

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

LEGENDA:

AValiação DO DESEMPENHO DE REVESTIMENTO ANTIADERENTE À BASE DE POLITETRAFLUOROETILENO APLICADO SOBRE SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO

André Adriano Versteg^a, Eliena Jonko Birriel^b

Abstract

This study aimed to evaluate the performance of the non-stick coating polytetrafluoroethylene-based (PTFE) and the possible causes of failure observed in the film of non-stick coating. The preparation of the surface of the aluminum specimens consisted of blasting and after application of the non-stick coating of primer, mid (intermediate) and top (finishing). The specimens were evaluated by standardized tests for household and thickness measurements of the non-stick coating. Also scanning electron microscopy analyzes were performed (SEM) and energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS) of the cross section of the specimens after applying the primer and primer after thermal exposure to 1000 °C. The results of standardized tests for household were presented within the use range. The failures observed in the film non-stick were related to particle size silicon carbide (SiC) present in the composition of the primer. These particles had larger than the thickness of the film, thereby initiating the degradation of the non-stick film mainly after the corrosion test with sodium chloride solution boiling.

Keywords: PTFE non-stick coating, aluminum, silicon carbide.

Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de revestimento antiaderente a base de politetrafluoroetileno (PTFE) e as possíveis causas da falha observada no filme do revestimento antiaderente. A preparação da superfície dos corpos de prova de alumínio consistiu de jateamento e após aplicação do revestimento antiaderente composto por *primer*, *Mid* (intermediário) e *top* (acabamento). Os corpos de prova foram avaliados por ensaios normatizados para utensílios domésticos e medidas de espessura do revestimento antiaderente. Também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) da seção transversal dos corpos de prova após a aplicação do *primer* e do *primer* após exposição térmica a 1000°C. Os resultados dos ensaios normatizados para utensílios domésticos apresentaram-se dentro da faixa de

^a Engenheiro Químico

^b Profa. Dra - Universidade de Caxias do Sul

utilização. As falhas observadas no filme antiaderente foram relacionadas à granulometria das partículas de carbeto de silício (SiC) presente na composição do *primer*. Estas partículas apresentaram dimensões maiores que a espessura do filme, iniciando desta forma a degradação do filme antiaderente principalmente após o ensaio de corrosão com solução de cloreto de sódio em ebulição.

Palavras-chave: revestimento antiaderente PTFE, alumínio, carbeto de silício.

Introdução

As tintas antiaderentes são usadas para pintar utensílios domésticos desde a década de 50. Na tinta antiaderente o solvente geralmente é a água, as resinas são os fluoropolímeros (politetrafluoroetileno e similares) e os pigmentos podem ser orgânicos e inorgânicos, dependendo da característica que se deseja dar ao filme antiaderente. Um fluoropolímero ou fluoroplástico é definido como um polímero que é constituído basicamente por carbono e flúor (1). Os principais componentes do revestimento antiaderente são a Poliétersulfona (PES) que é um polímero de alta temperatura, o etileno-propileno fluorado (FEP) e a poliamida-imida (PAI) (2). Antes da aplicação da tinta antiaderente o substrato metálico deve apresentar a superfície isenta de óleos e graxas. Os revestimentos antiaderentes podem ser compostos por 3 ou 4 camadas, que são *primer*, *mid* ou intermediário e *top coat*. No antiaderente composto por 4 camadas, a primeira camada é a base cerâmica. Após a aplicação do revestimento os substratos metálicos sofrem o processo de cura.

No caso de fabricação de painéis com revestimento antiaderente, após o processo de aplicação e cura do filme, o controle de qualidade é responsável pela inspeção do produto e os lotes que apresentam defeitos são segregados. O processo produtivo de painéis pode sofrer alterações durante o processo de aplicação do revestimento antiaderente, quais sejam de temperatura de cura, umidade durante a aplicação ou variações da matéria-prima. Também podem ocorrer defeitos em relação à tinta, principalmente quanto à viscosidade, contaminação por partículas sólidas, formação de grão ou gel, sedimentação e empastamento que podem acarretar defeitos no filme após a cura. Neste contexto, este estudo visa elucidar as possíveis causas das falhas do filme de antiaderente que foram detectadas em algumas painéis, após serem submetidas ao teste de corrosão salina após 24 horas conforme a norma ABNT NBR 15321:2013 (3).

Metodologia

Para os ensaios foram utilizadas painéis de alumínio liga 4006, cuja composição está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (%) do alumínio liga 4006 (1).

Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Cu	Ni	Zn	Ti	Al
0,8 - 1,2	0,5 - 0,8	0,03	0,01	0,2	0,05	-	0,05	-	Restante
		máximo	máximo	máximo	máximo		máximo		

Foram utilizadas 20 painéis de diâmetro de 24 cm que foram pintadas com revestimento antiaderente somente na parte interna, pois para a realização dos ensaios normatizados para utensílios domésticos não é necessário a pintura na parte externa.

O ensaio de aderência foi realizado conforme ABNT NBR 14622:2006 (4). Com um estilete foi traçada uma grade de 11x11 riscos, com uma distância de aproximadamente 2 mm entre eles. A avaliação foi feita de acordo com o grau de deslocamento do filme.

A resistência à abrasão determina a durabilidade do revestimento antiaderente. Este ensaio foi realizado conforme norma ABNT NBR 15321:2013 (3) e simula a abrasão a que o utensílio é submetido a cada lavagem. Foi utilizado um dispositivo desenvolvido especialmente para este ensaio. O suporte onde fica fixada a amostra metálica, realiza movimentos de vai-e-vem no utensílio, a uma velocidade de aproximadamente 6,5 m/min, controlada automaticamente pelo próprio dispositivo. Sobre o utensílio testado, o peso de 1,5 kg exerce uma pressão constante com uma esponja abrasiva, do tipo *Scotch-brite*, sobre o revestimento.

O fundo da panela foi preenchido com 50 mL de uma solução aquosa de 5 g/L de detergente neutro e a esponja foi substituída a cada 250 ciclos. A norma determina que o teste seja realizado até que haja exposição de 10% da área testada da panela, mas limitou-se os testes em 5.000 ciclos. A classificação em relação ao número de ciclos está mostrada na Tabela 2. Ao final do ensaio é feita uma avaliação comparativa a olho nu, comparando a remoção do substrato, a quantidade e característica de riscos que possam aparecer e se há exposição do substrato metálico.

Tabela 2 - Classificação da resistência à abrasão do revestimento antiaderente.

Número de ciclos	Classificação
> ou = 5.001	5
3.001 a 5.000	4
1.001 a 3.000	3
501 a 1.000	2
251 a 500	1
< ou = 250	0

Para o ensaio de abrasão denominado LGA, o fundo da panela a ser testada é dividido em quatro quadrantes. Três quadrantes foram cobertos separadamente com a fita adesiva 3M Silver Tape largura de 50 mm (em sentido horário). A panela foi preenchida com a mistura abrasiva composta por esferas de aço inoxidável Ø 4 mm, óxido de alumínio ELFUSA BTR grão 20 e água. A panela foi posicionada sobre a plataforma universal AS 501.1 no agitador orbital modelo KS 501 digital, marca IKA com uma velocidade de 300 rpm (± 5 rpm). Depois de 15 minutos, desliga-se o agitador e, sem remover a mistura abrasiva, retira-se a fita adesiva do primeiro quadrante (em sentido anti-horário). Liga-se novamente o agitador por mais 15 minutos, e após este tempo, retira-se mais um quadrante de fita (novamente em sentido anti-horário). Liga-se novamente o agitador por mais 15 minutos.

Após o tempo total de 45 minutos, restando somente um quadrante coberto. A panela é esvaziada e remove-se o quadrante de fita restante.

O fundo da panela ficará então com três quadrantes testados (15, 30 e 45 minutos) e um intacto, para comparação. A Figura 1a ilustra a panela antes do ensaio com os 3 quadrantes com a fita, a Figura 1b a panela com a mistura abrasiva, a Figura 1c a panela fixada no agitador orbital e a Figura 1d a rotação e o tempo de ensaio programado no agitador orbital.

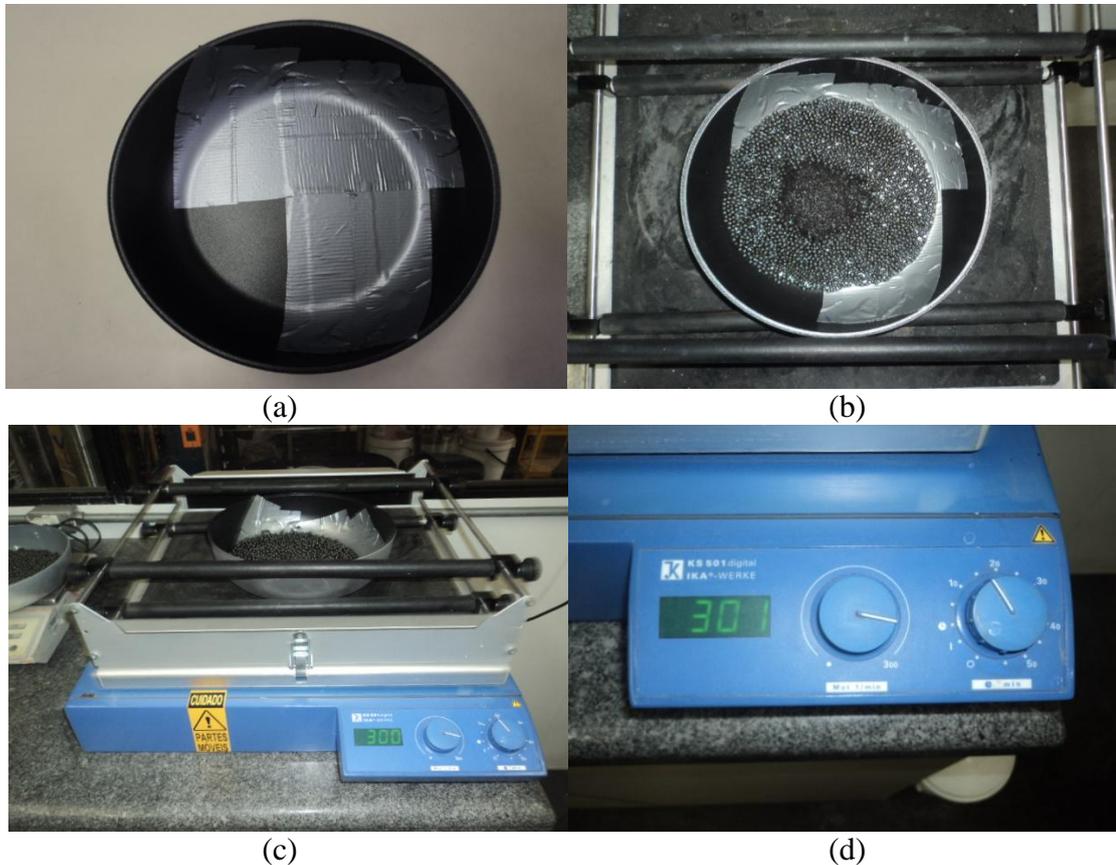


Figura 1 - Ensaio de abrasão LGA.

Para cada quadrante testado e avaliado na panela, foi dada uma nota parcial, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Nota parcial do quadrante do teste de abrasão LGA.

Grau de abrasão	Nota
Sem alteração visível	1,0
Leve perda de brilho	1,5
Perda de brilho. Leve rugosidade superficial	2,0
Acentuada perda de brilho. Leve rugosidade superficial e abrasão seletiva	2,5
Acentuada rugosidade superficial. Abrasão seletiva	3,0
Acentuada abrasão seletiva. Metal parcialmente visível	3,5
Revestimento severamente danificado. Metal muito visível	4,0
Revestimento quase completamente removido	4,5
Revestimento completamente removido	5,0

O resultado parcial atribuído a cada quadrante testado foi multiplicado pelos fatores percentuais, conforme o tempo de teste. Os três resultados foram somados para compor o resultado final. Na Tabela 4 o cálculo da nota final do teste de abrasão LGA.

Tabela 4 - Cálculo da nota do teste de Abrasão LGA.

Duração do teste [min]	Nota do grau de abrasão	Fator de ponderação	Resultado parcial ponderado
15		0,5	
30		0,3	
45		0,2	
Total			

O resultado final obtido define o nível qualitativo do utensílio testado com base na escala abaixo. Na Tabela 5 a nota qualitativa do teste de abrasão LGA, com o objetivo de ter um conceito excelente ou bom.

Tabela 5 - Nota qualitativa do teste de abrasão LGA

Nota	Conceito
1,00 – 1,99	Excelente
2,00 – 2,99	Bom
2,50 – 2,99	Ainda bom
3,00 – 3,49	Aceitável
3,50 – 3,99	Ainda aceitável
4,00 – 4,49	Inaceitável
4,50 – 5,00	Absolutamente inaceitável

A avaliação de cada quadrante testado foi dada uma nota parcial, conforme a Tabela 3. Após a nota parcial de cada quadrante é multiplicado por um fator percentual. Os 3 resultados são somados para compor a nota final. O resultado final obtido define o nível qualitativo da panela testada.

O ensaio de corrosão com solução de cloreto de sódio em ebulição foi realizado conforme norma ABNT NBR 15321:2013 (3). Foi preparada uma solução aquosa de cloreto de sódio marca Quimex ou Synth a 10% em peso, com a qual a panela a ser testada foi preenchida até 2/3 da sua capacidade volumétrica. A panela foi colocada sob fervura nesta solução durante 24 horas. Neste ensaio, utiliza-se uma placa quadrada de vidro fixada com silicone nas bordas da panela para vedá-la, evitando vazamentos e escape de vapores. Utilizou-se um condensador acoplado ao furo central desta placa de vidro. Conectou-se o condensador a tubulação de água e à fonte de água. Após as 24 horas de ensaio as panelas foram examinadas visualmente para verificar a possível ocorrência de defeitos (principalmente falhas no filme) no revestimento conforme a norma ABNT NBR 15321:2013 (3). A Tabela 6 mostra a

classificação da resistência da panela após o teste de corrosão, sendo a classificação determinada por defeitos por dm^2 .

Tabela 6 - Classificação da resistência a corrosão.

Número de defeitos por dm^2 quadrado	Classificação
0	5
1 a 3	3
4 a 6	1
> 6	0

Para a medição da espessura do filme foi utilizada a sonda da marca Fischer ETA – 3.3 5-6 com o medidor da marca FISCHER Isoscope FMP 10. A espessura do filme foi medida em 16 pontos no fundo da panela.

Foram analisados corpos de prova no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca ZEISS, modelo EVO MA 15. Os corpos de prova foram retirados de painéis de alumínio liga 4006 nas seguintes situações:

- a) Após jateamento;
- b) Após aplicação do *primer*;
- c) pintadas com revestimento antiaderente e após submetidas ao teste de corrosão salina conforme ABNT NBR 15321:2013 (3).
- d) *primer* após a exposição a 1000°C .

Os corpos de prova foram seccionados com dimensões de 2 cm x 1 cm, aproximadamente. Para avaliação dos corpos de prova com revestimento antiaderente, primeiramente realizou-se a deposição de um filme superficial de carbono pelo método de deposição a plasma (PVD). Essa deposição tem o objetivo de torna a superfície condutora, melhorar o sinal e a qualidade das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV/FEG). Também foram realizadas análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), para detectar qualitativamente os elementos químicos presentes.

Com o intuito de avaliar a granulometria das partículas do *primer*, foi realizada uma avaliação no microscópio eletrônico após a degradação térmica. Para tanto, primeiramente o *primer* foi homogeneizado por agitação num agitador pneumático por 5 minutos. Após, uma amostra de 50 g permaneceu em mufla na temperatura de 1.000°C durante 2,5 horas.

Resultados e discussão

Primeiramente, serão mostrados os resultados de desempenho dos corpos de prova nos ensaios normatizados para utensílios domésticos, conforme Tabela 7.

Tabela 7- Resultados dos ensaios normatizados para utensílios domésticos

Ensaio	Resultado
Aderência	Não houve deslocamento.
Abrasão	Após 5.000 ciclos não houve o aparecimento do alumínio. Nota 5.
Abrasão LGA	Após 30 minutos a nota foi 1,99 e o conceito excelente, sem o aparecimento do alumínio.
Corrosão salina 24 horas	Apresentou 3 pontos de falha do filme.
Espessura do filme antiaderente	Média 38 μm . Somente com o <i>primer</i> 20 μm .

Com exceção do resultado do ensaio de corrosão com solução de cloreto de sódio em ebulição que apresentou falhas no filme antiaderente, os outros resultados estão satisfatórios em relação às normas utilizadas. As medidas de espessura do filme antiaderente estão de acordo com a especificação do boletim técnico do produto.

Nas Figuras 2a e 2b pode-se visualizar a resina, o substrato de alumínio e as partículas que foram detectadas no filme antiaderente. Algumas destas partículas apresentam dimensão maior que a espessura do filme antiaderente. Também se visualizou partículas de dimensões menores dispersas no filme antiaderente.

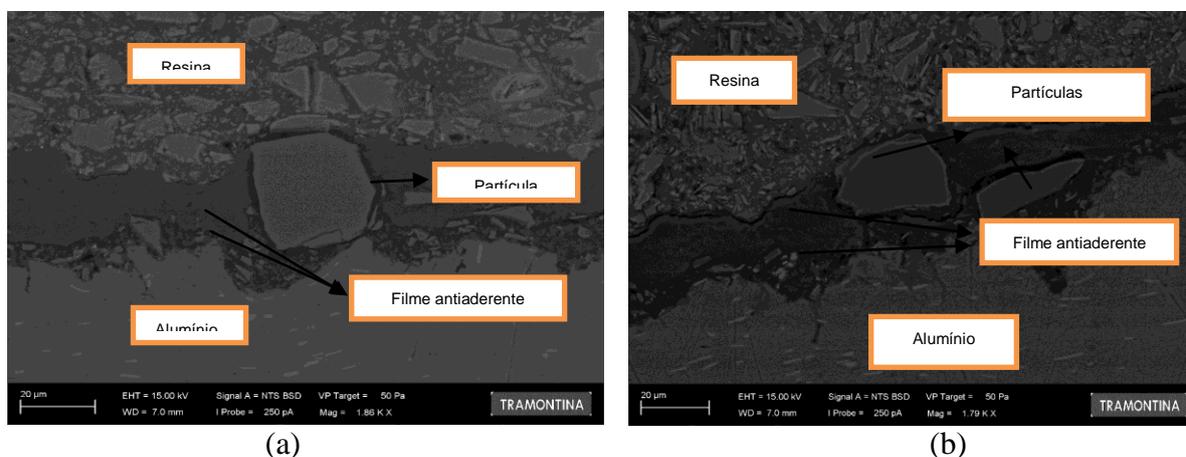


Figura 2- Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme antiaderente.

Para identificar os elementos químicos da partícula identificada nas análises de MEV, realizou-se a análise de EDS, apresentada na Figura 3.

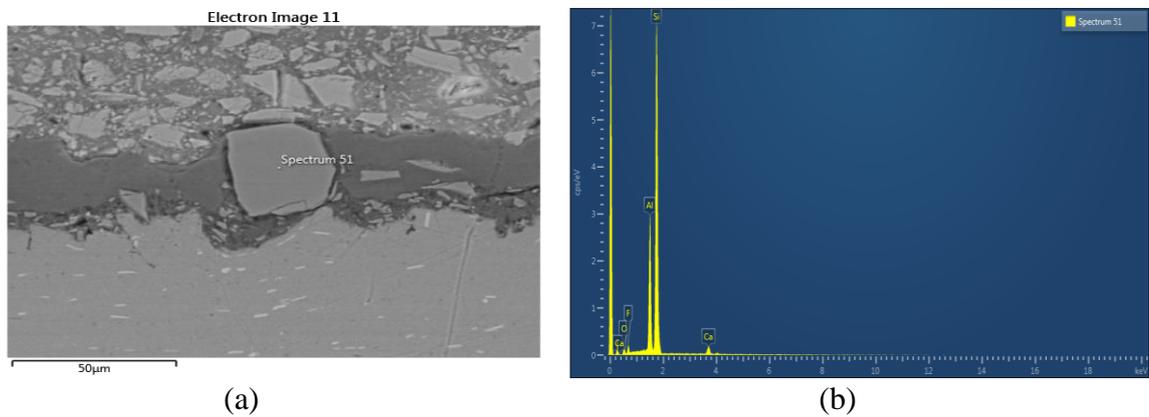
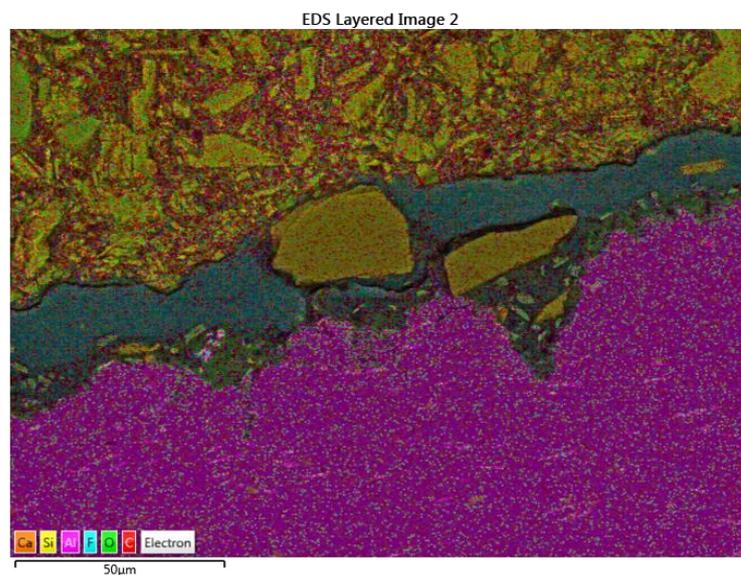


Figura 3- Análise de MEV da seção transversal do filme antiaderente. (a) microscopia eletrônica de varredura da partícula sólida e (b) resultado do EDS.

Foram identificados os elementos químicos alumínio (Al) e silício (Si) com maior intensidade, indicando que provavelmente trata-se de carбето de silício (SiC).

Na Figura 4 está mostrado o resultado da análise do mapeamento químico realizada na seção transversal do corpo de prova com a aplicação do filme antiaderente, onde foram detectadas as partículas.



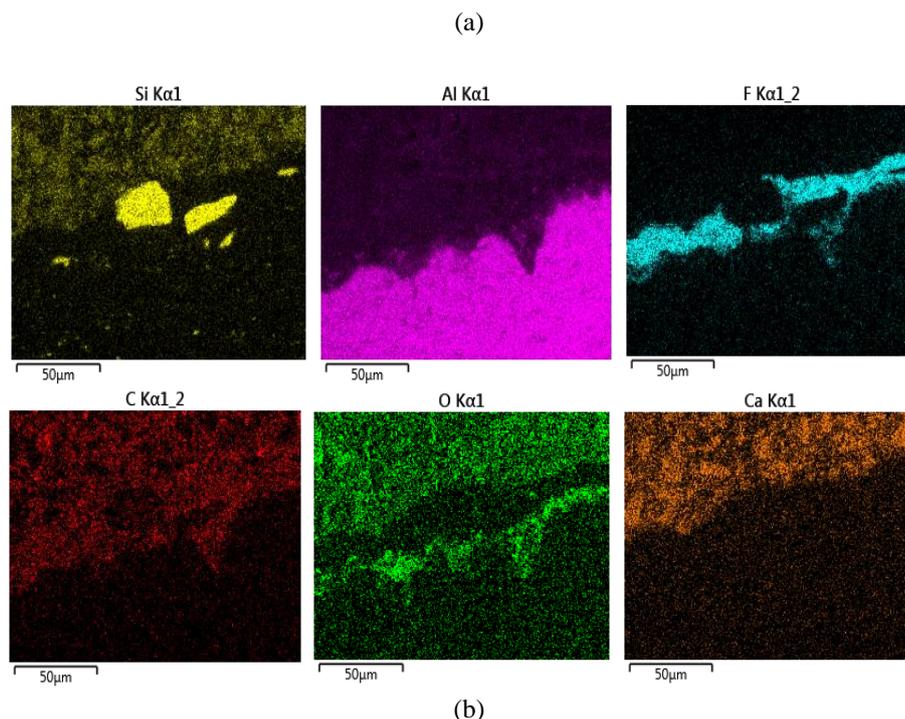


Figura 4 - Mapeamento químico. (a) imagem que foi realizada a análise de mapeamento químico (b) mapeamento dos elementos químicos silício (Si), alumínio (Al), flúor (F), carbono (C), oxigênio (O) e cálcio (Ca).

Através dos resultados das análises identificou-se que as partículas são de SiC e a dimensão delas é, provavelmente, a principal causa das falhas observadas no filme antiaderente. Como as falhas foram observadas após o ensaio com solução de cloreto de sódio em ebulição, pode-se relacionar à presença do sal, que é um eletrólito forte e aumenta a condutividade da solução, sendo este um fator fundamental para o mecanismo eletroquímico de corrosão (5). Aliado a este fator, a temperatura de ebulição da água acelera o processo corrosivo, provavelmente facilitando a penetração da solução através da falha originada no filme do revestimento antiaderente. Portanto, as falhas no filme do revestimento antiaderente podem propiciar à formação de corrosão localizada, pela difusão dos íons cloreto que podem atingir o substrato de alumínio. Segundo Gemelli (6) o filme de tinta forma uma barreira para isolar o meio corrosivo do substrato, porém se ocorrer o rompimento desta barreira, o substrato ficará exposto. Meng *et al.* (7) cita que as tintas que tem partículas sólidas com granulometria fina na formulação podem se aglomerar durante o processo de aplicação, e com isto, diminuir as propriedades mecânicas, acelerando o aparecimento de falhas do revestimento orgânico.

A Figura 5 mostra a análise de MEV da superfície da amostra após a aplicação do *primer*.

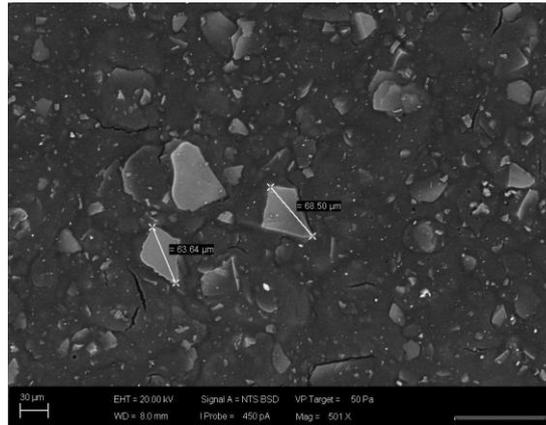


Figura 5- Microscopia eletrônica de varredura do corpo de prova pintado com o *primer*.

As dimensões das partículas de SiC medidas foram de 63,64 μm e de 68,50 μm , Estas medidas são maiores que a espessura do filme antiaderente no qual a média apresentada foi de 38 μm , conforme Tabela 7.

A Figura 6 apresenta as análises de MEV e EDS do *primer* após a exposição à temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Nota-se o que o tamanho da partícula é de 84,08 μm e os elementos químicos detectados com maior intensidade foram o silício (Si), carbono (C), alumínio (Al) e o oxigênio (O). Com estas análises comprova-se que as partículas presentes na composição do *primer* são as mesmas partículas observadas na seção transversal do filme antiaderente, onde ocorreu a falha no revestimento antiaderente.

Na composição do *primer* o SiC tem a função de aumentar a resistência à abrasão do revestimento antiaderente, apresenta termoestabilidade, alta resistência mecânica e é um composto quimicamente inerte até 800 $^{\circ}\text{C}$ (8). O SiC está disponível comercialmente com uma vasta gama de tamanhos de grão. Desta forma, para evitar falhas no filme de revestimento antiaderente, recomenda-se utilizar partículas de SiC de dimensões menores que 20 μm no *primer*.

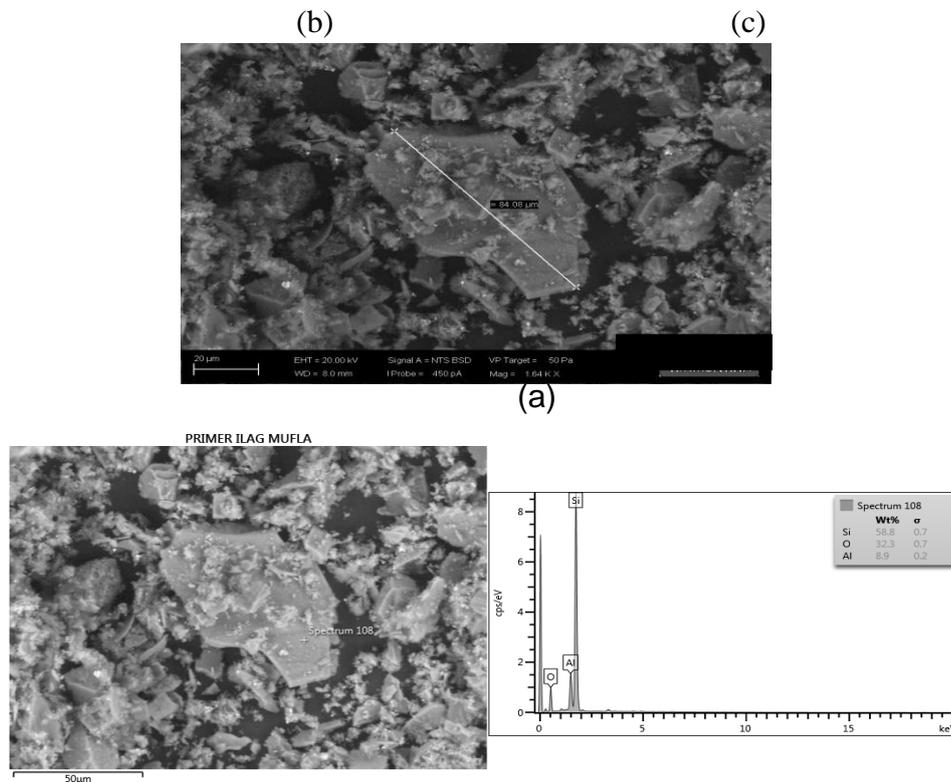


Figura 6- Microscopia Eletrônica de Varredura do *primer* após exposição a 1000°C. (a) Comprimento máximo da partícula. (b) Microscopia eletrônica de varredura da partícula e (c) Análise de EDS da partícula.

Conclusões

A partir dos ensaios realizados, o revestimento antiaderente apresentou os seguintes resultados:

- aderência grau 0 que representa nenhuma área do filme destacada;
- resistência à abrasão nota 5 que é a melhor nota para este ensaio;
- resistência à abrasão LGA a nota 1,99 que representa desempenho excelente;
- a espessura do filme antiaderente está dentro dos parâmetros especificados em boletim técnico;
- pelas análises de MEV e EDS as falhas observadas no revestimento antiaderente estão relacionadas às dimensões das partículas do SiC que foram identificadas no filme antiaderente. Estas partículas apresentam dimensão maior que a espessura do filme e, portanto, podem propiciar a difusão do íon cloreto para o interior do filme e expor o substrato metálico ao meio corrosivo;
- as partículas de SiC fazem parte da composição do *primer* utilizado;
- os resultados dos demais ensaios de simulação de uso não foram influenciados pelas partículas de SiC detectados no filme do revestimento antiaderente, principalmente porque estas partículas estão dispostas aleatoriamente no filme antiaderente.

Referências bibliográficas

- (1) EBNEAJJAD, S.; KHALADKAR, P. R. **Fluoropolymers Applications in the Chemical Processing Industries**: the definitive user's guide and databook.. New York: William Andrew, 2006. 568 p.
- (2) STRONG, A. B. **Plastics: materials and processing**. 3.ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2006. 917 p.
- (3) Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15321**: Utensílios domésticos de alumínio e suas ligas – revestimento antiaderente – avaliação do desempenho. Rio de Janeiro, out. 2013.
- (4) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14622**: Alumínio e suas ligas – tratamento de superfície – determinação da aderência da pintura – método de corte em X e corte em grade. Rio de Janeiro: ABNT, out. 2006.
- (5) GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- (6) GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.
- (7) MENG, Fandi et al. The influence of the chemically bonded interface between fillers and binder on the failure behaviour of an epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure. **Corrosion Science**. Harbin, p. 139-154. 18 abr. 2015.
- (8) GUERFI, K. et al. Influence of the oxidation on the surface properties of silicon carbide. **Thermochimica Acta**, França, n. 434, p.140-149, 25 fev. 2005.