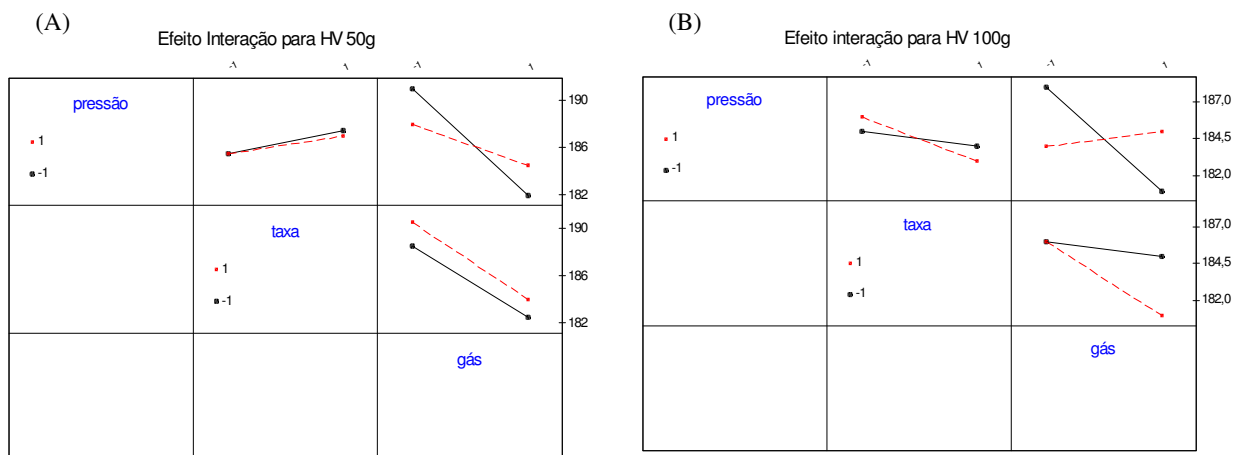


Figura 10 – (A) Interação de fatores para penetração utilizando carga de 50 gramas; (B) Interação de fatores para penetração com carga de 100 gramas.

### 3. CONCLUSÕES

Os resultados indicam que o processamento térmico endureceu o PET pós-consumo, sendo a microdureza de garrafas PET em média de 15 HV, contra um valor médio de 18 HV para recobrimentos de PET processados por aspersão térmica.

Dentre as condições de processamento utilizadas, o efeito dos parâmetros influenciaram a espessura, cor, eficiência de deposição, custo operacional, mas não resultaram em variações significativas de durezas. Conseqüentemente, a aplicação para o recobrimento deve ser levada em conta para a escolha de parâmetros mais adequados de deposição.

Após o descarregamento em polímeros, observa-se a ocorrência de recuperação elástica, resultado este observado por outros autores.

### 4. REFERÊNCIAS

1. Bao, Y., Gawne, D. T., Effect of Processing on the Wear Resistance of Thermally Sprayed Epoxy Coatings, **ASM International, Materials Park**, Ohio, USA, 1996.
2. Branco, J. R. T., Campos, S. R. V.; Duarte, L. T., Lins, V. F. C., Combustion-Thermal-Sprayed recycled Poly(ethylene terephthalate), **Journal of Applied polymer Science**, 2004.
3. Briscoe B. J., Sinha, S.K., Wear of Polymers, **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers**, 216 (J6), 401-413, 2002.
4. Brogan, J. A., Processing and Property Relationships of Thermally Sprayed Polymer Systems, New York: State University of New York at Stony Brook. (PhD Thesis), 1996.
5. Brogan, J. A., Thermal-spraying of Polymer and Polymers Blends, **MRS Bulletin**, 2000.
6. Chicot, D., I. Hage, and J. Lesage, **Rev. Metall.** 92, 635, 1995.
7. Custódio, G.; Campos, M. P. R.; Moreira, A. R.; Rocha, H. A.; Branco, J.R.T.; Tribologia de Recobrimentos Poliméricos Com Baixo Coeficiente de Atrito. Uma Contribuição para a Reciclagem de Resíduos Sólidos Urbanos, **Anais do 2º COBEF**, Uberlândia, MG, 2003.
8. Duarte, L. T.; Silva, E. M. P.; Branco, J. R. T.; Lins, V. F. C.; Production and Characterization of Thermally Sprayed Polyethylene Terephthalate Coatings, **Surface and Coatings Technology**, 2004.
9. Duarte, L. T., Lins, V. F. C., Mariano, C., Branco, J. R. T., Collares, M. P., Galery, R., Recobrimentos de Poli(Tereftalato de Etileno) Depositados em Aço por Aspersão Térmica a

- Partir de Pós Obtidos em Diferentes Condições de Moagem, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 13, n° 3, p. 198-204, 2003.
10. Fincke, J. R., Swank, W. D., Haggard, D. C., Comparison of The Characteristics of HVOF and Plasma Thermal Spray, **Proceedings of 7th National Thermal Spray Conference**, Boston, p.325-330, 1994.
  11. Hackett, C. M., Settles, G.S., Turbulent Mixing of The HVOF Thermal Spray and Coating Oxidation, **Proceedings of 7th National Thermal Spray Conference**, Boston, p. 307-312, 1994.
  12. Krumova, M., Flores, A., Calleja, F. J. B., Fakirov, S., Elastic properties of oriented polymers, blends and reinforced composites using the microindentation technique, **Colloid Polymer Science**, 280, 591-198, 2002.
  13. Low, I. M.; Effects of Load and Time on the Hardness of a Viscoelastic Polymer, **Materials Research Bulletin**, Vol. 33, No. 12, pp. 1753–1758, 1998.
  14. Montgomery, D. C., *Diseño y Análisis de Experimentos*, Grupo Ed. Iberoamérica, Traduzido por Lic. Jaime Delgado Saldivar, Mexico, DF, 1991.
  15. Pajares, A., Guiberteau, F., Steinbrech, R. W., Dominguez, R., **Acta Metall. Mater**, 43, 3649 1995.
  16. Petrovicova, E.; Schadler, L. S.; Thermal Spray of Polymers, **International Materials Reviews**, Vol. 47, N° 4, 2002.
  17. Radhakrishnan, V. M., **Trans. Indian Inst. Metals**, 46, 241 1993.
  18. Siu, W. W., Geoffrey, M. S., Hugh, R. B., Michael, S., Surface roughness: Its implications and inference with regards to ultra microindentation measurements of polymer mechanical properties, **Polymer Testing**, 23, 501-507, 2004.
  19. Xiaodong L., Bharat B., A Review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, **Material Characterization**, 48, pp. 11 a 36, 2001.
  20. Zhang, T., Gawne, D. T., Bao, Y., The Effect of Deposition Parameters on The Degradation of Plasma Sprayed Polymer Coatings, *Thermal Spray: Pratical Solutions for Engineering Problems*, Edited by C. C. Berndt, **ASM International**, Ohio, p.231-237, 1996.



## INFLUENCE OF THE PROCESSING FOR THERMAL SPRAYED IN THE MICROHARDNESS OF POLYMERS POST- CONSUMER

### **Rogério Antônio Xavier Nunes**

REDEMAT (UFOP-CETEC-UEMG), Laboratory of Surface Engineering and Modifications, Technological Center of Minas Gerais Foundation– CETEC, 2000 José Cândido da Silveira Avenue, Horto, 30170-000, Belo Horizonte, Brazil, [rogerio.xavier@cetec.br](mailto:rogerio.xavier@cetec.br)

### **José Roberto Tavares Branco**

Laboratory of Surface Engineering and Modifications, Technological Center of Minas Gerais Foundation– CETEC, 2000 José Cândido da Silveira Avenue, Horto, 30170-000, Belo Horizonte, Brazil, [jbranco@cetec.br](mailto:jbranco@cetec.br)

**Abstract.** *The thermal spray technique, a branch of the Surfaces Engineering, has been considered as one of the most promising techniques, producing new materials with characteristics focused on the demands of use of the final product related to its chemical and tribological properties. One of the largest advantages of the process, compared with other coating techniques, is that the coatings can be applied without restrictions related to the size of the surface that will be covered. In this process, the materials are splashed in a melted state onto the substrate that will be covered. Thermal sprayed PET coatings onto steel carbon, developing coatings by thermal spray, in steel carbon, made from carbonated bottles of drinks, appears as an opportunity, associated to a technological innovation, with possibilities for use of PET based blends, generating composite materials. As a few number of polymerics has been tested as coatings, it is believed that a great lack is there to be filled, and this can lead to the development of new coatings.*

*This paper aims to investigate the effects of the following variables on the mechanical properties of polymeric films made from recycled PET and from sheets of PET bottles: composition and pressure of combustion gases, rate of feeding and carrier gas. The influence of the variation of the parameters of the process in the mechanical properties is investigated by microindentation. Loads of 5, 10, 50, 100 grams are applied in this study. The values the coatings hardness made from PET are determined and compared between them and the value from the PET bottle.*

**Keywords:** *Polymers, Thermal Spray, Microindentation.*